

NÁLEZY HISTORICKÝCH MEDENÝCH ZLIATKOV Z OKOLIA ŠPANEJ DOLINY

FINDINGS OF HISTORICAL COPPER ALLOYS FROM THE SURROUNDINGS OF ŠPANIA DOLINA

Andrej SITÁR - Vladimír LAPČÍK - Miroslav RUSKO - Vojtech DIRNER

Abstrakt

Špania Dolina je známa dlhodobou históriou banskej ťažby medených rúd a metalurgických aktivít ako aj početnými archeominerologickými nálezmi. Článok prezentuje výsledky výskumu zloženia 6 medených zliatkov (medených koláčov a medených ingotov) z niekoľkých lokalít z okolia Španej Doliny. Štúdium chemického zloženia skúmaných vzoriek sa realizovalo elektrónovou mikroanalýzou. Najstarší, azda staroveký, medený koláč je značne zlej kvality. V neskoršom období mala medená zliatina rôznu kvalitu. Ingot z thurzovsko-fuggerovskej produkcie sa vyznačuje chemickou čistotou a vynikajúcim spracovaním.

Kľúčové slová: meď, zliatina, kvalita

Abstract

Špania Dolina and its surrounding are well known for long and rich tradition in copper ore mining and metallurgical activities, as well as by numerous archaeominerological findings. In the article investigation results of 6 old archaeometallurgical samples (copper tappings and ingots) from several localities near Špania Dolina are presented. Research of their metall composition was done using electron microprobe. The oldest, maybe Ancient copper alloy sample, is of a low quality. In the latter times had the copper alloys of variable quality. The copper ingot from the Thurzo-Fugger production is very pure and qualitative processed.

Key words: cooper, alloy, quality

Úvod

Podľa súčasných poznatkov, prenikla technológia metalurgie medi na územie Slovenska v bronzovej dobe pravdepodobne z oblasti Kaukazu, niekedy v období staršej bronzovej doby v rokoch 2500 – 1800 pr. Kr. (Točík a Bublová, 1985). Schmiedl (2006) predpokladá, že ju začali uplatňovať ľudia kultúry so šnúrovou keramikou (predchodcovia indoeurópskych národov v Európe). Spektrálne analýzy kovových predmetov pripisovaných tejto kultúre potvrdili, že meď, ktorú pri ich výrobe použili, pochádzala pravdepodobne aj zo stredoslovenskej oblasti.

Stóllner (2005) zaradil slovenské medené ložiská spolu s regiónmi Huelva v južnom Španielsku, Mitterberg vo východných Alpách, Sedmohradsko a Bulharsko medzi veľkoproducentov medi v 3. a 2. tisícročí pr. Kr. Napriek tomuto nespornému významu slovenského mediarstva bezmála neexistujú žiadne presnejšie údaje o charaktere historických medených ingotov. Predkladaná práca by mala prispieť niekoľkými novými údajmi k zaplneniu tejto medzery.

Medené baníctvo v regióne Španej Doliny

Za najstarší medený predmet nájdený na území Slovenska sa považuje zlomok šidla štvorhranného prierezu z kultúrnej jamy v Mlynarciach (Cu 99,1%). O čosi mladší je medený krúžok, ktorý sa našiel spolu s kostrou ženy pri Svodíne s obsahom 99,6% Cu (Schmiedl, 2006). Pôvod týchto neolitických artefaktov možno podľa Schreineru (2007) hľadať v Srbsku (azda v okolí lokality Majdanek). Do tohto obdobia sa datuje začiatok ťažby medenej rudy v Rudnej Glave v Srbsku a Rudniku v Bulharsku. Zachovali sa tu 15 - 20 m hlboké šachtice elipsovitého profilu 30x50 cm, v ktorých sa pomocou jeleních parohov a kamenných nástrojov ťažila malachitová ruda (Majer, 2004).

Archeologické nálezy zo Španej Doliny-Pieskov (1458 Sandberg; Augustín, 2005) indikujú v našich končinách počiatky povrchovej exploatácie medených rúd a ich hutníckeho spracovania do obdobia eneolitu (Novotná a Novotný, 1992; Labuda, 2003; Jeremová, 2003). Od roku 1969 sa v tejto lokalite našlo niekoľko sto kusov kamenných mlatov (obr. 1) a kamenných podložiek (obr. 2) na roztkanie rudy (Točík a Žebrák, 1989; Labuda, 2003). Na kamenných podložkách uložených v Múzeu medi v Španej Doline môžeme vidieť rôzne veľké priehlbinky na oboch stranách podložiek, ktoré svedčia o tom, že sa mohli drviť rôzne veľké kusy rudy na rôzne frakcie. Tieto nálezy situujú začiatok dobývania a hutníckeho spracovania medených rúd do severnej časti sedla medzi Rychtárovou a Pieskami. Pre sedlo hovorí aj najväčšie množstvo hald, ktoré vznikli po vytíkaní rudy a odpad obsahuje ešte rudu s najvyšším obsahom medi. Ostatné odvaly v starohorsko-špaňodolinskom rudnom revíri sú v porovnaní s haldami na sedle chudobnejšie, teda lepšie

spracované, z čoho môžeme usudzovať, že sú mladšie, ako tie zo sedla medzi Rychtárovou a Pieskami. V severnej, haliarskej časti ložiska sa nezachovali žiadne haldy po vytíkaní rudy. Nálezisko medených rúd na Španej Doline (1458 *Grueb*, 1563 *Montanae*, 1535 *Herrengrundt*; Augustín, 2005) sa pokladá za surovinovú základňu doby bronzovej pre celú južnú oblasť stredného a východného Slovenska.

Cu-mineralizácia sa viaže na permské súvrstvie veporika. Na geologickej stavbe rudného poľa sa podieľajú ortoruly s páskovanou textúrou, drobové pieskovce a bridlice permu a mezozoické sekvencie križňanského príkrovu (trias – krieda). Hydrotermálne zrudnenie je žilného a impregnačného charakteru. Hlavnými minerálmi sú siderit, tetraedrit a chalkopyrit. Lokálne sa vyskytujú aj siderit a barit. Mineralizácia vznikla v troch štádiách: 1) kremenno-sideritové, 2) medeno-sulfidické (s chalkopyritom a niektorými ďalšími sulfidmi), 3) baritovo-sulfidické. Pestrá je aj asociácia sekundárnych minerálov (fauserit, herrengundit – devillín, chalkofylit a iné; (Bakos et al., 2004; [Andráš et al., 2012b](#)).

Početné výsledky analýzy vzoriek rúd z revíru Španej Doliny, Richtárovej a Pieskov vykazujú z hľadiska obsahu jednotlivých prímies zhodu s početnými analyzovanými artefaktmi z obdobia eneolitu (~4300-2000 pr. Kr.) pochádzajúcimi z územia Slovenska (Schreiner, 2007). Jedna časť vzoriek poukazuje na Ag-As-Sb rudy z oblasti Slovenského rudohoria, kým druhá časť zase na rudy z oblasti Starých Hôr a Španej Doliny (Novák, 2003). Na základe týchto údajov vyslovil Binder (1962) domnienku, že v Slovenskom rudohorí sa v tomto období (2300 – 1200 pr. Kr.) ťažila rýdza meď z oxidáčného a cementačného pásma (Binder, 1962).

V období eneolitu prešla výroba kovov rôznymi fázami. Na počiatku sa vyrábali početné veľké objekty. Tieto sú odlievané z čistej medi, medi s arzénom, alebo antimónom. V období stredného eneolitu, ktoré je charakterizované bádenskou kultúrou výroba a používanie kovov značne upadli. Následne sa výroba kovov zotavila a objavili sa rozsiahle inovácie. V rannej dobe bronzovej prišiel spolu s cínovým bronzom opätovný rozkvet a masová produkcia kovových predmetov (Schreiner, 2007).

Ťažbu v oblasti Španej Doliny uľahčovala skutočnosť, že medené rudy sa tu dali ťažiť z pripovrchových úrovní ložiska a ich vysoká kvalita (Novák, 2003; [Andráš et al., 2012, 2012a](#)). Aj neolitické artefakty a artefakty z mladšej doby bronzovej s podielom radiogénneho olova vykazujú z hľadiska distribúcie Pb-izotopov veľmi blízke charakteristiky (Schreiner, M. 2007), čo naznačuje, že zdrojom medi bola pravdepodobne meď z okolia Španej Doliny.

Okolo roku 1900 pr. Kr. sa na Slovensku v hrobách ľudí unetickej kultúry objavujú prvé bronzové predmety (šperky, dýky a jednoduché ploché sekerky na ktorých je viditeľná závislosť na tvaroch kamenných nástrojov). Chemická analýza naznačuje, že boli pravdepodobne vyrobené z medených rúd Slovenského Rudohoria (Schmiedl, 2006).

V období okolo roku 1500 pr. Kr. vrcholila na našom území vplyvy prenikajúce k nám z mediteránnej oblasti. O tuzemskej proveniencii bronzových predmetov možno hovoriť na základe odlievacích foriem, ktoré sa bežne nachádzajú pri výskumoch opevnených osád maďarovskej a otomanskej kultúry, spolu s urbanistickým členením, mohutnou fortifikáciou a kamennou architektúrou (Furmánek, 1979).

V strednej, mladšej a neskorej dobe bronzovej (1500 - 700 pred n. l.) sa na území Slovenska vystriedali v rôznych regiónoch viaceré kultúry. Územie bolo už pomerne husto osídlené a to nielen v nížinách, ale aj v horských oblastiach existovali opevnené hradiská vojenského charakteru. Meď vyťažená na našom území sa stávala exportným artiklom, ktorý sa expodoval na sever do dnešného Poľska, na východ do Ukrajiny a po roku 1200 pred n. l. Kr. aj na západ do českých regiónov, ako aj na nemecké teritórium. Výsledky analýz početných medených artefaktov z muzeálnych zbierok týchto krajín pomerne jednoznačne naznačujú túto možnosť.

V okolí Španej Doliny a Banskej Bystrice existovalo baníctvo už pred vznikom uhorského štátu Lokality Ľubietová, Poniky a Staré Hory sa stali strediskami ťažby medených rúd. Najstaršie bane uvádza darovacia listina Bela IV. z roku 1263 richtárovi Ondrejovi za jeho zásluhy pri osídľovaní mesta a budovaní tamojších baní na striebro na zem a les medzi Bystricou (*Byzterchebana*) a Slovenskou Lupčou. Píše: „*od vtoku potoka Čelnice (Celnice) do Hrona na prameň Čelnice a veľkú skalu pri baniach...*“ (najsťôr Jelenská skala nad Špaňou Dolinou, je to prvá písomná zmienka o baniach v oblasti Šachtička, severná strana Gelezúra a sedlo medzi Piesockou a Rychtárovskou dolinou. Je to tzv. gosán, miesto výstupu hlbinných žíl na povrch (Matulay, 1980).

V 14. storočí nadobudla väčší význam ako meď stredoslovenskej proveniencie meď z východného Slovenska, ktorej ťažba sa koncentrovala hlavne v spišskej oblasti. Ťažili sa tu hlavne chalkopyritové, bornitové a tetraedritové rudy. Tunajšia ťažba a export dosiahli v tomto období významné postavenie v Európe a ovládala predovšetkým trhy v oblasti Baltu. Obchod držali v rukách torunskí kupci, ktorí ju cez Krakov, Toruň a Gdansk ďalej exportovali do severnej, severozápadnej, ale aj východnej Európy (Jeremová, 2003), takže v Bruggách považovali túto meď slovenskej proveniencie ešte aj začiatkom 14. storočia za poľskú (*rame di Pollana*; Augustín, 2005). Neskôr sa centrum obchodu s meďou presunulo z Torune do Krakova (Novák, 2003).

Za najstarší doklad z Benátok, ktorý sa týka medi z Novej huty v Banskej Bystrici (*Rame de fosina nuova vel de Solio*) možno považovať dokument z 8. decembra 1368. Potvrdzuje, že viedenský kupec Mikuláš doviezol do Benátok 18 miliárov (8 586 kg) medi pochádzajúcej z banskobystrickej Novej huty (Schmiedl, 2006).

Roku 1392 sa v benátskych dokumentoch prvýkrát objavuje termín (*rame scazatum* ital.), (*cuprum expulsatorium* lat.) Ide o med' s vysokým obsahom striebra, ktoré sa odstraňovalo pomocou olova scedzovaním. V Benátkach sa z medi striebro neodlučovalo. Cieľom rafinácie nebolo získavanie striebra, ale zvyšovanie kvality medi. Tetraeditová med' s obsahom 0,6 až 1,8% striebra bola vo veľkom scedzovaná v Banskej Bystrici. Scedzovanie, ako metodika bolo známe už v antike (Štefánik, 2002).

Roku 1396 dochádza ku kríze v obchode Benátok s Orientom a 12. januára 1398 bolo vydané posledné uznesenie Senátu v Benátkach týkajúce sa uhorskej medi. Od roku 1408 sa pre banskobystrickú med', ktorá sa mohla označovať erbovým znakom mesta zaviedol termín „*sohler kopper*“ (Augustín, 1994). Roku 1410 cisár Žigmund Luxemburský v dôsledku konfliktu s Benátkami zmrazil vývoz medi do tejto oblasti. Zmenila sa aj trasa exportu medi. Dominantným sa stal obchod s juhonemeckými obchodnými centrami. Dôvodom zvýšenej spotreby medi bola zmena bojovej taktiky, kedy sa stále väčší význam kládol na ťažké delostrelectvo.

16. marca 1495 uzatvorili Ján Thurzo a Jakub Fugger II. *Bohatý* zmluvu, ktorá viedla ku vzniku banskobystrického mediarskeho podniku „*Ungarischer Handel*“. Ťažba rudy sa uskutočňovala na Španej Doline, na lokalite Piesky a Richtárová. Šmelcovacie - taviace huty boli na Starých Horách, Harmanci, Balážoch, Liptovskej Revúcej a v Jelenci. Získanú surovú čiernu med' ďalej šplajsovali v poľskej hute v Moštenici a v hutách v Tajove, kde produkovali bohatú med' určenú na odbyt. Bohatá med' bola sciedzaná v nemeckej hute v Moštenici, Hohenkirkene v Durínsku a od roku 1503 aj vo Fuggerau v Korutánsku. Sciedzaním za získalo striebro a čistá med'. Ďalšie spracovanie sa robilo v hámroch v Banskej Bystrici a Hohenkirkene. Do podniku patrili početné faktórie roztrúsené po celej Európe. Do roku 1526 spoločnosť vyrobila zo slovenských medených rúd približne 50 000 ton medi a 68 000 kg striebra. V rokoch 1495 – 1526 sa za 31 rokov len cez Gdansk vyviezlo 17 412 ton slovenskej medi (Augustín, 2005).

6. apríla 1496 udelil panovník Vladislav II. krakovskému občanovi Jánovi Thurzovi z Betlanoviec a jeho synovi Jurajovi privilégium na zriaďovanie scedzovacích hút (*officinae sive conflatoria, separancia argentum a cupro, vulgo Sagerhuthen*) na území mesta Banská Bystrica, alebo kdekoľvek v Uhorsku (Matulay, 1980). Súčasne získala spoločnosť privilégium na slobodný vývoz a obchod so všetkou vyrobenou med'ou a striebrom (Augustín, 2005).

Dokonalejšia banská technika umožnila začať dobývať rudy aj z hlbších obzorov a vyspelejšia hutnícka technológia prispela k tomu, že sa začali spracúvať aj chudobnejšie rudy. Čistá med' sa v našich pomeroch vyrábala len z najkvalitnejšej rudy.

Roku 1546 Fuggerovská spoločnosť zanikla. 1. februára 1548 uzavrel panovník zmluvu o prenájme banskobystrického mediarskeho podniku s Matejom Manlichom, Jánom Paumgartnerom a Antonom Hangom z Ausburgu. 4. februára 1548 uzavreli Fuggerovci s Matejom Manlichom dohodu o rozdelení trhových oblastí v obchode s med'ou (Alberty, 2001).

Po smrti Mateja Manlicha roku 1559 sa stala hlavným vývozcom slovenskej medi firma augsburského finančníka Linka (Augustín, 2005). Ťažbu z väčších hĺbok komplikovali ťažkosti spojené s problémom odvodňovacích prác. Na rozdiel od stredoslovenského baníctva, ktoré krízu rýchlo prekonalo, východoslovenské bane zápasili celé 16. a 17. storočie s technologickými problémami a ťažba upadala (Novák, 2003).

Od 17. storočia sa začal úpadok ťažby. V prvej polovici 18. storočia predstavovala ročná ťažba sotva 216 ton, v posledných desaťročiach storočia už dokonca len asi 70 ton. Naopak, k najväčšiemu rozkvetu ťažby v oblasti Smolníka došlo práve v 18. storočí. Veľkú časť medi predstavovala cementačná med'. Začiatkom 19. storočia sa cementáciou získavalo okolo 100 ton kvalitnej medi ročne (Novák, 2003).

V šesťdesiatych rokoch 20. storočia bol v Gdansku objavený vrak obchodnej lode s nákladom ingotov medi označených značkami banskobystrického mediarskeho podniku. Vrak je vystavený v Centrálnom múzeu morskem v Gdansku. Aj v Stargarde 60 km od Gdanska sa našla platňa medi s firemnými značkami Thurzovsko-Fuggerovskej spoločnosti. Roku 1976 sa v Hamburgu našiel vrak lode zo 16. - 17. storočia. Vo vraku sa našlo 2,2 tony medených ingotov označených znakom Banskej Bystrice. DBBM *Bochum* zakúpilo 12 prútov a 10 platní (Augustín, 1994).

Neďaleko Hamburgu sa roku 1981 podarilo z rieky Labe vyzdvihnúť z hĺbok 11–13 m pozostatky vraku lode pochádzajúci z poslednej štvrtiny 15. storočia. Okrem kanónov a ďalších artefaktov sa tu našli aj odliatky surovej medi vo forme ingotov 28 – 32 cm dlhých, 12,5 cm širokých a 3,4 – 4,5 cm vysokých. Hmotnosť jednotlivých ingotov bola 10 – 12 kg. Medené ingoty z Hamburgu boli označené dvojicou značiek. Jedna je značkou výrobného podniku (zväčša banskobystrického) a druhá zodpovedá faktorii, teda skladu, z ktorého bola med' vyexpedovaná (Augustín, 2005). Okrem toho sa našiel aj pomerne značný počet koláčov čistej medi o hmotnosti 5 – 8 kg a s priemerom 35 – 55 cm.

V apríli 2008 sa v pobrežnom pásme pri ústí rieky Oranje v Namíbii v ťažobnej oblasti U-60 našiel vrak portugalskej lode „*Bom Jesus*“. Loď viezla medzi inými komoditami do Indie 22 ton medených ingotov označených značkou v tvare trojzubca, patriacej Antonovi Fuggerovi z Ausburgu. Boli to ingoty, za ktoré sa v prvej polovici 16. storočia v juhovýchodnej Ázii nakupovalo korenie.

Ďalšie ingoty sa našli v roku 1973 a v roku 2003 v Mednom Hámri v Banskej Bystrici (Andráš a Krnáč, 2011).

Materiál a metodika

Študované medené zliatky, ingoty a koláče môžeme rozdeliť na pravdepodobne staršie, vyrábané z ľahko zhutnovateľnej medenej rudy (prevažne malachitu). Keďže možno predpokladať, že v tomto prípade ide o prvovýrobky (s pravdepodobnosťou hraničiacou s istotou nejde o recyklovanú meď, ani o meď vyrobenú z dovezených rúd zmesného pôvodu) u týchto vzoriek je za pomoci stanovenia charakteristických prímies možno určiť aj pôvod rúd, z ktorých boli vyrobené. Vo všeobecnosti ide o zliatky, drobné medené koláče, ktoré sú asi pozostatkom primitívneho hutníckeho spracovania miestnych rúd. Do tejto skupiny priradujeme vzorky:

Vzorka CU-1 je najmenšou spomedzi vzoriek. Spomedzi prezentovaného vzorkového materiálu ide asi o najstarší, azda dokonca staroveký artefakt, pochádzajúci zo Španej Doliny (obr. 1). Nález medeného zliatku (obr. 2) z roku 2009 pochádza z haldového materiálu v lokalite Piesky. Hmotnosť je 104 g, dĺžka 70 mm, šírka 40 mm a hrúbka 15 mm.



Obr. 1: Mapa nálezov medených ingotov a koláčov z okolia Španej Doliny



Obr. 2: Vzorka CU-1, medený koláč z lokality Špania Dolina – Piesky

Obr. 3: Vzorka CU-2, medený koláč z lokality Špania Dolina – Piesky (múzeum Klopačka, Špania Dolina)

Vzorka CU-2 bola nájdená na Španej Doline (obr. 1). Ide o ingot červenej medi (obr. 3) o hmotnosti 1 248 g, hrúbke 40 mm a s priemerom 140 mm.

Vzorka CU-3; nález „medeného koláča“ (obr. 4) z roku 2009 pochádza z blízkosti starej cesty Špania Dolina – Jakub z lokality Arcihübel (obr. 1). Hmotnosť je 3 700 g, priemer 215 mm, hrúbka 50 mm.



Obr. 4: Vzorka CU-3, medený koláč z lokality Špania Dolina – Jakub, Arcihübel

Obr. 5: Vzorka CU-4, ingot čiernej medi Špania Dolina – halda šachty Ferdinand

Vzorka CU-4 predstavuje ingot (obr. 5), nájdený na Španej Doline na halde šachty Ferdinand (obr. 1). Ingot mal pôvodne kruhový tvar, jeho fragment o hmotnosti 1100 g má tvar trojuholníka so stranami 120 mm a s hrúbkou 70 mm.

Vzorka CU-5 je asi tretinovým fragmentom z pôvodného ingotu čiernej medi (obr. 6). Jej hmotnosť je 10 300 g, hrúbka 75 mm a priemer 280 mm. Našla sa roku 2010 na starej ceste spájajúcej Tajov-Tešín s lokalitou Svrčinovnik (obr. 1). Reprezentuje produkt z čias pôsobenia Thurzovsko-Fuggerovského podniku Ungarischer Handel, tj. z obdobia rokov 1496 – 1546.



Obr. 6: CU-5, Ingot čiernej medi z lokality Svrčinovnik (cesta Tajov – Tešín)

Obr. 7: Vzorka CU-6, ingot červenej medi s oxidačným povlakom z lokality Svrčinovnik (cesta Tajov – Tešín)

Vzorka CU-6 bola nájdená na tej istej lokalite ako vzorka CU-5. Tvoria ju polovica ingotu červenej medi so zeleným oxidačným povlakom (obr. 7). Jej hmotnosť je 10 800 g, hrúbka 55 mm a priemer 280 mm.

Vzorka CU-7 má pravidelný tvar kvádra s rozmermi 335 x 110 x 38 mm (obr. 8). Ingot sa našiel roku 2003 v priestoroch Medeného Háma v Banskej Bystrici (obr. 1). Ide o ingot medi z produkcie Thurzovsko-Fuggerovskej spoločnosti. Na averze je označený trojzubcom a na reverze s vyrytou faktoriálnou značkou a puncom.



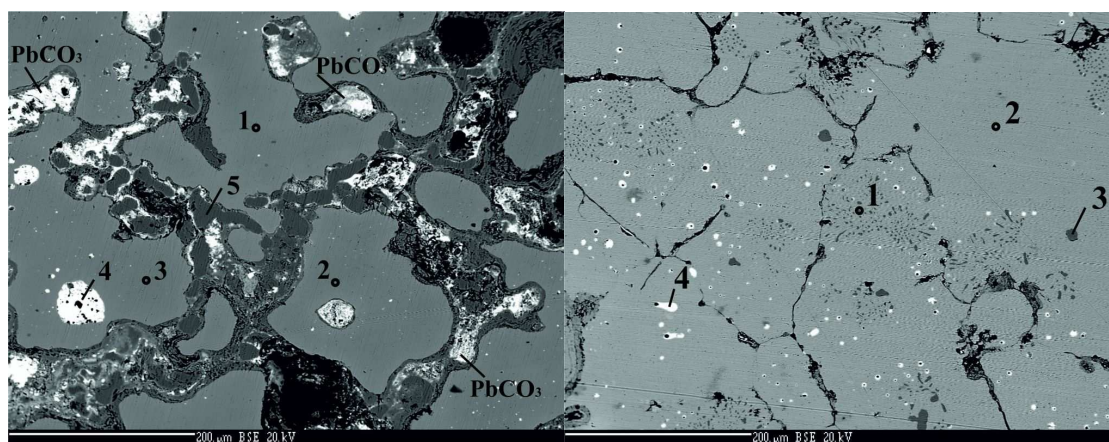
Obr. 8: Vzorka CU-7 z produkcie Thurzovsko-Fuggerovskej spoločnosti

Súbor vzoriek je kvôli porovnaniu doplnený „medeným koláčom“ z Vyšného Medzeva z lokality Wachthübel - **vzorka CU-8**. Nález pochádza z roku 2010. Jeho hmotnosť je 384 g, hrúbka 40 mm, dĺžka 85 mm a šírka 70 mm. Lokality nálezov vzoriek medených ingotov (koláčov) boli vynesené do mapy, fotograficky zdokumentované, zvážené a ich rozmery premerané. Časti vzoriek boli zaliate do epoxidu a pripravili sa z nich leštené nábrusy. Tieto sa ďalej študovali elektrónovým mikroanalýzátorom Cameca SX 100 Electron Probe Microanalyser na Štátnom geologickom ústave Dionýza Štúra v Bratislave.

Výsledky

Pravdepodobne najstaršia vzorka CU-1 (azda ešte z doby bronzovej) je tvorená dvomi hlavnými fázami: matrix a PbCO_3 fázou (obr. 9), ktorá ju „prerastá“ vo forme červovitých uzlovitých útvarov, vytvárajúcich akúsi viac-menej priestorove rovnomernú sieť a predstavujúcu asi tretinu kovovej zliatiny.

Matrix reprezentujú analýzy 1-3, kým analýzy 4 a 5 (tab. 1) reprezentujú fázy uzlovitých útvarov (obr. 9). Matrix je tvorená 92,99 – 94,68 % Cu s prímесou Sb (4,22 – 5,58 %) a s nepatrnými prímесami As (1,02 – 1,24 %), Zn (0,03 – 0,12 %), Ag (0,02 – 0,10 %), Pb (0,02-0,03 %) a Fe (0 – 0,02 %).



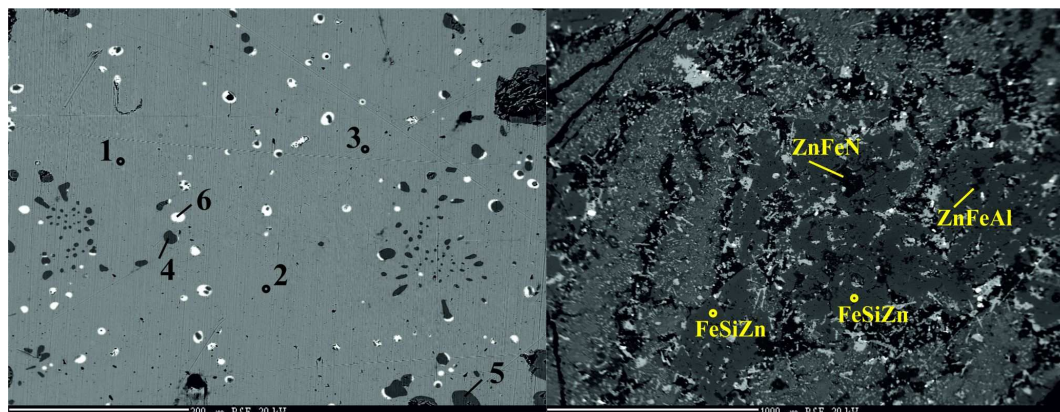
Obr. 9 Vzorka CU-1 (analýzy vyznačených bodov 1 a 5 sú uvedené v tab. 1)

Obr. 10 Vzorka CU-2: med' s inklúziami, tvorenými zliatinou Sb-As-Cu-Pb-S (biele)

Analýza 4 (tab. 1) poukazuje na uzavreninu Pb (98,29 %) s prímесou Cu (0,83 %) a Sb (0,32 %). Zaujímavá je aj súčasť fázy, ktorá prerastá matrix (analýza 5), tvorená sírnou zlúčeninou medi (79,16 % Cu a 20,26 % S) s prímесou Pb (0,21 %).

Medený koláč - vzorka CU-2 (obr. 3, 10), ktorý reprezentuje s najväčšou pravdepodobnosťou tiež zliatok medi z doby bronzovej, je tvorený medou pomerne vysokej čistoty (analýzy 1-3: 84,90 – 99,44 % Cu), pričom analýza 1 reprezentuje tú časť matrix, v ktorej pozorujeme vznik odmiešanií (pravdepodobne v dôsledku rozpadu zliatiny; obr. 10), prípadne vlastnú odmiešatinu (Cu-oxid; analýza 3). Ostatné prímеси (Fe, Zn, Ag, Au, Pb, Sn a S) sú s výnimkou As (0,07 – 0,37 %) a Sb (0,01 – 0,21), ktoré pochádzajú pravdepodobne z tetraedritu, zanedbateľné (tab. 1). Drobné inklúzie v inak homogénnom kove (analýza 4, obr. 10) sú tvorené viacprvkovou

oxidickou zliatinou zloženia Sb-As-Cu-Pb-S s prevahou Sb (69,16 %) a As (10,86 %). Meď tvorí v zliatine len 6,72 %. Obsah Pb (0,69 %) a S (0,16 %) je len v stopových hodnotách.



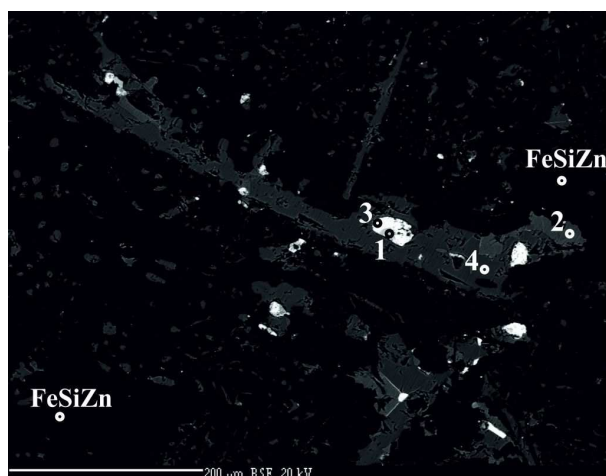
Obr. 11 Vzorka CU-3: meď (analýzy 1-3) s odmiešatinami s nižším obsahom As, Sb a Ag kovu (šedé, analýzy 4 a 5) a s inklúziami tvorenými Sb zliatinou (analýza 6)

Obr. 12 Vzorka CU-4: mnohokomponentné zloženie medeného ingotu

Vzorka CU-3 (obr. 4, 11) pochádzajúca asi tiež z doby bronzovej (ako prvé dve vzorky, pravdepodobne je však o čosi mladšia). Je tvorená zliatinou so zložením 85,25 – 99,49 % Cu, 0,02-0,28 % Sb a s nepatrnou prímiesou As (0,05 – 0,11 %), Ag (0,01 – 0,21 %) a Zn (0,04 – 0,23 %). Matrix tejto vzorky neobsahuje Pb, Sn a S. Stopové obsahy Au (0,04 %) a Fe (0,02 %) boli zistené len v jednej analýze (tab. 1, analýzy 1-3). V matrix boli zistené odmiešatininy oxidov s nižším obsahom As, Sb a Ag (analýzy 4 a 5, obr. 11). Inklúzie (tab. 1, analýza 6) sú tvorené zliatinou Sb-As-Cu-Pb-Sn s prímiesami Ag (0,03 %) a S (0,08 %) v pomere 73,34 : 7,40 : 6,81 : 0,19 : 0,11 %.

Vzorka CU-3 (obr. 7, 11) pochádzajúca asi tiež z doby bronzovej (ako prvé dve vzorky, pravdepodobne je však o čosi mladšia). Je tvorená zliatinou so zložením 85,25 – 99,49 % Cu, 0,02-0,28 % Sb a s nepatrnou prímiesou As (0,05 – 0,11 %), Ag (0,01 – 0,21 %) a Zn (0,04 – 0,23 %). Matrix tejto vzorky neobsahuje Pb, Sn a S. Stopové obsahy Au (0,04 %) a Fe (0,02 %) boli zistené len v jednej analýze (tab. 1, analýzy 1-3). V matrix boli zistené odmiešatininy kovu s nižším obsahom As, Sb a Ag (analýzy 4 a 5, obr. 11). Inklúzie (tab. 1, analýza 6) sú tvorené zliatinou Sb-As-Cu-Pb-Sn s prímiesami Ag (0,03 %) a S (0,08 %) v pomere 73,34 : 7,40 : 6,81 : 0,19 : 0,11 %.

Vzorka CU-4 sa vyznačuje značným stupňom nehomogenity (obr. 12, 13) s vysokým obsahom Fe-Zn, Fe-Zn-Si a Fe-Zn-Al fázy, pričom významne prevažuje Fe-Zn-Si fáza. Cu- zložka zliatiny predstavuje len malú časť vzorky. Analýza 1 udáva nasledovné zloženie zliatiny: Cu 59,99 %, Sn 36,32 %, Sb 1,63 %, Zn 1 %, Fe 0,76 %, As 0,17 %, Pb 0,11 % a S 0,02 %. Vzhľadom k vysokému obsahu Cu a Sn ide o cínový bronz, hoci v dnešnej dobe sa v technickej praxi považuje za cínový bronz zliatina medi a cínu, v ktorej je súčet Cu + Sn minimálne 99,3 % (teda ak obsahuje maximálne 0,7 % nečistôt).



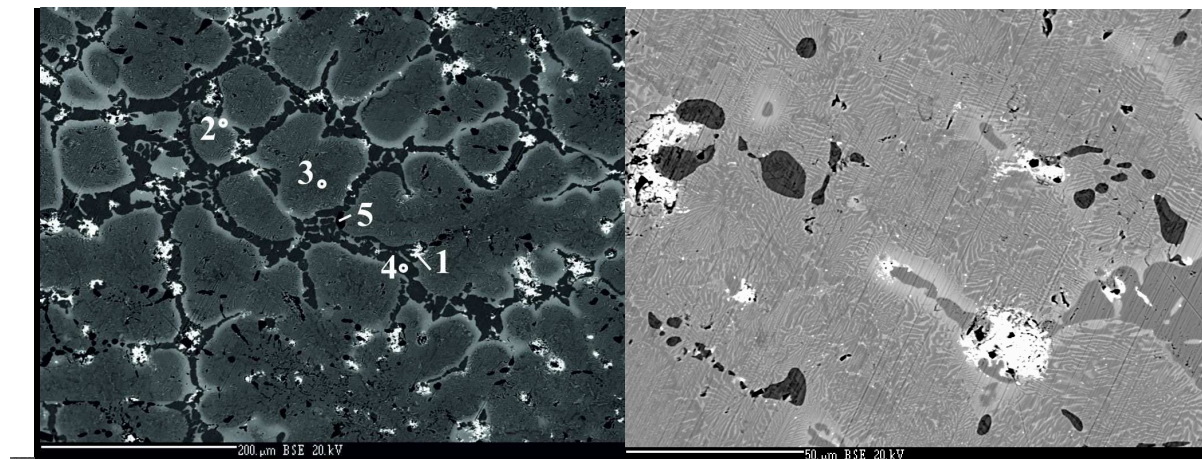
Obr. 13 Vzorka CU-4: analyzované fázy (bodové analýzy 1 – 4 sú uvedené v tab. 1)

Analýza 1 a 2 (tab. 1; obr. 13) reprezentuje zliatinu s obsahom 64,24 % Cu, 10,38 % Fe a 24,61 % S (analýza 2) alebo 59,99 % Cu a 36,32 % Sn (bronz; analýza 1). Okrem týchto zložiek obsahuje táto zliatina drobné prímеси Zn (0,58-1 %), As ((0,06-0,17 %), Pb (0,09-0,11 %) ± Ag (0-0,03 %) a Sb (0-1,63 %). Fáza, ktorú reprezentuje analýza 4 (obr. 13), je zliatinou Fe-Zn-S (obsahuje 10,39 % Fe, 55,33 % Zn, 33,86 % S a 0,31 % Cu).

Vzorka CU-5 má zvláštnu mirmekitovú štruktúru (obr. 14, 15). Jednotlivé fázy boli analyzované. Najvyšší obsah Cu (89,50 %) sa zistil v tmavej fáze (tab. 1, obr. 14; analýza 4). Podstatnejšie prímеси v nej tvoria len As (5,12 %), Sb (2,51 %) a Ni (0,01 – 2,13 %). Obsah Fe je sotva 0,29 %, Zn 0,06 %, Ag 0,03 % a S 2,13 %. Zaujímavý je aj obsah Sn (0,31 – 0,77 %).

Meďou bohaté sú aj drobné tmavé inklúzie v zliatine (obr. 14, analýza 5). Obsahujú 72,39 % Cu a 21,79 % S. Podstatnejšiu prímесь tu tvorí len Fe (5,50 %). Ostatné prvky sú prítomné v desatinách percent (As, Pb a Ni), prípadne v stotinách percent (Zn a Sb).

Podstatne menej Cu (27,08 – 28,17 %) obsahujú mirmekitické fázy (analýzy 2 a 3, obr. 14), ktoré tvoria matrix. Svetlejšie lemy pozostávajú zo zliatiny s As (17,16 %), Sb (23,12 %) a Ni (28,00 %) a tmavšie (centrálna časť mirmekitických fáz) tvoria zliatinu medi s Fe (10,44 %), As (36,96 %), Ni (19,19 %) a Sb (6,11 %). Zn, Ag, Pb, Sn a S sú prítomné len v stopových množstvách (tab. 1). Okrem toho obsahuje zliatina aj drobné inklúzie Pb (analýza 1).



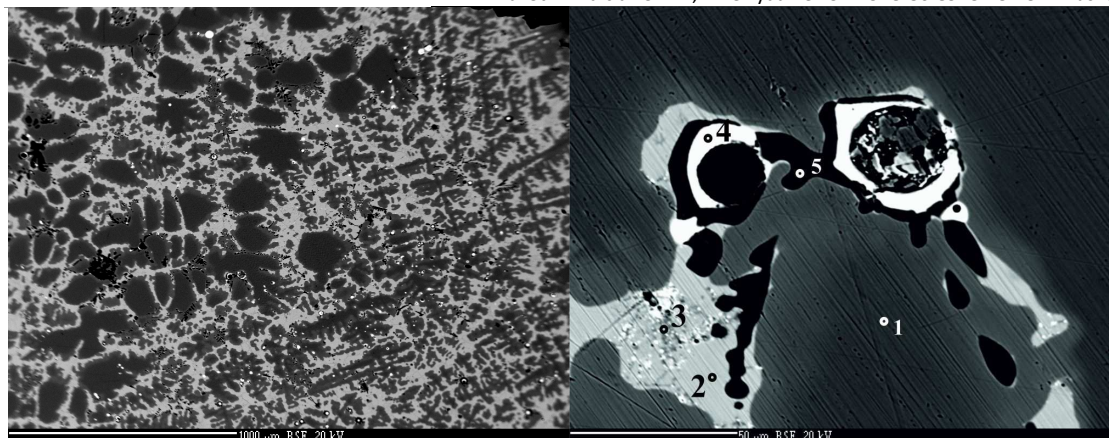
Obr. 14 Vzorka CU-5: mirmekitová štruktúra Cu-zliatiny (bodové analýzy 1 – 5 sú uvedené v tab. 1)

Obr. 15 Vzorka CU-5: mirmekitová štruktúra Cu-zliatiny

Vzorka CU-6 je tvorená matrix s dendritickou štruktúrou, pozostávajúcou z dvoch hlavných fáz, v ktorej sú len ojedinelé inklúzie (odmiešaniны) iných fáz (obr. 16). Analýza 1 (obr. 17, tab. 1), ktorá reprezentuje dendritickú časť matrix ukazuje vysoký obsah Cu (96,91 %), ktorý je doprevádzaný len nepatrnými prímесami Zn (0,06 %), As (0,92 %), Ag (0,04 %) a Sb (1,81 %). Základná časť matrix (analýza 3) je tvorená skoro výlučne meďou (obsah Cu je až 96,91 %) a jedinou prímесou, ktorej obsah presahuje 1 % je Sb.

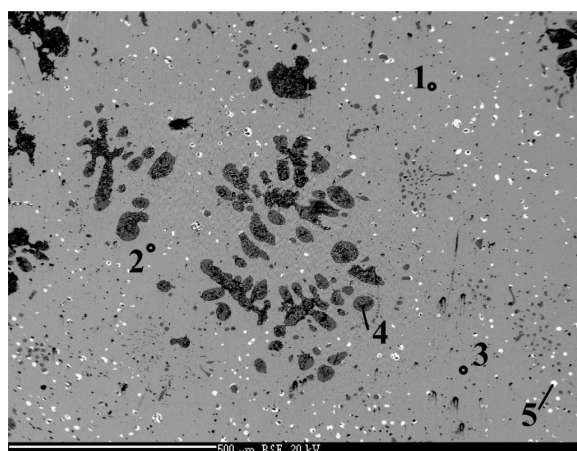
Ďalšie fázy sú tvorené buď Cu-Sb zliatinou (analýza 3), alebo Pb-Sb-Cu-S zliatinou (analýza 4), prípadne Cu-S zliatinou (analýza 5), ktoré vystupujú vo forme inklúzií.

Matrix vzorky CU-7 (obr. 19, analýzy 1-3, tab. 1) je tvorená meďou vysokej čistoty (99,58 – 99,86 % Cu). Prímеси Pb, Ag, Au, As, Sb (a Fe) je zanedbateľná (v stotinách %). V matrix možno pozorovať málopočetné odmiešaniны oxidu s nižším obsahom medi (88,88 % Cu) a s malou prímесou síry (0,08 % S). Okrem toho sa v ingote zistil výskyt drobných inklúzií Pb-Cu (Zn-S) zliatiny (analýza 5).



Obr. 16 Vzorka CU-6, medený ingot z lokality Svrčinovnik

Obr. 17 Vzorka CU-6, medený ingot z lokality Svrčinovnik (bodové analýzy 1 – 5 sú uvedené v tab. 1)



Obr. 18 Vzorka CU-7, medený ingot pochádzajúci z produkcie Thurzovsko-Fuggerovskej spoločnosti (bodové analýzy 1 – 5 sú uvedené v tab. 1)

Tab. 1 Elektronové mikroanalýzy medených ingotov a medených koláčov z lokalít španodolinského regiónu (CU-1 až CU-7)

Vzorka	Analýza	Fe	Cu	Zn	As	Ag	Sb	Au	Pb	Sn	Ni	S	Σ
		%											
CU-1	1	0	93,24	0,09	1,13	0,10	5,43	0,01	0,02	0		0	100,02
	2	0,02	92,99	0,12	1,24	0,08	5,58	0	0,02	0		0	99,95
	3	0,02	94,68	0,03	1,02	0,02	4,22	0	0,03	0		0	100,02
	4	0,03	0,83	0	0,02	0,50	0,32	0	98,29	0		0	99,99
	5	0,02	79,16	0,05	0	0,07	0,03	0	0,21	0		20,26	100,00
CU-2	1	0	99,44	0,09	0,22	0	0,21	0,01	0	0		0	99,97
	2	0	99,36	0,03	0,37	0,03	0,18	0	0	0		0	99,97
	3	0	84,90	0,07	0,07	0	0,01	0,04	0	0		0	85,09
	4	0	6,72	0	10,86	0	69,16	0	0,69	0,10		0,16	87,69
CU-3	1	0	99,49	0,05	0,09	0,21	0,22	0	0	0		0	99,96
	2	0	99,57	0,04	0,08	0,09	0,17	0,04	0	0		0	99,99
	3	0,02	99,27	0,23	0,11	0,14	0,28	0	0	0		0	99,95
	4	0	85,25	0,04	0,05	0,01	0	0	0	0		0	85,35
	5	0	85,28	0,04	0,06	0	0,02	0	0	0		0	85,40
	6	0	6,81	0	7,40	0,03	72,34	0	0,19	0,11		0,08	86,95
CU-4	1	0,76	59,99	1,00	0,17	0	1,63	0	0,11	36,32		0,02	100,00
	2	10,38	64,24	0,58	0,06	0,03	0	0	0,09	0		24,61	100,01
	3	0,99	0,96	2,93	0,38	0	0,26	0	94,47	0		0	99,99
	4	10,39	0,31	55,33	0	0	0	0,01	0,05	0		33,86	99,97
CU-5	1	0,07	2,31	0	0,21	0	0,03		97,11	0	0	0,25	99,98
	2	0,41	28,17	0	17,16	0,01	23,12		0,25	0,77	0,03	28,00	100,02
	3	10,44	27,08	0,02	36,96	0,02	6,11		0,05	0,10	0,04	19,19	100,01
	4	0,29	89,50	0,06	5,12	0,03	2,51		0	0,31	0,01	2,13	99,97
	5	4,50	72,39	0,07	0,16	0	0,06		0,14	0	21,79	0,87	99,98

Tab. 1 (pokračovanie) Elektronové mikroanalýzy medených ingotov a medených koláčov z lokalít špaňodolinského regiónu (CU-1 až CU-7)

Vzorka	Analýza	Fe	Cu	Zn	As	Ag	Sb	Au	Pb	Sn	S	Ni	Σ
		%											
CU-6	1	0	96,91	0,06	0,92	0,04	1,81	0	0	0	0		99,75
	2	0	64,11	0,05	2,54	0,30	32,48	0	0,48	0,04	0,01		100,01
	3	0	90,84	0,06	2,01	0,02	7,08	0	0,01	0	0		100,02
	4	0,27	5,84	0,50	2,29	0	44,46	0	46,14	0,37	0,013		100,00
	5	0	78,89	0,05	0,03	0	0,15	0,03	0,76	0	20,07		99,98
CU-7	1	0,01	99,75	0,05	0,08	0,07	0,01	0,02	0,00	0	0,00		99,99
	2	0	99,86	0,08	0	0,01	0,02	0	0,03	0	0,01		100,01
	3	0	99,58	0,08	0	0,09	0	0,05	0,19	0	0		99,99
	4	0	88,88	0,05	0	0	0	0	0	0	0,08		88,01
	5	0,66	12,81	0,54	0,74	0	0,62	0	81,10	0,53	2,97		99,98

Diskusia

Najstaršie vzorky CU-1, CU-2 a CU-3 predstavujú malé „medené koláče.“ Neskoršie vzorky už tvoria väčšie alebo menšie ingoty (Andráš a Krnáč, 2011).

Analýzy 1-3 ukazujú, že matrix vzorky CU-1 obsahuje okrem medi aj 4,22 – 5,58 % Sb a nepatrné prímеси As (1,02 – 1,24 %; tab. 1). Obidva tieto prvky bývajú obvyklou prímесou technickej medi a môžu mať na med' používanú pre elektrotechnické účely priaznivý vplyv, pričom obsah As sa niekedy aj cielene umelo zvyšuje (až do cca 0,5 % As sa mechanické vlastnosti medi za studena a hlavne za tepla zlepšujú a aj kujnosť As obsahujúcej medi za studena je veľmi dobrá; Píšek et al., 1957). Matrix obsahuje aj nepatrnú prímес Ag (0,02 – 0,10 %). Striebro vo všeobecnosti zlepšuje mechanické vlastnosti medi, predovšetkým bod tečenia za tepla, avšak znižuje elektrickú vodivosť.

Z analýz (tab. 1) vyplýva, že matrix obsahuje aj Pb (0,02-0,03 %) a Fe (0 – 0,02 %). Za maximálne, ešte neškodné množstvo sa považuje obsah Pb 0,1 %. Železo je prítomné len v medi v malom neškodnom množstve (0,02 % Fe) ako dôsledok hutníckeho spracovania výroby (Fe až do 0,2 % nemá vplyv na mechanické vlastnosti, klesá len elektrická vodivosť medi; Píšek et al., 1957; Moravčík et al., 2010).

Sírna zlúčenina medi (analýza 5; tab. 1) s obsahom Cu 79,16 %, S 20,26 % a s prímесou Pb 0,21 % by v dnešnej dobe nebola použiteľná, pretože dnes sa pripúšťa maximálny obsah síry do 0,05 %. Výskyt As, Sb, Ag a Pb v medenom koláči indikujú, že zdrojom tohto kovu mohli byť špaňodolinské tetraeditové a chalkopyritové rudy. Celkove teda možno konštatovať, že zliatina má pomerne zlé kvalitatívne ukazovatele.

Analýzy 1 a 2 vzorky CU-2 (tab. 1) ukazujú, že ide o veľmi čistú med' (až 99,44 %) i zo súčasného hľadiska, pretože sa blíži dnešnej najčistejšej elektrolytickej medi s čistotou 99,92 až 99,94 %. Vzhľadom na nepatrné percentuálne zastúpenie Sb-As-Cu inklúzií s prímесami Sn (0,10 %) a S (0,16 %) v homogénnej matrix, je možné ich vplyv na vcelku vysokú kvalitu kovu zanedbať.

Vzorka medeného koláča CU-3 je tvorená veľmi čistou med'ou (až 99,57 % Cu; tab. 1). Blíži sa dnešnej najčistejšej elektrolytickej medi s čistotou 99,92 až 99,94 %.

Vzorka medi CU-4 má spomedzi všetkých vzoriek najhoršiu kvalitu. Je nehomogénna (obr. 13, 14) a obsahuje len veľmi malé percento medi (0,31 – 64,24 %). Matrix je tvorená hlavne Fe-Zn-Si fázou (obr. 13). V zliatine sa nachádza niekoľko inklúzií bronzu (analýza 1; tab. 1, obr. 14), pričom obsah Cu a Sn je 96,31 %. Obsah nečistôt (prímесí) predstavuje 3,69 %. Technické bronzы dnes obsahujú vždy určité množstvo iných prvkov, ktoré sa do nich dostávajú ako nečistoty počas výroby alebo zámerne ako prísady. Už malé množstvo Zn (v skúmanej vzorke bol zistený obsah Zn až okolo 1 %) zhoršuje klzné vlastnosti bronzu. Železo sa stáva škodlivinou, ak jeho obsah stúpne nad 0,25 %, pričom v študovanej historickej zliatine CU-4 je obsah Fe 0,76 %.

Analýza 2 vo vzorke CU-4 vykazuje 64,24 % Cu, 10,38 % Fe a 24,61 % S. Vzhľadom k nulovému obsahu Sn a nepatrnému množstvu Zn (0,58 %) nejde ani o bronz, ani o mosadz. Ide o medený zliatok s vysokým obsahom Fe a S. V dnešnej dobe by takáto med' nebola použiteľná. Nepatrné obsahy ďalších prímесí (As 0,06 %, Ag 0,03 % a Pb 0,09 %) už nezohrávajú v tomto prípade podstatnejšiu úlohu. Analýza 3 reprezentuje zliatinu Fe-Zn-S (obsahuje 10,39 % Fe, 55,33 % Zn a 33,86 % S). Obsah Cu v tejto zliatine je 0,31 % Cu, obsah Pb 0,05 % a Au 0,01 %. Ide vlastne o zinok s vysokým obsahom Fe a S.

Matrix vzorky CU-5 je určená analýzou 3 (tab. 1): obsahuje len 27,08 % Cu, zato až 36,96 % As, 10,44 % Fe, 6,11 % Sb, 19,19 % S, 0,05 % Pb, 0,10 % Sn, ako aj zanedbateľné prímеси Ni (0,04 %), Zn (0,02 %) a Ag (0,02 %).

Analýza 4 vo vzorke CU-5 ukazuje najvyšší obsah medi vo vzorke 89,50 % Cu (As 5,12 %, Sb 2,51 % a S 2,13 %). Obsahy Fe 0,29 %, Zn 0,06 %, Ag 0,03 %, Ni 0,01 % a Sn 0,31 % sú nízke. Je potrebné poznamenať, že pokiaľ dnes

nejde o med' používanú na elektrotechnické účely, môžu mať na jej vlastnosti prísady Sb a As priaznivý vplyv. Obidva tieto prvky sprevádzajú v súčasnosti produkovanú med' v malom množstve. Obsah arzénu býva niekedy umelo zvyšovaný. Až do obsahu asi 0,5 % As sa mechanické vlastnosti medi za studena a predovšetkým za tepla zlepšujú. Podobne kujnosť takejto medi za studena je veľmi dobrá. Naopak, v mosadzi sú As i Sb škodlivou prísadou. Z uvedeného vyplýva, že pri obsahu As 5,12 % a Sb 2,51 % by bola v dnešnej dobe takáto zliatina medi v technickej praxi nevyužiteľná. Na kvalitu zliatiny negatívne vplyva aj pomerne vysoký obsah S (2,13 %); v súčasnosti sa pripúšťa obsah S do 0,05 % (Píšek et al., 1957; Craddock, 1995). Nízky obsah Sn (0,31 %) neumožňuje označiť zliatinu za bronz (moderné bronzы obsahujú minimálne 0,8 až 2,0 % Sn (spravidla nad 2,5 %), pričom suma nečistôt nesmie podľa Píška et al. (1957) presiahnuť 0,7 %. Ingot medi sa nevyrába najlepší kvalitou predovšetkým kvôli nízkemu obsahu Cu a zvýšenému obsahu Fe (0,29 %). Prímes Sn napovedá, že ingot nemohol byť vyrobený výlučne z miestnych zdrojov, tj. z okolia Španej Doliny, resp. Banskej Bystrice. Prímes Ni, ktorá bola doložená vo všetkých analyzovaných fázach, by mohla byť vysvetlená pridaním rúd z oblasti Ľubietovej, kde sa na lokalite Kolba vyskytuje aj Ni/Co mineralizácia.

Vzorka CU-6 má homogénnu, hoci dendritickú štruktúru. Matrix reprezentujú analýzy 1 až 3 (tab. 1). Analýza 1 vo vzorke CU-6 uvádza vysoký obsah medi (96,91 %), ktorý je doprevádzaný len nepatrnými prímiesami Zn (0,06 %), As (0,92 %), Ag (0,04 %) a Sb (1,81 %). Nízky obsah zinku samozrejme neumožňuje vzorku definovať ako mosadz. Analýzy 2 a 3 (tab. 1) charakterizujú druhú a tretiu najdôležitejšiu fázu v matrix, ktorá tvorí asi tretinu zliatku. Analýza 2 (obr. 18) dokumentuje zložku kovu s pomerne nízkym obsahom Cu (64,11 %) a so značnou prímiesou Sb (32,48 %) a As (2,54 %). Obsah ostatných prímies (Zn, Ag, Sn a S) je zanedbateľný a neovplyvňuje kvalitu zliatiny. Negatívne môže na jej kvalitu vplývať len zvýšený obsah Pb (0,48 %). Analýza 3 (obr. 18) reprezentuje odmiešaninu medi vysokej čistoty (Cu 94,68 %) s prímiesami Sb (4,22 %), As (1,02 %) a Fe, Zn, Ag a Pb v stotínach percent.

Kvalita stredoslovenskej surovej medi sa v priebehu 14. storočia zlepšovala až sa vyrovnala rafinovanej medi benátskej (Štefánik, 2001). Analýzy 1 až 3, ktoré charakterizujú zloženie ingotu medi CU-7 z thurzovsko-fuggerovskej produkcie dokumentujú, že ide o veľmi čistú med' (až 99,86 %) i z hľadiska súčasnosti, pretože sa blíži dnes najčistejšej elektrolytickej medi s čistotou 99,92 až 99,94 %. Ostatné prímiesi sú zanedbateľné.

Záver

Najstaršia (pravdepodobne staroveká) vzorka medi CU-1 sa vyznačuje pomerne nízkou čistotou. Prímiesi As, Sb a Ag síce možno považovať za priaznivé, avšak vysoký obsah Pb znižuje jej kvalitu. Naopak, stredoveké vzorky „medených koláčov“ CU-2 a CU-3 sú príkladom výbornej kvality kovu. V medenom ingote CU-4 sa potvrdil výskyt prímies Sn i Zn, avšak v príliš malom množstve, než aby ho bolo možné označiť za bronz alebo mosadz. Je to zliatina medi s vysokým obsahom Fe a S, čo z metalurgického hľadiska značne znehodnocuje kvalitu výrobku. Vzorka CU-5 reprezentuje med' s nízkou prímiesou Sn. Jej kvalitu znižuje zvýšený obsah As a Sb. Naopak, vzorka CU-6 je tvorená čistou med'ou. Podobne môžeme za výrobok skvelých kvalitatívnych vlastností označiť ingot thurzovsko-fuggerovskej proveniencie (vzorka CU-7).

♦♦ Podakovanie

Práca vznikla v rámci riešenia grantov VEGA 2-0065-11 a APVV-0663-10

ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV

- [1] Andráš, P., Krnáč, J., 2011: Nálezy medených ingotov v oblasti Španej Doliny. In: Eds: Jurkovič, Ľ., Slaninka, I., Ďurža, O.: *Geochémia 2011*, Bratislava 1-2. december, ISBN 978-80-89343-59-1, 6-7
- [2] Andráš, P., Nagyová, I., Samešová, D., Melichová, Z., 2012: Study of environmental risks at an old spoil dump field. *Polish Journal of Environmental Studies*, 21 6, ISSN: 1230-1485, 7-16
- [3] Andráš, P., Turisová, I., Marino, A., Buccheri, G., 2012a: Environmental Hazards associated with Heavy Metals at Ľubietová Cu-deposit (Slovakia). *Chemical Engineering Transactions*, 28, ISSN 1974-9791, 259-264
- [4] Franková, H., Čmielová, L., Klimko, T., Lacková, E., Andráš, P., 2012b: Comparative study of Cu, As and Sb toxicity between dump-fields of abandoned Cu-deposits Ľubietová and Špania Dolina (Central Slovakia). *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, 7, 4, ISSN 1842-4090, 79-88
- [5] Augustín, M., 1994: Kovové križovatky pani histórie, Vydala LITERA, Bratislava, 220 p.

- [6] Augustín, M., 2005: Európske cesty obchodu slovenskej medi. Kladivík, E. ed.: *Z histórie medenorudného baníctva v banskobystrickom regióne. 23.-24. jún 2005, Špania Dolina*, ISBN 80-968014-1-4, 15-27
- [7] Bakos, F., Mikuš, T., Biroň, A., Vavrová, J., 2004: Hydrotermálna Au mineralizácia v Harmanci (Starohorské vrchy). *Mineralia Slovaca* 3-4, 36, 291-302
- [8] Binder, R., 1962: Osadníci na Horehroní, Stredoslovenské vydavateľstvo, 284 p.
- [9] Coghlan, H. H., 1975: Notes on the prehistoric metallurgy of copper and bronze in the Old World, including an examination of specimens from the Pitt Rivers Museum and bronze casting in ancient moulds by E. Voce and contributors by P.R.S. Moorey and T.K. Penniman. In: *Occasional Paper on Technology IV*. Oxford University Press, 2 ed., 220 p.
- [10] Craddock, P. T., 1995: Early metal mining and production. P. T.. Edinburgh University Press, ISBN: 0-7486-0498-7, 390 p.
- [11] Furmánek, V., 1979: Svedectvo bronzového veku. In: Sklenka, V., Pecník, M.: *Radvaň – monografia mestečka. 1. vydanie*, Centrum pre rozvoj cestovného ruchu, Banská Bystrica, ISBN 978-80-970078-0-5, p. 32
- [12] Jeremová, D., 2003: História písaná meďou. In: Labuda, J., Šušková, H., Zerola J. (eds.): *Meď v Európe. Medzinárodný seminár, Banská Štiavnica, 15. – 17. október 2003*, ISBN 80-855579-27-8, 56-58
- [12] Koděra, M. et al., 1990: Topografická mineralógia Slovenska 2 Ko-Seč. Veda SaAV, Bratislava, 432 p.
- [13] Labuda, J., 2003: Špania Dolina ako významná archeologická lokalita. In: Labuda, J., Šušková, H. & Zerola, J. Eds. *Meď v Európe, 15. – 17. október 2003, Banská Štiavnica*, ISBN 80-855579-27-8, 30-33
- [14] Lacko, M., 2005: Sociálne hnutie banského robotníctva v rokoch 1525 až 1526 a jeho vplyv na život v banskobystrickom regióne. Zborník prednášok zo seminára Špania Dolina, ISBN 80-968014-1-4, 44-51
- [15] Mácelová, M., 2005: Prírastky brúsenej kamennej industrie v Stredoslovenskom múzeu v Banskej Bystrici. Archeologické výskumy a nálezy na Slovensku v roku 1981, 58 p.
- [16] Majer, J., 2004: Rudné hornictví v Čechách, na Morave a ve Slezku, Nakladatelství Libri, Praha, ISBN 807-277-222-8, 255 p.
- [17] Moravčík, R., Hazlinger, M., Hudáková, M., Martinkovič, M., 2010: Náuka o materiáloch. ISBN 978-80-8096-123, EAN 9788080961237, 249 p.
- [18] Novák, J., 2003: Cesty slovenskej medi v Európe a zámorí v stredoveku a novoveku. In: Labuda, J., Šušková, H., Zerola J. (eds.): *Meď v Európe. Medzinárodný seminár, Banská Štiavnica, 15. – 17. október 2003*, ISBN 80-855579-27-8, 59-63
- [19] Novotná, M. & Novotný, B., 1992: Zur ökonomischen und gesellschaftlichen Struktur in ältern Aneolithikum. *Studia Praehistorica Die Rolle des Scharzen Meeres in der Urgeschichte Europas. Internationales Symposium*, 11 – 12, Sofia, 87-94
- [20] Novotný, B., Novotná, M., Kovalčík, R. M., 1991: Popradská kotlina v dávnej minulosti, Východoslovenské vydavateľstvo Košice, Východoslovenské vydavateľstvo pre Podtatranské múzeum Poprad, ISBN, 802-340-042-8, 72 p.
- [21] Píšek, F. & Ryš, P. & Cenek, M., 1957: Nauka o materiálu I, Nakladatelství Československé akademie věd, Praha, p. 754.
- [22] Schmiedl, J., 2006: Dejiny hutníctva na Slovensku, Východoslovenské vydavateľstvo Košice, ISBN 80-968621-7-0, 399 p.
- [23] Schreiner, 2007: Erzlagerstätten im Hronal, Slowakei, Verlag Marie Leidorf GmbH. Rahden/Westf. , ISBN 389-646-873-1, 274 p.
- [24] Simonsfeld, H., 1887: Der Fondaco dei Tedeschi in Venedig und die deutsch-venezianischen Handelsbeziehungen. I. Band, Stuttgart, 96-97.
- [25] Skladaný, M., 2000: Die Entsilberung des Neusohler Schwarzkupfers als historiographisches Problem. In: *Konjunktoren im euro-päischen Bergbau in vorindustrieller Zeit. Festschrift für Ekkehard Westermann zum 60. Geburtstag Vierteljahrschrift für Sozial- und Wirtschaftsgeschichte. Beiheft Nr. 155*, Stuttgart 2000, 173-187
- [26] Skladaný, M., 2005: Špaňodolinská meď v stredoveku a rannom novoveku. Kladivík, E. ed.: *Z histórie medenorudného baníctva v banskobystrickom regióne. 23.-24. jún 2005, Špania Dolina*, ISBN 80-968014-1-4, 28-36
- [27] Sombathy, L., 2005: Cementácia medi a výroba medených pohárov na Španej Doline. Kladivík, E. ed.: *Z histórie medenorudného baníctva v banskobystrickom regióne. 23.-24. jún 2005, Špania Dolina*, ISBN 80-968014-1-4, 87-89.

- [28] Stöllner, T. 2005: Mineralische Rohstoffe in der Bronzezeit-ein Überblick. In: *Yalcin, U.: Das Schiff von Uluburun. Katalog výstavy DBMB, Bochum*, p. 451
- [29] Stromer, W., 1995: Die Saigerhütten-Industrie des Spätmittelalters. Entwicklung der Kupfer-Silber-Scheidekünste zur „ars conflatória separantia argentum a cupro cum plumbo“. In: *Technikgeschichte*, 62, 207 p.
- [30] Štefánik, M., 2001: Pramene o banskobystrickej medi v Benátkach z druhej polovice 14. storočia. In: *Štúdie z dejín baníctva a banského podnikania. Katedra všeobecných dejín FFUK, Bratislava*, 48-63
- [31] Štefánik, M., 2002: Počiatky obchodných stykov Uhorska s Benátskou republikou za dynastie Arpádovcov. *Historický časopis*, 4, 50, 553-568.
- [32] Točík, A. & Bublová, M., 1985: Príspevok k výskumu zaniknutej ťažby medi na Slovensku. In: *Štúdie, Zvesti Archeologického ústavu* 21, Nitra, 47 - 135
- [33] Točík, A. & Žebrák, P., 1989: Ausgrabungen in Špania Dolina – Piesky. Zum Problem des urzeitlichen Kussfererzbergbau in der Slowakei. In: *Der Anschnitt Beiheft* 7, Bochum, 71-78
- [34] Žilák, J., 1987: Z osudov banskobystrickej medi v 15. a 17. storočí. *Zborník Slovenského banského múzea*, XIII, 355-358

ADRESY AUTOROV

Andrej SITÁR, MUDr.,

Múzeum banskej činnosti, 974 01 Banská Bystrica - Špania Dolina, Slovenská republika

Vladimír LAPČÍK, prof. Ing., CSc.,

Vysoká škola báňská – Technická univerzita v Ostravě, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava – Poruba, Česká republika, e-mail: >vladimir.lapcik@vsb.cz<

Miroslav RUSKO, RNDr., PhD.,

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta Trnava, Ústav bezpečnostného a environmentálneho inžinierstva, Botanická 49, 917 01 Trnava, Slovenská republika, e-mail: >miroslav.rusko@stuba.sk<

Vojtech DIRNER, prof. Ing., CSc.,

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta, Třída 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba, Česká republika

RECENZENT

Peter ANDRÁŠ, prof. RNDr., CSc.,

Univerzita Mateja Bela, Fakulta prírodných vied, Tajovského 52, 974 01 Banská Bystrica, Slovenská republika, e-mail: peter.andras@umb.sk;

Geologický ústav SAV, Ďumbierska 1, 974 01 Banská Bystrica, Slovenská republika, e-mail: andras@savbb.sk