

SCHLACKENKUNDLICHE UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE VON BRONZEZEITLICHEN SCHLACKEN AUS DEM PALTENTAL

Hubert Preßlinger

1. Einleitung

An den Kontaktzonen der Steirischen Kalkalpen mit der Grauwacke, der Grauwacke mit dem Kristallin bzw. in der Grauwacke selbst gibt es viele kleine Erzausbisse



Abb. 1: Pinge auf der Wagenbänk Alm; Gemeinde Trieben.



Abb. 2: Bronzezeitliche Schachtöfen, ausgegraben am Schmelzplatz Versunkene Kirche; Gemeinde Trieben

von geringer Mächtigkeit, die von den Bewohnern der Bronzezeit beschürft wurden. Die bergmännische Tätigkeit der urzeitlichen Bewohner ist an zahlreichen Fundplätzen in der Natur als Pinge(nreihen) nachgewiesen (1) (Abb. 1). Nach der notwendigen Aufbereitung wurden die Kupfererze zu den Schmelzhütten transportiert, dort geröstet und in die Schachtöfen chargiert (Abb. 2).

Die Bauausführung der nach einheitlichen Bauplänen errichteten Schmelzhütten (2) läßt sich wie folgt beschreiben (Abb. 3):

- Zuerst wurden durch das Anlegen von Terrassen in den Hang Arbeitspodien geschaffen, die mit gestampftem Lehm planiert waren.
- Auf dem am höchsten gelegenen Arbeitspodium wurde, durch eine Steinsetzung umfaßt, das Röstbett schichtförmig aufgebaut, wobei eine nach ihrer Funktion noch nicht eindeutig geklärte Unterteilung in mehrere Segmente üblich war.
- Neben dem Rösten erfolgte auf dem oberen Arbeitspodium auch die diskontinuierliche Beschickung der Schachtöfen mit geröstetem Erz, Zuschlägen und Holzkohle.
- Entsprechend dem Materialfluß wurden auf der tiefer liegenden Terrasse die Schachtöfen in die Geländestufe hineingesetzt. Als kleinste Einheit wurden nach heutigem Wissensstand mindestens zwei Schachtöfen errichtet.
- Auf dem unteren Arbeitspodium wurde, neben dem Abstechen der flüssigen Schlacke und dem Ziehen

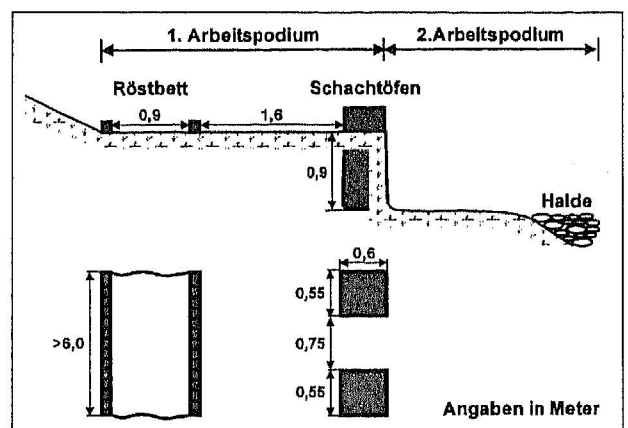


Abb. 3: Schema der Anordnung der bronzezeitlichen metallurgischen Aggregate, gezeichnet nach montanarchäologischen Grabungsergebnissen.

des festen Schwarzkupferkuchens aus dem Schachtofen, der Wind in den Schachtofen eingeblasen. Die Windzufuhr erfolgte von vorne durch Düsen mit Hilfe von Blasebälgen.

- Die abgestochene Schlacke (Laufschlacke) wurde nach dem Erstarren gebrochen und hangabwärts auf Halde geworfen.

Heute sind diese Schlackenhalde für den Bergbauarchäologen (3) der erste Hinweis auf einen urzeitlichen Schmelzplatz, für den Archäometallurgen der Fundplatz für Probenahmen von Laufschlacken, verschlackten Ofensteinen, angeschlackten Winddüsen usw.. Ziel dieser Veröffentlichung ist es, Daten von chemischen und physikalischen Kennwerten von Laufschlacken aus den Schmelzhütten zusammenzustellen sowie eine Abgrenzung der Laufschlacken aus den Schlackenhalde gegenüber jenen "Plattenschlacken", die in den bronzezeitlichen Siedlungen gefunden wurden (Abb. 4), vorzunehmen.

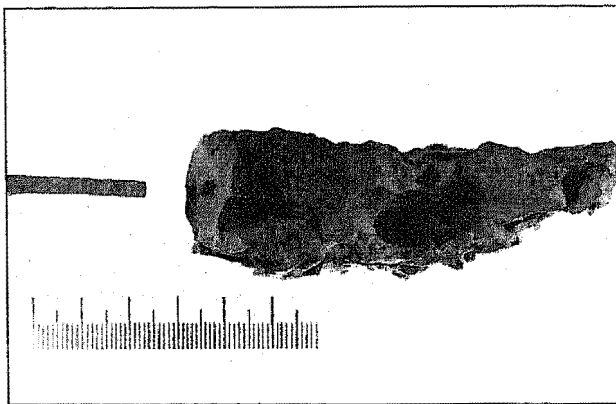


Abb. 4: Makroaufnahmen der Bruchflächen einer dichten Plattenschlacke (links) und einer blasigen Laufschlacke (rechts).

2. Zusammenstellung der Kenndaten von Laufschlacken

Die Laufschlacken bildeten sich in den Schachttöfen aus den Gangmaterialien der chargierten Kupfererze, den Zuschlägen (Quarz, Lehm, Retourschlacke usw.), den Bestandteilen der Holzkohle und dem Feuerfestmaterial der Schachtofenzustellung. Die Laufschlacke war im Schachtofen flüssig und wurde abgestochen, d.h. die Schlacke ist dabei ausgelaufen, daher der Terminus "Laufschlacke". Das flüssige Rohkupfer (= Schwarzkupfer) sammelte sich an der Ofensohle, erstarrte im

Ofen (= Kupferkuchen) und wurde im festen Zustand aus dem Schachtofen entnommen.

Die flüssige Laufschlacke wurde in ein Schlackenbett vor dem Schachtofen abgestochen. Je nach Menge, chemischer Zusammensetzung und physikalischer Beschaffenheit der Schlacke sowie je nach Größe des Schlackenbettes entstanden Schlacken unterschiedlicher Dimension und Porosität. Daher findet man in den Schlackenhalde blasige Schlackenbruchstücke mit einer Stärke auch größer 5 cm, aber auch kleiner 1 cm, die mittlere Stärke kann mit etwa 3 cm angegeben werden. Vereinzelt sind auch mehrlagige, übereinandergeflossene Schlackenstücke zu finden (4).

Mit blasigen Laufschlacken aus den Schlackenhalde einzelner Schmelzplätze im Paltental wurden schlackenkundliche Untersuchungen durchgeführt, worüber im weiteren berichtet wird.

2.1. Naßchemische Analyse der Laufschlacken

Die bronzezeitlichen Laufschlacken der Rohkupfererzeugung sind in ihrer Grundzusammensetzung nach der Molekulartheorie der Schlacken (5) Silicatschlacken mit einem SiO_2 -Anteil von etwa 25 - 35 Masse %, einem FeO_n -Anteil von etwa 20 - 40 Masse % und einem CaO -Anteil von etwa 10 - 15 Masse %. Die übrigen Bestandteile wie MgO , Al_2O_3 , Cu , Pb und Co verteilen sich auf den verbleibenden Rest von ca. 10 Masse % (Tabelle 1).

Starke Konzentrationsabweichungen in den Laufschlacken sind bei den Kupfer- und Schwefelgehalten festzustellen. Die Kupfergehalte liegen im Bereich von 0,4 - 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 zurückzuführen (1).

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 TiO_2 und Na_2O von jeweils ca. 0,3 Masse % (in der Tabelle 1 nicht aufgelistet) stammen gleichfalls aus der Verschlackung des Feuerfestmaterials.

Komponenten Probenbezeichn.	Fe_{ges}	SiO_2	MnO	CaO	MgO	Al_2O_3	P_2O_5	K_2O	S	Cu	Fe-II	Fe-III
Vers. Kirche	23,74	38,08	0,13	8,59	1,76	5,04	0,27	2,03	0,34	1,37	18,54	5,20
Haberl Alm	26,60	32,88	0,67	11,97	6,43	3,58	0,26	1,25	1,46	2,28	23,87	2,73
Oberschwärzen*	20,22	38,40	0,36	11,60	1,22	8,00	0,27	2,35	0,25	0,80	14,39	5,83

Tabelle 1: Chemische Analysen von Laufschlacken der Kupfererzverhüttung aus dem Paltental (Angaben in Masse-%; * = Sandschlacke).

Des Weiteren lassen sich Werte für K_2O ausweisen, die zu einem geringen Anteil auf den Aschgehalt der verwendeten Holzkohle zurückzuführen sind. Ein wesentlicher Teil des Kaliums stammt aus dem Lehm (ca. 2 Masse % im Lehm), der als Feuerfestmaterial im Schachtofen verwendet wurde. Eine weitere Möglichkeit ist, daß in der Bronzezeit feinkörniges Erz mit Lehm pelletisiert wurde, und diese Pellets als Kupferträger in den Schachtofen aufgegeben wurden (6).

Hinzuweisen ist noch darauf, daß das Eisen in den Laufschlacken in unterschiedlichen Wertigkeiten vorliegt. Gehalte von Co und As im Bereich 0,1 Masse % bzw. von Pb im Bereich 0,01 Masse % in den Laufschlacken wurden bei der Verhüttung von Fahlerzen (Laufschlacken aus der "Versunkenen Kirche") gemessen (7).

2.2. Mikroanalytische Untersuchungen von erstarrten Laufschlacken

Abhängig von der chemischen Zusammensetzung und den Abkühlbedingungen erstarren die Laufschlacken kristallin. Die die erstarrten Laufschlacken bildenden Komponenten sind Mischkristalle, in deren Gitterstruktur die einzelnen Ionenarten (Kationen, Anionen, Anionenkomplexe) durch die Fernordnungsbildung bei der Erstarrung eingebunden werden. Die Hauptkomponenten der erstarrten Laufschlacke sind primär erstarrte 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.5 und Tabelle 2).

Im primär erstarrten Olivin I sind neben dem SiO_4^{4-} und Fe^{2+} auch erhebliche Mengen an Mg^{2+} im Kristall-

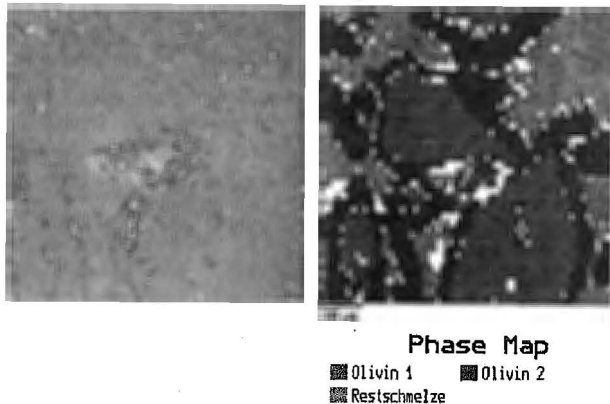


Abb. 5: Schliffbild und Phasenverteilung (Phase Map) einer Laufschlacke, Fundort Haberl Alm; Gemeinde Wald am Schoberpaß.

Komponenten \ Phasen	FeO	SiO ₂	MnO	CaO	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
Restschmelze	20,45	46,85	0,32	16,22	0,83	11,01	0,32	2,48	0,30	0,11

Tabelle 2: Mikroanalytische Ergebnisse der im Schlackenschliff in Abb.5 dargestellten Phasen einer Laufschlacke (Angaben in Masse-%).

gitter des Mischkristalles eingebunden. Weiters wurden auch größere Mengen an Mn^{2+} und Ca^{2+} festgestellt. Im sekundär erstarrten 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.

2.3. Physikalische Kenndaten der Laufschlacken

Für den Schmelzmetallurgen sind neben den bereits beschriebenen chemischen Analysen der Laufschlacken auch die Kenntnisse über das Fließ- und Aufschmelzverhalten sowie über die Viskosität zur Beurteilung des Schmelzprozesses von großem Nutzen. Daher wurden mit Proben von Laufschlacken aus den Schmelzplätzen "Versunkene Kirche" und "Haberl Alm" Prüfungen des Schmelzverhaltens nach DIN 51730 durchgeführt (8).

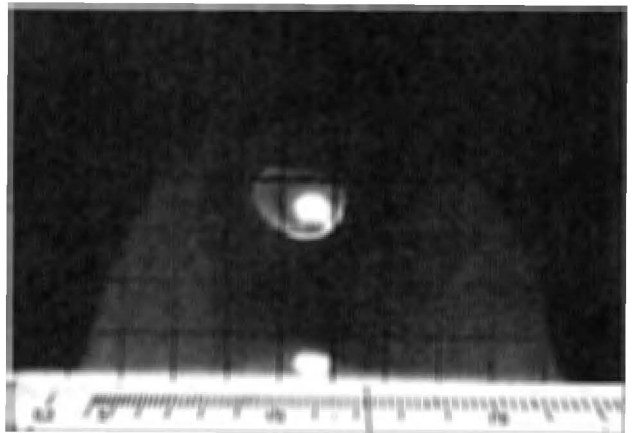


Abb. 6: Beispiel der optischen Beurteilung des Schmelzpunktes einer Laufschlacke nach DIN 51730, Fundort Versunkene Kirche; Gemeinde Trieben.

Dabei ist es für Schlacken üblich den nach DIN 51730 bestimmten Halbkugelpunkt als Schmelztemperatur anzugeben. Für die Schlackenprobe "Versunkene Kirche" wurde ein Schmelzpunkt von 1225°C (Abb. 6), für die Schlackenprobe "Haberl Alm" ein Schmelzpunkt von 1280°C gemessen. Diese Meßwerte bedeuten, daß für einen störungsfreien Betrieb (= gutfließende Schlacke und saubere Trennung der Phasen Schwarzkupfer, Kupferstein und Laufschlacke) im Schachtofen in der Schlackenzone Temperaturen höher 1350°C eingestellt wurden.

Für die Reaktionsfähigkeit der Laufschlacken ist die Viskosität eine bestimmende Größe. Die Veränderung der Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur ist

für Laufsclacken in Abb. 7 dargestellt. Der Kurvenverlauf in Abb. 7 ist ein für saure Schlacken typischer (Basizitätszahl CaO/SiO_2 der Laufsclacken ist kleiner 0,4). Die Viskosität wird, entsprechend der Struktur der sauren Schlacken, durch die vernetzende Wirkung der SiO_4^{4-} Komplexe bestimmt (5). Mit steigender Temperatur und Aufnahme von Kationen (= Netzwerkumwandler) wird die Viskosität erniedrigt.

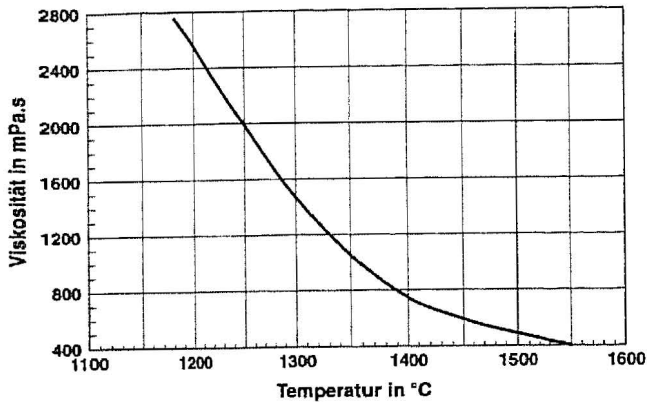


Abb. 7: Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur (Laufsclacke, Fundort Versunkene Kirche; Gemeinde Trieben).

Eine weitere Kenngröße ist die Dichte der blasigen Laufsclacke. Neben der chemischen Zusammensetzung (Anteil an Eisenoxiden) ist auch die Porosität von starkem Einfluß. Daher wurden sowohl die Rohdichte (= mit den Poren) als auch die Reindichte bestimmt (9). Folgende Werte wurden an Proben aus der Schlackenhalde "Versunkene Kirche" gemessen: Rohdichte $2,74 \text{ g/cm}^3$ und Reindichte $3,33 \text{ g/cm}^3$.

3. Mikroanalytische Untersuchungsergebnisse von verschlackten Ofensteinen

In den Schlackenhalden und im Bereich der freigelegten Schachtöfen findet man die mit einer Schlackenauflage behafteten Ofensteine. Am Verhüttungsplatz "Versunkene

ne Kirche" wurde für die Ausmauerung der Öfen phyllitisches Gesteinsmaterial, sogenannte "Grüngesteine", verwendet. Die Steine sind am Schmelzplatz "Versunkene Kirche" nicht vor Ort anstehend, sondern mußten zur Verhüttungsanlage transportiert werden, d.h. bewußte Auswahl der Ofensteine. Die phyllitischen, leicht spaltbaren Steine wurden behauen und mit gemagertem Lehm als Bindemasse gesetzt. Der Schachtöfen wurde im Ofeninneren noch mit einer Lehmmasse verstrichen. Die Ofenmauer zwischen den beiden metallurgischen Öfen am Schmelzplatz "Versunkene Kirche" wurde in der Läufer-Binder-Technik gesetzt.

Die Abb.8 und Tabelle 3 zeigen die Ergebnisse der mikroanalytischen Untersuchung des an der Feuerseite aufgeschmolzenen Natursteines. Der aufgeschmolzene Bereich des Steines besteht zu etwa 80 Flächen % aus einem Aluminiumsilicat (Cristobalit), zu etwa 10 Flächen % aus einem Eisen-Titan-Oxid und zu einem geringen Anteil aus einem Magnesiumsilicat. Wegen des hohen Kalium- und Kupfergehaltes war der Bereich des aufgeschmolzenen Steines mit dem aufgeschmolzenen Lehm und den kupferführenden flüssigen Gangmaterialien in Kontakt.

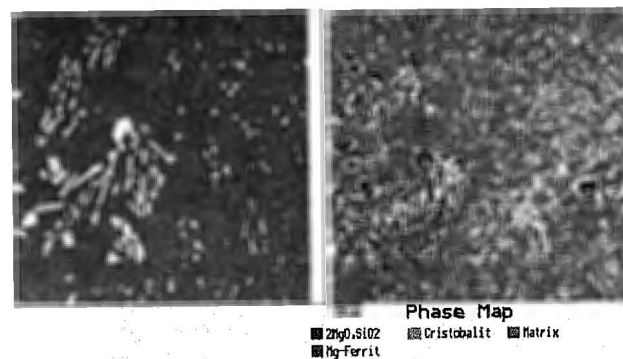


Abb. 8: Schliffbild und Phasenverteilung (Phase Map) einer Schlackenauflage auf einem bronzzeitlichen Ofenstein, Fundort Versunkene Kirche; Gemeinde Trieben.

Komponenten Phasen	FeO	SiO ₂	MnO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Cu
Cristobalit	6,25	52,69	0,19	8,67	6,53	14,56	2,42	3,33	1,48	1,07
Mg-Ferrit	49,29	14,78	0,47	1,79	8,81	8,47	5,43	2,12	0,66	4,26
2MgO.SiO ₂	4,10	44,96	0,32	0,81	40,78	3,83	0,62	1,09	0,70	1,04
Matrix	3,35	57,68	0,09	5,93	2,80	16,75	1,86	4,18	2,36	0,95

Tabelle 3: Mikroanalytische Ergebnisse der im Schlackenschliff in Abb.8 dargestellten Phasen einer Schlackenauflage an einem Ofenstein (Angaben in Masse-%).

Komponenten Probenort	Feges	SiO ₂	MnO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	K ₂ O	S	Cu	Fe-II	Fe-III
Kaiserkörperl	44,80	30,5	0,8	6,1	1,5	4,7	0,18	1,0	0,19	0,68	40,45	4,23
Burgstallkogel	44,30	30,3	0,2	2,7	0,8	5,8	1,55	n.b.	0,02	0,08	n.b.	n.b.

Tabelle 4: Chemische Analysen von Plattenschlacken aus bronzzeitlichen Siedlungen (Angaben in Masse-%; n.b. = nicht bestimmt).

4. Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse von Plattenschlacken aus den Siedlungen

In den bronzezeitlichen Siedlungen wurden dünne Schlacken (mittlere Dicke 4 mm), sogenannte „Plattenschlacken“, gefunden (1, 10 und 11). Diese Plattenschlacken aus den Siedlungen unterscheiden sich optisch in der Dicke und Porosität von den Laufschlacken der Schmelzplätze, obwohl in den Schlackenhalde auch dünne Laufschlacken (auch als Plattenschlacken bezeichnet) gefunden wurden (12).

Mit den aus der Siedlung „Kaiserköpperl“ geborgenen dichten Plattenschlacken (= geringe Porosität) wurden gleichfalls schlackenkundliche Untersuchungen durchgeführt, deren Ergebnisse in diesem Kapitel beschrieben werden.

4.1. Naßchemische Analyse der Plattenschlacken

In den Schachtföfen wurde durch Schmelzen der Kupfererze ein Schwarzkupferkuchen erzeugt, der wegen seiner hohen Anteile an Eisen und Schwefel, auch an Antimon, Arsen und Blei bei der Verhüttung von Fehlerzen, in anderen schmelzmetallurgischen Anlagen raffiniert werden mußte.

Für die Raffination wurde eine oxidierende Schlacke aufgegeben (Tabelle 4). Der FeO_n -Gehalt in den Plattenschlacken ist im Vergleich zu den Laufschlacken um ca. 20 Masse % höher, der CaO-Gehalt um ca. die Hälfte niedriger. Ein geringer Wert wird auch für MgO ausgewiesen. Die in Tabelle 4 angeführten Analysen aus der bronzezeitlichen Siedlung „Burgstallkogel“, Gemeinde Großklein (10), sind gleichfalls von Plattenschlacken, die eine mit den Plattenschlacken vom „Kaiserköpperl“ vergleichbare chemische Analyse ausweisen.

4.2. Mikroanalytische Untersuchungen der erstarrten Plattenschlacken

Plattenschlacken haben ein Gefüge aus feinen Kristallen. In Abb.9 und Tabelle 5 sind die mikroanalytischen Untersuchungsergebnisse zusammengestellt.

Die mit dem größten Flächenanteil vorhandenen Phasen sind die primär ausgeschiedenen Mischkristalle von Olivin, Typ III. Im Kristallgitter des Olivin III sind auch Io-

nen von Mg^{2+} und Ca^{2+} eingebaut. In den Zwischenräumen der Olivin-Mischkristalle sind einzelne Wüstit-Mischkristalle und die erstarrte Restschmelze bestimmt worden.

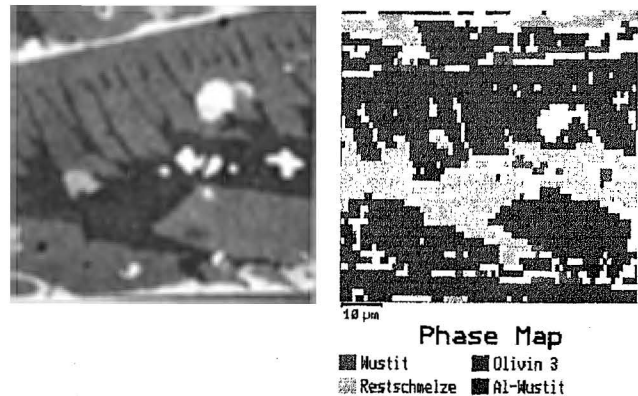


Abb. 9: Schliffbild und Phasenverteilung (Phase Map) einer Plattenschlacke, Fundort Kaiserköpperl; Gemeinde Rottenmann.

4.3. Physikalische Kenndaten der Plattenschlacken

Mit Plattenschlackenproben von der Siedlung „Kaiserköpperl“ wurden Schmelztemperaturbestimmungen nach DIN 51730 durchgeführt (8). Für diese Plattenschlacke wurde ein Schmelzpunkt von 1460°C gemessen. Für die Rohdichte der Plattenschlacke (Fundort Kaiserköpperl) wurde ein Wert von $3,93 \text{ g/cm}^3$ ermittelt.

5. Diskussion der schlackenkundlichen Ergebnisse

In den Ostalpen wurde in der Bronzezeit an zahlreichen Orten in Schachtföfen aus Kupfererzen Schwarzkupfer erschmolzen. In einer weiteren Verfahrensstufe wurde das Schwarzkupfer, meist in den Siedlungen, in einem eigenen metallurgischen Aggregat umgeschmolzen. Bei beiden metallurgischen Verfahrensschritten fielen Schlacken an, die sich sowohl in der Form („äußere Typologie“ (13)), chemischen Zusammensetzung, mineralogischen Struktur sowie den physikalischen Werten deutlich voneinander unterscheiden.

5.1. Laufschlacken

Beim Verhütten von Kupfererzen wurden die Laufschlacken, die durch Abstecken aus dem Schachtofen

Komponenten Phasen	FeO	SiO ₂	MnO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	S
Olivin III	64,53	29,25	0,30	1,33	2,23	1,31	0,04	0,18	0,08
Wüstit (Al)	74,22	4,14	0,14	0,43	0,35	13,27	0,09	2,05	0,41
Wüstit	88,80	6,86	0,23	0,47	0,68	1,93	0,03	0,62	0,11
Restschmelze	34,00	38,81	0,10	10,58	0,04	15,22	0,25	0,28	0,32

Tabelle 5: Mikroanalytische Ergebnisse der im Schlackenschliff in Abb.9 dargestellten Phasen einer Plattenschlacke (Angaben in Masse-%).

ausgelaufen sind, erzeugt. Die Hauptkomponenten der Laufsclacken sind nach der Molekulartheorie der Schlacken (5) ca. 35 Masse % SiO_2 und ca. 33 Masse % FeO_n . Weitere Komponenten sind CaO mit ca. 10 Masse %, Al_2O_3 mit ca. 5 Masse % und MgO mit ca. 2 Masse %.

Nach der Ionentheorie der Schlacken (5) bestehen flüssige Schlacken aus Anionenkomplexen, Anionen und Kationen. Für die flüssigen Laufsclacken sind als Anionenkomplexe SiO_4^{4-} , AlO_4^{5-} , TiO_4^{4-} , als einfaches Anion O^{2-} und als Kationen Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , aber auch K^+ , Cu^{2+} anzuschreiben (siehe auch Tabelle 6). Zwischen den Anionenkomplexen, Anionen und Kationen besteht, abhängig von der Temperatur der flüssigen Schlacken, eine mehr oder weniger starke Nahordnung, die bei der Erstarrung der Schlacke in eine Fernordnung übergeht (14).

Durch den Übergang der Anionenkomplexe und Kationen in eine Fernordnung wird auch der Mischkristall des Olivins gebildet. In den Olivinen ist Si^{4+} analog den Quarzstrukturen stets tetraedrisch von 4 O^{2-} als nächste Nachbarn umgeben, anders ausgedrückt, das Si^{4+} befindet sich in der tetraedrischen Lücke der 4 O^{2-} Ionen (14).

Nach der Begutachtung der Phase Map ist der Olivin, bezeichnet mit Olivin I, primär ausgeschieden. Eine Primärausscheidung könnte abhängig von der Temperatur auch noch im Schachtofen erfolgt sein und eine heterogene Laufsclacke verursacht haben.

Dieser primär ausgeschiedene Olivin I ist ein heterogener Keim für die Bildung des Olivins II. Der Olivin II unterscheidet sich vom Olivin I vor allem dadurch, daß das Mg^{2+} durch Ca^{2+} im Mischkristallgitter substituiert wurde.

Beide Olivine zusammen sind am begutachteten Schliff (siehe Abb.5) mit einem Anteil von 70 Flächen % ausgewiesen. In der erstarrten Restschmelze ist im Schliff tertiär ausgeschiedener Olivin zu erkennen. Durch die Kleinheit der Kristalle ist eine analytische Bestimmung mit der Mikrosonde nicht durchführbar.

Wie wird in der Laufsclacke das Cu^{2+} -Ion eingebunden? Nach Durchsicht der Phase Map nicht in das Mischkristallgitter der Olivine. Dies ist vor allem auf die d^9 -Elektronenkonfiguration des Cu^{2+} -Ions (Jahn-Teller-Ion) selbst zurückzuführen, die für regulär oktaedrische Gitterplätze elektrostatisch ungünstig ist (15).

Kupfer ist in den erstarrten Schlacken globular ausgeschieden, d.h., es bildet eine eigene Phase und meist mit Kalium ein Sulfid. Das Kupfersulfid kann dabei entweder von oben durch Abtropfen aus der Primärsclacke oder von unten aus der Reaktionszone durch das "Kochen" (d.h. beim Aufsteigen von SO_2 können Kupfersulfidtröpfchen mitgerissen werden) in die Laufsclacke gelangen. Je nach Stärke der Reaktion an der Grenzfläche Kupferstein / Laufsclacke ist daher eine unterschiedliche Anzahl an Kupfersulfidtröpfchen in der

Laufsclacke zu finden. Dies ist eine Erklärung für den großen Analysenbereich bei Kupfer und Schwefel in den Laufsclacken.

5.2. Plattenschlacken

Die Plattenschlacken aus den Siedlungen unterscheiden sich in der chemischen Zusammensetzung von den Laufsclacken dadurch, daß die Plattenschlacken einen FeO_n -Anteil von ca. 65 Masse % ausweisen, d.h., der Sauerstoffanteil in den Plattenschlacken ist bezogen auf den FeO_n -Anteil mit ca. 20 Masse % sehr hoch (Laufsclacke ca. 10 Masse % O). Im Gefüge der erstarrten Plattenschlacken sind nach den mikroanalytischen Untersuchungsergebnissen auch einzelne Wüstite zu erkennen.

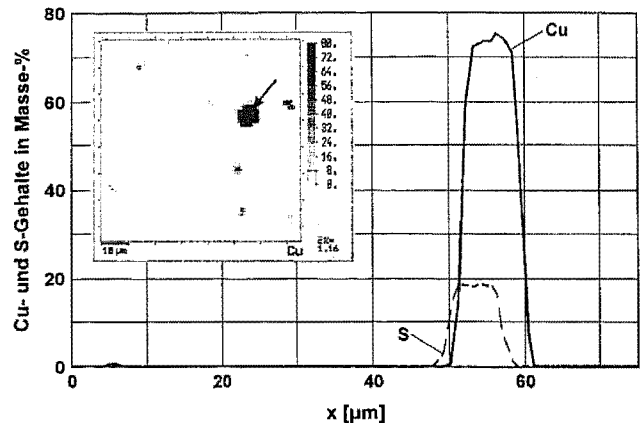


Abb. 10: Kupferkonzentrationsverteilung über d

Nach der Ionentheorie der Schlacken (5) bestehen die flüssigen Plattenschlacken wiederum aus Anionenkomplexen, Anionen und Kationen, d.h., es bestehen in den Plattenschlacken die gleichen Ionenordnungen wie sie bei den Laufsclacken beschrieben wurden. Bei der Erstarrung der Plattenschlacken wird zwischen den Anionenkomplexen und den Kationen eine Fernordnung gebildet, dabei entsteht ein Olivin (Typ III). Neben Fe^{2+} ist auch ein geringer Anteil an Mg^{2+} und Ca^{2+} im Olivingitter des Olivins III eingebunden.

Das Kupfer wird in der Plattenschlacke als Cu_2S globular ausgeschieden (Abb.10). Die kupferhaltige Komponente ist nach Durchsicht der Konzentrationsverteilungen heterogen aufgebaut.

5.3. Erkenntnisse für die Rekonstruktion der Schmelzprozesse

Die schlackenkundliche Untersuchung zeigt, daß es mindestens zwei Arten von Schlacken - Laufsclacken, Plattenschlacken - gibt. Beide Schlackenarten unterscheiden sich sowohl in der chemischen Zusammensetzung und in der mineralogischen Struktur als auch in den physikalischen Parametern, wie Dichte, Aufschmelzverhalten usw.. Beide Schlackenarten wurden auch an unterschiedlichen Fundorten geborgen. Die Plattenschlacke ist in den Siedlungen, die Laufsclacke in den Halden der Schmelzplätze zu finden. Daraus ist abzuleiten, daß es in der Bronzezeit zwei metallurgische Prozessschritte gegeben hat.

Kationen:	Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Na^+ , K^+ , Fe^{3+} , Si^{4+} , P^{5+} , Al^{3+} , Ti^{4+}
Anionen:	O^{2-} , S^{2-}
Komplexe Anionen:	SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , AlO_4^{5-} , TiO_4^{4-} , FeO_4^{5-} , SO_4^{2-} , FeO_6^{9-} , AlO_6^{9-} , TiO_6^{8-}

Tabelle 6: Zusammenstellung der wichtigsten Ionenarten in flüssigen Schlacken.

Die Laufschlacke ist nach den bisher vorliegenden archäometallurgischen Untersuchungsergebnissen eindeutig dem Schachtofenverfahren, welches an den Schmelzplätzen betrieben wurde, zuzuordnen. Dabei wurde die Laufschlacke aus dem Schachtofen abgestochen und nach dem Erstarren, Erkalten und Brechen auf die Halde geworfen. In welchem metallurgischen Ofen bzw. bei welchem metallurgischen Arbeitsschritt die Plattenschlacke angefallen ist, kann derzeit nicht beantwortet werden. Bekannt sind nur die Fundorte der Plattenschlacke, das sind die Siedlungen. Es ist anzunehmen, daß diese Plattenschlacken einem Raffinationsprozeßschritt zuzuordnen sind.

Es wäre daher von hoher Wichtigkeit in einer Siedlung eine bergbauarchäologische Grabung mit Beteiligung der Archäometallurgen, z.B. am Siedlungsplatz "*Kaiserköpperl*", durchzuführen.

Die in der Bronzezeit verwendeten Schlacken sind Silicateschlacken, die nach der Ionentheorie der Schlacken (5) im flüssigen Zustand aus Anionenkomplexen, Anionen und Kationen bestehen. Je nach Temperatur in den metallurgischen Öfen besteht zwischen den Ionenarten eine bestimmte Nahordnung, die z.B. bei der Primärausscheidung von Olivinen in eine Fernordnung übergeht. Aufgrund der Ionenkonfiguration des Kupfers ist der Einbau in die Struktur der Olivine unwahrscheinlich, d.h. Kupfer beteiligt sich nicht an der Bildung der Olivine. Dies ist mit ein Grund für den im Vergleich zum Eisen geringen Kupfergehalt der Schlacken (16).

Die metallurgische Aufgabe der Laufschlacke war neben der Aufnahme der Gangmaterialien der Erze die Lieferung von O^{2-} Ionen für die "*Flüssig-Flüssig-Reaktion*" an die Grenzfläche Schlacke/Kupferstein. Der von der Schlacke angebotene Sauerstoff reagiert mit dem Eisen des Kupfersteines und bildet FeO , welches danach wieder in die flüssige Schlacke übergeführt und darin als Kation Fe^{2+} und Anion O^{2-} aufgenommen wird. Durch den Abbau von Schwefel (Bildung von SO_2) und Eisen im Kupferstein entmischt sich entsprechend der Mischungslücke im ternären System Kupfer-Eisen-Schwefel das Kupfer aus der Kupfersteinschmelze und seigert aufgrund der höheren Dichte auf der Ofensohle aus (1 und 17).

Anmerkungen:

- (1) Preßlinger, Hubert und Eibner, Clemens: Montanwesen und Siedlungen in der Bronzezeit im Paltenal (Österreich).- In: Der Anschnitt 48 (1996), Heft 5-6, S.158-165.

- (2) Preßlinger, Hubert; Walach, Georg und Eibner, Clemens: Bronzezeitliche Verhüttungsanlagen zur Kupfererzeugung in den Ostalpen.- In: Berg- u. hüttenm. Mh. 133 (1988), S.338-344.
- (3) Weisgerber, Gerd: Aufgaben der Montanarchäologie.- In: Archäologie Österreichs 6/2 (1995), S.23-29.
- (4) Preßlinger, Hubert; Eibner, Clemens; Walach, Georg und Sperl, Gerhard: Ergebnis der Erforschung urnenfelderzeitlicher Kupfermetallurgie im Paltenal.- In: Berg- u. hüttenm. Mh. 125 (1980), S.131-142.
- (5) Mills, Kenneth. C.: Structure of liquid slags.- In: Slag Atlas, Verlag Stahl Eisen GmbH, Düsseldorf (1995), S.1-8 und Mills, Kenneth. C.: The Influence of Structure on the Physicochemical Properties of Slags.- In: ISIJ International, Vol. 33 (1993), No. 1, S.148-155.
- (6) Eibner, Clemens: Die Kupfergewinnung in den Ostalpen während der Urzeit.- In: Vorträge des 7. Niederbayerischen Archäologentages, Deggendorf (1989), S. 29-36.
- (7) Prochaska, Walter und Preßlinger, Hubert: Kupfererze und prähistorische Laufschlacken - Aufschlußreiche geochemische Untersuchungen.- In: Da schau her (1989), Heft 4, S.9-14.
- (8) DIN 51730 - Bestimmung des Asche-Schmelzverhaltens; (Die Bestimmung des Schmelzverhaltens der Schlacken nach DIN 51730 ist nach Rücksprache mit dem Deutschen Institut für Feuerfest und Keramik in Bonn die gängige Methode).
- (9) DIN EN 993-1 - Prüfverfahren für dichte geformte feuerfeste Erzeugnisse; Teil 1: Bestimmung der Rohdichte, offene Porosität und Gesamtporosität.
- (10) Preßlinger, Hubert und Hebert, Bernhard: Untersuchung prähistorischer Schlacken vom Burgstallkogel/Steiermark.- In: Archäologie Österreichs, Mitteilungen der Österreichischen Gesellschaft für Ur- und Frühgeschichte 40 (1990), Heft 1/1-2, S.48-50.
- (11) Eibner, Clemens: Kupferverhüttung - Das Vorstadium für Gießereihütten der Urzeit.- In: Archeologia Polski 27 (1982), S.303-313.
- (12) Piel, Margarete; Hauptmann, Andreas und Schröder, Bernt: Naturwissenschaftliche Untersuchungen an bronzezeitlichen Kupferverhüttungsschlacken von Acqua Fredda/Trentino.- In: Universitätsforschungen zur Prähistorischen Archäologie, Band 8, Innsbruck (1992), S.463-472.
- (13) Sperl, Gerhard: Über die Typologie urzeitlicher,

frühgeschichtlicher und mittelalterlicher Eisenhüttenschlacken.- In: Studien zur Industriearchäologie VII. Verlag der Österreichischen Akademie der Wissenschaften, Wien (1980), 68S.

- (14) Preßlinger, Hubert; Antlinger, Kurt; Pöferl, Günter und Maxl, Ewald: LD-Process Metallurgy under the Aspects of LD-Dust-Recycling.- In: Proceedings: 1st European Oxygen Steelmaking Congress, EOSC'93, Düsseldorf/Neuss, June 21-23 (1993), S.198-204.
- (15) Klepp, Kurt. O.: Institut für allgemeine und anorganische Chemie, Universität Linz; schriftliche Mitteilung.
- (16) Turkdogan, Ethem.T.: Solubility of copper and sulphur in slags.- In: Physicochemical Properties of Molten Slags and Glasses; Verlag The Metals Society, London (1983), S. 309-324.
- (17) Preßlinger, Hubert; Gruber, Alois und Paschen, Peter: Die Verhüttung sulfidischer Erze im Schachtofen in der Bronzezeit.- In: Metall (1985), S.423-425.