

TRNAVSKÁ UNIVERZITA V TRNAVE
PEDAGOGICKÁ FAKULTA

HISTÓRIA ŤAŽBY A VÝROBY MEDI NA ÚZEMÍ SLOVENSKA

(Bakalárska práca)

2012

Lukáš Klimo

TRNAVSKÁ UNIVERZITA V TRNAVE
PEDAGOGICKÁ FAKULTA

HISTÓRIA ŤAŽBY A VÝROBY MEDI NA ÚZEMÍ SLOVENSKA

(Bakalárska práca)

Študijný program: Učiteľstvo biológie a chémie
Číslo študijného odboru: 7801
Študijný odbor: Učiteľstvo akademických predmetov
Vedúci práce: doc. Ing. Mária Linkešová, CSc.
Konzultant: doc. Ing. Mária Linkešová, CSc.

Trnava 2012
Lukáš Klimo

ABSTRAKT

KLIMO, Lukáš: História ťažby a výroby medi na území Slovenska. Bakalárska práca, Trnavská univerzita. Pedagogická fakulta, Katedra chémie. Vedúci bakalárskej práce: doc. Ing. Mária Linkešová, CSc. Trnava: Pedagogická fakulta TU 2012

Cieľom práce je opísať problematiku histórie ťažby a výroby medi na území Slovenska. Práca popisuje fyzikálne a chemické vlastnosti medi. Ďalej mapuje históriu medi vo svete. Prečo, a za akým účelom ľudia v minulosti ťažili a spracovávali meď. Zameriavam sa na to akú úlohu zohrala meď v dejinách Slovenska, ktoré podniky a osobnosti s meďou pracovali, ťažili ju a obchodovali s ňou. Práca tiež zahŕňa samotný proces a postup výroby medi používaný v minulosti. V závere je spomenuté ako prebieha moderný proces výroby medi.

Kľúčové slová: Meď. Eneolit. Baníctvo. Ťažba medi. Technológia výroby medi. Zliatiny medi

ABSTRACT

KLIMO, Lukáš: History of mining and production of copper in Slovakia. Bachelor's thesis University of Trnava. Faculty of Education, Department of chemistry. Thesis Supervisor: doc. Ing. Mária Linkešová, CSc. Trnava: Faculty of Education TU, 2012

Bachelor's thesis deals with history of mining and production of copper in Slovakia. I describe physical and chemical characteristics of copper. Thesis is focused on history of copper in the world. Why and for what people in the past mined and used copper. I deal how copper affected history of Slovakia and which industries and people mined copper, produced it and traded it. Thesis includes process and methods of copper production in history too. At the end I mentioned modern production of copper.

Key words: Copper. Copper age. Mining. Mining of copper. Technology of copper production. Copper alloys

OBSAH

Úvod	5
1 Fyzikálne a chemické vlastnosti medi	6
1.1 Fyzikálne vlastnosti	6
1.2 Chemické vlastnosti.....	7
1.2.1 Halogenidy medi.....	8
1.2.2 Oxidy a sulfidy medi.....	9
1.2.3 Zlúčeniny meďnaté	9
1.2.4 Koordinačné zlúčeniny medi	10
1.2.5 Organokovové zlúčeniny.....	10
1.2.6 Biochémia medi a bioanorganické zlúčeniny medi	11
2 História ťažby a výroby medi za hranicami územia Slovenska.....	12
3 História ťažby a výroby medi na území Slovenska.....	23
4 Proces výroby medi v minulosti (16.a17.storočie).....	31
5 Súčasná technológia výroby medi, jej použitie a zliatiny medi	37
Záver.....	42
Zoznam použitej literatúry.....	43

Úvod

Význam baníctva na území dnešného Slovenska bol v minulosti taký veľký, že siahal ďaleko za hranice vtedajšieho Uhorska. Drahé kovy, ako napríklad meď sa získavali v banských revíroch na Slovensku v takých množstvách, že sa dostávali nielen do susedných, ale aj vzdialených zemí, ba našli si cestu i do Anglicka a zámorských krajín. Šírili sa aj povesti o slovenských baniach, o ich veľkosti, bohatstve, nevyčerpatelných zásobách rúd, o rozličných podivuhodnostiach, ktoré v nich možno vidieť, o mineráloch a minerálnych vodách, o nevysvetliteľných úkazoch, napr. o premene železa na meď, pôsobením cementačných vôd hlavne v Smolníku a medenorudných baniach v okolí Banskej Bystrice, o vyspelej banskej technike a o všeličom inom, o čom dnes ešte ani nevieme a dozvedáme sa to postupne z historických prameňov. V dejinách slovenského baníctva patrí popredné miesto stredoslovenskej banskej oblasti a v nej najmä banskobystrickému banskému revíru, kde dominovali medené rudy, hoci nemalý význam malo aj striebro a železo. Najväčší význam z hľadiska banskej výroby mala banícka osada Špania Dolina ležiaca 11 km severne od Banskej Bystrici neďaleko Starých Hôr, na rozhraní Nízkych Tatier a Veľkej Fatry, vo výške 728 m. n. m. [10]

Svojou prácou som sa snažil predstaviť bohatú históriu medi od jej objavenia, spracovania v minulosti, použitia v praktickom živote až po modernú technológiu jej výroby a využívanie v súčasnosti.

1 Fyzikálne a chemické vlastnosti medi

1.1 Fyzikálne vlastnosti

Meď je kov charakteristickej červenej farby, ktorý vo veľmi tenkých vrstvách presvitá zelenomodro. Čistá meď je pomerne mäkký kov (3. stupeň tvrdosti podľa Mohsovej stupnice). [1]

Je to kov, ktorý má kubickú, plošne centrovanú štruktúru a vysokú elektrickú a tepelnú vodivosť. Je ťažným, kujným a ušľachtilým kovom. [2]

Nepatrným množstvom nečistôt (ktoré zvyšujú pevnosť) sa vodivosť spravidla značne znižuje, a to predovšetkým krehkými kovmi arzénom a antimónom. [1]

Rovnako ako striebro a zlato je meď tiež diamagnetická. Meď a zlato tvoria spolu zmesové kryštály v každom pomere, zatiaľ čo meď a striebro sú schopné tvoriť spolu zmesové kryštály iba v pomeroch veľmi obmedzených. Vo veľkom počte zmesových kryštálov medi so zlatom bola prvý raz pozorovaná existencia hyperštruktúr (Usporiadané rozdelenie atómov rôzneho druhu do mriežkových uzlov spôsobí, že sa na röntgenovom diagrame objavia interferenčné čiary, v takomto prípade hovoríme o vzniku hyperštruktúr. Hyperštruktúry nadobúdajú stredné postavenie medzi zmesovými kryštálmi a chemickými zlúčeninami.). Podľa výsledkov röntgenového určovania štruktúry existuje normálne pri približnom zložení AuCu a AuCu_3 pri obyčajnej teplote usporiadané rozdelenie atómov do mriežky, pri teplotách asi nad $385\text{ }^{\circ}\text{C}$ rozdelenie neusporiadané. [1]

V prírode je meď zastúpená dvomi stabilnými izotopmi, a teda premenlivosť jej výskytu je príčinou toho, že jej atómová hmotnosť nie je určená dostatočne presne. [3]

1.2 Chemické vlastnosti

Meď spolu so striebrom a zlatom patria do 11. skupiny periodickej sústavy prvkov. Atómy medi, striebra a zlata majú analogickú elektrónovú konfiguráciu v základnom stave $(n-1)d^{10}ns^1$. Napriek tomu, že $(n-1)d$ -orbitály sú úplne obsadené elektrónmi, zaradujeme meď, striebro a zlato medzi prechodné prvky, pretože ich zlúčené atómy s vyššími oxidačnými číslami ako I majú neúplne obsadené d-orbitály. Atómy medi, striebra a zlata majú jeden elektrón vo valenčnej vrstve, rovnako ako atómy alkalických kovov. Obsadené d-orbitály atómov medi, striebra, železa však odtieňujú s-elektrón od účinku náboja jadra omnoho menej ako uzavretá elektrónová konfigurácia vzácneho plynu, a preto je ich prvá ionizačná energia vyššia než u atómov alkalických kovov. Keďže sa d-elektróny podieľajú na kovovej väzbe, je tiež atomizačná entalpia vyššia než pri alkalických kovoch. Vzhľadom na to a na relatívne nízke hodnoty elektronegativít sa atómy prvkov 11. skupiny viažu v zlúčeninách prevažne kovalentnými väzbami. Atómy medi, striebra a zlata s oxidačným číslom I tvoria násobné väzby v kyanokomplexoch a mnohých organokovových zlúčeninách. Atómy medi, striebra a zlata majú v zlúčeninách oxidačné čísla od V do 0. Oxidačné čísla V a IV však dosahujú len v niektorých prípadoch. Charakteristickými oxidačnými číslami medi sú II a I. Pre atómy medi, striebra a zlata s oxidačným číslom III (d^8) je typické koordinačné číslo 4 a štvorcový tvar koordinačného polyédra. Oktaédrický tvar sa nachádza napr. v komplexoch $[CuF_6]^{3-}$. Atómy medi Cu^{II} majú v zlúčeninách aj koordinačné číslo 4 so štvorcovým tvarom (napr. $[Cu(py)_4]^{2+}$) a s tetraédrickým tvarom (napr. $Cs_2[CuCl_4]$) koordinačného polyédra. Koordinčné číslo 5 majú atómy Cu^{II} v trigonálno-bipyramidálnych komplexoch (napr. $[CuCl_5]^{3-}$) a tetragonálno-pyramidálnych komplexoch (napr. $[Cu(cyclops)]^I$). Atómy medi s oxidačným číslom I majú koordinačné číslo 2 s lineárnym tvarom, napr. $[CuCl_2]^-$, ale aj koordinačné číslo 4 s tetraédrickým tvarom, napr. $[CuCl_4]^{2-}$. Pri nízkych teplotách (10 K) sa pozoroval vznik planárnych karbonylov medi a striebra $[M(CO)_3]$. [2]

Schopnosť zlučovania prvkov v skupine klesá smerom od medi k zlatu. Všetky tri kovy (meď, striebro, zlato) sa účinkom suchého a čistého vzduchu pri normálnej teplote nemenia. Iba meď, ak je zahrievaná do červeného žiaru, reaguje so vzdušným kyslíkom na Cu_2O . Meď sa ľahko zlučuje so sírou a halogénmi. Striebro má veľkú afinitu k síre, ktorá sa prejavuje sčernením strieborných predmetov vystavených účinkom vzduchu

obsahujúceho jej zlúčeniny. Za podobných podmienok sa meď pokrýva zelenou vrstvou zásaditého síranu. Zlučovanie kovov všeobecne podporuje prítomnosť oxidačných činidiel. Preto tiež bez prístupu vzdušného kyslíka meď nenapádajú kyseliny, ktoré samy nemajú oxidačné účinky. Meď sa rozpúšťa v koncentrovanej kyseline sírovej a okrem toho aj v zriedenej i koncentrovanej kyseline dusičnej. Tým sa odlišuje od zlata, ktoré sa rozpúšťa v koncentrovanej kyseline chlorovodíkovej za prítomnosti silných oxidačných činidiel (lúčavka kráľovská). Meď spolu so striebrom a zlatom sa rozpúšťa vo vodných roztokoch alkalických kyanidov pri súčasnom zavádzaní vzduchu do roztoku alebo ešte lepšie za prídavku H_2O_2 .

Väčšiu vzájomnú podobnosť majú meď, striebro a zlato s prvkami, ktoré sa v periodickej tabuľke nachádzajú pred nimi. Prečo to tak je, nie je úplne jasné. Dá sa však predpokladať, že z veľkého počtu faktorov, ktoré prichádzajú do úvahy, hrá bezpochyby najvýznamnejšiu úlohu veľkosť atómov. [3]

1.2.1 Halogenidy medi

Najstabilnejšie halogenidy sú meďnaté. Biely **fluorid meďnatý** CuF_2 má deformovanú rutilovú štruktúru, zatiaľ čo hnedý **chlorid meďnatý** a čierny **bromid meďnatý** tvoria vrstevnaté štruktúry. Z vodných roztokov sa vylučujú vo forme hydrátov. Biele halogenidy meďné so štruktúrou sfaleritu sú vo vode málo rozpustné. Reagujú však v roztokoch s halogenidovými aniónmi, CN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ a NH_3 za vzniku príslušných komplexov. Napríklad **chlorid meďný** CuCl reaguje v roztokoch s aniónmi Cl^- za vzniku chloromeďnanových komplexov. [2]

Jodidy redukujú Cu^{II} na Cu^{I} , takže akýkoľvek pokus o prípravu CuI_2 vedie nakoniec k CuI (presne tak isto je to v prípade kyanidov, kedy namiesto kyanidu meďnatého vzniká CuCN). [3]

Chlorid meďný CuCl možno pripraviť zahrievaním medených hoblín s koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou s prídavkom malého množstva chlorečnanu draselného. Vo vode je chlorid meďný veľmi málo rozpustný, ľahko sa však rozpúšťa v horúcej koncentrovanej kyseline chlorovodíkovej. Rozpúšťa sa tiež v koncentrovaných roztokoch alkalických chloridov i v koncentrovanom vodnom roztoku amoniaku. **Chlorid meďnatý** CuCl_2 je veľmi ľahko rozpustný nielen vo vode, ale aj v niektorých organických

rozpúšťadlách, napr. v liehu, acetóne a pyridíne. Koncentrovaný vodný roztok chloridu meďnatého je schopný pohltiť značné množstvo oxidu dusnatého, pričom nadobúda čiernozelenú farbu. Pri zriedovaní roztoku sa oxid dusnatý opäť búrlivo uvoľňuje. V súčasnosti sa chlorid meďnatý používa hlavne ako prenášač kyslíka pri výrobe organických farbív. Pri použití do ohňostroja sfarbuje plamene do zelena. Ďalej má použitie v medicíne. Technicky sa pripravuje rozpúšťaním oxidu alebo uhličitanu meďnatého v kyseline chlorovodíkovej, niekedy tiež reakciou síranu meďnatého s chloridom bárnatým. [1]

1.2.2 Oxidy a sulfidy medi

U medi poznáme dva oxidy: žltý alebo červený Cu_2O a čierny CuO . Obidva sa vyznačujú úzkou oblasťou homogenity a vznikajú zahrievaním kovovej medi na vzduchu alebo v prúde O_2 . **Oxid meďný** sa tvorí vždy pri nižšej teplote. Najpohodlnejšie sa pripraví redukciou alkalických roztokov meďnatých solí hydrazínom alebo cukrom. Používa sa na hubenie škodcov. Naopak **oxid meďnatý** CuO sa dá najľahšie získať tepelným rozkladom dusičnanu alebo zásaditého uhličitanu meďnatého. Používa sa v organickej chémii ako oxidačné činidlo a tiež v medicíne. Je dôležitý aj pri výrobe skla. Z vodného roztoku ho nemožno pripraviť, pretože pôsobením hydroxidov na roztoky Cu^{II} vzniká svetlomodrá zrazenina $\text{Cu}(\text{OH})_2$. **Hydroxid meďnatý** sa rozpúšťa v kyselinách, a keďže je amfotérny, je tiež rozpustný v roztokoch alkalických hydroxidov. Tieto modro sfarbené roztoky pravdepodobne obsahujú častice typu $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$. [3]

Všetky sulfidy medi sú čiernej farby. Vo vode sú málo rozpustné. **Sulfid meďný** Cu_2S vzniká reakciou medi a síry a **sulfid meďnatý** CuS sa vylučuje ako koloidná zrazenina pri reakcii sulfánu s vodnými roztokmi meďnatých solí. CuS však nie je jednoduchá meďnatá zlúčenina. Je to vlastne zlúčenina zloženia $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{S})\text{S}$. [2]

1.2.3 Zlúčeniny meďnaté

Jednou z najdôležitejších zlúčenín meďnatých je **síran meďnatý** CuSO_4 , ktorý je v bezvodom stave v podobe bieleho prášku. Prijímaním vody nadobúda modrú farbu. Preto sa používa na dôkaz vody v organických kvapalinách. Ďalšie použitie má ako sušidlo. Pri

zahrievaní sa rozkladá na CuO , SO_2 a $\frac{1}{2} \text{O}_2$. Z vodného roztoku kryštalizuje síran meďnatý s 5 molekulami vody ako **pentahydrát** $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ v azúrovo modrých, priehľadných trojklonných kryštáloch. Používa sa na výrobu minerálnych farieb, na impregnáciu dreva (proti hnilobe), slúži na konzerváciu a na morenie osiva. Používa sa tiež v priemysle organických farbív a v medicíne. Síran meďnatý sa vyrába rozpúšťaním meďených zvyškov v horúcej koncentrovanej kyseline sírovej alebo hospodárnejšie rozpúšťaním v teplej zriedenej kyseline sírovej za bohatého prístupu vzduchu. [1]

1.2.4 Koordinačné zlúčeniny medi

Meď tvorí pomerne veľké množstvo koordinačných zlúčenín. Koordinačné zlúčeniny atómov Cu^{III} (d^8) majú zvyčajne štvorcový tvar a sú diamagnetické. Atóm Cu^{III} možno v zlúčeninách stabilizovať vhodnými ligandmi. Napríklad v komplexnej zlúčenine $\text{Cs}_2[\text{CuF}_6]$ je atóm medi koordinovaný oktaédricky, štvorcovú koordináciu majú atómy Cu^{III} v bis(hydrogenjodistano)meditanovom anióne $[\text{Cu}(\text{HIO}_6)]^{5-}$. Meď vytvára veľký počet komplexných zlúčenín, v ktorých má najmä koordinačné číslo 6 (ale aj 5 a 4). Pre komplexy Cu^{II} je charakteristická značná variabilita koordinačných polyédrov. Navyše komplexy s koordinačným číslom 6 sa vyznačujú variabilitou vzdialenosti medzi Cu^{II} a donorovým atómom, čo je prejavom plasticity koordinačných polyédrov. Väčšina meďnatých komplexov je sfarbená do modra, modrozelená alebo zelená, čo súvisí s absorpciou svetla v červenej oblasti, ktorá je podmienená prechodmi typu $d-d$. Meďnaté komplexy sú kineticky labilné. V chloromeďnatých komplexoch $\text{M}_2^{\text{I}}[\text{CuX}_4]$ tvar aniónu závisí od katiónu M^{I} . Tvar aniónu sa môže meniť od štvorca napr. v komplexe $(\text{EtNH}_3)_2[\text{CuCl}_4]$ až po tetraéder napr. v komplexe $\text{Cs}_2[\text{CuCl}_4]$. [2]

1.2.5 Organokovové zlúčeniny medi

Meď poskytuje nestále halogeno-karbonyly $[\text{MCl}(\text{CO})]$, ktoré sa dajú pripraviť zavádzaním CO do roztoku CuCl v koncentrovanej HCl , prípadne vo vodnom roztoku NH_3 . Alkylové a arylové zlúčeniny medi sa pripravujú reakciou LiR alebo Grignardových činidiel s halogenidmi meďnými. [3]

1.2.6 Biochémia medi a bioanorganické zlúčeniny medi

Kovová meď má antibakteriálne vlastnosti, niektoré meďnaté komplexy (napr. s kyselinou salicylovou a jej derivátmi) sa používajú ako liečivá proti reumatickým artritídám. Biokomplexy medi sú súčasťou niektorých enzýmov prenášajúcich dikyslík, ako je napr. proteín *hemocyanín*, ktorý obsahuje dvojicu iónov Cu^{2+} . Iné meďnaté proteíny chránia zásoby dikyslíka v mozgu, napr. *cerebrokuperín*. Najväčšie množstvo medi v živých organizmoch sa nachádza v bielkovine *ceruloplazíme*, ktorá sa tvorí biochemickými procesmi v pečeni a nachádza sa v krvnej plazme. V rastlinách sa viaceré proteíny medi, známe ako *modré proteíny*, zúčastňujú na prenose elektrónu pomocou systému $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$. Charakteristickým znakom týchto látok je intenzita ich sfarbenia. Napriek tomu, že atóm Cu^{II} vytvára s bioligandmi veľmi stále komplexy, presné zloženie a štruktúra týchto komplexov v živých organizmoch nie je zväčša známa, keďže sú kineticky labilné. [2]

Na rozdiel od zlata a striebra je meď nevyhnutná pre život. Telo dospelého človeka obsahuje približne 100 mg medi viazanej prevažne na bielkovinu a túto úroveň je nutné udržiavať denným príjmom 3 až 5 mg Cu^{II} . Akákoľvek zmena jej obsahu v organizme vedie k závažným poruchám. Nedostatok vyvoláva anémiu a na druhej strane vrodená neschopnosť tela vylučovať meď spôsobuje jej hromadenie, Wilsonovu chorobu. Oblasť biochémie medi patrí medzi veľmi intenzívne študované oblasti. [3]

Na nižšie organizmy pôsobí meď ako silný jed. Väčšie množstvo rozpustných solí medi môže vyvolať ťažké ochorenia. 2 až 3 g medi požitých naraz pôsobia smrteľne. Otravy meďou spôsobené potravinami sú zriedkavé, pretože jedlá obsahujúce meď majú vyslovene nepríjemnú chuť, ktorá ich robí nepoživatelnými. [1]

2 História ťažby a výroby medi za hranicami územia Slovenska

Orient, Afrika a krajiny Stredomoria patria k oblastiam, kde vznikli a rozkvitali staré civilizácie. Po dlhom vývine doby kamennej si naši predkovia začali osvojovať poľnohospodársku výrobu a chov dobytka a diferencovať sa vo svojich ekonomických, ale i technických možnostiach. Vznikali prvé remeslá a prvá výroba. Kamenné nástroje nahradil kov. Bol to nový objav a dôležitá križovatka v histórii ľudského bytia, lebo práve vtedy si ľudstvo zvolilo technickú formu vývoja našej civilizácie. Od tohto obdobia sa začali hľadať nové kovy s novými vlastnosťami a použitím. Začala sa rozvíjať technológia ich výroby – metalurgia, baníctvo a úprava rúd. Prvé nálezy kovov ukázali na možnosť využiť ich na šperkársku tvorbu ozdôb, ale ľudia svojimi agresívnymi spôsobmi zapríčinili, že prví výrobcovia kovov nemysleli len na šperky a ozdoby, ale najmä na nové zbrane. Objav kovu, nového, nezvyčajného i krásneho materiálu, ohromil svojich objaviteľov, ale najmä ich okolie. Ak členovia iných kmeňov nezískali kovové zbrane, získali niektorého člena cudzieho kmeňa, ktorý poznal tajomstvo výroby. Iní svoje výrobky draho predávali alebo vymieňali za ďalší cenný, hľadaný a potrebný tovar. Začali sa budovať nové obchodné cesty, po ktorých putovali nové tovary, kovy a výrobky z nich. [4]

V západnej časti Malej Ázie, v lokalite Hacilar, bolo objavené sídlo, ktoré časovo nadväzuje na osídlenie neolitickej metropoly Catal Hüyük. Táto lokalita, známa výrobou a predajom kamenných nástrojov a zbraní, je zaujímavá najmä nálezmi keramických nádob, ktoré tunajší hrnčiari začali zhotovovať už s farebným dekórom pozostávajúcim z červenej maľby na žltom až krémovom podklade. Hrnčiarske farbivá – hlinky sú vlastne oxidy niektorých kovov a to prezrádza, že obyvatelia týchto sídlisk už vtedy poznali najznámejšie ľahkotaviteľné kovy a rudy, z ktorých sa dali získať i s oxidmi, používanými pri výzdobe keramiky. Z kovov to bola najmä meď a jej oxidy, takže archeológovia, ktorí časovo zoraďovali úseky vývoja ľudskej spoločnosti, nazvali túto fázu rozvoja obdobím eneolitu, teda dobou medenou. [4]

Územie južnej Sýrie, Libanonu a Palestíny dosahovalo nový rozkvet pod vplyvom severných oblastí trochu neskôr – až v období okolo roku 3600 až 3500 pred naším letopočtom. Z tohto obdobia pochádzajú z nálezových horizontov mnohé doklady pokročilej výroby kovov, ktorá sa začala po tom, ako sa obyvatelia týchto území naučili spracúvať čistú prírodnú meď kováckym spôsobom nielen za studena, ale i za tepla.

V nasledujúcich stáročiach ovládli i metalurgické metódy tavenia kovov z rúd, a teda aj ich vyhľadávanie, ťažbu a úpravu pre ďalšie hutnícke spracovanie. Nerastné bohatstvo libanonsko-palestínskej oblasti im k tomu poskytovalo plné možnosti. Hutnícka technológia výroby tekutého kovu umožnila odlievanie výrobkov do foriem, čo veľmi zjednodušilo a zrýchlilo produkciu kovových predmetov, a tým spôsobilo i rozšírenie a všestrannejšie využívanie kovov. V zbierkach Izraelského národného múzea sú stovky medených predmetov, ako sekery, rôzne zbrane, náčinia, nástroje, ale i insígnie (odznaky hodnosti a moci) z jaskýň Mŕtveho mora, ktoré tu zanechali alebo ukryli počas nepokojov utekajúci obyvatelia týchto oblastí v období eneolitu. Okrem nástrojov, kyjov a predmetov bolo objavených vyše 80 kusov žeziel v podobe dutých rúrkových tyčí ukončených hlavicami najrôznejších tvarov a foriem. Palestínske taviarne z oblasti Mŕtveho mora popri množstve nástrojov, zbraní a iných predmetov vyrobených z čistej medi získanej v prírodnej forme povrchovým zberom, zhotovovali prvé zliatiny medi s prímiesou arzenu. Obsah arzenu v týchto zliatinách bol v rozsahu jedného až dvanástich percent. [4]

Nevieme, kedy bol objavený bronz, červenohnedá zliatina medi a cínu, ale máme dôkaz, že sa v Sumerskej ríši používal už na začiatku tretieho tisícročia pnl. Keďže aluviálne nížiny medzi Tigrisom a Eufratom neposkytovali náleziská kovov a vhodné stavebno-technické drevo a kameň, museli si ich Sumeri zabezpečovať z iných krajín obchodom a vojnami. Preto je jasné, že v mezopotámskom alúviu nemohla vzniknúť ani metalurgia a jej pôvod musíme hľadať v severných oblastiach, najskôr na Kaukaze, v Zakaukazsku, Arménsku alebo v oblastiach severného Iránu, ako to tvrdil už pred asi sto rokmi český chetitológ Bedřich Hrozný. Bedřich Hrozný pripisuje Sumerom veľmi významnú úlohu priekopníkov najmä pri spracovaní medi. Prezrádza to aj ich slovník, v ktorom sa meď nazýva *urudu*. Toto slovo prešlo do všetkých indoeurópskych jazykov vo význame kov a ruda. V sumerských klinopisných tabuľkách je mnoho záznamov o zlate, striebre, medi a bronz. Med sa obchodovaním získavala z rôznych častí Stredomoria, Malej Ázie, Arabského polostrova, dokonca i z povodia Indu. Prednosti tohto nového kovového materiálu viedli nielen k jeho rýchlemu rozšíreniu, ale i k vyhľadávaniu nových nálezísk rúd, čo zasa podnecovalo vznik nových diaľkových obchodných ciest. Obchodné styky spojili sumerské územia s pobrežím Stredozemného mora, odkiaľ sa dovážalo cédrové a cyprusové drevo a kameň. Z území Malej Ázie pochádzalo zlato a striebro a z Arabského polostrova rôzne druhy kameňa, najmä dioryt, ale i zlato, striebro i meď. Zo severovýchodných území Iránu a Afganistanu zasa prichádzali farebné kovy ako meď, cín,

zlatu, striebro, ale i kameň a drahokamy. [4] Podľa niektorých sumerológov hmotnosť nákladu medi na lodiach plávajúcich v Perzskom zálive v sumerských dobách bola úctyhodne vysoká. Podľa ich výpočtov v jednom prípade zásielka z Dilmudu do Uru vážila 18,5 tony. Z klinopisných textov obchodnej korešpondencie obchodníka s meďou sa zachovala i tabuľka, ktorú mu zaslal nespokojný zákazník: „... Keď ste išli, povedali ste: Dodám vám do Gimil-sinu dobré kusy (ingoty) medi, povedali ste to, ale slovo ste nedodržali, môjmu poslovi ste ponúkli zlé ingoty so slovami: Ber, alebo nechaj tak! Za koho ma máte, že sa ku mne správate tak spupne? Vari nie sme obaja čestní ľudia? Nájde sa medzi dilmudskými obchodníkmi ešte človek, ktorý by sa ku mne takto správal? ...“ Zvedaví archeológovia sa pokúšali dostať aj do bájneho Dilmudu a skutočne sa im to aj podarilo. Z nánosov piesku sa vynorili zvyšky stavieb, ulíc a prístavu. Na uliciach mesta sa dali nájsť celé kusy aj úlomky nespracovanej medi, ale i medené rybárske háčiky, boli tu kúsky slonoviny, staetitové pečate, karneolové korálky, čo boli výrobky z materiálov, aké sa nikdy na ostrove nevyskytovali. Vykopávky odkryli rôzne medené pásy, listovú meď, medenú figúrku vtáka, odliatok býčej hlavy s vykladanými očami, medenú sošku muža s vyholenou lebkou a veľkými okrúhlymi očami príznačnými pre sumerské obyvateľstvo Mezopotámie. Tieto významné diela i jedna z mnohých alabastrových váz, ktorá mala tvar zaužívaný práve v tejto oblasti Mezopotámie v posledných storočiach tretieho tisícročia pred naším letopočtom, dávali nálezy do obdobia rokov 2400 až 2100 pred naším letopočtom. Z množstva vzoriek mezopotámskych medených výrobkov, umeleckých diel a predmetov i zlomkov polotovarov sa vykonali chemické analýzy, ktoré zistili a dokázali, že sumerská meď obsahuje zvláštny druh prímеси, najmä nikel, ktorý sa ako nečistota dnes už v medi nevyskytuje. V Dilmude boli objavené i zbrane ako medené hlavice oštepov, úlomky medeného zrkadla, bohatý črepový materiál, kosti domácich zvierat a pštrosie vajcia. Tento nález potvrdzuje styky s africkým kontinentom. Potreba surovín, najmä kovov ako boli meď a zliatiny medi a cínu, teda bronzu, viedla k ich rýchlemu rozšíreniu na mezopotámskom území. Diaľkovými cestami sa tieto suroviny rozšírili i do okolitých krajín, v ktorých sa už v prvých storočiach tretieho tisícročia p.n.l., približne okolo roku 2800, začali používať nielen na umelecké, ale i na technické účely. [4]

Abcházske oblasti boli osídlené už v období ranného paleolitu, no svoj rozkvet dosiahli s rozvojom metalurgie farebných kovov v období tretieho tisícročia pred naším letopočtom. V Baškabsarskej rudnej oblasti sa z tohto obdobia zachovali najstaršie rudné

bane, ktoré produkovali meď. Ich centrom bola Baškabsarská medená hora, kde sa vo výške až 2500 metrov nad morom ťažili polymetalické rudy s vysokým obsahom medi. [4]

Významným centrom v obchode s meďou bolo aj prístavné mesto Ugarit, dnešný Rás Šamrá. Mal výhodnejšiu polohu ako ostrov Cyprus, odkiaľ sa dovážala cyperská meď, ale i zámorský cín. [4]

Ďalšia lokalita kde spracúvala meď, bola Kréta. Kréťania prví začali obchodovať s cínom vyťaženým na Iberskom polostrove. Čulé boli najmä styky s východným Stredomorím, Sýriou, Feníciou, Egyptom a ostrovom Cyprus, kde sa ťažila meď a odkiaľ sa do všetkých spomínaných oblastí vyvážala. Z názvu ostrova Cyprus sa dokonca odvodil názov pre meď – *cuprum*, ktorý používali už starí Rímanovia. Je však staršieho pôvodu a do latinčiny sa dostal ešte v ranom období. Ich prostredníctvom prešiel i do ďalších románskych jazykov: *cuivre* vo francúzštine, *copper* v angličtine a *Kupfer* v nemčine. [4]

V múzeu tureckého mesta Bodrun vystavujú nález amerického novinára P. Throckmorta, ktorý ako vášnivý potápač objavil v roku 1959 pri myse Gelidonya južne od Antálie (ázijská časť Turecka) vrak lode, ktorá stroskotala s nákladom medených ingotov a rôzneho bronzového odpadu určeného na roztavenie. Najpočetnejšie však boli hutnícky spracované medené ingoty, talenty štvorcového tvaru s pretiahnutými rohmi. Desiatky podobných sa zachovali v rôznych gréckych múzeách. Najzaujímavejšou kolekciou sa však môžu pochváliť v numizmatickom oddelení Národného múzea v Aténach a múzea v Heraklione na Kréte, kde sa medzi zbierkami nachádzajú i talenty medi s obchodnými, či výrobnými značkami, objavené v lokalite Agia Triada. Sú to predbežne najstaršie zistené značky na svete. [4] Z paláca v meste Knóssos pochádza názov *chalkeus*, čo znamená kováč, ktorý je ekvivalentom novogréckeho slova *chalkós* a vyjadruje termín meď – bronz. [4] V meste Faistos na Kréte boli objavené dielne, ktoré sa nachádzali okolo nádvorja vo východnej časti paláca. Tieto dielne boli postavené v tvare konskej podkovy a nachádzali sa v nich najstaršie typy pecí na tavenie medi. [12]

Zo zliatiny medi a cínu, teda z bronzu, sa v egejskom svete vyrábali všetky úžitkové i technické nástroje od nožov, píľ, cez pinzety až po veľké píly slúžiace pri stavebných prácach na palácových komplexoch, ale najmä pri stavbe lodí. Bronz mal zloženie 88 až 90 percent medi, 10 až 11 percent cínu a 1 až 2 percentá tvorili ďalšie prísady, z ktorých prevládal najmä arzén. [4]

Praveké kováčstvo medi má hlboké korene. Ľudia, zaujímajúci sa o jej vlastnosti, naučili sa ju postupne vyrábať z rôznych mineralogických druhov rúd hutníckym spôsobom. Vznik metalurgie medi bol medzníkom a základom ovládnutia metalurgie a kovolejárstva vôbec. Zistilo sa, že meď prekovaná ťažkými nástrojmi, napríklad kamennými, je pevnejšia ako meď odlievaná. Spoznávaním jej vlastností sa zistilo, že pri zahriatí nad 400 °C sa znižuje jej pevnosť o polovicu a pri žíhaní na červený žiar celkom zmäkne. Ďalším žíhaním na teplotu 600 až 800 °C sa tvrdosť medi opäť stráca a pri teplote okolo 800 °C sa dá opätovne kovať. Stopy takýchto hutnícko-kováčskych postupov nachádzame i na najstarších výrobkoch z rôznych lokalít. Obchodné cesty do nových vzdialených oblastí prinášali podnety, ktoré významne prispievali k postupnému rozvoju ľudskej kultúry a civilizácie. Za kolísku týchto technológií možno pokladať územie riečnych civilizácií v oblasti Úrodného polmesiaca, ktorý sa ťahá od Malej Ázie cez Levantu, Mezopotámiu až k Afganistanu a na juhu zasahuje až do južnej časti východného Stredomoria a Severnej Afriky na územie nílkeho údolia. [4]

Egypt nemal významnejšie nálezisko medi a iných farebných kovov. Najbližšie medené lokality boli na Sinajskom polostrove a v Palestíne. Striebro sa dovážalo z Ázie a zlato sa ťažilo buď v oblasti medzi údolím Nílu a Červeným morom, alebo sa dovážalo z Núbie a zo susediacich južných krajín. Podľa písomných záznamov prichádzali raz do roka na Sinajský polostrov celé čaty egyptských robotníkov, aby tu ťažili malachit, tyrkys a meď. Obdobie eneolitu trvalo v Egypte nezvyčajne dlho, lebo s bronzom ako zliatinou medi a cínu sa Egyptania zoznamujú až na začiatku druhého tisícročia p.n.l. zásluhou svojich ciest, vojenských výprav a kontaktov s oblasťami Levanty. Bádateľ Roeder v knihe Technika bronzu píše o umení starých Egyptanov, ktorí vedeli spracovávať meď kamennými nástrojmi za studena. Túto technológiu dodnes ovládajú niektoré africké černošské kmene, ktoré dokonca kujú za studena železo. [4]

Po pásme pobrežných vrchov krajina klesá do dlhej preliačiny, ktorá sa začína až v oblasti Malej Ázie a postupne sa v týchto miestach znižuje až ku dnu Mŕtveho mora, odkiaľ pokračuje cez oblasť Negebu do údolí púšte Vádí el Araba a končí sa až v Akabskom zálive pri Tell el Khéleifeh. Najrozličnejšie vedecké inštitúcie i cirkevné nadácie organizovali do oblastí spätých s biblickou históriou už veľa výprav, ale nás oveľa väčšmi zaujímajú výpravy geológov a archeológov, ktorí v oblasti Vádí Araba objavili staré banské diela a zvyšky dávno opustených šacht, kde sa okrem pieskovca, živca a sludy ťažila malachitová ruda s vysokým obsahom uhličitanu meďnatého. Tell el

Khéleifeh bolo už i v Biblii spomínané mesto a zároveň stredisko spracovania medi. Našli sa tu budovy slúžiace na ubytovanie robotníkov, rôzne technické zariadenia na spracovanie a tavbu rúd, opevnenie typu kazemát a rozsiahle sídlisko mestského typu. V pravouhlom opevnení stála veľká taviaca pec postavená z hlinených tehál. Jej steny mali v severojužnom smere dva rady otvorov, vetrákov, za ktorými pokračovali dômyselne riešené vzduchové kanály prechádzajúce celou stavbou tejto pece. Okrem zlievacích foriem boli tu i hutnícke tégly a množstvo medenej trosky. Taviaca pec bola postavená v otvorenom teréne, aby svojimi vetrákmi zachytávala silné a pravidelné vzduchové prúdy vejúce dodnes severojužným smerom z údolia Vádí el Araba. Americký bádateľ Nelson Gluck okrem týchto objavov v rozložitom ochrannom valovom systéme odkryl i základy mestských brán až trojnásobne zabezpečenými vchodmi. Bolo nepochybné, že mesto z obdobia prvého tisícročia pred našim letopočtom bolo významným hutníckym centrom a centrom spracovania medi. Taviace pece na meď, s akými sa stretávame v tejto lokalite, nenašli sa ani v iných oblastiach Babylónie ani v samotnom Egypte a zdá sa, že vznikali dlhodobým procesom a vývojom hutníckej technológie v domácich podmienkach. V roku 1959 archeológ Ben Rothenberg asi tridsať kilometrov severne od Tell el Khéleifeh vo Vádí Timme objavil zvyšky rozsiahleho pracovného tábora s množstvom starších, pomerne dlhých banských chodieb, ale i krátkych prieskumných štôlní a hutníckych zariadení, ktoré pomohli rozšíriť hypotézu o čistení medi v tejto oblasti etapovitou tavbou v bazaltových miskách, kde sa meď zbavovala nečistôt a až potom sa tavia vo väčších hutníckych komplexoch. Takáto technická a technologická úroveň predpokladá vysokú organizáciu práce a presný technologický postup. Na vytvrdenie medi sa v metalurgii používala ďalšia významná ruda a to bol antimón, ktorý sa okrem iného používal na výrobu líčidiel pre vznešené egyptské dámy. V starovekej Babylónii poznali výrobu takzvaného antimónového bronzu, čo bola zliatina medi, cínu a olova s väčším množstvom antimónu. Keďže sa zachoval iba malý kúsok istej vázy vyrobenej z tejto zliatiny, nevieme o jej výrobe ani o iných vlastnostiach viac. Meď a malachit, teda materiály, ktoré sa používali v klenotníctve, dovážali sa tou istou trasou ako zlato a striebro zo Sýrie. Pochádzali však z palestínskych nálezísk. [4]

Počiatky doby bronzovej, obdobia charakterizovaného vyspelou metalurgiou medi, mali na našom území dobré podmienky pre rozvoj nielen v Slovenskom rudohorí, ale i v malokarpatskej oblasti. Medená ruda sa tu ťažila povrchovo už v najranejších dobách a mohla byť vzácnym tovarom obchodu so vzdialenými balkánskymi a antálskymi

oblasťami či vyspelými kaukazskými centrami, ktoré boli vtedy kultúrnym premostením medzi prednoázijskými civilizáciami a východnou i strednou Európou. [4]

Fénické stredisko Tartessos, bája, ale dosiaľ neobjavená najväčšia záhada Hispánie, ako sa o tomto meste vyjadril istý anglický vedec, bolo známe nesmiernym bohatstvom, ktoré jeho obyvatelia získali najmä predajom kovov. Tie sa ťažili v pohorí Sierra Moréna, kde boli bohaté ložiská medi, striebra, olova a zlata. [4]

Územie Apeninského polostrova bolo bohaté na náleziská medi, cínu a železa, čím sa toto územie stalo najvýznamnejším metalurgickým strediskom celého vtedajšieho centrálneho Stredomoria. Ťažba kovov, najmä medi a cínu, sa sústreďovala do oblastí Toskánska a na ostrov Elba. Za ústím Tibery smerom k severu zdobí pobrežie charakteristický profil pohoria Tolfa a z jeho stredu čnie do výšky vrchol Monte le Grazie, kde sa rozkladá najjužnejšia rudná oblasť etruských rudných nálezísk, ktorá bola i najskôr vyčerpaná. Pôvodne sa tu ťažili pyrity a chalkopyrity, olovo, zinok a antimón. Na ostrove Elba sa ťažila meď a neskôr i železná ruda. Vergílius ju v Aeneide opisuje ako ostrov známy kovmi, ktoré sa nedajú vyčerpať. [4]

Na pevnine naproti tomuto ostrovu okolo vysokého vulkánu Monte Amiata je zoskupené pohorie Monte Metalliferi, teda Rudohorie, kde boli najvýznamnejšie rudné bane. Dolovalo sa tu striebro, meď, olovo a železo. Bane patrili vládcovi etruských miest Populonia, Vetulonia a Volterra, ktoré ležali ďalej na sever v údolí rieky Caeciny. Etruskí metalurgovia boli nezávislí i od dovozu cínu. V oblasti Campignolia Marittima, doslova posiatej starými šachtami, sa ťažil nielen cín, ale i meď, olovo a železo. Na ostrove Elba sa dokonca našli zvyšky taviacej pece na meď. Stála v lokalite Val Temperino. Na vrchu konštrukcie sa zachovala kamenná doska v podobe akéhosi sita, cez ktorú pretekali roztavené kovy. Horné časti taviaceho priestoru sa však dajú len teoreticky rekonštruovať. Takzvané morské národy, ktorých časť pod biblickým označením Filištníci obsadila pobrežie starej Palestíny, tiež prevzali túto hutnícku technológiu medi. Pri výskume tejto etruskej pece sa totiž zistilo, že sa technicky podobá na hutnícku pece, aké používali na blízkom východe Pélišti – Filištníci. [4]

Aj u nás na Slovensku je v jednej súkromnej zbierke kúsok malého medeného ingotu, aké pripravovali rímski technici v oblastiach severného Maroka. Iná lokalita – Džembet Nasr z obdobia ranej doby bronzovej je typickým sumerským náleziskom. Okrem

najstarších medených nástrojov sa tu našli najmä symboly božských zvierat ako levy a barany.[4]

Staronúbijská, takzvaná kermiská kultúra má svoje korene v treťom tisícročí pred naším letopočtom a v susedstve s ríšou farónov, s ktorou súperila o mocenské postavenie v týchto oblastiach. Podľa predpokladov sa meď ťažila v niektorom banskom nálezisku z niekoľkých možných lokalít neďaleko Kermy, no pôvod cínu je nateraz ešte neobjasnený. Možno sa dovážal z juhovýchodu saharských oblastí. Na hutnícku produkciu sa používalo drevné uhlie z palmového dreva, ktorého zvyšky sa našli na rozvalinách. [4]

Aj v histórii Európy zohrala meď dôležitú úlohu. Ako už bolo spomenuté, meď sa považovala za kov svojou hodnotou a vlastnosťami stojacimi medzi drahými a obyčajnými kovmi, za kov polodrahý. Meď bola výbornou surovinou pre priemyselné spracovanie. Má veľkú pevnosť v ťahu i ohybe a je spracovateľná kutím a valcovaním i v studenom stave. Jej červené zafarbenie, povolnosť a ohýbateľnosť a jedinečná schopnosť tvoriť zliatiny ju predurčili pre výrobu najrozmanitejších predmetov dennej potreby, na výrobu celého radu priemyselného tovaru a umeleckých predmetov. Všestranné využitie medi umožnili v neposlednej miere jej prístupné ceny. Veľké uplatnenie našla meď v stavebnom štýle v renesancii najmä pri novom spôsobe stavania palácov. Slúžila na pokrývanie kostolov, hradov, panských sídiel a na vytváranie renesančných ozdôb budov najrozličnejších tvarov (vežičky, rímasy, chrliče vody). Popri spomínaných vlastnostiach významnú úlohu tu hrala tiež ďalšia skvelá vlastnosť medi vytvárať pod vplyvom atmosféry tzv. podvojnú soli, ktoré tvoria veľmi silnú ochranu povrchu a sú obzvlášť cenné pre svoj vzhľad (známa patina). S rozširovaním námornej plavby od konca 15. storočia podstatne stúpla spotreba medi a mosadze pri stavbách lodí, kde bola nepostrádateľnou. Všetky palubné prístroje, palubné obkladanie, skrutky, prakticky celé lodné okovanie (tzv. obšívka), sa pre mimoriadnu schopnosť odolávať vlhku a vode vyrábali z medi, či zo zliatiny medi. Vysoký bod topenia (1083 °C), a vysoká tepelná vodivosť predurčili meď na výrobu kuchynských nádob a náradia všetkého druhu (kotly, panvice, hrnce, naberačky). [5]

Obzvlášť významnú úlohu zohrala meď v zbrojárskom priemysle. V 16. i v 17. storočí nebola o vojny vo svete núdza a preto dopyt po medi na vojenské účely bol mimoriadne veľký. Meď sa využívala nielen na výrobu diel v armádach ale bola aj nepostrádateľnou súčasťou najrozličnejšieho výstroja a výzbroje (ochranné brnenia, prilby, kotlíky, hrnce). V súvislosti so zámorskými objavmi a s rozšírením námornej plavby sa mimoriadnym tempom rozrastali aj príslušné remeslá a manufaktúrne odvetvia

spracovávajúce ako surovinu meď. Mimoriadne veľké rozmery nadobudol medený a mosadzný priemysel v Hornom Porýní (Aachen, Dinant, Beauvignes), kam si museli hľadať cestu pre svoju produkciu medi všetky európske centrá medenorudného baníctva. Druhým, menej dôležitým centrom medeného priemyslu bolo horné Nemecko a predovšetkým Norimberg. Vyššie spomínané centrá sa orientovali hlavne na zásobovanie Talianska a predovšetkým Španielska, ktoré sa špecializovali na výrobu najrozličnejších medených a mosadzných ozdobných i úžitkových predmetov. Norimberg spolu s Augsburgom zásoboval severnú a východnú Európu najrozličnejšími a stále viac hľadanými medenými a mosadznými výrobkami. V druhej polovici 16. storočia k týmto najväčším centrám medeného priemyslu pristúpil ďalší odberateľ tejto suroviny – Holandsko. Tu stúpol dopyt po medi hlavne v čase rozmachu diaľkového obchodu holandských obchodných miest, hlavne na stavbu čoraz väčších a väčších námorných lodí. [5]

Remeslá spracujúce meď sa mimoriadne rozrastali, členili a špecializovali. Najmä v Norimbergu sa z pôvodného kováčstva medi odčlenil celý rad kováčskych remesiel, napr. špecializovaný kováč mosadze. Ďalej sa špecializovali remeselné odvetvia spracujúce meď podľa druhu výrobkov. Prirodzene, neboli to iba tieto veľké centrá medeného priemyslu, pre ktoré bola meď nenahraditeľnou surovinou, ale meď sa stala predmetom priemyselného spracovania prakticky vo všetkých väčších remeselných a mestských centrách Európy (kovotepectvo – výroba umeleckých predmetov z medi, zvonolejárstvo, zbrojárstvo, mincovníctvo, medajlérstvo). Okrem tohto sa vo veľkej miere používal síran meďnatý pod názvom vitriol ako farbivo. [5]

Mimoriadne rýchlym tempom sa zvyšujúci dopyt po medi mal v 16. storočí za následok rozvoj intenzívneho podnikania v oblasti medenorudného baníctva. Na rozvoj medenorudného baníctva popri spomínanom stúpajúcom dopyte po medi vplývala tiež neustále sa zvyšujúca potreba obeživa, ktorého hlavnú zložku tvorilo striebro. Uspokojenie oboch naliehavých potrieb hospodárstva 15. a 16. storočia v Európe záviselo predovšetkým od riešenia problému oddeľovania striebra od medi. Dovtedajšie zdroje – ložiská medených rúd (nestrieborných) boli značne vyčerpané a na krytie potreby nestačili, na druhej strane ložiská strieborných rúd za vtedajšej ťažobnej banskej techniky produkciu podľa potrieb hospodárstva zvyšovať nedokázali. Pritom však boli v Tirolsku, na Slovensku a i v ďalších centrách medenorudného baníctva (Čechy, Harz, Sedmohradsko) veľké zásoby striebornomedených rúd, ktoré boli všeobecne známe, ale pre neznalosť

technológie ich vzájomného oddeľovania zostávali zväčša nevyužívané. Spracúvala sa síce aj medená ruda obsahujúca striebro, bol to však proces veľmi nákladný (veľká spotreba olova), pričom sa striebro strácalo a výroba sa tým stávala nerentabilnou. Naliehavá potreba vyriešiť tento problém nedala na seba dlho čakať. V polovici 15. storočia došlo k objaveniu technológie scedzovania (oddeľovanie striebra od medi). V okolí Norimbergu bolo scedzovanie známe už v polovici 15. storočia. Odtiaľ sa šírilo do celého Nemecka. Svedčí o tom skutočnosť, že tieto huty v druhej polovici 15. stor. stavali aj mimo Norimbergu práve Norimberčania. Prvú scedzovaciu hutu Durínsku postavili v roku 1464 na potoku Stienbach pod Judenbachom Heinrich Steinmetz, Hermann Prentgam a Hermann Hildprandt z Norimbergu. Roku 1479 postavili Norimberčania Ján Starch a Matej Landauer druhú scedzovaciu hutu pri Eisfelde, roku 1472 mansfeldskí grófi pri Schwarze. Roku 1471 postavili scedzovaciu hutu aj v Kamenici a v 70. rokoch 15. storočia bola v prevádzke aj scedzovacia huta v Arnsadte v Durínsku. Mala ju vo svojich rukách norimberská spoločnosť Führer s Schlosselfelder. Dokonca aj sám Ján Koller a jeho dvaja majstri, ktorí postavili thurzovskú hutu v Mogile v roku 1469, pochádzali zo Saska, Ján Koller pravdepodobne z Norimbergu. S názorom Reinhardta, že v Mogile postavili šmelcovaciu hutu, nemožno súhlasiť, pretože šmelcovanie rudy bolo v 15. stor. všeobecne známe a rozšírené a bol by preto nezmyselný záväzok Jána Kollera o prísnom zachovaní tajomstva výrobného procesu v hute, ktorý dal J. Thurzovi, keď v roku 1474 vystúpil z jeho služieb. Reinhardt však pripúšťa, že Thurzo mohol v Mogile zaviesť scedzovací proces až v sedemdesiatich rokoch po získaní skúsenosti z Nemecka. Znalosť scedzovania a stavby scedzovacích zariadení získal J. Thurzo nesporne v Nemcku. Je nanajvýš nepravdepodobné, že by sa bola meď v Benátkach scedzovala. S najväčšou pravdepodobnosťou boli tu len huty rafinačné. Za takú treba považovať aj hutu, ktorá pracovala už v roku 1368, nazývanú *getum*. Zatiaľ niet spoľahlivých dokladov, že by sa scedzovanie bolo rozšírilo po Európe z Benátok, i keď je pravdou, že na prelome 15. a 16. storočia boli Benátky významným strediskom hutníctva. [5]

Do Benátok sa slovenská meď vyvážala pravdepodobne už od 13. storočia, prvé doklady máme však až zo 14. storočia. Meď sa vyvážala do Benátok dvoma smermi, cez Rakúsko (Viedeň – Pettau – Karst) a cez Slavóniu a Dalmáciu. Z Benátok sa vyvážala slovenská meď do Levantu a na trhy do Sýrie. Druhým veľkým odbytiskom medi v 13. a 14. storočí bolo južné Nemecko, kam sa meď vyvážala cez Viedeň a Rejno. V dvadsiatich a tridsiatich rokoch skladové právo Viedne spôsobilo, že sa smer vývozu

medi odklonil od koryta Dunaja na sever cez Moravu a Čechy. Po vynáleze scedzovania nastal veľký rozmach medenorudného hutníctva hlavne v troch najväčších európskych centrách: v Tirolských Alpách (Kitzbuhl a Schwatz), na Mansfeldsku a na Slovensku pri Banskej Bystrici. Popri vyriešení problému technológie nepostrádateľnou zložkou pri mohutnom rozvoji medenorudného baníctva bola nová banská technika, ktorá sa v Európe vytvárala v druhej polovici 15. a 16. storočia na razenie hlbokých, vyslovene ťažných šácht a chodieb s dovtedy nevídanými zariadeniami. Treťou nepostrádateľnou podmienkou v rozvoji medenorudného baníctva bola účasť relatívne najsilnejšieho kapitálu. Aj táto podmienka bola koncom 15. a 16. storočia úspešne splnená. Najsilnejší európsky obchodný kapitál (Fuggerovci, Welserovci, Manlichovci – prakticky celý hornonemecký kapitál) sa s nevídanou vervou vrhol do podnikania v medenorudnom baníctve. V súčinnosti spomínaných činiteľov došlo v banskej výrobe nielen k veľkému kvantitatívnemu rozšíreniu prevádzky a produkcie, ale, čo je mimoriadne dôležité pre skúmanie vývoja výrobných síl, k mohutnej intenzifikácii banskej ťažby, k veľkým kvalitatívnym zmenám v banskej prevádzke a organizácii. [5]

Okrem Európy boli veľké ložiská medi objavené v Chile, v západnej časti USA, v Kanade (provincie Ontário, Quebec a Manitoba), v Zambii a v Kongu. [9]

3 História ťažby a výroby medi na území Slovenska

Na Slovensku sa predpokladá ťažba medi už okolo roku 2000 pred naším letopočtom. Veľká časť predmetov vyrobených z medi v druhom tisícročí má zloženie, ktoré poukazuje na pôvod kovu zo strieborno-arzénono-antimonitových rúd z oblasti Slovenského Rudohoria (Dobšiná). Ťažbu a spracúvanie medených rúd na Slovensku (napríklad v Starých Horách) umožňoval výskyt značných množstiev čistej medi (s obsahom medi až do 99,93 %). Podľa výsledku analýzy medených artefaktov pochádzajúcich z rokov 2350 až 1200 nájdených v strednej Európe boli tieto artefakty vyrobené z medi z Karpatskej oblasti. Oxidačné a cementačné vrstvy medi sa ťažili a spracúvali na Slovensku už v najstarších dobách. Na Slovensku sa predpokladá ťažba medi v značnej miere aj v dobe rímskych provincií, prerušená sťahovaním národov. Po vyčerpaní oxidačných a horných cementačných vrstiev vtedajšia hutnícka technológia neovládala spracúvanie medených pyritov (chalkopyritov). Rozsiahlejšiu ťažbu medených pyritov a čiernej medi možno predpokladať v stredoslovenskej oblasti až v 14. storočí. Príchod nemeckých kolonistov, ktorí priniesli so sebou znalosť dokonalejšej banskej techniky i znalosť potrebnej hutníckej technológie (šmelcovanie), mal za následok oživenie a nový rozvoj aj medenorudného baníctva na Slovensku, hlavne na Spiši a na strednom Slovensku. [5]

Nerastné bohatstvo malo v dejinách Slovenska významnú úlohu. Vďaka pestrej geologickej stavbe sa utvorili významné ložiská rúd a nerudných surovín. Najmä výskyt rúd drahých kovov a medi umožnil hospodársky rozkvet stredoslovenských, spišských a rudohorských banských oblastí. S postupným vyčerpávaním ložísk význam banských miest upadal, a tým sa znižovala aj pozícia Slovenska v medzinárodných hospodárskych vzťahoch. Tovarom, ktorým Slovensko zasahovalo do európskej ekonomiky, boli kovy, najmä meď. Ťažba medi na Slovensku a jej vývoz do zahraničia sa ešte zvýšila zainteresovaním cudzieho, najmä fuggerovského a potom aj iného hornonemeckého a rakúskeho kapitálu. [10]

Najväčší význam mala ťažba medených rúd a výroby medi v banskobystrickej oblasti, ktorá bola najprv v správe Thurzovcov a Fuggerovcov, od roku 1546 v správe banského eráru. V tejto oblasti sa nachádzali početné bane na medenú alebo medeno-striebornú rudu, ale aj huty a hámre, v ktorých sa komplikovaným technologickým

postupom vyrábali rôzne druhy medených polotovarov (plechy, odliatky, pologule, kotúče, tyče) a aj početné druhy hotových výrobkov (medené kotly, drôt, strešný plech, rozličné medené náradie).

Pozoruhodný rozkvet baníctva a tajomstvo výroby čistej medi aj z rúd s menším obsahom priniesol do tejto oblasti krakovský mešťan a podnikateľ Ján I. Thurzo z Levoče, ktorý spolu s bohatými augsburskými bankármi Fuggerovcami založil v roku 1494 obchodnú a podnikateľskú Thurzovsko-Fuggerovskú mediarsku spoločnosť *Ungarischer Handel (Uhorský obchod)* so sídlom v Banskej Bystrici, ktorá sa postupne zmocnila celej výroby medi na strednom Slovensku. Thurzo ponúkol stredoslovenským mestám, že im postaví banské stroje a pomôže odvodňovať štôlne za podiel z vytťaženej rudy, poskytol bane, staral sa o technickú prevádzku a mal privilégium v slobodnom vývoze časti získaného striebra z Uhorska. Fuggerovci poskytli kapitál a zabezpečili odbyť. Smelá myšlienka priviesť vodu k baniam v Španej Doline viedla v roku 1497 Thurzovcov (Ján I. so synom Jurajom II.), ktorí získali tento revír do prenájmu, k uplatneniu nových progresívnych foriem hlbinej ťažby budovaním banských šácht s ťažnými strojmi poháňanými vodou. Ako prvú začali hlbiť hlavnú ťažobnú šachtu *Ferdinad*, čo si vyžiadalo zvýšenie nákladov na ťažbu a zdokonalenie používania banskej techniky. Za krátke obdobie baníctvo pod ich dohľadom rozkvitlo do takej miery, že im v roku 1496 vtedajší kráľ Vladislav povolil stavať hutu na tavenie medených rúd. [10]

Neskôr prešli bane do majetku Ernesta de Czatornya a čiastočne aj do rúk rodu Hankovcov, ale nájomníkmi stále zostali Thurzovci, no už spoločne s Fuggerovcami. Táto mediarska spoločnosť prevádzkovala bane v Španej Doline až do roku 1546 a podľa výpočtov v rokoch 1496 – 1546 vyrobili v prepočte na dnešné miery a váhy 58 234 ton medi a 111 280 kg striebra. Thurzovsko-Fuggerovskú éru možno smelo označiť ako *zlatý vek banského podnikania v Španej Doline*. Na prelome 15. a 16. storočia uplatnila táto spoločnosť v špaňodolinskom revíre práve vtedy objavenú revolučnú hutnícku metódu oddeľovania striebra od medi podľa benátskeho vzoru tzv. sciedzaním pomocou olova, čím sa získavala nielen čistejšia meď, ale navyše aj drahé striebro. [10]

Od 15. až do 17. storočia sa špaňodolinská meď stala najvýznamnejším činiteľom na svetových trhoch. Bola základom mincovníctva v Kremnici a vyvážala sa nielen do celej Európy, ale aj do Severnej a Južnej Ameriky, ba aj do Indie a do Číny. V období rokov 1494 – 1539 dosiahla Thurzovsko-Fuggerovská spoločnosť z produkcie medi obrovský čistý zisk 2 166 108 zlatých. Svoje sklady tovaru mali v Taliansku, Poľsku,

Portugalsku, Španielsku, Holandsku a Anglicku. Aj rakúski, nemeckí, talianski, holandskí a iní podnikatelia a obchodníci dosahovali z predaja a dopravy medi po súši i po mori tiež obrovské zisky. Po zániku Thurzovsko-Fuggerovskej mediarskej spoločnosti ťažiarsky komplex prešiel pod správu panovníckeho dvora a ťažbu a hutníctvo medi i striebra zabezpečovala Banskobystrická banská komora. [10]

Veľké množstvo vyrobenej medi sa zo Slovenska vyvážalo na vzdialené trhy v Benátkach, Holandsku, Nemecku, Portugalsku, Španielsku i do zámoria, najmä do Afriky. Med' zohrávala stále významnú úlohu ako surovina pre výrobu najrozličnejších predmetov dennej spotreby, na výrobu priemyselného tovaru a umeleckých predmetov. Veľké uplatnenie našla aj v stavebníctve. [6]

Slovenská med' neprestala mať európsky význam ani po prevzatí basnkobystrického mediarskeho podniku banským erárom. Po prekonaní počiatočných ťažkostí vo výrobe a v obchode dosiahla produkcia medi v 60. rokoch 16. storočia vrchol rozkvetu. V banskobystrickom revíri mali medenorudné bane od roku 1526 v prenájme Fuggerovci, a tak boli výroba i obchod skoncentrované v jedných rukách. Banskobystrický mediarsky podnik bol v tom čase po každej stránke vyspelý a prinášal vysoké zisky. V rokoch 1526 až 1539 získali Fuggerovci z banskobystrických baní 267 000 centov medi (cent bola miera hmotnosti, najviac sa používal viedenský – 56,12 kg a banský, banskomestský alebo budínsky – 59,92 kg), to je priemerne ročne 20 538 centov a v rokoch 1541 až 1545 až 108 885, priemerne ročne 21 777 centov medi. Fuggerovcov nahradila v obchode so slovenskou med'ou hornonemecká spoločnosť Manlich-Welser, ktorá dodávala banskobystrickú med' najmä do Krakova, Vratislavi, Torúňu a Gdaňska. Hlavným centrom obchodu s med'ou ostali však Antverpy. [6]

Vojnové udalosti v Holandsku koncom 60. a v 70. rokoch 16. storočia export slovenskej medi na sever značne sťažili. V 80. rokoch sa vytvorilo nové obchodné stredisko v Hamburgu, odkiaľ sa slovenská med' vozila do odbytových oblastí v Španielsku, Francúzsku, Nemecku a Portugalsku. Menšie množstvá medi vykupovali a spracúvali síce aj domáci medikováči a zvonolejáři, ale išlo zväčša len o uspokojovanie potrieb domáceho obyvateľstva. V tomto období krízy sa však slovenská med' vyvážala aj do Viedne, odtiaľ do Talianska a na územia okupované Turkami. V nepokojných rokoch 17. storočia bolo dodávanie medi zo stredoslovenskej i východoslovenskej banskej oblasti na európske trhy prerušované protihabsburskými stavovskými povstaniami a osmanskými vojnami. Začiatkom 30. rokov 17. storočia začala prenikať na európske trhy švédsko med'.

Tak to bolo napr. počas anglicko-holandskej námornej vojny v rokoch 1667 až 1668. V 50. rokoch 17. storočia sa výroba i obchod so stredoslovenskou i východoslovenskou meďou sústredili v rukách Joanelliovcov. K mediarskemu podniku, ktorý mali v prenájme Joanelliovci, patrili aj dve huty, dva medené hámre, rozsiahle cementné zariadenia, železný hámor v Štóse a početné objekty. Meď zo Smolníka vyvážali najmä do Poľska, Sliezska a do severných krajín habsburskej monarchie. S odbytom medi na európskych trhoch boli od 70. rokov 17. storočia stále väčšie ťažkosti, a tak sa Joanelli v roku 1679 vzdal nájmu medenorudných baní i obchodu s meďou. Viedenskému dvoru neostávala iná možnosť ako prevziať obchod s meďou do vlastných rúk a vytvoriť preň samostatné riaditeľstvo vo Viedni. Čoskoro sa ukázalo, že to bolo omnoho výhodnejšie ako prenajímanie súkromným spoločnostiam. V roku 1700 poskytli holandské stavy viedenskému dvoru pôžičku na vyše milióna zlatých, ktorá sa mala splácať ročnou dodávkou 4000 centov medi zo slovenských banských revírov. V tomto období dosahovala však produkcia medi v stredoslovenskej banskej oblasti už len asi 3000 centov ročne a ťažba sa začala postupne presúvať do východoslovenskej banskej oblasti (Smolník, Spišská Nová Ves, Gelnica a okolité banské oblasti). [6]

Kríza stredoslovenského baníctva bola všeobecná. Jej príčiny spočívali predovšetkým v narastajúcich ťažkostiach v spojitosti s rozrastaním sa banských diel do šírky i hĺbky a s tým súvisiace problémy odvodňovania baní, ťažby a dopravy rudy. Bolo treba zaviesť novú techniku čerpania banských vôd založenú na zvieracej alebo vodnej sile. K tomu, pravda, bolo treba najnovšie znalosti tejto techniky a veľké investície. Kríza baníctva súvisiaca s hlbinným dolovaním a čerpaním banských vôd a s nedostatkom investičného kapitálu postihla v tom čase všetky banské centrá na Slovensku. Celý rad banských diel ležal opustený a zatopený. Thurzo začal opustené bane oživovať na celom území Slovenska. [5]

Baníctvo malo pre hospodársky rozvoj, ale aj pre rozvoj techniky a prírodných vied v 18. storočí na Slovensku i v celej habsburskej ríši mimoriadny význam. Ťažba drahých kovov, medi, železa, ale i soli a iných užitočných nerastov dosiahla tomto období vysokú úroveň a prinášala veľké zisky. Tie umožňovali rozsiahle investície do nových baní a rozličných pomocných zariadení, do výstavby veľkých a početných vodných nádrží, ktoré sa stali energetickou základňou ťažby, úpravy a zhutňovania rúd, do konštruovania a stavby nových technických zariadení, ale aj do odborného baníckeho školstva a do rozvoja banských vied. [6]

Hĺbenie šácht, razenie banských chodieb a ťažba rúd sa robilo jednoduchým spôsobom, zaužívaným už storočia predtým. Ako nástroje sa používali predovšetkým železko či dláto osadené na drevenom porisku a kladivo. Pomocou týchto dvoch jednoduchých, ale účelných nástrojov sa vyrazili dlhé kilometre banských chodieb a vyťažilo sa množstvo rúd. Postup bol však pomalý. Za rok sa pokročilo pri razení banskej chodby len 8 - 10 metrov. Okrem toho používali baníci pri práci aj rozličné klíny, čakany a motyky. Pri rozpojovaní veľmi tvrdej horniny sa používali aj drevené klíny. Do čelby (predná, čelná plocha razeného banského diela) sa vysekali otvory a do nich sa vtĺkali masívne klíny zhotovené obyčajne zo suchého bukového dreva, ktoré sa polievali vodou. Nasávaním vody sa zväčšoval ich objem, okolitá hornina praskala a dala sa ľahšie odstraňovať. Používala sa aj metóda ťažby ohňom. Pred čelbou sa nakládla hranica dreva, ktorá sa zapálila. Vyžarované teplo a plamene rozohriali horninu, ktorej objem sa tým zväčšoval. Pri ochladzovaní, ktoré sa urýchlilo polievaním studenou vodou, hornina praskala a dala sa ľahšie a rýchlejšie ťažiť. Ťažba ohňom sa mohla robiť len na miestach, kde bolo dobré vetranie, pretože ináč by dym zamoril bane a prekážal by pri práci. O ťažbe ohňom sú zo Slovenska známe viaceré zmienky zo 16. i 17. storočia. V 16. storočí sa táto metóda aplikovala najmä v Kremnici, kde bola tvrdá hornina. Zo 17. storočia sú správy o ťažbe ohňom z Boce, Ľubietovej a ešte aj po zavedení strelného prachu z Banskej Štiavnice. Rozpojovanie horniny týmito metódami bolo pomalé a namáhavé. Preto malo mimoriadny význam zavedenie trhania horniny v baniach pomocou strelného prachu. Ojedinelé pokusy použiť strelný prach v baniach sa vyskytli v Taliansku už koncom 16. storočia, ale nemali praktický význam. Prvý úspešný pokus urobil v Banskej Štiavnici 8. februára 1627 Gašpar Weindl. V baniach v Španej Doline už roku 1629 a o desať rokov sa tam urobilo ročne vyše tisíc odstrelov. V Banskej Štiavnici vykonával funkciu strelmajstra sám Gašpar Weindl. Zavedením tejto metódy značne vzrástla produkcia kovov. Urýchlilo sa aj razenie dopravných chodieb a iných banských diel. Zo Slovenska sa používanie strelného prachu v baníctve rozšírilo aj do iných oblastí Európy a prispelo k podstatnému zvýšeniu produkcie kovov v svetovom meradle. [11]

Z banskobystrického revíru i z niektorých východoslovenských banských obvodov sa dodávalo do mincovne v Kremnici aj striebro v tzv. čiernej medi, to je meď obsahujúca striebro. Táto meď sa používala v mincovni na legovanie, t.j. na výrobu pagamentu – zliatiny vhodnej na razbu mincí. Striebro sa tak primerane zužitkovalo bez nákladov spojených s jeho oddelovaním od medi (sciedzanie). V Španej Doline pri Banskej Bystrici

sa medená ruda ťažila v troch šachtách, hlbokých okolo 300 m, ale aj vo viacerých štôlniach. Banské vody odvádzali dve dedičné štôlne. Ťažba rúd bolo nákladná, pretože ložisko bolo veľmi rozfárané. Bolo potrebné udržiavať výdrevou alebo výmurovkou 60 km banských chodieb slúžiacich na dopravu, vetranie a odvodňovanie. [6]

Za desať rokov sa z banskobystrických baní vyťažilo alebo získalo preberaním starých odvalov 375 479 centov rudy a šlichov (koncentrát ťažkých minerálov, ktoré zostali po odstránení ľahkých minerálov ryžovaním), z ktorých sa vyrobilo 31 805 centov medi, priemerne ročne 3180 centov. Takú produkciu sa však nepodarilo natrvalo udržať a postupne klesala. Na začiatku 70. rokov 18. storočia sa už vyrobilo ročne len 1150 centov medi. Posledné dve desaťročia 18. storočia produkcia opäť vzrástla, takže sa ročne vyrobilo 1720 centov medi. [6]

Ťažisko produkcie medi sa však už v prvej polovici 18. storočia presunulo do východoslovenskej čiže do spišsko-gemerskej oblasti. Hoci sa vo východoslovenskej rudnej oblasti zúčastňoval na baníctve a hutníctve veľký počet stredných vrstiev obyvateľstva, predsa v ťažbe medených rúd boli rozhodujúcim činiteľom veľkí ťažiar a ťažiarne podniky. V Gelnici zamieňalo napríklad medené a strieborné rudy v rokoch 1763 až 1806 226 ťažiarne podniky a ťažiarov. Z tohto počtu zamenilo však 16 banských ťažiarov podnikov a ťažiarov 167 550 centov, to je 89 % všetkej rudy. Na ostatných 213, to je 93 % ťažiarov pripadol zvyšok. Najbohatším a najvýznamnejším ťažiarom v spišsko-gemerskej oblasti bol v tom období Ján Martin Grunblat. V druhej polovici 18. storočia vlastnil bane v štrnástich lokalitách Spiša a Gemera. Patilo mu 43 celých banských závodov, z ďalších 29 polovica, alebo viac a ešte v ďalších 53 mal banské podiely. V roku 1770 zamestnával až 1809 osôb. Rozptýlenosť a rozsiahlosť medenorudného baníctva v Spišsko-gemerskom rudohorí bola jednou z hlavných príčin, prečo sa banský erár neusiloval získať tieto bane do vlastnej správy. Cieľavedome však budoval výkup medi, medených rúd a obchod s meďou. Na zhutňovanie rúd vyťažených z vlastných baní aj vykúpených od ťažiarov staval na rozličných miestach huty. Tak postavil alebo prestaval huty v Stratenej, Opátke, Zlatej Idke, Švedlári, Starej Vode a aj huty v Smolníku spracúvali aj ťažiarne rudy. Takto zorganizovaný výkup medených rúd bol výhodný aj pre veľký počet drobných ťažiarov, najväčší zisk však mal z neho banský erár. Dokazujú to aj početné sťažnosti súkromných podnikateľov, najmä na erárnych skúšačov, ktorí v rudách určili nižší obsah medi, ako bol v skutočnosti. Okrem toho im erár často ostával dlhý veľké sumy, takže nemali finančné prostriedky na hradenie banských

výrobných nákladov. Tieto rozpory sa vyostřili v polovici 18. storočia. Viedli k tomu, že si časť súkromných podnikateľov založila vlastné združenie známe pod menom Hornouhorské alebo Spišské ťažiarstvo, ktoré si vydržovalo vlastného skúšača a neskôr vybudovalo aj viacero hút, v ktorých zhutňovalo rudy spoluťažiarov a banskému eráru odpredávalo už čistú meď. [6]

V Spišsko-gemerskom rudohorí sa medená ruda ťažila v početných lokalitách a ešte vo väčšom množstve baní. Prevažovala ťažba tzv. žltých medených rúd, to je rúd bez obsahu alebo s nepatrným množstvom obsahu striebra. Ale aj ťažba tzv. čiernych rúd, to je rúd s vyšším obsahom striebra bola dosť významná. V roku 1790 sa napríklad v obvode vrchného inšpektorského úradu v Smolníku vyťažilo 193 500 viedenských centov žltých medených rúd a 37 300 viedenských centov čiernych medených rúd. Z oboch druhov rúd sa vyrobilo 24 405 viedenských centov medi a najmä z čiernej rudy aj 4648 hrivien striebra. Podobne to bolo aj v nasledujúcich desaťročiach. V roku 1800 sa napríklad vyťažilo 222 500 viedenských centov žltej a 33 000 viedenských centov čiernej rudy s obsahom vyše 28 000 viedenských centov medi a vyše 3500 hrivien striebra (hrivna bola jednotka hmotnosti používaná v mincovníctve, najpoužívanejšia bola viedenská ktorá predstavovala 280,67 g). Čierna meď sa vozila na oddeľovanie striebra najviac do Tajova, ale menšie množstvá sa dávali na spracovanie aj do iných hút, napríklad do huty v Annabegu, alebo sa striebro získavalo z medi pomocou amalgamácie. [6]

Na strednom Slovensku, ktoré bolo dlho centrom slovenského medenorudného baníctva, bola v tomto období ťažba medených rúd už v citeľnom úpadku. Najbohatšie partie rudných žíl na okolí Banskej Bystrice boli už vyčerpané. V okrajových oblastiach ložiska sa síce ťažilo, ale rudy boli chudobné. Preberanie a premývanie starých banských odvalov a hutnej trosky umožňovali ešte vyrábať menšie množstvá medi, ale to už životnosť mediarskeho podniku len predlžovalo. Koncom 18. a začiatkom 19. storočia sa síce ešte vyrábalo ročne okolo 2000 viedenských centov medi, ale pozvoľna produkcia klesala. Opäť ožila v tridsiatich rokoch, keď ročná produkcia medi vzrástla na asi 3000, ba v štyridsiatych rokoch až na 5000 viedenských centov, ale to bola najvyššia produkcia medi, aká sa v tomto období v stredoslovenskej oblasti dosiahla. Celková ročná produkcia medi v uvádzanom období bola na Slovensku asi 28 000 až 30 000 viedenských centov ročne. Takéto množstvo zaraďovalo Slovensko ešte stále medzi popredných producentov medi na svete. V štyridsiatych rokoch 19. storočia participovalo Slovensko na celouhorskej produkcii medi asi 80 % a na celoríšskej produkcii asi 64 %. Erárne podnikanie a najmä

erárny monopol na výkup medi a medených rúd a na obchod s meďou zabezpečoval štátnej pokladnici aj z medenorudného baníctva vysoké zisky. V smolníckej mincovni sa razili aj veľké množstvá medených mincí, ale ešte viac medi sa spotrebovalo na valcovanie medených platní, ktoré sa predávali viacerým európskym krajinám na razbu medených mincí. V erárnom hámri v Banskej Bystrici sa vyrábali medené kotle a medený plech. Časť medi potrebovali aj domáci kováči medi. Najväčšie množstvá medi sa však vytŕžili v hámroch na tzv. obchodnú meď, ktorá sa prostredníctvom Riaditeľstva pre odpredaj banských produktov vyvážala na zahraničné trhy. [6]

4 Proces výroby medi v minulosti (16. a 17. storočie)

Celý proces hutníckeho spracúvania rudy sa skladal z troch navzájom oddelených štádií, ktoré sa ešte členili na niekoľko tavebných úkonov. Prvé štádium prebiehalo v šmelcovacích hutách. Šmelcovanie (tavenie) na surový kamienok prebiehalo v šmelcovacích peciach na rudu. Dávkovanie záviselo od formy a veľkosti pece, v ktorej sa šmelcovalo. V období thurzovsko-fuggerovského nájmu mediarskeho podniku týždenná dávka na dve pece bola 120 funtov (funt bola jednotka hmotnosti, najviac sa používal viedenský funt – 0,56 kg). Pece boli zdvojené, postavené vedľa seba a tavelo sa v nich striedavo, prvú polovicu týždňa v prvej a druhú polovicu týždňa v druhej peci. V druhej polovici 16. storočia bolo najrozšírenejšie a nakoniec všeobecne ustálené toto dávkovanie: 100 púrov (v bansko-štiavnickom nárečí fúrik) rudy, 80 púrov prísad (vápenec alebo tuf) a 30 centov trosky, získanej pri tretej etape šmelcovania medených rúd. Až do roku 1560 používali ako prísadu vápenec, od tohto roku začali robiť prvé pokusy s tufom podľa korutanského vzoru. Používal sa však aj naďalej v prevažnej miere vápenec, hoci tufu bolo v okolí Banskej Bystrice dostatok.

Na obsluhu pece bol potrebný jeden šmelciarsky majster, jeden pomocník a jeden pripravovateľ dávok, ktorý spravidla obsluhoval dve pece naraz. Pece boli stavané obyčajne zdvojene, vždy dve a dve vedľa seba. Cieľom tohto pochodu bolo pozbaviť rudu veľkého množstva rozličných zbytočných prímiesí a zmenšiť tým váhu tavennej masy na minimum. Týmto spôsobom získali surový kamienok (jedná sa o tuhú taveninu sulfidov príslušných kovov, v našom prípade ide o medený kamienok, teda sulfid medný Cu_2S). Dosahovalo sa tak zmenšenie tavnej masy asi v pomere 2,5:1 až 3:1. Surový kamienok sa taval na praženiskách. Kamienok sa musel zo začiatku pražiť miernym a potom stále silnejším a silnejším plameňom, aby sa prudkým plameňom odrazu nespalovala popri rozličných škodlivinách aj meď, prípadne striebro. Ak sa surový kamienok vyberal z praženísk predčasne, vznikali pri ďalšej tavbe veľké straty, pretože surová meď potom nevychádzala z taveného procesu v množstve podľa skúšok, ale ostávala vo vrchnom kamienku.

Obsluhou praženísk boli poverení pražiari a drevorubači. Pražením surového kamienka sa získavala masa nazývaná rošt. Z roštu nebolo možné ešte vyrobiť čistú meď, prípadne posielat' bohatú meď do scedzovacieho procesu, ako to bolo napríklad v Tirolsku, ale bolo potrebné ďalšie šmelcovanie. Šmelcovaním tejto masy sa získavala surová meď

čierna alebo žltá, podľa toho, či bola v šmelcovacom procese medená ruda bez obsahu striebra alebo ruda obsahujúca striebro. Surová meď bola výsledným produktom prvej etapy hutníckeho spracúvania medených rúd. Z dávky na jednu pec sa získavalo okolo 400 centov surovej (kráľovskej) medi a 5 až 8 centov tzv. vrchného liachu. Tieto hodnoty tiež značne kolísali. Výška výroby surovej medi s postupujúcim ubúdaním kvalitných rúd klesala, aj keď niekedy zlepšením praženia dochádzalo k zvýšeniu. Zvyšok sa usadil ako troska. Po odpichu sa na dne predpecia usadzovala kráľovská meď, nad ňou liach a celkom hore troska, takže sa dali vo forme diskov postupne z predpecia vyťahovať. Pri tomto tavebnom úkone spolu s pražením dochádzalo opäť k zníženiu tavebnej masy a k veľkému úbytku škodlivých zložiek, a to v pomere k surovému kamienku asi o 50 percent.

Čistá meď sa vyrábala zo surovej medi rafinačným procesom v rafinačných hutách. Surová meď sa dávkovala na rafinačné pece v množstve 36 centov. V druhej polovici 16. storočia v množstve 40 centov. Rafinovali sa na tvrdom dreve 7 až 8 hodín. Potom sa odpichovalo najprv do prvého a potom do druhého predpecia. Predpecia sa vopred vyhriali pol fúrou uhlia. Pri každom odpichu sťahovali z medi trosku a meď v predpeciách ochladzovali vodou. Keď voda vyvrela a meď stratila kvetnaté zafarbenie, vyťahovala sa z predpecia železnými hákmi. Bochníky medi sa ďalej transportovali pomocou gápl'a (zariadenie na čerpanie vody).

Pri jednej peci pracovali vždy dvaja čističi medi (šplajsiari). Pri rafinovaní sa stiahnutá troska (sťahovala sa 4 – 5-krát) odkladala a naraz spracúvala na červenú meď. Bola to meď druhej akosti. Na ohnisko kládli vždy trocha sena, aby sa pri sypaní medi nepoškodilo. Približne hodinu sa tavelo voľne na dobrom dreve a až potom sa spustili mechy, ale len na polovičné množstvo vody, a vháňaný vzduch sa ešte výfukmi odvracal od medi. Zmes sa roztavila asi za dve hodiny. Potom sa vhadzovali dnu po jednom bochníky olova, pričom sa už silne kúrilo. Po dvoch hodinách sa stiahla troska a nechalo sa to ešte asi hodinu ďalej taviť, až kým sa pred ústím mechov nezačali tvoriť tmavé perly. Potom sa odpichovalo. V rafinačných hutách sa vykonávalo aj spracúvanie trosky sprážení (pecoviny) a úlomokov. Z trosky získali červenú surovú meď. Čistenie červenej surovej medi trvalo omnoho dlhšie ako normálnej medi, obyčajne 18 až 24 hodín. Z trosky pozostalej z čistenia červenej medi získavali ešte pruskú či libetskú meď tretej akosti. V literatúre sa často libetská meď označuje nesprávne ako ľubietovská, ako meď získaná z baní v Ľubietovej. Pomenovanie však dostala táto meď z latinského libes čo znamená kotol alebo kotlík. Tretie štádium teda scedzovanie vyžadovala len meď s obsahom striebra

(tzv. bohatá meď). Tento proces sa rozkladal na štyri oddelené postupy. Bohatá meď sa najprv zolovňovala (v určitom presne určenom pomere sa tavila spolu s olovom) a vytvárala sa hutnícka zmes. Dialo sa tak v tých istých peciach, ktoré sa používali pri šmelcovaní rudy. Olovo pri tavbe prijalo do seba striebro obsiahnuté v medi, aby sa potom pri vlastnom scedzovaní dalo olovo so striebrom z medi vycediť.

Meď sa musela pred vkladáním do pece najprv roztĺcť v stupe, a to na kusy o váhe 75 funtov. Do pece sa vkladalo šesťdesiat takýchto kusov. Keď sa meď v peci roztavila, vkladali sa do nej kusy olova s váhou dvoch centov a päťdesiatšesť funtov taktiež v množstve šesťdesiat kusov. Pri príprave jednotlivých kusov medi a olova sa musel dávať veľký pozor, aby spolu neobsahovali viac ako 16 lotov (uhorská váha 0,015 343 75 kg) striebra. V peci sa pretavovala postupne masa o váhe 185 centa, a z toho 37 centa bohatej rafinovanej medi a 148 centov olova.

Zmes sa potom odpichovala do železných nádob, v ktorých sa aj donášala k scedzovacím peciam. Každý takýto kus vážil 250 až 300 funtov. Vlastné oddeľovanie striebra prijatého olovom od medi prebiehalo v scedzovacích hutách. Obohatené kusy olova sa kládli v množstve 5 kusov na scedzovacia pec, spolu o váhe asi 11 až 12 centa. Pece boli budované z kamenných kvádrov tesne pri zemi, mali obdĺžnikový tvar a vpredu sa trochu zužovali. Vo svojom strede mali žľab, ktorým stekalo vycedené olovo so striebrom do predpecia. Po začatí tavby sa na pec položili dva hrubé medené plechy a až na tie sa kládli bochníky. Potom sa pec obložila z troch strán hrubými medenými plechmi, štvrtú stranu tvoril múr, pri ktorom bola pec postavená. Medzi jednotlivými kusmi sa nechávali medzery, aby sa plameň dostal aj medzi ne. Pec sa potom obložila zo všetkých strán medenými plechmi a zasypala sa uhlím až po vrch. Pri tavení olova obsahujúceho striebro sa postupne roztápalo a odtekalo otvorom na medenom plechu, na ktorom boli kusy pokladené, do podpecia. Spráženina medi s časťou olova ostala v peci. Scedené olovo so striebrom sa vyberalo z predpecia železnými lyžicami a lievalo do mís. Tam sa polievalo vodou a vytŕahovalo.

Bochníky sa vozili do zháňacej huty. Striebro sa získavalo z olova v zháňacích peciach. Vyrábali sa z neho tzv. pliky o váhe okolo 110 až 12 hrivien (hrivna je jednotka hmotnosti, používaná v mincovníctve). Pliky sa potom vozili ešte do prepaľovne v komornom dvore v Banskej Bystrici na vypaľovanie. Aby sa mohla z kýňstoku (spráženina medi s časťou olova) vyrobiť čistá meď, musel sa zbaviť olova. To sa robilo na

tzv. sušiacich peciach. Boli to priestranné pece s veľkým otvorom vpredu, ktorý sa pri pražení kýňstoku uzatváral ťažkými železnými dvermi.

Kýňstok sa kládol do pece v množstve 40 až 50 centov. Kúrilo sa to začiatku miernym, potom vždy silnejším a silnejším plameňom, až kým sa olovo z medi nevypálilo. Pálenie kýňstoku trvalo 15 až 30 hodín. Med' potom vyťahovali veľkými železnými dverami, ktorými bola pec spredu uzavretá, pričom pomocníci majstrov sušiarov odrážali železnými hákmi trosku z medi a ponárali vypražené placky do nádrže s vodou. Úlomky sa opäť vracali do scedzovacieho procesu. Vypražený kýňstok sa na dorábacích ohniskách spracúval na čistú med'. Z trosky, ktorá sa pritom vytvárala, vyrábala sa červená med' aj v tomto prípade.

Čistá med' sa v menšej miere odpredávala, v prevažnej miere ju však spracúvali v hámri na obchodný medený tovar. V hámri sa med' ešte raz pretavovala a očisťovala od rozličných nečistôt, ktoré v nej ešte ostali po rafinovaní. Pretavovanie sa skončilo, až keď bola med' pekne červená, čistá a ohybná. Trvalo to asi 1 hodinu. Potom sa vylievala alebo vykúvala do patričných tvarov obchodného tovaru.

Thurzovsko – fuggerovská spoločnosť vybudovala mohutné šmelcovacie huty na Starých Horách a v Harmanci. Stáli tu tri navzájom oddelené hutné objekty: huta na šmelcovanie praženého surového kamienku, v ktorej boli dve pece, stredná huta so štyrmi pecami na šmelcovanie rudy a horná huta s dvoma pecami na šmelcovanie rudy a s dvoma na šmelcovanie medeného kamienka. Oba druhy pecí na rudu i na medený kamienok boli tvarom aj veľkosťou rovnaké. Boli to šachtové pece vysoké 1,5 až 2 m. Do každej ústili dva výfuky dvoch mechov poháňaných vodným kolesom. Každá pec mala dve predpecia, spravidla jedno položené vyššie, druhé nižšie. Stavali ich takmer vždy dve a tavelo sa v nich striedavo. tri dni a tri noci sa tavelo v jednej peci, potom sa tavená masa premiestnila do druhej pece a pokračovalo sa v tavbe. Odstavená pec sa potom vyčistila, ak sa pri tavbe poškodila, opravila, znovu vymazala miešatinou hlíny a uhoľného prachu a začalo sa so šmelcovaním novej dávky. [5]

Značné množstvo kvalitnej medi dobrej akosti sa získavalo aj z cementačných vôd. Bol to proces veľmi jednoduchý a nenákladný. Spotrebovalo sa pri ňom iba značné množstvo odpadového železa, ktorého bolo dostatok. Banské vody pretekajúce chalkopyritovými ložiskami nechali pretekať sústavou drevených debien naplnených železom. Medené soli viažuce sa na železo sa po troch až siedmich dňoch zbierali

a spracúvali v hutách. Inventár uvádza dovedna šesť takýchto sústav. V hute v Smolníku sa meď spracúvala na deviatich šmelcovacích a dvoch rafinačných peciach. V hute sa meď scedzovala na jednej scedzovacej peci. Bola tu jedna zháňacia a jedna sušiaca pec na vypaľovanie kýnštoku. V hámri pracovali tri kladivá. [5]

Historik PhDr. Jozef Vozár tiež spomína vo svojej publikácii výrobu medi v Smolníku. Pozoruhodná bola však v Smolníku výroba cementačnej medi. Povrchová voda sa viedla cez banské odvaly, nechala sa nimi presakovať alebo sa čerpali tzv. cementačné vody z baní. Vody sa potom viedli cez drevené žľaby predelené priečne na malé priehradky. V priehradkách boli uložené železné tyče (naraz až do 3000 centov), na ktorých sa vyrážala meď obsiahnutá vo vode. Usadený kal sa z tyčí zoškraboval, odvážal do huty, kde sa z neho vyrábala veľmi kvalitná meď. Ročne sa získalo okolo 500 centov medi. [6]

História banskobystrického medeného hámra je veľmi stará. Zbytky po hutníckych dielňach, v ktorých sa vyrábali medené kotle ešte aj dnes odolávajú času, hoci sa už niekoľko desaťročí nikto o hámor nestará. Po rozpade Rakúsko-Uhorskej monarchie bol závod v Banskej Bystrici zaradený medzi banícke a hutnícke podniky, ktoré sa stali majetkom Československej republiky ako „Elektrolytický závod v Banskej Bystrici“. Organizačne patril spolu s inými (napr. Železiarne a oceliarne v Podbrezovej a Tisovci, Zlievárne a smaltovne v Hronci a pod.) pod ministerstvo pre správu Slovenska, od roku 1926 pod Slovenský banský revír a od roku 1940 pod Ministerstvo dopravy a verejných prác.

Po znárodnení československého priemyslu sa „Elektrolytický závod v Banskej Bystrici“ stal prevádzkou podniku Kovohuty Banská Štiavnica a slúžil na rafináciu medi dodávanej z Banskej Štiavnice. Kovohuty, n. p. Banská Štiavnica boli založené ako samostatný podnik 1.I.1951. Význam prevádzky v Banskej Bystrici vzrástol po II. svetovej vojne, lebo výroba medi v Krompachoch, bola následkom poškodenia v tejto vojne prerušená až do roku 1951.

Samozrejme, že uvedením do chodu rekonštruovanej elektrolýzy medi v Krompachoch s rozšírenou kapacitou, navyše poklesom medi v rudách z banskobystrického a hodrušského regiónu sa ukazovala činnosť dvoch elektrolýz medi v Československu ako neefektívna a bolo to len otázkou času, kedy bude elektrolytická výroba medi v Banskej Bystrici zastavená. V roku 1958 došlo k zmene riadenie československého priemyslu. Rozhodnutím č. 5/58 ministra hutníckeho priemyslu a

rudných baní zo dňa 18. marca 1958 o organizačných zmenách národných podnikov-odborne spracovania farebných kovov sa stáva Závod Slovenského národného povstania, n. p. Žiar nad Hronom centrum farebnej metalurgie na Slovensku. Týmto rozhodnutím boli zlúčené Kovohuty, n. p. Vajsková, Kovohuty n. p. Banská Štiavnica s národným podnikom ZSNP Žiar nad Hronom a Kovohuty, n. p. Krompachy boli podriadené ZSNP, n. p. Žiar nad Hronom, ako vedúcemu podniku. Elektrolytická výroba medi Banská Bystrica patrila v tomto období ako prevádzka podniku Kovohuty Banská Štiavnica. Po organizačnej zmene bola táto prevádzka od Kovohút Banská Štiavnica odčlenená a bol z nej vytvorený samostatný závod Slov. nár. povstania Banská Bystrica. Zlúčené závody v Banskej Štiavnici a vo Vajskovej boli vymazané z podnikového registra a ich riadenie bolo presunuté do ZSNP, n. p. Žiar nad Hronom. Táto zmena znamenala aj zrušenie elektrolytickej rafinácie medi v Banskej Bystrici. „Medený hámor“ v Banskej Bystrici stratil výrobný program a začali sa intenzívne práce na hľadaní náhradného výrobného programu.

Bol to definitívny koniec výroby medi v banskobystričskom medenom hámri. Skončila sa niekoľko storočná história výroby a zušľachtovania tohto kovu v Banskej Bystrici. Neskončila sa však tradícia výroby a zušľachtovania iných predovšetkým ťažkých kovov. [14]

V spoločnosti Kovohuty, a. s v Krompachoch prebieha od roku 2008 až do súčasnosti výroba medených anód. Ich celková produkcia ročne predstavuje 130 000 t medených anód. [15]

5 Súčasná technológia výroby medi, jej použitie a zliatiny medi

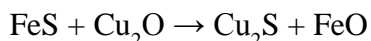
V prírode sa meď vyskytuje často rýdza v kusoch, ktoré vážia niekoľko desiatok až niekoľko sto ton. Takéto ložiská sú v súčasnosti už značne vyťažené keďže ťažba na nich prebiehala už niekoľko tisícročí. Meď sa najčastejšie vyskytuje vo forme sulfidových rúd, z ktorých najdôležitejšími sú chalkopyrit CuFeS_2 ($\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$), chalkozín Cu_2S a bornit Cu_3FeS_3 ($3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$). Z kyslíkatých rúd je najdôležitejší kuprit Cu_2O , zriedkavejšie sa vyskytujú zásadité uhličitany malachit $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ a azurit $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Sulfidové rudy obsahujú do 3 % medi, kyslíkaté aj vyše 5 %. Na území Slovenska sú menšie ložiská medených rúd (chalkopyrit) pri Banskej Štiavnici a pri Krompachoch, kde je aj závod na výrobu medi. [7] Svetová výroba medi dosahuje vyše dva milióny ton ročne, z toho asi jedna šestina pripadá na Európu. Domáca výroba medi je dopĺňaná dovozom zo zahraničia. Meď sa vyrába z rúd najčastejšie suchým (žiarovým) spôsobom, zriedkavejšie sa používa mokrý spôsob (hydrometalurgický). [8]

Pri výrobe suchým spôsobom prechádza výroba piatimi základnými fázami [7] :

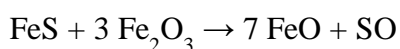
1. obohatenie rudy flotáciou na obsah medi nad 10 % (znížením obsahu hlušiny),
2. praženie koncentrátu, pri ktorom sa odstráni prevažná časť síry viazaná na železo, ale sulfid meďný sa nemení,
3. tavenie na tzv. medený kameň, pri ktorom sa oxid železnatý viaže s oxidom kremičitým na trosku,
4. redukcia koncentrovaného medeného kameňa na surovú meď,
5. rafinácia surovej medi.

Pri žiarovom spôsobe výroby medi sa spracúvajú rudné koncentráty obsahujúce aspoň 10 % medi pražením pri teplote 800 až 850 °C, najčastejšie v etážových peciach, ktoré sa podobajú spaľovacím peciam na praženie pyritu. Pri pražení sa pyrit, ktorý je prítomný spolu so sulfidom meďným, rozloží najskôr na FeS a síru, ktorá sa spaľovaním mení na oxid siričitý SO_2 . Sulfid železnatý sa mení pražením na oxid železitý Fe_2O_3 a oxid siričitý SO_2 . Sulfid meďný sa pri pražení rozkladá v podstatne menšom množstve, lebo afinita medi ku kyslíku je oveľa menšia ako pri železe. Produkt získaný po pražení sa skladá z oxidu železitého Fe_2O_3 , sulfidu železnatého FeS , sulfidu meďného Cu_2S , oxidu

meďného Cu_2O a obsahuje 15 až 25 % medi. Ďalší proces je tavenie, ktoré prebieha v šachtovej alebo častejšie v nistejovej peci s plochou nisteje 5 x 36 m. Prísadou pri tavení je oxid kremičitý, v šachtových peciach aj palivo. Pražený produkt sa zohriatím na teplotu 1100 °C z časti taví, pričom nastáva čiastočná oxidácia sulfidu meďného Cu_2S na oxid meďný Cu_2O . Pretože meď má väčšiu afinitu k síre ako železo, reaguje pri tavení oxid meďný Cu_2O so sulfidom železnatým FeS a menia sa na sulfid meďný Cu_2S a oxid železnatý FeO .

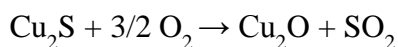
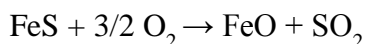


Oxid železitý sa redukuje sulfidom železnatým na oxid železnatý.

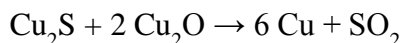


Oxid železnatý vzniknutý oboma reakciami sa viaže na SiO_2 a CaO z jaloviny a pridávaného taviva a prechádza do trosky v podobne kremičitanov. Ďalším koncentrovaním sa získava surová nistejová meď, do ktorej prechádza takmer všetko zlato a striebro z rudy a izolujú sa z elektrolyzných kalov pri konečnej rafinácii. Z koncentrovaného medeného kameňa sa meď izoluje prážným reakčným alebo redukčným spôsobom. [8]

Pri prážnom reakčnom spôsobe reagujú navzájom oxid meďný Cu_2O a sulfid meďný Cu_2S vo veľkých valcovitých ležatých konvertoroch (dĺžka 12 m, priemer do 4 m). Do konvertorov sa vháňa vzduch niekoľkými bočnými dýzami. Výmurovka je zásaditá, denný výkon je asi 75 ton medi. Pri vháňaní vzduchu prebiehajú tieto reakcie:

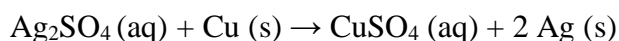


Vzniknutý FeO sa zachytáva v kremičitanovej troske. Obidve reakcie sú exotermické, čím teplota v konvertore stúpa a prebieha hlavná reakcia:



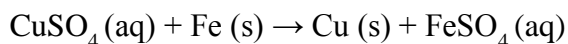
Oxid siričitý sa môže použiť na výrobu kyseliny sírovej, prípadne inak využiť. Nesmie sa dostať do ovzdušia (exhalovať). Surová konvertorová meď obsahuje všetko striebro a zlato, olovo a bizmut prechádzajú do trosky, arzén a antimón sa z veľkej časti vyparia. Získaná surová meď sa odlieva do blokov alebo anódových platní a ďalej sa elektrolyticky rafinuje. Troska sa používa ako prísada pri koncentračnom tavení. [8]

Pri pražnom redukčnom spôsobe sa koncentrovaný medený kameň celkom vypaží a výpražky sa redukujú koksom. Pri teplote do 700 °C sa uskutoční sulfatačné praženie rozomletého koncentrovaného medeného kameňa, čím sa získa striebro, ktoré je často prítomné v medených rudách. Najprv sa tvoria síran železitý $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, síran meďnatý CuSO_4 a síran strieborný Ag_2SO_4 , ako aj oxid meďný Cu_2O . Ďalším pražením pri zvýšenej teplote (900 °C) sa rozloží síran železitý $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a síran meďnatý CuSO_4 , nemení sa však síran strieborný Ag_2SO_4 . Vychladnuté výpražky sa rozdrvia, vylúhujú sa vodou a od filtrovaného výluhu sa striebro vytesní meďou.



Výpražky, z ktorých sa oddelilo striebro, sa redukujú koksom v plameňovej peci, v ktorej sa meď rafínuje. Spotreba koksu je asi 10 % hmotnosti výpražkov. Pražný redukčný spôsob sa používa zriedkavo. [8]

Mokrý spôsob výroby medi sa používa pri rudách s nízkym obsahom medi. Prirodzeným zvetrávaním sulfidových rúd (vzdušnou oxidáciou) alebo sulfatačným pražením pri 400 až 500 °C (v prítomnosti kyseliny sírovej) vzniká oxid meďnatý, z jeho roztoku sa získava meď buď elektrolyticky alebo cementáciou:



Vylúčený produkt obsahuje iba 50 až 60 % medi, zvyšok sú zásadité sírany, a preto sa musí ešte rafinovať. [7]

Rafinácia surovej čiernej medi s čistotou 94 až 97 % s prímiesami železa, arzenu, antimónu, olova, zinku, kobaltu, niklu a síry sa uskutočňuje žiarovým spôsobom alebo elektrolyticky. Žiarovým spôsobom sa rafínuje vo veľkých sklápacích nistejových peciach podobných Martinovej peci na výrobu ocele, ktoré prijímú 200 až 400 ton medi. Proces trvá približne osem hodín, z čoho dve hodiny sa taví za prístupu vzduchu, ktorý sa podľa potreby vháňa do pece. Arzén, zinok, antimón a olovo sa pritom väčšinou vyparia, železo a nikel zostávajú v troske. Vháňaným vzduchom sa však čiastočne oxiduje aj meď a vzniknutý Cu_2O a Cu_2S , ktoré zostali v medi. Vznikajúci SO_2 uniká a kovový kúpeľ prudko vrie. Unikaniu plynov sa napomáha tzv. pólovaním pomocou surového brezového dreva. Do kúpeľa sa ponorí suché brezové drevo. Nastáva redukcia oxidu meďného splodinami suchej destilácie dreva. Pólovanie drevom sa stále viac nahrádza pólovaním rôznymi uhl'ovodíkmi (metán, propán, bután). [13]

Po úplnom odstránení Cu_2O pôvodne kašovitá meď zredne. Na zabránenie novej oxidácii medi pokryje sa povrch kovového kúpeľa vrstvou drevného uhlia alebo antracitom. Získaná rafinovaná hutnícka meď má čistotu 99,5 až 99,8 %. Pre elektrolytickú rafináciu sa vyčistená 99 % surová meď odlieva do tvaru anódových platní rozmerov 100 x 100 x 5 cm. Elektrolytom je roztok síranu meďnatého a kyseliny sírovej. Meď z anódy prechádza do roztoku a opäť sa vylučuje v čistej forme na katóde. Katódou je asi 1 mm hrubý plech z elektrolytickej medi. Pri elektrolýze sa nečistoty prítomné v surovej medi správajú rozdielne. Drahé kovy sa nerozpúšťajú a padajú ako anódový kal na dno kúpeľa. Ďalšie kovy (olovo, antimón, cín, bizmut) síce vstupujú do roztoku v podobe iónov, ale ihneď sa zrážajú vo forme nerozpustných zlúčenín niektoré zostávajú v kúpeli rozpustené a koncentrujú sa. Z kalu sa izolujú najmä zlato, striebro a niektoré ďalšie prvky. [8]

Vzhľadom na výbornú vodivosť má meď v priemysle dôležité miesto predovšetkým v elektrotechnike (vodiče) a v tepelnej technike (kotly, destilačné kolóny, výmenníky tepla, chladiace zariadenia a pod.). Na tento účel sa spotrebuje viac ako 50 % čistej elektrolytickej medi. Dôležité je použitie medi na výrobu zliatin. Medzi najpoužívanejšie zliatiny patria mosadze a bronz. Mosadz je zliatina medi so zinkom. Obsah zinku sa pohybuje medzi 5 až 42 %. Mosadze, ktoré obsahujú do 20 % zinku, sa nazývajú tombak. Mosadz sa používa na výrobu odliatkov, plechov, pásov, tyčí drôtov, rúrok a pod. Okrem bežných druhov mosadzí poznáme aj špeciálne mosazde. Sú to zliatiny medi a zinku s malou prísadou ďalších prvkov, ako napr. železo, mangán, nikel, hliník a pod., ktoré dodávajú mosadziam priaznivé mechanické a fyzikálne vlastnosti alebo dobrú odolnosť proti korózii. Sem patrí pakfón čo je niklová mosadz s obsahom 8 až 20 % niklu a 58 až 60 % medi, vyznačujúci sa bielou farbou podobnou striebru, duo-mosadz s prísadou 1 až 2 % mangánu, trio-mosadz s prísadou 1,5 až 3,5 % mangánu a 0,2 až 2 % hliníka a iné. Bronzy tvoria veľkú skupinu technických zliatin medi. Najväčší význam majú cínové bronz, ktoré patria medzi najstaršie konštrukčné materiály vôbec. Sú to zliatiny medi a cínu s obsahom cínu až do 20 %. V praxi sa zväčša používa zliatina s obsahom cínu maximálne 12 %. Prísadou cínu sa zvyšuje pevnosť a tvrdosť medi, pričom však klesá ťažnosť, takže bronz so 14 % cínu nemá už takmer nijakú ťažnosť, je krehký. Z bronzu sa robia drôty na papierenské sitá, elektrické vodiče a rôzne konštrukčné súčiastky. Bronz sa používa aj ako ložiskový materiál. Cín je deficitný kov, preto sa použitie cínového bronzu obmedzuje len na nevyhnutné prípady. Cínové bronz často nahradzujeme medenými zliatinami s hliníkom (hliníkový bronz), olovom (olovený bronz),

kremíkom (kremíkový bronz) a pod. Z ostatných zliatin medi sú technicky zaujímavé berýliové bronzы. [8]

Sú to zliatiny medi s 1,8 až 2,2 % berýlia a s prísadou 0,4 % niklu alebo kobaltu. Vynikajú vysokou pružnosťou a chemickou odolnosťou. Veľký význam majú zliatiny medi s niklom. Konštantán je zliatina, ktorá sa používa na odporové špirály, potenciometre a regulátory prúdu a obsahuje 45 % niklu. Táto zliatina nahradila predtým bežne používanú zliatinu nikelín s obsahom 30 % niklu. S mangánom tvorí med' zliatinu manganín. Obsahuje 12 % mangánu a 2 % niklu a používa sa ako odporový materiál do citlivých a presných meracích prístrojov. [8]

Záver

Predložená práca sa zaoberá históriou ťažby a výroby medi vo svete a na území Slovenska. Na začiatku práce som sa snažil uviesť súčasné moderné poznatky o fyzikálnych a chemických vlastnostiach a prostredníctvom nich predstaviť tento prvok. Opisujem kde má meď v periodickej sústave svoje miesto, aké druhy zlúčenín tvorí a kde všade sa meď v prírode vyskytuje. Ďalej som prešiel na históriu medi vo svete a opisujem použitie medi, obchodovanie s meďou a výskyt za hranicami nášho územia. V kapitole venovanej histórii medi na území Slovenska som sa zamerail na dôležité oblasti, v ktorých sa meď ťažila a tiež na ľudí, ktorí zohrali dôležitú úlohu pri spracovávaní a obchodovaní s meďou. V štvrtej kapitole som opísal ako prebiehal proces výroby medi v minulosti a v piatej je uvedený súčasný moderný spôsob výroby medi, zliatiny medi a na aké účely sa meď využíva.

Zoznam použitej literatúry

1. REMY, H. *Anorganická chemie. II. díl.* Praha : SNTL, 1971.
2. ONDREJOVIČ, G. a kol. *Anorganická chémia.* Bratislava : Alfa, 1993. ISBN 80-05-01142-3.
3. GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A. *Chemie prvků. Svazek II.* Praha : Informatorium, 1993. ISBN 80-85427-38-9
4. AUGUSTÍN, M. *Cesty medených a bronzových bohov.* Bratislava : Litera, 1993. ISBN 80-0900456-6-9
5. VLAHOVIČ, J. *Slovenská meď v 16. a 17. storočí.* Bratislava : SAV, 1964.
6. KOHÚTOVÁ, M., VOZÁR, J. *Hospodárske dejiny Slovenska 1526 – 1848.* Bratislava : SAV, 2006. ISBN 80-224-0915-4
7. LINKEŠOVÁ, M., PAVELEKOVÁ, I. *Vybrané kapitoly z chemickej a potravinárskej technológie.* Trnava : PdF TU, 2007. ISBN 978-80-8082-170-8
8. MOCIK, S., MIKULÁŠEK, S., GAVORNÍK, S. *Chemická technológia.* Bratislava : SPN, 1979.
9. HUBBARD E., STEPHESON M., WADDINGTON D. *The Essential Chemical Industry.* York : Chemical Industry Education Centre University of York, 1999. ISBN I-85342-577-X
10. <http://historia.szm.com/vedtech/banictvo/Spniadolina/index.htm> 11.3.2012
11. http://www.minerally.sk/files/hist/201-300/219_ban_v_okol_bb_2.htm 11.3.2012
12. <http://www.greek-thesaurus.gr/Minoan-civilization.html> 27.2.2012
13. <http://www.nom.wz.cz/KOVY/Med1.htm> 10.4.2012
14. <http://www.kovohuty.sk/Sk/historia.html> 16.4.2012
15. <http://starhuttech.blogspot.com/2010/11/hutnicka-vyroba-v-banskobystrickom.html>
16. AGRICOLA, J. *Dvanáct knih o hornictví a hutnictví.* Ostrava : Montanex, 2007. ISBN 80-7225-057-4