# Prähistorische feuerfeste Werkstoffe und ihre Weiterentwicklung in keltischer und römischer Zeit

Rainer Telle und Martina Thönnißen

Lehrstuhl für Keramik und feuerfeste Werkstoffe, Institut für Gesteinshüttenkunde, RWTH Aachen

# 1 Einführung

Die Forschungsziele der Archäologie sind seit einigen Jahren in einem Wandel begriffen. Wurde früher gesammelt, dokumentiert und dem historischen Kontext zugeordnet, so steht heute das Verständnis der Technikentwicklung und ihres gesellschaftlichen Zusammenhangs im Vordergrund. Die Analyse archäologischer Befunde bezüglich ihrer werkstofflichen und technologischen Aussagen kann allerdings nicht mehr alleine von Archäologen bewältigt werden. Hier ist das Fachwissen der Werkstoffwissenschaften erforderlich, die aufgrund ihrer modernen Erfahrungen die richtigen Fragen stellen und mit modernen physikalischen und chemischen Methoden beantworten.

Dieser Beitrag hat zum Ziel, die historischen Anfänge der Metallurgie aus der Sicht der feuerfesten Werkstoffe zu beleuchten, ohne die eine professionelle Metallverarbeitung undenkbar wäre. An drei Fallstudien, Kupferverhüttung des 3. Jtsd. v.Chr. in Jordanien, latènezeitliche Bronzeverhüttung und römische Messingherstellung, soll gezeigt werden, wie sich aus keramischen Werkstoffen feuerfeste Werkstoffe entwickelten und unter welchen Bedingungen sie eingesetzt wurden. Natürlich sind daraus noch keine allgemein gültigen Aussagen zu treffen, die Befunde werfen jedoch ein Streulicht auf die "erfinderischen Schritte" der Hüttenleute aus drei Jahrtausenden.

Ein weiteres Ziel dieser Veröffentlichung ist es zu zeigen, daß ein vollständiges Verständnis metallischer und keramischer Stoffverbunde nur dann möglich ist, wenn die Charakterisierung gleichermaßen vom Makroskopischen in das Mikroskopische erfolgt, wobei Bruchbild, Anschliff und Dünnschliff mittels Polarisationsmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie untersucht werden. Thermodynamische Berechnungen in hochkomponentigen Systemen vermögen aus der Vielzahl an Analysendaten Hinweise auf Rohstoffe und historische Verfahrenstechniken zu geben.

# 2 Keramographische Präparation

Voraussetzung für ein aussagefähiges Untersuchungsergebnis ist das wahre Gefüge. Dies stellt enorm hohe Anforderungen an die Präparation prähistorischer und antiker Werkstoffe und erfordert eine optimale Informationsgewinnung durch die Kombination aller Gefügebetrachtungsmethoden:

- Makroskopie/Stereomikroskopie: Färbungen, Topographie
- Lichtmikroskopie: metallische Einschlüsse, Gefügebestandteile
- Durchlichtmikroskopie: mineralische Zusammensetzung
- Rasterelektronenmikroskopie: quantitative Gefügeanalyse, Elementverteilung

Hinzu kommt, daß mit dem Probenmaterial, das teilweise vor vielen Jahrzehnten aufgesammelt wurde und nur in beschränkter Menge verfügbar ist, äußerst sparsam umgegangen werden muß. Vor der Präparation eines Fundes bedarf es daher eine präzisen Planung der weiteren Vorgehensweise, der Festlegung der optimalen Schliffläche und Orientierung sowie der Reihenfolge der Charakterisierungsmaßnahmen.

Das Gefüge mehrphasiger Feuerfestprodukte ist durch Bestandteile unterschiedlicher Härte gekennzeichnet. Häufig kommen darin auch wasserempfindliche Phasen vor. Die daraus resultierenden Präparationsprobleme werden durch die Anforderungen der einzelnen Gefügebetrachtungsmethoden noch verstärkt. Um Fehlinterpretationen auszuschließen, sollten Artefakte wie Verformungen, Ausbrüche, Schmieren, Reliefbildung, thermische Beeinflussung und Import fremder Eleme nte vermieden werden.

Auch mußten bestimmte Anforderungen an das Einbettmittel gestellt werden. Eine niedrige Viskosität, ausreichend hohe Schleifhärte und Haftfestigkeit sind Voraussetzung für die Anschliffpräparation. Für die Dünnschliffpräparation gilt eine vollkommene Transparenz, Einbettung in einen Brechungsindex von 1,54, hohe Haftfestigkeit und die Vermeidung von Eintrübungen. Da die Präparate im Rasterelektronenmikroskop untersucht werden, muß das Einbettmittel dem Elektronenstrahl ohne Verformungen bzw. Artefaktbildung widerstehen können. Weiterhin dürfen im Hochvakuum keine Gase entweichen.

# 2.1 Anschliffpräparation

Zur Schliffherstellung prähistorischer und antiker Feuerfestwerkstoffe haben sich folgende Vorgehensweisen bewährt. Nachdem alle Probekörper makroskopisch dokumentiert worden sind, wurden die zu untersuchenden Segmente mittels einer Diamantsäge (Discotom, Fa. Struers) vorsichtig herausgetrennt. Dies erfolgte von Hand, da ein Einspannen der teils sehr fragilen und unförmigen Exponate nicht möglich war. Anschließend wurden die Probensegmente zur Stabilisierung unter Vakuum mit dem Epoxidharz Araldit 2020 infiltriert. Erst nach dem Aushärten erfolgte der abschließende Trennvorgang auf einer Präzisionstrennmaschine (Accutom 2, Fa. Struers). Eingebettet in die geeignete Probengeometrie wurde ebenfalls mit dem Kalteinbettmittel Araldit. Das Schleifen und Polieren erfolgte auf einem halbautomatischen Präparationssystem (Phoenix 4000, Fa. Wirtz) und teilweise von Hand. Tabelle 1 zeigt die verwendeten Schleif - bzw. Polierparameter.

Träger	Körnung	Lubrikant	Druck (bar)	Zeit (min)
Diamantscheibe	40 µm DP-Susp.	Isopropanol	1,5 bar	bis plan
MD-Plan	15 μm DP-Susp.	DP-Lubrikant	1,5 bar	5 min
Texmet perforiert	6 μm DP-Susp.	DP-Lubrikant	1 bar	10 min
Texmet perforiert	1 μm DP-Susp.	DP-Lubrikant	1 bar	10 min
MD-Dur	1 μm DP-Susp.	DP-Lubrikant	1 bar	10 min
Texmet perforiert	6 μm DP-Susp.	DP-Lubrikant	1 bar	2-3 min
MD-Dur	1 μm DP-Susp.	DP-Lubrikant	von Hand	2-3 min

**Tabelle 1:** Schleif- und Polierparameter

Die Parameter Druck und Zeit müssen bei der Präparation eventuell den jeweiligen Werkstoffen und Probengeometrien etwas angepaßt werden.

## 2.2 Dünnschliffherstellung

Vor den Säge- und Schleifvorgängen erfolgte ebenfalls ein vollständiges Imprägnieren im Vakuum. Die anschließende Präparationsabfolge zur Herstellung der Dünnschliffe umfaßt folgende Schritte:

- Orientiertes Herausschneiden des zu untersuchenden Fragmentes mittels einer Präzisionsdiamantsäge (Accutom 2, Fa. Struers).
- Grobes Planschleifen mit 320er SiC-Pulver.
- Planläppen der Fläche in den Schritten 500er, 800er SiC-Schleifpulver.

- Schlifffläche mit Araldit 2020 auf Objektträger aufkleben (einseitig mit 500er SiC mattiert).
- Abtragen des überstehenden Materials mit 500er SiC auf maximal 0,1 mm.
- Dünnen auf Endmaß mit 800er SiC schonend und einheitlich auf 0,03 mm.
- Abdecken der Schlifffläche mit Deckglas (Araldit).

Zwischen den einzelnen Präparationsschritten bzw. Wechsel der Körnungen erfolgte eine Ultraschallreinigung der Proben, um den Materialabtrag und das Schleifmittel vollständig zu entfernen.

# **3** Thermodynamische Berechnungen

Die Berechnungen zum temperaturabhängigen Phasenbestand wurden mit Hilfe des Programms *FACT* durchgeführt, das wegen der integrierten, sehr umfangreichen Datenbanken neben der Betrachtung von Mischkristallphasen für Sesquioxide und Spinelle auch eine Modellierung der Schmelzphase mit Hilfe des modifizierten quasi-chemischen Modells erlaubt [1]. Die thermodynamischen Daten für die reinen Oxide wurden der SGTE-Datenbank entnommen. Die Beschreibung der festen Lösungsphasen erfolgte nach dem "compound-energy"-Formalismus und als substitutionelle Lösungen, wobei die Freie Exzessenthalpie mit einem Redlich-Kister-Polynom beschrieben wird. Die Modellierung der oxidischen und silikatischen Schmelzphasen erfolgte sowohl mit dem Zwei-Untergitter-Modell für partiell ionische Schmelzen als auch in Form einer regulären Lösung mit subregulären Termen. Hierbei wurden ebenfalls Redlich-Kister-Polynome zur Beschreibung der Freien Exzessenthalpie verwendet.

# 4. Fenan in Jordanien - Ofenausmauerungen des frühen Chalkolithikums

# 4.1 Historischer Zusammenhang

In Jordanien ist in der Umgebung von Fenan, etwa 60 km südlich des Toten Meeres, ein einzigartiges bergbauhistorisches Gebiet erschlossen, das einen Einblick in die Gewinnung und Verhüttung von Kupfererzen vom 5. Jtsd. an bietet. Östlich von Fenan erhebt sich das ostjordanische Hochland, das aus verwitterndem Sandstein besteht, der im Bereich von Fenan eine kambrische marine Dolomit-Kalkstein-Tonstein-Einschaltung vorweist. Hier liegen reiche Kupfervererzungen vor, die mit Quarzporphyren, Feldspatporphyren und Graniten des späten Proterozoikums in Zusammenhang stehen [2]. Dabei ist die Verwachsung von Kupfer- und Manganoxiden auffällig [3].

# 4.2 Archäologischer Zusammenhang

Um den Ort Fenan erstreckt sich über eine Fläche von ca. 25 km<sup>2</sup> eines der am besten erhaltenen Montanreviere der Levante [4]. Da die verlassenen Abbauten auch in späterer Zeit nicht wieder aufgewältigt worden sind, läßt sich die Entwicklung der Kupfermetallurgie über vier Jahrtausende ungestört nachvollziehen. Die Ausgrabungen werden seit 1983 vom Deutschen Bergbau-Museum in Zusammenarbeit mit dem Department of Antiquities of Jordan (Amman) unter Leitung von A. Hauptmann durchgeführt. Das Areal ist heute als Bodendenkmal als Weltkulturerbe vorgeschlagen. Der Betrieb der Öfen wird der Frühbronzezeit III bis IV zugeordnet, für die Levante demnach Mitte des 3.Jtsd. v.Chr.. Von den Öfen sind teilweise noch Rück- und Seitenwände der Öfen vorhanden. Aber oft blieben nur die schalenförmigen Ofenböden erhalten. Im Zuge einer experimentellarchäologischen Untersuchung wurde die Funktionsweise der vorgefundenen Rennöfen nachvollzogen; hierbei wurden auch erste Überlegungen zu den Ofenauskleidungen angestellt [4].

# 4.3 Prähistorische Kupfer-Metallurgie

Wahrscheinlich wurden die ersten Kupfererze in geschlossenen Tiegeln erschmolzen und zu Kupfer reduziert [3]. Die dafür nötigen Temperaturen wurden erreicht, indem der "Wind" durch Mundblasdüsen in ein Holzkohlebett geleitet wurde. Um den steigenden Kupferbedarf decken zu können, wurden größere Schmelzaggregate notwendig. Wegen ihres größeren Volumens konnte die Luftversorgung des Ofens während der Verhüttung nicht mehr ausreichend durch menschlichen Atem gewährleistet werden.

Im Gebiet von Fenan wurden Kupferschmelzöfen ausgegraben, deren exponierte Lage auf Hügelkuppen und an Hangkanten auf Öfen hindeutete, die mit natürlichem Wind betrieben wurden. Diese Windöfen waren Gegenstand ofentechnischer Untersuchungen [4]. In Simulationen, Modellversuchen im Windkanal und im Feldversuch wurde eine mögliche Form des Ofens unter Berücksichtigung der archäologischen Funde entwickelt und im Praxistest vor Ort getestet.

Die Feldversuche und Schlackenuntersuchungen haben gezeigt, dass in prähistorischer Zeit die Trennung von Kupfer und Schlacke auf pyrometallurgischem Wege nicht gelang. Zur Kupfergewinnung musste die erkaltete Schlacke mechanisch zerkleinert und die Kupfereinschlüsse, sogenannte Kupferprills, herausgelesen werden. Bei geringeren Temperaturen ließen sich die Prills einschmelzen und gießen.

# 4.4 Das Probenmaterial

Das hier untersuchte Probenmaterial wurde von A. Hauptmann, Deutsches Bergbau-Museum Bochum, sowie von W. Bunk, DLR Köln, zur Verfügung gestellt und stammt vom Schmelzplatz "Fenan 9", der der Zeit von etwa 2200 bis 2500 v.Chr. zugeschrieben wird. Die Öfen weisen sorgfältig mit Ton ausgekleidete Rückwände auf. Durch die wiederholte Erneuerung der Rückwände entstanden starke Tonpackungen, die schalig wirken. Die Ofenfronten sind nicht mehr erhalten.

In den hangabwärts gelegenen Schlackenhalden fanden sich Tausende gebrannte, etwa fingerdicke runde Tonstäbchen, die von den Archäologen "Ladyfinger" genannt wurden (Bild 1). Die hier untersuchten Bruchstücke der Ladyfinger haben eine Länge zwischen 2,5 und 6,2 cm sowie einen Durchmesser zwischen 0,8 und 2,5 cm. Einige Stäbchen sind metallisch oder keramisch verschlackt. Die Oberfläche der Ladyfinger ist bemerkenswert glatt, während die Stäbchen im Inneren sehr porös sind. Ein Teil der folgenden Untersuchungen wurde von D. Kuckelberg [5] am Institut für Gesteinshüttenkunde durchgeführt.



Bild 1. Ladyfinger, rechts Anschnitt mit schwarzem Kern [5].

Ferner wurden Bruchstücke der Ofenwand untersucht. Sie haben teilweise die Fläche eines Handtellers bei einer Dicke von 4 bis 2 cm. Die Oberfläche ist rau und sandet stark ab. Sehr viele Wandstücke sind keramisch verschlackt, nur wenige weisen metallische Schlacke oder grüne Erzablagerungen auf.

### 4.5 Fragestellungen und Vorgehensweise

Zur Ofenauskleidung stellt sich die Frage, ob das verwendete Material ein besonderer feuerfester Ton ist oder ob ortsübliche Rohstoffe Verwendung fanden. Von besonderem Interesse ist die Funktion der Ladyfinger, die von Bunk als Teil eines prähistorischen Verbundwerkstoffs angesprochen wurden [Bun02]. Darüber hinaus wurden weiterführende Informationen zu den Verhüttungstemperaturen erwartet. Kölschbach konnte am Ofenstandort mit Simulationsrechnungen nachweisen, daß im Ofen Windgeschwindigkeiten von bis zu 21 m/s herrschen konnten.

Es wurde durch die Messung mit Thermoelementen am Experimentierofen festgestellt, dass sich die für die Verhüttung nötigen Temperaturen (1150-1250°C) allerdings nur im vorderen Ofenraum direkt hinter der Ofenbrust einstellten. Die Front des Ofens war damit thermisch am stärksten belastet. Zur Klärung dieser Fragen wurden Dünn- und Anschliffe der Ladyfinger und der Ofenwand-fragmente hergestellt. Ferner wurde ein Ladyfinger im Sinterdilatometer auf Schwindungsbeginn hin untersucht.

## 4.6 Befunde

REM-Untersuchungen der Ladyfinger und der Ofenwand im Querbruch ergaben scharf ausgeprägte Reste der organischen Zuschlagstoffe: Gräser waren nebst Samenkapseln als pyrolysierte Bestandteile nahezu vollständig erhalten. Sie und die schwarzen Kerne zeugen davon, daß die Keramik in Längsrichtung gemagert war und relativ schnell aufgeheizt worden ist (Bilder 2 und 3).



Bild 2. Pyrolysierte Samenkapsel, Ofenwand; Maßstab 100 µm



Bild 3. Detail eines pyrolysierten Magerungsmittels der Ofenwand. Maßstab 10 µm

Der Anschliff eines Stäbchens im Auflicht ist in Bild 4 dargestellt. Der Übergang des keramischen Gefüges in Schlackenzone und schwarzen Kern wurde nachgezeichnet.

Erst Dünnschliffuntersuchungen der Stäbchen ergaben, daß der heute anzutreffende Gefügezustand Artefakte der Jahrtausende langen Bodenlagerung enthält, die die eigentlichen keramischen Gefüge überprägen. So wurden im Bereich der Oberfläche sowie als Porenauskleidung reichlich Calcit, CaCO<sub>3</sub>, in skalenoedrischen Kristallen nachgewiesen, was als Neubildung zu deuten ist. Ebenso ist Gips, CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, in idiomorphen Kristallen, teilweise verzwillingt, anzutreffen. Beide Phasen sind Hinweis auf CaO, das beim keramischen Brand oder während der Ofenreise unreagiert zurückgeblieben war.

Die eigentliche Keramik besteht aus Quarz, Kalifeldspäten, Glimmern, Tonmineralien der Kaolinitund Montmorillonit-Gruppen, sowie reichlich Gips und Calcit als CaO-Lieferanten. Letztere Mineralien sind häufig in den umliegenden Sedimenten anzutreffen, während die Feldspäte sowie Quarz in Granitgeröllen der näheren Umgebung vorkommen. Weitere Neubildungen, jetzt allerdings als Folge des Brandes *und* des Schlackenangriffs waren aufgrund ihrer geringen Korngröße erst im Rasterelektronenmikroskop sehr gut nachzuweisen. Es sind dies die Phasen Gehlenit und Akermanit, zusammengefaßt als Melilith-Mischkristall Ca<sub>2</sub>(Fe,Al,Mg)[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>], Diopsid und Enstatit (CaMg)<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]. Als Folge des Angriffs metallhaltiger Schlacken sind folgende Phasen zu werten: Cuprit Cu<sub>2</sub>O, Delafossit CuFeO<sub>4</sub>, Crednerit CuMnO<sub>4</sub>, Vredenburgit (Mn,Cu)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Bustamit (Mn,Ca)<sub>3</sub>[Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>]<sub>2</sub>, Johannsenit CaMn[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>], Mn-Fe-Wollastonit, ferner die o.g. bereits genannten Phasen Diopsid, Enstatit und Melilith. Wie zuvor ausgeführt, sind die Cu-Erze überwiegend mit Manganerzen vergesellschaftet, was die Vielfalt an Mangan-Schlackenmineralien hervorruft. Darüber hinaus wurde elementares Kupfer sowohl als Schlackeneinschluß in einem Ofenwandfragment gefunden als auch als Kruste an der Oberfläche einer Schlacke, geschützt durch eine Calcit-Schicht als rezente Neubildung (Bild 5).



Bild 4. Anschliff durch einen Ladyfinger. Oben: Schlackenzone, unten: schwarzer Kern



Bild 5. Querschliff durch eine Schlackenschicht mit Kupferphasen. Maßstab 100 µm.



Bild 6. Vredenburgit-Dendriten in Schmelze



Bild 7. Thermodynamische Berechnung zur Schmelzebildung

Anhand von sehr homogenen Bereichen mit dendritischen Vredenburgit-Ausscheidungen in Glasmatrix (Bild 6) konnten mittels EDX chemische Analysen durchgeführt werden, die für thermodynamische Berechnungen der minimalen Schmelztemperatur verwendet werden konnten. Als Ergebnis wurde ein Schmelzbeginn zwischen 1000 und 1030°C ermittelt, die Hauptschmelze tritt bei 1150°C (Bild 7). Allerdings konnten nicht alle beobachteten Phasen durch die Rechnung reproduziert werden. Schwierigkeiten bereiteten die Mischphasen, aber auch das Auftreten von untersäuerten Silicaten neben freiem SiO<sub>2</sub>. Einen weiteren Hinweis auf die "Betriebstemperatur" der Öfen ergaben dendritische Cuprit-Ausscheidungen zusammen mit Delafossit in silicatischer Schmelze. Hier haben die thermodynamischen Berechnungen nicht nur den Phasenbestand befundgemäß reproduziert, sondern auch die Schmelztemperatur von 1020°C bestätigt. Dilatometrische Untersuchungen unverschlackter Ladyfinger zeigen neben der Entsäuerungsreaktion der Carbonate zwischen 700 und 800°C einen Schwindungsbeginn bei 1060°C. Bei 1150°C ist die Bindephase nahezu vollständig aufgeschmolzen, Feldspatreste und Quarz stabilisieren noch das Gefüge.



Bild 8. Cuprit-Dendriten in Schmelze



Bild 9. Thermodynamische Berechnungen zur Schmelzebildung

#### 4.7 Diskussion zum chalkolithischen Ofenbau

Die in den früheren experimentellen Arbeiten [4] vorgeschlagene Funktionsweise der Windöfen zur Herstellung von Kupfer ist durch die Gefügebefunde an den Keramikscherben bestätigt worden: Die erforderlichen Temperaturen von 1150-1250°C wurden erreicht, 1130-1150°C wurden als Temperatur der Hauptschlackenbildung nachgewiesen. Unsere Arbeiten an den Roh- und Werkstoffen der Ofenausmauerung zeigen jedoch, daß damit die verfügbaren keramischen Materialien bis an die Grenze ihrer thermischen Belastbarkeit verwendet werden mußten. Es kann als nachgewiesen gelten, daß keine besonderen feuerfesten Rohstoffe eingesetzt wurden, sondern vielmehr von den örtlich vorhandenen, zugegebenermaßen sehr heterogenen Rohstoffen Gebrauch gemacht wurde. Die chemischen Analysen der Finger sowie der Ofenwand unterscheiden sich im Rahmen der Heterogenität nämlich nur wenig und unsystematisch. Ebenso gibt es keine signifikante Unterschiede zu den ortsüblichen Rohstoffen. Die Verwendung von kalkreichen und aluminiumoxidarmen Rohstoffen unterstützt die Vermutung, daß andere Rohstoffe nicht bekannt oder verfügbar waren. Die ersten Verhüttungsversuche mußten enttäuschend gewesen sein ! Allerdings gelang eine grundlegende "Erfindung". Die offenbar häufig zusammenbrechende Ofenbrust wie auch die Ofenwände konnten durch separat gefertigte und offensichtlich vorgebrannte Keramikstäbchen verstärkt werden. Hierfür sprechen die glatten Oberflächen der Stäbchen und ihr leichtes Ablösen aus den Fragmenten der Ofenwand. Dieser Effekt ist in der Hochleistungskeramik als "differentielles Sintern" bekannt und beschreibt die unterschiedlichen Schwindungen im Bereich von Kurzfasern in feinkörnigen Matrixgefügen. Leider ist nicht sicher nachzuweisen, in welcher Orientierung die Ladyfinger relativ zur Ofenwand eingebracht wurden. Offensichtlich war allerdings stets eine Stäbchenfläche der Schlacke ausgesetzt, so daß die bereits gebrannte Keramik eine Schlackeninfiltration der noch "rohen" Ofenwand verhinderte. Damit machten die Ladyfinger eine Kupferverhüttung überhaupt erst möglich. Sie sind insofern als Teil eines der ersten nachgewiesenen, technisch genutzten keramischen Verbundsysteme der Menschheit zu betrachten.

# 5. Hochdorf/Lkr. Ludwigsburg – Latène-zeitliche Gießtiegel

# 5.1 Historischer und archäologischer Zusammenhang

In der Späthallstattzeit bis Frühlatènezeit war der Landkreis Ludwigsburg, Baden-Württemberg, kontinuierlich und relativ eng besiedelt. Der Fundpunkt Hochdorf ist durch die spektakulären Ausgrabungen eines vollständig erhaltenen Hügelgrabes eines Fürsten des 6. Jh. v. Chr. mit aufwendigen Grabbeigaben bekannt geworden [6]. Etwa 150 m westlich des Fürstengrabes befindet sich die sog. Siedlung Hochdorf, eine Ansammlung von weiteren keltischen Gräbern und Behausungen, die 1978-1999 punktuell ausgegraben worden sind [7]. Das Tiegelmaterial wurde neben Fragmenten von Siedlungskeramik im Zuge einer Grabung 1997 durch J. Biel, Karlsruhe, in einer keltischen Abfallgrube geborgen, die auf eine rege Tätigkeit einer Metallwerkstatt hindeutet. Insgesamt enthielt die Grube 670 Tiegelfragmente, 179 Gießformfragmente, 690 Schlackenstücke, Luppenreste, Werkzeuge der Bronzeverarbeitung [8].

# 5.2 Probenmaterial und Fragestellungen

Das vorliegende Probenmaterial stammt aus der Forschungstätigkeit des Fachbereiches Ur- und Frühgeschichte der Christian-Albrechts-Universität Kiel. Die Bereitstellung der Tiegel verdanken wir Frau D. Morressi-Teherani sowie ihren Betreuern A. Haffner und A. Hauptmann. Es handelt sich um Anschnitte oder Bruchstücke vollständig erhaltener Gießtiegel von etwa 50 mm Breite und 70-90 mm Höhe und etwa 6-11 mm Wandstärke (Bild 10). Im Querschnitt lassen sich ein äußerer hellbraun und ein innerer schwarzbraun gefärbter Bereich unterscheiden, der von den Archäologen als Hinweis auf einen zweischaligen Wandaufbau gedeutet wurde, da der Verlauf der Farbgrenze sehr scharf ausgeprägt ist.

Nach Vermutungen von [8] soll es sich bei der inneren Masse um einen mit Kohlenstoff angereicherten Ton handeln, um reduzierende Bedingungen für den Bronzeguß einzustellen. Zur Begründung wird auch auf den umlaufenden Riß hingewiesen, der beide "Tiegelschalen" als Sollbruchstelle trennen soll.

Im Übrigen ist der Tiegel makroskopisch frei von anhaftender Schlacke oder Metallspuren. Da bei ähnlichen Tiegeln innen Abdrücke von Metallteilen gefunden wurden, wird diese Art Tiegel als Gießtiegel angesprochen, in welchem Bronzegegenstände wieder eingeschmolzen wurden. Hierfür wurde die lederharte Keramikmasse um die Gegenstände gedrückt. Die Tiegel waren also nicht vorgebrannt [8].



Bild 10: Zwei Tiegelhälften aus Hochdorf, Lkr. Ludwigsburg, mit unterschiedlich gefärbten Zonen.

Bei den Funden stellt sich die Frage, ob weitere Indizien für einen bewußt zweischaligen Aufbau im Gefüge zu finden sind und inwiefern sich die Rohstoffe des inneren und des äußeren Bereichs unterschieden. Ferner war von Interesse, bei welchen Temperaturen der Schmelz- und Gießprozeß abgelaufen ist.

#### 5.3 Befunde

Bild 11 zeigt eine REM-Aufnahme des Tiegelquerschnitts. Links befindet sich der Außenrand, rechts das Tiegelinnere. Etwa in Bildmitte ist die erhöhte Porosität zu erkennen, die beide Tiegelhälften zu teilen scheint. Die Außenseite ist bereits deutlich angeschmolzen; nach innen folgt ein Gefügebereich, der durch eine geschlossene Porosität charakterisiert ist, weiter nach innen folgt ein Gefüge mit relativ scharfkantigen Poren bis schließlich ganz innen ein recht lockeres, rißbehaftetes Gefüge mit geringen Schmelzerscheinungen abschließt.



Bild 11. Querschnitt durch Tiegelwand. Links Außenseite, rechts Tiegelinnenseite. Maßstab 1 mm.

Eine flächenhafte EDX-Analyse der Zonen zeigt im Rahmen der Schwankungen aufgrund der geringen Homogenität der Probe keine Anzeichen für unterschiedliche Werkstoffe. Die Außenseite ist gekennzeichnet durch fast vollständig aufgeschmolzene Kalifeldspäte und Tonmineralreste sowie randlich angeschmolzene Quarzkörner. In der Mitte sind noch reichlich Feldspatrelikte vorzufinden, die randliche Auflösungserscheinungen zeigen. Auf der Innenseite sind sowohl Quarz als auch Feldspat noch scharfkantig; die Matrix besteht aus zersetzten Tonmineralien, Mullit und Schlackeneinschlüssen. Die Schlackeneinschlüsse bestehen aus einem leicht übereutektischen Gefüge aus Fayalith-Dendriten, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, in Eisensilicatschmelze, die mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> angereichert ist (Bild 12). Am Kontakt der Schlacke zu Poren finden sich etwa 5-7 µm große Körner des Eisensilicides Fe<sub>3</sub>Si (helle Körner in Bild 12 rechts oben).

An manchen Stellen der Innenwand sind Reste einer zwischen 20 und 100  $\mu$ m dicken Schicht erhalten, die aus den versinterten Relikten von Tonmineralien und feinem Mehl (0,2-2  $\mu$ m) aus Kalifeldspat besteht und als Engobe angesprochen werden kann, die in verschlickertem Zustand teilweise in die offene Porosität des Keramikscherbens hineingelaufen ist (Bild 13). In dieser Engobe wurden globulare, etwa 5  $\mu$ m große Einlagerungen von elementarem Kupfer und Cu<sub>2</sub>O beobachtet.



Bild 12. Fayalith-Dendriten in Eisensilicatschmelze, rechts oben helle Fe<sub>3</sub>Si-Körner an Porenrand.



Bild 13. Ton-Feldspat-Engobe am Innenrand

## 5.4 Diskussion zum Tiegelmaterial und zur Bronzeverhüttung

Die Elementuntersuchung des Tiegelmaterials über den Querschnitt ergab, daß eine einheitliche, klassische Keramikmasse bestehend aus Quarz, Kalifeldspat und Tonmineralien, meist kaolinitischer Zusammensetzung, zum Einsatz kam. An Spurenmineralien wurde Zirkon ZrSiO<sub>4</sub>, außen Hämatit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und innen Magnetit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> gefunden. Überraschend war der Nachweis einer Innen-Engobe, die ganz offensichtlich aus sehr gut aufbereitetem Kaolinit und Feldspat bestand und den Scherben abdichtete. Der Zustand der mineralischen Rohstoffe weist auf einen kleinen Temperaturgradienten von außen (>> 1140°C, wahrscheinlich 1220-1230°C, Feldspat aufgeschmolzen, Quarz angeschmolzen) nach innen (Erstarrung der Fayalith-Fe<sub>3</sub>Si-Schmelze knapp unterhalb 1200°C) hin. Thermodynamische Berechnungen zur Stabilität des Eisensilicides ergeben weiterhin für die Atmosphäre im Inneren einen Sauerstoffpartialdruck  $pO_2$  von etwa  $10^{-12}$ - $10^{-15}$ . Es herrschten also stark reduzierende Bedingungen, die aber nicht auf pflanzliche Magerungsmittel oder gar Kohleeinschlüsse in der Keramik zurückzuführen sind. Weitere Hinweise auf die reduzierenden Bedingungen, die demnach eher Kohlezuschlägen zu den einzuschmelzenden Kupfer- oder Bronzeteilen zuzuschreiben sind, sind die Magnetitbildung (aus Hämatit, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sowie die Anwesenheit von Fayalith (Fe<sup>2+</sup>) als Schlackenbestandteil. Mithin erklärt sich auch die schalige Dunkelfärbung im Inneren zwanglos als "schwarzer Kern", der auch heute noch typisch ist für reduzierende Brennbedingungen. Oxidierende Bedingungen und geringfügig höhere Temperaturen außen sowie reduzierende Bedingungen innen führen zu unterschiedlichem Schwindungsverhalten des Tiegels, insbesondere da außen bereits Schmelzebildung (Flüssigphasensintern) erfolgt, während innen gerade die Tonmineralumwandlung abgeschlossen ist. Damit sind auch die scharfen umlaufenden Risse zu erklären, die den Eindruck der Zweischaligkeit verstärken.

Interessant ist weiterhin die Verwendung von Kalifeldspat in der Masse und in der Engobe, der von [8] röntgenographisch als Mikroklin identifiziert wurde. Während Quarzsand und Tone unterschiedlichster Zusammensetzung in den Lagen des Keupers, wie er vor allem wenig nördlich von Hochdorf ansteht, häufig zu finden ist, befindet sich das nächste Feldspatvorkommen im nördlichen Schwarzwald, also etwa 100 km entfernt. Es ist anzunehmen, daß die Metallgießer der Hallstattzeit entsprechend wertvolle Rohstoffe mit sich führten. Weitere Untersuchungen hierzu wären erforderlich.

# 6. Neuss/Rheinland – Römische Tiegel für die Messingmetallurgie

#### 6.1 Historischer Zusammenhang

An einer strategisch wichtigen Stelle, an der Erft-Mündung in den Rhein sowie am Ende einer Militärstraße, haben römische Legionäre im Jahr 16 v.Chr. auf einer Anhöhe ein schwach befestigtes Lager errichtet, um die Drusus-Offensive gegen das auf der anderen Rheinseite gelegene Germanien für das Jahr 12 v.Chr. vorzubereiten [9]. Das Lager Novaesium, heute zwischen Neuss und Grimlingshausen gelegen, ist damit neben Batavodurum der älteste nachgewiesene Militärplatz an Nieder- und Mittelrhein. Für die Zeit von 16 v.Chr. bis 43 n.Chr. lassen sich mindestens 12 Bauperioden unterscheiden, die mit Buchstaben von A bis K gekennzeichnet werden [10]. Im augustischen Lager B ist eine Töpfereiwerkstatt nachgewiesen, ferner im tiberischen Lager F, dem Lager I schreibt man einige Schmelzöfen zu, deren Datierung aber unsicher ist, da nur Bodenverfärbungen auf deren Existenz hinwiesen, die schlecht dokumentiert sind.

### 6.2 Archäologischer Zusammenhang

Ende des 19. Jhd. graben C. Koenen, H. Lehner und J. Nissen das sog. Koenen-Lager aus, das auf 43 n.Chr. datiert wird. Im Zuge weiterer Grabungen zwischen 1955 und 1975 werden die schlechter erhaltenen Reste der früheren und späteren Lager dokumentiert [11].

Die hier berichteten Funde stammen aus einer Abfallgrube, die zwischen 20-37 n.Chr., also in die Zeit eines der tiberischen Lager datiert wird. Sie lagerten bis 2003 undokumentiert am Institut für Vor- und Frühgeschichte der Universität Bonn, bis sie im Rahmen einer Diplomarbeit von H. Nielen hinsichtlich der metallurgischen Verwendung bearbeitet werden sollten. Die Autoren verdanken die H. Nielen, H.-E. Joachim und M. Gechter die Überlassung einiger Fragmente zur weiteren Charakterisierung.

## 6.3 Das Probenmaterial

Das vom Archäologischen Institut der Universität Bonn zur Verfügung gestellt Material ist Teil eines mäßig dokumentierten Grabungsbefundes. Es handelt sich einerseits um Fragmente von Zementationstiegeln, ferner um einen Gießtiegel. Schon äußerlich unterscheiden sich Zementationstiegel und Gießtiegel deutlich: Die Zementationstiegelscherben sind außen rotbraun bis kupferrot gefärbt und weisen eine relativ glatte Keramikoberfläche auf. Die Scherbenstärke beträgt etwa 6-8 mm. Innen sind sie mit einer mehrere Millimeter dicken Kruste aus einer Besandungsschicht überzogen, die von grünem Glasfluß sowie Kupferoxidationsmineralien durchwirkt ist. Das in Bild 14 gezeigte Exemplar verfügt über eine henkelähnliche Ausformung. Die Gießtiegel sind in der Regel zweischalig aufgebaut (Bild 15). Die Keramik selbst ist dunkelbraun bis schwarz, mit 10-12 mm Wandstärke relativ dick. Die Innenwand weist eine sehr dünne rötlichbraune Kruste auf, die auch außen an der Grenzfläche zwischen dem dunklen Scherben und einer unregelmäßig geformten, wie eine zweite Schale aufgesetzten Schlackeschicht zu finden ist. An der Unterseite der Tiegel sind in diese grau-grünliche Schlackeschicht Abdrücke von Holzkohlestückchen eingeprägt. Ein Tiegelfragment weist ein kreisrundes Loch von etwa 10 mm Durchmesser auf. Im Bereich dieses Loches sind keine Schlackenreste zu finden, auch scheint die zweite Schale um dieses Loch ausgespart zu sein.



Bild 14. Zementationstiegelscherbe mit "Henkel"



Bild 15. Gießtiegel, Ansicht von oben, Rand abgebrochen, Schlackenhülle Gießtiegelfragment mit Innenschicht und Schlacke außen

Von der Untersuchung der genannten Fundstücke wurden Hinweise zu folgenden Fragen erwartet:

- Wie ist der Zementationsprozeß zur Herstellung von Messing abgelaufen ?
- Kann man Aussagen über die verwendeten Metallrohstoffe treffen ?
- Bei welchen Temperaturen wurde der Zementationsprozeß durchgeführt ?
- Waren die Zementationstiegel und Gießtiegel aus speziellen feuerfesten Werkstoffen ?
- War die randliche Ausbuchtung wirklich ein Henkel ?
- Wie ist der Gießprozess abgelaufen ?
- Warum sehen die Tiegel mehrschalig aus ?

## 6.4 Befunde

### 6.4.1 Zementationstiegel

Bereits eine einfache Querschnittspräparation erbrachte den Nachweis von bis zu 5 mm großen Perlen aus Messing, die in der inneren grünlichen Korrosionskruste angereichert waren (Bild 16). Die Anschliffauswertung zeigt innen eine Mischung aus einer silicatischen Schlacke mit Kupfersekundärmineralien, meist Kupfersilicaten, aber auch Neubildungen in Porenräumen durch Bodenlagerung, ferner grobkörnigen Quarzsand als aufgestreute Partikel von 100-200  $\mu$ m Größe. In den Poren liegt Messing in rundlichen Aggregaten vor, die als Schmelztropfen gedeutet werden. Das Keramikgefüge ist gekennzeichnet durch eine sehr homogene Verteilung von etwa 100-120  $\mu$ m großen, kantigen Quarzkörnern und etwa gleichgroßen Feldspäten in einer Matrix aus Tonmineralrelikten.



Bild 16. Querschliff durch Zementationstiegel mit Messingkörnern an der Innenseite



Bild 17 REM-Aufnahme des Tiegelscherbens: Quarzund Feldspatkörner in Matrix aus zersetzten Tonmineralien, wandparallele Poren. Maßstab:  $200 \,\mu$ m.

Alle Phasen sind wie auch die länglichen Poren parallel zur Tiegelwand texturiert angeordnet. Die Außenseite ist gekennzeichnet durch eine geschlossen poröse Glasphase mit lokalen, perfekt kugelförmigen Einschlüssen von Messing von 1-100  $\mu$ m Durchmesser. Bild 18 zeigt einen Anschliff im Querschnitt.

Auflichtmikroskopische Untersuchungen ergaben auch erste Informationen über den inneren Aufbau der Messingtröpfchen; sie waren jedoch nur zusammen mit der REM-Untersuchung sicher zu deuten. Nach Digitalisierung und Kontrastverstärkung der Bilder mittels üblicher Bildbearbeitungsprogramme konnte der zonare Aufbau der Partikel deutlich gemacht werden (Bild 19). Danach besitzen die Schmelztropfen eine Kruste aus einem Kupfer-Zink-Oxid in enger Vermengung mit Eisenphosphat, gefolgt von Cu<sub>2</sub>O-CuCl-Ausscheidungen. Der Metallkern enthält rechteckige Hohlräume, in denen noch Reste von elementarem Kupfer nachgewiesen werden. Der Kern besteht aus mehr oder minder homogener Messinglegierung mit Anteilen anderer Elemente wie Blei, Zinn und Silber.



Bild 18. Querschnitt durch einen Zementationstiegel, Anschliff; links: Innenseite mit Messingtropfen (weiß); Mitte: Tiegelwand mit Quarz und Feldspat in umgewandelter Tonmatrix; rechts: Schlacke mit Poren (schwarz, teilweise mit Kunstharz infiltriert). Gesamtbildbreite etwa 30 mm.

Eine der "Henkelscherbe" an der Innenseite vorsichtig entnommene Probe von etwa 2 mm<sup>3</sup> mit gesicherter Orientierung wurde ebenfalls mittels Auflichtmikroskopie untersucht. Sie enthielt in einem Hohlraum einen Messingeinschluß, der sich gemäß der Schwerkraft und Oberflächenspannung an die Porenwand so anschmiegte, dass gefolgert werden kann, dass einerseits das Messing in schmelzflüssigem Zustand vorlag und anderseits zumindest zum Zeitpunkt der Erstarrung der "Henkel" nach oben zeigte.

Besseren Aufschluß über die Legierungszusammensetzung ergab die Charakterisierung mittels REM. Bild 20 zeigt den Randbereich eines Schmelztropfens. Es wird deutlich, dass die Legierungszusammensetzung lokal sehr komplex ist. Neben den Hauptbestandteilen Kupfer und Zink finden sich noch Eisen, Zinn, Blei und Silber. Generell liegen die Zinkkonzentrationen unter 17 Gew.-%, im Durchschnitt bei 12 Gew.-%, so dass gelegentlich andere Elemente als Legierungsbildner von größerer Bedeutung sind. So ist an den Messingkorngrenzen Bleioxid angereichert, kleine Ausscheidungen in den Körnern bestehen aus Eisenphosphat. In der näheren Umgebung der Schmelztropfen befinden sich gelegentlich Nester aus Silberdendriten.



Bild 19 Messingeinschluß; Anschliffbild, im Kontrast computerunterstützt verstärkt. Randbereich: Cu-Zn-Oxidschicht mit Eisenphosphat (hellgrau), weiter innen: graue Ausscheidungen von Cu<sub>2</sub>O/CuCl. Schwarz: Hohlräume ehemaliger Cu-Kristalle, teilweise mit Messing infiltriert.



Bild 20. REM-Aufnahme des Randbereiches eines Messingeinschlusses mit EDX-Analysen. Zahlen geben Konzentrationen in Gew.-%; Maßstab 100 µm

Aus den Legierungszusammensetzungen ergibt sich, dass die Schmelztemperaturen bei etwa 1050°C liegen; aufgrund der Form, der Korngrenzenseigerungen und der Ausscheidungen kann es keinen Zweifel daran geben, dass die dokumentierten Messingaggregate aufgeschmolzen gewesen sein müssen.

#### 6.4.2 Gießtiegel

Die Untersuchung im Durchlichtpolarisationsmikroskop bestätigt den visuellen Befund einer etwa 150 µm dicken rotbraunen Schicht, die der Keramik sowohl an der Innenseite als auch an der Trennstelle zur Schlackenkruste anhaftet. Bild 21 zeigt diese Schicht auf der Tiegelinnenseite. Sie besteht aus einem sehr gleichmäßigen Auftrag von Tonschlicker, der im Brand in Tonrelikte und amorphe Phase ungewandelt wurde, und ist als "Innen-Engobe" zu bezeichnen.

REM-Untersuchungen der Tiegelscherbe erschließen die oberflächenparallele Textur der pflanzlichen Magerungsmittel, die teils verascht oder teils als Kohlenstoffrelikte erhalten geblieben sind (Bild 22). An Mineralphasen werden Quarz und Kali-Natronfeldspäte unterschiedlicher Zusamme nsetzung, zersetzte und mullitisierte Tonmineralien sowie entwässerte Glimmer gefunden (Muskovit und Biotit). In Bereichen nahe der Innenfläche ist Zinkoxid mit Gehalten von etwa 3 Gew.-% nachgewiesen.



Bild 21 Reste einer Innen-Engobe beim Neusser Gießtiegel; durchlichtmikroskopische Aufnahme, parallele Polarisatoren



Bild 22. Gießtiegelgefüge. Grobkörnung: Quarz, Feldspäte; hell: Hämatit, Rutil, Zirkon; schwarz: pflanzliche Magerungsmittel. Maßstab 1 mm.

Innen- und Außen-Engobe erweisen sich im REM als äußerst feinkörnige und homogene Schicht aus sehr feingemahlenen Mineralien, die im Brand zu einer amorphen, teilweise auch mullitischen Masse umgewandelt worden sind. Bild 23 zeigt die Außen-Engobe (Riß) mit Übergang zur Schlackenschicht (links). Im Rahmen der Homogenität der untersuchten Engoben und der Messgenauigkeit der EDX stimmen die Zusammensetzungen von Außen- und Innen-Engoben gut überein.

So zeigen sie einen sehr kleinen Na<sub>2</sub>O-Gehalt, einen zehnfach höheren K<sub>2</sub>O-Gehalt, mit 6-9 Gew.-% recht hohe Eisengehalte, mit denen ein ebenso hoher Phosphorgehalt gekoppelt ist, und ein SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis von 1,6 bis 2,3. Damit besitzen die Engoben eine entsprechende chemische Zusammensetzung wie der Bindeton der Keramik.

Zu klären ist die Rolle der verschlackten Außenschale. Sie unterscheidet sich von der Keramik einmal darin, dass sie fast vollständig verglast ist (Bild 24). Sie enthält lediglich tropfenförmige bzw. schalige, d.h. angeschmolzene Einschlüsse von toniger Zusammensetzung mit Restquarz, charakterisiert durch ein Molverhältnis von SiO<sub>2</sub> zu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von 2-3, während das Matrixglas ein Verhältnis von etwa 4-6 aufweist und damit eher einer Kali-Natronfeldspat-Zusammensetzung ähnelt. Um etwa ein Drittel höher ist auch der Eisen- und Phosphorgehalt der Außenschale im Verhältnis zum Scherbenmaterial, wogegen die Anteile an Alkalien und Erdalkalien nahezu identisch sind. Mikroskopisch hat es also den Anschein, als seien in diesen Glasfluß Bruchstücke des Tiegelmaterials eingeschlossen.



Bild 23:Außen-Engobe des Gießtiegels mit Riß und Übergang zur Schlackenschicht (rechts). Maßstab 1 mm.



Bild 24 Außenschale mit Schmelzebildung. Maßstab 1 mm.

Zur Klärung der Anwendungstemperaturen wurde ein kleines Segment des Gießtiegels im Sinterdilatometer untersucht. Im zyklischen Versuch zeigte sich stets eine langsam beginnende Erweichung der Keramik bei 850°C, eine deutliche Schwindung (Tangentenmethode) setzte bei 980°C ein, der Versuch wurde jeweils bei 1030°C abgebrochen. Die lineare Längenänderung betrug dann allerdings nur 0,3 %, was eine weitere Temperaturerhöhung um etwa 100 K erlaubt hätte, ohne den Tiegel zu zerstören.

### 6.5 Diskussion zur Messingmetallurgie in Neuss

Die römischen Verfahren zur Verhüttung von Erzen zu Metallen und Metall-Legierungen sowie die Weiterverarbeitung durch Gießen und Umformen sind in zahlreichen Arbeiten umfangreich diskutiert worden [z.B. 12, 13]. Unbestritten ist, dass zur Zeit von Kaiser Tiberius die Herstellung von Messing aus mineralischen Rohstoffen Stand der Technik war. Noch unklar ist hingegen die Art und Weise der Messingherstellung. Da aus der fraglichen Zeit zwar Kupferbarren, jedoch kein metallisches Zink bekannt ist, folgert Rehren [13, 14], dass Messing über einen Festkörper-Zementationsprozess dargestellt worden ist. Hierfür wird stückiges Zinkerz zusammen mit Holzkohlestückchen und metallischem Kupfer in einem geschlossenen, noch ungebrannten Tiegel œhitzt, bis Zinkdampf aus dem Erz austritt und sich über eine Festkörperdiffusionsreaktion dem Kupfer zulegiert. Dieses sog. Zementationsverfahren hat nach Rehren den Vorteil, dass die erforderlichen Reaktionstemperaturen bei etwas über 900°C liegen und ferner schlackefrei gearbeitet werden kann, falls das Zinkerz aus Zinkspat (Smithsonit), ZnCO<sub>3</sub>, besteht und nur CO<sub>2</sub> ausgetrieben werden muß. Die Entstehung von Messingschmelze schließt Rehren ausdrücklich aus, wie er aus dem Fehlen von Schlacken- und Schmelzresten in den Tiegeln folgert.

Nach dem Zementationsprozeß wurde der Tiegel zerschlagen (und weggeworfen), die Messingkörner gesäubert und in einem Gießtiegel – evtl. unter Zugabe von Recyclingmetall – erneut erschmolzen. Solche Tiegel sind häufiger gefunden worden, so z.B. in Xanten, wo sie zur Bronze- und Silberherstellung dienten [16, 13], ferner in Walheim, Neckar, hier Bronzegießtiegel [15], oder in Augst, Schweiz, wo über 1000 Stück geborgen wurden [17]. Über die Gießtiegel vermerkt Rehren, dass teilweise normale Haushaltskeramiken verwendet wurden, die mit einer zweiten Lage von Ton umkleidet wurden, die bei geringeren Temperaturen verglaste [13]. Der Abguß erfolgte in verlorener Form.

Bezüglich des Zementationsprozesses sind anhand der vorliegenden Befunde folgende Aussagen zu machen: Wie vermutet, wurde metallisches Kupfer mit Zinkerzen zu Messing umgesetzt. Die verwendeten Zinkerze waren aber keineswegs frei von schlackenbildenden Gemengteilen, sei es, dass es sich um Kieselzinkerz enthaltenen Galmei handelte oder Smithsonit in Verwachsung mit Silicaten. Fraglos wurde im Prozess eine große Menge an CO<sub>2</sub> entbunden – sowohl aufgrund der Entsäuerung des Zinkspats also auch wegen der erforderlichen Reduktion des entstehenden ZnO mittels Kohle. Die Hersteller der Zementationstiegel erwarteten entsprechend einen innere Schlackenentwicklung und einen Anstieg des Dampfdruckes. Aus diesem Grunde wurde der Tiegel vor dem Brand, wahrscheinlicher vor dem eigentlichen Zementationsprozeß innen mit einer Schicht aus relativ grobem Quarzsand versehen. Die Tiegel waren mit einem Deckel verschlossen, um einerseits den Luftzutritt zu verhindern und andererseits das Entweichen des Zinkdampfes zu vermeiden. Tiegel mit Deckel sind auch von anderen Grabungsorten her bekannt, so z.B. von Xanten. Mit der I-dentifizierung der Lage der Messingtröpfchen relativ zur "Ausbuchtung" der Scherbe konnte nachgewiesen werden, dass es sich um einen Henkel handelte.

Der Dampfdruck im Inneren des Tiegels führte zum Aufschäumen der Schlacke, die sich an schwachen, möglicherweise auch gerissenen Stellen einen Kanal durch die Tiegelwand bahnte und die typischen blasenhaltigen, rotbraunen Schlackenansätze auf der Außenseite erzeugte.

Bezüglich der Temperaturen des Zementationsprozesses gibt es folgende Erkenntnisse: Die behandelten Legierungen weisen – ungeachtet ihrer Heterogenität – Schmelztemperaturen von etwa 1050°C auf. Tropfen- und Perlenform der sowohl in der äußeren als auch in der inneren Schlackeschicht gefundenen Messingaggregate sowie Ausscheidungen und Seigerungen an den Korngrenzen weisen darauf hin, dass der Schmelzpunkt erreicht worden war. Unaufgeschmolzene Partikel aus reinem Kupfer zeigen aber, dass zumindest in einem Fall der Schmelzpunkt von Cu mit 1085°C noch nicht überschritten war. Thermodynamische Berechnungen auf der Basis der Schlackenzusammensetzung zeigen, dass die erste Schmelze bei 930°C auftritt, die Hauptschmelze aber oberhalb 1340°C vorliegt. Berechnungen zur Keramikmatrixzusammensetzung erbringen eine Schmelztemperatur der Tonmineralsubstanz von ebenfalls 920°C. Bedingt durch das Magerungsmittel Quarz ist der Tiegel aber noch fest; auch die Feldspäte sind nur randlich angelöst. Sie sind bis 1260-1340°C stabil. Die "Betriebstemperatur" liegt demnach zwischen 1000 und 1070°C. Die Brennte mperatur des Tiegels dürfte im gleichen Temperaturintervall oder knapp darüber gelegen haben.

Das verwendete Tiegelmaterial ist dem Prozess also hochgradig angepaßt. Die dünne Tiegelwand erlaubt eine gute Wärmezufuhr von außen [15], andererseits kann sich der innere CO<sub>2</sub>-Druck gut durch kleine Kanäle abbauen. Die Besandung besteht eindeutig aus einem gut gesiebten, grobkörnigerem Quarz als das Magerungsmittel des Scherbens, das ebenfalls klassiert ist. Überhaupt sind die Rohstoffe sehr gut und homogen verarbeitet.

Die erzeugte Legierung weist neben Kupfer und Zink weitere Elemente auf wie Eisen, Zinn, Silber und Blei. Es ist daher eher anzunehmen, dass zusammen mit den Rohstoffen Kupfer und Galmei bereits dem Zementationsprozeß "Recycling-Schrott" zum Wiedereinschmelzen hinzugegeben wurde, welches aus Anteilen von Bronzen oder anderen Legierungen bestand. Die Anwesenheit von Chlor und Phosphor ist nach Hautmann sehr wahrscheinlich der Bodenlagerung (Abfallgrube) zuzuschreiben.

Der Gießtiegel hat eine ganz andere Beschaffenheit. Er ist dickwandiger, besteht hinsichtlich mineralogischer Zusammensetzung und Kornaufbau aus einer anderen Keramikmasse. Innen- und Außenseite sind mit einer Tonschlicker-Engobe beschichtet. Ihr ist wohl auch zu verdanken, dass fast alle Tiegel auf der Innenseite keine Spuren von Metall- oder Schlackenanhaftungen aufweisen. Zinkoxid ist nur in geringem Maße in den Scherben hineingedampft. Die "Betriebstemperaturen" des Gießtiegels lagen entsprechend der vergossenen Legierungen bei über 1100°C. Thermodynamische Berechnungen zeigen, dass Schmelzen oberhalb 940°C auftreten, die aber wie beim Steinzeug zunächst der Scherbenbildung dienen. So sind die beobachteten Feldspäte bis 1340°C und Mullit bis 1550°C stabil. Der mikroskopische Befund zeigt ferner, dass diese Bestandteile ebenso wie der Quarzsand vollständig erhalten sind und im Scherben keine Anlösungsspuren aufweisen. Der berechnete Volumenanteil der Schmelze steigt mit zunehmender Temperatur nur sehr langsam an. Der Tiegel selbst war also bis zu Temperaturen von mindestens 1100°C auf jeden Fall verwendbar, wie auch die Dilatometeruntersuchungen bestätigen.

Ein gewisses Rätsel gibt die Außenschale auf. Nach Rehren bestand sie aus einem niedriger schmelzenden Material [13]. Tatsächlich ist sie geringfügig höherschmelzend, wobei der berechnete Schmelzphasenanteil allerdings innerhalb von etwa 30-50 K auf 70 Gew.-% zunimmt. Im Befund erscheint die Außenschale tatsächlich nahezu vollständig verglast. Dies ist insofern verständlich, als die Befeuerung von Außen erfolgte, also zunächst höhere Temperaturen herrschten als im Tiegelinneren, zumal der Schmelzprozess endotherm ist. Solche zweischaligen Tiegel sind ebenfalls an anderen Stellen gefunden worden, so in Augst/Schweiz und in Walheim/Neckar (Bild 25).

Für die Zweischaligkeit bietet Hauptmann eine einleuchtende Erklärung anhand ethnologischer Beobachtungen [15]. Da es sich verbot, den Tiegel während des Schmelz- oder Gießprozesses offen zu lassen, wurde die verlorene Gießform einfach an die Tiegeloberseite angesetzt und mittels einer gut plastischen Masse zur Befestigung umknetet und fixiert.



Bild 25. Zweischalige Tiegel, links von Augst/Schweiz; Zeichnung O. Garraux, aus [17]. Rechts aus Walheim/Neckar; A. Weisgerber, aus [15]. Zeichnung ohne Maßstab

Nach Aufschmelzen der Legierung konnte so die Tiegel-Gießform-Anordnung mittels einer Zange gedreht werden, die Gussform wurde gefüllt, der Tiegel nach Erstarrung abgeschlagen, die Form zerstört und das Metallteil entnommen. Diese Erklärung wird unterstützt durch die Tatsache, dass für die Gießtiegel keine Deckel gefunden wurden und dass die Ränder stets Bruchflächen aufweisen und keine plastisch geformten Abschluß mehr. Insofern ist auch die Qualität und die Ausführung der äußeren Schale ohne weiteren Belang.

# 7. Gesamtdiskussion

## 7.1 Entwicklung feuerfester Werkstoffe

Die Entwicklung historischer feuerfester Werkstoffe erfolgte zielgerichteter als bislang angenommen. Auch wenn über die Anfänge der Tiegelmetallurgie für das frühe Chalkolithikum (4. und 5. Jtsd. v.Chr.) noch keine werkstofftechnischen Befunde vorliegen, kann gefolgert werden, daß steigender Bedarf an Kupfer und fehlende feuerfeste Tone zum Übergang zur Ofenmetallurgie beigetragen haben. Fehlende hochtemperaturbeständige Keramikrohstoffe wurden durch die Verwendung vorgebrannter Komponenten zur thermomechanischen Verstärkung der ungebrannten Ofenausmauerung entwickelt. Ein Abschmelzen der Ofenbrust konnte damit herausgezögert werden, die Ausbeute deutlich gesteigert werden.

Die behandelten Tiegel der keltischen und römischen Zeit sind Zeugen einer Metallurgie, die durch wandernde Handwerker ausgeübt wurden, die ihre feuerfesten Rohstoffe – vielleicht auch die Tiegel – mit sich führten oder aus den nahen Vorkommen bewusst gewannen. Der Einsatz von schützenden Besandungen und Engoben sowie die Verwendung unterschiedlicher Rohstoffe für Zeme ntations- und Gießtiegel zeugt von fortgeschrittenen Kenntnissen. Mit Hilfe doch relativ hoch-schmelzender Rohstoffmischungen war ein Erreichen der Schmelztemperaturen von Kupfer, Bronze und Messing möglich, wobei die eingesetzten Keramiken jedoch stets an ihre Einsatzgrenze betrieben wurden. Daraus ist nicht zu folgern, daß die erhöhte Feuerfestigkeit von tonerde- der silikareichen Rohstoffen noch nicht durchgängig bekannt war; weitere Gründe können in der mangelhaften Verfügbarkeit liegen. Dies würde für den römischen Staat und seine exzellente Militärlogistik jedoch Befremden hervorrufen, da gerade im Westerwald, der Köln-Bonner Gegend und dem Aachener-Dürener Raum sehr gute feuerfeste Rohstoffe existieren.

#### 7.2 Charakterisierungsverfahren metallurgischer Funde

Die Untersuchung historischer metallurgischer Funde bedarf einer sorgfältigen Vorgehensweise, die vom Makroskopischen ins Mikroskopische erfolgen muß. So geben Verfärbungen bereits Hinweise auf Verschlackungen, Metallanreicherungen und Sinterprozesse. Besonders wichtig ist die gekoppelte Verwendung von Lichtmikroskopie im Auflicht- und Durchlichtmodus zur Bestimmung von Mineralphasen und Metallen zusammen mit der Rasterelektronenmikroskopie und der Elementanalytik. Probleme ergeben sich bei archäologischen Fragmenten aufgrund der geringen Probenzahl und –größe sowie der Artefakte, die aufgrund der langen Bodenlagerung die historischen Gefüge überprägen, hier Recarbonatisierung, Phosphor- und Chloreindiffusion.

#### Literatur

- Pelton, A.D., M. Blander: "Thermodynamic Analysis of Ordered Liquid Solutions by a Modified Quasichemical Approach – Application to Silicate Slags", Metallurgical Transactions B 17B (1986) 805 – 815
- [2] Rabb'a, Ibrahim, The geology of the al Qurayqira, Map sheet No. 3051 II, Amman (1994)
- [3] Hauptmann, A., Zur Metallurgie des Kupfers in Fenan, Jordanien, Montanhistorische Zeitschrift Der ANSCHNITT, Beiheft 11, Bochum (2000)
- [4] Kölschbach, St., Experimente zur Simulation prähistorischer Kupfergewinnung: Zur Verfahrenstechnik von Windöfen, Aachen: Shaker Verlag GmbH (2000)
- [5] Kuckelberg, D., Die keramischen Materialien der frühbronzezeitlichen Windöfen aus Fenan / Jordanien - Vergleich der Zusammensetzungen von archäologischen Funden und Bodenproben. Studienarbeit, Institut für Gesteinshüttenkunde, RWTH Aachen (2004)
- [6] Der Keltenfürst von Hochdorf, Methoden und Ergebnisse der Landesarchäologie. D. Planck, J. Biel, G. Süsskind, A. Wais (Hrsg.), Konrad Theiss Verlag, Stuttgart (1985)
- Biel, J., Vorgeschichtliche Siedlungsreste in Eberdingen-Hochdorf, Kreis Ludwigsburg. Archäologische Ausgrabungen in Baden-Württemberg. Konrad Theiss Verlag, Stuttgart 1989, 97-99
- [8] Modarressi-Teherani, D., Ein Ensemble früh-latènezeitlicher Metallverarbeitung aus der Siedlung von Eberdingen-Hochdorf (Lkr. Ludwigsburg). Diplomarbeit, Christian-Albrechts-Universität Kiel (2003)

- [9] Gechter, M., Das römische Bonn Ein historischer Überblick, in: M. van Rey (Hrsg.), Geschichte der Stadt Bonn, Bd. 1: Bonn von der Vorgeschichte bis zum Ende der Römerzeit (Bonn 2001) 58
- [10] Bechert, T., und Willems, W.H.J. (Hrsg.): Die römische Reichsgrenze von der Mosel bis zur Nordseeküste. Konrad Theiss Verlag GmbH Stuttgart (1995)
- [11] Müller, G., Novaesium Die Ausgrabungen in Neuss von 1955 bis 1975. In: Ausgrabungen in Deutschland, Teil 1: Vorgeschichte und Römerzeit, Verlag des Römisch-Germanischen Zentralmuseums Mainz (1975) 384-400
- [12] Tylecote, R.F., A History of Metallurgy, The Institute of Materials, London, Book No. 498, PicA Publ. Services, Drayton, Oxon, GB, ISBN 0-901462-88-8, 2<sup>nd</sup> Edition (1992)
- [13] Rehren, Th., Tiegelmetallurgie, Tiegelprozesse und ihre Stellung in der Archäometallurgie, Habilitationsschrift der TU Bergakademie Freiberg, 28.10.1998
- [14] Rehren, Th., Small Size, Large Scale Roman Brass Production in Germania Inferior. J. Archaeol. Sci. 26 (1999) 1083-1087
- [15] Hauptmann, A., Weisgerber, G., Die Schmelztiegel von Walheim: Belege für Guß in der verlorenen Form ? In: Forschungen und Berichte zur Vor- und Frühgeschichte in Baden-Württemberg, Band 95: Walheim I – Das Kastell II und die nachfolgende Besiedlung, Kommissionsverlag Konrad Theiss Verlag, Stuttgart (2004) 543-550
- [16] Rehren, Th., Bericht über die Untersuchung zweier römischer Gußtiegel aus Vetera Castra (Xanten). In: N. Hanel: Vetera I. Die Funde aus den römischen Lagern auf dem Fürstenberg bei Xanten. Rheinische Ausgrabungen 35, Köln (1995) S. 326-334
- [17] Martin, M., Römische Bronzegießer in Augst BL. Archäologie der Schweiz, 1,3 (1978) 112-120