

## Rozbor železiarskych trosiek z okolia Sniny

Jozef Petrik, Ľubomír Mihok, Ladislav Fröhlich

Mesto Snina sa nachádza na severovýchodnom Slovensku. Bola súčasťou panstva Humenné, ktorého prvý známy majiteľ bol v 13. storočí Peter, syn Sobeslava Ludanického. Po vymretí Ludanickovcov získali panstvo ich príbuzní z rodu Kaplyon (Sztáray) a v roku 1343 Drugethovci, je to súčasne prvá písomná zmienka o Snine. V 16. storočí získala štatút zemepánskeho mestečka. V tomto období mala remeselná výroba v Snine iba miestny význam, kovspracujúci remeselníci sa obmedzovali prakticky iba na kováčov [1, s. 14; 2, s. 210]. Po vymretí Drugethovcov v 17. storočí získali humenské panstvo Dernáthovci. V 18. storočí sa postupným odpredajom panstvo rozpadlo. V roku 1799 boli spolumajiteľmi Sniny rodiny Rhol, Csáky a Beňovský. V roku 1815 založil Jozef Rhol asi 3 km na juh od Sniny huta s vysokou pecou. Pre lokalitu huty sa vžil názov Jozefove údolie. Ruda sa dovážala z nálezísk na východnom svahu Slanských vrchov (Zamútov, Banské, Hermanovce), v menšej miere sa ťažila z miestneho ložiska objaveného v roku 1819. V roku 1828 huta zamestnávala (mimo baníkov) 34 zamestnancov (vedúceho, účtovníka, tesára, kováča, nástrojára, sekáča železa, 5 uhliarov, tavičského majstra, 4 tavičov, nosiča rudy, 3 hámorských majstrov, 3 hámorníkov, 6 kuričov, kováčskeho pomocníka a 4 klinčiarov). V roku 1842 vyprodukovala 5931 viedenských centov železa (332 t). Sortiment výrobkov podobný ako v hute v neďalekých Remetských Hámroch: lopaty, kosy, iné poľnohospodárske náradie, klince, liatinové výrobky (kachle, nádoby, svietniky, pamätné predmety). V roku 1841 odliali v hute sochu Herakla v životnej veľkosti, v súčasnosti je inštalovaná na nádvorí kaštieľa v Snine, (obr. 1). V tom čase sa huta okrem vysokej pece skladala z dvoch skujňovacích hámrov, nástrojárskeho a vykúvacieho hámra. Podnik často trpel nedostatkom vody. V roku 1857 sa majiteľkou stala Jozefova vnučka Klára, manželka grófa Teodora Csákyho. V tom období si hutu pranajal Ján Müller. Po kríze na prelome 50. a 60. rokov 19. storočia sa podnik už nespamätal. O úpadku svedčí napr. údaj z roku 1868, keď huta vyrobila iba 238 viedenských centov železa (niečo viac ako 13 t). Huta zanikla okolo roku 1873 [1, s. 51; 3, s. 75; 4, III, s. 63].

Objekty huty sa nachádzali v strede súčasnej obce Zemplínske Hámre (neďaleko kostola z roku 1887), ktorá vznikla ako osada zamestnancov podniku. Od Sniny bola administratívne odčlenená v roku 1956. Do súčasnosti sa zachovali zvyšky dolnej časti vysokej pece, okolo ktorých sa hojne vyskytujú kusy trosky, ktorých maximálny rozmer iba zriedkavo presahuje 50 mm.

V neďalekej (asi 5 km) Belej nad Cirochou bola v roku 1857 postavená podľa projektov Jána Müllera huta, ktorá nadväzovala na hutu v Zemplínskych Hámroch. Skladala sa z dvoch pudlovacích pecí na drevený plyn, dvoch zväracích pecí, parného kladiva a lupovej valcovne na vodný pohon, ktorý zabezpečovala rieka Cirocha. Okrem železa zo Zemplínskych Hámrov sa skujňovalo aj surové železo dovážané z Krompách. Podnik zanikol na konci 19. storočia, keď bol prestavaný na pílu. V záhradách rodinných domov, postavených v 2. polovici 20. storočia na mieste podniku sa hojne nachádzajú kusy trosky, zväčša rozbité na malé kúsky opakovanou poľnohospodárskou činnosťou [3, s. 76; 4, I, s. 154].

Kamenica nad Cirochou (10 km od Sniny) sa spomína v roku 1451. Patrila Drugethovcom, od 18. storočia Szirmayovcom a Andrassyovcom. Malú hutu, ktorá skujňovala surové železo z okolia Košíc, založila Adela Andrassyová. Presnú dobu jej vzniku nepoznáme, zanikla v 60. rokoch 19. storočia [3, s. 76; 4, II, s. 13].

Vyšná Jablonka (13 km od Sniny) sa prvýkrát spomína v roku 1436. Patrila Drugethovcom, neskôr Szirmayovcom a Medňanským. V 60. rokoch 19. storočia bol v obci skujňovací hámor, ktorý patril miestnemu statkárovi Ľudovítovi Blahovi. V oboch obciach sa dosiaľ nepodarilo lokalizovať hutnícke zariadenia [3, s. 75; 4, III, s. 318].

Analyzované vzorky, získané povrchovým zberom boli rozrezané diamantovou pílou. Výbrusy sa pripravovali brúsením na sade brúsnych papierov zrnitosti 220-800 za sucha s doleštením diamantovou pastou zvlhčovanou petrolejom. Prítomnosť sulfidických inklúzií sa stanovovala Baumannovým odtlačkom. Nasledovala mikroštruktúrna analýza na optickom mikroskope NEOPHOT 32. Chemickú analýzu klasickou metódou mokrou cestou predchádzalo mletie vzorky na vibračnom mlyne. Na záver sa u trosky zo Zemplínskych Hámrov sa merala teplota tavenia na

vysokoteplotnom mikroskope Leitz-Wetzlar a bola vykonaná RTG fázová analýza štandardnou, práškovou difrakčnou metódou. Použilo sa  $\text{Co}_{K\alpha}$  žiarenie filtrované Fe filtrom. Meranie sa robilo s citlivosťou 100 csp a časovou konštantou 4. Bazicita trosky sa vypočítala podľa vzorca  $B = (\text{CaO} + \text{MgO} / \text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5)$ .

Vzhľadom výrobné zariadenia, ktorými boli vybavené huty vo vyššie spomínaných lokalitách, analyzované trosky mohli byť vysokopecné, skujňovacie alebo kováčske (tj. z prekovávania lupy – produktu skujňovania alebo skutočné kováčske trosky, produkty nástrojového hámra).

Drevouhoľné vysokopecné trosky majú nízky obsah síry,  $\text{P}_2\text{O}_5$  a oxidov Fe, vysoký obsah  $\text{SiO}_2$ , od polovice 18. storočia sa zvyšuje obsah CaO. Ide o kyslé trosky s bazicitou 0.12-0.4. Trosky obsahujú kvapôčky železa s nízkym obsahom síry a vysokým obsahom fosforu [5, 6, 7]. V troskách zo skujňovania vo vyhni a pudlovej peci dominujú oxidy železa (60-70%) a  $\text{SiO}_2$  (10-25%). Obsah  $\text{P}_2\text{O}_5$  je 1-5% [5, 7, 8]. Trosky z prekovávania lupy obsahujú zvyčajne 50-60% FeO, okolo 20%  $\text{SiO}_2$  a do 0.8%  $\text{P}_2\text{O}_5$  [9, 10]. Kováčska troska vzniká pri ohreve železa reakciou okovín s kremičitým pieskom, popolom z dreveného uhlia a so zvyškami trosky v železe. Pomer  $\text{Fe}_{\text{kov}} / \text{FeO} \geq 2$ , obsah  $\text{P}_2\text{O}_5$  je spravidla nižší ako 1%. Mikroštruktúra kováčskej trosky je zvyčajne nehomogénna s blokmi wüstitických častíc. Časté sú kúsky železa, zväčša vo forme koróznych produktov, častice nezreagovaného kremičitého piesku a bunková (plástová) štruktúra [11].

### Zemplínske Hámre

Boli analyzované tri náhodne vybrané kusy sklovitej, pórovitej, sivozelenej, na výbruse pastelovozelenej, lokálne hnedej trosky. Baumannovým odtlačkom sa nezistila prítomnosť sulfidických inklúzií.

Mikroštruktúra je u všetkých troch vzorkách rovnaká. Dominuje homogénna sklovitá základná hmota s kvapkami bielej liatiny s priemerom do 100  $\mu\text{m}$  (obr. 2) v jednom kúsku boli viditeľné zvyšky dreveného uhlia (obr. 3).

Zloženie trosky:

$\text{Fe}_C$  FeO  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $\text{Fe}_{\text{kov}}$   $\text{SiO}_2$  CaO MnO S P  $\text{P}_2\text{O}_5$  bazicita  $\text{SiO}_2/\text{FeO}$

3.41 2.29 2.9 0.56 60.5 3.36 1.2 0.0 0.049 0.11 0.055 26.4

Teplota mäknutia trosky je 1181°C, teplota tavenia 1200°C.

Z tvaru difraktogramu, získaného RTG fázovou analýzou, na ktorom je prakticky jedna difúzna vlna od 21.5 do 45° 2 $\theta$ , možno tvrdiť, že báza vzorky je tvorená amorfnou látkou, pravdepodobne  $\text{SiO}_2$  sklom. Korešponduje to s homogénnou štruktúrou s malým počtom inklúzií, zistenou mikroštruktúrnou analýzou. Podľa RTG analýzy homogénna časť, báza vzorky, odpovedá sklovitej zložke štruktúry trosky a identifikované fázy: kremeň ( $\text{SiO}_2$ ), wollastonit ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ), fayalit ( $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ), magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) odpovedajú fázam inklúzií nachádzajúcich sa v skle. Všetky identifikované fázy sú na úrovni pozadia a teda ich zastúpenie v troske je veľmi malé.

### Belá nad Cirochou

Analyzovali sa tri náhodne vybrané kusy s maximálnym rozmerom 50 mm, na povrchu čierne, s matným leskom, výbrus je čierny, jemne pórovitý. Baumannovým odtlačkom sa nezistila prítomnosť sulfidických inklúzií.

Mikroštruktúra je vo všetkých troch analyzovaných vzorkách rovnaká. Skladá sa z matrice zo železnatovápenatých kremičitanov a železnateho skla s rovnomerným rozložením hranatých častíc wüstitu, (obr. 4). Pripomína trosky z priamej redukcie železa.

Zloženie trosky:

$\text{Fe}_C$  FeO  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $\text{Fe}_{\text{kov}}$   $\text{SiO}_2$  CaO MnO  $\text{Al}_2\text{O}_3$  S P  $\text{P}_2\text{O}_5$  bazicita  $\text{Fe}_C/\text{FeO}$

43.2 57.7 12.01 0.11 32.4 4.48 0.52 0.4 0.0 0.3 0.69 0.14 0.74

### Kamenica nad Cirochou

Analyzoval sa plochý materiál s rozmermi 100 x 50 x 20 mm, sivej farby, pórovitý, nájdny na brehu rieky Cirochy. Výbrus je pórovitý, lokálne svetlo a tmavosivý. Baumannovým odtlačkom sa nezistila prítomnosť sulfidických inklúzií.

$$\text{Fe}_c \text{ SiO}_2 \text{ CaO Al}_2\text{O}_3 \text{ MnO}$$

$$2.8 \ 59.3 \ 8.4 \ 2.4 \ 0.15$$

### Vyšná Jablonka

Analyzovaný sa povrchovým zberom získaný sivočierny materiál s rozmerami 70x15x15 mm. Výbrus je čierny, lesklý, bez pórov. Baumannovým odtlačkom sa nezistila prítomnosť sulfidických inklúzií.

$$\text{Fe}_c \text{ SiO}_2 \text{ CaO}$$

$$1.1 \ 94.6 \ 2.8$$

### Záver

Troska zo Zemplínskych Hámrov je typická troska z drevenouhoľnej vysokej pece. V porovnaní z vysokými pecami, ktoré boli na Slovensku (Smižany, Červeňany, Remetské Hámre, Osrblie) a v Česku (oblasť Blanska a Českomoravskej vrchoviny) v činnosti v 18.-19. storočí má analyzovaná troska extrémne nízku bazicitu, zásadité zložky pravdepodobne neboli pridávané do vsádzky zámerne. Prevádzkovatelia vzhľadom na použitú rudu zo zemplínskych zdrojov (bez nebezpečenstva prímеси pyritu) a drevené uhlie nepotrebovali eliminovať nežiaducu prítomnosť síry v železe. Troska má nízku teplotu tavenia. Obsah železa v troske, ktorý je nepriamoúmerný účinnosti procesu je porovnateľný so súdobými troskami z Česka (0.4-9.1) [7] na veľmi dobrej úrovni. Je nižší ako u trosky z neďalekých Remetských Hámrov (5.6%  $\text{Fe}_c$ ) [12], avšak vyšší ako u trosiek z Osrbli, Červenian a časti trosiek zo Smižian.

Analyzovaná troska z Belej nad Cirochou je pravdepodobne troska z prekovávania (valcovania) lupy (produktu skujňovania). Zodpovedá tomu obsah  $\text{FeO}$ ,  $\text{SiO}_2$  a  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Pomer  $\text{Fe}_c/\text{FeO}$  je nižší ako u typických kováčskych trosiek, ktorých typické znaky v mikroštruktúre absentujú. Naopak, obsah  $\text{P}_2\text{O}_5$  u analyzovanej trosky je výrazne nižší ako u skujňovacích trosiek.

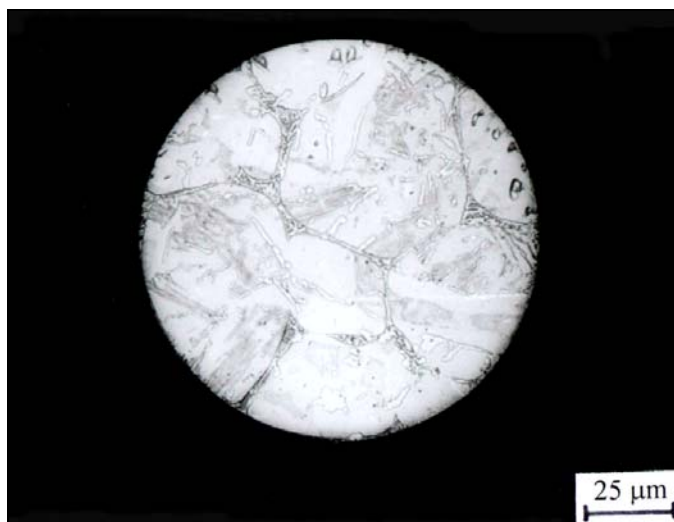
Zloženie a štruktúra silikátových materiálov z Kamenice nad Cirochou a Vyšnej Jablonky vylučuje, že by mohlo ísť o trosku z metalurgických zariadení, ktoré sa v oboch lokalitách vyskytovali.

### Literatúra:

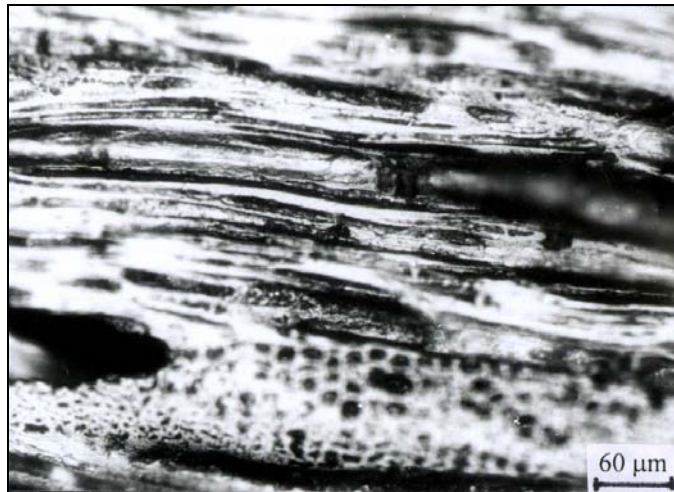
- [1] HOFFMAN, L. – STANKOVSKÝ, A.: Z dejín Sniny a okolia. Košice 1976.
- [2] ŠPIESZ, A.: Remeslo na Slovensku v období existencie cechov. Bratislava 1972
- [3] ŠARUDYOVÁ, M.: Topografia železiarní na Slovensku v 19. storočí. Košice 1989.
- [4] KROPILÁK, M. et al. Vlastivedný slovník obcí na Slovensku. Bratislava 1977.
- [5] STRÁNSKÝ, K. – REK, A. – ŠTĚPÁN, L. – MERTA, J.: K historii železné huti v Sobíňově a hamru u Kocourova. Slévarenství XLIII (1995), č. 3, s. 196.
- [6] STRÁNSKÝ, K.: K historii železářství na Křižanovsku - vysoká pec v Kundraticích. Slévarenství XLV (1997), č. 5, s. 205.
- [7] STRÁNSKÝ, K. – MAZÁČ, L. – USTOHAL, V.: Huť na Prudké - příspěvek k její historii a významu. Hutnické listy, 1992, č. 12, s. 40
- [8] STRÁNSKÝ, K. – REK, A. – WINKLER, Z.: Hamr v Borovci u Štěpánova. Slévarenství, XXXVIII (1990), č. 7, s. 303.
- [9] USTOHAL, V. – MAZÁČ, L. – STRÁNSKÝ, K.: Doubravník – nejstarší železná huť Českomoravské vysočiny. Hutnicke listy, 1989, č. 7, s. 520
- [10] STRÁNSKÝ, K. – REK, A.: Pracovala v ronovském hamru spolu s redukční pecí také kujníci výheň? Slévarenství, XLVII (1999), č. 4, s. 261.
- [11] MIHOK, Ľ. – LA SALVIA, V. – ROTH, P.: Research of medieval smithy slags. In: Archaeometalurgy. Proceedings of the 10th International Symposium Metalography '98. Stará Lesná - Košice 1998, s. 475.
- [12] PETRÍK, J. et al.: Archeometalurgická analýza trosky a železných predmetov z Remetských Hámrov. Sborník Archeologia technica č. 12 (v tlači).



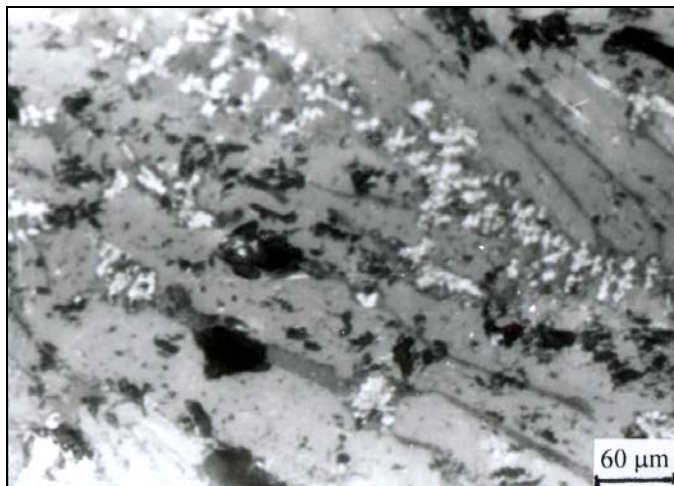
**Obr. 1** Socha Herakla, výrobek železářské huti v Josefově údolí u Sniny z roku 1841



**Obr. 2** Železářská struska ze Zemlínských Hámrou – výbrus



**Obr. 3** Železářská struska ze Zemlínských Hámrou – výbrus



**Obr. 4** Železářská struska z Belé nad Círochou – výbrus