

**KAREL STRÁNSKÝ, SEN., JARMILA BLAŽÍKOVÁ,
ZDENĚK WINKLER, KAREL STRÁNSKÝ, JUN.**

SLOŽENÍ ŽELEZÁŘSKÝCH STRUSEK Z HUTNICKÝCH LOKALIT NA ČESKOMORAVSKÉ VRCHOVINĚ A V OKOLÍ BLANSKA

S cílem posoudit, jaká je informační hodnota železářských strusek pocházejících ze starých, dnes již zaniklých technologií, byl vybrán soubor strusek z dvaceti různých hutnických lokalit a podroben prvkové a srovnávací analýze. Do srovnávacího souboru bylo zahrnuto deset lokalit dřevouhelných vysokých pecí (označení VP), které vyhasly v 18. a 19. století, dva hamry, v nichž pracovaly kujnící výhně (označení KV) a které zanikly v 19. století, dále tři hamry s redukčními pecemi z doby přímé výroby železa z rud (označení RP) jež zanikly v 17. století, dvě lokality v nichž patrně pracovaly též redukční pece a jejichž zánik se klade do 16. století a dvě lokality z 11. století v nichž pracovaly primitivní dýmačky. K souboru strusek byla dále přiřazena struska pocházející z experimentální tavby v rekonstruované redukční peci - vestavěné dýmačce s tenkou hrudí, která byla uskutečněna v závodě ČKD Blansko v roce 1986.

Z každé z uvedených lokalit byly odebrány vždy nejméně tři nejčteněji se vyskytující typy strusek, podle zbarvení a vzhledu povrchu, které byly podrobeny energiově disperzní rtg. mikroanalýze na mikroanalýzátoru Tracor ve spojení s elektronovým rastrovacím mikroskopem JSM 840. Pracovalo se při urychlovacím napětí elektronového svazku 25 kV, s dobou expozice 50 s a s rastrujícím svazkem po povrchu vzorku. Vzorky strusek byly připraveny pro analýzu jako metalografické výbrusy. Ke srovnávací analýze byla z každé lokality vybrána struska se střední koncentrací železa, přičemž tento výběr byl uskutečněn na podkladě prvkových analýz všech odebraných vzorků.

Výsledky analýz takto vybraného srovnávacího souboru strusek jsou uspořádány v tab. I., v jejímž záhlaví je uvedena lokalita, typ pece, její zánik a analyzované komponenty strusek. Je třeba poznamenat, že použitá metoda neumožňuje rozlišit mocnosti oxidů tvořících strusku, které bylo podle zkušeností zadáno předem. Například u železa může jít o směs oxidu železnatého a železitého s ojedinělým výskytem mikroskopických kapek (o velikosti jednotek mikrometrů) kovového železa. Analýza byla uskutečněna za předpokladu, že převládající složkou je Fe_2O_3 - tj. oxid železitý.

Z tab. I je patrné, že bylo u každé ze strusek analyzováno celkem jedenáct komponent, jejichž obsah se mění ve velmi širokém rozmezí. Tak například oxid hořečnatý (MgO) se mění od 0 do 6,8 %, při průměrném obsahu 1,61 %, oxid hlinitý (Al_2O_3) se mění od 0,6 do 15,5 %, při průměrném obsahu 5,65 % a oxid křemičitý (SiO_2), který je druhou nejdůležitější komponentou železářských strusek, se mění od 13,8 do 70,5 %, při průměrném obsahu 40,73 %.

Fosfor je vázán na oxid fosforečný (P_2O_5). Při redukčním procesu přechází převážně do železa, zatímco při zkujňování se převážně soustřeďuje ve strusce. Jak plyne z výsledků v tab. I je obsah oxidu fosforečného ve struskách pocházejících z redukčních pecí, k nimž patří i dřevouhelná vysoká pec, nulový (přesněji pod mezí detekovatelnosti, která činí pro použité podmínky analýz asi 0,05 %), zatímco v oxidačních struskách z kujních výhní se pohybuje kolem 1,8 %. Síra (S) je v uvedeném souboru strusek velmi nízká, pohybuje se od 0 do 0,11 %, při středním obsahu 0,026 %, což svědčí o tom, že ve všech případech šlo o železářské pece v nichž jako paliva bylo použito

dřevěné uhlí. Oxid draselný (K_2O) se v daném souboru strusek mění od 0,2 do 4,6 %, při středním obsahu 2,04 %. Velmi široké rozmezí koncentrace vykazuje oxid vápenatý (CaO), který je třetí nejdůležitější komponentou železářských strusek, a který se mění od 0,4 do 45,6 %, při průměrném obsahu 12,26 %. Oxid titaničitý (TiO_2), který je v tomto typu strusek přítomný jako příměs, se mění v rozsahu od 0 do 0,9 %, při středním obsahu 0,27 %, podobně jako oxid chromitý (Cr_2O_3), který se při průměrném obsahu 0,27 % mění od 0 do 2,8 %. Extrémní rozpětí koncentrace vykazuje oxid manganatý (MnO), který se mění od 0,1 do 11,5 % při středním obsahu 1,49 %. Koncentrace směsi oxidů na bázi železa ($FeO + Fe_2O_3$) se mění od 2,5 do 82,0 %, při středním obsahu 34,72 %.

Z tab. I je zároveň patrné, že vysokopeční proces je charakterizován velmi nízkými koncentracemi oxidů železa ve strusce, řádově v jednotkách, ojediněle v desítkách procent, zatímco zkušňovací proces ve výhních i redukční proces provázející přímou výrobu železa z rud v kusových pecích, nebo v dýmačkách, je charakterizován koncentrací oxidů železa ve strusce vesměs nad padesát procent a pouze ojediněle pod touto hranicí. Také je zřejmé, že vysokopeční proces koresponduje s obsahy oxidu vápenatého ve struskách nad deset procent (pořadové číslo 1 až 10 v tab. I), zatímco procesy v kujnicích výhních i v redukčních pecích kusových a v dýmačkách korespondují s obsahy oxidu vápenatého v jednotkách procent (pořadové číslo 11 až 20 v tab. I). Z výsledků uvedených v tab. I také plyne, že obsah oxidu křemičitého je jistým doplňkem obsahu oxidů železa, neboť součet průměrných koncentrací obou typů oxidů činí 75,5 %, to znamená 3/4 všech složek systému. To zároveň ukazuje na existenci korelace mezi jednotlivými analyzovanými komponentami, zejména mezi oxidy železa a oxidem křemičitým. K ověření korelací mezi komponentami strusek z jednotlivých lokalit bylo využito matematicko-statistické analýzy. K této analýze sloužil osobní počítač kompatibilní s IBM a program Statgraphics, umožňující získat matici párových koeficientů korelace mezi komponentami strusek a zároveň posoudit jejich statickou významnost.

Pro $n = 11$ analyzovaných komponent strusek podle tab. I existuje celkem $n(n - 1)/2 = 55$ párových korelací, které mohou, popřípadě nemusí být statisticky významné. Jestliže zvolíme pro posouzení statistické významnosti koeficientu korelace hladinu významnosti lepší než 0,050 (to znamená, že připouštíme pravděpodobnost omylu menší než 5 %, že příslušná závislost neexistuje), potom jako statisticky významné se v souboru hodnot prvkové analýzy uspořádaných v tab. I uplatňují korelace přehledně uspořádané v tab. II. Párové korelace jsou v tab. II uspořádány podle sestupných hodnot koeficientů korelace. Vidíme, že z možných 55 párových korelací se jako statisticky silně významných uplatňuje deset korelací (tj. asi 1/5) a z nich se polovina, tj. pět párových korelací (tj. necelá 1/10) vztahuje k oxidům železa. Koncentrace oxidů železa ve strusce přitom klesá s rostoucí koncentrací SiO_2 , CaO , MgO , TiO_2 a Al_2O_3 ve strusce. To znamená s oxidy těch prvků, jejichž afinita ke kyslíku je větší než aktivita železa. Tento výsledek se jeví přirozený, neboť zjištěná tendence je charakteristická pro redukční strusky a v daném případě se jedná o 90 % strusek z pecí pro něž je typický redukční proces (tj. redukce oxidů železa).

Zbývajících pět korelačních koeficientů, které jsou rovněž statisticky významné je kladných, což znamená, že příslušné párové komponenty navzájem buď zvyšují nebo snižují svoji koncentraci ve strusce. S výjimkou P_2O_5 a Cr_2O_3 (poř. číslo 4 v tab. II), jde ve zbývajících případech, tj. u korelací Al_2O_3 s TiO_2 , MgO a SiO_2 , K_2O s CaO a SiO_2 s CaO , o struskotvorné složky, které jsou součástí hlušiny a výmazu, či vyzdívky stěn a nístěje pecí. Korelace P_2O_5 s Cr_2O_3 může pocházet z propalu zvýšeného obsahu chromu ve zkujňovaném surovém železe a může být charakteristická pro oxidační strusku.

Dále byla na celý soubor analyzovaných strusek aplikována pomocí téhož programu Statgraphics shluková analýza (cluster analysis) s cílem rozdělit strusky podle složení co nejobektivněji do navzájem blízkých skupin (shluků, clusterů). Jako optimální se ukázalo z hlediska sledovaných pecí a s nimi spojených technologií (VP, KV, RP - viz poznámka u tab. I) rozdělení strusek do pěti shluků, charakterizovaných v tab. III.

První shluk přitom tvoří strusky z dřevouhelných vysokých pecí (poř. číslo 1 až 10 v tab. III) a k nim se připojující struska pocházející patrně z kusové pece ve Velké Losenici (poř. čís. 15). Druhý charakteristický shluk tvoří strusky z kujnicích výhní z Líšné a z Hlubockého hamru (poř. čís. 11 a 12). Třetí shluk zahrnuje strusky z lokalit Šlakhamry, Nesměř, Máchův památník a strusku pocházející z experimentální tavby v Blansku z roku 1986 (poř. čís. 13, 16, 18 a 20), to znamená strusky, charakterizující přímou výrobu železa z rud v redukčních pecích kusových a dýmačkách. Do čtvrtého shluku spadá pouze jedna struska, a to z Pořežína (poř. čís. 14) a do posledního, pátého shluku, pak náleží dvě strusky, a to z Tasovského Hrádku a z lokality U sv. Klimenta u Lipůvky (poř. číslo 17 a 19).

Shluková analýza tedy umožňuje na podkladě známého složení hlavních komponent tvořících strusku (tj v daném případě na podkladě známých koncentrací Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , K_2O , CaO a $FeP \cdot Fe_2O_3$) objektivně rozdělit strusky do skupin, které se dobře shodují s použitou výrobní technologií. Například všechny strusky z lokalit na nichž pracovaly dřevouhelné vysoké pece byly touto analýzou zařazeny do jednoho shluku (shluk 1 v tab. III). Jedinou výjimku činí struska z kusové pece, či z redukční výhně ve Velké Losenici, kde jsou v 16. století inzerovány dva hamry, z nichž jeden prodal mistr Nikl Chromý v roce 1556 Janu Kramáři, měšťanu v Přibyslavě za 630 kop míšenských a druhý prodal mistr Feit roku 1557 Mikulášovi, srpaři taktéž z Přibyslavě, za 700 kop míšenských (1, 3). Vzorek strusky z této lokality pochází z povrchového sběru v místech zaniklého hamru a tavírny (2), označovaných od nepaměti jako "Puštdorf". Je to dole pod kopcem na SZ od obce nad Losenickým potokem, kde jsou dnes čísla domů 57, 58 a 59 (2).

Příčinou zařazení strusky z této hamerské lokality mezi strusky vysokopecní je především velmi nízký obsah oxidů železa a vysoký obsah SiO_2 . Nelze vyloučit odchylku od tehdy běžné technologie přímé výroby železa z rud, neboť není známo, že by ve Velké Losenici pracovala dřevouhelná vysoká pec, i když se zde uvádí tavírna (2).

Dále je patrné, že podle koncentrace P_2O_5 lze spolehlivě a objektivně vyčlenit ze souboru ty strusky, které charakterizují zkujňovací proces surového železa ve výhních, jež pracovaly v hamrech v Líšné a Hlubockém hamru na Bílém potoce nad Veverskou Bitýškou (shluk 2 v tab. III).

Zbývající shluky pak charakterizují výhradně redukční pece, kusové nebo dýmačky a též experimentální tavbu v ČKD Blansko. Strusky, které provázejí přímou výrobu železa z rud v redukčních pecích mají velmi proměnlivé složení a netvoří proto ani zdaleka tak homogenní soubor jako strusky vysokopecní.

V jednom shluku se nesešly tak časově i místně vzdálené výrobní lokality jako Máchův památník u Olomučan a experimentální tavba v rekonstruovaném typu pece v ČKD Blansko (časové rozpětí mezi 11. - 20. stoletím) a Šlakhamry u Žďáru nad Sázavou s Nesměří u Velkého Meziříčí (shluk 3 v tab. III).

Zcela ojedinělou lokalitu pak představuje z hlediska shlukové analýzy Pořežín (shluk 4), který se řadí při rozdělení celého souboru pouze do čtyř (nikoli pěti) shluků, k vysokopecním struskám, analogicky jako struska z Velké Losenice. Taktéž poslední dvě výrobní lokality, které jsou součástí shluku 5, tj. struska z Tasovského Hrádku a z návrší U sv. Klimenta u Lipůvky, jsou časově i místně vzdálené, což opět ukazuje na

vysokou variabilitu chemického složení strusek, jež provázejí metalurgii přímé výroby železa z rud.

ZÁVĚR

Z analýz plyne, že chemické složení strusek koresponduje velmi dobře s metalurgií použitou ke zpracování železných rud v dřevouhelných vysokých pecích, kusových pecích i primitivních dýmačkách a ke zkujňování surového železa ve výhních.

Pomocí shlukové analýzy (cluster analysis) lze na podkladě známého složení strusek rozlišit v daném souboru strusky podle použitých železářských technologií.

Z toho lze usoudit, že k železářským struskám je možno na podkladě jejich známého chemického složení s vysokou pravděpodobností zpětně přiřadit použitou dnes již zaniklou výrobní technologii. Informační hodnota spočívající ve složení železářských strusek je vysoká a pomocí srovnávací analýzy nabízí možnost přesnější charakteristiky technologií používaných na dnes již zaniklých hutnických lokalitách.

LITERATURA

- (1) Zemek, M. - Vašíček, J.:
Vývoj železářství na Českomoravské vysočině. ZK ROH n.p. Žďas, Žďár nad Sázavou, 1952, s. 12
- (2) Němec, V.:
Osudy lidí pod Peperkem. OV ČSL, Žďár nad Sázavou, 1990, s. 16

Tab. I - chemické složení železářských strusek z hutnických lokalit v okolí Blanska a na Českomoravské vrchovině (hmotnostní %)

Č.	LOKALITA	Typ pece	Zánik (st.)	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	S	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO Fe ₂ O ₃
1	Dlouhé	VP	18.	1,95	4,64	67,73	0,00	0,11	2,22	14,68	0,23	0,09	0,97	6,89
2	Veverská huť	VP	19.	0,30	9,30	53,90	0,00	0,00	4,60	25,30	0,60	0,00	1,70	3,80
3	Polnička	VP	19.	2,80	15,50	58,20	0,00	0,00	1,20	14,80	0,80	0,70	0,60	4,90
4	Kadov	VP	19.	6,80	7,70	61,10	0,00	0,00	2,30	17,00	0,40	0,00	1,90	2,50
5	Adamov	VP	19.	0,60	8,40	50,20	0,00	0,00	2,80	33,20	0,60	0,00	0,90	2,90
6	Milovy	VP	19.	3,50	10,80	62,60	0,00	0,10	2,00	14,60	0,80	0,40	2,20	2,50
7	Jedovnice	VP	19.	0,10	8,10	36,50	0,00	0,10	3,00	45,60	0,70	0,20	1,60	3,40
8	Ořechov	VP	18.	4,70	2,00	69,00	0,00	0,00	1,90	14,30	0,00	0,00	0,80	7,00
9	Kundratice	VP	18.	4,00	2,00	50,00	0,00	0,00	2,70	24,60	0,00	0,00	1,70	16,60
10	Dolní Bolíkov	VP	19.	2,20	2,40	53,30	0,00	0,00	1,90	18,60	0,50	0,10	11,50	9,10
11	Lšná	KV	19.	0,30	0,60	17,80	1,80	0,00	0,70	2,10	0,20	2,80	1,30	71,90
12	Hluboký hamr	KV	19.	0,00	3,70	24,40	1,80	0,00	3,00	4,70	0,30	0,00	1,00	60,70
13	Šlakhamry	RP	17.	0,00	6,20	14,50	0,10	0,00	1,10	1,80	0,20	0,10	0,10	75,40
14	Pořežín	RP	17.	0,40	13,90	31,40	0,00	0,10	0,80	1,20	0,90	0,30	0,50	48,20
15	Velká Losenice	RP	17.	0,40	4,60	70,50	0,00	0,00	1,70	0,70	0,30	0,70	0,10	20,50
16	Nesměř	RP	16.	1,80	1,10	19,80	0,00	0,10	0,20	0,40	0,20	0,00	0,10	75,90
17	Tasov	RP	16.	2,20	2,90	28,30	0,00	0,00	3,40	5,70	0,40	0,00	0,50	56,30
18	Máchův památník	RP	11.	0,00	2,10	17,20	0,00	0,00	1,00	2,70	0,20	0,00	0,60	70,30
19	U sv. Klimenta	RP	11.	0,00	5,20	14,40	0,00	0,00	3,90	2,90	0,00	0,00	0,60	72,70
20	Blansko	RP	20. ^{*)}	0,00	1,80	13,80	0,00	0,00	0,30	0,40	0,00	0,00	1,10	82,00

Poznámky: VP - vysoká pec, KV - kujnicí výheň, RP - redukční, kusová pec, ^{*)} experiment

Tab. II - párové korelace komponent souboru strusek podle tab. I

Pořadové číslo	korelace	korelační koeficient	hladina významnosti
1	SiO ₂ - FeO. Fe ₂ O ₃	- 0,9115	0,0000
2	Al ₂ O ₃ - TiO ₂	0,8307	0,0000
3	CaO - FeO.Fe ₂ O ₃	- 0,7580	0,0001
4	P ₂ O ₅ - Cr ₂ O ₃	0,6067	0,0046
5	MgO - SiO ₂	0,6013	0,0050
6	MgO - FeO.Fe ₂ O ₃	- 0,5323	0,0157
7	K ₂ O - CaO	0,5162	0,0198
8	TiO ₂ - FeO.Fe ₂ O ₃	- 0,4839	0,0306
9	SiO ₂ - CaO	0,4525	0,0452
10	Al ₂ O ₃ - FeO.Fe ₂ O ₃	- 0,4505	0,0462

Tab. III - výsledky shlukové analýzy souboru strusek podle tab. I

Poř. číslo	LOKALITA	Typ pece	Shluk	SHLUK		
				číslo	četnost	rel. četnost %
1	Dlouhé u Nového Města	VP	1	1	11	55
2	Veverská Huť	VP	1	2	2	10
3	Polníčka	VP	1	3	4	20
4	Kadov	VP	1	4	1	5
5	Adamov	VP	1	5	2	10
6	Mílovy	VP	1	Uvažované komponenty: Al ₂ O ₃ SiO ₂ P ₂ O ₅ K ₂ O CaO FeO.Fe ₂ O ₃		
7	Jedovnice	VP	1			
8	Ořechov u Křižanova	VP	1			
9	Kundratice u Křižanova	VP	1			
10	Dolní Bolíkov	VP	1			
11	Líšná u Nového Města	KV	2			
12	Hlubočský Hamr	KV	2			
13	Šlakhamry	RP	3			
14	Pořežín	RP	4			
15	Velká Losenice	RP	1			
16	Nesměř	RP	3			
17	Tasov	RP	5			
18	Máchův památník	RP	3			
19	U svatého Klimenta	RP	5			
20	Blansko ČKD	RP	3			