

# Potulky po Slovensku s Karolom Jesenákom

## O striebre a olove



*Minerál galenit (PbS) zohrával v minulosti pri výrobe striebra významnú úlohu – tvoril hlavnú časť olovených rúd s obsahom striebra a olovo získané z tohto minerálu sa používalo pri separácii striebra z medených rúd.*

Môžeme sa na to pozrieť z niekoľkých hľadísk. To prvé označme ako prírodovedecké hľadisko. Kovy sa síce (až na zlato) u nás už neťažia, ale v mieste ich ťažby sú často minerály týchto rudných surovín tie isté, a preto je informácia o tom, z čoho pochádza napríklad meď alebo striebro v našich počítačoch, stále aktuálna. Vedomosti o metódach získavania týchto kovov z uvedených minerálov sú dôležité a patria k základným chemickým znalostiam, pretože mnohé z nich sa vo svete využívajú aj v súčasnosti. Jediný rozdiel oproti zvyčajným „učebnicovým“ údajom o týchto metódach je v tom, že sú omnoho komplikovanejšie, lebo väčšina rúd je dnes tvorená pestrou skupinou minerálov, ktoré jednoduchou cestou nemožno oddeliť.

Ďalší pohľad na dávne aktivity baníkov a hutníkov je tiež vysoko aktuálny. S pozostatkami týchto aktivít sa stretávame u nás takmer na každom kroku a vyrovnáť sa s ich vplyvmi na životné prostredie stojí našu spoločnosť dodnes obrovské finančné prostriedky i veľmi kvalifikovaný prístup. Posledný možný pohľad na niekdajšie dobývanie rúd na Slovensku sa však už vymyká z rámca prírodovedných disciplín a má skôr vzťah k histórii a kultúre. Ak by sa u nás mnohé stáročia neťažili rudy, neexistovali by dnes také mestá a obce, ako je napríklad Banská Štiavnica, Špania Dolina, Staré Hory, Vyšná Boca a mnohé iné. Ak by aj niektoré z nich existovali, určite by vyzerali úplne ináč. Koľkých miest sa toto tvrdenie týka? Takmer všetkých, v názve ktorých nájdeme slová – baňa, banský, zlatý, strieborný, železný, hámor, huta, maša a ich rôzne modifikácie. „Kovové“ sú aj mnohé názvy kopcov a vodných tokov a aj pôvod niektorých dnešných „slovenských“ priezvisk možno nájsť napríklad v nemeckých názvoch baníckych alebo hutníckych povolání. Podobne mnohé dnešné stredné a vysoké školy majú svoj prvotný pôvod v školách orientovaných práve na potreby baníctva a hutníctva.

Venujme sa teda striebru. Najskôr si však povedzme, z akých minerálov sa tento kov môže získavať. Všeobecná odpoveď je dosť prekvapujúca: z mnohých. Začnime tými, v ktorých je obsah striebra najvyšší. Prvým je kovové striebro. Je veľmi zriedkavé, a to aj napriek tomu, že v niektorých krajinách sa našli v minulosti kusy vážiace niekoľko ton, napríklad v Sasku sa v 15. storočí našiel kus rýdzeho striebra vážiaci približne dvadsať ton. Väčšinou sa vyskytuje v podobe malých kociek, plieškov, šupiniek alebo drôtikov. Prírodné striebro však nie je žiadnou čistou látkou, pretože zvyčajne obsahuje aj iné kovy, najviac zlata. Druhým zdrojom striebra je práve prírodné zlato, pretože vždy obsahuje aj striebro. Oba kovy totiž tvoria zliatiny s takmer kontinuálne sa meniacim zastúpením oboch zložiek. Vzhľadom na výrazné rozdiely v chemických vlastnostiach oboch kovov, tu sa podobnosť ich rúd už končí. Najdôležitejšími zdrojmi striebra sú sulfidy striebra, olova, zinku, železa, antimónu, medi, kobaltu, niklu a bizmutu. Najvýznamnejšími sulfidmi striebra sú minerály akantit ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ), proustit ( $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ) a pyrargyrit ( $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ). Ďalšie minerály nemusia byť síce zlúčeninami striebra, avšak striebro obsahujú ako významnú minoritnú zložku. Vďaka tomu, že sa ťazia v omnoho väčších množstvách ako vzácnejšie minerály striebra, sú aj dôležitejšie. Preto, paradoxne, hlavným zdrojom striebra sa po veľmi skorom vyťažení najbohatších strieborných rúd stali iné rudy. Najskôr to boli rudy olova, medi a nakoniec polymetalické rudy s veľmi variabilným obsahom rôznych rudných minerálov.

Všimnime si hlavné spôsoby získavania striebra z rúd ťažených na území dnešného Slovenska. Od 14. storočia to boli najmä rudy medené. Meď získaná z týchto rúd obsahovala malé množstvá striebra a tavela sa spolu s olovom. Význam tohto kroku spočíval v tom, že striebro sa prednostne koncentrovalo práve v tavenine olova.

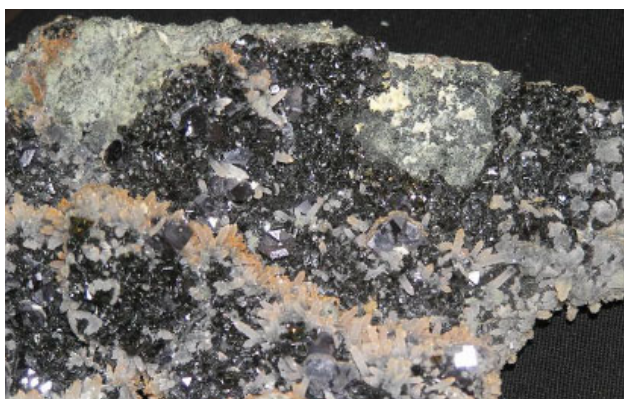
Olovo sa oxidáciou vzdušným kyslíkom (pri teplote 1000 °C) previedlo na oxid olovnatý, ktorý plával na hladine taveniny, a preto ho bolo možné ľahko oddeliť. Oxidácia olova bola však zároveň metódou, ktorou sa striebro získavalo aj z olovených rúd. Takéto rudy boli v Hornom Uhorsku nedostatkovou surovinou, takže olovo pre výrobu striebra sa k nám zvyčajne muselo dovážať z územia dnešného Poľska. Krajina, v ktorej sa olovo ťažilo v obrovských množstvách, ako napríklad Anglicko, bola preto zároveň aj významným výrobcom striebra.

Všimnime si ešte ďalšie metódy oddeľovania olova od striebra. Prvá sa dnešnou terminológiou označuje ako frakčná kryštalizácia, pri nej sa využíva prednostná kryštalizácia čistého olova pred kryštalizáciou striebra. Striebro sa potom koncentruje v tavenine. Táto metóda bola patentovaná v roku 1833. Posledná metóda je z roku 1850 a zakladá sa na prídavku zinku k tavenine oboch kovov. Striebro sa prednostne dostáva do ľahšej zinkovej vrstvy, ktorá pláva na tavenine vo forme peny a zinok sa z nej oddeľoval destiláciou. K starým metódam získavania striebra patrila amalgáčna metóda, ktorá sa využívala predovšetkým pri spracovaní prírodného kovového zlata a striebra. U nás sa využívala napríklad v Zlatej Idke.

Najvýznamnejším zdrojom rúd s obsahom striebra boli bane v Banskej Štiavnici a okolí Banskej Bystrice. Kulminácia ťažby tu bola koncom 17. storočia, avšak už od konca 15. storočia bolo mnoho hút, v ktorých sa okrem medi a zlata tavelo aj striebro. Z dôvodov, ktoré už boli uvedené, nemožno ťažbu a hutníctvo týchto troch kovov jednoznačne oddeliť. Koncom 19. a v priebehu 20. storočia sa v oblasti Banskej Štiavnice ťažili prevažne polymetalické rudy obsahujúce aj zinok, olovo a meď. Zdrojom striebra bol zväčša minerál tetraedrit  $(\text{Cu,Fe,Ag,Zn})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ . Predpokladá sa, že počas 800-ročnej histórie ťažby sa tu vyťažilo približne 4 200 ton striebra, 55 000 ton olova a 70 000 ton zinku. Striebro sa získavalo aj z rúd iných banských miest.

Spomeňme, že striebro sa v stredoveku používalo najmä na razenie mincí a výrobu nádob a šperkov, zatiaľ čo dnes sa najviac využíva v elektrotechnických a elektronických zariadeniach. Značná časť tohto kovu sa v minulosti zúžitkovala vo fotografickom priemysle, avšak na to si už dnes sotva niekto spomenie. Pritom na rozdiel od modernejších farebných fotografií, ktoré vydržali sotva pár desiatok rokov, sú čiernobiele obrázky na báze mikroskopických častí striebra takmer večné.

Olovo, napriek tomu že je toxické, nemá ani dnes v mnohých oblastiach žiadnu konkurencieschopnú náhradu. Je stále hlavnou časťou akumulátorov, elektrotechnických a ložiskových zliatin, tieniacich zliatin pre röntgenové a gama žiarenie a mnohých iných. Už pred začiatkom nášho letopočtu sa z olova robili nádoby, vodovodné rúrky alebo strešné pláty. Olovo dlho slúžilo tiež ako vitrážny kov, čo súviselo s tým, že výroba veľkoplošného tabuľového bola veľmi dlho nezvládnuteľným technickým problémom. Pri pohľade na okná našich starých kostolov možno hovoriť o šťastí, že tento problém sa vyriešil až v polovici 19. storočia. Olovo sa od nepamäti využívalo aj pri výrobe farieb a nábojov do zbraní. Kým pigmenty na báze olova sú dnes zakázané, v niektorých typoch streliva sa olovo stále používa. Najmodernejšou a dnes už takmer nevyužívanou aplikáciou olova, ktorá sa postarala o najväčšiu kontamináciu životného prostredia týmto kovom, bola antide-tonačná prísada tetraetylolovo, zvyšujúca oktánové číslo benzínu.



*V mnohých tmavých polymetalických rudách je identifikácia minerálov striebra voľným okom často nemožná, pretože väčšina z nich má tmavokovový vzhľad a mikrokryštalickú štruktúru.*

prof. Ing. Karol Jesenák, CSc.  
Katedra anorganickej chémie  
Prírodovedecká fakulta UK, Mlynská dolina  
842 15 Bratislava  
jesenak@fns.uniba.sk