

oder Verflüchtigung der verunreinigenden Elemente bewirken könnte. Hierzu ist zu bemerken, daß auch moderne Verfahren durch Einblasen von Luft den Gehalt an Antimon und Arsen nur dann auf die gemessenen niedrigen Werte vermindern können, wenn der Rohkupferschmelze Soda oder Pottasche zugesetzt wird.

Die Verfasser danken dem Institut für Kernchemie der Universität Mainz sowie der Kernforschungsanstalt Jülich für die entgegenkommende Ausführung der Neutronenbestrahlung.

FARHAD GOLSCHANI · BARBARA E. HELLERMANN · INGO KEESMANN

## SCHLACKEN DER EISENVERARBEITUNG VON TOSCANOS UND MORRO DE MEZQUITILLA, PROVINZ MÁLAGA, SÜDSPANIEN

Die Grabungen der an der spanischen Südküste in Sichtnähe liegenden phönizischen Faktoreien Toscanos (Niemeyer 1982) und Morro de Mezquitilla (Schubart 1983) erbrachten pyrometallurgisches Fundmaterial, das unmittelbar vergleichbar ist. Ergebnisse einer ersten Untersuchung eines Teiles der Funde von Toscanos<sup>1</sup> wurden bereits früher vorgelegt (Keesmann, Niemeyer u. Golschani 1984). Sie können nun ergänzt sowie in einem größeren geographischen und zeitlichen Rahmen mit den Ergebnissen neuer und mit denselben Methoden durchgeführter Untersuchungen verglichen werden (Golschani 1987. – Hellermann 1987). Bei den hier untersuchten pyrometallurgischen Abfällen handelt es sich um flache, kalottenförmige Schlacken Kuchen (Abb. 1) und zahlreiche sekundär in ihrer Form veränderte Einzelstücke, die als Bruchstücke von Schlackenkalotten gedeutet werden können. Schlacken mit typischen Fließstrukturen fehlen.

Die Proben beider Fundpunkte zeichnen sich durch außerordentliche Heterogenität aus, die sowohl makroskopisch als auch mikroskopisch in Erscheinung tritt. In einigen Proben ist ein Lagenbau gut entwickelt. Mineralogisch bestehen die Schlacken hauptsächlich aus Wüstit ( $\text{FeO}_{1+x}$ ), eisenreichem Olivin (Fayalit,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ), Hercynit-betontem Spinell ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  mit Magnetitkomponente  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Kalium-Aluminium-Silikaten der Reihe Leucit-Kalsilit, mikrolithisch entwickeltem Glas und metallischem Eisen.

Im mikroskopischen Bereich sind ausgeprägte Ungleichgewichte zwischen den beobachteten Schlackenbestandteilen sowie Umwandlungserscheinungen zu beobachten, die vor oder während der Abkühlung der silikatischen «Schmelzen» stattgefunden haben. Das ursprüngliche Gefüge wurde teilweise sehr stark durch sekundäre Umwandlung während der Bodenlagerung der Abfälle überprägt.

Umwandlungserscheinungen in den Wüstit-Individuen und randliche Umwandlungen des Wüstits während der Schlackenbildung deuten auf wechselnde Redoxbedingungen im heißen Zustand der Schlacken hin. Die »Paragenese« Wüstit-Magnetit-metallisches Eisen (Ferrit, z. T. mit Zementit) belegt das in den Schlacken ausgebildete Ungleichgewicht besonders deutlich. Dies gilt auch für die sehr häufig in Olivin zu beobachtenden kleinen und teilweise idiomorphen Einschlüsse von ferritischem Eisen. Wir interpretieren dieses Eisen in Fayalit als – lokal rekristallisierte - Relikte aus partieller Oxidation in  $\text{SiO}_2$ -reichem Milieu.

<sup>1</sup> Unter dem Stichwort «Toscanos» werden im folgenden die Schlackenfundpunkte der Faktorei Toscanos und des

westlich darüber liegenden Cerro del Peñon zusammengefaßt.

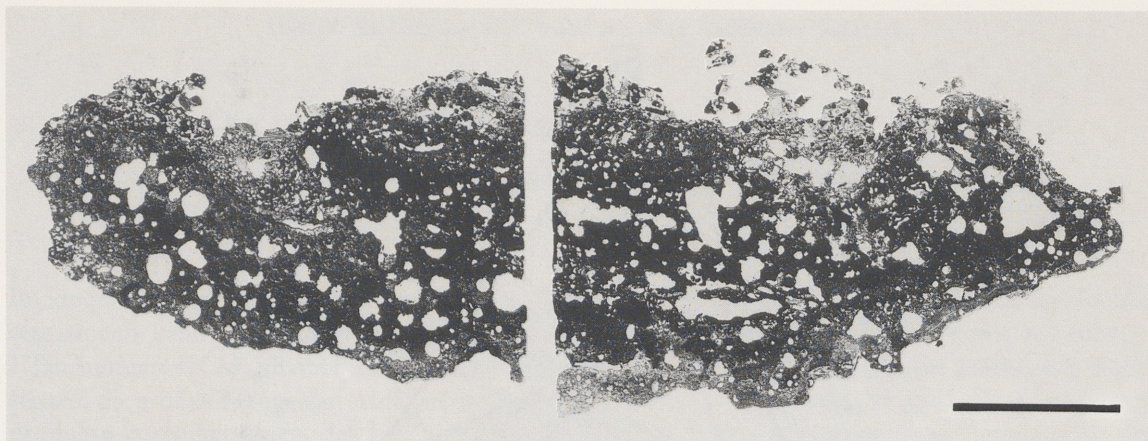


Abb. 1 Schlackenkalotte, Querschnitt. Probe TM 84/5801 (Torre del Mar), Präparate Nr. 316 und 317; polierte Dünnschliffe. Blasenreiche Schlacke mit Einlagerungen, die den Lagenbau markieren. Durchlicht, ohne Polarisator. – M = 1 cm.

In den untersuchten Schlacken ist das Auftreten von kohlenstoffhaltigem Eisen besonders auffällig. Es tritt in mehr oder weniger großen Tropfen, körnigen Aggregaten und mechanisch (?) ausgelängten, größeren Stücken auf, denen z. T. Schlacke anhängt. Dieses Eisen ist zwar weitgehend zu Rost zersetzt, aber sein ursprüngliches Gefüge blieb doch weitgehend erhalten. Danach handelt es sich um Stahl unter- und übereutektoider Zusammensetzung mit charakteristischen feinlamellaren Verwachsungen von Ferrit und Zementit (Perlit,  $\pm$  Ferrit bzw. grobe Zementitlamellen). Größere Stücke kohlenstoffhaltigen Eisens enthalten ihrerseits zahlreiche Einschlüsse von Eisenoxiden und von silikatischer Schlacke, die mechanisch eingeformt sind. Die ehemalige Oberfläche des Stahls wird, an größeren Stücken selbst in »Rosterhaltung« noch deutlich erkennbar, durch Zunderschichten der Abfolge Wüstit-Magnetit-Hämatit markiert. Vergleichbare Oxidkrusten (Hammerschlag?) werden auch in den  $\text{SiO}_2$ -reicheren Anteilen der Schlackenkalotten angetroffen.

Wie in eisenreichen Schlacken zu erwarten, ist in den untersuchten Schlackenkalotten Olivin die wichtigste silikatische Phase. Durch fraktionierte Kristallisation bildeten sich Olivine mit FeO-reichem Kern und deutlich zunehmendem CaO-Gehalt im Randbereich der Einzelkristalle. In einigen Proben von Toscanos kommen die Zusammensetzungen einiger Olivine der von Kirschsteinit ( $\text{CaFeSiO}_4$ ) bereits sehr nahe. Damit deutet sich ein Trend in der Zusammensetzung der untersuchten Schlackenkalotten an, der sich auch in der Zusammensetzung der glasartigen Restschmelzen der Schlackenkuchen widerspiegelt. Aus der Projektion der NORM-Berechnungsergebnisse von Mikrosondenanalysen glasartiger Restschmelzen ergibt sich ein sehr deutlicher Trend zu Kirschsteinit- bzw. Hedenbergit ( $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ )-normativen Zusammensetzungen. Diese Tendenz wird teilweise durch variable und gelegentlich relativ hohe  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte überkompensiert, so daß sich Hercynit-normative Zusammensetzungen ergeben. Die variablen Tonerdegehalte der Schlacken könnten einen wechselnd hohen Anteil des Materials der Ofenauskleidung an den silikatischen Schlacken anzeigen. Dementsprechend würden höhere CaO-Gehalte andere Zusammensetzungen der Herdauskleidung oder kalkreiche Zuschläge bedeuten. Wenngleich keineswegs alle Schlackenkuchen einen gegenüber Reduktionsschlacken überdurchschnittlich hohen CaO-Gehalt aufweisen, so ist doch bereits dieser Trend für Schlacken der Verarbeitungsstufe von Rennfeuer-Eisen charakteristisch.

Trotz ihres kleinen Volumens erfolgten in den Schlackenkörpern Gleichgewichtseinstellung und stoffliche Homogenisierung offenbar nur sehr zögernd und unvollständig. Die untersuchten Schlacken zeichnen sich insbesondere durch lokal außerordentlich stark wechselnde chemische und damit auch mineralogische Zusammensetzungen aus. Diese Beobachtung erlaubt die Annahme, daß die Schlackenkuchen während des gesamten Bildungsprozesses immer nur partiell aufgeschmolzen waren. Alleine diese Hete-

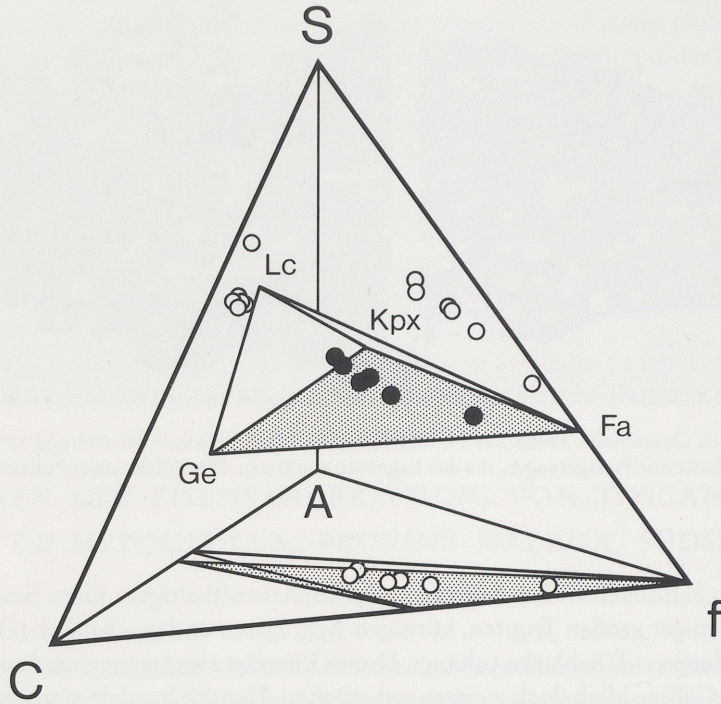


Abb. 2 Mikrosonden-Punktanalysen von glasartigen Schmelzen im Tetraeder C-F-A-S (Proben von Morro de Mezquitilla): ● Mikrosonden-Punktanalysen. – ○ Projektion der Analysen auf die Tetraederflächen. – C: CaO + Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O. – F: FeO + MnO + MgO. – A: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. – S: SiO<sub>2</sub> + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. – Fa. Fayalit. – Kpx: Klinopyroxen. – Ge: Gehlenit. – Lc: Leucit.

rogenität spricht damit bereits gegen eine Interpretation der Schlacken als Produkte aus einem Eisengewinnungsprozeß durch Reduktion aus Erz. Stoffliche Homogenisierung ist noch am besten in den niedrigst schmelzenden Anteilen der Schlackenkalotten zu erkennen. Ihre Zusammensetzung und Paragenesen sind somit für metallurgisch-technische Aussagen besonders wichtig. Mikrosonden-Punktanalysen von Calcio-Olivin-normativen glasartigen Rest- oder Erstschnmelzen liegen in der Vierkomponentendarstellung innerhalb eines definierten Raumsegmentes, das der berechneten Gleichgewichtsparagenese Olivin-Klinopyroxen-kaliumreiche Feldspatvertreter-Melilith entspricht (Abb. 2). Die normativ abgeleitete Zusammensetzung der potentiellen Einzelphasen und die unmittelbar aus der chemischen Zusammensetzung abgeleitete Lage der Glaszusammensetzungen innerhalb des Tetraeders C-f-A-S ergeben eine niedrigere Arbeitstemperatur, als sie durch Projektion auf die den Flächen entsprechenden Teilsysteme CaO-FeO-SiO<sub>2</sub>, FeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> bzw. CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> ermittelt werden könnte. Sie dürfte in einem Bereich deutlich unterhalb 1000°C liegen.

Nur gelegentlich sind in den Schlacken beider Fundpunkte lokal und in geringer Menge auch Sulfide nachzuweisen. Auffallend sind dagegen die in vielen Schlacken chemisch bestimmten, variablen Kupfergehalte und häufig in der Glasmatrix auftretende Kupfertröpfchen. Dieses Kupfer bildet möglicherweise eine Verbindung zu der auch mit anderen pyrometallurgischen Funden ansatzweise belegten Bronze-technologie der Faktoreien Toscanos und Morro de Mezquitilla.

Die hier untersuchten Eisenschlacken entsprechen in allen Einzelheiten den entsprechenden Eisenmetallurgie-Abfällen einer Reihe anderer Verarbeitungsplätze, die wir bisher untersuchen konnten (Keesmann 1985. – Keesmann u. Rieckhoff-Pauli 1987). Die beiden phönizischen Faktoreien haben uns aber die bisher ältesten Belege für dieses Reduktions-Schmiedeverfahren in West- und Südeuropa geliefert.

Ausführliche Publikationen unserer Untersuchungen werden zur Zeit für beide Fundpunkte getrennt und in Zusammenarbeit mit dem DAI Madrid vorbereitet.