

che Technologie der Stahlverformung hergestellt wurden, während die völkerwanderungszeitlichen Messer aus Březno sich durch eine fortschrittliche Methode des Klingenaufbaues auszeichnen. Das Prinzip des Stahlanschweißens in die Schneide wurde schon in der provinzialrömischen Technologie beherrscht.

Später, im frühen und hohen Mittelalter, wurde der Verbund von Schweißseisen und von Stahlsorten zu einer Standardmethode der Klingenerstellung.

Es bleibt nun, weitere Belege unter den mitteleuropäischen Funden der kritischen Periode um 500 unserer Zeitrechnung zu suchen, um ein klareres Bild der Entwicklung der europäischen Schmiedetechnik zu gewinnen.

HANS EMIL KOLB · WOLFGANG BROCKNER

## ARCHÄOMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN AN GRABUNGSFUNDEN DES FRÜHMITTELALTERLICHEN HERRENSITZES DÜNA/OSTERODE\*

Ein in Aussicht genommener Umbruch einer bisher als Weide genutzten Fläche mit einer Hügelanlage führte durch die Aufmerksamkeit des Ortschronisten G. Bierkamp zur fünfjährigen Grabungstätigkeit (1981-1985) des Institutes für Denkmalpflege des Niedersächsischen Landesverwaltungsamtes Hannover. Zur Feststellung des Denkmalcharakters war eine kurzfristige Übersicht nur durch geophysikalische, geochemische und geologische Prospektionsmaßnahmen möglich. Geoelektrische Widerstands-, Erdradarmessungen und Peilstangenbohrungen zeigten vor Beginn der Grabung bereits zusammen mit der Auswertung von Phosphatanalysen den Umfang des Altsiedlungsgebietes von 20.000 m<sup>2</sup>. Nur der gefährdete Bereich von 6.000 m<sup>2</sup> wurde gegraben.

Die Grabung erbrachte den Nachweis einer Besiedlung seit der Spät-Latène-Zeit bis zum Wüstwerden im 13./14. Jahrhundert n. Chr. mit einem repräsentativen Steingebäude eines frühmittelalterlichen Herrnsitzes und umfangreicher gewerblicher Tätigkeit. Zum Land- und Gartenbau konnten paläobotanische Untersuchungen verlässliche Aussagen liefern. Überraschenderweise war die Siedlung Ort einer ausgedehnten Verhüttung mit Funden von Schlacken, Erzen, Holzkohle und Rohmetallen. Zur Aufklärung der Herkunft der Erze, der Art und des Umfanges der Verhüttung waren archäometallurgische Untersuchungen durchzuführen. Die Nähe des Grabungsortes zur Technischen Universität Clausthal, der vormaligen Bergakademie mit ihrer mehr als 200-jährigen montanistischen Lehr- und Forschungstradition, ließ aufgeworfene Fragen in erfolgreichen interdisziplinären Voruntersuchungen klären.

Durch das Zusammenwirken mit den Instituten und Abteilungen Mineralogie-Petrographie; Lagerstättenforschung und Rohstoffkunde; Geologie und Paläontologie; Erdölgeologie; Geophysik; Angewandte Physik; Metallkunde und Metallphysik; Aufbereitung und Veredelung; Lagerstättentechnik; Allgemeine Metallurgie, und Erdölforschung/Zentrale Analytik konnten Lagerstätten von Erzen und Bausteinen bestimmt, Schlacken charakterisiert und analysiert und Rohmetallfunde auf Werkstoffeigenschaften hin untersucht werden. Weitere Spezialuntersuchungen betrafen Blei-Isotopenverteilungen,

\* Wir danken den Damen Dr. G. Heimbruch, Dr. R. Horbach und Dipl.-Geol. S. Koerfer und den Herren Dr. R. Becker, Dr. L. Klappauf, Dipl.-Chem. F. Ludwig, Dr. G.

Siemeister und Dr. A. Schuster für ihre tatkräftige Hilfe und der Stiftung Volkswagenwerk für die gewährte Unterstützung.



Holzkohle- und Holzfunde mit Holzarten- und Waldgemeinschaftsbestimmungen, sowie Vitrit-Reflexionen an Kohle. Sedimentuntersuchungen, Korngrößenverteilungen, Mineral- und Spurenelementbestand erbrachten Aufschluß über Art und Dauer von Ablagerungen.

### Bisherige Grabungsergebnisse

Von der römischen Kaiserzeit an können in Düna mindestens drei Hofanlagen nachgewiesen werden. Der Hof auf der nördlichen Halbinsel wurde vollständig ausgegraben. Zu diesem Gehöft gehörten Grubenhäuser als Wirtschaftsgebäude. Nach einem größeren Brand wurde dieser Bereich ausschließlich zur Verhüttung von Erzen genutzt. In der Struktur und im Aufbau gleiche Gehöfte mit Pfostenhäusern waren auf einer südlichen Landzunge erbaut. Diese Gehöfte bestanden bis um 800. Nachdem das südlichste Gehöft abbrannte, wurde auf einplanierem Brandschutt ein repräsentatives Steingebäude errichtet. Etwa um 1100 fiel die Wirtschaftssiedlung einem weiteren Brand zum Opfer, wobei auch das Steingebäude in Mitleidenschaft gezogen wurde. Nach Abtrennung der Wirtschaftssiedlung durch einen Graben, vermutlich wegen der Feuersgefahr, wurde das Steingebäude verstärkt und erweitert und zur Drainage eine Kanalanlage angelegt. Während des 12./13. Jahrhunderts kommt es zum Anbau eines Küchengebäudes über einem älteren verfüllten Bachlauf. Es ist festzustellen, daß sich die Wirtschaftssiedlung auf das gesamte Gelände ausweitete. Im 13./14. Jahrhundert brennt die gesamte Siedlung mitsamt dem Steingebäude nieder und wird zur Wüstung (Klappauf, L. 1989. – Brockner, W., Kolb, H. E. u. Klappauf, L. 1989).

### Erzmikroskopie

#### – Eisenerze

In der näheren Umgebung des Grabungsortes Düna (bis 15 km Entfernung) sind im Harz die Eisenerzvorkommen des Oberharzer Diabaszuges, die hydrothermalen Hämatitgänge des Knollens bei Bad Lauterberg sowie jene bei Sieber und St. Andreasberg, die hydrothermalen Sideritgänge der Oberharzer Blei-Zink-Erzgänge und die manganreichen Verdrängungs- und Verwitterungserze des Iberger devonischen Korallenriffs (Abb. 1; Geologische Übersichtskarte: P. Simon, Geol. Jb. D31, 1979, 65-109) gelegen.

Von den Eisenerzfunden der Grabung Düna konnte bisher lediglich eine Erzprobe einer Lagerstätte zugeordnet werden. Aufgrund mikroskopischer vergleichender Untersuchungen des Fundes Düna Fnr. 2571, Bef.-Nr. 400, F. St. 14/GS1-Südteil (3.-5. Jahrhundert) mit Gesteinsproben aus den Eisenerzgängen des Oberharzer Diabaszuges von Lerbach konnte mit Sicherheit festgestellt werden, daß die Probe aus diesem Erzlager stammt. Dieses war nur möglich, weil die aufeinanderfolgenden Verdrängungsphasen Eisenerz, Karbonate und Quarze genau identifiziert werden konnten und die Strukturen und Texturen der Gangarten identisch sind. Bemerkenswert ist auch das Auftreten von kleinen Kornfragmenten von stringocephalem Kalk in der Probe von Düna, was es ermöglichte, den Ursprung dieser Probe in unmittelbarer Nähe des Kontaktes zwischen Erzgang und der stringocephalen Kalksteinbank, die dem Diabaszug bei Lerbach zwischengelagert ist, zu lokalisieren. Es handelt sich hier einwandfrei um einen karbonatischen Hämatit, der von den Bergleuten als »Blauer Stein« bezeichnet und wegen seiner guten Verhüttbarkeit bevorzugt abgebaut wurde (Abb. 2-5).

#### – Rammelsbergerze

Am Nordrand des Harzes befindet sich bei Goslar die Buntmetallagerstätte Rammelsberg. Die im unteren Mitteldevon submarin-exhalativ-synsedimentär gebildete Lagerstätte besteht im wesentlichen aus dem Neuen und dem Alten Lager. Das Alte Lager beißt zu Tage aus. Da der Erzkörper aus Sulfiden besteht, hob er sich aufgrund der mangelnden Vegetation von der Landschaft ab. Es wird als erwiesen angesehen, daß seit der ottonischen Zeit intensiver Bergbau auf dieser Lagerstätte umging. Die Erze sind aufgrund der Genese feinstverwachsen, aufgrund der Härte schwer abbaubar und da nicht aufbereitbar,



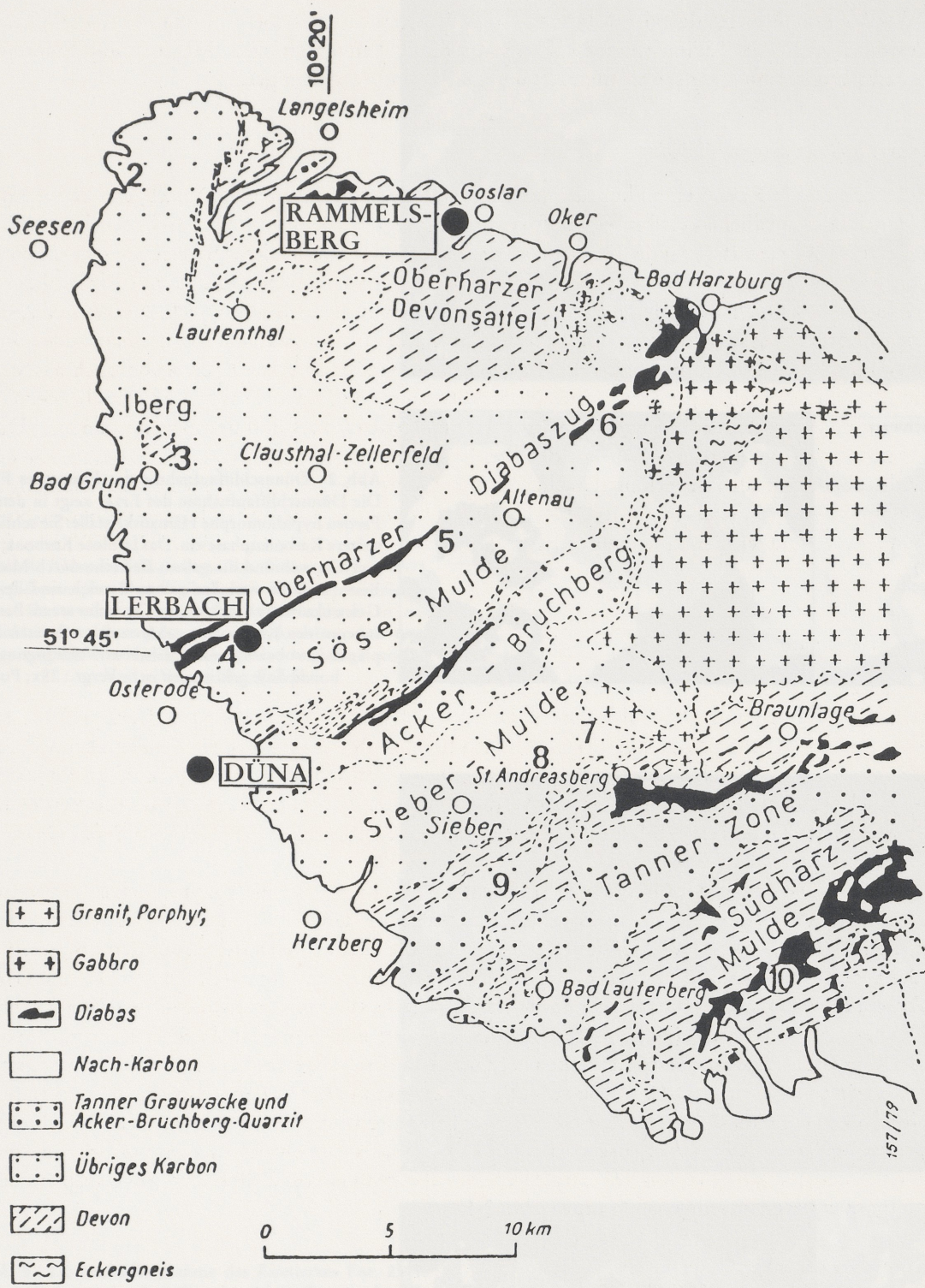


Abb. 1 Geologische Übersichtskarte der wichtigsten Eisenerzlagerstätten des westlichen Harzes nach P. Simon. Die für Düna nicht relevanten Oberharzer Gangerzlagstätten sind in der Abbildung nicht aufgenommen. – 1 Ehemalige Grube Friederike im Gegenthal bei Langelsheim (Gegenthal-Wittenberger Gangzug). – 2 Schweinsrücken bei Seesen (Taternberger Gangzug). – 3 Iberg bei Bad Grund (Iberger Riff); Oberharzer Diabaszug. – 4 Osterode-Lerbach. – 5 Polsterberg bei Altenau. – 6 Spitzenberg bei Bad Harzburg. – 7 Eisensteinsberg bei St. Andreasberg. – 8 Königsberg bei Sieber. – 9 Knollengrube bei Bad Lauterberg. – 10 Wieda-Zorge.



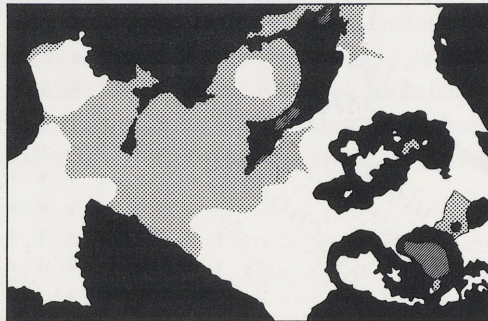
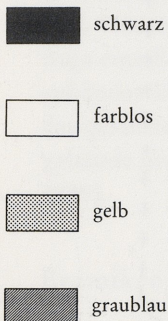
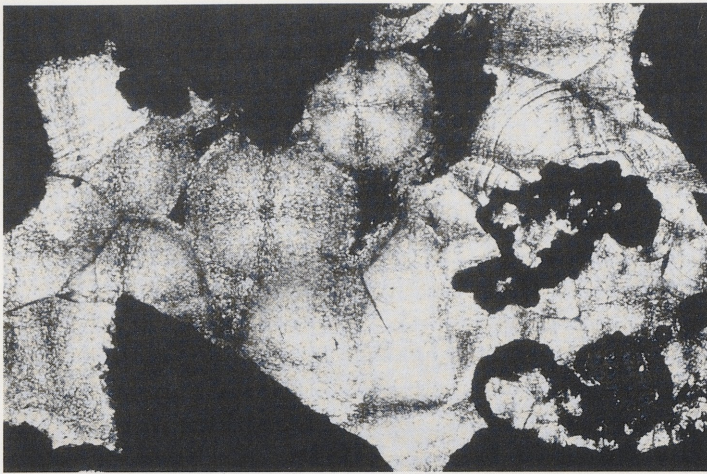


Abb. 2 Dünnschliffaufnahme des Eisenerzes Fnr. 2571. Die Dünnschliffaufnahme des Erzes zeigt in den äußeren Partien hypidiomorphe Hämatitkristalle. Sie schließen eine spätere Karbonatphase ein. Das farblose Karbonat ist reines  $\text{CaCO}_3$ , während die gelben Bereiche durch Mangan und Eisen verfärbt sind. Im gelben Bereich sind deutlich die Gelstrukturen zu erkennen. Die schwarzen Bereiche im Inneren des Karbonates gehören einer zweiten Hämatitphase an, wobei es zu einer teilweisen Verdrängung der Karbonatphase gekommen ist. – Vergr.: 28x; Pol. X.

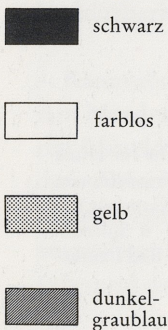
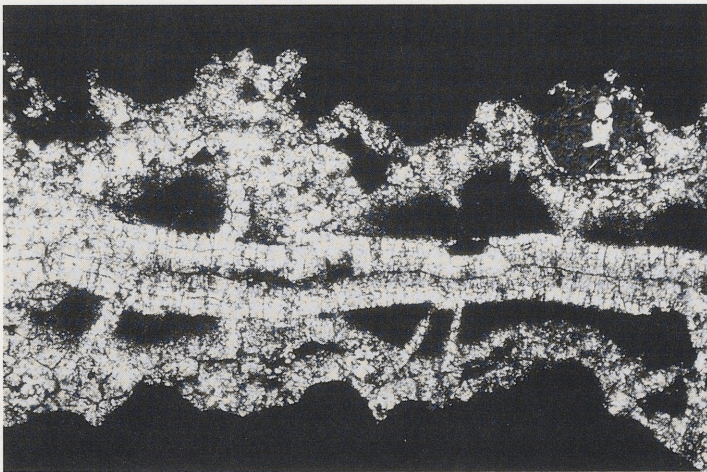


Abb. 3 Dünnschliffaufnahme des Eisenerzes Fnr. 2571. Dünnschliffaufnahme des kompakten Hämatiterzes (dunkler Bereich), das von einer  $\text{CaCO}_3$ -Phase (helle Gangart) und einer mangan-eisenreichen Karbonatphase (gelbe Bereiche) verdrängt ist. Der dunkelgraue Kristall ist ein Quarz, der in einer ebenfalls sekundären Phase ausgebildet wurde. – Vergr.: 110x; Pol. X.



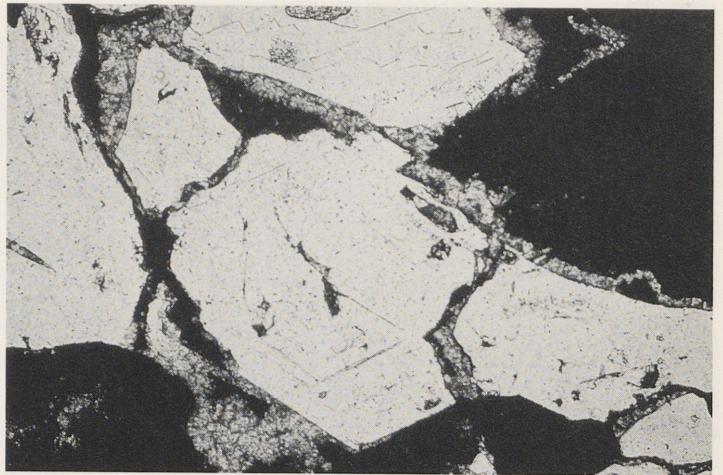


Abb. 4 Dünnschliffaufnahme des Eisenerzes Fnr. 2571. Hypidiomorphe Quarze (hellgraue Flächen) verdrängen eine ältere mangan-eisenreiche Karbonatphase. In den dunklen Bereichen (Hämatit) ist erkennbar, daß diese ursprünglich von der Karbonatphase verdrängt worden sind. – Vergr.: 28x; Pol. II.

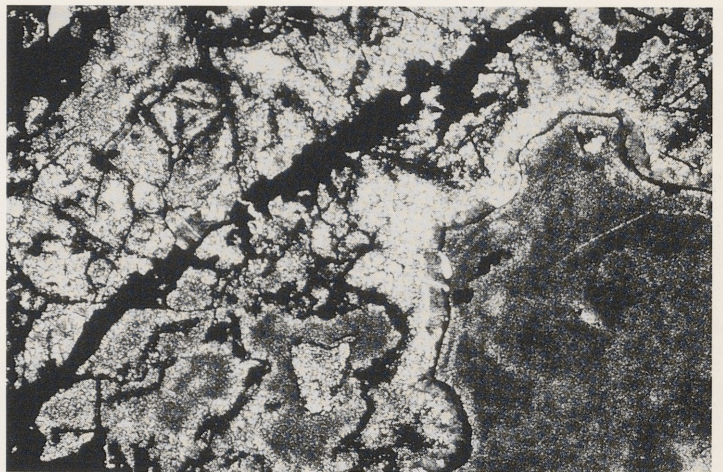
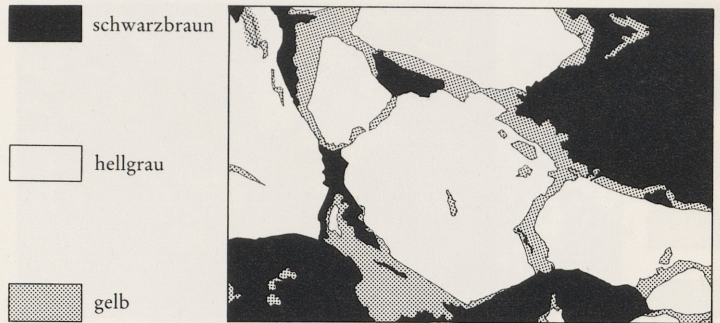
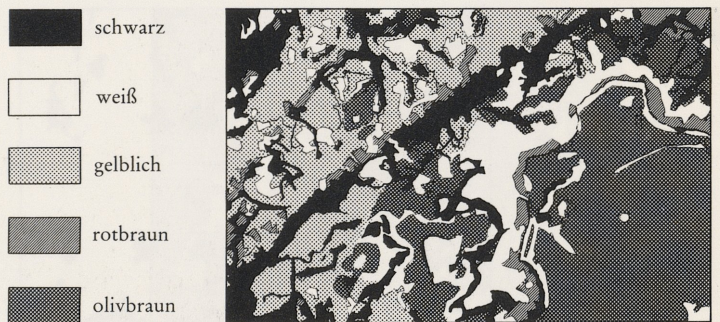


Abb. 5 Dünnschliffaufnahme des Eisenerzes Fnr. 2571. Die Aufnahme zeigt einen Gangbereich im Erz, aus dem die Komplexität der aufeinanderfolgenden Phasen ersichtlich wird: links oben (schwarz) die ältesten Hämatite mit Quarzeinschlüssen. Es folgt eine mangan-eisenreiche Karbonatphase (gelblich), dann eine weiße  $\text{CaCO}_3$ -Phase und eine zweite Hämatitphase, die als dünne Ader in der Mitte des Bildes zu erkennen ist. Rotbraun und gelblich ist Goethit, der aus der älteren Hämatitphase gebildet worden ist. Vergr.: 70x; Pol. II.





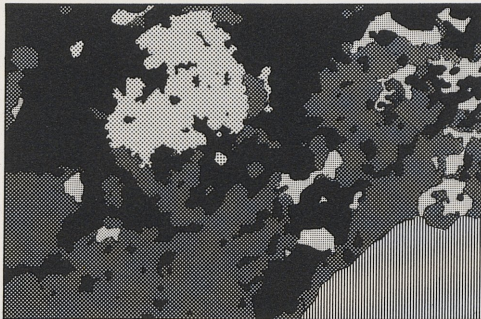
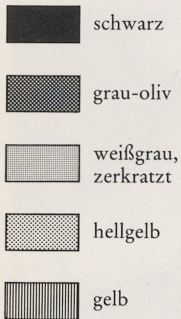
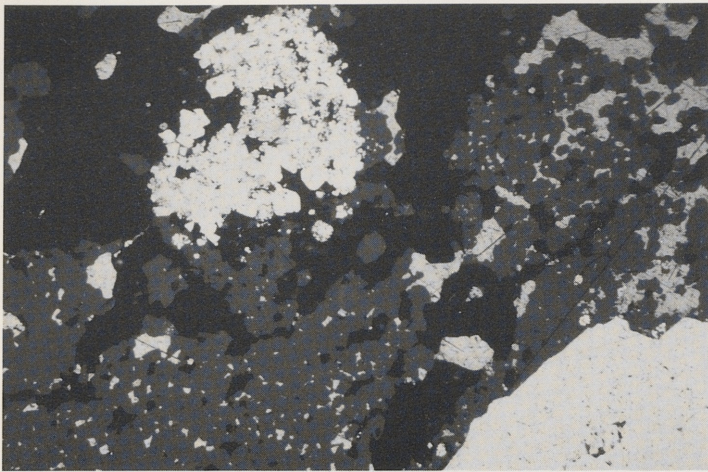


Abb. 6 Anschliffaufnahme des Erzes Fnr. 729 (ca. 5.-7. Jahrhundert). Zinkblende (grauoliv) bildet hier mit der Gangart (schwarz) eine Matrix. Die enge Verwachsung der Zinkblende mit xenomorphem Bleiglanz (weißgrau, zerkratzt) und dem Kupferkies (hellgelb, oben links) deutet auf ein Rekristallisationsgefüge, wie es bei Rammelsberger Erzen häufig beobachtet wird. Auch der kolloidale Pyrit (gelb, unterer Bildrand) ist für diese submarin-exhalative Lagerstätte typisch. Vergr.: 140x, Pol. II, Öl.

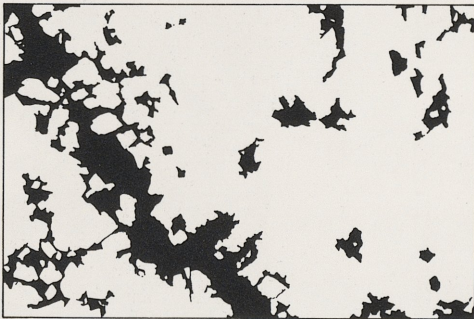
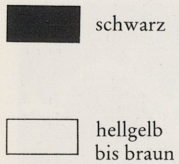
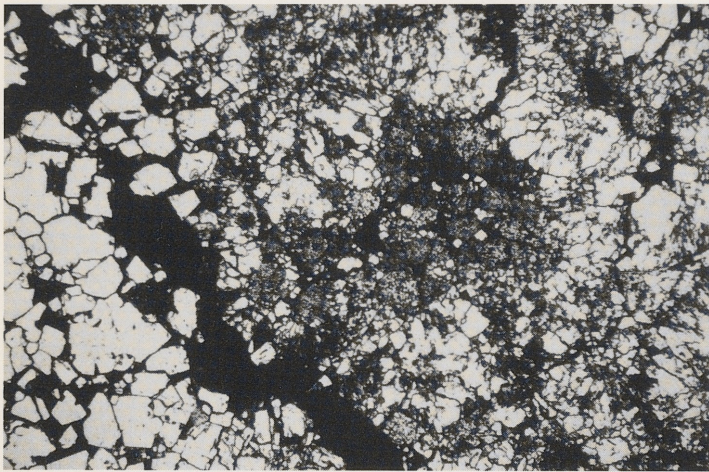
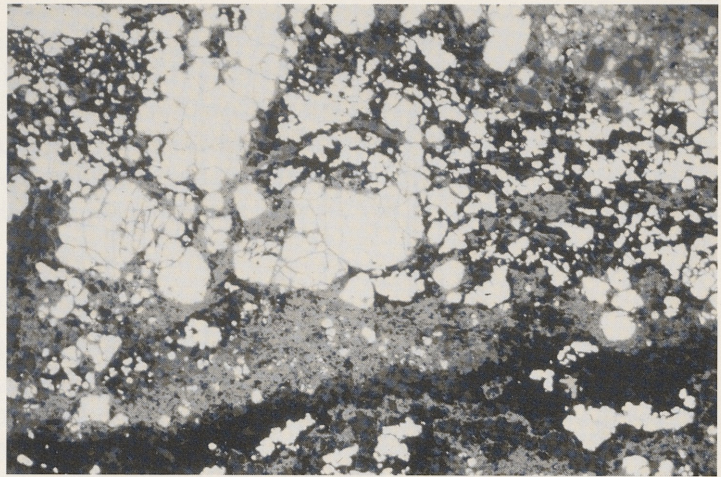


Abb. 7 Anschliffaufnahme des Erzes Fnr. 2741 (ca. 5.-7. Jahrhundert). Der Pyrit dieses sehr feinkörnigen Erzes kommt sowohl hypidiomorph bis idiomorph auskristallisiert als auch in Form von rundlichen Aggregaten vor (Bildmitte). Diese framboidalen Gelpyritstrukturen sind charakteristisch für die Lagerstätte Rammelsberg. Die Gangart (schwarz) ist Baryt. Vergr.: 140x, Po. II, Öl.



Abb. 8 Anschliffaufnahme des Erzes Fnr. 338. (ca. 11.-12. Jahrhundert). Die Probe besteht weitgehend aus Pyrit (weißlich) und Kupferkies (gelblich, rechte Bildhälfte). Akzessorisch kommen Zinkblende, Fahlerz und Magnetkies vor. Covellin (bläulich) und Brauneisen (mittelgrau) sind als Umwandlungsprodukte zu beobachten. Die beiden Hauptgemengeteile Pyrit und Kupferkies sind eng miteinander verwachsen. Während der Kupferkies xenomorph und deutlich orientiert vorliegt, ist der Pyrit gut auskristallisiert und zeigt keine Orientierung. Kupferkies ist auch myrmekitisch in Zinkblende eingeschlossen. In den Randbereichen der Probe ist Brauneisen festzustellen, welches durch die Verwitterung von Pyrit entsteht. Vergr.: 35x; Pol. II, Öl.



schwarzbraun

weiß

grau

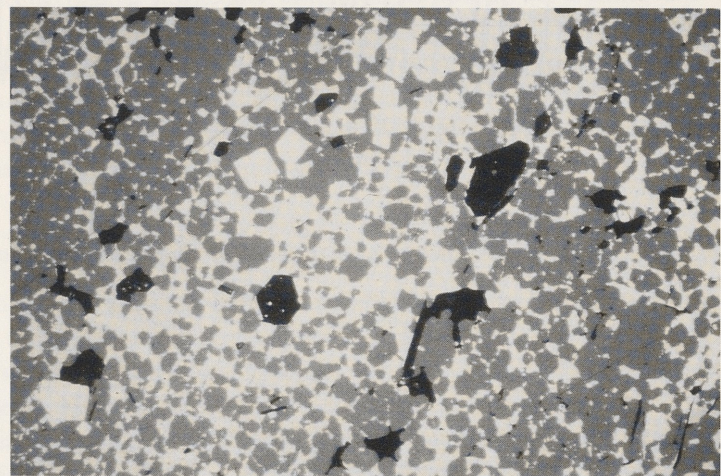
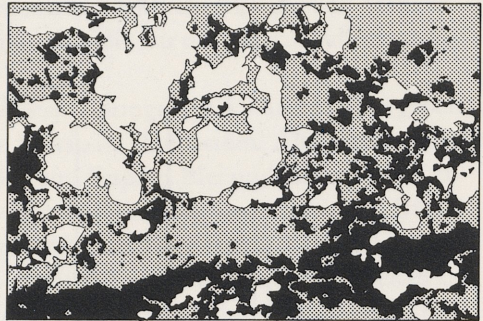


Abb. 9 Anschliffaufnahme des Erzes Fnr. 516 (ca. 13. Jahrhundert). Hauptbestandteile sind Zinkblende (dunkelgrau) und Bleiglanz (weiß). Das sedimentäre Gefüge, gekennzeichnet durch die Wechsellagerung von pyritreichen Bleiglanz-Zinkblende-Lagen mit pyritarmen Zinkblende-Kupferkies-Lagen deutet auf eine rhythmische Fällung der Erzminerale. Ebenso wie die im Schliff vorkommenden kolloidalen Pyrite ist dies charakteristisch für Rammelsbergerze. Bleiglanz (weiß, zerkratzt) bildet in einigen Lagen eine zusammenhängende Matrix. Er ist mit Kupferkies (gelb) und Zinkblende (dunkelgrau) verwachsen. Vergr.: 140x; Pol. II, Öl.

dunkelgrau

weiß

gelbgrau





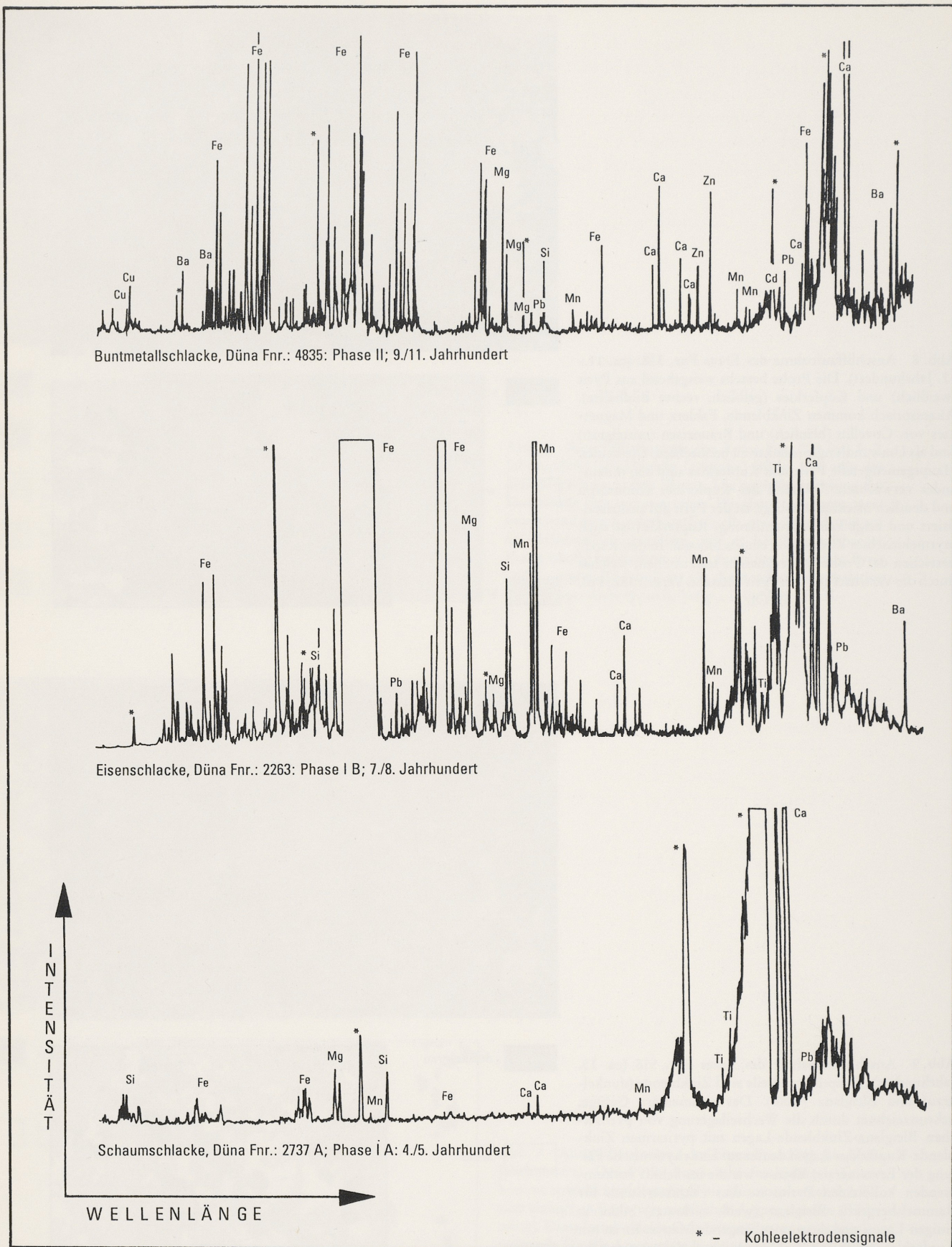


Abb. 10 Funkenspektren der verschiedenen Schlackentypen.



schwer zu verhütten. Ziel war es, die Partien mit höherem Kupfergehalt zu Kupfer zu verschmelzen und die mit höherem Bleigehalt auf Blei und besonders Silber aufzuarbeiten. Die immer vergesellschaftete Zinkblende mußte neben dem Eisen verschlackt werden. Dasselbe gilt für das Barium. Die Grabung erbrachte mehrere Buntmetallerzfunde, die archäologisch verschiedenen Zeiten zugeordnet werden konnten. Sie wurden erzmikroskopisch bearbeitet und aufgrund der sehr charakteristischen Ausprägung der Lagerstätte zweifelsfrei dem Rammelsberg zugeordnet (Abb. 6-9).

### Chemische Untersuchungen der Schlacken

Um in möglichst effektiver Weise eine übersichtliche Beurteilung der zahlreichen Schlackenfunde zu erreichen, wurden halbquantitative Funkenspektren aufgenommen. Der Vorteil dieser Untersuchungsmethode liegt in seiner recht schnellen Durchführbarkeit, der einfachen Probenvorbereitung und dem geringen Substanzverbrauch; dabei ist das Verfahren für einige Elemente wie Cadmium und Erdalkalien besonders sensitiv. Nach der Registrierung von etwa 100 Funkenspektren waren deutlich drei Schlackentypen unterscheidbar: Buntmetallschlacken, Eisenschlacken mit beträchtlichen Eisen- und Mangangehalten und eisenarme, siliciumreiche Schlacken der Eisenverhüttung, die wir nach ihrem äußeren Aussehen als Schaumslaggen bezeichnen (Abb. 10).

Anschließende quantitative atomabsorptionsspektrometrische Bestimmungen (AAS und ICP) ergaben für die Buntmetallschlacken neben den üblichen Bestandteilen Calcium, Magnesium, Aluminium, Silicium und Eisen immer beträchtliche Gehalte an Zink neben Barium, Kupfer, Blei und Cadmium. Aufgrund der Entstehung der Rammelsberglagerstätte sind deren Erze innig verwachsen und waren früher nicht aufbereitbar. Gemäß dem Chemismus der Verhüttung verschlacken im wesentlichen Verbindungen der unedlen Metalle, so daß die Elementkombination Zink-Barium-Kupfer-Blei in den Schlacken als charakteristisch für Rammelsbergerze als Ausgangsmaterialien angesehen werden darf. Zudem sei hier noch auf die gesicherte erzmikroskopische Lagerstättenzuordnung (siehe Abb. 6-9) hingewiesen.

Die Eisenschlacken haben als Bemerkenswertes recht hohe Eisengehalte neben wechselnden Mangangehalten und deutlich feststellbaren Titananteilen, aber keine oder nur geringste Spuren der Buntmetalle Kupfer, Blei und Zink. Manganreiche Eisenschlacken könnten den manganreichen Eisenerzen des marin-sedimentären Iberger Korallenriffs entstammen. Dieses ist jedoch noch nicht gesichert.

Der dritte erwähnte Typ, die sogenannten Schaumslaggen, ist sehr siliciumreich (etwa 70%  $\text{SiO}_2$ ), eisenarm und hat wechselnde Aluminiumgehalte. Sie sind sehr porös und leicht, meist hellgrau gefärbt, und bestehen aus einer glasigen Grundmatrix. Auch sie entstammen der Eisenverhüttung.

### Physikalisch-chemische Schlackenuntersuchungen und Deutung der Befunde

Neben der chemischen Zusammensetzung, dem mikroskopisch-mineralogischen Aufbau und den äußeren Merkmalen muß sich eine Schlacke durch charakteristische physikalische Größen dem jeweiligen Verhüttungsprozeß zuordnen lassen. Erste Messungen petrophysikalischer Größen wie Porosität, Permeabilität, Tortuosität und innere Oberfläche und das elektrokinetische Zeta-Potential, sowie die Schalllaufzeit zur Bestimmung der Elastizitätsmoduli und die Vektoranalyse zur Bestimmung des Phasenwinkels zwischen Real- und Imaginärteil des komplexen elektrischen Widerstandes zeigen Trends, die bisher zu einer eindeutigen Charakterisierung noch nicht ausreichen, jedoch erfolgversprechend sind. Thermische Messungen (Dilatometrie, DTA, DTG, Wärmefluß) erlauben Aussagen über Stoffumwandlungen und -änderungen, die zur Deutung und Rekonstruktion der pyrometallurgischen Prozesse herangezogen werden können.

### Ausblick

Nur Serienmessungen erlauben zuverlässige Aussagen und/oder Rückschlüsse über die Art und Herkunft der eingesetzten Erze und die verwendeten Zuschlagstoffe, die Prozeßführung und die Verfahrens-



effektivität, sowie die Prozeßentwicklung in Verbindung mit der archäologischen und archäometrischen Datierung und der Grabungsstratigraphie. Dieses gilt ebenso für die Bestimmung der Art und des Umfangs der jeweiligen Verhüttung und der generellen Erkenntnis der technischen Entwicklung. Eine allgemein einsetzbare Analysenmethode dafür gibt es noch nicht. Es müssen immer mehrere, nach Möglichkeit verschiedene Untersuchungsmethoden angewandt und die Meßergebnisse kritisch gewertet werden.

Durch die große Zahl der im Harz vorhandenen unterschiedlichen Erze bzw. Lagerstätten ist der Rückschluß von den Schlackencharakteristika auf die Herkunftsstätte (ohne Erzfunde) problematisch und nur möglich, wenn Hüttenplätze archäologisch gegraben und archäometallurgisch untersucht werden, die zweifelsfrei einer Lagerstätte zugeordnet werden können.

PAUL BENOIT · IVAN GUILLOT · ALAIN PLOQUIN · PHILIPPE FLUZIN

## ARCHEOLOGIE ET PALEOMETALLURGIE DES SITES DE MINOT ET FONTENAY EN BOURGOGNE

### Introduction: la sidérurgie cistercienne

Quel a été le rôle des moines de l'ordre de Cîteaux dans le développement de la sidérurgie européenne? Tel est le problème historique qui est à l'origine des travaux présentés ici. Le recensement des chartes concernant le fer, systématique dans la province ecclésiastique de Reims et très avancé dans le diocèse de Langres, du XII<sup>ème</sup> au milieu du XIV<sup>ème</sup> siècle, montre que 85% des actes sont d'origine cistercienne<sup>1</sup>. Le pourcentage est impressionnant, il doit cependant conduire à certaines remarques. En premier lieu les moines blancs ont su, mieux que n'importe qui alors, conserver leurs archives; mieux que la plupart des seigneurs ecclésiastiques, infiniment mieux que les laïcs dont les biens n'apparaissent, le plus souvent, qu'au moment où ils tombent entre les mains de l'Eglise<sup>2</sup>. L'image d'une économie cistercienne dominante, sans doute en grande partie vraie, est grossie par la nature même des sources. L'indéniable expansion de la métallurgie des abbayes cisterciennes ne doit pas faire oublier que d'autres hommes aussi, et sans doute les plus nombreux, extraient le minerai de la terre et le transformaient en métal<sup>3</sup>. Ces faits conduisent à

<sup>1</sup> Lauzanne, 1983. Cette enquête a été menée à partir du fichier des cartulaires de l'Institut de Recherches et d'Histoire des Textes (C.N.R.S.).

<sup>2</sup> Dans son étude sur les cartulaires du Nord-Est de la France, Lauzanne (note 1) notait qu'à l'exception des biens issus des domaines de l'évêque de Langres, le patrimoine acquis par les établissements religieux venait des laïcs, essentiellement des seigneurs.

<sup>3</sup> De nombreux auteurs ont insisté sur l'importance de la sidérurgie cistercienne sans toujours aller au-delà de la simple affirmation. Parmi les travaux les plus notables: Fossier 1961. – Gilles 1968. – Roger 1973. – Chauvin 1976. – Verna 1983. – Karlsson 1985.