

# **ARCHÄOMETRIE und DENKMALPFLEGE**

Kurzberichte 1997

ISSN 0949-4057

S. 81-83

KLAUS-PETER MARTINEK

## Die Technologie der frühbronzezeitlichen Fahlerzverhüttung am Beispiel der Funde vom Buchberg bei Wiesing, Tirol.

Die Auswertung der Stuttgarter Datenbank mit ca. 27000 Analysen prähistorischer Metallobjekte vom Neolithikum bis einschließlich der Frühen Bronzezeit zeigt mit einem Anteil von etwa 66% das Vorherrschen von Kupfersorten, die aufgrund ihrer Legierungsbestandteile aus Fahlerzen erschmolzen wurden (Pernicka 1990:98, Abb. 42). Fahlerze sind komplexe Kupfersulfide mit teilweise hohen Gehalten an charakteristischen Elementen wie As, Sb, Ag und Bi. Während über die Fertigerzeugnisse das Beherrschen einer Schmelztechnologie für Fahlerze und ein offensichtlich nicht unbedeutender Abbau dieser Erze indirekt belegt ist, so ist bislang die Technologie selbst und die Herkunft der Erze weitgehend ungeklärt.

Eine 1994 durchgeführte Grabung auf dem Buchberg, einem frühbronzezeitlich besiedelten Inselberg im Unterinntal, lieferte das nahezu vollständige Inventar einer Schmelzwerkstätte (Sydow 1995, Martinek 1995). Der Grabungsbefund mit zahlreichen Erzstücken, Verhüttungsschlacken sowie einigen Rohkupferstücken wird durch zwei Fertigerzeugnisse aus der unmittelbaren Umgebung ergänzt. Bemerkenswert ist die Lage der Fundstelle im Nahbereich des historischen Bergbaugebietes Schwaz-Brixlegg mit den größten Fahlerzvorkommen im Alpenraum. Die bisherigen Ergebnisse der naturwissenschaftlichen Untersuchungen an dem Fundmaterial erlauben detaillierte Aussagen hinsichtlich der frühbronzezeitlichen Rohstoffbasis und der Verhüttungstechnik:

### *KUPFERERZ*

Die Größe der bereits aufgrund der grünen und blauen Oxidationsminerale als Kupfererz anzusprechenden Stücke liegt zwischen einem und fünf Zentimeter. Bei den sekundären Kupfermineralen, die sowohl als Imprägnationen im Nebengestein, als auch massiv auftreten, handelt es sich im wesentlichen um *Theisit*  $\text{Cu}_5\text{Zn}_5[(\text{OH})_2(\text{As,Sb})\text{O}_4]_2$ , *Malachit*  $\text{Cu}_2[(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ , *Azurit*  $\text{Cu}_3[\text{OH}(\text{CO}_3)]$ , *Tirolit*  $\text{Ca}_2\text{Cu}_9[(\text{OH})_{10}(\text{AsO}_4)_4] \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$  und *Cupro-Adamin*  $(\text{Zn,Cu})_2[\text{OH}(\text{AsO}_4)]$  wobei Malachit und Theisit den mengenmäßig größten Anteil haben. Das primäre Erz ist ein *arsenreicher Tetraedrit*. Die Analyse (REM-EDX) frischer Erzpartien zeigt neben den Hauptbestandteilen Cu, S, Sb und As noch deutliche Gehalte an Zn, Hg, Fe und Ag sowie Spuren von Bi. In zersetztem Fahlerz konnten neben erhöhten Gehalten an Ag und Hg auch Co und Ni nachgewiesen werden. In einer Mischerzprobe wurde ein Kupfergehalt von 14 Gew.-% gemessen (RFA). Die charakteristische Mineralparagenese ermöglicht die eindeutige Zuordnung der Erze zu den nahegelegenen Fahlerzvorkommen im devonischen Dolomit (Grauwackenzone). Bemerkenswert ist, daß noch im 16. Jh. im Bergbaugebiet Schwaz-Brixlegg die oxidischen Kupfererze fallweise so reichlich auftraten, daß sie eigens zur Farbenherstellung gewonnen wurden.

### *AUFBEREITUNG*

Da es sich um reiche Erze handelt, genügte als Vorbereitung der Erze für den Schmelzprozeß ein Aussortieren der Gangarten Dolomit und Quarz. Das vollständige Abtrennen des Nebengesteins war nicht erforderlich, da Dolomit und Quarz ideale Zuschlagstoffe für die Schlackenbildung sind. Eine Zerkleinerung auf Korngrößen unter einem Zentimeter begünstigte sicherlich die chemische Umsetzung während des Schmelzens. Bei einem Verhältnis  $\text{Cu} : \text{S} \gg 1$  erübrigte sich ein vorhergehendes Rösten der Erze.

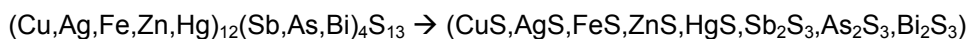
### SCHMELZTECHNOLOGIE

Die bis zu fünf Zentimeter großen, blasigen Schlackenstücke zeigen vielfach Ausblühungen grüner Kupfersekundärminerale. An Bruchflächen erkennt man unaufgeschmolzene Komponenten aus Gangart bzw. Erz. Insgesamt machen die Schlacken einen sehr inhomogenen Eindruck. Die Gesamtanalysen (RFA) mehrerer Proben lieferten auch beträchtlich schwankten Werte, so z.B.  $\text{SiO}_2$  24,4 - 44,6 Gew.-%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  17,6 - 56,9 Gew.-%,  $\text{CaO}$  5,48 - 8,13 Gew.-%,  $\text{MgO}$  1,42 - 3,79 Gew.-%,  $\text{Cu}$  0,96 - 7,9 Gew.-%. Die Aussagekraft einer einzelnen Analyse ist bei derart inhomogenen Schlacken entsprechend gering.

Aufschlußreicher ist in diesem Fall die Phasenanalyse mittels Polarisationsmikroskopie, Mikrosondenmessung (EMS) und Röntgendiffraktometrie (RDA): Die Schlacken sind vollständig kristallisiert und bestehen aus *Ferrosalit*  $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})[\text{Si}_2\text{O}_6]$  (Klinopyroxen), *Zn-Ferrit*  $(\text{Zn},\text{Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$  (Spinell) und *Zn-Äkermanit*  $\text{Ca}_2(\text{Zn},\text{Mg})[\text{Si}_2\text{O}_7]$  (Melilith). Im Gefüge ist eine gravitative Differentiation zu beobachten. Aufgrund der Dichteunterschiede können die Mengenverhältnisse der einzelnen Komponenten durch Entmischung im schmelzflüssigen Zustand stark schwanken. Dies erklärt auch die unterschiedlichen Werte der Gesamtanalysen.

Die nachgewiesenen Schlackenphasen haben ihr thermodynamisches Stabilitätsfeld im Bereich hoher Sauerstoff-Partialdrücke, d. h. die Schlacken stammen aus einem oxidierend geführten Schmelzprozeß, der sich beispielsweise in einer offenen Feuerstelle (Herd) bei Zufuhr von Gebläsewind von oben (Blasrohr oder Blasebalg) realisieren läßt. Die Prozeßtemperatur lag wahrscheinlich um  $1200^\circ\text{C}$ . Wie ein Tiegel-schmelzversuch zeigte, wird die Schlacke vom Buchberg im Temperaturbereich von  $1250^\circ$  bis  $1300^\circ\text{C}$  dünnflüssig. Ausgegossen erstarrt die Schmelze zu einer kompakten schwarzen „Plattenschlacke“. Dieser Schlackentypus fehlt im bisherigen Fundinventar vom Buchberg.

Neben den eigentlichen schlackenbildenden Mineralen enthalten die Schlacken zahlreiche metallische Einschlüsse. Ausgehend von reliktsch erhaltenem Erz bis hin zum Rohmetall sind alle Zwischenstufen der Kupfererzeugung zu beobachten, so daß sich der metallurgische Prozeß im Detail verfolgen läßt. Das Fahlerz zerfällt zunächst mit zunehmender Temperatur in einzelne Sulfide:



Die Eisen- und Zinksulfide werden im weiteren Verlauf des Schmelzprozesses oxidiert und bilden gemeinsam mit  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{MgO}$  aus der Gangart bzw. aus den Zuschlagstoffen die oben aufgeführten Schlackenphasen. Hg und Bi verdampfen zum größten Teil, ebenso wie Teile des As und Sb. Die restliche Menge liegt als Speisephase in der Schlacke vor, in der sich auch das Silber anreichert. Die große Affinität des Schwefels zum Kupfer zeigt sich im Auftreten von Covellin ( $\text{CuS}$ ) während die anderen Metallsulfide bereits oxidiert sind. Beim weiteren Schmelzen unter Sauerstoff-Überschuß entsteht zunächst aus Covellin der schwefelärmere Digenit ( $\text{Cu}_9\text{S}_5$ ), aus dem sich dann aufgrund einer Mischungslücke im System Cu-S metallisches Kupfer abscheidet. Die vielen Gasbläschen in der Schlacke sind auf das bei der Schmelzreaktion freigesetzte  $\text{SO}_2$  zurückzuführen. Im Idealfall sammelt sich das flüssige Kupfer aufgrund der höheren Dichte unter der Schlacke auf der Sohle des Herdes in Form eines „Gußkuchens“. Die untersuchten Schlacken enthalten jedoch wegen der bei Prozeßtemperatur niedrigen Viskosität noch zahlreiche Einschlüsse von Kupfertropfen, die sicherlich zu einer Aufbereitung Anlaß gaben. Den dabei entstehenden Schlackensand hat man möglicherweise wieder in den Schmelzprozeß zurückgeführt bzw. als Magerung für Grobkeramik verwendet. Entsprechende Keramikfunde am Buchberg belegen zumindest letzteres.

Bei einer zu starken Sauerstoffzufuhr wird das Kupfer oxidiert, zunächst zu Cuprit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), dann zu Tenorit ( $\text{CuO}$ ). Solange noch Kupfersulfid in ausreichender Menge vorhanden ist, reagiert das gebildete Oxid mit dem Sulfid unter Freisetzung von  $\text{SO}_2$  zu metallischem Kupfer:

$$2 \text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{S} \rightarrow 6 \text{Cu} + \text{SO}_2$$

Nach der gleichen Reaktion erhält man Kupfer, wenn man von vornherein eine Mischung aus oxidischem und sulfidischem Erz verarbeitet.

Die untersuchten Rohkupferstücke belegen beide Verfahrensvarianten zur Kupfererzeugung aus Fahlerzen. Kupfer aus reinem Fahlerz weist im Vergleich zu dem aus einer Erzmischung deutlich höhere Gehalte an Antimon und Arsen auf, während in letzterem ungewöhnlich hohe Gehalte an Ni und Co gefunden wurden (Tab.). Offensichtlich wird Ni und Co in den oxidischen Erzen angereichert. Der Silbergehalt ist in beiden Fällen etwa gleich groß. Die untersuchten Fertigerzeugnisse vom Buchberg, ein Randleistenbeil und eine Scheibenkopfnadel, haben eine weitgehend übereinstimmende Zusammensetzung (Tab.) und dürften aufgrund des hohen Nickelgehaltes aus einer Erzmischung erschmolzen worden sein.

REM-EDX-Analysen (Gew.-%)	Cu	Sb	As	Ag	Ni	Co	Fe	S
<i>Rohkupfer aus Fahlerz</i>	85,7	10,4	1,7	0,7	-	-	-	1,5
<i>Rohkupfer aus Erzmischung</i>	87,1	4,0	1,1	0,6	4,5	1,2	0,6	1,1
<i>Randleistenbeil</i>	96,3	1,6	0,6	0,8	0,7	-	-	-
<i>Scheibenkopfnadel</i>	97,1	0,9	0,3	0,9	0,7	-	-	-

Am Buchberg wurden nach den vorliegenden Befunden in der Frühbronzezeit aus den im Unterinntal zur Verfügung stehenden Rohstoffen in einem einstufigen, oxidierend geführten Schmelzprozeß zwei verschiedene Kupfersorten erzeugt: silberreiches Fahlerzkupfer mit und ohne Nickelgehalt. Die in der Tabelle angegebenen Rohkupferanalysen können dabei hinsichtlich der Zusammensetzung der Fertigerzeugnisse nur einen groben Anhaltspunkt bieten, wie am Beispiel des Beils und der Nadel zu sehen ist. Bei dem zur Weiterverarbeitung (Formguß) erforderlichen erneuten Schmelzen des Rohkupfers ist mit einer deutlichen Abreicherung flüchtiger Legierungsbestandteile (vor allem As, Sb, S) zu rechnen. Weiterhin ist auch ein mehr oder weniger bewußtes Mischen beider Kupfersorten nicht auszuschließen.

Für die Möglichkeit die Analysen durchzuführen danke ich Herrn Prof. Dr. G. Morteani, Lehrstuhl für Angewandte Mineralogie und Geochemie, TU München (RFA, REM-EDX, RDA) sowie Herrn Dr. habil. Th. Fehr, Institut für Mineralogie und Petrographie, LMU München (EMS).

#### Literatur:

- Martinek, K.-P. (1995): Archäometallurgische Untersuchungen zur frühbronzezeitlichen Kupferproduktion und -verarbeitung auf dem Buchberg bei Wiesing, Tirol.- Fundberichte aus Österreich 34: 575-584.
- Pernicka, E. (1990): Gewinnung und Verbreitung der Metalle in prähistorischer Zeit.- Jb. RGZM, 37: 21-129.
- Sydow, W. (1995): Eine frühbronzezeitliche Fundstelle am Buchberg, Gem. Wiesing (Tirol).- Fundberichte aus Österreich 34: 567-573.