

| | | | |
|---|------|---------|----------------------|
| Nachrichten aus Niedersachsens Urgeschichte | Band | Seite | Stuttgart 2009 |
| NNU | 78 | 37 – 56 | Konrad Theiss Verlag |

Geochemische Untersuchungen der Rennfeuerschlacken aus dem Siedlungsgebiet der vorrömischen Eisenzeit und älteren römischen Kaiserzeit von Salzgitter-Fredenberg im Hinblick auf die Herkunft der verwendeten Erze

Von

Cornelia Kriete

Mit 5 Abbildungen und 5 Tabellen

Zusammenfassung:

Bei einer Rettungsgrabung im Jahr 1997 im Baugebiet Salzgitter-Fredenberg wurden neben zahlreichen verschiedenen Gruben aus der vorrömischen Eisenzeit und römischen Kaiserzeit auch mehrere Schlackengruben von Rennfeueröfen gefunden. Mit Hilfe einer geochemischen Untersuchung der gefundenen Schlacken soll der Frage nach der Herkunft der verwendeten Roherze nachgegangen werden und die Ergebnisse mit denen des römisch-kaiserzeitlichen Verhüttungsplatzes in Salzgitter Lobmachersen verglichen werden. In die Analyse einbezogen wurden Vergleichsschlacken aus Lobmachersen sowie Referenzproben von in Frage kommenden Ausgangserzen: Salzgitter-Unterkreideerz, Oberkreideerz aus Lengede/Bülten/Peine und am Grabungsort anstehendes Raseneisenerz. Die Fredenberger Verhüttungsschlacken weisen eine für den Rennfeuerprozess sehr typische Zusammensetzung auf und unterscheiden sich von Lobmachersener Schlacken durch das völlige Fehlen von hochmanganhaltigen Fundstücken. In der Grabung unmittelbar benachbarte Ofenplätze ähneln sich auch geochemisch und unterscheiden sich von räumlich entfernten. Dies lässt die Verwendung unterschiedlicher Rohmaterialien, z. B. Erze vermuten, auch einen zeitlichen Abstand der Verhüttung möglich, aber nicht zwingend erscheinen. Mit Hilfe von Massenbilanzen und anhand der Elemente Mn und Ba lässt sich für Fredenberg sowohl die Verwendung von Geröllen des Oberkreideerzes (Öfen 5-6) als auch des Raseneisenerzes (Öfen 1-4) vermuten. Die Analyseergebnisse und Bilanzen für die Elemente Mn und Ba widerlegen die Auffassung über die Herkunft der in Lobmachersen verhütteten Erze ausschließlich aus den nahe gelegenen Lagerstätten. Ein vorauszusetzendes, noch unbekanntes, sehr Mn- und Ba-reiches Erz muss über eine größere Entfernung, möglicherweise aus dem Harz heran transportiert worden sein.

Schlüsselwörter: Eisenverhüttung, Rennofen, Provenienz, Salzgitter, Eisenzeit

Geochemical analysis of smelting slag from the settlement area at Salzgitter-Fredenberg dating from the pre-Roman Iron Age and early Roman times to investigate the provenance of the ores

Abstract: A rescue excavation carried out in 1997 on a prospective building site at Salzgitter-Fredenberg yielded a number of pits dating from the pre-Roman Iron Age and Roman times, among which were several slag pits from bloomery smelting furnaces. Geochemical analysis of the slags found in these pits was carried out to determine the provenance of the ores. The analyses were compared with those of slags from the smelting area of Salzgitter-Lobmachersen, which date from Roman times. Apart from the slags from Lobmachersen, reference samples of relevant ores were also analysed: Salzgitter Lower Cretaceous ore, Upper Cretaceous ores from Lengede, Bülten and Peine, and local bog iron ore. The Fredenberg slags show a composition that is very typical of the bloomery smelting process and differ from the Lobmachersen slags by virtue of the absence of any specimens bearing a high manganese content. At the excavation site, neighbouring smelting furnaces are geochemically similar and tend to differ significantly from those further away. These observations suggest that different raw materials and/or ores were used and perhaps the furnaces were in operation at different times. In the case of Fredenberg, mass balance analysis and study of the distribution of Mn and Ba suggest that pebbles of Upper Cretaceous iron ore were used in furnaces 5 and 6 and bog iron ore in furnaces 1-4. The analyses and balances for the elements Mn and Ba, however, refute the idea that the ores smelted at Lobmachersen were obtained exclusively from the nearby ore deposits. The original Mn-and-Ba-rich ore, whose nature is still unknown, may have been transported over a considerable distance, possibly from the Harz Mountains.

Keywords: iron smelting, bloomery, furnace, provenance, Salzgitter, iron age

1. Einleitung

Bei Rettungsgrabungen im Zuge der Erschließung eines Teilbereiches des Baugebietes Salzgitter-Fredenberg wurden neben wenigen mittelalterlichen Siedlungsbefunden zahlreiche Gruben aus der vorrömischen Eisenzeit und römischen Kaiserzeit entdeckt. Sie wurden unter Leitung des damaligen archäologischen Beauftragten der Stadt Salzgitter durch die ehrenamtlich tätige Archäologische Arbeitsgemeinschaft Salzgitter e.V. (AAG) ausgegraben. Diese Gruben sind als Teile einer kleineren Siedlungsgemeinschaft, in Form von Einzelgehöften zu deuten, denn es ließen sich in diesem Untersuchungsbereich nur an sechs weit voneinander liegenden Stellen Pfostengruben dokumentieren, die auf Wirtschaft-/Wohnhäuser hindeuten. Hier bleibt allerdings zu bemerken, dass sich die Rettungsgrabungen hauptsächlich auf den heutigen Straßenverlauf und die Baugrubenuntersuchung beschränken mussten. Neben den Gruben wurden an mehreren Stellen Reste von Rennfeueröfen zur Eisenverhüttung in Form von schlackegefüllten Herdgruben gefunden. In einem Fall konnte eine sog. „Ofensau“ als Block geborgen werden (DUSSBERG 1998).

Die Eisengewinnung war in der vorrömischen Eisenzeit noch nicht allzu weit verbreitet. Besonders im Norden Deutschlands wurden Eisenprodukte noch überwiegend eingeführt. In der römischen Kaiserzeit trat das Eisen auch hier seinen Siegeszug an und Eisengewinnung verbreitete sich stark. Es entwickelten sich lokal regelrechte „Produktionszentren“ (z.B. im Siegerland). Daneben wurde die Verhüttung auch in kleinerem Umfang für den „Hausgebrauch“ weitergeführt. Die leichte Verfügbarkeit von Eisenerzen und die Nähe zur Verhüttungsstätte stellten dabei oftmals wichtigere Kriterien dar als der Eisen-Gehalt des Erzes oder Erztyp. Dies gilt sicherlich besonders für Abbau und Verhüttung für den Eigenbedarf. Aus diesen Überlegungen stellt sich die Frage nach der Herkunft der verwendeten Erze, da in der Umgebung sehr unterschiedliche Vorkommen anzutreffen sind.

Salzgitter ist bekannt für seine Ober- und Unterkreidezeitlichen Eisenerzlagerstätten, die in keiner allzu großen Entfernung zu Tage getreten sind, und bis vor nicht allzu langer Zeit noch im Abbau (wenn auch überwiegend Untertage) befindlich waren. Daneben sind aber auch in unmittelbarer Nachbarschaft der Grabungsstelle rezente Raseneisenerze zu finden. Eine ähnliche Fragestellung ergab sich in den 50er Jahren der letzten Jahrhunderte in Salzgitter-Lobmachersen, als bei einer Grabung ein sehr gut erhaltener Rennofen aus dem 2. Jh. n. Chr. sowie große Mengen von Schlacken und auch Eisenprodukte gefunden wurden. OSANN (1959) schlussfolgerte anhand seiner Analysen, dass die frühen Hüttenleute aus Lobmachersen gezielt Erze mit unterschiedlichen Mangangehalten und damit unter-

schiedliche Erze aus dem Salzgittergebiet einsetzten, um unterschiedliche Stahlqualitäten zu erzielen.

Die Zielsetzung unserer Untersuchung ist, anhand von geochemischen Untersuchungen an den gefundenen Schlacken und den in Frage kommenden Erzen Hinweise darauf zu gewinnen, welche Erze von den frühen „Fredenbergern“ ggf. schon in der vorrömischen Eisenzeit oder römischen Kaiserzeit für ihre Eisengewinnung verwendet wurden und die Ergebnisse mit denen von Lobmachersen aus der Römischen Kaiserzeit zu vergleichen.

Dabei soll auch der Frage nachgegangen werden, inwieweit die leichte Verfügbarkeit von Eisenerzen und die Nähe der Lagerstätte zur Verhüttungsstätte oder der Eisen-Gehalt bzw. der Erztyp wichtige Kriterien für die Auswahl waren.

2. Grabung: Befunde und Funde

Die hier vorgestellten Fundstellen der Flur „Am Fredenberge“ liegen ebenfalls wie die bereits publizierten Funde der Flur „Hinter dem Berge“ im nordwestlichen Teil des Salzgitter-Gebietes (TK 1:25000, Blatt 3827 Lebenstedt West). Dieser Fundplatz liegt innerhalb einer geschlossenen Siedlungskammer auf einem Schotterkegel (ca. 90 m NN) der als Rest der „Mittelterrasse“ zu deuten ist. Er ist im Süden, Westen und Norden von einer breiten Niederung der Flothe und Fuhse umgeben (DUSSBERG 1996). In Abb. 1 ist ein Plan des Grabungsbefundes mit den Fundstellen und Befundnummern dargestellt.

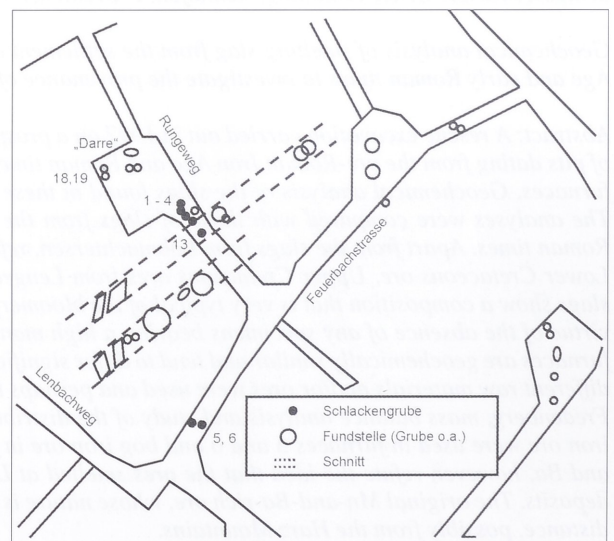


Abb. 1 Salzgitter-Fredenberg (Stadt Salzgitter).
Plan des Grabungsbefundes.

Bei der Mehrzahl der Befunde handelt es sich um verschieden große Gruben in denen Gebrauchskeramik und Knochenreste gefunden wurden. Anhand dieser Keramik und dem Rest einer bronzenen Rollenkopfnadel konnte die jüngere vorrömische Eisenzeit und die ältere Kaiserzeit nachgewiesen werden. Insgesamt sieben Befunde sind als Schlackengruben bzw. Herdgruben von Rennfeueröfen anzusprechen. Vier Schlackengruben (Befund 1-4) liegen in einer Reihe, sie haben Durchmesser von 34 bis 45 cm und eine Tiefe von 10 bis 18 cm. Zwei weitere Gruben mit ähnlichen Abmessungen (Durchmesser 32 cm; Befund 5 und 6) wurden in einiger Entfernung entdeckt. Grube 6 wurde als Block geborgen. Anhand der Schlackeninhalte und der Abmessungen werden alle sechs Gruben als Herdgruben von Rennfeueröfen interpretiert. Zu der genauen Bauweise gibt es keine Hinweise, da weder Düsen noch Abstichkanäle gefunden wurden. Befund 13 hebt sich von den übrigen ab. Es handelt sich um eine mit Kalksteinbruchplatten ausgekleidete ca. 1 m x 1,40 m große ovale Grube, in der neben Schlackenresten auch Scherben und Holzkohlereste gefunden wurden. Auffällig ist, dass sich bei diesem Befund, der unmittelbar im Zusammenhang mit der Eisenverhüttung zu sehen ist, ein mit Schlacke gefüllter Zulaufkanal (bzw. Ablauf-) abzeichnet (*Abb. 2*). In Salzgitter-Lobmachersen wurde ebenfalls eine Ablaufmulde in vergleichbaren Dimensionen (Durchmesser 1,40 m) festgestellt (OSANN 1959). In diesem Befund konnte ein größeres Keramikfragment geborgen werden, das im Randbereich durch die Hitze zwar aufgebläht ist und der älteren römischen Kaiserzeit zuzuordnen ist. Keramikreste in den Befunden 1 bis 4 stellen diese Befunde zeitgleich (Dussberg 1998). Eine andere Deutung ist die eines Ausheizofens, wie z.B. PLEINER (1958) für eine Fundstelle in Tuchlovice (4. Jh. n. Chr.)



Abb. 2 Salzgitter-Fredenber (Stadt Salzgitter).
Befund 13. Foto: H. Dussberg.

beschreibt. Auch diese ca. 1 x 2 m große Gruben enthielten Holzkohlen und Schlackenreste und waren randlich verziegelt. Denkbar ist auch ein Ofen zum Rösten des Eisenerzes.

Zusätzlich zu den Schlackengruben wurden in Befund 18, einer Grube von ca. 2 m Durchmesser, neben Holzkohle und Knochen auch einige länglich-knollenförmige, rostbraune, offensichtlich eisenhaltige Fundstücke geborgen („Eisenkonkretionen“), deren Ursprung unklar ist.

Da die Fundstellen jeweils keinen vollständigen Ofen umfassen und die gefundenen Schlackenmengen daher keine Rückschlüsse auf die Ofengröße oder den Durchsatz erlauben, wurde auf eine detaillierte Auswertung hinsichtlich der Menge bzw. Masse der gefundenen Schlacken verzichtet.

Bei den Schlackenfinden lassen sich nach ihrem Aussehen drei Gruppen unterscheiden: Eine Gruppe umfasst sehr stark poröse und damit relativ leichte Fundstücke, also mit auffallend geringer Dichte. Sie sind meist hellgrau und haben oft auf einer Seite eine glänzende, glatte Oberfläche. Dabei handelt es um sog. Mantelschlacken, Reste der Ofenwand, die im Verlauf des Rennofenprozesses verschlackt ist. Die zweite Gruppe umfasst die Lauf- oder Fließschlacken (FEHR 2000). Ihr charakteristisches Merkmal sind Fließstrukturen, wie bzw. Tropfenformen, übereinander gelaufene Schichten oder, bei zähflüssigen Schlacken, auch wurmartig gefälte Strukturen. Sie haben meist glatte, metallisch glänzende Oberflächen, häufig mit bunten Anlauffarben aus dünnen Oxidationshäutchen. Im Bruch zeigen sie Blasen Hohlräume, die manchmal länglich oval sind. Sie stammen vorwiegend aus dem Schlackenabstich oder auch aus dem Abfließen der Schlacke innerhalb der Herdgrube.

Im Gegensatz dazu stehen die Ofen- oder auch Schmiedeschlacken. Sie weisen keine Fließstrukturen auf und enthalten häufiger Reste oder Abdrücke von Holzkohleteilchen, Eisenkörner und größere Gasblasen. Die genaue Unterscheidung zwischen den letzten beiden Gruppen fällt bei den Fundstücken oft schwer, besonders wenn es sich um Bruchstücke handelt. Außerdem ist bei Rennöfen, die ohne Abstich betrieben wurden, eine klare Unterscheidung ohnehin fraglich. Beide Typen werden daher unter der Bezeichnung Verhüttungsschlacken zusammengefasst. Hinweise auf Schmiedeschlacken, die bei der Weiterverarbeitung des Eisens anfallen, liegen aus Fredenberg nicht vor.

Für die Analytik wurden insgesamt 32 Verhüttungsschlacken aus den Befunden 1-6 und 13 ausgewählt, wobei möglichst repräsentative Stücke ausgewählt wurden. Daneben wurden zwei Mantelschlacken und einige visuell nicht identifizierbare Fundstücke für die Analyse bestimmt (*Tabelle 1*).

Tabelle I:
Analysergebnisse der
Schlacken und Erze.

| Bez. Herkunft | Bef. Probenart | SiO ₂ Gew. % | TiO ₂ Gew. % | Al ₂ O ₃ Gew. % | Fe ₂ O ₃ Gew. % | MnO Gew. % | MgO Gew. % | CaO Gew. % | Na ₂ O Gew. % | K ₂ O Gew. % | P ₂ O ₅ Gew. % | LOI Gew. % | Ba mg/kg | Cr mg/kg | Cu mg/kg | Mo mg/kg | Ni mg/kg | Pb mg/kg | Rb mg/kg | Sr mg/kg | V mg/kg | Zn mg/kg | Zr mg/kg |
|----------------------|---------------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------|------------|------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------------------|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|----------|----------|
| Fredenberg | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 116 SZ-Fredenberg | 1 Verhüttungsschlacke | 31.1 | 0.364 | 5.65 | 48.9 | 2.07 | 1.82 | 8.69 | 0.44 | 1.41 | 1.43 | -3.52 | 490 | 14 | 158 | 9 | 5 | 52 | 53 | 222 | 66 | 31 | 191 |
| 118 SZ-Fredenberg | 1 Verhüttungsschlacke | 22.7 | 0.268 | 4.37 | 69.3 | 2.17 | 1.19 | 2.59 | 0.16 | 0.88 | 1.27 | -5.32 | 450 | 39 | 18 | 107 | 14 | 4 | 34 | 144 | 57 | 14 | 129 |
| 121 SZ-Fredenberg | 1 Verhüttungsschlacke | 21.9 | 0.260 | 4.32 | 70.4 | 2.28 | 1.20 | 2.68 | 0.15 | 1.12 | 1.28 | -5.94 | 488 | 8 | 39 | 9 | 8 | 24 | 48 | 156 | 54 | 20 | 133 |
| 124 SZ-Fredenberg | 1 Verhüttungsschlacke | 32.6 | 0.380 | 5.96 | 47.7 | 2.01 | 1.77 | 8.71 | 0.26 | 1.44 | -2.64 | -4.97 | 497 | 38 | 75 | 19 | 4 | 5 | 48 | 233 | 81 | 19 | 211 |
| 128 SZ-Fredenberg | 1 Verhüttungsschlacke | 25.2 | 0.307 | 5.09 | 64.4 | 2.52 | 1.36 | 3.21 | 0.54 | 1.23 | 1.35 | -5.68 | 565 | 7 | 157 | <2 | 6 | 121 | 47 | 187 | 55 | 79 | 145 |
| 129 SZ-Fredenberg | 1 Verhüttungsschlacke | 26.3 | 0.310 | 4.87 | 57.2 | 1.91 | 1.75 | 8.80 | 0.24 | 1.26 | 1.40 | -4.48 | 421 | 12 | 22 | 12 | 3 | 5 | 36 | 226 | 60 | 22 | 170 |
| 133 SZ-Fredenberg | 1 Verhüttungsschlacke | 28.6 | 0.340 | 5.57 | 52.5 | 2.17 | 1.77 | 9.35 | 0.22 | 1.53 | 1.47 | -4.16 | 495 | 31 | <10 | 36 | 3 | 304 | 36 | 243 | 50 | 36 | 179 |
| 216 SZ-Fredenberg | 2 Verhüttungsschlacke | 27.1 | 0.317 | 4.88 | 59.1 | 1.72 | 1.55 | 7.09 | 0.24 | 1.43 | -4.48 | -3.30 | 367 | 15 | 161 | 8 | 6 | 4 | 48 | 207 | 68 | 39 | 181 |
| 218 SZ-Fredenberg | 2 Verhüttungsschlacke | 29.9 | 0.354 | 5.53 | 51.0 | 2.12 | 1.79 | 9.17 | 0.36 | 1.40 | 1.47 | -3.48 | 485 | 30 | 51 | <2 | 5 | 6 | 47 | 236 | 71 | 74 | 190 |
| 220 SZ-Fredenberg | 2 Verhüttungsschlacke | 26.3 | 0.319 | 5.18 | 58.4 | 2.13 | 1.68 | 7.46 | 0.18 | 1.29 | 1.32 | -4.76 | 425 | 12 | 193 | 7 | <3 | 4 | 43 | 213 | 67 | 20 | 162 |
| 225 SZ-Fredenberg | 2 Verhüttungsschlacke | 28.2 | 0.325 | 4.98 | 57.7 | 1.68 | 1.51 | 7.01 | 0.24 | 1.43 | -4.96 | -3.59 | 359 | 26 | 11 | 23 | 6 | 4 | 47 | 199 | 59 | 16 | 184 |
| 411 SZ-Fredenberg | 4 Verhüttungsschlacke | 24.1 | 0.292 | 4.72 | 66.5 | 1.94 | 1.57 | 3.60 | 0.16 | 1.07 | 1.49 | -5.84 | 374 | 36 | 23 | 7 | 10 | 5 | 31 | 172 | 62 | 13 | 144 |
| 418 SZ-Fredenberg | 4 Verhüttungsschlacke | 29.7 | 0.350 | 5.36 | 57.7 | 2.03 | 1.58 | 3.82 | 0.23 | 1.26 | 1.41 | -3.92 | 451 | 15 | 26 | 45 | 7 | 4 | 53 | 174 | 63 | 33 | 198 |
| 419 SZ-Fredenberg | 4 Verhüttungsschlacke | 26.2 | 0.318 | 5.16 | 62.3 | 2.18 | 1.63 | 4.06 | 0.17 | 1.26 | 1.51 | -5.16 | 451 | 30 | 29 | 4 | 3 | 8 | 44 | 189 | 53 | 20 | 163 |
| 421 SZ-Fredenberg | 4 Verhüttungsschlacke | 27.1 | 0.341 | 5.60 | 59.6 | 2.39 | 1.73 | 4.48 | 0.27 | 1.42 | 1.53 | -4.94 | 492 | 17 | 26 | 14 | 3 | 105 | 46 | 210 | 43 | 27 | 171 |
| 430 SZ-Fredenberg | 4 Verhüttungsschlacke | 26.9 | 0.340 | 5.67 | 59.2 | 2.30 | 1.82 | 4.62 | 0.42 | 1.48 | 1.59 | -5.10 | 510 | 27 | <10 | 7 | <3 | 22 | 53 | 224 | 83 | 10 | 166 |
| 512 SZ-Fredenberg | 5 Verhüttungsschlacke | 21.5 | 0.292 | 4.66 | 64.1 | 4.49 | 2.27 | 4.29 | 0.13 | 0.80 | 0.87 | -3.86 | 206 | 36 | <10 | 2 | 30 | 4 | 39 | 147 | 46 | 7 | 150 |
| 514 SZ-Fredenberg | 5 Verhüttungsschlacke | 19.8 | 0.267 | 4.55 | 65.3 | 5.11 | 2.48 | 5.29 | 0.14 | 0.90 | 0.84 | -3.30 | 223 | 46 | 27 | <2 | 29 | 4 | 35 | 174 | 30 | 27 | 126 |
| 518 SZ-Fredenberg | 5 Verhüttungsschlacke | 20.0 | 0.270 | 4.53 | 66.2 | 4.75 | 2.35 | 4.75 | 0.11 | 0.88 | 0.82 | -3.06 | 203 | 21 | 149 | 14 | 29 | 4 | 37 | 164 | 47 | 14 | 129 |
| 519 SZ-Fredenberg | 5 Verhüttungsschlacke | 19.7 | 0.344 | 6.07 | 58.2 | 5.81 | 2.74 | 5.88 | 0.12 | 0.71 | 1.35 | -1.34 | 248 | 36 | 14 | 31 | 5 | 4 | 27 | 194 | 53 | 14 | 153 |
| 525 SZ-Fredenberg | 5 Verhüttungsschlacke | 21.7 | 0.273 | 4.56 | 65.3 | 5.09 | 2.52 | 5.28 | 0.16 | 0.84 | 0.85 | -3.10 | 207 | 29 | 16 | 2 | 26 | 4 | 40 | 187 | 42 | 25 | 125 |
| 538 SZ-Fredenberg | 5 Verhüttungsschlacke | 16.7 | 0.260 | 4.91 | 64.2 | 5.60 | 2.58 | 6.13 | 0.11 | 0.83 | 1.19 | -3.00 | 254 | 18 | 150 | 4 | 25 | 4 | 26 | 214 | 45 | 25 | 118 |
| 539 SZ-Fredenberg | 5 Verhüttungsschlacke | 21.6 | 0.314 | 5.27 | 60.9 | 4.39 | 2.18 | 3.98 | 0.06 | 0.54 | 1.10 | -0.74 | 201 | 38 | 55 | <2 | 18 | 37 | 34 | 129 | 36 | 29 | 156 |
| 561 SZ-Fredenberg | 5 Verhüttungsschlacke | 27.1 | 0.345 | 5.25 | 56.8 | 3.90 | 2.08 | 3.51 | 0.14 | 0.70 | 0.95 | -1.20 | 199 | 40 | 62 | 8 | 27 | 4 | 33 | 111 | 56 | 21 | 194 |
| O1 SZ-Fredenberg | 6 Verhüttungsschlacke | 22.8 | 0.312 | 5.68 | 60.9 | 5.75 | 1.84 | 4.41 | 0.13 | 0.95 | 1.12 | -4.30 | 280 | 21 | 20 | <2 | 7 | 30 | 42 | 222 | 61 | 24 | 137 |
| O2 SZ-Fredenberg | 6 Verhüttungsschlacke | 20.2 | 0.302 | 5.43 | 62.8 | 5.73 | 1.82 | 4.38 | 0.29 | 1.08 | 1.10 | -5.32 | 290 | 16 | 116 | 7 | 5 | 6 | 45 | 227 | 59 | 19 | 130 |
| O3 SZ-Fredenberg | 6 Verhüttungsschlacke | 23.6 | 0.338 | 6.35 | 57.9 | 6.31 | 2.18 | 4.06 | 0.24 | 1.20 | 1.06 | -4.48 | 285 | 26 | 52 | 6 | 3 | 325 | 46 | 227 | 52 | 28 | 121 |
| O4 SZ-Fredenberg | 6 Verhüttungsschlacke | 20.3 | 0.286 | 5.34 | 64.4 | 5.79 | 1.83 | 4.55 | 0.26 | 1.10 | 1.08 | -5.42 | 288 | 32 | 13 | 19 | 3 | 71 | 38 | 207 | 62 | 23 | 146 |
| O5 SZ-Fredenberg | 6 Verhüttungsschlacke | 23.8 | 0.321 | 5.65 | 60.8 | 5.28 | 1.70 | 4.24 | 0.22 | 1.07 | 1.07 | -4.62 | 288 | 32 | 13 | 19 | 3 | 71 | 38 | 207 | 62 | 23 | 146 |
| 1312 SZ-Fredenberg | 13 Verhüttungsschlacke | 28.6 | 0.368 | 6.35 | 55.9 | 1.86 | 1.87 | 5.63 | 0.31 | 1.51 | 2.18 | -4.40 | 349 | 12 | 24 | 10 | 10 | 244 | 51 | 275 | 77 | 25 | 180 |
| 1316 SZ-Fredenberg | 13 Verhüttungsschlacke | 27.3 | 0.363 | 6.38 | 57.1 | 1.87 | 1.86 | 5.23 | 0.34 | 1.51 | 2.13 | -4.58 | 349 | 12 | 24 | 10 | 10 | 244 | 51 | 275 | 77 | 25 | 180 |
| 1361 SZ-Fredenberg | 13 Verhüttungsschlacke | 20.5 | 0.253 | 4.17 | 69.9 | 1.64 | 1.22 | 3.93 | 0.10 | 1.03 | 1.37 | -4.58 | 384 | 44 | 21 | 4 | <3 | 583 | 39 | 145 | 68 | 112 | 123 |
| | <i>Min</i> | 16.7 | 0.253 | 4.17 | 47.7 | 1.64 | 1.19 | 2.59 | 0.06 | 0.54 | 0.82 | -5.94 | 199 | 7 | 11 | 4 | 3 | 5 | 26 | 111 | 30 | 7 | 118 |
| | <i>Max</i> | 32.6 | 0.380 | 6.38 | 70.4 | 6.31 | 2.74 | 6.35 | 0.54 | 1.53 | 2.13 | -2.74 | 565 | 46 | 193 | 107 | 30 | 583 | 56 | 293 | 83 | 112 | 211 |
| | <i>Mittel</i> | 24.7 | 0.315 | 5.25 | 60.3 | 3.39 | 1.86 | 5.39 | 0.23 | 1.14 | 1.31 | -4.27 | 364 | 25 | 64 | 20 | 12 | 122 | 42 | 200 | 59 | 30 | 157 |
| | <i>Mittel ± 1.4</i> | 27.1 | 0.324 | 5.16 | 58.9 | 2.11 | 1.61 | 5.97 | 0.27 | 1.31 | 1.43 | -4.70 | 459 | 22 | 71 | 22 | 6 | 60 | 45 | 202 | 62 | 30 | 170 |
| | <i>Mittel 5-6</i> | 21.6 | 0.302 | 5.25 | 62.4 | 2.23 | 2.20 | 4.73 | 0.16 | 0.89 | 1.02 | -3.93 | 247 | 29 | 59 | 12 | 17 | 94 | 37 | 189 | 51 | 21 | 140 |
| SZAG1 SZ-Fredenberg | 1 Verhüttungsschlacke | 27.7 | 0.302 | 4.76 | 56.4 | 2.61 | 1.70 | 8.10 | 0.32 | 1.30 | 1.35 | | | | | | | | | | | | |
| SZAG2 SZ-Fredenberg | 2 Verhüttungsschlacke | 27.2 | 0.298 | 4.76 | 55.5 | 3.16 | 1.80 | 8.80 | 0.29 | 1.21 | 1.44 | | | | | | | | | | | | |
| SZAG3 SZ-Fredenberg | 3 Verhüttungsschlacke | 25.1 | 0.298 | 4.70 | 64.0 | 2.71 | 1.40 | 4.40 | 0.28 | 1.19 | 1.31 | | | | | | | | | | | | |
| SZAG4 SZ-Fredenberg | 4 Verhüttungsschlacke | 23.9 | 0.298 | 4.40 | 66.2 | 2.83 | 1.60 | 3.70 | 0.27 | 1.05 | 1.51 | | | | | | | | | | | | |
| SZAG5 SZ-Fredenberg | 13 Manteilschlacke | 72.0 | 0.750 | 12.40 | 5.9 | 0.12 | 1.30 | 4.10 | 0.87 | 3.20 | | | | | | | | | | | | | |
| L12 SZ-Fredenberg | 13 Manteilschlacke | 73.5 | 0.730 | 9.55 | 8.7 | 0.21 | 0.80 | 1.28 | 0.83 | 2.76 | 0.21 | 0.84 | 410 | 62 | 32 | 32 | 14 | 24 | 98 | 103 | 64 | 46 | 504 |
| 1351 SZ-Fredenberg | 13 Manteilschlacke | 68.1 | 0.686 | 12.35 | 6.4 | 0.17 | 1.20 | 4.72 | 1.06 | 3.31 | 0.66 | 0.84 | 371 | 70 | <10 | 4 | 23 | 66 | 130 | 153 | 105 | 92 | 265 |
| 1363 SZ-Fredenberg | 13 unbestimmt | 15.2 | 0.137 | 1.72 | 71.8 | 0.03 | 0.17 | 0.49 | 0.06 | 0.44 | 1.48 | 8.14 | 163 | 3 | 60 | 10 | 5 | 73 | 18 | 40 | 30 | 56 | 109 |
| 181 SZ-Fredenberg | 18 unbestimmt | 64.0 | 0.570 | 6.46 | 7.8 | 3.34 | 0.45 | 2.43 | 1.02 | 1.79 | 2.80 | 8.54 | 2231 | 43 | <10 | <2 | 20 | 438 | 69 | 644 | 55 | 141 | 443 |
| 182 SZ-Fredenberg | 18 unbestimmt | 62.9 | 0.568 | 7.22 | 10.0 | 0.52 | 0.51 | 2.70 | 0.78 | 1.79 | 3.48 | 8.98 | 683 | 57 | <10 | <2 | 26 | 39 | 75 | 581 | 74 | 99 | 414 |
| | Proben aus Lobmachtersen | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| S1 SZ-Lobmachtersen | M Eisen | 0.6 | 0.005 | 0.23 | 99.8 | 0.90 | <0.01 | 0.10 | <0.01 | 0.05 | 0.03 | -2.44 | 30 | 170 | 327 | 82 | 172 | 1767 | 10 | 9 | 159 | 366 | 8 |
| S3b SZ-Lobmachtersen | M Verhüttungsschlacke | 28.8 | 0.298 | 4.36 | 62.9 | 1.73 | 0.72 | 2.77 | 0.27 | 1.96 | 0.77 | -4.94 | 399 | 38 | 26 | <2 | <3 | 4 | 58 | 112 | 33 | 23 | 181 |
| S3a SZ-Lobmachtersen | M Verhüttungsschlacke | 24.3 | 0.267 | 5.24 | 38.8 | 2.160 | 1.30 | 6.28 | 0.24 | 1.17 | 3.06 | -3.78 | 2231 | 35 | 215 | 3 | <3 | 4 | 34 | 472 | 470 | 23 | 144 |
| S3c SZ-Lobmachtersen | M Verhüttungsschlacke | 19.1 | 0.192 | 3.21 | 49.5 | 14.48 | 0.73 | 4.15 | 0.10 | | | | | | | | | | | | | | |

3. Rennfeuerprozess

Die frühgeschichtliche Eisengewinnung erfolgte von den ersten Anfängen bis ins hohe Mittelalter nach dem sog. Rennfeuerverfahren. Dabei wird der Verhüttungsprozess in kleinen, in den Boden eingetieften Schächten durchgeführt. Der etwa 1 m hohe Schacht aus Stampflehm (oder auch aus mit Lehm vermauerten Steinen), der um ein Gerüst aus Zweigen errichtet wurde, wurde schichtweise mit Holzkohle und Erz gefüllt. Luftlöcher im unteren Teil des Ofens, wenige cm über dem Boden sorgten für ausreichenden Zug, erlaubten darüber hinaus aber auch die Einbringung von Düsen, in die Blasebälge eingeführt werden konnten. Im einfachsten Fall reichte aber der natürliche Luftzug, der verstärkt wurde, wenn der Ofen in eine Hanglage gebaut wurde. Die genaue Bauweise variiert zeitlich wie auch regional. In diesen Öfen konnten Temperaturen von über 1000°C bis zu 1200 °C erreicht werden, die zwar nicht ausreichten, um Eisen zu schmelzen, aber zur Bildung von schmelzflüssigen Schlackenphasen genügten. Je nach Bauweise des Ofens wurde die flüssige Schlacke durch einen Abstich aus dem Ofen entfernt oder floss in die mit verschwelenden Ästen gefüllte Herdgrube ab (Abb. 3). Von diesem „rinnen“ leitet sich wohl auch die Bezeichnung „Rennfeuer“ ab.

Die Steuerung, wie weit das Erz durchreduziert wurde, lag in der Hand des Hüttenmannes, der die Luftzufuhr und damit die Temperatur regeln konnte, aber auch das Mischungsverhältnis von Brennstoff und Erz. Temperatur und Sauerstoffgazität haben entscheidenden Einfluss auf die entstehenden Produkte: Bei stark reduzierenden Bedingungen konnte zwar ein hoher Anteil des Eisens reduziert werden, aber die Schlacke war dann zu viskos, um sich abzutrennen. Umgekehrt, bei zu oxidierenden Bedingungen, erhielt man zwar eine niedrigviskose Schlacke aber kaum Eisen.

Nach der Befundlage sowie der Beschreibung der Fundstücke mit zahlreichen Abdrücken von Holzkohlestücken und der unklaren Trennung von Ofen- und Fließschlacken handelt es sich bei den Gruben 1-6 um die Bauweise einer Herdgrube ohne Abstich (Abb. 3). Das reduzierte, metallische Eisen sammelte sich in einem schwammigen, locker zusammenhängenden Körper, der sog. Luppe, auf dem Schlackeklotz der Herdgrube. Um an das Eisen zu gelangen, musste der Ofen aufgebrochen und zerstört werden, konnte also nicht mehrfach benutzt werden. Die blasige, teigige Rohluppe wurde in einem Ausheizofen auf Schweißhitze erwärmt und durch Hämmern zusammengeschnitten. Beim anschließenden Ausschmieden wurde das Eisen von Schlackenresten befreit.

Rennofen mit einfacher Herdgrube:

vor der Verhüttung

nach der Verhüttung

in der Fundsituation

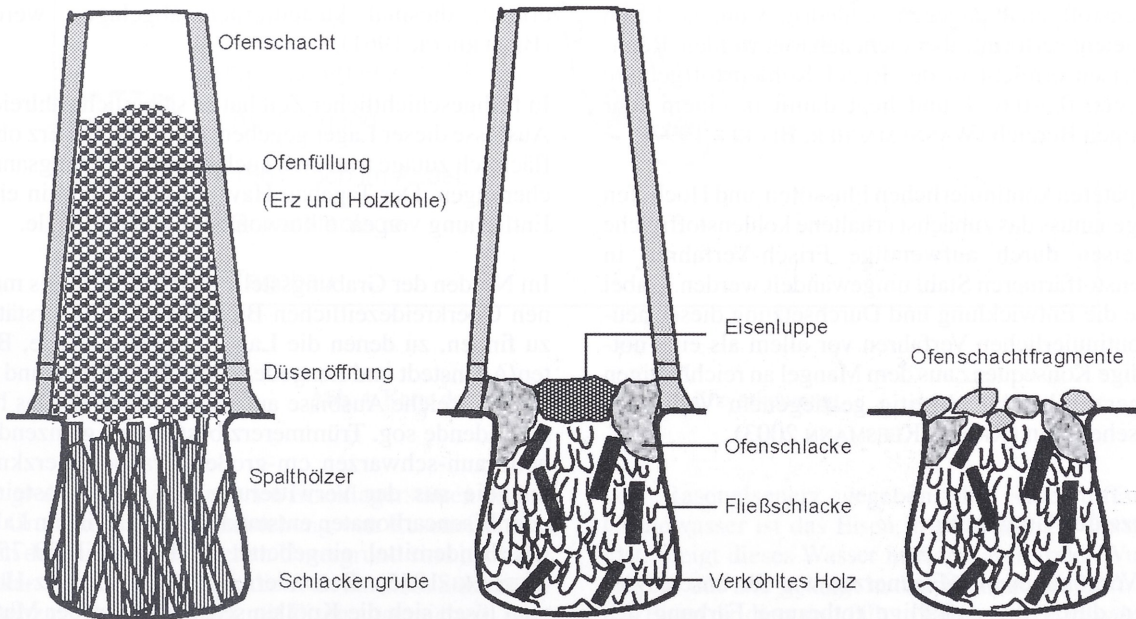


Abb. 3 Salzgitter-Fredenber (Stadt Salzgitter). Schema eines Rennofens, vor und nach dem Verhüttungsprozess sowie in der Fundsituation (nach Jöns 1993)

Rennfeuer-Schlacken bestehen zum großen Teil aus Fayalith ($\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$), einem Eisensilikat, Wüstit (FeO) mit Beimengungen von Spinellen, Leucit u.a. (KRONZ 2000). Die hohen Rest-Eisengehalte in diesen Schlacken von über 40% Fe sind kein Anzeichen für die Unausgereiftheit des Verfahrens sondern vielmehr Voraussetzung, um ausreichend dünnflüssige Schlacken zu erhalten. Für den Einsatz im Rennofenprozess eignen sich deshalb nur hoch konzentrierte Eisenerze. Die relative Ausbeute ist dabei eher gering. Schürmann schätzte 1958 ab, dass das Eisenausbringen (Reduziertes Eisen / Gesamteisen des Erzes) bei 50 bis 30 % lag, während OSANN (1959) lediglich 22 % abschätzte. THOMAS und YOUNG (1999) errechneten auf der Basis einer Modellierung der Seltenen Erden Element Verteilung in Erz, Schlacke, Kohle und Ofenmantel eine Effizienz von 57% (1 kg wasserfreies Erz ergibt 0,42 kg Eisenluppe und 0,67 kg Schlacke). In jedem Fall hängt die Ausbeute stark vom Typ und von der Qualität des verwendeten Erzes ab und dürfte in vielen Fällen sogar niedriger gewesen sein. So schätzen KRONZ und KEESMANN (2003) das Eisenausbringen bei einem Eisengehalt von ca. 60% Fe im Erz auf 25-35% ab, und bei Eisengehalten $< 45\%$ ist gar kein Eisenausbringen mehr möglich.

Der Vorteil des Rennofenprozesses gegenüber dem Hochofenprozess besteht in der direkten Gewinnung von schmiedbarem Eisen bzw. Stahl. Die Schmiedbarkeit des Eisens wird in entscheidendem Maße durch den Kohlenstoffgehalt (in Form von Zementit Fe_3C oder Austenit, fester Lösung von C in Fe) des Eisens bestimmt. Über 1,5 Gew.% C ist das Eisen zu spröde, wünschenswert ist ein Wert $< 0,9\%$ C. Liegt der Kohlenstoffgehalt dagegen zu niedrig, kann das Eisen zwar leicht verformt, aber nicht gehärtet werden. Rennfeueisen erreicht in der Regel Kohlenstoffgehalte zwischen 0,3-0,6 % und liegt damit in einem sehr günstigen Bereich (WANNEMACHER, BECKER 1997).

Bei späteren kontinuierlichen Flussöfen und Hochöfen dagegen muss das zunächst erhaltene kohlenstoffreiche Gusseisen durch aufwendige Frisch-Verfahren in kohlenstoffärmeren Stahl umgewandelt werden. Dabei dürfte die Entwicklung und Durchsetzung dieser neuen kontinuierlichen Verfahren vor allem als eine notwendige Konsequenz aus dem Mangel an reichhaltigen Eisenerzen bei gleichzeitig gestiegenem Verbrauch anzusehen sein (KRONZ, KEESMANN 2003).

4. Erze der Umgebung

Das Vorkommen von Eisenerzen war für unsere Verfahren durch die auffällige rotbraune Färbung des Bodens in unmittelbarer Nähe der Lagerstätten leicht zu erkennen. Während im norddeutschen Flachland vorwiegend die dort einzig vorkommenden Raseneisenerze für die Eisengewinnung Verwendung fanden

(z. B. GRAUPNER 1982; JÖNS 1993) wurden im mittel- und süddeutschen Raum verschiedene Lagerstätten genutzt, häufig jedoch offensichtlich sedimentäre Lagerstätten.

In der Umgebung der Fundstelle gibt es mehrere sehr unterschiedliche Eisenerzlagerstätten, die als Erzlieferant in Frage kommen (s. Karte in Abb. 4):

- Oberkreide-Trümmererze aus Lengede und Peine
- Unterkreide-Erze, oolithisch, Trümmer oder Mischerze aus Salzgitter
- Raseneisenerz

Die ergiebigen Vorkommen der kreidezeitlichen Erze wurden bis vor nicht allzu langer Zeit industriell verhüttet. Die nördlich gelegenen Malm-Erze treten nur in größerer Tiefe auf (z. B. Schacht Konrad) und sind für diese Fragestellung daher ohne Bedeutung.

Südlich bis südöstlich der Grabungsstelle, an der Westflanke des Salzgitter-Höhenzugs liegt das Verbreitungsgebiet des Salzgitter-Unterkreideerzes. Diese marine Lagerstätte hat sich aus unterschiedlichen eisenreichen Verwitterungsprodukten des Jurafestlandes in einem buchtenreichen Küstenmeer gebildet: In warmem Flachwasser bildeten sich durch konzentrische Eisenausfällung um vorhandene Partikel Ooide (bes. im Hauterive). Bei stärkerer Brandung wurden vorhandene Brauneisenstücke zerschlagen und so ein Trümmererz (vorwiegend im Bärreme) gebildet. In Phasen stärkerer tektonischer Veränderungen und Erosion konnten die gebildeten Eisenanreicherungen nochmals aufgearbeitet und als sekundäre Mischerze erneut, diesmal küstenferner, abgelagert werden (BILLERBECK 1961).

In frühgeschichtlicher Zeit hat es sicherlich zahlreiche Ausbisse dieser Lager gegeben, an denen das Erz oberflächlich zutage trat, evtl. auch als Verwitterungsanreicherungen. Der Tagebau Haverlahwiese liegt in einer Entfernung von ca. 6 km von der Grabungsstelle.

Im Norden der Grabungsstelle sind die ebenfalls marinen Oberkreidezeitlichen Brauneisenerz-Lagerstätten zu finden, zu denen die Lager bei Peine/Ilse, Bülten/Adenstedt und Lengede/Barbecke gehören und die alle zahlreiche Ausbisse aufweisen (Abb. 4). Das hier zu findende sog. Trümmererz besteht aus glänzenden, hellbraun-schwarzen cm-großen Brauneisenerzknollen, die aus der Verwitterung von Toneisensteinen oder Eisencarbonaten entstanden sind und in ein kalkiges Bindemittel eingebettet sind (Anteil 50-75%) (FERLING 1955). Besonders im sog. Wascherz-Horizont lösen sich die Knollen sehr leicht aus der Matrix und sind daher gut sammelbar. Die Entfernung von der Fundstelle bis zum nächstgelegenen Ausbiss Barbecke des Lengeder Lagers beträgt etwa 5 km, bis zu den Lagern bei Peine und Bülten etwa 13 bis 15 km.

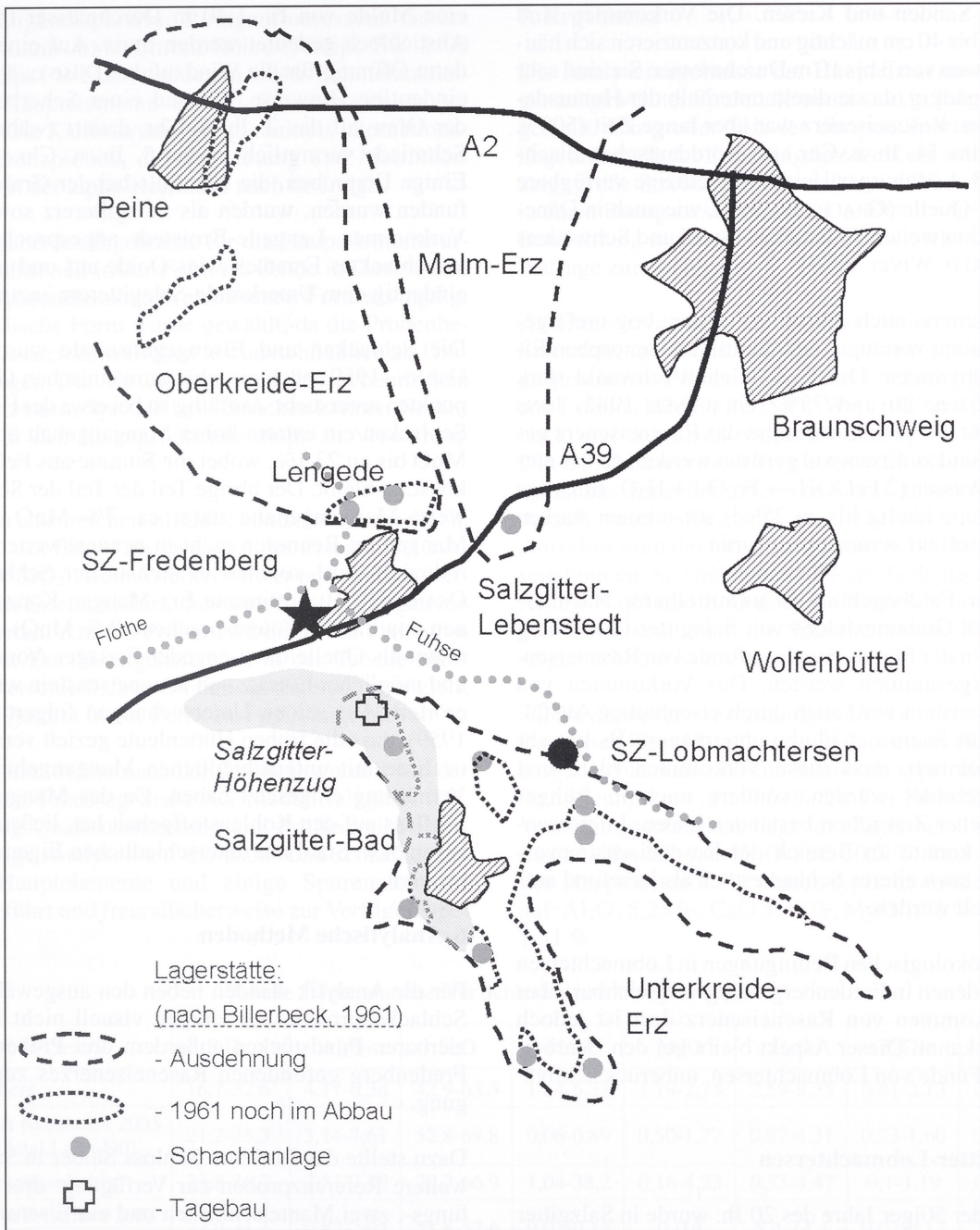


Abb. 4 Karte des Raumes Salzgitter mit Erzvorkommen.

Die großräumig vorhandenen Eisenlagerstätten bilden die Grundlage für die Entstehung von Raseneisenerz, denn durch den eisenreichen Untergrund sind auch die Sicker- und Grundwässer, die z. B. aus dem Salzgitterhöhenzug stammen, stark mit Eisen angereichert. Diese Wässer sammeln sich in der Fuhse (westlich des Höhenzuges) bzw. in der Flothe (nördlich). In den feuchten Auenböden dieser Bäche sind bei dem hohen Grundwasserspiegel beste Voraussetzungen für die Bildung

von Raseneisenerz gegeben: Im sauerstoffarmen Grundwasser ist das Eisen in zweiwertiger Form gelöst. Steigt dieses Wasser in Kapillaren (oder Wurzelröhren) auf und gelangt in den Kontakt mit Luft, wird das Eisen oxidiert und fällt in Form von Oxidhydraten, in erster Linie Limonit FeOOH , aus: Reichern sich diese Fällungsprodukte über einen längeren Zeitraum an, entsteht Raseneisenstein in Form von massiven Krusten, auch in allen Übergängen zu verbackenen eisen-

haltigen Sanden und Kiesen. Die Vorkommen sind meist 20 bis 40 cm mächtig und konzentrieren sich häufig in Linsen von 3 bis 10 m Durchmesser. Sie sind sehr leicht zugänglich, da sie direkt unterhalb der Humusdecke lagern. Raseneisenerz war über lange Zeit (500 v. Chr. bis ins 14. Jh. n. Chr.) im Norddeutschen Flachland (z.B. Lüneburger Heide), die einzige verfügbare Eisenerz-Quelle (GRAUPNER 1982), wie auch in Dänemark und in weiten Teilen Norwegens und Schwedens (BUCHWALD, WIVEL 1998).

Raseneisenerz, auch ‚Sumpferz‘ (oder ‚bog ore‘) genannt besteht vorrangig aus Goethit und amorphen Eisen-Oxidhydraten. Der Fe_2O_3 -Gehalt schwankt stark zwischen ca. 20 und 75% (GRAUPNER 1982. JÖNS 1993). Für die Verhüttung muss das Raseneisenerz getrocknet und zu Eisenoxid geröstet werden, da das enthaltene Wasser ($2 \text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$; flüchtige Bestandteile häufig bis zu 25%!) sonst einen starken Kühlungseffekt verursachen würde.

Bei einer Feldbegehung in unmittelbarer Nachbarschaft des Grabungsfeldes von Salzgitter-Fredenberg konnten in der Flothe-Aue Lesefunde von Raseneisenstein aufgesammelt werden. Das Vorkommen von Raseneisenstein wird auch durch eisenhaltige Ausfällungen am Saum der Flothe untermauert. Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Vorkommen nicht erst rezent gebildet wurden, sondern auch in frühgeschichtlicher Zeit schon bestanden haben. Interessanterweise konnte im Bereich der Raseneisensteinvorkommen ein weiteres Schlackestück als Lesefund aufgesammelt werden.

Die geo-ökologischen Bedingungen in Lobmactersen sind mit denen in Fredenberg völlig vergleichbar, über das Vorkommen von Raseneisenerz dort ist jedoch nichts bekannt. Dieser Aspekt bleibt bei den Bearbeitern der Funde von Lobmactersen unberücksichtigt.

5. Salzgitter-Lobmactersen

Anfang der 50iger Jahre des 20. Jh. wurde in Salzgitter Lobmactersen (am Strauchholz) an einem kleinen Bach eine Siedlungsstelle mit gut erhaltenem Rennofen und Schmiede ausgegraben (STELZER 1959). Zum Fundmaterial gehörten u. a. neben sehr zahlreichen Schlackenstücken auch Gegenstände aus Eisen. Anhand von Keramik und anderen Funden, z. B. einem Silberdenar Trajans (98–117 n. Chr.) wurde der Zeitraum der Besiedlung vom 1. Jh. v. Chr. bis ins 5. Jh. nach Chr. datiert.

Der Rennofen ist im unteren Bereich bis zu einer Höhe von 50 cm (vom Boden der Herdmulde aus gerechnet) erhalten geblieben und konnte als Block geborgen werden. Der Ofen hat einen Innendurchmesser von etwa 50 cm und besitzt eine Öffnung, die, da sie in

eine Mulde von ca. 1,40 m Durchmesser führt, als Abstichloch gedeutet werden muss. Auf eine gesonderte Öffnung für die Windzufuhr (Düse o. ä.) fehlen eindeutige Hinweise. Anhand einer Scherbe wurde der Ofen auf das 2. Jh. n. Chr. datiert (während die Schmiede vermutlich in das 5. Jh. n. Chr. gehört). Einige Erzproben, die ebenfalls bei der Grabung gefunden wurden, wurden als Salzgittererz sowie vom Vorkommen Lengede-Broistedt angesprochen. Ein verschlacktes Erzstück wies Ooide auf und ist damit eindeutig dem Unterkreide-Salzgittererz zuzuordnen.

Die Schlacken und Eisengegenstände wurden von OSANN (1959) nach eisenhüttenmännischen Gesichtspunkten untersucht: Auffällig ist bei etwa der Hälfte der Schlacken ein extrem hoher Mangangehalt über 10% MnO bis zu 23,1%, wobei die Summe aus $\text{FeO} + \text{MnO}$ konstant bleibt. Der übrige Teil der Schlacken weist Mangangehalte unter ca. 7% MnO auf. Da Mangan im Rennofen nicht in nennenswerter Menge reduziert wird, reichert es sich in der Schlacke an. OSANN (1959) bestimmte Erz-Mangan-Konzentrationen von mind. 7% (entsprechend 9% MnO) und vermutet als Quelle das Lengeder Erzlager. Vorkommen und möglicher Einsatz von Raseneisenstein wird nicht erörtert. Aus seinen Untersuchungen folgert (OSANN 1959), dass die frühen Hüttenleute gezielt verschiedene Erze mit unterschiedlichen Mangangehalten zur Verhüttung eingesetzt haben. Da das Mangan einen Einfluss auf den Kohlenstoffgehalt hat, ließen sich so Eisen bzw. Stahl mit unterschiedlichen Eigenschaften erzielen.

6. Analytische Methoden

Für die Analytik standen neben den ausgewählten 32 Schlackenproben und einigen visuell nicht identifizierbaren Fundstücken außerdem drei Proben des in Fredenberg gefundenen Raseneisenerzes zur Verfügung.

Dazu stellte das Museum Schloss Salder in Salzgitter weitere Referenzproben zur Verfügung: drei Verhüttungs-, zwei Mantelschlacken und ein Eisenstück aus der Grabung Lobmactersen, sowie je eine Erzprobe aus dem Tagebau Haverlahwiese (Mischerz mit Ooiden und Trümmerbruchstücken) und aus Lengede-Broistedt (Trümmererz).

Das Material wurde mit einer Schweißschwingmühle auf eine Partikelgröße $< 40 \mu\text{m}$ gemahlen. Durch Glühen im Muffelofen bei 1030° wurden flüchtige Bestandteile wie Wasser, Karbonate oder Schwefelverbindungen ausgetrieben. Der dabei auftretende Glühverlust wird als LOI = Loss of ignition in Gew. % angegeben. Die geglühten Proben wurden mit einem Flussmittel aus Lithiummetaborat und Lithiumbromid bei 1200°C im Platintiegel geschmolzen und zu einer homogenen Schmelztablette gegossen. Mittels zweier

wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenz-Geräte mit Rhodium- bzw. Chrom-Röhre (Philips PW 2400 und Philips PW1480) wurden in diesen Schmelztabletten 10 Hauptelemente und 31 Spurenelemente bestimmt. Die Kalibrierung erfolgte mittels internationaler Referenzproben, die Auswertung und Matrixkorrektur mit der alpha-Korrektur nach de Jongh.

Die Angabe der Ergebnisse für die Hauptelemente erfolgt traditionell in der Form als Oxide in Gew.% und für die Spurenelemente in elementarer Form als mg/kg. Die oxidische Form wurde gewählt, da die Probenbestandteile nach dem Glühen fast ausschließlich als Oxide vorliegen. Die Auswertung ist an dieser chemischen Form orientiert. Speziell bei Schlacken können die Angaben für den Eisengehalt allerdings zu Verwirrung führen.

In diesen eisenreichen silikatischen Schlacken liegt ein Großteil des Eisens als zweiwertiges Eisen vor (Fayalith $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$). Beim Glühen wird es teilweise zu dreiwertigem Eisen oxidiert, dies äußert sich in negativen LOI-Werten, d.h. die Probe wird durch die Oxidation schwerer. Der Eisengehalt wird in der Tabelle nicht nach unterschiedlichen Oxidationsstufen differenziert, sondern gesamt in der Form als Fe_2O_3 angegeben.

Bereits unmittelbar nach der Grabung wurden von der damaligen Preussag Stahl AG (heute Salzgitter AG, Abteilung Qualitätssicherung und Prüftechnik) ebenfalls einige Analysen auf die stahl- und schlacketyptischen Hauptelemente und einige Spurenelemente durchgeführt und freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

7. Ergebnisse

Die Analysenergebnisse der Hauptelemente und einiger ausgewählter Spurenelemente sind in Tabelle 1 dargestellt. Ein großer Teil der übrigen Spurenelemente liegt unterhalb der Erfassungsgrenzen, ein weiterer Teil zeigt große Streuungen, ohne dass die Werte vorläufig in einen Bezug zu setzen sind. Die Daten wurden in die Betrachtung nicht mit aufgenommen, stehen aber auf Anfrage zur Verfügung.

7.1 Mantelschlacken (Lobmachersen und Fredenberg)

Erwartungsgemäß ist bei den als Mantelschlacken angesprochenen Proben sowohl aus Fredenberg als auch aus Lobmachersen der SiO_2 Wert mit 66,4 bis 78 % hoch und der Eisenoxidgehalt niedrig (4,4-17,4 %). Diese Proben repräsentieren aufgeschmolzene und verschlackte Teile der Ofenwand und geben Hinweise darauf, welche Elemente möglicherweise durch das Aufschmelzen der Ofenwand in die Schlacken gelangt sein können. So sind neben SiO_2 die Gehalte von TiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O und K_2O deutlich höher als in den übrigen Schlacken. Auch die Spurenelemente Rb und Zr zeigen erhöhte Konzentrationen.

7.2 Fredenberger Verhüttungsschlacken

Bezüglich ihrer Hauptbestandteile weisen die Fredenberger Schlacken eine für Rennöfen typische Zusammensetzung auf (vgl. Tabelle 2). Der SiO_2 Gehalt der Verhüttungsschlacken liegt im Mittel bei 24,7%, der Eisenoxidgehalt (als Fe_2O_3) bei 60,3 %. Auch die übrigen Hauptbestandteile weisen typische mittlere Werte auf: Al_2O_3 5,25 %, CaO 5,39 %, MgO 1,86 % und P_2O_5 1,31 %.

Tabelle 2: Literaturdaten für Schlackenzusammensetzungen.

| Angaben in Gew.% | SiO_2 | Al_2O_3 | FeO | MnO | MgO | CaO | P_2O_5 | K_2O |
|---|----------------|-------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------------------|----------------------|
| Fredenberg | 16,7-32,6 | 4,17-6,38 | 42,9-63,3 | 1,64-6,31 | 1,19-2,74 | 2,59-9,35 | 0,81-2,13 | 0,54-1,53 |
| Kronz & Keesmann 2005 Dietzhöhlztal, Lahn-Dill | 21,2-35,3 | 3,14-7,61 | 52,8-69,8 | 0,06-0,89 | 0,50-1,77 | 0,87-4,31 | 0,23-1,60 | 0,60-3,40 |
| dito, „manganhaltig“ | 23,8-36,7 | 2,51-7,89 | 20,2-66,9 | 1,04-38,2 | 0,16-4,23 | 0,53-4,47 | 0,1-1,19 | 0,84-2,54 |
| Mihok & Pribulova 2003 Slowakei | 27,0-31,1 | 0,82-2,04 | 51,8-57,6 | 0,07-0,15 | 0-0,4 | 8,4-14,3 | 0,07-0,14 | -- |
| Buchwald 2003 Norwegen + Schweden | 21,7-46,0 | 4,8-17,4 | 18,1-62,5 | 0,4-19 | 0,6-2,7 | 1,6-4,3 | 0-9,0 | 0,9-6,1 |
| Spazier 2003 Wolkenberg, Lausitz | 14,4-30,7 | 0,8-3,17 | 51,9-68,9 | 0,09-3,26 | 0,10-0,28 | 1,1-3,78 | 0,82-6,6 | 0,34-1,3 |
| Paynter 2006 England | 16,1-34,2 | 2,0-11,0 | 37,3-78,5 | 0,0-3,2 | 0,1-2,3 | 0,4-10,1 | 0,1-4,0 | 0,0-1,8 |
| Höst-Madsen & Buchwald 1999 Snörup DK | 21,7-25,8 | 2,25-3,34 | 63,9-70,5 | 0,23-1,44 | 0,06-0,75 | 0,58-1,28 | 1,74-3,75 | 0,31-0,77 |
| Osann 1959 Lobmachersen | 15,9-49,9 | 3,0-6,6 | 29,1-69,9 | 0,48-23,1 | 0,13-1,73 | 0,1-10,7 | 0,69-6,2 | -- |
| Brockner et al. 1990 Düna | 13,6-39,3 | 0,17-17,8 | 38,5-71,6 | 0,45-17,5 | 0,28-0,73 | 1,51-4,42 | 0,06-1,09 | 0,27-1,45 |

Die Analyseergebnisse der Preussag Stahl AG passen sich gut in diese Spannbreiten ein. Ein Bezug zwischen dem visuellen Eindruck bzw. der Probenbeschreibung und der chemischen Zusammensetzung lässt sich nicht herstellen. Von den Spurenelementen sind leider nur wenige Vergleichswerte bekannt. Bei den Schwermetallen, bes. Blei, fallen starke Schwankungen auch innerhalb der Proben aus einem Ofen auf (z.B. 5-304 mg/kg Pb in Ofen 1). Dies deutet auf sehr inhomogene Verteilung während des Verhüttungsprozesses.

Innerhalb der Lauf- und Ofenschlacken fallen Unterschiede zwischen den Fundstellen 1-4 und 5-6 ins Auge. Die Fundstellen 1-4 und 5-6 liegen jeweils unmittelbar benachbart (*Abb. 1*) jedoch relativ weit voneinander entfernt. Einige Elementgehalte unterscheiden sich zwischen den beiden Gruppen signifikant. So enthalten die Proben der Fundstellen 1-4 deutlich mehr SiO_2 (27 % gegenüber 21,5 %), K_2O (1,3 % gegenüber 0,9 %), P_2O_5 (1,4 % gegenüber 1,0 %) und Ba (460 mg/kg gegenüber 250 mg/kg), dagegen aber deutlich weniger MnO (2,1 % gegenüber 5,2 %) und auch weniger Fe_2O_3 (58,9 % gegenüber 62 %) und MgO (1,6 % gegenüber 2,2 %).

Die Fundstelle 13, die in der Nähe von 1-4 gelegen ist, sich aber von der Befundsituation unterscheidend (Grube), ähnelt in ihrem Chemismus eher den Ergebnissen dieser Schlacken als denen der Fundstellen 5-6.

7.3 Schlacken aus Lobmachersen

Im Kontrast zu den Fredenberger Schlacken stehen die Referenzproben der Schlacken aus Lobmachersen. Zwei der drei Proben zeigen mit 14,5 und 21,6 % Manganoxyd ungewöhnlich hohe Werte für diesen Parameter. Sie bestätigen die Analysen von (OSANN 1959). Gleichzeitig sind die Eisenoxidgehalte mit 49,5 und 38,8 % relativ niedrig, entsprechend der Beobachtung von (OSANN 1959), dass die Summe von Mangan- und Eisenoxid in etwa konstant ist. Gekoppelt an die hohen Mangankonzentrationen sind ebenfalls erhöhte Werte bei Phosphor (3,5-3,9 % P_2O_5), Barium (1610 und 2250 mg/kg gegenüber ca. 360 mg/kg) und auch Vanadium (260 und 470 mg/kg gegenüber ca. 60 mg/kg). Die dritte Probe ähnelt in ihrer Zusammensetzung den Fredenberger Schlacken.

7.4 Eisenprobe

Die Eisenprobe aus Lobmachersen wird mit 99,75 % Fe_2O_3 angegeben, entsprechend reinem Eisen bzw. in Form von Eisenoxid. Es enthält nur wenig andere Elemente (z.B. aus Schlackeeinschlüssen), am meisten Mn mit ca 0,9 % und ist vor allem P-arm (0,024 % P_2O_5). Die von OSANN (1959) untersuchten Eisen-Stücke waren deutlich manganärmer (0-0,04 %) und P-reicher (0,046 - 1,88 % P_2O_5).

Im Eisen sind viele Schwermetalle erwartungsgemäß merklich angereichert, z.B. bes. Pb, aber auch Cu, Ni und Zn.

7.5. Raseneisenerz

Das untersuchte Raseneisenerz weist Eisenoxidgehalte von ca. 66 bis 68,6 % auf (entsprechend 46,1-48,1 % Fe) und ist damit sehr eisenreich. GRAUPNER (1982) berichtet von Eisenoxidgehalten in norddeutschen Raseneisenerzen zwischen ca. 19 bis 68 %. Der hohe Glühverlust von 14,8 bis 24,6 % zeigt hauptsächlich das im FeOOH enthaltene Wasser an. Dementsprechend sind die anderen Bestandteile gering: z.B. nur 3,2-11,4 % SiO_2 . Mangan schwankt zwischen 0,31 und 0,7 % MnO . Beim Phosphor hebt sich ein Wert mit 2,7 % gegenüber den beiden anderen mit 0,31 bzw. 0,92 % ab. Bei diesen Oberflächen-Leseproben ist dabei zu berücksichtigen, dass gerade der Phosphorgehalt durch einen Düngereffekt erhöht sein kann. Die Spurenelemente zeigen deutliche Schwankungen, aber keine auffällig hohen Konzentrationen bei einzelnen Elementen.

7.6 Erz-Referenzproben Haverlahwiese und Lengede Broistedt

Die beiden zu Verfügung stehenden Erzproben, das Unterkreide-Mischerz aus Haverlahwiese und das Oberkreide-Trümmererz aus Lengede-Broistedt unterscheiden sich stark. Während das Lengede-Erz mit 79,2 % Fe_2O_3 sehr eisenreich ist, und dementsprechend wenig Silikate enthält (nur 6 % SiO_2 und dementsprechend auch geringe Gehalte der Begleitelemente Al, Ti usw.) enthält das Mischerz mit 32,3 % Fe_2O_3 nur wenig Eisen aber 39,3 % SiO_2 . Nach dem Kalk-Kieselsäure Verhältnis würde das Haverlahwiese-Erz als sehr sauer, das Lengeder Erz als basisch eingestuft. Die Mangangehalte sind bei beiden gering, beim Lengeder Erz 0,22 % MnO und beim Haverlahwiese-Erz nur 0,08 %, auch die Phosphorgehalte sind mit 0,41 bzw. 0,61 % P_2O_5 unauffällig.

Bei den Spurenelementen fällt der sehr hohe Blei-Gehalt des Haverlahwiese-Erzes auf. Beide Erzproben enthalten nur geringe Konzentrationen an Ba (38 bzw. 120 mg/kg), auch gegenüber dem Raseneisenerz (200-580 mg/kg), während beim Haverlahwiese-Erz ein erhöhter Vanadium-Gehalt (700 mg/kg) festzustellen ist.

7.7 Einzelfundstücke

Ausgehend von der Fundansprache „Eisenkonkretionen“ lag die Vermutung nahe, dass es sich bei diesen Proben aus dem Befund 18 um unverhüttetes, aber möglicherweise aufbereitetes (geröstetes) Roherz handelt. Die Analyse ergab jedoch einen sehr geringen Eisengehalt von nur 7,8 bzw. 10 % Fe_2O_3 , und ist damit zu niedrig für ein Erz. Der Chemismus ähnelt eher den Mantelschlacken im Hinblick auf SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 usw. bei etwas geringerem K-Gehalt. Auffällig ist dagegen der deutlich höhere P_2O_5 Gehalt von 2,8 bzw. 3,5% und auch der bei einer Probe hohe MnO Gehalt von 3,3 % auffällt. Weiterhin ist der stark erhöhte Bariumgehalt bemerkenswert: 660 bzw. 2200 mg/kg. Eine eindeutige Identifikation dieser Proben ist auf der Basis dieser Analyseergebnisse zurzeit nicht möglich.

Ein weiteres unbekanntes Fundstück aus Befund 13, innen schwarz und massiv mit rotbrauner (rostiger?) Oberfläche, wies dagegen einen erstaunlich hohen Eisenanteil von fast 72% Fe_2O_3 auf. In seinem Habitus und seiner Zusammensetzung ähnelt es dem Oberkreide-Trümmererz. Es ist nicht auszuschließen, dass es sich um ein verwittertes Erzstück handelt.

8. Diskussion

Zunächst soll die Lage des Fundplatzes kurz erörtert werden. Die Rennöfen liegen in einer Flussniederung in der Nähe eines Bachlaufes, zwar offensichtlich mit einem Bezug zu einer Siedlung, ohne dabei in unmittelbarer Nachbarschaft zu Wohnhäusern zu liegen. Auch der Lobmachersener Grabungsplatz weist ähnliche Gegebenheiten auf.

Diese Beobachtung wird in der Literatur bestätigt: SPAZIER (2001) beschreibt bei dem Verhüttungszentrum Wolkenberg in der Niederlausitz ebenfalls, dass die Öfen in feuchten Senken angesiedelt sind und vermutet, dass Lehm und Wasser für Bau und Ablöschen der Öfen benötigt wurden. Auch KRONZ und KEESMANN (2005) schließen bei ihren Untersuchungen im Dietzhölztal auf den gleichen Grund für die Standortwahl. Zu berücksichtigen ist auch, dass ausreichend Holz für die Herstellung der Holzkohle zur Verfügung stehen musste. In Fredenberg und auch Lobmachersen dürfte der nahe gelegene und wohl landwirtschaftlich nicht genutzte Salzgitter-Höhenzug in Frage kommen. Die Anordnung in „Batterien“ oder kleinen Gruppen wird auch von anderen Autoren berichtet (GEBERS 2002) und spricht für eine periodische Verhüttung z.B. durch wandernde Hüttenleute bzw. Schmiede. Der Grund für den oft zu beobachtenden Abstand zur Siedlung dürfte in Brandschutzüberlegungen zu suchen sein (GEBERS 2002).

Wie oben beschrieben liegt der Fredenberger Fundplatz genau mitten zwischen den ober- und unterkreidezeitlichen Lagerstätten, mit zusätzlich lokal anstehendem Raseneisenerz. Daher spielt die Frage nach der Herkunft der verwendeten Erze eine große Rolle. Für eine solche Provenancing-Analyse gibt es in der Literatur einige wenige Beispiele, denen sehr unterschiedliche Ansätze zugrunde liegen: WANNEMACHER und BECKER (1997) vergleichen bei ihren Untersuchungen zur Herkunft der Erze für eine römische Eisenschmelze in Erfweiler-Ehlingen/Saarland den Schmelzprozess mit dem Differentiationsprozess bei der Abkühlung in magmatischen Schmelzen, wobei sich die Eisenphase von der silikatischen Schlackenphase trennt und die verschiedenen Begleitelemente sich entsprechend eines Verteilungskoeffizienten vorzugsweise in einer der beiden Phasen anreichern. Dies ist in dieser Form jedoch nur gültig, wenn keine weiteren Komponenten (Ofenwand, Holzkohle) an dem Prozess beteiligt sind.

LEPPER et al (2003) gehen für den Bereich Solling, Reinhardswald und Bramwald von dem Ansatz aus, über geochemische Fingerprints der Spurenelemente der Erze und der Schlacken mit Hilfe der Diskriminanzanalyse eine Zuordnung vorzunehmen. Dies setzt umfangreiches Datenmaterial zu den möglichen Erzen und den Schlackenfunden voraus. Bislang liegen leider nur Ergebnisse zu den Erzen vor.

BUCHWALD und WIVEL (1998) nehmen eine regionale Differentiation von Schlacken aus Skandinavien vor, denen ausschließlich Raseneisenerze zugrunde liegen. Die geologischen Gegebenheiten der unterschiedlichen Regionen spiegeln sich in Schlacken wider und daher lassen sich die Herkunftserze anhand von bestimmten Element-Verhältnissen differenzieren. Keiner der genannten Ansätze ist in der vorliegenden Situation anwendbar. Zudem gehen sie z. T. von stark vereinfachten Voraussetzungen aus.

Besonders wird ein wesentlicher Faktor oft außer Betracht gelassen: wie schon erwähnt ist der Eisenanteil der fayalithischen Rennfeuerschlacken mit 60 % Fe_2O_3 relativ hoch, d.h. ein großer Teil des Eisens kann dem Erz nicht entzogen werden. Das heißt aber auch, dass das verwendete Erz einen merklich höheren Anteil an Eisen aufgewiesen haben muss, damit überhaupt ein Eisenausbringen möglich war.

Bei dem Rennofenprozess handelt es sich um einen vielschichtigen Vorgang an dem ein komplexes Vielstoffgemisch beteiligt ist. Zur Beschreibung eignet sich am ehesten eine Massenbilanz, in der auch die Ofenwandung und Holzkohle Berücksichtigung finden (THOMAS & YOUNG 1999. KRONZ & KEESMANN 2003. KRONZ 2000; 2003. PAYNTER 2006).

Bevor dieser Ansatz näher diskutiert wird, muss auf die Problematik der Referenzproben bzw. -erze eingegangen werden. Die Repräsentativität von Referenzproben für die damals verwendeten Erze muss sehr kritisch beurteilt werden. Je nachdem, ob Erzfunde aus der Grabung, heutige Erzproben oder Literaturdaten herangezogen werden, sind unterschiedliche Einschränkungen zu berücksichtigen:

- Erzfunde aus der Grabung stellen u. U. Stücke dar, die als minderwertig und unbrauchbar aussortiert wurden;
- durch Verwitterung können diese Erzfunde verändert sein;
- alte Ausbisse sind abgeräumt und nicht mehr vorhanden, so dass heutige Fundstücke andere, häufig minderwertigere Zusammensetzungen aufweisen;
- Lagerstätten sind nicht homogen aufgebaut, so dass einzelne Referenzproben nicht unbedingt die gesamte Lagerstätte repräsentieren;
- Literaturangaben, die aus industriellem Abbau stammen, stellen Durchschnittswerte dar, die auch Partien

mit geringerer Qualität und evtl. Gangart beinhalten. In der Vorzeit wurde jedoch geklaubt, d.h. die erzeichsten Stücke von Hand ausgewählt (Unterschied bis zu + 20 % FeO, KRONZ & EGGERS 2001)

– in älterer Literatur fehlen zum größten Teil Angaben zum Analysenverfahren und zur genauen Auswertung (z.B. Berechnung mit / ohne LOI); dies hat aber u. U. einen großen Einfluss auf die Bewertung der gemessenen Gehalte!

Diese Einschränkungen müssen bei der Bewertung stets Berücksichtigung finden. Soweit irgend möglich, sollten mehrere Indizien kombiniert werden.

Wie die unterschiedlichsten Untersuchungen zeigen (s. Tabelle 2) ist die Zusammensetzung der Rennfeuerschlacken über einen großen Zeitraum sowie überregional erstaunlich konstant. Dies mit der konstanten Fähigkeit der frühen Hüttenleute zur Beherrschung dieses komplexen Prozesses zu erklären, ist mehr als unrealistisch. Das Phänomen ist vielmehr dadurch zu erklären, dass es sich bei der fayalithischen Matrix mit Wüstitbeimengungen um ein eutektisches System mit Schmelzpunktminimum handelt, d.h. nur in genau dieser Zusammensetzung können die relativ niedrigen

Schmelztemperaturen von etwa 1100-1200 °C erzielt werden. Diese ‚idealen‘ Zusammensetzungen können die eisenzeitlichen Hüttenleute nur schwerlich aus den unterschiedlichsten Erzen und möglichen Zuschlagstoffen zusammengemischt haben, da dies eine exakte Kenntnis der Zusammensetzungen vorausgesetzt hätte. Vielmehr liegt ein sich selbststellendes System vor, wie KRONZ und KEESMANN (2003) betonen. D.h. es wird genau so viel Ofenwand aufgeschmolzen, dass das Eutektikum (fast) erreicht wird. Dieser Schluss wird durch die Phasenparagenese und das Gefüge sowie die Beobachtung untermauert, dass bestimmte chemische Elemente (vor allem Al, Ti, Zr, K) in der Schlacke höher angereichert sind, als durch ihre Herkunft aus dem Erz zu erklären wäre (KRONZ, KEESMANN, 2003). Neben der Ofenwand liefert auch die verwendete Holzkohle bestimmte Elemente, die in den Schlacken wieder zu finden sind: vor allem K, Na, Rb, aber auch Ca, P, Sr.

In einem Dreiecksdiagramm der Hauptkomponenten SiO₂, Al₂O₃ und Fe₂O₃ bildet sich sehr deutlich die Mischungslinie von dem Erz mit der Ofenwand ab (Abb. 5). Als Näherung für die Zusammensetzung der Ofenwand werden dabei die Gehalte der Mantel-

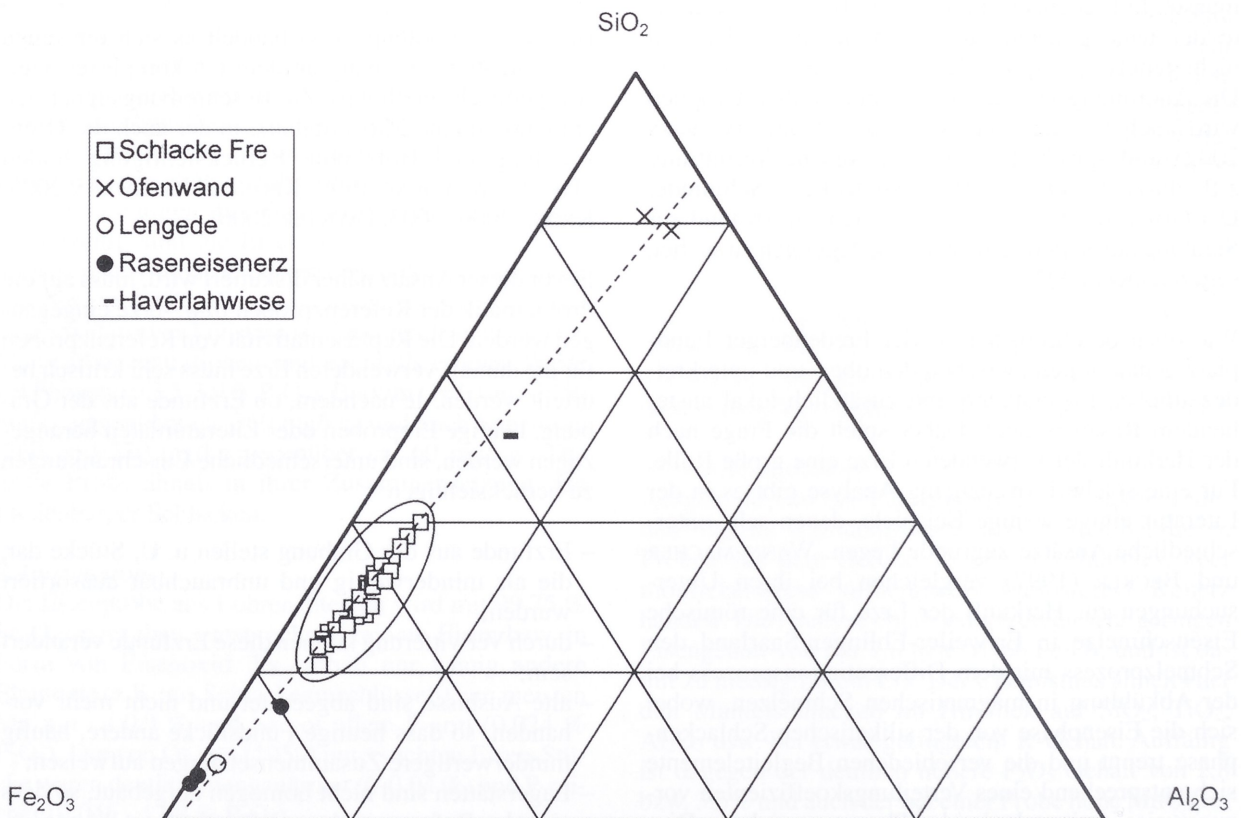


Abb. 5 Dreiecksdiagramm Fe₂O₃ - SiO₂ - Al₂O₃.

schlacken zugrunde gelegt. Die Schlackenpunkte sammeln sich in dem typischen Bereich, der der fayalithischen Zusammensetzung entspricht. Die genaue Lage eines Punktes auf der Mischungslinie gibt an, wie weit die Probe reduziert wurde.

Die Referenzprobe des Unterkreideerzes ist so SiO₂-reich und gleichzeitig Fe-arm, dass sie als Ausgangserz für die Schlackenproben nicht in Frage käme. Die Referenzproben aus Lengede und das Raseneisenerz liegen als Gegenpol zu den Mantelschlacken gut auf der Mischungslinie.

Um eine fundierte Abschätzung der beteiligten Mengen an Erz und Ofenwand vorzunehmen, ist es notwendig, alle beteiligten Materialien und die chemischen Hauptelemente zu betrachten und eine Massenbilanz aufzustellen:

$O + E + A = S + M$
(Ofenwand + Erz + Asche = Schlacke und Metall).

Für jedes Element werden entsprechende Gleichungen mit den Massenanteilen und prozentualen Mengenverhältnissen aufgestellt und anschließend die Mengenverhältnisse so variiert, dass eine größtmögliche Anpassung an die gemessenen Gehalte erreicht wird. Dies kann durch multiple lineare Regression (z. B. Programm PETMIX, KRONZ 2000; 2003) oder durch Minimierung der Residuen (Excel Solver) erfolgen.

Diese Berechnung wurde für verschiedene Einsatzstoffe durchgeführt. Als Ofenwand wurde dabei der Mittelwert der Mantelschlacken eingesetzt. Problematisch sind die Werte für die Asche. Aus den Grabun-

gen sind praktisch keine Analysenergebnisse verfügbar. KRONZ und KEESMANN (2003) verwenden daher Literaturwerte. Je nach Holzart können die Gehalte an den Hauptkomponenten stark schwanken: z.B. in Eichenasche CaO > 50 % in Pappelasche dagegen K₂O > 50%. Diese Unsicherheit führt auch zu starken Schwankungen bei den Ergebnissen der Berechnung.

Für die Schlacken wurden entweder die Mittelwerte aller Schlacken (1-6) oder einer der beiden Ofengruppen (1-4, 5-6) zugrunde gelegt. Für das Metall wurde 100% Fe angenommen.

Die Ergebnisse für verschiedene Kombinationen sind in Tabelle 3 aufgeführt. Sie weisen eine große Schwankungsbreite auf. Einige der Auswertungen machen aus praktischer Sicht keinen Sinn, so z.B. die Kombinationen in denen der erzielte Metallanteil 0 oder < 10% ist. Es stellt sich die Frage, ob eine Gewichtung der Elemente nach ihrer Bedeutung notwendig ist. Aber auch eine probeweise höhere Gewichtung der Hauptelemente Fe und Si bringt keine deutliche Verbesserung. Die einzelne Auswertung sollte daher nicht überbewertet werden, sondern vielmehr der Trend betrachtet werden.

Unter Einbeziehung der ‚sinnvollen‘ Kombinationen lässt sich abschätzen, dass ca. 13-19 % Ofenwand und 0-2% Asche mit dem Erz reagiert haben, wobei der resultierende Metallanteil zwischen 19 und 34 % liegt. Im Mittel ergibt sich daraus:

0.84 Erz + 0.15 Ofenwand + 0.01 Asche =
0.73 Schlacke + 0.27 Metall.

Tabelle 3: Massenbilanzen.

| | Erz | Ofenwand | Asche | Schlacke | Metall | Eisenausbringen |
|----------------------|------|----------|-------|----------|--------|-----------------|
| Len 1-6 Eic | 0.84 | 0.15 | 0.01 | 0.70 | 0.30 | 59 |
| Len 1-6 Pap | 0.87 | 0.13 | 0.00 | 0.66 | 0.34 | 65 |
| Len 1-4 Eic | 0.66 | 0.30 | 0.05 | 0.97 | 0.03 | 8 |
| Bül 1-6 Eic | 0.70 | 0.27 | 0.03 | 1.00 | 0.00 | 0 |
| Bül 5-6 Pap | 0.81 | 0.19 | 0.00 | 0.88 | 0.12 | 25 |
| Bül 5-6 Eic | 0.75 | 0.22 | 0.03 | 0.97 | 0.03 | 7 |
| Pei 1-4 Eic | 0.65 | 0.30 | 0.04 | 1.00 | 0.00 | 0 |
| Ras 1-6 Eic | 0.79 | 0.19 | 0.02 | 0.81 | 0.19 | 40 |
| Ras 1-6 Pap | 0.86 | 0.14 | 0.00 | 0.71 | 0.29 | 56 |
| Ras 1-6 Eic gew.FeSi | 0.74 | 0.23 | 0.03 | 0.91 | 0.09 | 20 |
| Bül 5-6 Pap gew.FeSi | 0.85 | 0.15 | 0.00 | 0.77 | 0.23 | 45 |

Unter Zugrundelegung eines Fe-Anteils im Erz von ca. 60% beträgt das Eisenausbringen (produziertes Eisen / eingesetztes Eisen im Erz) immerhin 40 bis 65%. Diese Zahlen ähneln denen aus der Literatur. So finden THOMAS und YOUNG (1999) mit ihrem wesentlich komplexeren Ansatz folgende Bilanz:

0.83 Erz + 0.15 Ofenwand + 0.02 Asche =
0.62 Schlacke + 0.38 Metall
bei einem Eisenausbringen von 56 %.

KRONZ (2000) nennt 5-15% Ofenwandbeteiligung und errechnet für die hochwertigen Erze des Lahn-Dill-Gebietes im Mittel

0.92 Erz + 0.07 Ofenwand + 0.01 Asche =
0.45 Schlacke + 0.55 Metall

Er berechnet, dass 5-15% Ofenwandbeteiligung einer Aufschmelzung von 0,3-1,6 cm beinhalten muss, was durchaus den Beobachtungen entspricht. Der Anteil der Ofenwand hängt davon ab, wie sehr sich die Erze der idealen Zusammensetzung einer fayalithischen Schlacke nähern. So genannte selbstgängige Erze benötigen für den Verhüttungsprozess keinerlei zusätzliche Beimengungen. Die Frage nach den Zuschlägen wird in der Literatur kontrovers betrachtet. Einige Autoren ziehen Zuschläge wie Kalk in Betracht (GRAUPNER 1982, SPAZIER 2003), wohingegen die Massenbilanzen belegen, dass sie nicht notwendig sind um die Schlackenzusammensetzung zu erklären.

Die Massenbilanzen erlauben zwar eine Abschätzung der Mengenverhältnisse der eingesetzten Rohstoffe, aber keine direkten Rückschlüsse auf die verwendeten Erze. Hierzu sind die verschiedenen beteiligten Elemente und deren Verhalten im Rennfeuerprozess direkt zu betrachten.

Eisen

Wegen des verbleibenden hohen Eisenanteils in den Schlacken ist, wie schon erläutert, ein Mindestgehalt von gut 45% Fe im Erz (entspr. 60% FeO bzw. 65% Fe₂O₃ je nach Art der Angabe) die Voraussetzung für eine Verhüttbarkeit im Rennofen. Diese Angabe bezieht sich auf das geröstete Erz, so dass für eine Beurteilung die gemessenen Gehalte um den gemessenen Glühverlust (LOI) korrigiert wurden. Damit erreichen bzw. übertreffen sowohl das Raseneisenerz als auch das Lengeder Erz mit 77-91% bzw. 88% Fe₂O₃ die Mindestqualität. Diese Werte für die Trümmererz-Gerölle werden z.B. von FERLING (1955) mit 81 % Fe₂O₃ bestätigt. SIMON (1994) gibt für die Oberkreide Lagerstätte bei Peine Gehalte von 40-47 % Fe₂O₃ an, wobei hier die Verdünnung durch das Bindemittel (25-50%) zu berücksichtigen ist. Zu beachten ist, dass die Gerölle sehr gut von Hand zu sammeln waren.

Raseneisenerze weisen sehr unterschiedliche Eisengehalte auf. GRAUPNER (1982) führt Werte von 19 bis zu 73 % Fe₂O₃ an, wobei die meisten Werte zwischen 40 und 60 % Fe₂O₃ liegen wie, auch unveröffentlichte Daten von Rammilmair (30-53 % Fe₂O₃) bestätigen. Hierbei bleibt jeweils noch der Glühverlust von 15 bis 30 % zu berücksichtigen. Reichhaltigere Raseneisenerze sind damit auch zur Verhüttung geeignet.

Dagegen ist die Referenzprobe des Unterkreide-Mischerzes mit 36 % Fe₂O₃ deutlich zu eisenarm. BILLERBECK (1961) führt Eisen-Gehalte für den Tagebau Haverlahwiese von max. 47 % Fe₂O₃ an. OSANN (1959), der ebenfalls Unterkreide-Referenzproben für die Auswertung der Lobmachersen-Grabung untersucht hat, fand immerhin zwischen 40 und 62% Fe₂O₃ (letzteres aus Kniestedter Limonitscherben) sowie 66 % Fe₂O₃ in einem Fundstück aus der Grabung. Da in Lobmachersen ein verschlacktes oolithisches Erzstück gefunden wurde, besteht ein direkter Nachweis für die Verwendung dieses Unterkreide-Erzes. Die heute noch feststellbaren Eisengehalte liegen aber maximal im Grenzbereich für einen effektiven Verhüttungsprozess. Hier wird die oben genannte Problematik der Repräsentativität von Referenzproben deutlich.

Eine mögliche Erklärung liegt einer Zumischung zu reichhaltigeren Erzen, z.B. zu den ebenfalls in der Grabung gefundenen SiO₂-armen Lengeder Erzen. Die Beimengung der ‚sauren‘, d.h. silikatreichen Unterkreideerzen könnte z.B. eine Annäherung an die ideale selbstgängige Zusammensetzung bewirkt haben und somit die Verdünnung durch Ofenwandaufschmelzung verringert haben.

Titan, Aluminium, Zirkon

Diese Elemente kommen vorrangig in silikatischen Mineralien vor bzw. sind mit silikatischen Phasen verknüpft. Dementsprechend gehen sie beim Verhüttungsprozess in die Schlacke. Sie stammen vorwiegend aus der Ofenwand (s. a. KRONZ & EGGERS 2001; KRONZ & KEESMANN 2003), bei Verhüttung von SiO₂ reichen Erzen auch aus diesen. Dabei sind die Elementverhältnisse in der Regel sehr konstant.

Calcium, Magnesium, Kalium

Diese Elemente haben unterschiedliche Quellen: Ca und Mg können aus dem Erz, ggf. aus der Ofenwand und auch aus der Asche stammen, K hauptsächlich aus der Ofenwand und der Asche. BUCHWALD und WIVEL (1998) nennen als Quelle ausschließlich den Brennstoff, berücksichtigen in ihren Überlegungen aber grundsätzlich nicht die Ofenwand.

Aschen bestehen je nach zugrunde liegender Holzart aus unterschiedlichen Anteilen an K (s. a. → „Pottasche“), Ca und Mg, wobei diese Anteile noch von der Ofentemperatur (MISRA et al 1993) und vom Standort des Holzes (Boden) abhängen. Diese Unterschiedlichkeiten verursachen eine nicht unerhebliche Unsicherheit bei den Massenbilanzen. Ein verwandtes Element, das überwiegend aus der Asche stammen dürfte, ist Strontium, denn die Sr-Gehalte der Schlacken sind höher als die der Erze und der Ofenwand und daher nur durch die Asche zu erklären.

Vor allem Kalium hat einen erheblichen Einfluss auf das Schmelzsystem. Schon kleine Konzentrationserhöhungen können dabei eine deutliche Schmelzpunktniedrigung bewirken (KRONZ & KEESMANN 2003). Erhöhte Ca- und Mg-Gehalte bewirken dagegen eine Schmelzpunktserhöhung (OELSEN & SCHÜRMAN 1954. KEESMANN & KRONZ 2003). Wegen der unterschiedlichen möglichen Quellen eignen sich diese Elemente weniger für die Herkunftsanalyse, wenn auch PAYNTER (2006) für die britische Region anhand von groben Tendenzen in den Ca- und Mg-Gehalten eine Zuordnung zu den Erzen vorschlägt.

Spurenmetalle

Die siderophilen Elemente wie z.B. Co, Cu, Ni, Cr, Mo, V aber auch As und Pb reichern sich stark im Eisen an. Ihre Gehalte in den Schlacken variieren stark, auch innerhalb eines Ofens, was auf eine sehr inhomogene Verteilung hindeutet. Deshalb liefern sie keine Hinweise auf das verwendete Erz, ausgehend von der Schlacke. Denkbar ist jedoch die Anwendung für das Provenancing von Metallartefakten.

Phosphor

Phosphor spielt in der frühen Eisenproduktion als Legierungselement eine wichtige Rolle, da es dem Eisen sowohl Sprödigkeit als auch Härte verleiht (GODFREY et al 2003). Rennstahl ist in der Regel sehr phosphorreich und damit hart (OSANN 1959). Da Apatit im Rennofen nicht reduziert wird, bzw. sich sogar Ca-Phosphate in der Schlacke bilden, muss der Phosphor vermutlich z.B. aus Fe-Phosphaten stammen. Wie GODFREY et al (2003) betonen, besteht keine eindeutige Beziehung zwischen P-Gehalten im Erz und im Eisen und der Prozess ist nicht gut genug verstanden, um Phosphor für Provenancing-Fragen heranzuziehen. Auch SPAZIER (2001; 2003) betont, dass die P-Gehalte der Schlacken nicht unbedingt an die Gehalte im Erz gebunden sind, sondern von der Verhüttungstechnologie abhängen. KRONZ (2003) hebt hervor, dass der Phosphor nicht bei der Verhüttung, sondern erst beim Schmieden in das Metall geht. Dementsprechend eignet sich der Phosphorgehalt dafür, Verhüttungs- und Schmiedeschlacken zu unterscheiden (HAFFNER et al. 2000).

Mangan

Mangan kommt weder in der Ofenwand noch in der Asche in nennenswerten Konzentrationen vor und geht bei der Verhüttung nahezu vollständig in die Schlacke. Damit ist der Mangangehalt das wichtigste Kriterium für die Herkunft des Erzes, zumindest, wenn deutlich messbare Unterschiede zwischen verschiedenen Erzen vorliegen. Das Mangan substituiert das Eisen im Wüstit, senkt also den Eisengehalt in der Schlacke ab. Dabei reichert sich das Mangan um so mehr in der Schlacke an, je mehr Eisen herausreduziert wird. Gleichzeitig bleibt damit die Summe von FeO + MnO in den Schlacken konstant bei ca. 60 %, wie besonders an den manganreichen Schlacken von Lobmachersen zu beobachten ist. Ein steigender Mangangehalt im Erz und damit auch in der Schlacke bedeutet ein erhöhtes Eisenausbringen mit Konsequenzen für die Metallqualität (KRONZ & KEESMANN 2005): das produzierte Eisen ist höher gekohlt und damit härter. Mit Hilfe der Massenbilanzen lässt sich die ‚notwendige‘ Mangankonzentration in den Erzen berechnen, in dem die bekannten Konzentrationen in die Gleichung (1) eingesetzt werden. Die Mangankonzentration im Metall wird dabei vernachlässigt (SCHÜRMAN 1958. KRONZ & KEESMANN 2003), ebenso die in der Asche (0,5% MISRA et al 1993), da es sich ohnehin nur um eine Abschätzung handeln kann. Die Berechnung wurde auch für die von THOMAS & YOUNG (1999) und KRONZ (2000) aufgestellten Bilanzen wiederholt, sowie für die beiden Ofenreihen separat durchgeführt (Tabelle 4).

Tabelle 4: Berechnete MnO Gehalte im Erz.

| % MnO im Erz, berechnet | Ofenreihe 1-4 | Ofenreihe 5-6 |
|-------------------------|---------------|---------------|
| eigene Bilanz | 1,8 | 4,5 |
| Thomas & Young 1999 | 1,5 | 3,9 |
| Kronz 2000 | 1,0 | 2,5 |

Die Ergebnisse zeigen, dass die genaue Massenbilanz eine eher untergeordnete Rolle spielt, dass aber in den beiden signifikant unterschiedlichen Ofenreihen offensichtlich verschiedene Erze mit unterschiedlichen Mangangehalten verwendet wurden: etwa 1-2 % MnO für Ofenreihe 1-4 und 2,5-4,5 % MnO in den Öfen 5-6.

Die Unterkreideerz-Probe weist mit 0,09 % MnO einen geradezu vernachlässigbaren Gehalt auf. Die Angaben von BILLERBECK (1961) liegen mit 0,14-0,25 % MnO nur unwesentlich höher. OSANN (1959) findet zwar in einem Unterkreide-Erzstück aus der Lobmachersen-Grabung 2,3 % MnO, aber in seinen fünf Referenzproben auch nur Konzentrationen von 0,32 bis 0,77 %

MnO. Er erklärt die Diskrepanz durch eine Anreicherung von Mangan in der Grabungsprobe durch Verwitterung. HÜTTL (1959) gibt für das Unterkreideerz einen Gehalt von 0,21 % MnO an. Das Unterkreideerz ist insgesamt eher als mangan-arm (< 1 % MnO) einzustufen und damit unwahrscheinlich als Quelle für die Fredenberger Schlacken.

Der Mangengehalt in der Probe des Lengeder Trümmererzes ist mit 0,24 % MnO nicht wesentlich höher. OSANN (1959) berichtet für drei in der Grabung gefundene Erzstücke allerdings immerhin Gehalte zwischen 2,5 und 5,5 % MnO. Leider hat er keine entsprechende Referenzprobe untersucht. FERLING (1955) gibt für die Gerölle des Trümmererzes ca. 0,9 % MnO an, wohingegen die Toneisensteine, aus deren Verwitterung die Eisenerzgerölle sich gebildet haben, immerhin noch 2,4-4 % MnO enthalten. Das deutet auf eine Abreicherung des Mangans bei der Verwitterung und nicht auf eine Anreicherung hin. Gleichzeitig weist FERLING (1955) darauf hin, dass die Gerölle des Bültener Lagers mit 6,5 bis sogar max. 14 % MnO enthalten. HÜTTL (1959) bestätigt diesen Unterschied. Er nennt für die Erze aus Peine 3,7 % MnO und Bülteln 4,7 % MnO im Gegensatz zu denen aus Lengede mit 0,52 % MnO, wobei sich diese Angaben auf das Gesamterz beziehen und nicht auf die Gerölle. Diese Zahlen entsprechen den Angaben von KOLBE (1957). Insgesamt sind die Hinweise auf höhere Mangengehalte in den Oberkreideerden, bes. in den nördlichen Ausbissen deutlich stärker und lassen es damit als Ausgangserz für die Fredenberger Rennöfen in Frage kommen.

Die beprobten Raseneisenerze weisen MnO Gehalte von 0,41-0,82 % auf und sind damit auch nicht besonders hoch. Literaturwerte zeigen, dass Raseneisenerze insbesondere regional unterschiedliche Mangankonzentrationen enthalten können. GRAUPNER (1982) führt überwiegend Gehalte von 0,5 bis 2 % MnO bis zu maximalen Werten von ca. 3 % MnO auf, wohingegen SIMON und STOPPEL (2003) für Wietze einen Maximalwert von 6,8 % MnO nennen. Analysen von Rammlmair (BGR, unveröffentlichte Daten) ergaben für zwei Regionen (Isernhagen, Wietze) Werte zwischen 0,3-bis 1 % MnO, in zwei anderen Regionen (Brockel, Celle) dagegen 2,3-3,6 % MnO.

Alle analysierten Referenzproben ergaben zu geringe Mangengehalte, um als Erz in Frage zu kommen. Nach

den gesammelten Literaturangaben weist das Unterkreideerz die geringsten Mangengehalte mit deutlich unter 1% MnO und ist damit als Ausgangserz sehr unwahrscheinlich. Raseneisenerze haben mittlere Gehalte von etwa 0,5-3% und kommen damit vor allem für die Ofenreihe 1-4 als Rohmaterial in Frage. Die höchsten Mangengehalte, die auch die Schlacken der Öfen 5-6 erklären könnten, sind in den nördlichen Ausbissen des Oberkreideerzes zu finden.

Barium

Barium ist ein Element, das in den bisherigen Studien wenig beachtet wurde. Gerade in der älteren Literatur liegen leider keine Analysenergebnisse dazu vor. Barium als Erdalkalielement ist nicht siderophil und sammelt sich in der Schlacke an. Es wird z. T. von der Ofenwand geliefert (ca. 400 ppm). Die Gehalte in den Schlacken liegen teilweise niedriger, teilweise aber auch höher, so dass hier ganz offensichtlich ein unterschiedlicher Beitrag des Erzes sichtbar wird. Die untersuchten Erze unterscheiden sich deutlich in ihren Bariumgehalten. So ist das Oberkreideerz Barium-arm (42 ppm), ebenso das Unterkreideerz (130 ppm), das Raseneisenerz aber deutlich Barium-reicher: 260-760 ppm (Mittel 460 ppm). Letzteres wird durch Literaturwerte bestätigt: GRAUPNER (1982) nennt eine Spanne von 130-2750 ppm Ba in niedersächsischen Raseneisenerzen. Auch die Analysen von Rammlmair (unveröff. Daten) ergaben Ba-Gehalte von 450-1880 ppm.

Unter Anwendung der Massenbilanz lässt sich simulieren, welche Größenordnung von Barium in den Schlacken wieder zu finden sein müsste, bei Verwendung der verschiedenen Erze. Dabei werden wiederum die Gehalte in der Asche und im Metall vernachlässigt. Die absoluten Zahlen sollten dabei mit Vorsicht betrachtet werden, da gerade die Ober- und Unterkreideerz-Konzentrationen wenig abgesichert sind, die Tendenz ist jedoch recht aussagekräftig:

Die Ofenreihe 1-4 weist im Mittel Barium-Gehalte von 460 ppm, die Öfen 5-6 dagegen nur 250 ppm auf. Unter Berücksichtigung, dass wir anhand der Mangengehalte das Unterkreideerz weitestgehend ausgeschlossen haben, liefern die Bariumgehalten ein deutliches Indiz, dass für die Ofenreihe 1-4 Raseneisenerz verwendet wurde, denn die Gehalte in den Schlacken sind nur durch ein Erz erklärbar, das höhere Konzentrationen

Tabelle 5: Berechnete Ba-Konzentrationen in der Schlacke.

| | Oberkreide-Erz | Unterkreide-Erz | Raseneisenerz |
|-------------------------------------|----------------|-----------------|---------------|
| Ba in der Schlacke berechnet in ppm | 130 | 230 | 610 |

nen als die Ofenwand aufweist. Gleichzeitig sprechen die deutlich niedrigeren Konzentrationen in den Öfen 5-6 für ein Ba-armes Erz wie das Oberkreide-Erz.

Das Element Barium unterstützt damit die anhand der Mangangehalte aufgestellte Zuordnung

- Öfen 1-4 → Raseneisenerz
- Öfen 5-6 → Oberkreideerz
(vermutl. Bülden/Peine).

Barium erweist sich damit als hilfreiches Element für das Provenancing.

Lobmachersen:

Entsprechend der angeführten Überlegungen und Berechnungen soll hier die Frage nach den Rohstoffen für die Verhüttung in Lobmachersen kritisch überprüft werden. In Lobmachersen enthielten ca. 50 % der Schlacken ungewöhnlich hohe Mangangehalte von etwa 13-23 % MnO (OSANN 1959), wie auch eigene Analysen bestätigen (14-22%, Tabelle 1). Ähnlich manganreiche Schlacken sind aus dem Dietzhölztal (KRONZ & KEESMANN 2005) und aus dem südlichen Vorharz bei Düna (BROCKNER 1990) sowie aus Skandinavien und dem Siegerland bekannt.

OSANN (1959) berechnet anhand von Phasendiagrammen einen notwendigen Mangangehalt für das Erz von ca. 13 % MnO. Die Anwendung einer mittleren vereinfachten Massenbilanz ($0.90 E + 0.10 O = 0.60 S + 0,40 M$) bei einem mittleren Schlackengehalt von 18 % MnO führt zu einem ähnlichen Ergebnis, nämlich 12 % MnO im Erz. OSANN (1959) vermutet das Oberkreideerz als Herkunft. Anhand der oben aufgeführten Werte erscheint dies unplausibel. Der Widerspruch wird eindeutig belegt durch die Bariumgehalte: die manganreichen Schlacken enthalten 1600 bzw. 2250 ppm Barium und sind damit noch um etwa das 5fache höher als die Fredenberger Schlacken. Diese Ergebnisse sind eindeutig nicht durch das Oberkreideerz zu erklären. (Die Ofenwandgehalte sind mit 470 ppm Ba vergleichbar mit den Fredenberger Mantelschlacken.)

Die Bariumgehalte setzen ein Erz voraus, das etwa 500-1000 ppm Barium enthält (neben den etwa 12-13% MnO). BROCKNER (1990) weist ähnliche Bariumgehalte (und 9,9 bis 17,5 % MnO) in den etwa zeitgleichen Schlacken aus Düna auf und nennt, allerdings ohne Beweisführung, die Iberger Eisenerze als Quelle. Nach SIMON und STOPPEL (2003) enthält diese Lagerstätte 8-10 MnO und u. a. Baryt (Bariumsulfat) als Begleitmineral, das die hohen Ba-Gehalte erklären könnte. Durch Rösten (Entfernen des CO₂ des karbonatischen Erzes) würde der MnO-Gehalt in den gesuchten Bereich geraten. Dieses Erz wurde bis ins 14.Jh. auch in Rennfeuern bei Gittelde, Münchehof und Badenhausen verhüttet (HILLEGEIST 1974).

Neben den Iberger Erzen kommen u. U. noch weitere manganreiche Eisenerze aus dem Harz in Frage, z. B.

- Elbingeröder Komplex
- Blankenburg
- Gegenthal bei Lauthenthal

Dabei dürften Spateisensteine, also carbonatische Eisenerze, die in der Regel manganreich (s. Siegerland) sind, besondere Beachtung finden. Die Suche nach einem solchen Erz erfordert noch eine umfassendere Untersuchung. Die Erzvorkommen in der näheren Umgebung von Lobmachersen können jedoch als Quelle für die Verhüttung der manganreichen Erze weitestgehend ausgeschlossen werden.

Transportwege

Eine Frage, die der Suche nach dem Ausgangserz zugrunde liegt, ist die Frage nach den Transportwegen, die von den frühen Hüttenleuten in Kauf genommen wurden. In der Literatur gibt es bisher wenige Angaben dazu. Lediglich KRONZ und KEESMANN (2005) stellen in ihrer Arbeit zur vorneuzeitlichen Eisenverhüttung im Dietzhölztal (Lahn-Dill-Gebiet, Hessen) fest, dass die dort verwendeten Roteisensteine über etwa 20 km weit transportiert worden sein müssen. Die möglichen Rohstoffe für die vorrömisch-eisenzeitliche Verhüttung in Fredenberg lagen entweder in unmittelbarer Nähe (Raseneisenerz), in einer Entfernung von 4 bis 7 km (Haverlahwiese, Barbecke, Lengede) oder 13 bis 15 km (Bülden, Peine) (alle Entfernungsangaben Luftlinie).

Für Lobmachersen ist die Situation komplexer: Ein Teil der verwendeten Erze, das Unterkreide-Erz war in geringer Entfernung zu finden (3 bis 5 km). Wie die in der Grabung gefundenen Stücke des Oberkreideerzes belegen, wurden diese Stücke immerhin über eine Strecke von etwa 13 km herangeholt. Für die noch unbekannteren Erze der manganreichen Schlacken muss der Transportweg noch länger gewesen sein, da die benachbarten Erze nicht in Frage kommen. Die Entfernung vom Verhüttungsplatz z. B. zu den Iberger Eisenerzen beträgt 33 km, zum Elbingeröder Komplex ca. 45 km.

Im nördlichen Vorharz, bei Heimbürg, Derenburg usw. gibt es etliche Belege für die Verwendung des Elbingeröder Roteisensteins in der römischen Kaiserzeit. Dieses bedingt den Transport des Erzes über eine Entfernung von etwa 8 bis 10 km aus dem Harz heraus. Bei der gegebenen geographischen Lage wäre auch ein natürlicher Transport des Erzes durch Bäche/Flüsse denkbar, allerdings könnte eine solche eher ‚zufällige Lieferung‘ die großen gefundene Schlackemengen wohl kaum erklären.

Für die Kupfer-Erze, die im südlichen Vorharz, in Düna, in der römischen Kaiserzeit ebenfalls verarbeitet

wurden, ist der Rammelsberg als Erzquelle belegt. Dies erfordert immerhin einen Transportweg von 25 km quer über den Harz, die Entfernung zum Iberger Eisenerzvorkommen liegt dagegen lediglich bei 15 km. Insgesamt sind in der römischen Kaiserzeit Transportwege von 10 km bis zu etwa 25 km, auch über schwieriges Terrain hinweg, offensichtlich nichts Ungewöhnliches. Ob auch weitere Strecken über 35 km hinaus überwunden wurden, bleibt noch zu klären. Dabei ist zu berücksichtigen, dass Eisen damals als Rohstoff für Waffen sogar wichtiger gewesen sein mochte als Kupfer. Unter dem Aspekt, dass in Lobmactersen offensichtlich zwei verschiedene Stahlsorten (harter und weicher) produziert wurden, aus denen der begehrte Damaststahl herstellbar war, könnte solch ein Aufwand gerechtfertigt gewesen sein.

9. Schlussfolgerungen

Die geochemischen Untersuchungen an den Rennfeuerschlacken aus Salzgitter-Fredenberg und Salzgitter Lobmactersen, sowie an den möglichen Ausgangserzen (Unterkreide-, Oberkreide-, Raseneisenerz) erlauben folgende Schlussfolgerungen:

- Die Verhüttungsschlacken weisen im Hinblick auf die Hauptelemente eine typische vergleichsweise homogene Zusammensetzung auf. Die konstante Zusammensetzung von Rennfeuerschlacken über Raum und Zeit ist weniger Indiz für perfekte Beherrschung des Prozesses als vielmehr für ein selbst-einstellendes System (Eutektikum). Die Ofenreihen 1-4 und 5-6 unterscheiden sich signifikant in ihrem Chemismus, bes. im Hinblick auf die Elemente Si, Mn, Ba, aber auch K, P und Mg.
- Die Verhüttung lässt sich als Reaktionsprozess in der Form darstellen:
 $\text{Erz} + \text{Ofenwand} + \text{Asche} = \text{Schlacke} + \text{Metall}$
 Die Auswertung dieser Massenbilanz ergibt im Mittel $0.84 \text{ E} + 0.15 \text{ O} + 0.01 \text{ A} = 0.73 \text{ S} + 0.27 \text{ M}$ und entspricht einem mittleren Eisenausbringen von 53 %.
- Erze müssen mind. 40 % Fe bzw. 60 % Fe_2O_3 enthalten um im Rennofen verhüttet werden zu können. Für das Unterkreideerz sind solche Konzentrationen fraglich, geröstete Raseneisenerze und Gerölle des Oberkreideerzes sind reichhaltig genug. Wichtiges Element für die Frage nach der Herkunft der Erze ist Mangan. Anhand der Manganhalte der Schlacken erscheint für die Ofenreihen 1-4 der Einsatz von Raseneisenerz möglich, für die Öfen 5-6 dagegen Oberkreideerz.
- Ein weiteres Indikatorelement ist Barium. Rechnerische Simulationen mit Hilfe der Massenbilanz bestätigen die Vermutung des Einsatzes von Raseneisenerz für die Öfen 1-4 und Oberkreideerz für die Öfen 5-6.

- Für die manganreichen Schlacken aus der Grabung Lobmactersen wird die (alleinige) Herkunft aus den umliegenden Vorkommen anhand der Mangan- und Bariumgehalte widerlegt. Das zugrunde liegende noch unbekanntes Erz muss mindestens etwa 12-13 % MnO und 500-1000 mg/kg Ba enthalten. Ein Spateisenstein ist wahrscheinlich.
- Eine etwaige Herkunft des Erzes aus dem Harz (Iberg, Elbingerode) würde Transportwege von mind. 35 km voraussetzen. Bislang sind Entfernungen von 10 bis zu 25 km zwischen Lagerstätte und Verhüttungsplatz auch über schwieriges Terrain hinweg für die Römische Kaiserzeit belegt.
- Die vermutete Verwendung des Oberkreideerzes in Fredenberg würde einen Transportweg von ca. 13-15 km auf einfachem Terrain bedeuten.

Offenbar waren Eisengehalte und Erztyp für die frühen Hüttenleute wichtiger als die unmittelbare Nähe der Lagerstätten zum Verhüttungsplatz.

DANKSAGUNG

Ich danke der Archäologischen Arbeitsgemeinschaft Salzgitter e.V. für die Teilnahme an der Ausgrabung und ganz besonders Herrn Holger Dussberg für die Leitung, die Dokumentation und die Fundbearbeitung, sowie für die Anregung zu dieser Arbeit. Weiterhin möchte ich mich bei der Salzgitter AG, Herrn Westkämper, für die freundliche Unterstützung in Form von Analysen, Anschliffen und Literatur bedanken. Frau Chr. Keller-Deppner vom Museum Schloß Salder in Salzgitter hat uns dankenswerterweise die Referenzproben der Grabung Lobmactersen und der Erze zur Verfügung gestellt. Mein Dank gilt nicht zuletzt Herrn W.-D. Steinmetz vom Braunschweigischen Landesmuseum für die aufschlussreiche Diskussion über die Datierungsfrage bezüglich der Keramik.

LITERATUR:

- BILLERBECK, G. v. 1961: Makroskopische, mikroskopische und analytische Kennzeichnung der Erztypen verschiedener Abbaureviere des Salzgitterer Unterkreideerzes. Hannover 1961
- BROCKNER, W., HEIMBRUCH, G., KOERFER, S. 1990: Archäometrische Untersuchungen an Erz- und Schlackefunden des Grabenschnittes GS 1 der Grabung Düna. In: Klappauf, L., Linke, F.-A., Düna I. Das Bachbett vor Errichtung des repräsentativen Steingebäudes. Materialhefte zur Ur- und Frühgeschichte Niedersachsens 22. Hildesheim 1990, 137-152.
- BUCHWALD, V.F. 2003: Bloomery Iron, Osmond Iron, Fined Iron and Puddled Iron. In: Nørbach, L.C. (Hrsg.), Prehistoric and Medieval Direct Iron Smelting in Scandinavia and Europe. Proceedings Sandbjerg Conference 16th-20th Sept., Acta Jutlandica LXXVI:2, Humanities Series 75. Aarhus 2003, 171-175
- BUCHWALD, V.F., WIVEL, H. 1998: Slag analysis as a method for the characterization and provenancing of ancient iron objects. Materials Characterization 40, 1998, 73-96
- DUSSBERG, H. 1996: Der Siedlungsplatz „Hinter dem Berge“ in Salzgitter, Ein Beitrag zur Erforschung der römischen Kaiserzeit. Salzgitter Jahrbuch 17/18, 1995/96, 5-23

- DUSSBERG, H. 1998: 168 Lebenstedt FStNr. 9, Gde. Stadt Salzgitter, Reg. Bez. BS. In: Fundchronik Niedersachsen 1997. Nachrichten aus Niedersachsens Urgeschichte, Beiheft 1. Stuttgart 1998, 104.
- FEHR, K. T. 2000: Mineralogische und geochemische Untersuchungen hochmittelalterlicher Eisenschlacken von Sulzberg, Allgäu. Münchner Geologische Hefte A2. München 2000, 275-283.
- FERLING, P. 1955: Mineralogische, petrographische, fazielle und chemische Untersuchung der Brauneisen-Trümmererz Lagerstätte von Lengede Broistedt. Dissertation, TU Clausthal 1955.
- GEBERS, W. 2002: Vorgeschichtliche Schwerindustrie: Raseneisenerzgewinnung. Berichte zur Denkmalpflege in Niedersachsen 22(3), 2002, 168-170.
- GODFREY, E.G., VIZCAINO, A., McDONNELL, J.G. 2003: The Role of Phosphorus in Early Ironworking. In Nørbach, L.C. (Hrsg.), Prehistoric and Medieval Direct Iron Smelting in Scandinavia and Europe. Proceedings Sandbjerg Conference 16th-20th Sept., Acta Jutlandica LXXVI:2, Humanities Series 75. Aarhus 2003, 191-193
- GRAUPNER, A. 1982: Raseneisenstein in Niedersachsen. Forschungen zur niedersächsischen Landeskunde 118. Göttingen 1982.
- HAFNER, A., JÖNS, H., REICHSTEIN, J. 2000: Frühe Eisengewinnung in Joldelund, Kr. Nordfriesland. Teil 2: Naturwissenschaftlichen Untersuchungen zur Metallurgie und Vegetationsforschung. Universitätsforschungen zur Prähistorischen Archäologie 59. Bonn 2000.
- HILLEGEST, H. H. 1974: Das historische Eisenhüttenwesen im Westharz und Solling. Der Harz und Südniedersachsen, Sonderheft 1. Clausthal 1974.
- HÜTTL, J.B. 1959: Salzgitter Brown Iron Ores – Basis for a Second Ruhr. Engineering and Mining Journal 1 (11), 1959, 82-86
- HØST-MADSEN, L., BUCHWALD, V.F. 1999: The characterization and provenancing of ore, slag and iron from the iron age settlement at Snørup. Journal of the Historical Metallurgy Soc. 33 (2), 1999, 57-67
- JÖNS, H. 1993: Eisengewinnung im norddeutschen Flachland. In: Steuer, H., Zimmermann, U. (Hrsg.), Alter Bergbau in Deutschland. Hamburg 1993, 63-69.
- KEESMANN, I., KRONZ, A. 2003: Schlacken verschiedener Stufen der Eisentechnologie. In Nørbach, L.C. (Ed.) Prehistoric and Medieval Direct Iron Smelting in Scandinavia and Europe. Proceedings Sandbjerg Conference 16th-20th Sept. Acta Jutlandica LXXVI:2, Humanities Series 75. Aarhus 2003, 153-297
- KOLBE, H. 1957 Niedersachsens Bodenschätze. Geograph. Rundschau 9 / 5, 1957, 175-178
- KRONZ, A. 2000: Self-mixing melt compositions in fayalitic slags – a key in understanding early metal production. In: Rammlmair, D., et al (Hrsg.), Applied Mineralogy. Rotterdam 2000, 1005-1008.
- KRONZ, A. 2003: Ancient iron production compared to medieval techniques in Germany: Fayalitic slags and elemental mass balances. In: Archaeometallurgy in Europe, 24-26 September, Milan, Italy, proceedings, Vol 1. Milan 2003, 555-564
- KRONZ, A., Eggert, T. 2001: Archäometallurgische Untersuchungen eisenzeitlicher Funde aus dem Hügelgräberfeld Hilleshcim, Kreis Daun. Trierer Zeitschrift 64, 2001, 69-109.
- KRONZ, A., KEESMANN, I. 2003: Fayalitische Schmelzen und Effektivität des metallurgischen Verfahrens. In: Abbau und Verhüttung von Eisenerzen im Vorland der mittleren Schwäbischen Alb. Kolloquium in Schwäbisch Gmünd am 4./5.11.1994 „Die Eisenproduktion im frühen und hohen Mittelalter“. Forschungen und Berichte zur Vor- und Frühgeschichte in Baden-Württemberg 86. Stuttgart 2003, 259-274.
- KRONZ, A., KEESMANN, I. 2005: Fayalitische Schmelzsysteme - Ein Beitrag zur vorneuzeitlichen Eisen- und Buntmetalltechnologie im Dietzhölztal (Lahn - Dill - Gebiet, Hessen). In: Jockenhövel, A, Willms, C., Das Dietzhölztalprojekt. Archäometallurgische Untersuchungen zur Geschichte und Struktur der mittelalterlichen Eisengewinnung. Münstersche Beiträge zur ur- und frühgeschichtlichen Archäologie 1. Rahden/Westf. 2005, 403-499.
- LEPPER, J., KOCH, M., SIEWERS, U., STEPHAN, H.-G. 2003: Eisenerz-Vorkommen im Solling, Reinhardswald und Bramwald (Südniedersachsen und Nordhessen) und deren geochemische Charakterisierung im Rahmen eines Archäometallurgie-Projektes. Nachrichten aus Niedersachsens Urgeschichte 72, 2003, 51-63.
- MIHOK L., PRIBULOVA A. 2003: Metallurgy of Iron at the Beginning of the 1st Millenium AD in Slovakia. In Nørbach, L.C. (Hrsg.) Prehistoric and Medieval Direct Iron Smelting in Scandinavia and Europe. Proceedings Sandbjerg Conference 16th-20th Sept., Acta Jutlandica LXXVI:2, Humanities Series 75. Aarhus 2003, 163-170
- MISRA, M.K., RAGLAND, K.W., BAKER, A.J. 1993: Wood ash composition as a function of furnace temperature. Biomass and Bioenergy 4 (2), 1993, 103-116
- OELSEN, W., SCHÜRMAN, E. 1954: Untersuchungsergebnisse alter Rennfeuerschlacken. Archiv für das Eisenhüttenwesen 25(11/12), 1954, 507-514.
- OSANN, B. 1959: Eisenhüttenmännische Aussagen der Rennofen-, Rennstahl- und Rennschlackenfunde von Salzgitter-Lobmachersen. Stahl und Eisen 79(17), 1959, 1206-1211.
- PAYNTER, S. 2006: Regional variations in bloomery smelting slag of the Iron age and Romano-British periods. Archaeometry 48 (2), 2006, 271-292
- PLEINER, R. 1958: Die Ergebnisse neuer Ausgrabungen an vor- und frühgeschichtlichen Eisenhüttenplätzen in Böhmen und Mähren. Stahl und Eisen 78(24), 1958, 1748-1754.
- SCHÜRMAN, E. 1958: Die Reduktion des Eisens im Rennfeuer. Stahl und Eisen 78(19), 1958, 1297-1308.
- SIMON, P. 1994: Eisenerze in Niedersachsen: Neues Archiv für Niedersachsen 2/1994, 19-24.
- SIMON, P., D. STOPPEL, D. (Hrsg.) 2003: Sammelwerk Deutsche Eisenerzlagerstätten II. Eisenerze im Deckgebirge (Postvaristikum) 4. Verdrängungs- und Verwitterungslagerstätten in Nord-, West- und Süddeutschland. Schriftenreihe der Deutschen Geologischen Gesellschaft. Hannover 2003.
- SPAZIER, I. 2001: 1000 Öfen rauchten! Archäologie in Deutschland 1/2001, 8-13.
- SPAZIER, I. 2003: The Germanic Iron-Smelting Complex at Wolkenberg in Lower Lausacia, Southern Brandenburg. In Nørbach, L.C. (Hrsg.), Prehistoric and Medieval Direct Iron Smelting in Scandinavia and Europe. Proceedings Sandbjerg Conference 16th-20th Sept. Acta Jutlandica LXXVI:2, Humanities Series 75. Aarhus 2003, 37-42

- STELZER, G. 1959: Germanische Siedlung mit Rennofenbetrieb und Schmiede bei Salzgitter-Lobmachtersen. *Stahl und Eisen* 79(17), 1959, 1201-1206.
- THOMAS, G. R., YOUNG, T. P. 1999: The determination of bloomery furnace mass balance and efficiency. *Geoarchaeology: exploration, environments, resources*. A. M. Pollard. London, Geological Society. 165, 1999, 155-164.
- WANNEMACHER, J., BECKER, H. 1997: Untersuchungen zur Herkunft der Erze für eine römische Eisenschmelze in Erfweiler-Ehlingen/Saarland. *bergbau* 3/1997, 125-134.