

Metallurgische Schlacken – ein Sekundärrohstoff in der Bronzezeit

H. Preßlinger, H. Harmuth, W. Prochaska und C. Eibner

Chemische Zusammensetzung und Struktur bronzezeitlicher Laufschlacken – Einsatz der Laufschlacken als Schlackenbildner im Schachtofen – Verwertung der Laufschlacken als Sekundärrohstoff beim Umbau oder Neubau der metallurgischen bronzezeitlichen Aggregate – Laufschlacken als Magerungsmittel bei der Herstellung von Gebrauchskeramik

Metallurgical Slags – a Secondary Raw Material of the Bronze Age. Chemical composition and structure of bronze age running slags – Use of running slags in the shaft furnace – Utilization of running slags as a secondary raw material during revamping or reconstruction of bronze age metallurgical aggregates – Running slags as a shortening material for the production of ceramic utility ware

1. Einleitung

An den Kontaktzonen der Kalkalpen mit der Grauwacke, der Grauwacke mit dem Kristallin bzw. in der Grauwacke gibt es viele kleine Erzausbisse von geringer Mächtigkeit, die von den Bewohnern der Bronzezeit beschürft wurden¹. Die Hauptverzierung ist eine Fe-Cu-Vererzung, untergeordnet tritt auch eine Fe-Co-Ni-Mineralisation auf. Die Gangart besteht zum überwiegenden Teil aus Karbonat und Quarz, des Weiteren kommen Serizit und Chlorit vor.

Nach der notwendigen Aufbereitung wurden die Kupfererze zu den Schmelzhütten transportiert, dort geröstet und in die Schachtofen chargiert (Abb. 1). Dabei wurde von den bronzezeitlichen Schmelzern aus den Gangmineralien und durch Aufgabe von Schlackenbildnern eine flüssige Schlacke erzeugt, die diskontinuierlich abgestochen wurde. Die Schlacken (Laufschlacken) wurden einerseits gebrochen und auf die Schlacken-

halde gestürzt (Abb. 2). Diese Schlackenhalde sind heute vielfach die archäologischen Zeugen für die bronzezeitliche Kupfererzverhüttung an einem Standort². Andererseits wurden diese Laufschlacken bereits in der Bronzezeit als Sekundärrohstoff wiederverwertet³⁻⁵.

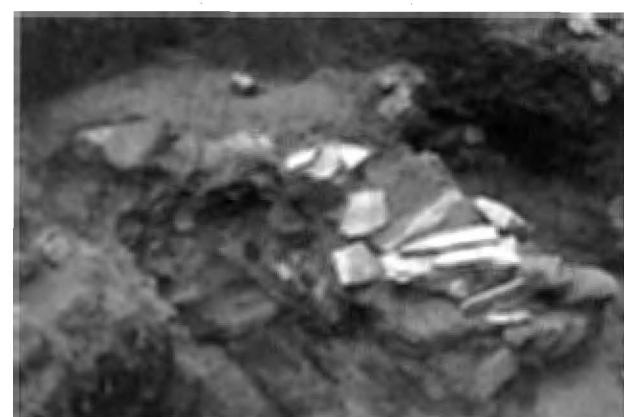


Abb. 1. Freigelegte Schachtofen am Verhüttungsplatz Versunkene Kirche, KG Schwarzenbach, OG Trieben

Univ.-Doz. Dipl.-Ing. Dr. Hubert Preßlinger, Institut für Eisenhüttenkunde, Montanuniversität Leoben, Franz-Josef-Straße 18, A-8700 Leoben/Österreich, O. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. Harald Harmuth, Institut für Gesteins- und Schmelzhüttenkunde, Montanuniversität Leoben, Peter-Tunner-Straße 5, A-8700 Leoben/Österreich, Ao. Univ.-Prof. Dr. Walter Prochaska, Institut für Geowissenschaften, Montanuniversität Leoben, Erzherzog-Johann-Straße 10, A-8700 Leoben/Österreich, Univ.-Prof. Dr. Clemens Eibner, Institut für Ur- und Frühgeschichte, Universität Heidelberg, Marstallhof 4, D-69117 Heidelberg/Deutschland.

Die folgenden Kapitel beschreiben die naturwissenschaftlichen Untersuchungsergebnisse über den Einsatz von Laufschlacken als Sekundärrohstoff in der Metallurgie, als Hüttenbaustoff sowie als Rohstoff in der Keramikerzeugung.

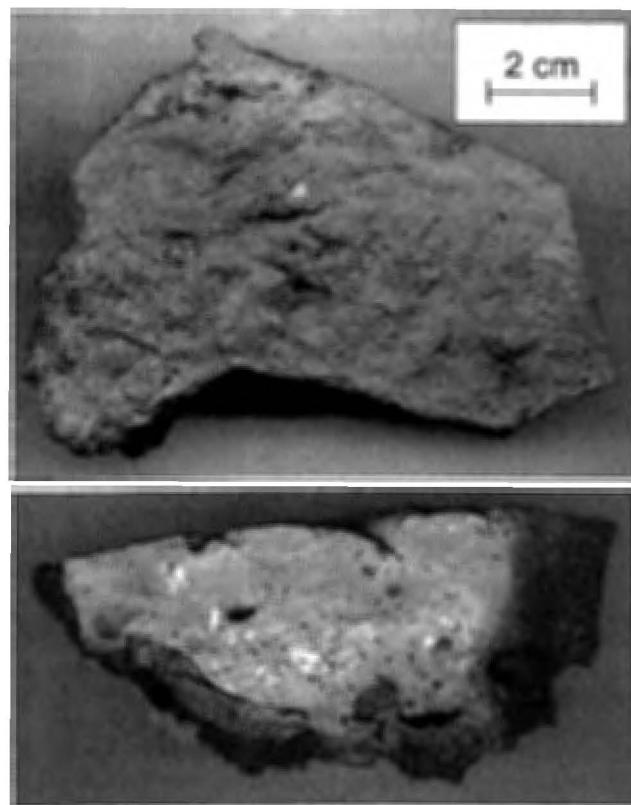


Abb. 2. Laufschlackenstein aus der Halde am Verhüttungsplatz Versunkene Kirche, KG Schwarzenbach, OG Trieben

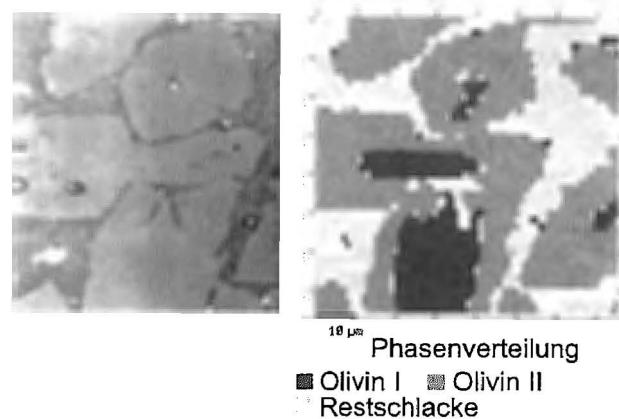


Abb. 3. Schliffbild und mikroanalytische Beurteilung einer Laufschlacke aus der bronzezeitlichen Kupfererzverhüttung im Schachtofen, Verhüttungsplatz Haberl Alm, KG Wald, OG Wald am Schoberpass

Starke Konzentrationsabweichungen in den Laufschlacken sind bei den Kupfer- und Schwefelgehalten festzustellen. Die Kupfergehalte liegen im Bereich von 0,4 bis 3 Masse-%, die Schwefelgehalte von 0,1–1,5 Masse %. Eine Verhältniszahl aus einzelnen Schlackenstücken ist daher nicht sinnvoll auszuwerten. Diese starken Schwankungen sind einerseits auf die chemische Zusammensetzung der Kupfer-(stein)-Einschlüsse, andererseits auf die Probenahme für die chemische Analyse zurückzuführen².

Die MgO-Gehalte der Laufschlacken liegen in einem Analysenbereich zwischen 1 und 7 Masse %. Die hohen MgO-Gehalte sind mit dem Verschlacken der eingesetzten Feuerfestmaterialien (Lehm und Steine) zu begründen. Die Gehalte an TiO₂ und Na₂O von jeweils ca. 0,3 Masse-% (in Tabelle 1 nicht aufgelistet) stammen gleichfalls aus der Verschlackung des Feuerfestmaterials.

Abhängig von der chemischen Zusammensetzung und den Abkühlbedingungen erstarren die Laufschlacken kristallin^{2,7}. Die Komponenten, die die erstarnten Laufschlacken bilden, sind Mischkristalle, in deren Gitterstruktur die einzelnen Ionenarten (Kationen, Anionen, Anionenkomplexe) durch die Fernordnungsbildung bei der Erstarrung eingebunden werden. Die Hauptkomponenten der erstarnten Laufschlacke sind primär erstarnte

2. Chemische Zusammensetzung und Struktur der Laufschlacken

Die bronzezeitlichen Laufschlacken der Rohkupfererzeugung sind in ihrer Grundzusammensetzung nach der Molekulartheorie der Schlacken⁶ Silicatschlacken mit einem SiO₂-Anteil von etwa 25 bis 35 Masse-%, einem FeO_n-Anteil von etwa 20 bis 40 Masse-% und einem CaO-Anteil von etwa 10 bis 15 Masse-%. Die Komponenten MgO, Al₂O₃, Cu, Sb und Co verteilen sich auf den verbleibenden Rest von ca. 10 Masse-% (Tabelle 1).

Tabelle 1. Chemische Analysen von Laufschlacken der Kupfererzverhüttung in der Bronzezeit (Angaben in Masse-%; * = Sandschlacke; n. b. = nicht bestimmt)

Probenbezeichnung	Fe _{ges}	SiO ₂	MnO	CaO	Komponenten					
					MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	K ₂ O	S	Cu
Vers. Kirche	23,74	38,08	0,13	8,59	1,76	5,04	0,27	2,03	0,34	1,37
Haberl Alm	26,60	32,88	0,67	11,97	6,43	3,58	0,26	1,25	1,46	2,28
Oberschwärzen*	20,22	38,40	0,36	11,60	1,22	8,00	0,27	2,35	0,25	0,80
Stieber	33,08	35,92	0,44	10,18	0,77	7,64	0,61	n.b.	0,23	0,41
Vorwald	37,32	30,56	0,61	9,59	2,92	6,74	0,62	n.b.	0,26	0,43
Frauenbach	26,73	39,76	0,73	15,23	3,94	3,21	0,32	n.b.	0,09	1,77
Ramsau S12	38,17	24,08	0,25	3,00	1,35	2,58	0,16	0,90	0,74	2,43

Tabelle 2. Mikroanalytische Ergebnisse der im Schlackenschliff in Abb. 3 dargestellten Phasen einer Laufschlacke (Angaben in Masse-%)

Phasen	FeO	SiO ₂	MnO	CaO	Komponenten					
					MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	K ₂ O	S	Cu
Olivin I	36,09	38,49	1,08	4,44	18,74	0,23	0,02	0,05	0,03	0,06
Olivin II	33,22	36,76	0,95	21,86	4,93	1,12	0,15	0,29	0,08	0,08
Restschlacke	20,45	46,85	0,32	16,22	0,83	11,01	0,32	2,48	0,30	0,11

Mischkristalle von Olivin, Typ I, an dem sich sekundär Olivin-Mischkristalle vom Typ II angelagert haben. Die dritte Schlackenkomponente ist die eutektisch erstarrte Restschmelze (Abb. 3 und Tabelle 2).

Im primär erstarrten Olivin I sind neben dem SiO_4^{4-} und Fe^{2+} auch erhebliche Mengen an Mg^{2+} im Kristallgitter des Mischkristalls eingebunden. Weiters wurden auch größere Mengen an Mn^{2+} und Ca^{2+} festgestellt. Im sekundärerstarrten Olivin II substituieren die Ca^{2+} -Ionen die Mg^{2+} -Ionen im Kristallgitter. AlO_4^{5-} und K^+ befinden sich in den Kristallkomponenten der erstarrten Restschmelze.

3. Verwertung der Laufschlacken als Sekundärrohstoffe

3.1 Schlackenbildner in den Schachtöfen

Bei den montanarchäologischen Grabungen wurden größere Schlackenmengen in den Röstbetten gefunden. Durch die beim Rösten eintretende Oxidation der Eisenoxide unterscheiden sich diese Schlackenstücke durch ihre rot gefärbte Schlackenoberfläche von den Laufschlackenstücken aus den Halden. Neben dem Austreiben der Feuchte wird auch die Porosität der Schlackenstücke erhöht, womit diese ein hervorragendes Produkt zur Primärschlackenbildung darstellen.

Nach einem Vorheizen der Schachtöfen mit Holzkohle wird das Anfahren der Öfen bzw. die metallurgische Arbeit mit dem Einsetzen von Holzkohle und gerösteter Laufschlacke begonnen. Das Können der Schmelzmetallurgien bestand darin, im Schachtofen eine flüssige Schlacke über eine längere Zeitspanne einzustellen, um darin das eingesetzte Kupfererz aufzulösen. Dabei gehen die Gangmaterialien in die Schlacke und die Sulfide bilden den Kupferstein.

Für die Entstehung des Schwarzkupfers im Schachtofen ist eine Flüssig-Flüssig-Reaktion an der Grenzfläche Schlacke/Kupferstein verantwortlich^{1,2,8}. Der für die Oxidation des Schwefels und des Eisens im Kupferstein erforderliche Sauerstoff wird durch Diffusion aus der Schlacke nachgeliefert. In der Folge entmischt sich

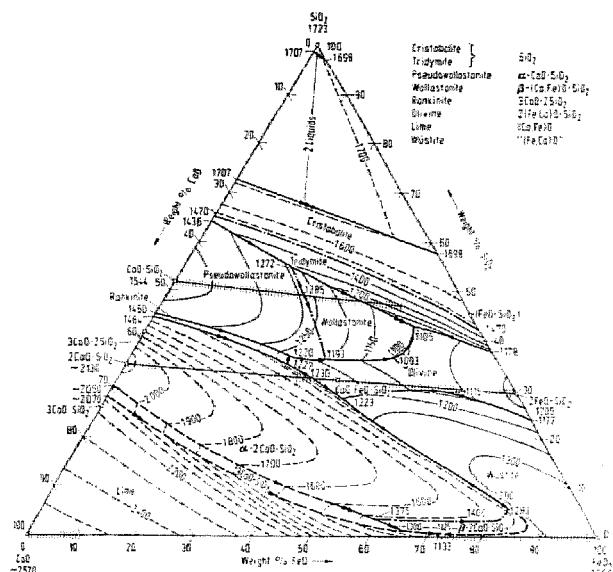


Abb. 4. Dreistoffsysteem $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$ nach Osborn und Muan⁹

das Kupfer entsprechend der Mischungslücke im ternären System Kupfer-Eisen-Schwefel aus der Kupfersteinschmelze und seigert wegen der höheren Dichte auf der Ofensohle aus.

Bei der Betrachtung des Dreistoffsystems $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$ (Abb. 4) erkennt man im Bereich des Olivins ein Schmelzpunktminimum bei 1093°C , welches von den bronzezeitlichen Schmelzmetallurgien angestrebt wurde (Abb. 5). Dass dies nicht unbedingt leicht war, zeigen die Heterogenität der Laufschlacken (Einschlüsse von unaufgeschmolzenem Quarz, Erz sowie von Schlacke) bzw. die großen Spannen der chemischen Analysenwerte einzelner Schlacken. Neben CaO kommt auch Al_2O_3 in höheren Konzentrationen in den Laufschlacken vor. Beide – CaO und Al_2O_3 – üben in den in Tabelle 1 angeführten Konzentrationsbereichen eine starke schmelzpunkterniedrigende Wirkung aus¹⁰.

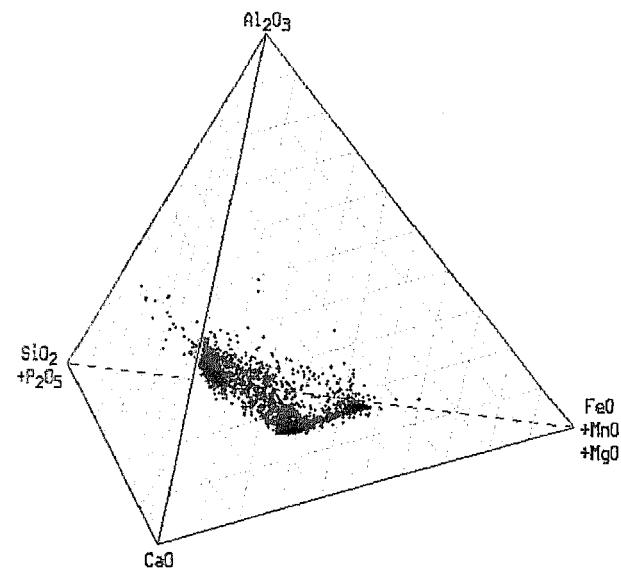


Abb. 5. Lage der einzelnen Analysenpunkte der mikroanalytischen Beurteilung der Laufschlacke von Abb. 3 im Quasivierstoffsysteem $\text{CaO}'-(\text{FeO}+\text{MnO}+\text{MgO}')-(\text{SiO}_2+\text{P}_2\text{O}_5)'-\text{Al}_2\text{O}_3'$

Der kurze Exkurs in die bronzezeitliche Schmelzmetallurgie zeigt, dass für die metallurgische Arbeit in den Schachtöfen eine flüssige Schlacke mit einer eng begrenzten chemischen Zusammensetzung notwendig war. Bei einer erforderlichen Korrektur der Schlackenzusammensetzung im Schachtofen verwendete der bronzezeitliche Hüttenmann bevorzugt geröstete, stückige Laufschlacken.

3.2 Verwendung als Hüttenbaustoff

Montanarchäologische Grabungen an verschiedenen Verhüttungsplätzen zeigen, dass die bronzezeitlichen Kupferhütten in den Ostalpen aus den metallurgischen Anlagen Röstbett und Schachtofen bestanden^{1, 2, 7}. Als kleinste Anlagenkonzeption sind ein Röstbett und zwei Schachtofen anzugeben, die in zwei übereinander liegende Arbeitspodien gesetzt wurden (Abb. 6). Der für die Kupferhütte ausgewählte Platz wurde von den Metallurgien längerfristig genutzt. Die metallurgischen Anlagen wurden von den Ofenbauern mehrmals zugestellt bzw. neu gebaut. Dabei wurde die vorhandene Laufschlacke als Baumaterial vielfältig verwendet.

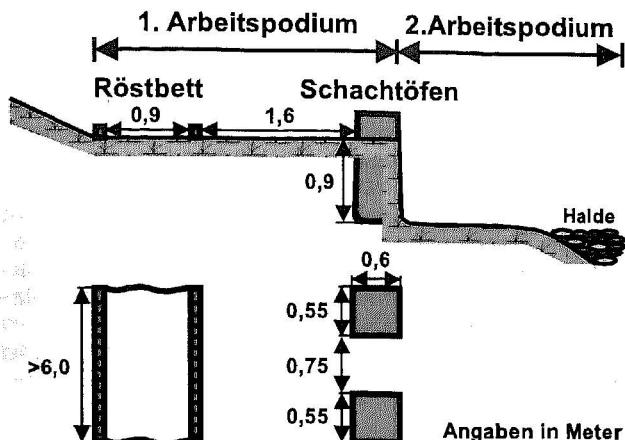


Abb. 6. Schema der Anordnung der bronzezeitlichen metallurgischen Aggregate, gezeichnet nach montanarchäologischen Grabungsergebnissen

Der Boden des Röstbettes wurde aus Lehm gestampft. Als Magerung im Lehm Boden haben die bronzezeitlichen Anlagenbauer stückige Laufschlacke verwendet. Die Schachtöfen für die Schwarzkupfererzeugung wurden am Verhüttungsplatz „Versunkene Kirche“ in einer Schalenbauweise aufgezogen. Dazu wurden behauene Steine, meist aus Grünschiefer, vereinzelt auch aus Bösensteingneis, mit einem Lehmmörtel als Schale gesetzt. Für die Hinterfüllung benutzten die bronzezeitlichen Ofenbauer bevorzugt die Laufschlacken (Abb. 7), aber auch alte Ofensteine, Keramikstücke usw.

Eine Probe des Fundplatzes „Versunkene Kirche“ nahe der Stadt Trieben zeigt eine besonders bemerkenswerte Verwendung bronzezeitlicher Schlacken als

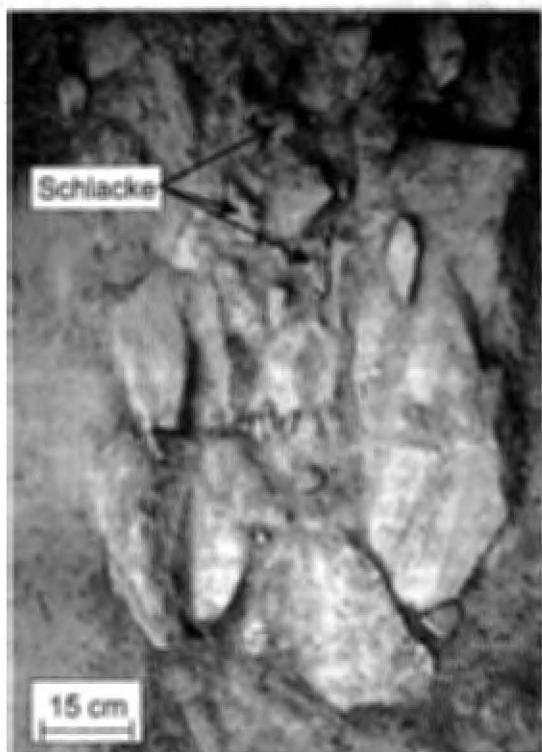


Abb. 7. Detailaufnahme aus der Ofenanlage (Abb. 1), Verhüttungsplatz Versunkene Kirche, KG Schwarzenbach, OG Trieben

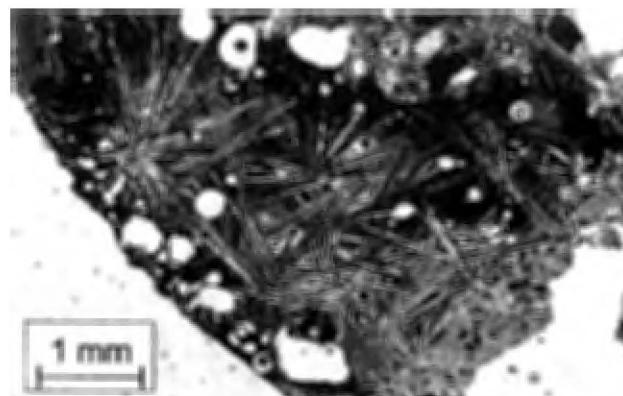


Abb. 8. Durchlichtmikroskopische Gefügeaufnahme eines Schlackenkorns aus dem Hüttenbaustoff des Fundplatzes Versunkene Kirche. Strahlenförmig angeordnete Anorthitkristalle liegen in teilweise glasiger Matrix vor; die rundliche Gestalt der Poren (weiß) belegt den Schmelzphasengehalt



Abb. 9. Rasterelektronenmikroskopische Gefügeaufnahme eines weitgehend aus dem schmelzflüssigen Zustand erstarrten Schlackenkorns; 1 Fayalit, 2 Magnetit, 3 polykristalline mikroanalytisch nicht mehr weiter auflösbare Matrix

Hüttenbaustoff³. Bei der genannten Probe handelt es sich – nach heutigen Begriffen – um einen Kalkmörtel. Es ist dies eine bis dato in dieser Region nicht berichtete Anwendung von Baukalk in der Bronzezeit. An natürlichen Zuschlägen weist dieser Hüttenbaustoff quarz- und glimmerreiche Körner auf, glimmerreichen quarzitischen Sandstein sowie Kalzit. Synthetische Zuschläge, die vom Verhüttungsprozess herrühren, sind Schlacke und Holzkohle. Ein Beispiel für das Mikrogefüge der Schlacke ist in Abb. 8 abgebildet. Es zeigt strahlenförmig angeordnete Kristalle von Anorthit $\text{Ca} [\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ in einer dunkel erscheinenden, teilweise glasigen Matrix. Die rundliche Begrenzung der Poren belegt den hohen Schmelzphasengehalt bei der Schlackenbildung.

3.3 Magerungsmittel in Keramiken

Bei einer Gebrauchskeramik (Kochgeschirr) des Fundplatzes „Bronzezeitliche Aufbereitung beim Maria-Hilf-Stollen“, OG Mühlbach/Hochköning, wurden neben natürlichen Magerungsmitteln hauptsächlich quarzitischer Natur auch Schlacken der Kupferverhüttung eingesetzt. Die mikroskopische Untersuchung dieser Schlackenkörner zeigte, dass ein Teil ursprünglich weitgehend



Abb. 10. Durchlichtmikroskopisches Gefügebild von am Probenrand kristallisiertem Malachit

schmelzflüssig war, ein anderer Teil aber noch einen hohen Anteil an Festkomponenten aufgewiesen hat. So fand sich in der Phasenzusammensetzung neben Tridymit auch noch Quarz SiO_2 , der also offensichtlich weder beim Verhüttungsprozess noch beim keramischen Brennprozess gelöst bzw. umgewandelt wurde. Die weiteren Phasen der Schlacke waren ein sehr magnesiumarmer Fayalit $(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$, Pyroxene der Diopsid-Hedenbergit Mischkristallreihe (Augit $(\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Mg})\text{SiO}_3$), Magnetit FeFe_2O_4 sowie Glasphase.

In einer rasterelektronenmikroskopischen Gefügeaufnahme zeigt Abb. 9 die Phasen Fayalit, Magnetit sowie eine röntgenmikroanalytisch nicht weiter auflösbare polykristalline Matrix. Die gesamte Keramikprobe hat einen CuO -Gehalt von etwa 0,4 Masse-%, was auf die Verwendung der Schlacke hinweist. Bereits mit freiem Auge war auch eine grünliche Färbung an der Oberfläche durch Malachit $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ erkennbar. In einer Dünnschliffaufnahme erkennt man in Abb. 10 randliche Malachitbildungen. Diese entstehen offensichtlich über einen längeren Zeitraum bei der Deponierung der Keramik durch Durchfeuchtung, Eluation und Transport der Kupferionen an die Oberfläche sowie nachfolgende Karbonatisierung durch den atmosphärischen CO_2 -Gehalt.

4. Zusammenfassung

Die modern klingenden Begriffe Recycling, Wiedereinsatz, Kreislaufstoff, Sekundärrohstoff sind nicht auf das bewusste Rohstoffdenken und auf die Rohstoffverantwortung der Techniker des 20. Jahrhunderts zurückzuführen, sondern waren bereits in der Bronzezeit von den Arbeitern unterschiedlichster Sparten gebraucht worden. Denn neben den unbenützbar gewordenen Metallprodukten wurden in der Bronzezeit auch die metallurgischen Schlacken als Kreislaufmaterial im Schmelzprozess eingesetzt. Die Schlacken wurden von den bronzezeitlichen Arbeitern weiters als Baumaterial und als Zusatz bei den Hüttenbaustoffen verwendet. Ein weiteres Einsatzgebiet für die Schlacken war die Gebrauchsgerätekherstellung, wo diese als Magerungsmittel genutzt wurden.

Die Untersuchung wurde im Rahmen des Projekts „Erforschung der Ur- und Frühgeschichte der Steiermark am Beispiel Paltental“ durchgeführt und vom Land Steiermark und der Stadtgemeinde Trieben finanziell unterstützt.

Literaturverzeichnis

- 1 Preßlinger, H., und C. Eibner: Montanwesen und Siedlungen in der Bronzezeit im Paltental (Österreich). Der Anschnitt 49 (1996) H. 5–6, 158–165. – 2 Preßlinger, H.: Schlackenkundliche Untersuchungsergebnisse von bronzezeitlichen Schlacken aus dem Paltental. *Res montanarum* (1998) H. 19, 17–24. – 3 Preßlinger, H., C. Eibner, H. Harmuth und I. Leth: Baustoffe, Feuerfestmaterialien und Keramiken im bronzezeitlichen Hüttenbetrieb. *BHM* 145 (2000), 368–376. – 4 Eibner, C.: Kupferverhüttung – Das Vorstadium für Gießereihütten der Urzeit. *Archaeologia Polki* 27 (1982), 303–313. – 5 Preuschen, E., und R. Pitzlioni: Untersuchungen im Bergbaugebiet Kelchalm bei Kitzbühel, Tirol. *Archaeologia Austriaca* 15 (1954), 3–97. – 6 Mills, K. C.: Structure of liquid slags. In: *Slag atlas*. Verlag Stahl Eisen GmbH, Düsseldorf 1995, 1–8. – 7 Preßlinger, H., G. Walach, C. Eibner und W. Prochaska: Montanarchäologische Untersuchungsergebnisse eines urnenfelderzeitlichen Kupfererz-Verhüttungsplatzes bei Mautern/Steiermark. *BHM* 137 (1992), 31–37. – 8 Preßlinger, H., A. Gruber und P. Paschen: Die Verhüttung sulfidischer Erze im Schachtofen in der Bronzezeit. *Metall* 39 (1985), 423–425. – 9 Osborn, E. F., und A. Muan: In: *Phase equilibrium diagrams of oxide systems*. Ceramic Foundation 1960. E. Orton jr., Columbus/Ohio, 1960. – 10 Oelsen, W., und E. Schürmann: Untersuchungsergebnisse alter Rennfeuerschlacken. *Arch. Eisenhüttenwes.* 25 (1954), 507–514.