

Archäometallurgische Untersuchungen eisenzeitlicher Funde aus dem Hügelgräberfeld Hillesheim, Kreis Daun

von

ANDREAS KRONZ und TANJA EGGERS

Einleitung - Problemstellung

Schlacken sind oftmals die einzigen archäologisch noch zugänglichen Reste pyrometallurgischer Verhüttungsaktivität. Nach der Gewinnung oder Modifikation eines metallischen Werkstoffes oder seines Vorproduktes werden Schlacken jedoch meistens als „Abfall“ entsorgt, sofern sie nicht in weiteren Prozessen recycelt werden¹. Dies verschafft uns den Vorteil, daß Schlacken praktisch aus allen Zeiten metallurgischer Aktivität relativ leicht zugänglich sind. Die Schwierigkeit besteht jedoch darin, einen technischen Prozeßablauf allein aus diesen Relikten sicher nachzuvollziehen.

Schlacken entstehen als Erstarrungsprodukte einer meistens silikatischen Schmelze. Ihre Bedeutung geht aber bei näherer Betrachtung weit über die simple Funktion eines „Abfallsammlers“ hinaus. Sie spielen eine zentrale Rolle in der physiko-chemischen Steuerung eines metallurgischen Prozesses. Die chemische Zusammensetzung und strukturelle Parameter bestimmen im wesentlichen die Eigenschaften eines Werkstoffes. Diese werden durch äußere Parameter wie Temperatur und Sauerstoffgehalt der Ofenatmosphäre festgelegt. Ganz wesentlich steuert die chemische Zusammensetzung einer Schlackenschmelze die Zusammensetzung und die Eigenschaften des herzustellenden oder zu modifizierenden Metalls².

Dem Gräberfeld bei Hillesheim maß man bisher eine besondere Bedeutung zu in der Annahme, einen sicher hallstattzeitlich datierten „Eisenschmelzofen“ gefunden zu haben³.

Ziel dieser Arbeit⁴ ist es, mit modernen, im wesentlichen geochemischen und mineralogischen Methoden den metallurgischen Fundbestand aus dem Hügelgräberfeld Hillesheim erneut zu untersuchen. Dies liegt zum einen darin begründet, daß sich der Kenntnisstand zur Eisentechnologie seit der Erstpublikation (1971) zu den Schlackenuntersuchungen von Hillesheim durch zahlreiche teils interdisziplinäre Projekte

¹ Schlackenrecycling ist keine moderne Erfindung. Bereits in der Antike wurden Schlacken auf der Suche nach „Wertstoffen“ wieder aufgearbeitet oder dienten als Flußmittel in weiteren Schmelzprozessen (u. a. in Keesmann 1993, 1994).

² Kronz 1997. - Kronz/Keesmann (im Druck).

³ Haffner 1971.

⁴ Erste Ergebnisse der Untersuchungen metallurgischer Relikte aus dem Hügelgräberfeld Hillesheim wurden in Kronz/Eggers 2000 vorgestellt.

erheblich erweitert hat⁵, andererseits die Frage nach der Funktion des „Ofens“ von Hillesheim bisher offen blieb⁶.

Die Methodik unseres Vorgehens möchte dabei folgende Fragen beantworten⁷:

1. Lassen sich aus dem metallurgischen Fundmaterial Rückschlüsse auf den stattgefundenen technischen Prozeß ziehen?
2. Gibt es unterschiedliches Material (Schlacken), das verschiedenen Prozeßstufen zugeordnet werden kann?
3. Sind die verwendeten Erze sicher zu identifizieren?
4. Kann aus der Kenntnis von Erz und Schlacke eine Bilanzierung berechnet werden?
5. Sind Aussagen zu den Eigenschaften des Werkstoffes möglich?

Geologisches Umfeld

Ein Blick auf die geologische Karte⁸ zeigt besonders in der Umgebung von Hillesheim eine sehr wechselvolle geologische Situation. Basis des geologischen Untergrundes bilden die devonischen Gesteine, die den Rumpf des Rheinischen Schiefergebirges ausmachen. Die ältesten unterdevonischen Einheiten bestehen überwiegend aus Tonschiefern und Sandsteinen. Veränderte Ablagerungsbedingungen ließen im Mitteldevon vor etwa 370 Millionen Jahren im verflachten devonischen Meer mächtige Kalkriffe entstehen. Diese Kalkmulden sind im zentralen Teil der Eifel, so auch um Hillesheim, erhalten. Als Ausläufer der Triasbucht sind gerade um Hillesheim einige Einheiten des Mittleren und Oberen Buntsandstein aufgeschlossen. Das Grabhügelfeld selbst befindet sich auf einem Buntsandsteinplateau. Den vorläufigen Abschluß der geologischen Entwicklung um Hillesheim bildete der quartäre Vulkanismus der Westeifel-Vulkanzone in vergleichsweise geologisch sehr junger Zeit von einigen hunderttausend Jahren bis heute.

Lagerstätten

Die vielgestaltige geologische Situation spiegelt sich auch in den Lagerstätten dieses Teils der Eifel wider (*Abb. 1*). Besonders der Bereich Hillesheim - Jünkerath - Blankenheim ist durch eine intensive Nutzung von Eisenerzlagerstätten geprägt, die bis in jüngste Zeit die wirtschaftliche Situation dieser Region mitbegründete⁹. Es stellt

⁵ Hier seien nur beispielhaft die seit 1987 von der Volkswagen-Stiftung geförderten Projekte zur Eisentechnologie genannt: Frühe Eisenverhüttung in der Schwäbischen Alb (Yalçın/Hauptmann 1995), Eisentechnologie im Lahn-Dill-Gebiet (Jockenhövel 1995), Schleswig Holstein (Jöns 1993), Lausitz (Heimann u. a. 2001. - Spazier 2001).

⁶ Pleiner/Princ 1984. Zur Problematik der „kuppelförmigen“ Öfen: Jockenhövel 1995.

⁷ Die Untersuchungen waren dabei von vornherein durch den Umstand erschwert, daß das Fundmaterial selbst nur noch aus dem Sammlungsarchiv des RLM Trier zugänglich war. Das Grabhügelfeld ist heute weitgehend zerstört.

⁸ Geologische Übersichtskarte 1: 200000, Blatt CC 6302, Trier. Herausgegeben von der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, 1987.

⁹ Einecke/Köhler 1910. - Simon 1979. Verglichen mit den großen Eisenerzvorkommen in Deutschland, im Lahn-Dill-Gebiet, Siegerland oder Salzgitter haben die Vorkommen in der Eifel trotz ihrer lang andauernden Nutzung nur eine lokale Rolle gespielt. Dennoch gaben die Vorkommen Anlaß zu einer regen Eisenindustrie im Raum Schleiden und dem oberen Kyll- und Ahrthal, die Ende des 18. und in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts ihre Blüte erreichte. Ende des 19. Jahrhunderts wurde die letzte Grube in der Region geschlossen. Lediglich in Zeiten der Rohstoffknappheit im 20. Jahrhundert kam es zum kurzzeitigen Wiederaufleben des Bergbaus (Einecke 1950).

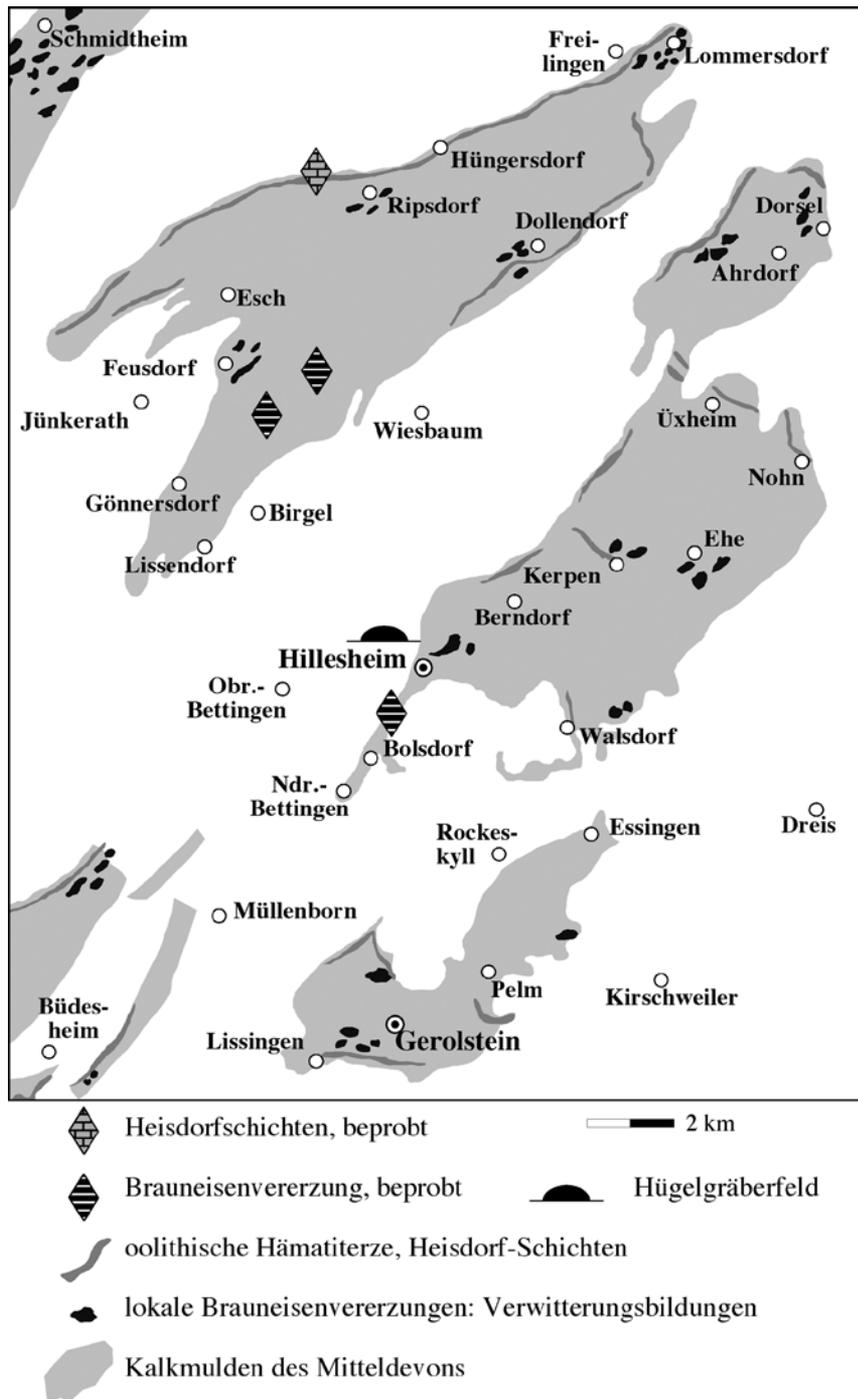


Abb. 1 Verbreitungskarte der wichtigsten Eisenerzvorkommen um Hillesheim, umgezeichnet aus Einecke/Köhler (1910), mit Lage des Hügelgräberfeldes, und Probennahmepunkten.

sich durchaus die Frage, ob nun eine besondere Lagerstättensituation, wie sie lokal um Hillesheim anzutreffen ist, die Entstehung und Entwicklung einer frühen Eisenmetallurgie begünstigt hat. Es soll auch im folgenden die von Driehaus geäußerte These der Verbindung von Lagerstätten mit eisenzeitlichen Fürstengräbern kritisch geprüft werden¹⁰.

Um welche Eisenerz-Lagerstätten handelt es sich dabei?

Typ 1: Erze des sogenannten „Hunsrücktyps“ treten in den devonischen Schichten außerhalb der Kalkmulden häufig, aber meist nur in kleinräumigen Lagerstätten auf. In unmittelbarer Nähe des Grabhügelfeldes konnten bisher keine derartigen Vorkommen nachgewiesen werden. Teils sind diese Erze mangan- und phosphorhaltig. In der Regel handelt es sich bei Erzen des Hunsrücktyps um goethitisch-limonitische Erze, die im folgenden zusammenfassend als Brauneisenstein bezeichnet werden¹¹. Auch ist aus der Literatur keine nennenswerte Lagerstätte dieses Typs im Umkreis von einigen Kilometern um Hillesheim bekannt¹².

Typ 2: Sedimentäre Eisenerze der Heisdorfschichten bilden die Grenze zu den mitteldevonischen Kalken (*Abb. 1*). Diese Schicht streicht über weite Strecken an der Oberfläche aus und war besonders am Nordrand der Lommersdorfer Mulde in einer Mächtigkeit vorhanden, daß sie Anlaß zu einem intensiven Bergbau gegeben hat. Bei diesen Erzen handelt es sich um oolithische, sehr kalkbetonte Roteisensteine¹³. Es war also naheliegend, diesen Erztyp auf seine Eignung für die frühe Eisenherstellung zu untersuchen¹⁴.

Typ 3: Sphärosideritische Toneisensteine treten im wesentlichen innerhalb mitteldevonischer Kalke im Bereich der Sötenicher Mulde, etwa 20-25 km nördlich von Hillesheim auf. Das Erz ist manganreich und in den oberen Zonen als Brauneisenstein ausgebildet. Aufgrund der doch deutlichen Entfernung zum Grabhügelfeld Hillesheim wurde dieser Erztyp nicht in die vorliegenden Untersuchungen einbezogen.

Typ 4: Tertiäre Verwitterungserze in Karstschloten mitteldevonischer Kalke stellten trotz der geringen Ausdehnung der einzelnen Vorkommen von jeweils nur wenigen Zehnermetern die bedeutendste Rohstoffquelle der frühen Eisenindustrie der Eifel dar¹⁵. Das Erz, ein Brauneisenstein, wird überwiegend als manganreich beschrieben. Jedoch zeigen Analysen (Einecke/Köhler 1910, und die im folgenden genannten) sehr wechselnde Mangangehalte bis hin zu fast manganfreien Erzen. Gelegentlich enthält dieser Erztyp auch hohe Phosphorgehalte. Die Brauneisensteinvorkommen treten verteilt in allen mitteldevonischen Kalkmulden auf, sind dort jedoch stellenweise ausgesprochen konzentriert zu finden. Die nächsten Vorkommen um das Gräberfeld Hillesheim liegen unmittelbar östlich und südlich der Stadt. Weitere Vorkommen

¹⁰ Driehaus 1965.

¹¹ Goethit und Lepidokrokit sind verschiedene Modifikationen der allgemeinen chemischen Formel FeOOH mit theoretischen Eisengehalten von 62 %. Rein besteht Goethit aus 10 % Wasser und 90 % Fe_2O_3 , Limonit ist ein Gemenge verschiedener Eisen-Oxid-Hydroxid-Mineralen und enthält oft erheblich höhere Anteile Wasser.

¹² Einecke/Köhler 1910. - Simon 1979.

¹³ Roteisenstein ist die bergbauliche Bezeichnung für Vererzungen des Minerals Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

¹⁴ Emmermann/Rée 1971 haben diese Erze als Basis für den Prozeß im Ofen des Grabhügels D postuliert, mit einer Begründung, die von vorneherein naturwissenschaftlich nicht logisch und teils widersprüchlich ist und, wie im folgenden gezeigt wird, sich auch als falsch erwiesen hat.

¹⁵ Einecke/Köhler 1910.

erstrecken sich nördlich von Hillesheim bei Feusdorf und südlich bei Gerolstein (Abb. 1). Die Erze treten in Verwitterungshohlräumen der Kalke auf und füllen hier sogenannte „Schlotten“. Meist handelt es sich dabei um „nesterartige“ Vorkommen, die oft an der Oberfläche austreichen oder nur unter wenigen Metern tertiärer Sedimente liegen. Diese Erze waren relativ leicht, oft im Tagebau, zu gewinnen.

Probenbezeichnung	Beschreibung / Fundort	Schlackentyp
Hi_A1	kleine Schlackenstücke, porös	S_77
Hi_A2	kleine Schlackenstücke, porös Kalottenbruchstücke, viel Holzkohle, keine Fließwülste	S_77
Hi_C1	grün glasierte Ofenwand	
Hi_C2	Ofenwand mit grober Quarzitmagerung	
Hi_C3	Keramikscherbe mit Holzkohle	
Hi_D1	aus „Ofen“: Schlackenkalotte 10x13x5 cm, Holzkohle kein makroskopisch erkennbares Metall, blasig, viele Holzkohle-Abdrücke	S_77
Hi_D1HK	„Ofen“: Holzkohle aus Schlackenkalotte zur ¹⁴ C-Datierung	
Hi_D2	„Feuerungsgang“ Fließschlacke	S_60
Hi_D3	„Feuerungsgang“ dichte Schlacke (Kalottenbruchstück)	S_77
Hi_D4	„Feuerungsgang“ Schlacke (mit Ofenwandanteilen?) , porös grünlich	S_30
Hi_D5	Fließschlacke, dicht feine Fließwülste	S_60
Hi_D6	Fließschlacke, olivgrün	S_30
Hi_D7	„Ofen“: grünes Glas in Ofenwand	
Hi_D8	„Ofen“: „Rost“ Eisen, Holzkohle	
Hi_E1	Ofenwand	
Hi_E2	Fließschlacke	S_60
Rip_Erz1	Hämatit-Erz, Heisdorfschichten bei Ripsdorf	
Rip_Erz2	Hämatit-Erz, Heisdorfschichten bei Ripsdorf	
Rip_Erz3	Hämatit-Erz, Heisdorfschichten bei Ripsdorf	
Rip_Erz4	Hämatit-Erz, Heisdorfschichten bei Ripsdorf	
Hi_Erz1.1	Museum Jünkerath, östlich Feusdorf Acker, Brauneisenst	
Hi_Erz1.2	östlich Feusdorf Acker, Hämatit-Sandstein	
Hi_Erz1.3	östlich Feusdorf Acker, Brauneisenstein	
Hi_Erz1.4	östlich Feusdorf Acker, Brauneisenstein Mischprobe	
Hi_Erz2.1	östlich Feusdorf Lampertsberg, Brauneisenstein	
Hi_Erz3.1	südlich Hillesheim Bolsdorfer Tälchen, Brauneisenstein	
Hi_Erz3.2	südlich Hillesheim Bolsdorfer Tälchen, Brauneisenstein	
Hi_Erz3.3	südlich Hillesheim Bolsdorfer Tälchen, Brauneisenstein	
Ahr_Erz1	Ahrweiler Wald, römische Siedlung, Brauneisenstein	
Hu_Erz1	„Belginum“, Morbach Wederath, röm. Straße 2 km nördlich Hundheim R: 2583100 H: 5524260, Brauneisenstein	
Hu_Erz105	Thalfang, Röderbach, Brauneisenstein	

Tab. 1 Übersicht aller untersuchten Proben. Fundmaterial aus den Grabhügeln und Erze aus deren Umgebung. Zum Vergleich sind noch ein Erz aus der römischen Siedlung in Ahrweiler und zwei Brauneisensteinproben des Hunsrück Typs hinzugefügt. Zur Bezeichnung der Schlackentypen S_30, S_60 und S_77 siehe Text. Die Probenbezeichnung bezieht sich auf die jeweiligen Grabhügel. Aus den Hügeln B, F, G, H wurden keine metallurgisch relevanten Funde archiviert.

Das Untersuchungsmaterial

Tabelle 1 gibt einen Überblick des gesamten Untersuchungsmaterials.

Eisenerz

Einige chemische Analysen zu den oben genannten Erztypen sind in der Literatur aufgeführt¹⁶. Ihnen haftet jedoch ein Mangel an, da sie, meist aus Wirtschaftlichkeits-erwägungen durchgeführt, unvollständig sind. Sie enthalten deshalb oft nur Angaben zu den metallurgisch relevanten Elementen Eisen, Mangan, Phosphor, Schwefel und Silicium. Eine erneute Beprobung verschiedener Erztypen sollte deshalb die Variationsbreite aller chemischen Hauptelemente sicherstellen¹⁷. Dies ist insbesondere auch dann wichtig, wenn sich Erzanalysen aus Literaturangaben nur durch Mittelwerte aus Hauferzanalysen erschließen. Es ist aber davon auszugehen, daß in der frühesten Eisentechnologie, die auf dem Rennverfahren basierte, die Güteauswahl der Erze eine wesentliche Rolle spielte. Dieses Gütekriterium, nur die eisenhaltigsten Stücke auszuwählen, wurde deshalb auch an die Beprobung der Erze angelegt¹⁸.

Eine erste Geländebegehung fand am 6. Februar 2000 statt. Oolithischer Roteisenstein des obigen Typs 2 konnten in einem Aufschluß der Heisdorf-Lauchsichten zwischen Ripsdorf und Ahrmühle beprobt werden¹⁹. Makroskopisch betrachtet handelt es sich um einen relativ dichten Roteisenstein mit den typischen bis zu millimetergroßen Ooidstrukturen. Nur die dichtesten und reichhaltigsten Stücke wurden ausgewählt. Da die chemischen Analysen darauf hinweisen, daß dieser Erztyp im Metallprozeß der untersuchten Schlacken eindeutig auszuschließen ist, fand eine weitere Begehung am 16 April 2000 statt²⁰. Diese Probenentnahme zielte deshalb besonders auf die tertiären Brauneisensteinvorkommen in den mitteldevonischen Kalken ab. Folgende Vorkommen konnten aufgesucht werden:

1. Acker südöstlich Feusdorf²¹

Hier konnten von der Oberfläche zahlreiche bis zu 10 Zentimeter große Brauneisensteinstücke aufgelesen werden. Der Acker zeigte dabei an einer Stelle eine deutliche Erz-Konzentration. Die Ausdehnung des Vorkommens konnte jedoch, da an eine Wiese angrenzend, nicht vollständig bestimmt werden. Es handelt sich vom Erztypus jedoch eindeutig um den oben genannten Lagerstättentyp 4. Hinweise auf bergbauliche Aktivität sind nicht mehr vorhanden²². Das Erz besteht aus teils dichten, teils schwammartig-porösem Brauneisenstein in meistens bis zu 12 Zentimeter großen Stücken. Jedoch kommen auch mehrere kg-schwere Massen vor. Aufgrund ihrer hohen Porosität erscheinen die Stücke nicht sonderlich „schwer“, haben also

¹⁶ Einecke/Köhler 1910. - Einecke 1950. - Simon 1979.

¹⁷ Trotz der mehrfachen Erwähnung von „Eisenerz“ in den Ausgrabungsunterlagen wurde im Sammlungsmaterial des RLM Trier keinerlei Erz identifiziert.

¹⁸ Kronz 1997. - Willms 1995.

¹⁹ Gauß-Krüger Koordinaten: Rechtswert 2545 500, Hochwert 5583 790.

²⁰ Für die wertvollen Hinweise im Gelände ist an dieser Stelle den Herren Erwin Holzer, Eisenmuseum Jünkerath, und Dr. Volker Reppke, Antweiler, besonders zu danken.

²¹ Gauß-Krüger Koordinaten: Rechtswert 2544 200 Hochwert 5578 300; Topographische Karte 1:25000, Blatt 5605 Stadtkyll.

²² Auf der Verbreitungskarte in Einecke/Köhler 1910 Taf. 8 ist der Fundpunkt nicht direkt aufgeführt, jedoch sind Brauneisensteinvorkommen in unmittelbarer Nähe verzeichnet.

keine hohe Dichte. Gerade die porösen Erze haben sich gegenüber dichteren Stücken als die hochhaltigsten Eisenerze herausgestellt. Eine Probe (Hi_Erz1.2) besteht aus Hämatit-führendem Sandstein. Daneben wurden an der Fundstelle zahlreiche Schlacken beobachtet, die einen Hinweis auf Eisenmetallurgie geben. Aufgrund der fehlenden Zeitstellung wurden diese jedoch nicht in die Untersuchungen einbezogen.

2. Pingenfeld Lampertsberg östlich Feusdorf²³

Einige Pingen deuten hier auf bergbauliche Aktivität. Die Aufschlußverhältnisse sind jedoch ungünstig. Es konnte nur sehr wenig Erz aufgefunden werden (Probe Hi_Erz2.1). Es handelt sich ebenfalls um Brauneisenstein gleichen Typus wie die vorherige Fundstelle.

3. Bolsdorfer Tälchen südlich Stadt Hillesheim²⁴

Auch hier weisen zahlreiche Pingen in den Kalken auf frühere bergbauliche Aktivität hin.

Der hier vorkommende Brauneisenstein ist etwas heller als die vorherigen Typen und dicht bis löchrig ausgebildet. Typisch sind konzentrische Strukturen, sowie oft nierig-traubige Oberflächen. Die Stücke sind relativ klein, oft unter fünf Zentimeter Durchmesser, aber sehr rein und nicht mit Nebengestein durchsetzt. Dies ist eine wichtige Voraussetzung zur Gewinnung einer hocheisenhaltigen Erzfraktion, wie sie für den Rennfeuerprozeß außerordentlich wichtig ist. Der Fundpunkt liegt nur 2000 m vom Grabhügelfeld entfernt.

Schlacken

Alle untersuchten Schlacken und Ofenfragmente stammen aus dem Inventar des Rheinischen Landesmuseums Trier (*Tab. 1*)²⁵. Der Bezug der Probengruppen zur Fundsituation im Hügelgräberfeld ist in *Abb. 2* dargestellt.

Makroskopisch lassen sich bereits drei Schlackentypen unterscheiden²⁶:

Schlackentyp „S_77“²⁷ ist aus Hügel D als sogenannte „Schlackenkalotte“ (Probe Hi_D1) noch als größtes Stück erhalten. Ob es sich nur um ein Bruchstück eines ursprünglich größeren Stückes handelt, kann mit endgültiger Sicherheit nicht gesagt werden. Die typisch gerundete konvexe Unterseite spricht jedoch für eine in einer Mulde erstarrte Ofenschlacke, die wohl kaum größere Ausmaße hatte. Das Material ist porös, schwarz bis grau, und zeigt keinerlei Fließtexturen (*Abb. 3*)²⁸. Blasen von Sub-Millimeter- bis Zentimetergröße sind ungeordnet gleichförmig über das Material verteilt. Holzkohle ist in bis zu zentimetergroßen Stücken eingeschlossen. Durch die

²³ Gauß-Krüger Koordinaten: Rechtswert 2545 500, Hochwert 5579 600.

²⁴ Gauß-Krüger Koordinaten: Rechtswert 2547 200, Rechtswert 5571 800. Die Literatur gibt keine Hinweise auf dieses Vorkommen.

²⁵ EV 1929,650.666.

²⁶ Zur „äußeren Typologie“ von Schlacken s. Sperl 1980.

²⁷ Die Typ-Bezeichnung ist aufgrund der chemischen Zusammensetzung gewählt und wird im folgenden näher erläutert.

²⁸ Damit ist natürlich nicht gemeint, daß dieses Material nicht aus einer Schmelze erstarrte. Vielmehr zeigen sich gegenüber typischen Fließ- oder Lauschlacken keine ausgeprägten Strukturen von übereinander geflossenen Fließwülsten.

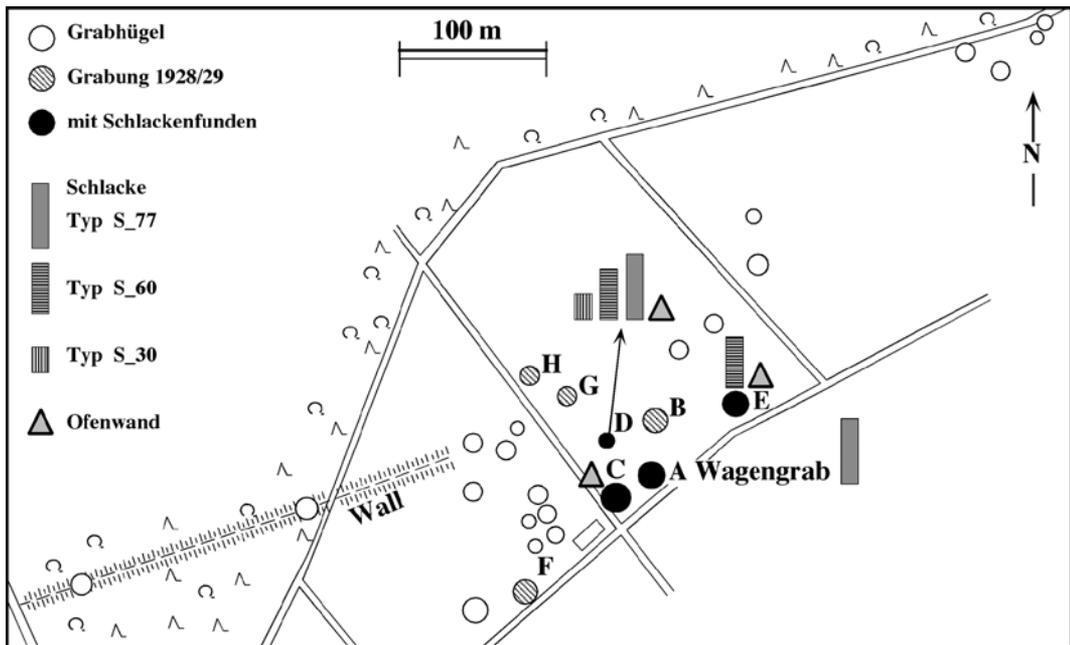
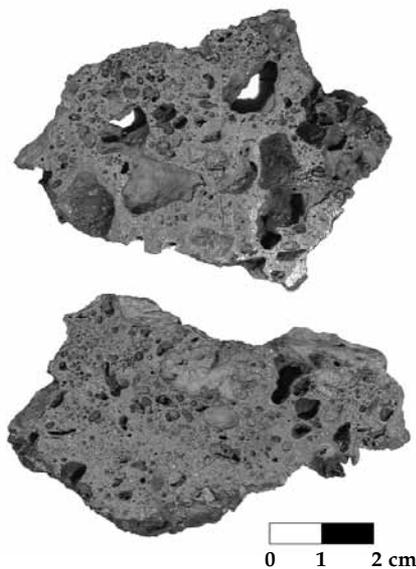


Abb. 2 Zur Fundsituation der Grabhügel nordöstlich der staatlichen Domäne Hillesheim. Befunde metallurgischer Aktivität differenziert nach Schlackentypen und Ofenmaterial (verändert nach Haffner 1971). In Hügel D kamen alle drei Schlackentypen vor, Hügel A enthielt Schlackentyp S_77, Hügel C nur Ofenwand und Hügel E Ofenwand und Typ S_60-Schlacke.



poröse Oberfläche bedingt wirkt das Material „verrostet“ und ist insbesondere im Bereich der Holzkohleneinschlüsse schon in Eisen-Oxid-Hydroxide („Rost“) umgewandelt. Die Oberfläche ist rau und zeigt keinerlei glatte Strukturen, wie sie Fließschlacken eigen sind. Eine schnelle Erstarrung in kalter Umgebung, an der Luft oder einer kalten Unterlage, ist somit auszuschließen. Im Anschnitt ist wenig metallisches Eisen in bis zu millimetergroßen Einschlüssen vorhanden.

Aus Hügel A stammen bis zu drei Zentimeter große Schlacken-Bruchstücke (Proben: Hi_A1 und Hi_A2) gleichen Aussehens wie Probe Hi_D1. Möglicherweise wurde eine

Abb. 3 Schlackenprobe Hi_D1, Schlackentyp S-77, aus dem „Ofen“. Schnitt durch ein poröses Kallottenbruchstück mit Holzkohleneinschlüssen, ohne nennenswerte Fließtexturen.

Abb. 4 Fließschlacken des Typs S-60, aus dem „Ofen“, Hügel D mit dünnen, fingerförmig geflossenen Fließwülsten.

Kalotte nachträglich zerschlagen²⁹. Eine Probe (Hi_D3) besitzt eine relativ dichte Struktur, ist aber aufgrund der äußeren Morphologie und den fehlenden Fließwülsten ebenfalls dem Schlackentyp S_77 zuzuordnen.

Schlackentyp „S_60“ ist nur noch in wenigen vereinzelt erhaltenen Stücken aus den Grabhügeln D und E erhalten. Es handelt sich um sehr kleine, bis maximal fünf Zentimeter große Fließschlackenstücke von schwarzer bis grauer Färbung. Sie zeigen die typische glatte Oberflächenstruktur (Abb. 4). Feine fingerförmige Fließwülste von oft nur fünf bis sieben Millimeter Durchmesser und mehreren Zentimeter



Länge sind nebeneinander oder übereinander angeordnet. Die konvexe Oberseite dieser Fließwülste ist etwas rauher als die flache metallisch glänzende Unterseite. Dies zeigt eindeutig eine schnelle Erstarrung einer ausfließenden Schmelze auf einer kalten Unterlage an Luft an. Im Anschnitt sind nur kleine Blasen bis ein Millimeter Größe erkennbar.

Schlackentyp „S_30“ wurde ursprünglich makroskopisch nicht als eigener Schlackentyp erkannt. Es handelt sich um glasartig erstarrte zentimetergroße Stücke, die olivgrün, aber auch weiß-grau gefärbt sein können. Damit ähnelt dieser Schlackentyp sehr stark einer mit der Schmelze reagierenden Ofenwandung, die alle möglichen Übergänge von Versinterung bis zu echter Schmelzebildung aufweisen kann³⁰. Auffallend ist jedoch, daß es sich doch um zumindest in kleinen Dimensionen relativ homogen erstarrte Schmelze handelt, in Ausmaßen, wie sie nicht allein durch eine abschmelzende Wandung innerhalb eines Feuerraumes erklärt werden kann. Vielmehr handelt es sich wohl um das gezielte Herbeiführen einer Schmelze, die, wie im folgenden gezeigt werden wird, für die Schmelzsysteme der frühen Eisentechnologie eigentlich ungewöhnlich ist.

Eine Probe aus Grabhügel E (Hi_E1) konnte als Ofenwand identifiziert werden. Das Material ist porös, ähnlich einer schlecht gebrannten grob gemagerten Keramik und zeigt makroskopisch keinerlei Fließstrukturen. Daneben treten gelegentlich versinterte Ofenwandproben (Hi_C1, Hi_C2) auf, die mit dünnen grünen Glasuren überzogen sind: Sie kennzeichnen eindeutig die Reaktion einer aggressiven Schlackenschmelze mit der Ofenkeramik.

Als ungewöhnlich und mit am wertvollsten hat sich ein etwa 2-3 Zentimeter großer magnetischer „Rostklumpen“ erwiesen (Hi_D8), der sich makroskopisch nur als braunes Agglomerat von Holzkohle mit „Rost“ zeigte. Die ferromagnetischen Eigenschaften deuteten eher auf Eisen als auf Magnetit.

²⁹ Ob dies zum Zweck früherer Analysen geschehen ist kann hier ebenfalls nicht gesagt werden. Haffner 1971 führt keine Analyse aus Hügel A auf.

³⁰ Näheres hierzu in Kronz 1997.

Analytische Methoden

Eine Beschreibung der Analysenmethodik kann an dieser Stelle nur insoweit erfolgen, wie sie für das Verständnis der Untersuchungen und Ihrer Ergebnisse wichtig ist³¹. Die pauschalchemische Untersuchung umfaßt die quantitative Bestimmung aller in einer Probe vorkommenden Haupt- und teilweise auch der Spurenelemente. Eine pauschalchemische Analyse gibt die Zusammensetzung des gesamten Probenaliquots wieder, ohne Rücksicht auf dessen Homogenität. Dies ist insoweit gefährlich für die Interpretation, wenn z. B. stoffliche Aussagen über eine Schlacke getroffen werden sollen, die nicht einheitlich aus einer Schmelze erstarrt ist, sondern Fremdmaterial eingeschlossen hat. Die Probennahme erfolgte deshalb besonders bei den Schlacken unter der Voraussetzung, Fremdmaterial (wie z.B. Bruchstücke der Ofenkeramik) zu vermeiden. Analysenfeine homogenisierte Pulver wurden deshalb aus möglichst unkontaminierten herausgetrennten Scheiben aus dem Inneren der Schlacken gewonnen³².

Die eigentliche mineralogische Untersuchung setzt in der strukturellen Untersuchung und der mikrochemischen Analyse an. Dazu wurden 22 ausgewählte Proben zu polierten mineralogischen Anschliffen verarbeitet. Die Dokumentation und Identifikation der mineralogischen Bestandteile und deren Gefüge erfolgte mittels Polarisationsmikroskop und Elektronenstrahl-Mikrosonde³³.

Letztere ermöglicht quantitative chemische Analysen der Phasen³⁴ in Bereichen von wenigen Tausendstel-Millimetern durchzuführen. Dies ist eine unbedingte Voraussetzung, um Aussagen über mögliche physiko-chemische Bildungsbedingungen treffen zu können. Ebenfalls wird es mit dieser Methode ermöglicht, auch kleinste Eiseneinschlüsse chemisch genau analysieren zu können. Dies ist insoweit von Wichtigkeit, weil die Produkte des metallurgischen Prozesses, wie die Eisengegenstände in unserem Fall, oftmals im Fundzusammenhang fehlen. Analysiert wurden in den Eiseneinschlüssen die Elemente Eisen, Phosphor, Nickel, Kupfer und Arsen³⁵.

Ergebnisse

Datierung

Probe Hi_D1 erwies sich als geeignet, um aus ihr Holzkohle zu separieren. Dazu wurden zwei Holzkohleeinschlüsse aus dem Inneren der aufgesägten Schlackenkalotte vorsichtig mechanisch herausgetrennt. Die stark mit Eisen-Oxid-Hydroxiden durchsetzte Probe von 244 Milligramm Gewicht wurde einer ¹⁴C AMS-Datierung unterzogen³⁶. Die Holzkohle ergab ein konventionelles Radiokarbonalter von 2300

³¹ Die teils speziell zur Untersuchung fayalitischer Schlacken und Eisenerzen entwickelten Methoden sind detailliert in Kronz 1997 beschrieben.

³² Näheres dazu in Kronz 1997.

³³ Alle Mikrosondenanalysen wurden wellenlängendispermiv am Geowissenschaftlichen Zentrum der Universität Göttingen, Abteilung Geochemie mit einem Gerät der Fa. JEOL (JXA 8900) durchgeführt. Die Meßparameter und Analysebedingungen werden an anderer Stelle publiziert.

³⁴ Bei künstlichen Produkten spricht man nicht von Mineralen, sondern von Phasen. Dieser Terminus wird auch im folgenden verwendet.

³⁵ Die Nachweisgrenzen betragen in den verwendeten Analysenprogrammen für die einzelnen Elemente: 15 ppm für P, 30 ppm für Ni, 40 ppm für Cu und 40 ppm für As (1 ppm = part per million; 10000 ppm = 1 %).

³⁶ Beta Analytic Inc.-Labor, Miami, Florida, USA. Datenbasis: INTCAL98 Radiocarbon Age Calibration Stuiver u. a., 1998, Radiocarbon 40 (3), 1041-1083.

± 40 Jahren³⁷. Dies entspricht einem kalibrierten Alter (2-sigma Intervall, 95 % Wahrscheinlichkeit) von 410 bis 360 v. Chr. (cal. BP 2360 bis 2310) und 290 bis 230 v. Chr. (cal. BP 2240 bis 2180). Die Kalibrationkurve schneidet bei 390 v. Chr. mit einem 1-sigma Intervall (68 % Wahrscheinlichkeit) zwischen 400 und 370 v. Chr.

Damit ist zumindest für diesen Schlackentyp aus dem eigentlichen Ofen in Hügel D die eisenzeitliche Zeitstellung gesichert und eine ältereisenzeitliche Datierung als wahrscheinlich anzunehmen.

Die chemische Zusammensetzung der Schlacken

Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die pauschalchemische Zusammensetzung der Schlacken und Ofenwand. Die Schlacken lassen sich in drei signifikant unterscheidbare Gruppen einteilen (Abb. 5; 6). Es fällt auf, daß die Zusammensetzung innerhalb jeder Gruppe relativ wenig schwankt.

Probe	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Total
Hi_A1	15,04	0,10	2,06	75,77	0,62	1,25	1,78	0,04	0,01	0,26	0,01	1,70	98,65
Hi_A2	11,80	0,09	1,92	79,89	0,66	1,44	1,72	0,02	0,01	0,12	0,01	1,47	99,16
Hi_D1	14,34	0,12	2,26	75,49	0,69	1,40	2,30	0,03	0,01	0,36	0,02	1,95	98,98
Hi_D2	28,07	0,26	4,33	59,82	0,47	1,81	2,59	0,05	0,06	1,37	0,04	1,33	100,20
Hi_D3	14,27	0,12	2,45	77,38	0,33	1,28	2,07	0,03	0,01	0,32	0,03	1,39	99,68
Hi_D4	44,88	0,54	9,92	30,60	0,66	2,44	5,47	0,10	0,17	3,11	0,04	0,57	98,48
Hi_D5	27,17	0,29	4,73	59,52	0,49	1,84	2,91	0,05	0,05	1,58	0,04	1,43	100,09
Hi_D6	48,17	0,37	4,73	30,04	0,55	2,10	6,56	0,09	0,16	4,38	0,02	1,78	98,96
Hi_E1	55,23	0,60	8,34	29,31	0,21	1,13	1,13	0,03	0,12	1,96	0,02	0,97	99,05
Hi_E2	28,11	0,28	3,66	57,03	0,47	2,50	4,54	0,05	0,07	1,53	0,03	1,73	100,00

Tab. 2 Pauschalchemische Analyse der Schlacken und Ofenwand. (Alle Analysen in Gewichts-%).

Bei der ersten Gruppe (Schlackentyp „S_77“) handelt es sich um die holzkohlereichen Kalottenbruchstücke. Sie sind durch FeO-Gehalte von 75-80 Gew.-% gekennzeichnet³⁸. Der Mittelwert liegt bei rund 77 Gew.-% FeO. Die Proben haben deutliche Phosphorgehalte (1,4 bis 2 % P₂O₅)

Die MnO-Gehalte sind mit durchschnittlich 0,57 Gew.-% relativ niedrig, jedoch nicht vernachlässigbar.

Die zweite Gruppe (Schlackentyp „S_60“) ist mit drei Proben belegt und enthält FeO-Gehalte von 57 bis 60 Gew.-%. FeO + MnO ergeben einen Durchschnittswert von 59,27 %. Dieser Wert stimmt auffällig mit den Durchschnittsanalysen von über 55 mittelalterlichen Fayalit-Schlacken aus dem Lahn-Dill-Gebiet mit 59,23 Gew.-% FeO + MnO überein³⁹. Auch die Proben dieser Gruppe enthalten hohe P₂O₅-Gehalte von 1,3 bis 1,7 Gew.-%. Die Proben entsprechen weitgehend „idealen“ Fließschlacken, so

³⁷ Probennummer HID1-2-000427; Labornummer 154682.

³⁸ Alle Analysen, auch die der Erze, wurden auf zweiwertiges Eisen bezogen. Selbstverständlich liegt in den Schlacken das Eisen teilweise auch in seiner dreiwertigen Form und metallisch vor. Eine Unterscheidung von Fe²⁺ und Fe³⁺ macht in den untersuchten Schlacken wenig Sinn, da die Proben aufgrund der Bodenlagerung nachträglich oxidiert sind.

³⁹ Kronz 1997.

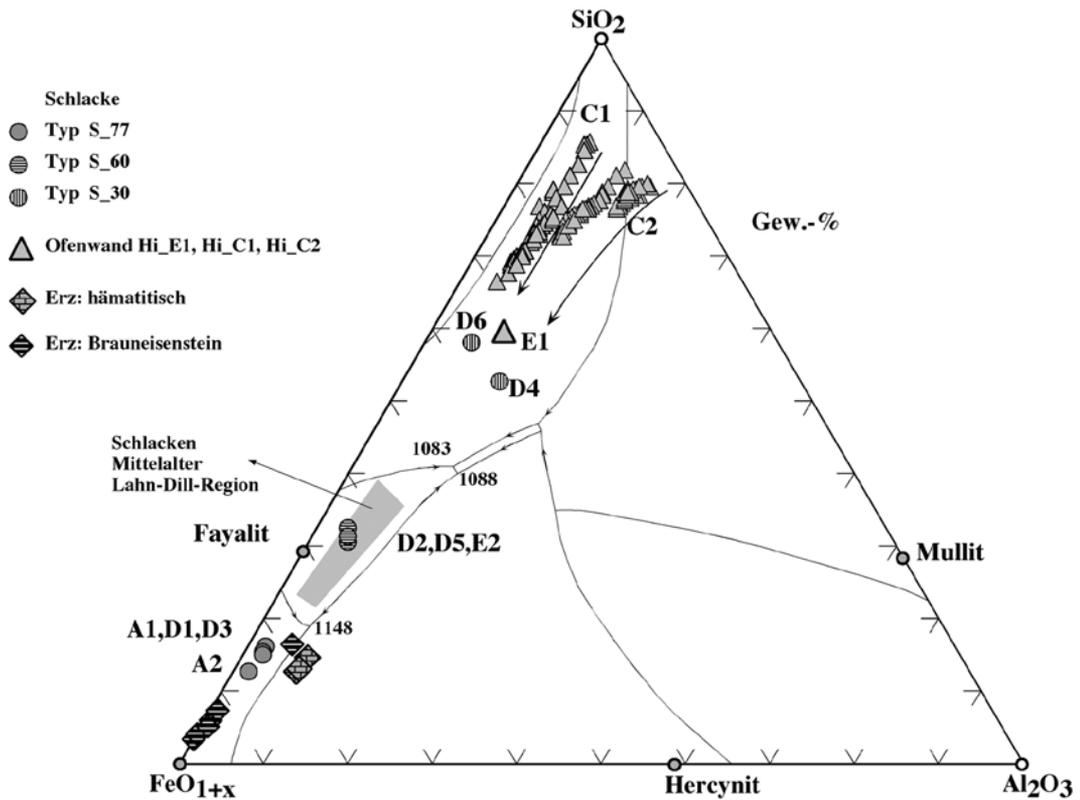


Abb. 5 Pauschalchemische Analysen der Schlacken, Erze und Ofenwand im Dreistoffsystem SiO₂-FeO-Al₂O₃*. Dargestellt ist auch der Verlauf der kotektischen Rinnen und die Temperaturen der Eutektika. Der Mischungsprozess zwischen dem Brauneisenstein und der Ofenwand wird hier deutlich. Die Typ S_60-Schlacken fallen exakt in das Zentrum mittelalterlicher Schlacken aus der Lahn-Dill Region.

* Diese Dreiecksdarstellungen verfolgen mehrere Absichten: Sie visualisieren erstens alle Verhältnisse von drei beliebigen Komponenten (z. B. chemischen Elementen, oder Oxiden). Zweitens liegen für die meisten Dreistoffsysteme Schmelzdaten vor, also die Temperaturen, bei denen entsprechende Mischungen der drei jeweiligen Komponenten bei Abkühlung aus einer Schmelze zu erstarren beginnen und welche Phasen (Minerale) sich dabei jeweils bilden. Diese Dreiecke sind so zu lesen, daß jede Ecke 100 % der jeweiligen Komponente darstellt. Jede Dreiecksseite entspricht Mischungen aus nur den zwei Komponenten, die sie verbindet. Eine Mischung aus beispielsweise je einem Drittel aller drei Komponenten fällt also genau in den Mittelpunkt des Dreiecks. Will man drei Komponenten darstellen, deren Summe nicht 100% ergibt, so muß man die Einzelgehalte vorher auf 100 % normieren. Alle Verhältnisse beliebiger Mischungen von drei Komponenten lassen sich in solchen Dreiecksgraphen darstellen. Hier liegt aber auch die Gefahr dieser Darstellung! Zwar sind beliebige Drei-Komponentensysteme aus einer Schlackenanalyse darstellbar, jedoch ist es nicht zulässig, daraus direkt Rückschlüsse auf das Schmelzverhalten oder Temperaturen zu ziehen. Diese wurden ja nur für die reinen Systeme ermittelt. Die realen Systeme bestehen ja aus 10 und mehr Haupelementoxiden. Jedoch ist eine Interpretation bedingt möglich, falls die häufigsten Komponenten (in unserem Fall SiO₂-FeO und Al₂O₃ oder CaO) verwendet werden.

de⁴¹. Eine Darstellung im System SiO₂-FeO-Al₂O₃ (Abb. 5) ist insoweit auch in Bezug auf eine Interpretation der Erstarrungstemperaturen nicht möglich, weil hier scheinbare Temperaturen von etwa 1400°C erreicht würden. Diese Probengruppe enthält jedoch außergewöhnlich hohe Gehalte an K₂O und relativ hohe CaO-Gehalte, beides Oxide, die schmelzpunktniedrigend wirken. Ursprünglich wurde das Material als eine Ofenwand angesehen. Das mikroskopische Gefüge zeigt jedoch, daß es sich eindeutig um eine erstarrte Schmelze handelt. Möglicherweise besteht bei diesen Schmelzen ein nahtloser Übergang des Chemismus zu Ofenwand-Zusammensetzungen. Dies ist besonders bei der Probe Hi_D4 anzunehmen.

Ofenwand

Versinterte Ofenkeramik konnte in vier Proben untersucht werden (Tab. 1). Lediglich Probe Hi_E1 wurde pauschalchemisch analysiert (Tab. 2). Ihre Zusammensetzung weicht signifikant von den Schlacken des Typs S_30 ab. Relativ hohe Al₂O₃- K₂O-

Nr,	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Total
Probe Hi_C1													
75	72,11	0,37	4,90	7,45	0,29	0,65	1,17	0,07	0,14	10,69	nd	0,99	98,83
79	69,83	0,34	5,08	9,68	0,32	0,70	1,26	0,00	0,12	10,63	nd	1,09	99,04
80	68,01	0,34	4,99	11,05	0,35	0,77	1,46	0,06	0,13	10,60	nd	1,26	99,02
82	63,89	0,41	4,87	13,50	0,39	0,88	2,09	0,04	0,13	10,61	nd	2,16	98,98
87	59,31	0,39	4,62	17,56	0,44	0,95	2,81	0,03	0,16	10,27	nd	2,95	99,49
89	58,14	0,36	4,62	18,60	0,42	1,00	2,78	0,13	0,14	10,01	nd	2,79	98,98
91	56,71	0,38	4,33	20,50	0,45	1,02	2,84	0,10	0,18	9,92	nd	2,56	98,98
93	56,36	0,41	4,11	21,50	0,45	1,04	2,80	0,10	0,18	9,83	nd	2,37	99,16
94	56,87	0,41	4,27	21,28	0,42	1,00	2,66	0,04	0,17	9,88	nd	2,11	99,11
97	56,92	0,43	4,19	21,38	0,40	0,92	2,48	0,01	0,18	10,09	nd	1,94	98,94
98	61,09	0,35	4,88	21,86	0,28	1,00	2,34	0,02	0,07	5,51	nd	1,72	99,12
99	59,63	0,36	4,70	24,40	0,31	1,05	2,74	0,08	0,06	5,00	nd	2,05	100,38
100	65,28	0,25	5,42	18,34	0,20	0,83	1,85	0,01	0,09	6,07	nd	1,17	99,51
102	67,78	0,23	5,72	16,14	0,20	0,71	1,59	0,02	0,08	6,28	nd	0,87	99,60
105	66,44	0,24	5,54	17,25	0,20	0,76	1,69	0,10	0,09	6,07	nd	1,09	99,46
106	64,63	0,28	5,31	19,00	0,17	0,77	1,88	0,07	0,07	5,95	nd	1,19	99,32
108	63,84	0,32	5,35	20,02	0,23	0,83	2,00	0,05	0,10	5,78	nd	1,24	99,76
110	65,46	0,30	5,55	18,53	0,17	0,71	1,70	0,06	0,06	6,10	nd	0,98	99,62
112	64,98	0,29	5,46	18,90	0,20	0,76	1,75	0,06	0,09	6,08	nd	0,90	99,46
118	68,40	0,24	6,17	14,82	0,15	0,55	1,37	0,00	0,09	6,87	nd	0,47	99,13
Mittelwerte													
Hi_C1_L1	62,00	0,39	4,56	15,85	0,39	0,90	2,23	0,05	0,15	10,26	nd	2,11	98,90
Hi_C1_L2	64,30	0,30	5,38	19,45	0,21	0,79	1,93	0,05	0,08	5,91	nd	1,11	99,50
Hi_C2_L1	65,62	1,05	9,06	10,39	0,41	1,41	5,50	0,09	0,14	3,70	nd	1,26	98,62
Hi_C2_L2	63,50	1,06	7,89	14,50	0,45	1,46	5,16	0,06	0,12	3,30	nd	1,12	98,62

Tab. 3 Mikrochemische Analyse der Glasbildung in abschmelzender Ofenwand. Ausgewählte Elektronenstrahl-Mikrosondenanalysen und Mittelwerte aus allen Analysen.

⁴¹ In Kronz 1997 sind ähnliche Analysen dargestellt, die aus einer Mischung zwischen Schlacke und Ofenlehmauskleidung resultieren.

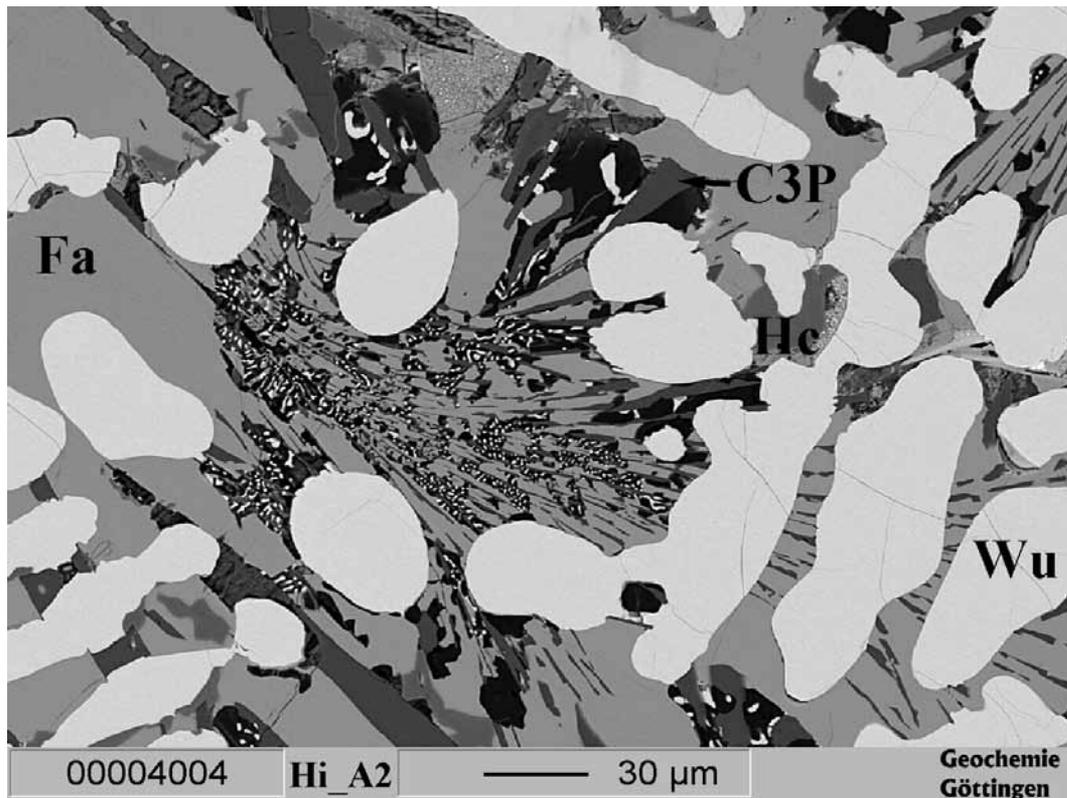


Abb. 7 Phasengefüge der Probe Hi_A2, Schlackentyp S_77, Rückstreuelektronenbild. Es dominiert das Eisenoxid Wüstit (Wu), der noch vor dem Fayalit (Fa) kristallisiert. Daneben bildet sich hercynitischer Spinel (Hc) und, entsprechend den hohen Phosphorgehalten, reichlich Calciumphosphat (C3P). Leucit erscheint hier schwarz.

und TiO_2 - Gehalte belegen eine typische Herkunft aus Ton-Lehmgemischen, wie sie an der Lokalität anstehen und zur Auskleidung der Ofeneinheit genutzt wurden. Die SiO_2 -Gehalte sind etwas höher als in den S_30 -Schlacken. Aufgrund der hohen Schmelztemperaturen dieser Mischung ist sie deshalb noch nicht vollständig aufgeschmolzen. Die erhöhten FeO-Gehalte zeigen hier aber bereits eine Mischung mit Erz.

Die mikrochemische Analyse der grünen Glasuren auf gesinterter Ofenwand der Proben Hi_C1 und Hi_C2 zeigt den typischen Mischungsprozeß einer Ton-Lehm-Auskleidung mit einer eisenreicheren Schmelze (Tab. 2, Abb. 5; 6). Dieser Mischungsprozeß ist eine fundamentale Eigenschaft der Schmelzsysteme und erklärt zumindest teilweise, warum Schlacken oft nahezu „ideal“ zusammengesetzt sind⁴².

⁴² Der Mischungsprozeß ist ausführlich in Kronz 1997 beschrieben. Er läßt sich in zahlreichen pyrometallurgischen Beispielen über große Zeiträume belegen. Zusammenfassend in Kronz 2000.

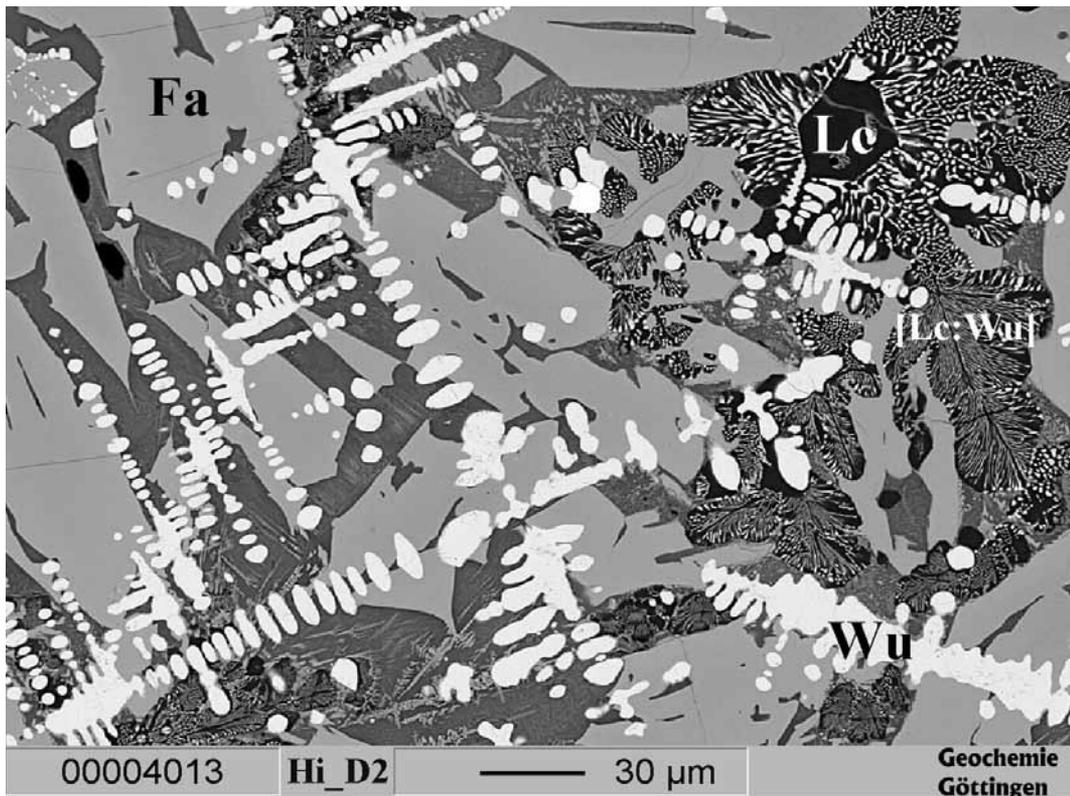


Abb. 8 Phasengefüge der Probe Hi_D2, Schlackentyp S_60, Rückstreuungselektronenbild. Wüstit (Wu) tritt gegenüber dem Fayalit (Fa) zurück. Die Bildung von Leucit (Lc) spiegelt hohe K_2O -Gehalte wider. Leucit tritt teils in enger sogenannter kotektischer Verwachsung mit Wüstit ([Lc:Wu]), aber auch mit Fayalit auf. Ein solches Gefüge ist kennzeichnend für eine deutliche Schmelzpunkterniedrigung im Mehrkomponentensystem.

Mikroskopisches Gefüge und Phasenzusammensetzung

Die pauschalchemische Zusammensetzung der Proben spiegelt sich auch im mineralogischen Phasenbestand wider⁴³. In der S_77-Gruppe (Abb. 7) dominiert mengenmäßig der Wüstit (Fe_xO). Er bildet sich als erste Phase gefolgt von Fayalit-betontem Olivin (Fe_2SiO_4), Leucit ($KAlSi_2O_6$), viel Tricalciumphosphat (C3P) und Hercynit-Spinell ($FeAl_2O_4$). Die Bildung von C3P kann ebenfalls durch hohe P_2O_5 -Gehalte von 1,5-2 Gew.-% erklärt werden⁴⁴.

Entsprechend dem niedrigeren FeO-Gehalt in der Schlacke tritt in den Proben der S_60-Gruppe der Wüstitanteil mengenmäßig zugunsten von mehr Fayalit zurück

⁴³ Die detaillierte Mineralchemie der oft komplex zusammengesetzten Phasen würde den Rahmen dieses Beitrages sprengen und ist für eine weitere Publikation vorgesehen: Kronz/Eggers (in Vorbereitung).

⁴⁴ Tricalciumphosphat ist eine komplex zusammengesetzte Phase. Sie enthält neben CaO und P_2O_5 oft auch deutliche Mengen SiO_2 und FeO . Für die in den Hillesheim-Proben untersuchten C3P-Phasen läßt sich die ungefähre Formel mit $(Na, Ca, K)_{2,71}Fe_{0,29}[P_{1,99}Si_{0,01}O_8]$ angeben. Eine detaillierte Untersuchung zur Chemie dieser Phase in Fayalitschlacken findet sich in Kronz 1997.

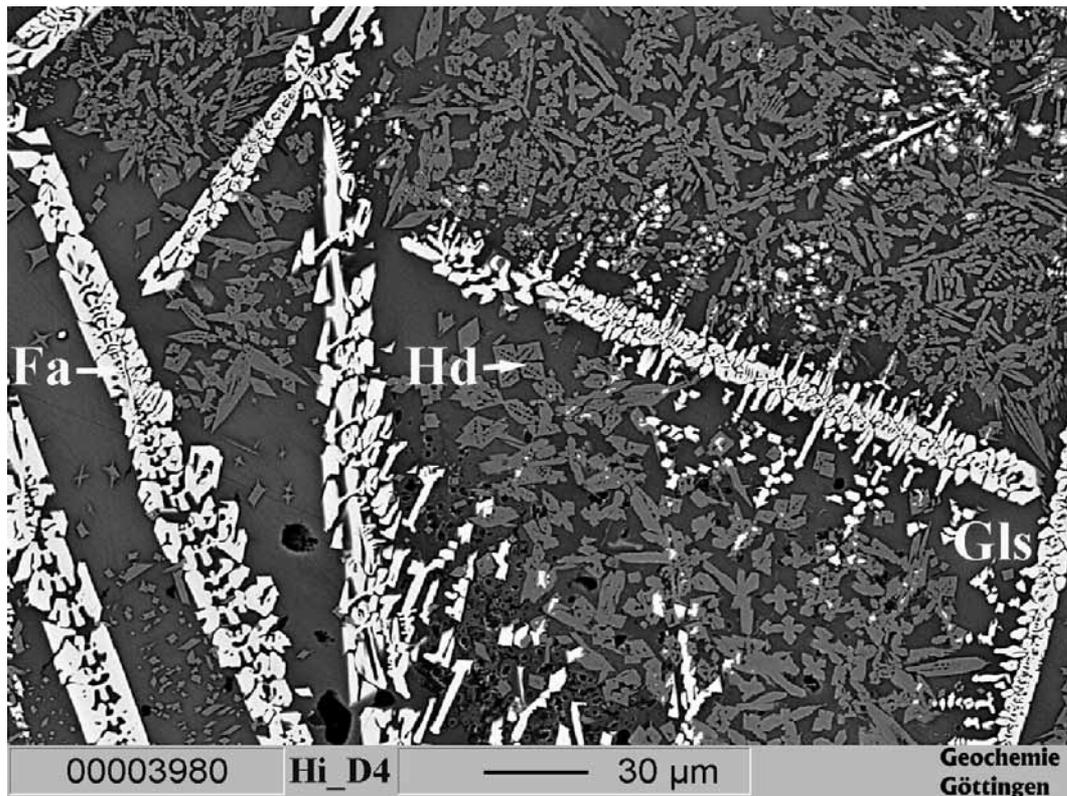


Abb. 9 Phasengefüge im Schlackentyp S-30, Probe Hi_D4, Rückstreuungsbild. Es handelt sich um eine glasreiche (Gls) Schlacke mit Olivin (Fa) und Hedenbergit (Hd).

(Abb. 8). Im Gefüge handelt es sich um eutektikumsnahe Fayalitschlacken mit Wüstit, Leucit, Spinell und C3P. Sie unterscheiden sich sowohl im Gefüge als auch pauschal-chemisch kaum von typischen Fayalitschlacken mittelalterlicher Eisentechnologie⁴⁵. Auffallend ist der immer noch beträchtliche C3P-Gehalt.

Die S_30-Gruppe zeigt nun ein deutlich anderes Bild (Abb. 9). Der fayalitbetonte Olivin tritt mengenmäßig stark zurück, Wüstit und C3P sind nicht mehr nachweisbar. Entsprechend den vergleichsweise hohen K_2O und CaO -Gehalten, finden sich hohe Leucitanteile und viel Glas. Das System ist SiO_2 -reich und bildet teils Hedenbergit ($CaFeSi_2O_6$) und komplex zusammengesetzte Spinelle im System Mg-Al-Ti-V-Cr-Fe.

Erzbasis

Tabelle 4 gibt einen Überblick über die Zusammensetzung der im Rahmen dieser Untersuchungen analysierten Erze, sowie dreier Vergleichsproben.

Auffallend ist der geringe Eisengehalt der Roteisensteine von Ripsdorf, der in keinem Falle 50 % übersteigt. Ebenfalls sind die enorm hohen CaO -Gehalte zu betonen, die

⁴⁵ Kronz 1997.

Probe	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	
Rip_Erz1	7,60	0,13	4,06	44,35	0,50	1,15	41,99	0,01	0,00	0,00	0,04	0,18	
Rip_Erz2	7,60	0,14	4,15	46,13	0,47	1,13	40,12	0,01	0,00	0,00	0,03	0,23	
Rip_Erz3	7,77	0,13	3,90	39,47	0,51	1,16	46,69	0,01	0,01	0,00	0,03	0,32	
Rip_Erz4	6,97	0,14	3,82	40,85	0,54	1,13	46,30	0,01	0,01	0,01	0,04	0,20	
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O	NiO	P ₂ O ₅	CuO
Hi_Erz1.1	15,71	0,24	5,36	76,83	0,94	0,43	0,10	0,02	0,00	0,01	0,02	0,32	0,01
Hi_Erz1.2	67,28	0,03	2,46	26,26	3,56	0,04	0,09	0,19	0,00	0,04	0,01	0,04	0,00
Hi_Erz1.3	5,55	0,02	1,00	87,84	4,87	0,32	0,23	0,08	0,00	0,00	0,04	0,06	0,00
Hi_Erz1.4	7,04	0,04	1,07	90,39	0,43	0,22	0,16	0,01	0,00	0,01	0,02	0,60	0,01
Hi_Erz2.1	2,97	0,01	0,45	95,47	0,05	0,55	0,39	0,00	0,00	0,00	0,01	0,10	0,01
Hi_Erz3.1	3,01	0,01	0,45	95,47	0,06	0,60	0,23	0,01	0,00	0,00	0,01	0,14	0,00
Hi_Erz3.2	3,97	0,02	0,56	93,85	0,16	0,59	0,27	0,00	0,00	0,00	0,01	0,54	0,01
Hi_Erz3.3	4,81	0,04	1,07	92,37	0,15	0,59	0,25	0,01	0,00	0,00	0,02	0,68	0,01
Ahr_Erz1	6,34	0,03	1,08	91,19	0,04	0,02	0,03	nn	nn	0,01	0,05	1,18	0,02
Hu_Erz1	1,58	0,02	0,60	94,13	0,15	0,02	0,04	0,02	nn	0,01	nd	3,43	0,05
Hu_Erz105	0,88	0,02	1,39	94,66	0,20	0,07	0,15	nn	0,17	0,07	0,15	2,23	

Tab. 4 Pauschalchemische Analyse verschiedener Erze, wasserfrei und auf FeO normiert. (nn = nicht nachweisbar; nd = nicht analysiert).

aus einem hohen Kalkanteil resultieren. Ein direkter Vergleich mit den Schlackenanalysen läßt bereits erkennen, daß diese Erze in keiner Weise als Rohstoffbasis für die Eisenherstellung in Hillesheim gedient haben können⁴⁶. Die Schlacken der Gruppen S_77 und S_60 enthalten mehr FeO als der Roteisenstein. Eine Gewinnung von Eisenmetall aus solchen Erzen bei gleichzeitiger „Erzeugung“ der vorgefundenen Schlacken ist schlicht unmöglich. Die eigenen Analysen sind mit den Literaturwerten (Tab. 5) recht gut vergleichbar. Lediglich der Freilinger Oolith erreicht FeO-Gehalte knapp über 50 %. Eine mechanische Anreicherung des Eisenoxides ist bei Betrachtung des mikroskopischen Gefüges dieser Erze schwer vorstellbar: Hämatit-Ooide (Fe₂O₃) von meist unter einem Millimeter Größe sind in eine Calcit (CaCO₃)-Matrix eingebettet und ihrerseits wieder mit Calcit gefüllt.

Eine deutlich andere Zusammensetzung besitzt der Brauneisenstein. Berechnet man dieses Erz wasserfrei und auf der Basis von FeO, also dem zweiwertigen Eisen, so werden Gehalte von meist über 85 Gew.-% analysiert⁴⁷.

Die eigenen Analysen zeigen, verglichen mit solchen aus der Literatur (Tab. 5), für die Brauneisensteine sehr hohe Eisengehalte. Dies ist auf den Umstand zurückzuführen,

⁴⁶ Die Begründung in Emmermann/Rée, „daß hier vermutlich diese Roteisenerze zur Verhüttung gelangten ...“ ist insoweit nicht nachvollziehbar und in seiner weiteren Ausführung auch widersprüchlich: So wird eine „Eisenanreicherung“ um das zwei- bis dreifache gegenüber dem Ausgangsmaterial [dem Roteisenstein] postuliert. Die Verringerung der Calcium- und Magnesiumgehalte um den Faktor acht bis zehn wird damit begründet, daß „... die beiden Elemente in die echte Schlacke gewandert sein müßten.“ (Emmermann/Rée 1971, 33). Nur wurde diese „echte Schlacke“ nirgends gefunden! Ihre mögliche Zusammensetzung wäre auch unsinnig, da sie viel Calcium- und Magnesium enthalten müßte, aber kaum Eisen und Silicium. Eine solches Material wäre als Schmelze bei den erreichbaren Temperaturen nicht existent!

⁴⁷ Eine solche Zusammensetzung wird in einem ersten Reduktionsschritt erreicht. Die Entwässerung eines goethitisch-limonitischen Erzes beginnt schon bei relativ geringen Temperaturen ab 100 °C. Bei etwa 550 °C wird das chemisch gebundene Wasser gemäß der Formel 2FeOOH \leftrightarrow Fe₂O₃ + H₂O ausgetrieben. Die Reduktion verläuft über mehrere Stufen und kann knapp unter 600 °C im Holzköhlefeuer FeO bilden.

<i>Brauneisensteine</i>	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Quelle
Dahlemerberg	22,1		8,8	61,4	4,4	0,1	1,6					1,6	1)
Dahlemerberg	21,3		13,7	61,3	1,7	0,0	1,0					1,0	1)
Dahlemerberg	22,7		4,8	64,2	5,8	0,1	1,0					1,6	1)
Dahlemerberg	27,2		5,7	66,7	0,2		0,1						1)
Dahlemerberg	18,7		12,2	65,9	2,7							0,5	1)
Dahlemerberg	9,9		13,2	68,6	6,3		0,3					1,7	1)
Keldenich, Grube Julie	20,0		12,0	49,9	6,0	0,8	11,3					0,1	1)
Keldenich, Grube Julie	24,6		5,1	46,4	5,7	1,3	17,0						1)
Feusdorf, Grube Alexander	14,8		13,9	66,3	0,3	0,0	3,6					1,1	1)
<i>Roteisensteine</i>													
Sulzbach, Saar	0,4			95,5	0,4		0,7				0,3	0,5	2)
Freilingen, Grube Oskar	13,7		4,9	26,7	1,7	2,2	50,1					0,7	3)
Rohr, Eisenfley	3,2		0,0	29,8	1,4	0,0	65,2					0,3	3)
Lissingen, Grube Lohscheid	16,2		5,9	43,0	0,7	3,9	29,6					0,8	1)
Blankenheimer Mulde	11,3			47,3		0,7	40,7						4)
Blankenheimer Mulde	9,2			47,6		2,6	40,7						4)
Glaad/Kirchberg	5,2			38,7		0,3	55,7						4)
Glaad/Kirchberg	7,1			40,7		0,4	51,8						4)
Glaad/Kirchberg	5,3			36,7		0,4	57,6						4)
Makarius/ Jünkerath	11,6			31,3	1,2	20,3	35,6						4)
Freilinger Oolith	9,6		9,1	51,6	0,3	2,3	27,2						4)

1) Einecke/Köhler 1910, S,252, 2) Schroeder,1976, 3) Einecke 1950, S, 307, 4) Simon 1979

Tab. 5 Analysen verschiedener Rot- und Brauneisensteinerze, Literaturdaten*.

daß in der Beprobung gezielt reichhaltige Erzstücke ausgewählt wurden, während sich Analysen in der Literatur oft auf das Fördergut der damaligen Gruben beziehen. Dieses Vorgehen erscheint aber insoweit legitim, da anzunehmen ist, daß der frühzeitliche Schmied im Gegensatz zum moderneren Verhüttungsbetrieb die Erze ebenfalls gezielt von Hand sortierte, um nur die für den Rennfeuerprozeß geeigneten eisenreichsten Stücke auszuwählen⁴⁸. Insoweit sollte dieser Umstand auch bei der Verwendung solcher Erzanalysen aus der Literatur unbedingt beachtet werden.

Der analysierte Brauneisenstein ist durch sehr variable Mangan- und Phosphorgehalte gekennzeichnet. Diese Variation spiegelt sich auch in den Erzanalysen aus der Literatur

* Den aus der Literatur entnommenen Erzanalysen haftet der Mangel an, daß sie oft sehr unvollständig sind. In der Regel wurden immer nur für die Gütebeurteilung relevante Elemente analysiert. Die Analysen sind für Massenbilanzierungen deshalb unbrauchbar. Zu Vergleichszwecken werden sie dennoch hier normiert und auf Basis des zweiwertigen Eisens angegeben.

⁴⁸ Abgesehen von dem Hämatit-Sandstein erreichen 5 von 7 Erzproben FeO-Werte über 90 %, sind also sehr gut geeignet. Das Erz konnte in recht kurzer Zeit einfach von der Oberfläche im Bereich der alten Pinggen oder als Lesesteine auf den Feldern aufgesammelt werden.

wider. Die untersuchten Schlacken haben vergleichsweise niedrige Mangangehalte. Auffallend ist der relativ hohe Phosphatgehalt einiger Erze. Zu Vergleichszwecken ist in *Tabelle 5* ein hämatitisches Erz („Roteisenstein“) aus einem hallstattzeitlichen Grab bei Sulzbach/Saar aufgeführt⁴⁹. In diesem, zum besseren Vergleich auf FeO umgerechneten, Fundstück ist der ebenfalls enorm hohe Eisengehalt hervorzuheben. Der Vergleich der Brauneisenstein-Analysen mit den untersuchten Schlacken läßt schon allein aus der Betrachtung der Elementgehalte vermuten, daß dieser Brauneisenstein die Rohstoffbasis für die frühe Eisentechnologie in Hillesheim darstellte:

- Die Erze besitzen die für den Rennfeuerprozeß notwendigen hohen Eisengehalte⁵⁰.
- Aus dem Erz läßt sich bei Abzug eines Teiles Eisen (*Abb. 5* und *Abb. 6*), was ja der Verhüttung zu Metall gleichkommt, ungefähr die chemische Zusammensetzung der Schlacke „erzeugen“.

Im folgenden soll diese Vermutung rechnerisch bewiesen werden.

Metall

Kleine Metalleinschlüsse, oft nur 10 bis 100 µm groß, konnten in fast allen Schlacken nachgewiesen werden. Mittels Elektronenstrahl-Mikrosonde konnte die Zusammensetzung dieser Eiseneinschlüsse bis in den Spurenbereich analysiert werden. *Tabelle 6* gibt eine Übersicht ausgewählter Analysen verschiedener Metalleinschlüsse, gegliedert nach den drei Schlackentypen S_77, S_60 und S_30. *Tabelle 7* zeigt die Zusammensetzung verschiedener „Eisengranalien“ der Probe Hi_D8.

Zuerst einmal fällt auf, daß die Elementgehalte von Ni, Cu, und As verschiedener Schlackenproben außerordentlich variieren. Aber auch innerhalb einer jeweiligen

Meßpunkt	Probe	Fe [%]	P [ppm]	Ni [ppm]	Cu [ppm]	As [ppm]	Total
<i>Gruppe S_77:</i>							
20	Hi_A1_Fe	100,20	130	nn	120	nn	100,23
21	Hi_A1_Fe	100,07	50	nn	nn	nn	100,08
22	Hi_A1_Fe	100,96	210	nn	50	nn	100,99
26	Hi_A1_Fe	100,83	nn	50	70	nn	100,84
28	Hi_A1_Fe	100,79	nn	nn	160	nn	100,81
30	Hi_A1_Fe	100,58	nn	nn	70	nn	100,59
32	Hi_A1_Fe	98,81	250	nn	90	nn	98,84
34	Hi_A1_Fe	100,70	nn	nn	110	nn	100,71
37	Hi_D1_Fe	100,13	80	60	120	nn	100,16
38	Hi_D1_Fe	99,80	nn	290	180	220	99,87
39	Hi_D1_Fe	98,66	nn	400	440	710	98,82
44	Hi_D1_Fe	99,66	60	240	260	110	99,73
45	Hi_D1_Fe	100,33	nn	90	120	90	100,36
47	Hi_D1_Fe	100,10	60	230	60	540	100,19
51	Hi_D1_Fe	100,34	nn	nn	280	nn	100,37
58	Hi_D1_Fe	100,24	nn	nn	90	nn	100,25

⁴⁹ Schroeder 1976.

⁵⁰ Dies trifft für die Roteisensteine der Heisdorfschichten keinesfalls zu.

Meßpunkt	Probe	Fe [%]	P [ppm]	Ni [ppm]	Cu [ppm]	As [ppm]	Total
<i>Gruppe S_77:</i>							
61	Hi_D3_Fe	100,28	nn	440	1380	110	100,47
62	Hi_D3_Fe	100,03	nn	120	1280	490	100,22
63	Hi_D3_Fe	98,92	nn	330	1130	490	99,12
64	Hi_D3_Fe	99,49	nn	560	2110	780	99,84
65	Hi_D3_Fe	99,41	nn	790	1870	680	99,74
<i>Gruppe S_60:</i>							
1	Hi_D2_Fe	100,79	nn	nn	80	nn	100,80
2	Hi_D2_Fe	99,55	50	nn	160	120	99,58
6	Hi_D2_Fe	100,03	60	nn	100	nn	100,05
8	Hi_D2_Fe	99,10	nn	nn	290	nn	99,13
9	Hi_D2_Fe	98,40	60	nn	200	nn	98,43
15	Hi_E2_Fe	99,51	nn	nn	710	nn	99,58
17	Hi_E2_Fe	99,43	nn	450	1770	120	99,66
19	Hi_E2_Fe	98,51	nn	2120	600	3130	99,10
23	Hi_E2_Fe	99,38	nn	nn	440	280	99,45
24	Hi_E2_Fe	98,10	nn	4280	780	610	98,67
29	Hi_E2_Fe	98,59	nn	2510	800	570	98,98
<i>Gruppe S_30:</i>							
3	Hi_D4_Fe	100,57	230	340	170	590	100,70
4	Hi_D4_Fe	101,43	930	230	80	950	101,65
5	Hi_D4_Fe	99,69	70	180	nn	70	99,72
6	Hi_D4_Fe	99,52	nn	130	80	750	99,62
7	Hi_D4_Fe	96,78	9220	2370	290	1900	98,16
8	Hi_D4_Fe	97,89	9610	410	280	740	98,99

Tab. 6 Metalleinschlüsse in Schlacken. Ausgewählte Elektronenstrahl-Mikrosondenanalysen. (ppm = parts per million).

Schlacke unterscheiden sich die Spurenelementgehalte einzelner Eiseneinschlüsse. Dazu muß gesagt werden, daß sich die Elemente Ni, Cu und As überwiegend im sich bildenden metallischen Eisen lösen und nicht in der Schlackenschmelze verbleiben⁵¹. Mit anderen Worten: ist in einer Schmelze Ni, Cu, oder As vorhanden und wird metallisches Eisen gebildet, so „zieht“ dieses fast den gesamten Anteil der sogenannten „siderophilen“ Elemente an sich heran. Aus dieser Annahme heraus kann nun geschlossen werden, daß auch Schlacken aus einer Gruppe (z. B. S_77) zuerst einmal nicht in einem direkten genetischen Zusammenhang stehen. Die Proben stammen zumindest aus getrennten einzelnen Arbeitsschritten. Das jeweilige Ausgangsmaterial muß sich geändert haben. Auffallend ist dies besonders bei Probe Hi_D3, deren Eiseneinschlüsse deutlich erhöhte Gehalte von Kupfer zeigen, aber auch signifikant mit Nickel und Arsen angereichert sind. Ähnliches ergibt sich für die Probe Hi_E2, nur ist der Spurenbestand verschiedener Eiseneinschlüsse heterogen verteilt: teils mit extremen Ni-Gehalten, teils sehr viel As. Was die Elemente Ni, Cu und As betrifft, so zeigt die Probe Hi_D8 (Tab. 7) ein doch homogeneres Bild, wenn auch mit leichten Schwankungen.

⁵¹ Eine ausführliche Darstellung der Verteilung siderophiler Elemente zwischen Metall und Schlacke mit Literaturhinweisen findet sich in Kronz 1997.

Meßpunkt	Einschluß	Fe [%]	P [%]	Ni [ppm]	Cu [ppm]	As [ppm]	Total
7	E. in Schmelze	94,83	0,517	330	100	690	95,46
8	E. in Schmelze	94,31	0,456	390	120	990	94,92
9	E. in Schmelze	93,43	0,424	180	160	130	93,90
10	E. in Schmelze	94,20	0,346	160	180	160	94,60
11	E. in Schmelze	94,93	0,514	170	130	110	95,48
12	Eisenschwamm	98,58	0,023	270	70	nn	98,64
13	Eisenschwamm	98,62	0,007	210	60	140	98,67
14	kugeliger Einschluß	98,68	0,446	160	110	260	99,18
15	kugeliger Einschluß	98,23	0,439	200	150	250	98,73
16	kugeliger Einschluß	97,55	0,440	160	140	310	98,05
17	kugeliger Einschluß	98,17	0,436	210	130	250	98,67
18	kugeliger Einschluß	98,10	0,444	200	150	260	98,61
19	kugeliger Einschluß	98,04	0,453	170	130	250	98,55
20	kugeliger Einschluß	97,41	0,446	160	340	290	97,93
21	blättriges E.	96,94	0,217	140	150	420	97,23
22	blättriges E.	96,70	0,223	140	120	440	96,99
23	blättriges E.	97,17	0,248	170	180	370	97,49
24	blättriges E.	97,28	0,255	100	80	420	97,60
25	blättriges E.	97,44	0,312	120	90	480	97,82
27	Eisenschwamm	97,77	0,777	190	110	510	98,63
28	Eisenschwamm	97,11	0,978	180	90	540	98,17
31	Eisenschwamm	97,13	1,190	200	nn	480	98,39
32	Eisenschwamm	97,28	1,190	190	90	530	98,55
35	Eisenschwamm	97,01	1,240	170	110	530	98,33
37	Eisenschwamm	98,02	1,180	160	100	510	99,28
38	Eisenschwamm	97,76	1,110	160	nn	580	98,95
40	Eisenschwamm	97,48	0,956	190	nn	500	98,51
41	Eisenschwamm	97,59	0,805	210	70	530	98,48
43	Eisenschwamm	97,99	0,652	150	130	430	98,71
50	E. mit Fe ₃ P	98,08	1,050	180	70	490	99,20
52	E. mit Fe ₃ P	98,06	1,140	160	70	460	99,27
53	E. mit Fe ₃ P	97,99	1,150	170	80	530	99,22
55	E. mit Fe ₃ P	98,32	1,130	180	90	480	99,53
58	E. mit Fe ₃ P	98,57	1,070	160	80	590	99,72
59	E. mit Fe ₃ P	98,86	1,070	200	90	520	100,01
Mittelwert aller Meßpunkte			0,880	180	100	430	
44	Fe ₃ P	83,69	14,530	160	370	140	98,29
47	Fe ₃ P	84,41	14,060	190	430	90	98,54
48	Fe ₃ P	83,45	14,440	190	290	190	97,96
49	Fe ₃ P	83,12	14,430	180	370	250	97,63

Tab. 7 Ausgewählte Elektronenstrahl-Mikrosondenanalysen von metallischem Eisen der Probe Hi_D8.

Phosphor weicht von dem Verhalten der oben genannten Elemente deutlich ab. Die Verteilung des Phosphors zwischen der silikatischen Schmelze und dem Eisenmetall hängt stark von den Parametern Temperatur und Sauerstoffpartialdruck und der

chemischen Zusammensetzung der Schmelze ab⁵². Bezüglich Ihres Phosphorgehaltes zeigen die untersuchten Eiseneinschlüsse nun erhebliche Unterschiede. Während die Einschlüsse der Schlacken aus den Gruppen S_77 und S_60 keinen nachweisbaren Phosphor enthalten oder nur punktuelle Anreicherungen bis etwa 200 ppm, so enthalten die Eiseneinschlüsse der Probe Hi_D4 lokal hohe Gehalte bis fast 10000 ppm. Ein extremes Bild ergibt Probe Hi_D8 (das „rostige“ Agglomerat). Hier liegen die P-Gehalte im Eisen etwa zwischen 0,2 und 1,2 %⁵³. Dies führt schon zur Bildung einer eigenständigen Phase: dem Fe₃P, welches mit einem Phosphorgehalt von 14,4 % ebenfalls in Einschlüssen nachgewiesen werden kann. Ein derart phosphorreiches Eisen hat zwangsläufig andere Eigenschaften als das nahezu phosphorfremde Metall aus den S_77- und S_60- Schlacken.

Diskussion

Massenbilanzierung

Nachdem nun der chemische und mineralogische Stoffbestand des Untersuchungsmaterials dargestellt worden ist, stellt sich die Frage, ob sich der Chemismus aller beteiligten Stoffgruppen in ein sinnvolles Bild fügen läßt, mit anderen Worten:

- Ist der vermutete Brauneisenstein wirklich die Rohstoffbasis für den Eisenprozeß?
- Wieviel Eisen kann aus den Erzen gewonnen werden?
- Gibt es Besonderheiten, die auch die verschiedenen Schlackentypen erklärt?

Dazu ist von folgenden Überlegungen auszugehen:

- Das Erz reagiert in einem Ofen mit den Reduktionsgasen unter Bildung von metallischem Eisen (als Feststoff) und einer Schmelze.
- Das Erz und die sich bildende Schmelze selbst bleiben im Ofen nicht isoliert, sondern können ihrerseits mit der Ofenwandung reagieren.
- Der aus der Verbrennung der Holzkohle verbleibende Aschenanteil löst sich in der Schmelze und bildet letztlich die Schlacke.
- Völlig unbekannt ist es, ob und in welchem Ausmaß bewußt Zuschläge zum Schmelzprozeß zugefügt wurden. Jedoch kann davon ausgegangen werden, daß dies im wesentlichen auch nur Stoffe waren, die in der Umgebung der Schmelzplätze zugänglich waren.

Vereinfacht kann der metallurgische Prozeß mit der Gleichung:



beschrieben werden.

Ein solches Gleichungssystem ist im Normalfall nur für vier Komponenten, einschließlich des Eisens, lösbar. Um den gesamten chemischen Stoffbestand zu erfassen, bedient man sich eines Annäherungsverfahrens mittels multipler linearer Regression⁵⁴. Dazu wird die gesamte pauschalchemische Zusammensetzung der obigen Stoffgruppen be-

⁵² Dies ist zwar auch bei Ni, Cu und As der Fall, nur liegt das Gleichgewicht bei den zugrundeliegenden physikalischen Randbedingungen für diese Elemente fast ganz auf der Metall-Seite.

⁵³ 0,2 % = 2000 ppm.

⁵⁴ Die Methodik ist in Kronz 1997 und 2000 beschrieben. Eine einfache Programmierung ist mit Tabellenkalkulationsprogrammen möglich. Dies ist ein in den Geowissenschaften standardmäßig eingesetztes Verfahren. Erste Programmierungen erfolgten durch Wright/Doherty 1970.

rücksichtigt. Es wird eine Schlacke berechnet, deren Zusammensetzung der gefundenen und analysierten Schlacke möglichst ähnelt. Bis auf die Brennstoffasche sind alle in der obigen Gleichung benötigten Stoffgruppen analysiert worden. Aschenanalysen waren lediglich aus der Literatur zugänglich⁵⁵. Der anorganische Anteil in Hölzern besteht im wesentlichen aus den Oxiden der Elemente Magnesium, Phosphor, Kalium und Calcium, untergeordnet können aber auch deutliche Gehalte von Natrium, Silicium und Mangan auftreten. Der Chemismus von Holzaschen variiert oft extrem, nicht nur zwischen unterschiedlichen Arten, sondern auch Standortgebunden und innerhalb der einzelnen Teile eines Baumes⁵⁶. Hierin liegt eine gewisse Unsicherheit des Verfahrens, weil die im Prozeß verwendete Holzkohle zwar noch im Fundmaterial vorhanden ist, ihre anorganischen Bestandteile aber durch die Bodenlagerung stark verändert und deshalb für eine Analyse nicht mehr geeignet sind.

Da der Aschenanteil an der Gesamtcharge jedoch einen relativ geringen Anteil hat, ist es dennoch möglich die Stoffbilanzen hinreichend genau abzuschätzen. In den zugrundeliegenden Berechnungen wurden jeweils alle Erze getestet. Von den drei Schlackengruppen wurden Mittelwerte berechnet und diese ebenfalls einzeln getestet. Als Aschen sind immer zwei Analysen vorgegeben, eine von Pappelholz (*Populus spec.*)⁵⁷ und ein gemittelter Wert verschiedener Eichenholzanalysen (*Quercus spec.*). Als Ofenwand wurden die SiO₂-reichsten Analysen der Proben Hi_C1 und Hi_C2 jeweils gemittelt und ebenfalls getrennt getestet.

Da es sich bei den Proben Hi_C1 und Hi_C2 um aufgeschmolzene Bereiche einer Ofenwand handelt, kann hier bereits eine Mischung aus Asche und Lehmauskleidung vorliegen.

Tabelle 8a gibt ein Beispiel: Die Erzprobe Hi_Erz3.2 reagiert dabei mit der Holzkohlenasche und Ofenwand unter Bildung von Eisen und Schlacke. Die Gesamtcharge, die hier auf 100% normiert ist, besteht aus 96,7 % Erz⁵⁸, 2,5 % Ofenwand und 0,8 % Asche, wobei das Programm nur die Eichenasche akzeptierte. Das „Ausbringen“ ist entsprechend hoch: Es entstehen 59,7 % „Eisen“⁵⁹ und 40,3 % Schlacke.

Wie *Tabelle 8b* zeigt, ist der Schlackentyp S_60 in seiner chemischen Zusammensetzung aus dem gleichen Erz abzuleiten.

Es fällt auf, daß trotz deutlich niedrigerem FeO-Gehalt von 59 % in diesem Schlackentyp gegenüber dem höheren im Typ S_77 das Ausbringen an Eisen nicht in gleichem Maße höher ausfällt. 89 % Erz⁶⁰ ergeben mit 9,7 % Ofenwand und 1,3 % Aschenanteil 62,3 % „Eisen“⁶¹ und 37,7 % Schlacke bei gleichem Ausgangserz. Dies liegt darin begründet, daß das System mehr Ofenwand abschmilzt, um die „erwünschte“ (und gefundene) Schlackenchemie zu erreichen.

⁵⁵ Daten aus Wedepohl 1998 und Matthes 1990.

⁵⁶ Wedepohl 1998.

⁵⁷ Hollstein in Haffner 1971 identifizierte Holzkohle mehrerer Stücke aus dem Ofen als Pappel. Nach Matthes enthält Pappelholz deutlich höhere Kaliumgehalte als beispielsweise Buchen- oder Eichenholz.

⁵⁸ Zu beachten ist hier, daß es sich schon um die wasserfreie vorreduzierte Stufe handelt. 96,7 kg „Erz“ entsprechen etwa 124 kg „originalem“ Brauneisenstein.

⁵⁹ Hier noch als FeO berechnet: 59,7 kg FeO entsprechen 46,4 kg metallischem Eisen

⁶⁰ Eisengehalt als FeO, wasserfrei, dies entspricht 114 % Brauneisenstein.

⁶¹ Als FeO, dies entspricht 48,4 % als Eisenmetall.

Oxid Probe	Erz Hi_Erz 3,2	Ofenwand Hi_C2	Asche_1 Populus	Asche_2 Quercus	Metall	Schlacke Hi_S77	Schlacke berechnet	Differenz absolut
SiO ₂	3,97	68,86	3,55	6,82		13,86	13,85	0,02
TiO ₂	0,02	1,20		0,11		0,11	0,13	-0,02
Al ₂ O ₃	0,56	12,73	0,20	2,76		2,17	2,19	-0,01
FeO	93,85	6,53	1,22	1,39	100,00	77,13	77,13	0,00
MnO	0,16	0,20	0,20	2,03		0,57	0,44	0,14
MgO	0,59	1,03	10,36	6,47		1,34	1,61	-0,26
CaO	0,27	2,67	16,75	54,27		1,97	1,90	0,07
BaO	0,00	0,05				0,03	0,01	0,02
Na ₂ O	0,00	0,46	2,34	3,50		0,01	0,10	-0,09
K ₂ O	0,00	3,82	55,03	13,90		0,27	0,51	-0,25
P ₂ O ₅	0,54	0,89	10,36	8,73	0,00	1,63	1,52	0,11
Σ	99,98	98,43	0,00	100,00	100,00	99,10	99,38	
Anteile:	96,69	2,50	0,00	0,81	-59,67	40,33		
[%]	124,33	als Braueisenstein			-46,38	als Fe-Metall		

Tab. 8a Massenbilanzierung der Stoffflüsse. Erzeugung einer Schlacke des S₇₇ Typs aus Erz Hi_Erz3.2.

Oxid Probe	Erz Hi_Erz3,2	Ofenwand Hi_C2	Asche_1 Populus	Asche_2 Quercus	Metall	Schlacke Hi_S60	Schlacke berechnet	Differenz absolut
SiO ₂	3,97	68,86	3,55	6,82		27,79	27,69	0,10
TiO ₂	0,02	1,20		0,11		0,28	0,37	-0,09
Al ₂ O ₃	0,56	12,73	0,20	2,76		4,24	4,77	-0,53
FeO	93,85	6,53	1,22	1,39	100,00	58,79	58,79	0,00
MnO	0,16	0,20	0,20	2,03		0,48	0,51	-0,03
MgO	0,59	1,03	10,36	6,47		2,05	1,92	0,13
CaO	0,27	2,67	16,75	54,27		3,35	3,29	0,06
BaO	0,00	0,05				0,05	0,02	0,03
Na ₂ O	0,00	0,46	2,34	3,50		0,06	0,24	-0,19
K ₂ O	0,00	3,82	55,03	13,90		1,49	1,49	0,00
P ₂ O ₅	0,54	0,89	10,36	8,73	0,00	1,50	1,84	-0,34
Σ	99,98	98,43	100,00	100,00	100,00	100,06	100,93	
Anteile:	88,97	9,70	0,00	1,33	-62,28	37,72		
[%]	114,40	als Braueisenstein			-48,41	als Fe-Metall		

Tab. 8b Massenbilanzierung der Stoffflüsse. Erzeugung einer Schlacke des S₆₀ Typs aus Erz Hi_Erz3.2.

Der Grund für dieses zuerst einmal seltsam anmutende Verhalten des Schmelzprozesses ist recht einfach zu erklären: Beide Schlackengruppen, S₇₇ und S₆₀, stellen jede für sich eine in ihrer Zusammensetzung „niedrigschmelzende“ ideale Mischung

⁶² Es ist erstaunlich, wie bestimmte Schlackenchemismen im Verlauf von Jahrhunderten immer wieder auftauchen. Sie zeugen von einer relativ präzisen Prozeßsteuerung. Insoweit erübrigt es sich auch, an dieser Stelle die Deutung von Emmermann/Rée 1971 zu kommentieren: „Das Wort ‚Schlacke‘... dürfte jedoch im vorliegenden Fall auf Grund des hohen angereicherten Eisengehaltes [...] nicht zweckmäßig erscheinen. [...]“. Dazu auch Haffner 1971 Anm. 9.

dar⁶². Dies geht vor allem schon aus der Lage der Analysen im Schmelzsystem SiO_2 - $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3$ (Abb. 5) hervor. Die darstellenden Punkte können den Temperaturminima bei 1148°C und 1083°C zugeordnet werden⁶³.

Es mag Zufall sein, daß gerade die Erze aus dem Fundpunkt „Bolsdorfer Tälchen“ (Hi-Erz3.1 bis Hi_Erz3.3), welche dem Hügelgräberfeld am nächsten liegen, auch die besten Berechnungsergebnisse für Schlackentyp S_60 und S_77 zeigen. Die berechneten Schlacken entsprechen hier den analysierten Schlacken so gut, daß die Unterschiede für die meisten Elemente innerhalb der statistischen Streuung der analysierten Einzelproben liegen⁶⁴. Somit ist es sehr wahrscheinlich, daß Brauneisensteine des gefundenen Typs als Rohstoffbasis für den Verhüttungsprozeß genutzt wurden. Die chemische Zusammensetzung der Schlackenproben der Gruppen S_77 und S_60 kann damit problemlos erklärt werden.

Die Tabellen 9a und 9b zeigen eine Übersicht der Berechnung der Schlackentypen S_60 und S_77 aus den Erzen, die sich als am geeignetsten herausgestellt haben. Normiert man die Mittelwerte auf den eingesetzten Brauneisenstein, so ergeben sich jeweils im Durchschnitt:

100 kg Brauneisenstein reagieren mit 2,0 kg Ofenwand und 0,8 kg Asche aus der Holzkohle zu 35,7 kg metallischem Eisen und 34,8 kg Schlacke des Typs S_77⁶⁵.

Entsprechend reagieren 100 kg eingesetzter Brauneisenstein mit 9,9 kg Ofenwand und 1,5 kg Asche und bilden 41,4 kg Eisen und 34,6 kg Schlacke des Typs S_60.

Erztyp:	Anteil Erz	Ofenwand Hi_C2	Asche_1 Populus	Asche_2 Quercus	Metall als FeO	Eisen metallisch	Schlacke Hi_S77	Anteil Erz als FeOOH
Hi_Erz1.4	98,41	0,00	0,00	1,59	-49,88	-38,77	50,12	98,41
Hi_Erz2.1	96,02	3,40	0,00	0,58	-62,72	-48,75	37,28	96,02
Hi_Erz3.1	95,52	3,61	0,00	0,87	-61,16	-47,54	38,84	95,52
Hi_Erz3.2	96,69	2,50	0,00	0,81	-59,67	-46,38	40,33	96,69
Hi_Erz3.3	95,96	2,93	0,00	1,12	-51,09	-39,71	48,91	95,96
Mittelwert:	96,52	2,49	0,00	0,99	-56,91	-44,23	43,09	96,52
Normiert	77,80	2,00	0,00	0,80	-45,90	-35,70	34,80	77,80

Tab. 9a Geeignete Erze, um eine Schlacke des Typs S_77 zu erzeugen: Massenanteil und Metallausbringen.

⁶³ Daß die Punkte im genannten System nicht die Temperaturminima treffen, liegt an der schon erwähnten Verzerrung der Projektion. Das Schmelzsystem besteht ja aus viel mehr Komponenten, als nur SiO_2 , FeO und Al_2O_3 . Das mineralogische Gefüge weist aber in den Schlacken auf einen „niedrigschmelzenden“ Chemismus genau der Phasenassoziationen hin, die sich um die Temperaturminima gruppieren. Näheres zu dieser Problematik in Kronz 1997.

⁶⁴ Natrium bildet hier eine deutliche Ausnahme: Die berechneten Schlacken zeigen bis um den Faktor 10 höhere Na_2O -Werte als die gefundenen. Wahrscheinlich bedingt der Hochtemperaturprozeß einen erheblichen Natriumverlust durch Abdampfen. Natrium wurde deshalb in der Berechnung weniger stark gewichtet als die anderen Elemente.

⁶⁵ Die Differenz von 32,3 kg sind das frei werdende Wasser aus dem Erz und der durch die Reduktion des Erzes zum Metall entzogene Sauerstoff, der nach Reaktion zu CO bzw. CO_2 das System als Gas verläßt.

Erztyp:	Anteil Erz	Ofenwand Hi_C2	Asche_1 Populus	Asche_2 Quercus	Metall als FeO	Eisen metallisch	Schlacke Hi_S60	Anteil Erz als FeOOH
Hi_Erz1.4	87,93	9,75	0,19	2,12	-52,43	-40,75	47,57	87,93
Hi_Erz2.1	91,79	7,38	0,11	0,72	-71,43	-55,53	28,57	91,79
Hi_Erz3.1	90,61	8,26	0,00	1,13	-69,01	-53,64	30,99	90,61
Hi_Erz3.2	88,97	9,70	0,00	1,33	-62,28	-48,41	37,72	88,97
Hi_Erz3.3	83,49	14,48	0,00	2,03	-47,96	-37,28	52,04	83,49
Mittelwert:	88,56	9,91	0,06	1,47	-60,62	-47,12	39,38	88,56
Normiert	77,80	8,70	0,10	1,30	-53,30	-41,40	34,60	77,80

Tab. 9b Geeignete Erze, um eine Schlacke des Typs S₆₀ zu erzeugen: Massenanteil und Metallausbringen.

Alle Berechnungen ergeben hohe bis sehr hohe Ausbringraten des Metalls, was im Widerspruch zur gängigen Lehrmeinung steht⁶⁶. Auffallend ist auch das kaum höhere Metallausbringen bei der Erzeugung von Typ S₆₀ Schlacken (im Mittel 47 %) gegenüber 44 % Metall in den Typ S₇₇ Schlacken, bezogen auf die vorreduzierte Gesamtcharge. Die Gründe hierfür sind oben bereits angesprochen worden. Werden in die obigen Berechnungen Erze mit deutlich niedrigeren FeO-Gehalten eingesetzt, so verringert sich das Eisenausbringen drastisch. Aus der Erzprobe Hi_Erz1.1 mit 76,8 % FeO ist es nicht mehr möglich eine Schlacke des Typs S₇₇ zu erzeugen. Die Metallausbeute sinkt bei Erzeugung einer S₆₀ Schlacke aus dem gleichen Erz auf 31 % Eisen zu 61 % Schlacke. Dies ist aber immerhin noch eine realistische Ausbringrate.

Die Darstellung der Berechnung der Schlacken aus den Roteisenerzen (Rip_Erz_1 bis _4), so wie sie als Ausgangsmaterial für den Prozeß von Emmermann/Rée gefordert wurden, erübrigt sich an dieser Stelle. Nicht nur, daß dieser Erztyp Eisen verbrauchen müßte, statt es zu erzeugen. Auch die gefundenen Schlacken lassen sich in keiner Weise aus der chemischen Zusammensetzung dieser Erze berechnen⁶⁷.

Ein Hinweis, daß diese Roteisenerze keine Verwendung fanden, ist zudem der Literatur zu entnehmen. Einecke schreibt dazu: „Sie [die oolithischen Roteisensteine] lieferten nur ein brüchiges Roheisen. Dieser Mißerfolg ist wohl auf einen Gehalt an Schwefel zurückzuführen [...]“⁶⁸. Selbst wenn also durchaus reichere Erzpartien der Roteisensteine auftreten würden, so wäre der Schwefelgehalt ein enormes Hindernis gewesen, brauchbares Eisen herzustellen⁶⁹.

⁶⁶ Schürmann 1958 (mit Diagramm zum „Eisen-Ausbringen“). - Osann 1959 (mit Diagramm zum Ausbringen); Sperl 1980. - Yalçin/Hauptmann 1995. - Beck (1893-1895) gibt allerdings für hocheisenhaltige Erze Ausbringraten von 55 bis 66 % an (S. 146). Ebenso muß darauf verwiesen werden, daß die hohen Ausbringraten durchaus gegen die Argumentation einer „Protoschlacke“ (z. B. in Osann 1971) sprechen, also einer sehr eisenreichen Schmelze, aus der dann erst das Metall reduzierend unter Bildung einer eisenärmeren Schmelze gewonnen wird. Eine erweiterte Berechnung zum Eisenausbringen findet sich in Kronz 2000, bzw. Kronz/Keesmann (im Druck).

⁶⁷ Siehe Anm. 46.

⁶⁸ Einecke/Köhler 1910, 249.

⁶⁹ Schwefel bildet im Eisen FeS (Eisensulfid). Durch die Erniedrigung der Schmelztemperaturen des Gesamtsystems bilden sich bei relativ niedrigen Temperaturen Korngrenzschmelzen während des Schmiedens. Das Eisen „bröckelt“ regelrecht ab. Der Schmied spricht von „Rotbrüchigkeit“.

Erz	Anteil Erz	Ofenwand Hi_C2	Asche_1 Populus	Asche_2 Quercus	Metall Fe_S_30	Eisen metallisch	Schlacke Hi_S30
Hi_Erz1.4	83,56	13,21	0,74	2,49	-67,04	-52,11	32,96
Hi_Erz2.1	64,40	31,45	0,57	3,58	-48,36	-37,59	51,64
Hi_Erz3.1	66,03	29,87	0,49	3,61	-50,49	-39,25	49,51
Hi_Erz3.2	78,98	18,21	0,48	2,33	-65,49	-50,91	34,51
Hi_Erz3.3	64,68	30,89	0,56	3,88	-46,00	-35,75	54,00
Mittelwert:	71,53	24,72	0,57	3,18	-55,48	-43,12	44,52

Tab. 9c Erze als Ausgangsmaterial, um den Schlackentyp S_30 zu erzeugen?

Ausgangs- material:	Anteil	Ofenwand Hi_C2	Asche_1 Populus	Asche_2 Quercus	Metall Fe_S_30	Eisen metallisch	Schlacke Hi_S30
Hi_S77	58,07	37,17	1,09	3,67	-25,28	-19,65	74,72
Hi_S60	70,37	25,82	0,90	2,91	-18,72	-14,55	81,28

Tab. 9d Schlacken des Typs S_60 und S_77 als Ausgangsmaterial, um den Schlackentyp S_30 zu erzeugen.

	Anteil Hi_C1	Ofenwand Hi_C2	Asche_1 Populus	Asche_2 Quercus	Metall Fe_S_30	Eisen metallisch	Schlacke Hi_S30
	19,80	69,50	0,00	10,69	33,21	25,82	133,21

Tab. 9e Erzeugung des Schlackentyps S_30 aus Ofenwand, Asche und Eisen.

Die Schlacken der Gruppe S_30 lassen sich zwar auch aus den oben aufgeführten Ausgangskomponenten berechnen (Tab. 9c), jedoch nicht mit entsprechender Genauigkeit. Die Abweichungen sind für einzelne Elemente derart groß, daß hier nach einem fehlenden Zuschlagstoff gefragt werden muß.

Deshalb wurde die Vermutung getestet, daß zur Bildung dieser Schmelzen überhaupt kein Erz beigetragen hat, sondern vielleicht nur eisenreicheres Schlackenmaterial das mit entsprechend viel Asche und Ofenwand reagiert hat. So führt die Reaktion der Schlacken S_60 (70 %) mit Ofenwand Hi_C2 (26 %) und einem Gesamtanteil von etwa 4 % Asche zur Bildung von wenig Eisen (19 %) und viel Schlacke (81 %) des Typs S_30 (Tab. 9d). Dies ist bereits ein erster Hinweis, daß es sich bei den Schlacken des Typs S_30 um keine eigentlichen Verhüttungsschlacken handelt. Die chemische Zusammensetzung der metallischen Eiseneinschlüsse dieser Schlacke stützt diese These. Es ist an dieser Stelle zu betonen, daß gerade die gefundenen Glasuren und die Proben des Schlackentyps S_30 durch deutlich höhere Alkaligehalte und Calcium gekennzeichnet sind.

Dies drückt sich besonders in den zur Bildung des Typs S_30 notwendigen hohen Aschenanteilen aus (Abb. 6). Das Verfahren schien also in einigen Prozeßschritten ungewöhnlich viel Asche zu benötigen⁷⁰. Gerade die Aschenbestandteile wirken aber wiederum schmelzpunkterniedrigend auf das Gesamtsystem.

⁷⁰ Haffner 1971 bemerkt dazu „reichlich Holzasche“ in der Brandschicht aus dem Ofen.

Es ist ebenfalls möglich, die S₃₀-Typ Schlacke allein aus Ofenwandbestandteilen mit Asche und Eisen „herzustellen“. Der Prozeß verbraucht dann aber Eisen anstatt es zu erzeugen, was in einem Schmiedeprozeß ja der Fall ist (Tab. 9e). Letztere Berechnung ist aber aufgrund der unsicheren Aschenzusammensetzung bei den hohen Aschenanteilen ungenau.

Eisenerzvorkommen und die These von Driehaus⁷¹

Driehaus führt das Aufkommen einer reichen frühlatènezeitlichen „Fürstengrabkultur“ auf die gezielte Nutzung einer speziellen Rohstoffbasis, insbesondere der Eisenerze, im Mittelgebirgsraum von Hunsrück, Eifel und der Pfalz zurück. Dabei wird versucht, das Dichtezentrum der „Fürstengräber“ und deren ungleiche Verteilung mit der Lagerstättensituation zu korrelieren. Es soll an dieser Stelle nicht versucht werden, aus den Ergebnissen unserer doch punktuellen Untersuchung allgemeingültige Schlüsse zu ziehen, sondern vielmehr einige Argumentationen der Driehaus'schen Überlegungen zu modifizieren. So wird die Verteilung der Gräber mit dem Vorkommen von Roteisensteinen und Sphärosideritlagern erklärt, während der allgegenwärtig vorkommende Brauneisenstein keine Korrelationen zeige und damit als Rohstoff ausscheiden würde. Driehaus beruft sich dabei im wesentlichen auf historische Bergbauakten und Angaben der Oberbergämter und zieht Literaturstellen über Vorkommen und Mutungen von Eisenerzen aus dem 19. Jahrhundert hinzu. Hierin liegt der wesentliche Fehler in der Argumentation. Das Verfahren der Eisenherstellung hat sich von der Rennfeuertechnologie zur neuzeitlichen Hochofentechnik grundlegend gewandelt. Erstes ist aber, wie hier ausgeführt, aufgrund ihrer eisenreichen Schlacke auf extrem eisenreiche Erze angewiesen, während letzteres andere Anforderungen an die Erzqualität stellt, die weniger im Eisengehalt liegen müssen. Die Behauptung, daß aber gerade die Roteisen- und Sphärosideritlagerstätten die reichsten Erze liefern, ist nicht haltbar. Driehaus projiziert hier lokale Eigenheiten einiger Lagerstätten auf das ganze Rheinland⁷². Zudem wird der SiO₂-Gehalt der „sauren“ Brauneisensteine als negative Eigenschaft dargestellt, was zwar für den Hochofenprozeß zutrifft⁷³, aber gerade das Rennverfahren mit seinen fayalitischen Schlacken überhaupt erst ermöglicht.

Fazit: Driehaus kennt weder die Eisentechnologie und deren Erfordernisse an die jeweilige Erzqualität, noch gab es seinerzeit in der betrachteten Region eine brauchbare Untersuchung, die eindeutig die Verwendung eines bestimmten Erztyps in den nachgewiesenen Schlackenfunden belegte. Es muß noch einmal betont werden, daß die These der Verknüpfung von Rohstoff und latènezeitlichen „Fürstengräbern“ damit nicht in Frage gestellt wird. Vielmehr sollte sie in Zukunft folgendermaßen formuliert werden: Gibt es Bereiche mit Erzvorkommen, deren spezielle lokale Ausprägung sich in besonderer Weise für die Erfordernisse eines bestimmten, im gefragten Zeitraum angewandten metallurgischen Prozesses eignen? Dies ist zunächst einmal unabhängig von der generellen Erzart, sei es nun Rot- oder Brauneisenstein.

⁷¹ Driehaus 1965.

⁷² Driehaus 1965, 44: „Rot- und Spateisensteine dagegen haben nicht nur einen wesentlich geringeren Gehalt an SiO₂, sondern oft höheren Fe-Anteil“.

⁷³ Das Hochofenverfahren erfordert „basische“ Schlacken mit hohem CaO-Gehalten. Ist ein Erz „sauer“, enthält es zuviel SiO₂. Das notwendige CaO muß dann in Form von Kalk zugegeben werden.

Gerade das Beispiel Hillesheim zeigt doch, daß eben nicht der dort vorkommende Roteisenstein zur Verwendung kam, sondern Brauneisenstein, der sich sowohl was den Eisengehalt betrifft, als auch bezüglich der leichten Gewinnbarkeit und kleinstückigen Ausprägung als idealer Ausgangsstoff für das Rennfeuerverfahren eignet⁷⁴. Anderenorts mag vielleicht ein Roteisenstein gerade diese Erfordernisse besser erfüllen, wie das Fundstück aus Sulzbach (*Tab. 5*) zeigt. Daß sich Brauneisenerze generell für das Rennfeuerverfahren eignen, zeigen auch die bewußt ausgewählten Erzproben aus Ahrweiler (römische Eisenverhüttung) und die beiden Erzproben aus dem Hunsrück, die alle das Gütekriterium hinsichtlich ihres Eisengehaltes erfüllen. Das Mittel einer solchen Überprüfung kann aber in Zukunft nur in der Rekonstruktion der metallurgischen Verfahren liegen und ist sicher nicht in einer generalisierten Betrachtung der Lagerstättensituation zu suchen. Die Nutzung einer zwar breiten Rohstoffbasis, jedoch unter gezielter Bevorzugung gerade der reichhaltigsten Lagerstätten, mag ein Kennzeichen der Eisentechnologie von der Eisenzeit bis in das Mittelalter sein und hatte ihre Notwendigkeit im speziellen Verfahren der Eisenherstellung.

Warum drei Schlackentypen?

Der Vergleich der analysierten Schlacken von Hillesheim zeigt deutliche Parallelen zur Eisenmetallurgie, wie sie für das Mittelalter im Lahn-Dill-Gebiet nachgewiesen wurde, und auch zu den eisenzeitlichen Funden im Siegerland⁷⁵. Es ließen sich noch viele weitere Beispiele aufzählen. Für alle kennzeichnend ist der hohe bis sehr hohe Eisengehalt in den Schlacken, der mit den modernen heutigen (unter 1 Gew.-% FeO) oder frühen Hochofenschlacken (oft unter 15 Gew.-% FeO) nichts mehr gemeinsam hat. Worin liegt also der Grund, eine derart hohe Menge Eisen oxidisch in der Schlacke zu belassen und nicht zum Metall zu reduzieren, also „auszubringen“?

Zuerst einmal ist die Temperatur entscheidend. Die meisten analysierten Schlacken sind in ihrer jeweiligen Zusammensetzung „niedrigschmelzend“ zusammengesetzt, sie besetzen also nur die „Minima“ bezüglich der Temperaturen in den jeweiligen Schmelzsystemen: Ein solches Minimum liegt gerade bei etwa 60 % FeO (+MnO)⁷⁶. Wie hoch diese Temperaturen tatsächlich waren, läßt sich nur schätzen. Vermutlich lagen sie nicht wesentlich über 1100°C⁷⁷.

Zweitens ist die Viskosität (Fließfähigkeit) der Schmelzen eine wichtige Größe, um mit dem Material praktikabel zu arbeiten. Gerade die Typ S_60-Schlacken zeigen aufgrund ihrer sehr dünnen langen Fließwülste, daß diese Schmelzen relativ niedrigviskos, also dünnflüssig gewesen sein müssen.

⁷⁴ Dazu schreibt Driehaus: „Im einzigen Roteisensteinlager liegt das Grab von Hillesheim.“ - was so nicht zutrifft, da die Roteisensteinlager verteilt über eine Fläche vom mindestens 30 x 40 km entlang der Eifelkalkmulden vorkommen.

⁷⁵ Eine zusammenfassende Publikation (Hrsg.: A. Jockenhövel) zum interdisziplinären Projekt Lahn-Dill ist in Vorbereitung.

⁷⁶ Diese These wird durch den immer wieder bei 58-60 Gew.-% FeO + MnO auftauchenden Mittelwert von Schlacken verschiedenster Herkunft gestützt. Dies ist zwar noch kein Beweis, jedoch deutet das Phasengefüge dieser „idealen“ Zusammensetzung ebenfalls auf die relativ niedrigen Schmelztemperaturen hin.

⁷⁷ Für einige Schlacken-Zusammensetzungen werden Temperaturen deutlich unter 1050°C vermutet. Eine detaillierte Begründung findet sich in Kronz 1997. Experimentelle Daten zu diesem Problem sind spärlich, und aufgrund der schwierigen Versuchsbedingungen nicht unbedingt vergleichbar. Mit einem einfachen erneuten Schmelzen einer Schlacke ist es nicht getan!

Als dritter und wichtigster Punkt ist aber die mit der Chemie der Schmelze verbundene Qualität des Werkstoffs zu nennen. Was ist damit gemeint?

Eisen, und zwar solches, wie es in vorindustrieller Zeit hergestellt wurde, läßt sich grob in drei Arten unterteilen⁷⁸.

- Weiches, sehr kohlenstoffarmes (< 0,1 % C) Schmiedeeisen. Seine Eigenschaften sind die gute Feuerverschweißbarkeit, die leichte plastische Verformbarkeit in der Hitze, aber auch geringe Härte und Weichheit bei mechanischer Beanspruchung.
- Härtbarer Stahl im engeren Sinne enthält ca. 0,7 bis maximal 2 % Kohlenstoff und besitzt je nach Zusammensetzung und Vorbehandlung entsprechende Härte oder Zähigkeit.
- Roh- oder Gußeisen, mit hohen Kohlenstoffgehalten, ist spröde und außer zu Gußzwecken als Werkstoff unbrauchbar. Unter den im Rennofen herrschenden Bedingungen ist es bei Gegenwart einer fayalitischen Schlacke nicht möglich, kohlenstoffreiches Gußeisen zu erzeugen⁷⁹.

Der wesentliche Einflußfaktor, wieviel Kohlenstoff das im Verhüttungsprozeß entstehende Eisen bei gegebener Temperatur aufnimmt, liegt im FeO-Gehalt der Schmelze. Vereinfacht kann gesagt werden:

Viel FeO in der Schlackenschmelze erzeugt ein kohlenstoffarmes weiches Schmiedeeisen. Wenig FeO führt zu einem kohlenstoffreicheren Stahl⁸⁰.

Genau darin liegt die Bedeutung der spezifischen Zusammensetzungen der vorliegenden Schlacken. Niedrige Schmelz- und damit auch Arbeitstemperaturen werden kombiniert mit einem Schlackenchemismus, der gezielt unterschiedliche Anteile an Legierungselementen (Kohlenstoff und Phosphor) und damit unterschiedliche Werkstoffeigenschaften mit sich bringt. Ohne hier auf die Details einzugehen, kann für eine Bildungstemperatur von angenommen 1050°C für die Schlackengruppen S_60 und S_77 ein Kohlenstoffgehalt von unter 0,05 % im metallischen Eisen berechnet werden. Dies entspräche weichem Schmiedeeisen⁸¹.

Zahlreiche Arbeiten bestätigen diese rein aus der Schlackenchemie gewonnenen Erkenntnisse durch die metallographische Untersuchung von Eisenartefakten aus der Rennfeuertechnologie, weisen aber auch auf die Möglichkeit der direkten Stahlherzeugung hin⁸². Der wahre Sachverhalt ist aber noch komplizierter, weil Phosphor entscheidend die Werkstoffeigenschaften beeinflusst.

Das hergestellte Eisen und die Rolle des Phosphors

In den metallischen Eiseneinschlüssen der Gruppe S_30 sind hohe Phosphorgehalte festzustellen. Gleiches gilt für das untersuchte Agglomerat der Probe Hi_D8, welches

⁷⁸ Näheres zur Eisen-Kohlenstofflegierung in Horstmann 1985

⁷⁹ Schürmann 1958.

⁸⁰ Schürmann 1958. - Osann 1971.

⁸¹ Eine Berechnungsmethode findet sich in Kronz 1997. Aufgrund der geringen Größe der meisten Eiseneinschlüsse in den Schlacken ist eine metallographische Überprüfung in den vorliegenden Proben schwierig.

⁸² Hier seien nur beispielhaft genannt: Beck 1884. - Schulz 1955. - Schürmann 1958. - Osann 1971. - Straube 1989.

aus glasigen Schlackenpartikeln, Rost, Holzkohle und Eisen besteht. Auch hier enthält das Metall sehr hohe Phosphidgehalte, oft um 1 %, und sogar die Bildung von Fe_3P kann beobachtet werden. Die Herkunft des Phosphors ist schnell geklärt. Die verwendeten Brauneisenerze enthalten genug davon. Ebenfalls enthält die Brennstoffasche oft genügende Mengen Phosphor. Entscheidend ist vielmehr, daß wiederum die Prozeßparameter und der Schlackenchemismus bestimmen, wieviel Phosphor sich nun im Eisen löst und wieviel in der Schlacke verbleibt. Welche Auswirkungen hat ein hoher Phosphorgehalt auf das Metall?

In der modernen Metallurgie wird phosphorreiches Eisen als qualitativ minderwertig beurteilt und mit dem Terminus „kaltbrüchig“ belegt⁸³. Dieser Sachverhalt gilt aber nur dann, wenn das Metall bei hoher Temperatur auch genügend Kohlenstoff aufnehmen konnte. Ein nahezu kohlenstoffreies, bei niedrigerer Temperatur gebildetes ferritisches Eisen hat bei moderat hohen Phosphorgehalten eher positive Eigenschaften. Es läßt sich außerordentlich gut feuerverschweißen und besitzt eine deutlich höhere Zugfestigkeit und Härte als reines ferritisches Eisen⁸⁴. Allerdings kann aus einem solchen Eisen ohne eine erneute chemische Modifikation, nämlich der Entfernung des Phosphors, direkt kein härtpbarer Kohlenstoffstahl hergestellt werden.

Hier scheint aber gerade die Besonderheit der Schlacken des Typs S_30 und der wohl zugehörigen Probe Hi_D8 zu liegen. Der Prozeß wurde derart gesteuert, um genügend Phosphor im Metall anzureichern. Kleine Eisenkörner waren auf diese Weise leicht zu einem Rohbarren verschweißbar⁸⁵.

Dieser Vorgang ist somit definitiv als „Schmiedeprozeß“ zu sehen, wenn auch kein eigentliches Werkstück in einer Esse behandelt wurde. Dies geschah dann erst in einem späteren Verfahrensschritt. Hohe Phosphorgehalte in metallischen Vorprodukten, also Luppen und Schweißisenbarren, scheinen keine Seltenheit für die frühe Eisenmetallurgie zu sein und finden sich geradezu häufig in römerzeitlichen Vor- und Fertigprodukten⁸⁶.

Dagegen besitzt das Metall, das im Zusammenhang mit den Schlacken des Typs S_77 und S_60 gestanden hat, keine bis nur geringe Phosphorgehalte. In *Abb. 10* ist der

⁸³ Grundlagen in Schürmann 1958: Auf die genauen Zusammenhänge kann hier nur kurz eingegangen werden. Phosphor löst sich in der sogenannten α -Modifikation des Eisens, die jedoch nur wenig Kohlenstoff zu lösen vermag. Phosphor wirkt der Stahlbildung also entgegen, erhöht aber in geringen Gehalten die Schweißbarkeit des Metalls. Stärkere Reduktion erhöht bei höheren Temperaturen dennoch die Kohlenstoffaufnahme des Metalls. Bei Abkühlung kommt es in phosphorreicherem Eisen schon bei niedrigeren Kohlenstoffgehalten zur vermehrten Graphitausscheidung. Sie führt zur einer starken Versprödung des Werkstoffes, der sogenannten „Kaltbrüchigkeit“.

⁸⁴ Schulz 1955 führte entsprechende Versuche an einer Anzahl phosphorhaltiger „alter“ Eisenproben durch.

⁸⁵ Pleiner/Princ 1984, 167 bemerken hierzu: „Es gibt Beispiele dafür, daß die Eisengranalien in einem Lehmknollen erhitzt zu sein pflegten. [...] aus den Eisenkörnern entstand eine ovale, zusammengeschmiedete und brauchbare Platte.“

⁸⁶ Beispielsweise in Gilles 1936 („vorgeschichtlich“), Schürmann 1958 („frühgeschichtlich“), Osann 1959 (2. Jahrhundert), Becker/Dick 1971 (römisch), Maurer 1993 (latènezeitlich). Eigene Untersuchungen belegen für einen frühlatènezeitlichen Schmiedebaren von der „Burg“ Rittershausen (Hessen) Phosphorgehalte um 0,3 % stellenweise auf mehrere Prozent ansteigend (Kronz 1997). Generell sind viele ältere Analysen von metallischem Eisen skeptisch zu sehen, da durch das Analyseverfahren bedingt oftmals Schlackeneinschlüsse mit analysiert wurden, welche scheinbar erhöhte Gehalte von Mangan und Silicium im Metall vortäuschen. Gleiches gilt für Phosphor, der nicht als Phosphid im Metall gelöst, sondern auch oft als Phosphateinschlüsse beobachtet werden kann. In-situ Analyseverfahren, wie die in dieser Untersuchung angewendete Mikrosondenanalyse oder Laser-Ablationsverfahren, minimieren diese Fehlerquelle.

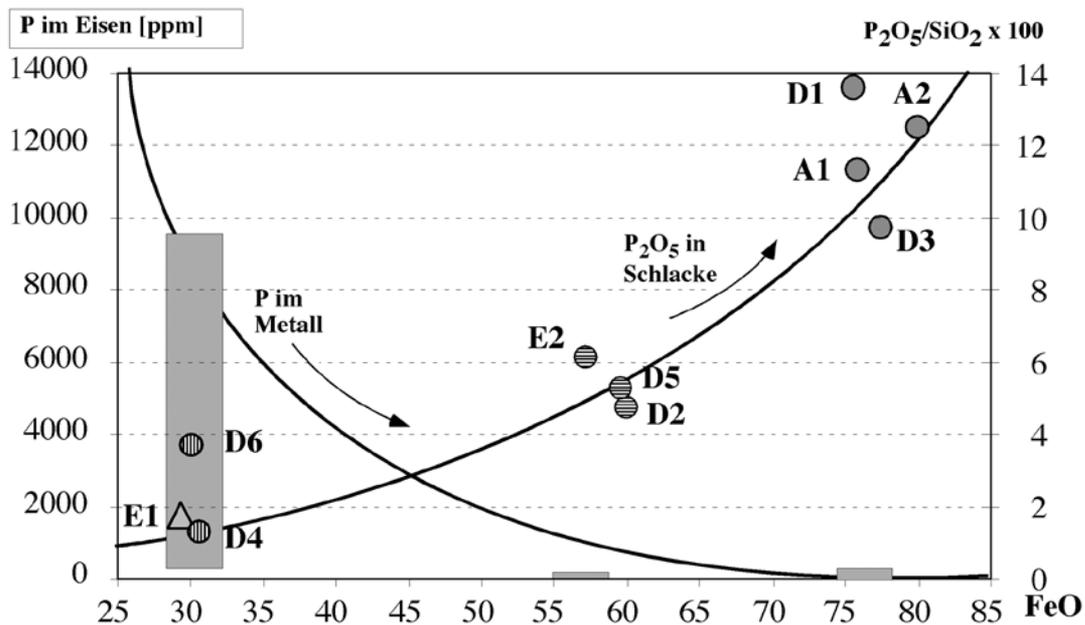


Abb. 10 Variation des relativen Phosphatgehaltes der Schlacken verglichen mit Phosphor im Eisen: Während in den S_30-Typ-Schlacken das Eisen hohe Phosphorgehalte enthält, sinkt er in den S_60- und S_77-Typ-Schlacken fast auf die Nachweisgrenze. In den Schlacken des S_77-Typs entspricht der relative P₂O₅ Gehalt, normiert auf das SiO₂, etwa dem der phosphorreichen Erze, sinkt aber in den S_60 und S_30 Typ Schlacken deutlich ab.

Zusammenhang zwischen relativem Phosphorgehalt in der Schlacke (bezogen auf den SiO₂-Gehalt) und dem Phosphorgehalt im Eisen der jeweiligen Schlackengruppen dargestellt. Die Interpretation führt zu der Schlußfolgerung, daß zwei Sorten Eisen, eine phosphorreiche und eine phosphorarme gezielt nebeneinander bearbeitet wurden. Primär entstand sicher aus den Erzen im eigentlichen Verhüttungsschritt mit der Bildung sehr FeO-reicher Schlacken ein sowohl kohlenstoff- wie auch phosphorarmes Metall.

Das daneben erzeugte phosphorreichere Metall (Hi_D8) stellte dennoch mit Sicherheit kein Abfallprodukt dar. Es wurde vermutlich zu größeren Barren verschweißt. Ob dieses Metall dann wieder in Gegenwart sehr eisenreicher Schlacken modifiziert wurde, ist ein möglicher, wenn auch vielleicht umständlicher Verfahrensschritt⁸⁷. Das Nebeneinander aller Schlackentypen im Fundzusammenhang des „Ofens“ im Grabhügel D läßt dennoch auf solche gezielte Manipulationen schließen.

⁸⁷ Daß die „Entphosphorung“ von Eisen bereits in der älteren Eisenzeit praktiziert wurde, zeigen die Untersuchungen von Keesmann 1985 an hallstattzeitlichen Reduktions-Schmiedeschlacken von Niedererlbach (Niederbayern). Eisenmetall-Einschlüsse enthalten Phosphate, die aus der Rückoxidation des im Metall gelösten Phosphors stammen.

*Verhüttung neben Verarbeitung*⁸⁸?

Sind die hocheisenhaltigen Schlacken der Gruppe S_77 nun Verhüttungs- oder Verarbeitungsschlacken?

Beide Annahmen lassen sich mit absoluter Sicherheit weder beweisen noch widerlegen. Die Gehalte von 75-80 % FeO (Schlackentyp „S_77“) sprechen eigentlich gegen eine Funktion als Verhüttungsschlacken, weil doch auch Schlacken mit 60 % FeO (Typ „S_60“) „herstellbar“ waren. Warum also soviel Eisen verschenken und in der Schlacke belassen?

Umgekehrt ergibt sich jedoch aus der Thermodynamik, wie oben ausgeführt, eine Notwendigkeit mit solchen hoch FeO-haltigen Schlacken einen Prozess zu führen, um das Metall phosphor- und kohlenstoffarm zu erhalten. Die untersuchte Schlackenkalotte Hi_D1 entspricht sowohl in ihrer Größe als auch in ihrer Form einer Verarbeitungsschlacke, zu der es in der Literatur unzählige Parallelen gibt⁸⁹.

Allerdings läßt sich die chemische Zusammensetzung der S_77-Proben mit eindeutiger Sicherheit aus dem Chemismus der Erze herleiten (*Tab. 8*). Dies spricht wiederum für den Verhüttungsprozeß, also der Reduktion des Erzes zu Metall und Schlacke. Hinsichtlich eines geforderten Reduktionsschmiedens ergibt dies auf den ersten Blick keinen Sinn⁹⁰. Bei genauerer Betrachtung zeigt sich jedoch, daß jeglicher Schmiedeprozess zu mehr oder weniger starkem „Abbrand“ von Metall führt. Dies liegt in einer teilweisen Rückoxidation des im Feuer zu bearbeitenden metallischen Werkstücks begründet. Zugabe von Sand (also im wesentlichen Quarz, SiO₂) läßt diese Oxidschicht zu Schlacke reagieren⁹¹. Die so erzeugte Schlacke dient wieder als thermodynamischer Redoxpuffer, um den Kohlenstoff- und Phosphorgehalt im Metall zu steuern, also die Werkstoffeigenschaften zu beeinflussen. Es ist naheliegend, dieses Gleichgewicht, also die Erzeugung einer Schlacke nicht durch Zugabe von Sand, sondern durch ein geeignetes FeO-reiches Flußmittel direkt einzustellen. Dies half den „Abbrand“ von Metall deutlich zu verringern. Wahrscheinlich ist es sogar, daß Schlacken als Zuschlag in einem Metallverarbeitungsprozeß verwendet wurden⁹². Eine solche Verarbeitungsschlacke trägt im Prozeßschritt des „Ausheizens“ einer Luppe dann noch weitgehend die chemische Signatur des Ausgangserzes.

Dennoch scheinen die Proben der S_77 Gruppe mit solchen der S_60 Gruppe in einem engeren genetischen Zusammenhang zu stehen. So zeigt die Probe Hi_D3 trotz ihres hohen FeO-Gehaltes, der sie der Gruppe S_77 zuweist, auch Gefügemerkmale

⁸⁸ An dieser Stelle soll die oft verwirrende Terminologie klar gestellt sein: Mit Verhüttung ist der Vorgang gemeint, der in einer oder mehreren Arbeitsschritten aus einem Erz ein Metall gewinnt. Die dabei anfallenden Schlacken sind somit Verhüttungsschlacken. Verarbeitung bezeichnet hier im eigentlichen Sinne die Modifikation eines schon metallisch vorliegenden Werkstoffes. Dies kann ein Verschweißen sein oder formgebende Prozesse, die auch mit einer chemischen Veränderung des metallischen Werkstoffes einhergehen können. Dieser Prozeß wird in der Eisen-technologie oft von Schlackenbildung begleitet. Es entstehen also Verarbeitungs- oder Reduktionsschmiedeschlacken.

⁸⁹ Beispiele finden sich in Sperl 1980. - Hauptmann/Mai 1989. - Keesmann/Heege 1990. - Keesmann/Hilgart 1992.

⁹⁰ Zum Begriff Reduktionsschmiedens u. a.: Keesmann u. a. 1983. - Keesmann 1985, 1989. - Keesmann/Hilgart 1992.

⁹¹ Mit dem Hauptbestandteil Fayalit Fe₂SiO₄ gemäß der Formel: 2 FeO + SiO₂ = Fe₂SiO₄.

⁹² Auf die Möglichkeit der Verwendung einer solchen „Retourschlacke“ weisen beispielsweise auch Keesmann/Hilgart 1992 für Schlacken aus dem Oppidum von Manching hin.

der Schlacken aus der S_60 Gruppe. Die wenigen Proben aus dem lange zurückliegenden Grabungsbefund können das Problem dieses Zusammenhanges nicht mehr zufriedenstellend beantworten.

Doch zurück zum Metall:

Probe Hi_D8 enthält Eisenkörner mit sehr unterschiedlichem Phosphorgehalt (Tab. 7). Vereinzelt findet sich darin fast phosphorfrees Eisen. Ebenfalls scheint der Kohlenstoffgehalt erheblich zu variieren. Dieser Befund verträgt sich keinesfalls mit der stofflichen Einheitlichkeit der Schlackentypen S_60 und S_77. Hier besteht somit kein genetischer Zusammenhang. Umgekehrt sind die Elementgehalte Cu, Ni und As innerhalb der verschiedenen Eisenkörner der Probe Hi_D8 relativ einheitlich. Diese Elemente repräsentieren aber den Ausgangsstoff, also letztlich wiederum die Signatur des ursprünglichen Ausgangserzes, da sie sich überwiegend im Metall anreichern. Der Gehalt in diesem Eisen ist auch durchaus mit den Gehalten in den untersuchten Erzen vergleichbar, geht man von den durch das Ausbringen erzielten Anreicherungs-faktoren aus.

Gänzlich anders verhält es sich diesbezüglich mit den Metalleinschlüssen der Probe Hi_D3 (Tab. 6). Sie enthalten ungewöhnlich hohe und recht variable Gehalte der Elemente Ni (120-800 ppm), As (100-800 ppm) und besonders Cu (1100-2100 ppm), die aus den gefundenen Erzen durch einfache Anreicherung nicht zu erklären sind. Zwei Lösungen bieten sich zu diesem Problem an: Zuerst einmal ist nicht auszuschließen, daß es auch Erze in der Umgebung gibt, die entsprechend höhere Gehalte dieser Elemente enthalten. Durch die Bildungsbedingungen dieses Erztyps bedingt, kann es durchaus zu Anreicherungen von Ni, Cu oder As im Erz kommen. Wahrscheinlicher, und besonders aufgrund der heterogenen Verteilung dieser Legierungselemente innerhalb der verschiedenen Eiseneinschlüsse begründet, ist es aber, daß das Material nicht aus einem Erzreduktionsschritt stammt⁹³. Es kann vielmehr einem Verarbeitungsschritt zugeordnet werden, der ein heterogen zusammengesetztes Metall modifizierte.

Diese Annahme stützt sich schließlich auch auf die gefundene chemische Homogenität der Schlackengruppen. Eine chemisch homogene Schmelze neben heterogen zusammengesetzten Eiseneinschlüssen⁹⁴ kann eigentlich nur bedeuten, daß das Metall nicht aus einem (homogenen) Ausgangsstoff stammen kann.

Fest steht für uns, daß im „Ofen“ des Hügels D eine Schmiedetätigkeit in der Form eines Verschweiß- oder aber Ausheizprozesses stattgefunden haben muß.

Zur Funktion des Ofens

Der „Ofen“ wird als „... einen runden mit kleinen flachen hochkant gestellten Steinen umhegten Brandplatz von 1,60 m Durchmesser, mit einem 2,50 m langen nach Osten gerichteten Vorraum (Zug)“ beschrieben⁹⁵. Pleiner/Princ rechnen ihn aufgrund dieser Dimensionen zu den etwa zeitgleich vorkommenden Typen des „kuppelförmigen

⁹³ Diese Annahme stützt sich auch auf die zahlreichen Analysen von Eiseneinschlüssen aus nachweislichen Verhüttungsschlacken der mittelalterlichen Rennfeuerttechnologie der Lahn-Dill Region. Hier ergeben die Spurenelementgehalte der Eiseneinschlüsse innerhalb jeder Schlacke eine homogenere Verteilung (Kronz 1997).

⁹⁴ Bezogen auf die „siderophilen“ Elemente Ni, Cu, As, die sich hier ausschließlich im Metall anreichern.

⁹⁵ Steiner 1929, Zeichnung in Haffner 1971.

Ofens“, dessen genaue Funktion aber bis heute rätselhaft bleibt⁹⁶. Bezogen auf die Physik der Verbrennungsvorgänge kann dieser Ofentyp aber nur schwerlich als Verhüttungsofen funktioniert haben. Die Innendurchmesser waren für eine gleichmäßige Windführung deutlich zu groß⁹⁷.

Es soll an dieser Stelle nicht grundsätzlich in Frage gestellt werden, ob der „kuppelförmige“ Ofen überhaupt der Erzverhüttung diene. Pleiner beschreibt eine ganze Bandbreite von Rennherden und kuppelförmigen Öfen dieses Typs, deren genaue Funktion aber durchaus eine erneute Überprüfung mittels moderner metallurgischer Untersuchungen erfordert⁹⁸.

Für den Hillesheim-Ofen ist nach den vorliegenden Befunden jedoch nicht einmal die Kuppel gesichert. Was bleibt ist also lediglich eine Steinsetzung mit Brandschicht und einem Gemenge von drei Schlackentypen, die niemals alle zusammen aus ein und demselben, den ganzen „Ofeninnenraum“ gleichzeitig erfassenden, metallurgischen Prozeß entstammen können. Folgt man zudem den Beschreibungen, so war die Sohle des Ofens „nicht glatt, sondern zeigt unregelmäßige Vertiefungen“. Dies alles spricht für ein doch eher lokales Arbeiten in Teilbereichen innerhalb dieser Steinsetzung, was als ein weiterer Beleg für eine Schmiedetätigkeit, im weitesten Sinne, aufgefaßt werden kann. Bei Verhüttungsvorgängen sollte zudem die Ofensohle eher glatt mit Lehm ausgekleidet gewesen sein. Ein Verhüttungsofen ist deshalb aus der Summe aller Argumente nur schwerlich vorstellbar⁹⁹.

Argumente gegen einen Röstofen

Die technische Notwendigkeit der Erzzröstung wird immer wieder diskutiert und hat im wesentlichen zwei Gründe: die Entfernung unerwünschter Bestandteile (z. B. Schwefel bei sulfidischen Erzen) und das Zermürben größerer Erzbrocken, um für den Prozeß günstige Stückgrößen zu erhalten¹⁰⁰.

Erstes scheidet für den hier zu betrachtenden Prozess aus und letzteres ist aus praktischen Gründen wenig wahrscheinlich, da die aufgefundenen Erzstücke schon weitgehend kleinstückig vorlagen. Selbst wenn im eisenzeitlichen Verhüttungsverfahren das Erz vorgeröstet wurde - wir haben keinerlei Hinweise darauf -, so geschah dies sicher nicht im „Ofen“ des Hügel D, und keinesfalls kann damit die Existenz von Schlacken erklärt werden, da diese in einem Röstprozeß per Definition nicht entstehen.

⁹⁶ Pleiner/Princ 1984. Dazu auch die kritischen Anmerkungen von Jockenhövel 1995 zu den „Kuppelöfen“ des Siegerlandes.

⁹⁷ Besonders aus technischer Sicht kritisiert Osann 1971, 16 die zu großen Ofenweiten und bezweifelt die Funktionsfähigkeit solcher Anlagen: „Bei mäßigen Windmengen und Holzkohlendurchsätzen sind Rennöfen von 1,0 m Weite oder wenig darunter [...] zu weit“. Osann beruft sich dabei auch auf zahlreiche Verhüttungsexperimente. Pleiner 1994 argumentiert jedoch zur Funktionsfähigkeit eines Kuppelofens als Verhüttungsofen: „... under one roof in several combustion focuses adjacent to air inlets.“ Er postuliert also kleine lokale „heiße“ Reduktionszonen vor den Luftdüsen, in denen das Erz zum Metall reduziert wird.

⁹⁸ Pleiner 1994. - Pleiner/Princ 1984 sind sich in diesem Punkt selbst nicht ganz sicher und lassen für einige Öfen des wannen- und kuppelförmigen Typs die Möglichkeit offen, daß es sich auch um Ausheizherde handeln kann.

⁹⁹ So interpretiert Steiner 1929 bereits: „Ein Schmelzofen kann es nicht gewesen sein, denn ein Aufbau aus Stein ist ausgeschlossen“.

¹⁰⁰ Leineweber/Lychatz 1998 bemerken zur mechanischen Aufbereitung: „Der Arbeitsaufwand für 130 kg [Brauneisen-]Erz [zum Zerschlagen] betrug dabei 12 Stunden. Eine wesentliche Minimierung des manuellen Arbeitsaufwandes konnte durch das Rösten des Erzes erreicht werden.“

Zusammenfassung

1929 wurde bei Hillesheim Kreis Daun ein Hügelgräberfeld untersucht, welches auch Relikte metallurgischer Aktivität enthielt. Der Befund erlangte Bedeutung durch die Aufdeckung eines „Eisenschmelzofens“, der aufgrund der stratigraphischen Situation von Haffner 1971 in die Hallstattzeit datiert wurde. Das Fundmaterial, im wesentlichen Schlacken, wurde in dieser Arbeit erneut chemisch und mineralogisch analysiert. Eisenerze aus den umliegenden Lagerstätten konnten in diese Untersuchungen mit einbezogen werden. Holzkohle als Einschluß in einer Schlacke aus dem „Ofen“ wurde einer ^{14}C -AMS-Datierung unterzogen.

Folgende Ergebnisse und Schlußfolgerungen lassen sich hier festhalten:

- Eine Schlacke aus dem Ofen datiert auf ein ^{14}C -Alter (kalibriert) von 410-360 v. Chr. und 290-230 v. Chr. (2-sigma Intervall; 400-370 v. Chr. 1-sigma Intervall). Damit ist sie eindeutig als eisenzeitlich identifiziert. Die ursprüngliche Einordnung des Ofens in das 6. vorchristliche Jahrhundert ist somit nicht mehr gegeben.
- Die Schlacken lassen sich in drei signifikant unterschiedliche Gruppen einteilen, deren wesentlicher Unterschied auf verschiedenen Eisengehalten beruht: durchschnittlich 30, 60, und 77 (Schlackentyp „S_30“, „S_60“ und „S_77“) Gewichtsprozent FeO. Die beiden eisenreicheren Typen, sogenannte „fayalitische Schlacken“, sind typische Produkte der Rennfeuertechnologie, deren grundsätzlicher Chemismus sich von der Eisenzeit bis in die Neuzeit kaum verändert hat. Besonders der Typus mit 60 % FeO stellt eine optimale, bei niedrigerer Temperatur schmelzende Zusammensetzung dar, wie sie exakt auch für die mittelalterliche Rennfeuertechnologie im Lahn-Dill-Gebiet beobachtet werden kann.
- Mit Verfahren der multiplen linearen Regression wurde der Zusammenhang zwischen Erz, Ofenwand, Schlacke und Metall berechnet, um einerseits Hinweise auf das Ausgangserz zu erhalten und andererseits die Stoffumsätze zu berechnen. Aus den Ergebnissen dieser Berechnung kann gefolgert werden:
- Limonitisch goethitische Erze („Brauneisensteine“) dienen eindeutig als Ausgangserze für den frühen Eisenherstellungsprozeß in Hillesheim. Diese Eisenerze kommen als Verwitterungsbildungen des Tertiärs innerhalb der devonischen Kalkgesteine in der näheren Umgebung des Hügelgräberfeldes vor. Die ebenfalls in der Region vorkommenden hämatitischen Erze („Roteisenstein“) scheiden aufgrund dieser Massenbilanzierungen als potentielleres Ausgangserz mit Sicherheit aus.
- Die beprobten Erze haben sich größtenteils als extrem hochwertig herausgestellt. Es besteht kaum ein Zweifel, daß auch die eisenzeitlichen Schmiede es geschafft haben, derart hochwertige Brauneisensteine in genügender Menge zu gewinnen und durch Handscheidung auszusortieren. Damit gelang es, noch hinreichend hohe Metallausbeuten auch bei hocheisenhaltigen Schlacken zu erzielen.
- Allein aus dem Chemismus des Erzes kann die chemische Zusammensetzung der Schlacken nicht abgeleitet werden. Letztere stellt vielmehr eine Mischung aus Erzbestandteilen, der Brennstoffasche und anschmelzenden Ofenwandbestandteilen dar.
- Die Massenbilanzierung ergibt eine durchschnittliche Erzeugung von 35,7 kg metallischem Eisen und 34,8 kg Schlacke des Typs S_77 aus 100 kg Brauneisenstein,

2 kg Ofenwand und 0,8 kg Asche aus dem Brennstoff. Ebenso sind aus 100 kg Brauneisenstein mit etwa 10 kg Ofenwand und 1,5 kg Asche ca. 41,4 kg Eisen und 34,6 kg Schlacke des Typs S_60 zu erzeugen.

- Metallische Eiseneinschlüsse in Schlacken der Probengruppen S_77 und S_60 enthalten niedrige bis nicht mehr nachweisbare Mengen an Phosphor. Diese niedrigen Phosphorgehalte im Eisen werden durch hohe FeO-Gehalte in den Schmelzen ermöglicht. Hohe FeO-Gehalte in den Schmelzen sind als eine thermodynamische Notwendigkeit und nicht als ein unausgereiftes Verfahren zu betrachten.
- Die Probengruppe S_30 stellt mit ihren niedrigen FeO-Gehalten (etwa 30 %) ein Novum für Schlacken der frühesten Eisentechnologie dar. Es ist zu vermuten, daß diese Schmelzen gezielt hergestellt wurden. Das korrespondierende Metall muß zwangsläufig andere Eigenschaften besessen haben, die durch die höheren Phosphor-Gehalte auch belegt sind.

Wir interpretieren diese Schlacken deshalb als Verarbeitungsschlacken, wie sie möglicherweise in einem Verfahren zum Verschweißen von kleinen Eisengranalien eingesetzt wurden. Gestützt wird diese Vermutung durch das Auftreten agglomerierter Eisenkörnchen, die gemischt mit Schlacke und Holzkohle ebenfalls aus einem Verarbeitungsschritt stammen müssen. Phosphor im Eisenmetall ist nicht zwangsläufig mit schlechteren Werkstoffeigenschaften verbunden. Durchaus verleiht Phosphor dem Metall eine höhere Zähigkeit und erleichtert die Feuerverschweißbarkeit, führt jedoch auch zur Versprödung des Werkstoffes.

Trotz des Auftretens von Schlacken, deren chemische Signatur eindeutig auf das Erz hinweist, ist die Funktion des „Ofens“ als Verhüttungssofen anzuzweifeln. Vielmehr ist eine Nutzung als Verarbeitungsstätte zu sehen, um ein bereits erzeugtes Metall zu modifizieren, sei es um Luppen oder „Eisenschwamm“ auszuheizen, oder kleinere Eisenstücke zu brauchbaren Barren zu verschweißen. Diese Prozesse liefen ebenfalls unter Bildung und möglicher Beimischung von Schlacken ab.

Indirekt ist die eisenzeitliche Eisenerzeugung aus örtlich vorkommenden Braueisenerzen für Hillesheim damit belegt. Alles in allem deuten die wenigen zugänglichen Spuren der Eisenerzeugung auf eine bereits in ihren technischen Einzelschritten durchaus ausgereifte Technologie. Über die Qualität vorhandener Enderzeugnisse, besonders deren physikalischen Eigenschaften könnte aber erst deren metallurgische Untersuchung Aufschluß geben.

Literatur

- Beck 1884 L. Beck, Geschichte des Eisens. Erste Abteilung: Von der ältesten Zeit bis um das Jahr 1500 n. Chr. (Braunschweig 1884).
- Beck 1883-1895 L. Beck, Geschichte des Eisens. Zweite Abteilung: Das 16. und 17. Jahrhundert (Braunschweig 1893-1895).
- Becker/Dick 1971 G. Becker/W. Dick, Die eisernen Pfahlschuhe der Römerbrücke in Trier. Archiv für das Eisenhüttenwesen 42, 1971, 223-227.
- Driehaus 1965 J. Driehaus, „Fürstengräber“ und Eisenerze zwischen Mittelrhein, Mosel und Saar. Germania 43, 1965, 32-49.
- Einecke/Köhler 1910 G. Einecke/W. Köhler, Die Eisenerzvorräte des Deutschen Reiches. Archiv für Lagerstättenforschung 1 (Berlin 1910).
- Einecke 1950 G. Einecke, Die Eisenerzvorräte der Welt. Stahleisen (Düsseldorf 1950).
- Emmermann/Rée 1971 K. H. Emmermann/Ch. Rée, Zur Frage der Herkunft des Eisenerzes aus einer früheisenzeitlichen Schmelze bei Hillesheim, Kreis Daun. Trierer Zeitschrift 34, 1971, 31-33.
- Gilles 1936 W. Gilles, Die Grabungen auf vorgeschichtlichen Eisenhüttenplätzen des Siegerlandes, ihre Bedeutung und die hüttentechnischen Erfahrungen im Vergleich mit anderen Funden. Stahl und Eisen 56, 1936, 252-263.
- Haffner 1971 A. Haffner, Ein hallstattzeitlicher Eisenschmelzofen von Hillesheim, Kreis Daun. Trierer Zeitschrift 34, 1971, 21-29.
- Hauptmann/Mai 1989 A. Hauptmann/P. Mai, Chemische und mineralogische Untersuchungen an Schlacken aus der Colonia Ulpia Traiana. Spurenlese, Beiträge zur Geschichte des Xantener Raumes (Köln 1989) 93-104.
- Heimann u. a. 2001 R. Heimann/U. Kreher/I. Spazier/G. Wetzel, Mineralogical and chemical investigations of bloomery slags from prehistoric (8th century B.C. to 4th century A.D.) iron production sites in Upper and Lower Lusatia, Germany. Archaeometry 43, 2, 2001, 227-252.
- Horstmann 1985 D. Horstmann, Das Zustandsschaubild Eisen-Kohlenstoff und die Grundlagen der Wärmebehandlung der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen. Bericht Nr. 180 des Werkstoffausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, Stahleisen (Düsseldorf 1985).
- Jockenhövel 1995 A. Jockenhövel, Bemerkungen zum Stand der archäometallurgischen Forschungen im Siegerland. In: B. Pinsker (Hrsg.), Zu den Wurzeln der nassauischen Eisenindustrie. Begleitkatalog zur Sonderausstellung der Sammlung Nassauischer Altertümer im Museum Wiesbaden, 1995, 257-260.
- Jöns 1993 H. Jöns, Eisengewinnung im norddeutschen Flachland. In: Alter Bergbau in Deutschland. Archäologie in Deutschland. Sonderheft (Stuttgart 1993) 63-69.
- Keesmann 1985 I. Keesmann, Chemische und mineralogische Untersuchung von Eisenschlacken aus der hallstattzeitlichen Siedlung von Niedererlbach. Archäologisches Korrespondenzblatt 15/3, 1985, 351-357.
- Keesmann 1989 I. Keesmann, Chemische und mineralogische Detailuntersuchungen zur Interpretation eisenreicher Schlacken. Archeometallurgy of Iron. In: R. Pleiner (Hrsg.), International Symposium of the „Comité pour la Sidérurgie ancienne de l'UISPP“, Liblice, 5.-9. Okt. 1987 (Prag 1989) 17-33.
- Keesmann 1993 I. Keesmann, Naturwissenschaftliche Untersuchungen zur antiken Kupfer- und Silberverhüttung in Südwestspanien. In: H. Steuer/U. Zimmermann (Hrsg.), Montanarchäologie in Europa. Berichte zum Internationalen Kolloquium „Frühe Erzgewinnung und Verhüttung in Europa“, Freiburg i.B., 4.-7.10.1990 (Sigmaringen 1993) 105-122.

- Keesmann 1994 I. Keesmann, Rio Tinto : Die Technik der Silbergewinnung zu Beginn des Mittelalters. In: P. Benoît (Hrsg.), Mines et Métallurgie. Les chemins de la Recherche, Programme Rhone-Alpes. Recherches en Sciences Humaines 21, 1994, 7-20.
- Keesmann u. a. 1983 I. Keesmann/H. Niemeyer/F. Golschani, Schlackenfunde von Toscanos. Madrider Mitteilungen 24, 1983, 65-75.
- Keesmann/Heege 1990 I. Keesmann/A. Heege, Archäometallurgische Untersuchungen an Material der Ausgrabung 1984 am „Steinbühl“ bei Nörten-Hardenberg, Landkreis Northeim. Nachrichten aus Niedersachsens Urgeschichte 59, 1990, 87-109.
- Keesmann/Hilgart 1992 I. Keesmann/T. Hilgart, Chemische und mineralogische Untersuchungen der Schlacken von Manching. In: F. Maier (Hrsg.), Ergebnisse der Ausgrabungen 1984-1987 in Manching. 15. Römisch-Germanische Kommission des Deutschen Archäologischen Instituts in Frankfurt am Main (Stuttgart 1992) 391-413.
- Kronz 1997 A. Kronz, Phasenbeziehungen und Kristallisationsmechanismen in fayalitischen Schmelzsystemen - Untersuchungen an Eisen- und Buntmetallschlacken. Dissertation Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, Fachbereich Geowissenschaften (Mainz 1997).
- Kronz 2000 A. Kronz, Self-mixing melt compositions in fayalitic slags - a key in understanding early metal production? In: Rammlmair u.a (Hrsg.), Applied mineralogy in research, economy, technology, ecology and culture. Proceedings of the sixth international congress on applied mineralogy II (Rotterdam 2000) 1005-1008.
- Kronz/Eggers 2000 A. Kronz/T. Eggers, Hallstattzeitliche Eisentechnologie am Beispiel des Ofens von Hillesheim, Eifel - neue Erkenntnisse zu einem alten Grabungsbefund. In: G. Schulze/I. Horn (Hrsg.), Gemeinsame Jahrestagung Archäometrie im Kanonenhof in Dresden, 29.-31. März 2000, Kurzberichte (Berlin 2000) 155-157.
- Kronz/Keesmann (im Druck) A. Kronz/I. Keesmann, Fayalitische Schmelzsysteme - Ein Beitrag zur vorneuzeitlichen Eisen- und Buntmetalltechnologie im Dietzhöhlztal, Lahn-Dill-Gebiet. In Druck-Vorbereitung.
- Leineweber/Lychatz 1990 R. Leineweber/B. Lychatz, Versuche im Rennofen - eine Bilanz. Jahresschrift für mitteldeutsche Vorgeschichte 80, 1998, 263-304.
- Matthes 1990 W. Matthes, Keramische Glasuren. Grundlagen, Eigenschaften, Rezepte, Anwendung (Augsburg 1990).
- Maurer 1993 H.-P. Maurer, Archäometallurgische Untersuchungen an Schlacken- und Eisenfunden der latènezeitlichen Schmiedewerkstatt Kundl-Lus und aus dem Oppidum von Manching. Archäologisches Korrespondenzblatt 23, 1993, 313-325.
- Oelsen/Schürmann 1954 W. Oelsen/E. Schürmann, Untersuchungsergebnisse alter Rennfeuerschlacken. Archiv für das Eisenhüttenwesen 25, Heft 11/12, 1954, 507-514.
- Osann 1959 B. Osann, Eisenhüttenmännische Aussagen der Rennofen-, Rennstahl- und Rennschlackenfunde von Salzgitter-Lobmachersen. Stahl und Eisen 79, 1959, 1206-1211.
- Osann 1971 B. Osann, Rennverfahren und Anfänge der Roheisenerzeugung. Zur Metallurgie und Wärmetechnik der alten Eisengewinnung, Fachauschußbericht Verein deutscher Eisenhüttenleute 9.001 (Düsseldorf 1971).
- Pleiner/Princ 1984 P. Pleiner/M. Princ, Die latènezeitliche Eisenverhüttung und die Untersuchung einer Rennschmelze in Mšec, Böhmen. Památky Archeologické, (Prag 1984) 133-180.

- Pleiner 1994 R. Pleiner, Early Bloomeries in Central Europa. In: M. Mangin (Hrsg.), Colloque International Archéologie et Archéométrie en paléometallurgie. La Sidérurgie ancienne de l'Est de la France dans son contexte européen. Besançon, 10 au 13 Novembre 1993 - Actes, Diffusion Les Belles Lettres (Paris 1994) 180-188.
- Schroeder 1976 K. Schroeder, Eisenerz aus einem hallstattzeitlichen Grab im Ruhbachtal bei Sulzbach/Saar. Der Aufschluß 27, 1976, 215-220.
- Schulz 1955 E. Schulz, Über den Werkstoff des Schweißisen-Zeitalters. Archiv für das Eisenhüttenwesen 26, 1955, 365-371.
- Schürmann 1958 E. Schürmann, Die Reduktion des Eisens im Rennfeuer. Stahl und Eisen 19, 1958, 1297-1308.
- Serneels 1993 V. Serneels, Archéométrie des scories de fer. Recherches sur la sidérurgie ancienne en Suisse occidentale. (Lausanne 1993).
- Simon 1979 P. Simon, Die marin - sedimentären Eisenerze in der Eifel. Geologisches Jahrbuch D 31, 1979, 133-151.
- Spazier 2001 I. Spazier, 1000 Öfen rauchten. Archäologie in Deutschland, 1, 2001, 8-13.
- Sperl 1980 G. Sperl, Über die Typologie urzeitlicher, frühgeschichtlicher und mittelalterlicher Eisenhüttenschlacken. Studien zur Industrie-Archäologie VII, Verlag der Österreichischen Akademie der Wissenschaften (Wien 1980).
- Steiner 1929 P. Steiner, Das erste Wagenbegräbnis der frühen Eisenzeit in der Eifel. Trierer Zeitschrift 4, 1929, 145-147.
- Straube 1989 H. Straube, Untersuchungen an Norischen Fundluppen. In: R. Pleiner (Hrsg.), Archaeometallurgy of iron (Prag 1989) 43-52.
- Wedepohl 1998 K. H. Wedepohl, Mittelalterliches Glas in Mitteleuropa: Zusammensetzung, Herstellung, Rohstoffe. Nachrichten der Akademie der Wissenschaften in Göttingen. II. Mathematisch-Physikalische Klasse 1 (Göttingen 1998).
- Willms 1995 C. Willms, Hoch- und spätmittelalterliche Eisengewinnung an der oberen Dill/Dietzhölze. In: B. Pinsker, (Hrsg.), Zu den Wurzeln der nassauischen Eisenindustrie. Begleitkatalog zur Sonderausstellung der Sammlung Nassauischer Altertümer im Museum Wiesbaden, 1995, 57-81.
- Wright/Doherty 1970 T. L. Wright/P. C. Doherty, A Linear programming and Least Squares computer method for solving petrologic mixing problems. Bulletin of the Geological Society of America 81, 1970, 1995-2008.
- Yalçin/Hauptmann 1995 Ü. Yalçin/A. Hauptmann, Archäometallurgie des Eisens auf der Schwäbischen Alb. Forschungen und Berichte zur Vor- und Frühgeschichte in Baden-Württemberg. Landesdenkmalamt Baden-Württemberg 55, 1995, 269-309.

Abbildungsnachweis

Abb. 3, 4 Foto U. Bielert, Göttingen.
Abb. 1, 2, 5-10: Verfasser.

Anschrift der Verfasser: *Geowissenschaftliches Zentrum der Georg-August Universität Göttingen (GZG), Goldschmidtstr. 1-3, D-37077 Göttingen, e-mail: akronz@gwdg.de*