

Eisenherstellung und metallurgische Untersuchungen

LUDWIG ESCHENLOHR UND MARIANNE SENN

Während etwa vierhundert Jahren wurde in Büsserach/Mittelstrasse Eisenerz verhüttet und das gewonnene Eisen zu fertigen Objekten geschmiedet. Das Eisenerz stammte aus der Umgebung und wurde vor Ort in sogenannten Rennöfen zu schmiedbarem Eisen verhüttet. Von diesem Eisengewerbe zeugen die Überreste eines Rennofens und zweier Schmiedeessen sowie vor allem enorme Mengen verschlackten Abfalls. Das Eisenhandwerk ist in den Siedlungsphasen 2, 4a und 4b sowie vielleicht auch noch in Phase 5 nachgewiesen. Einen direkten Bezug zwischen einem der drei identifizierten Schlackenkomplexe beziehungsweise Schlackentypen und einer Schmiedeesse oder einem Rennofen gibt es nicht, ein Zusammenhang ist aber wahrscheinlich.

Die Verhüttung von Eisenerz

Die Schlacken

Im Bereich der gesamten Fundstelle konnten rund 5,1 Tonnen verschlackte Abfälle geborgen werden (Abb. 64). Unter ihnen bilden die Fliessschlacken mit 3,8 Tonnen die wichtigste Fundkategorie. Wie ihre Bezeichnung andeutet, fließen oder rinne diese Schlacken während der Verhüttung des Eisenerzes als Abfall durch eine Öffnung aus dem Rennofen heraus. Eine mächtige Schicht mit Verhüttungsschlacken, die Schlackendeponie 2, dehnte sich unter und westlich der Mittelstrasse aus. Sie bestand vor allem aus Fliessschlacken. Mit 2,5 Tonnen enthält diese Schicht weit aus die meisten Schlacken, zumal wenn man bedenkt, dass ein Teil dieser Abfälle im Laufe der Zeit vermutlich weggeschwemmt oder umgelagert wurde.

In Büsserach konnten drei verschiedene Typen von Fliessschlacken festgestellt werden, die aus verschiedenen Phasen der Besiedlung stammen. Damit lassen sich drei Werkstätten – A, B und C – vermuten. Die folgende Beschreibung des Verhüttungsvorgangs sowie der archäologischen Überreste stützt sich auf die im benachbarten Kanton Jura gewonnenen Erkenntnisse zum frühen Eisengewerbe (Senn/Eschenlohr 2013).

Der Rennofen

Das Konstruktionsmerkmal des frühmittelalterlichen Rennofens im Jura ist ein konischer oder birnenförmiger Ofenschacht, dessen Höhe auf ungefähr zwei Meter geschätzt wird. Der Ofen wird befeuert und mit Holzkohle und Erz beschickt. Die chemische Reaktion zur Reduktion des Erzes braucht eine ausreichend hohe Temperatur im Ofeninnern, um die Schlacke zu verflüssigen. Auch ein Überschuss an Kohlenmonoxid ist nötig, damit die Sauerstoffatome sich vom Eisenerz zum Kohlenstoff bewegen und dann gasförmig als Kohlendioxid entweichen können. Um dies zu erreichen, wird mit einem Gebläse Luft durch eine Düse in den Ofen geblasen. Der Eisenschwamm, das im zäh-teigigen Zustand gebildete Produkt, sammelt sich im Schachtinnern in der Nähe der Düse über der Ofenmulde an. Darunter entsteht aus den weiteren Bestandteilen des Erzes flüssige Schlacke, die aus dem Ofen abgelassen wird, um zu vermeiden, dass der Innenraum verstopft. Die nachgewiesene Arbeitstechnik weist auf sehr gute Kenntnisse und viel Erfahrung der damaligen Handwerker hin.

Abb. 64
Anzahl und Gewicht der
Schlacken und der verschlack-
ten Materialien von Büsserach/
Mittelstrasse.

Kategorie/Typ	Kürzel	Anzahl	Anteil (Anzahl)	Gewicht	Anteil (Gewicht)
		(n)	(%)	(g)	(%)
Erz	BE/DE	770	0,4	8100	0,2
Grau-dichte Schlacke	GDS	78400	44,4	2430890	47,3
Grau-poröse Schlacke	GPS	43500	24,6	929690	18,1
Schwarz-glasige, dichte Schlacke	SGS	19600	11,1	401550	7,8
Bunt-glasige, dichte Schlacke	BGS	1400	0,8	30875	0,6
Fliessschlacken total	FS	142900	80,9	3793005	73,9
Ofenschlacken	OS	200	0,1	135300	2,6
Kalottenschlacke	KS	11130	6,3	722220	14,1
Rostige Schlacke	RS	9040	5,1	116110	2,3
Ofen-/Herdwand	OW/HW	8860	5,0	263090	5,1
Düsen	DÜ	340	0,2	12480	0,2
Restmenge	RM	3320	1,9	84015	1,6
Total		176560	100,0	5134320	100,0

65

Fundort:	Schlackenschicht	Westlich Strasse	Feuerstelle 2	Schlackenschicht	Schlackenschicht	Schlackenschicht
Labor-Nr.:	BUE017	–	BUE010	–	BUE015	BUE016
Inv.-Nr.:	351.101	Sammelkomplex	481.101	–	349.101	349.102
Material:	Erz	Bohnerz	Bohnerz	Fliessschlacke	Ofenwand	Ofenwand
Auswertung:	Einzelanalyse	Einzelanalyse	Einzelanalyse	Mittelwert (4)	Einzelanalyse	Einzelanalyse
Hauptbestandteile (Massenprozent)						
SiO ₂	50	12	19	30	68	73
TiO ₂	0,20	0,49	0,55	0,68	0,29	0,34
Al ₂ O ₃	5,5	12	14	15	14	14
Fe ₂ O ₃ total	43	73	65	51	10	5,7
MnO	0,03	0,08	0,05	0,03	0,07	0,14
MgO	0,05	0,08	0,08	0,19	1,3	1,2
CaO	0,31	0,50	0,28	1,7	1,3	0,75
Na ₂ O	<	<	<	0,09	1,5	1,2
K ₂ O	0,03	<	<	0,57	2,6	2,6
P ₂ O ₅	0,56	0,56	0,45	0,30	0,28	0,17
Spuren (mg/kg)						
S	80	<	100	200	100	<
Zr	200	200	300	350	200	200
Rb	<	<	<	<	100	100
Sr	<	<	<	<	100	90
Y	<	<	<	<	<	<
Ba	<	<	<	<	700	600
V	400	1600	1600	1850	100	100
Cr	200	300	400	450	500	300
Co	<	<	<	375	200	100
Ni	<	<	<	<	200	100
Cu	<	<	<	<	<	<
Zn	<	400	200	<	90	<
As	<	<	<	<	400	<
Mo	<	<	<	<	200	<
Ag	100	<	<	<	<	<
Verhältnisse						
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	9,1	1,0	1,3	2,0	4,9	5,1
CaO/K ₂ O	12	–	–	3,0	0,5	0,3
V/Cr	2	5,3	4,0	4,1	0,2	0,3

Das Erz

Im Fundmaterial dominiert Bohnerz (Kasten S. 74). Es gibt jedoch noch weitere, mit einer Ausnahme nicht näher bestimmte Erzarten. In der Umgebung steht auch Doggererz an. Deshalb stellt sich die Frage, ob neben Bohnerz auch Doggererz oder andere Erztypen zur Verhüttung genutzt wurden. Im Zusammenhang mit den Schlackendeponien wurden zwei Bohnerze und ein unbestimmter Erzbrocken untersucht.

Die Massenbilanz des Verhüttungsprozesses (siehe unten) beweist, dass Bohnerz verhüttet wurde. Die Bohnerzproben haben einen hohen Eisenoxidgehalt, zusammen machen die Anteile an Eisen-, Silizium- und Aluminiumoxid etwa 97 Prozent der Analysensumme aus (Abb. 65). Es ist ähnlich viel Aluminium- und Siliziumoxid vorhanden, was typisch für Bohnerz ist. Unter den Spurenelementen dominieren Vanadium, Chrom, Zink und Zirkon. Die Art des zweiten untersuchten Erzes muss offenbleiben. Es handelt sich um einen Sandstein mit eisenhaltiger Ausfällung in den Zwischenräumen (Abb. 66). Obwohl es denkbar ist, dass in sandigen Teilen von Bohnerzvorkommen derartige Gesteine anstehen, ist bei diesem Exemplar eine Zuordnung nicht möglich, da der geologische Zusammenhang fehlt. Der untersuchte Erzbrocken ist zu eisenarm für eine wirtschaftliche Verwertung und hat deshalb keine Verwendung gefunden. Ausserdem kann Doggererz wegen seiner chemischen Merkmale als Ausgangserz generell ausgeschlossen werden.

66

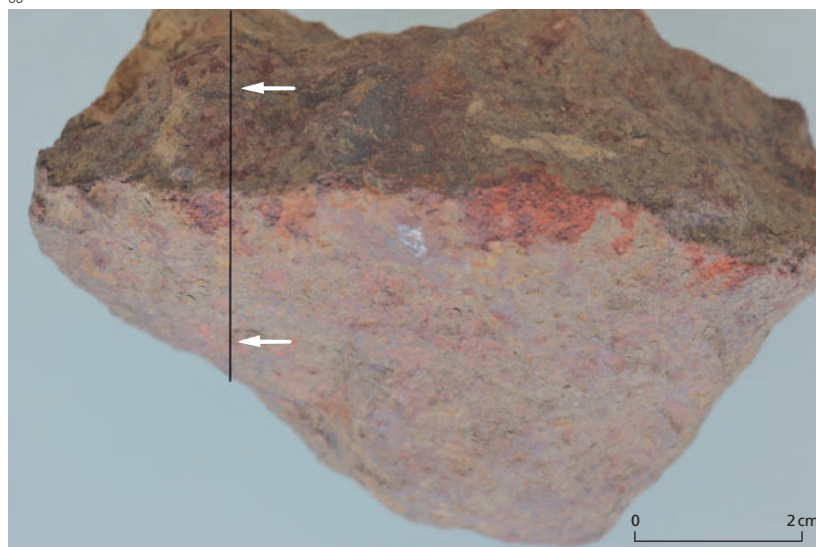


Abb. 65
Chemische Zusammensetzung der Verhüttungsmaterialien aus Phase 2.

Abb. 66
Rötlicher Erzbrocken, der zahlreiche rundliche Quarzeinschlüsse enthält (Labor-Nr. BUE017; Inv.-Nr. 24/10/351.101). Gekennzeichnet ist die Probenentnahmestelle.

Abb. 67
Bohnerz aus dem Jura.

Abb. 68
Grau-dichte Fliessschlacke
(GDS).

67



Bohnerz

Bohnerz oder auch siderolithisches Erz besteht aus kugeligen (Abb. 67) eisenhaltigen Verhärtungen von konzentrischem Aufbau und mit bis zu 10 Zentimetern Durchmesser. Bohnerze stammen aus Schichten des Eozäns, die mit eisenreichen Lehmen (Bolos) vermischt sind. Der Eisengehalt hängt vom Bohnerzanteil ab (gewaschen um 40 Prozent Eisen). Solche Schichten sind entlang der ganzen Jurakette stark vertreten (Serneels 1997).

68



Die Werkstätten der Eisenproduktion

Die grossen Schlackenmengen, die in den beiden Schlackendeponien und in einer Verfüllung gefunden wurden, sowie technische Erkenntnisse aus den Schlacken lassen den Schluss zu, dass im mittelalterlichen Gewerbeviertel der Mittelstrasse mindestens drei verschiedene Rennöfen während der Phasen 2, 4a und 4b sowie vielleicht auch noch in Phase 5 betrieben wurden. Die Unterschiede zwischen den Schlacken, die jeweils einer Phase zugewiesen werden können, zeigen zudem eine Entwicklung der Verhüttungstechnik auf.

Die Produktion von Werkstatt A in Phase 2

Grau-dichte Schlacken (GDS)

Im Bereich der gesamten Fundstelle wurden rund 5 Tonnen verschlackte Abfälle geborgen. Unter diesen bilden die Fliessschlacken mit 3,8 Tonnen die wichtigste Fundkategorie. Innerhalb der Kategorie der Fliessschlacken stellen die grau-dichten Schlacken (Abb. 68) mit nahezu 2,5 Tonnen den zahlen- und gewichtsmässig vorwiegenden Typ dar (Abb. 64). Dieser Schlackentyp ist von vielen frühmittelalterlichen Werkplätzen im nahegelegenen Kanton Jura gut bekannt. In Büsserach überwiegt er mit einem Anteil von zwei Dritteln in der grossen Schlackendeponie 2, die zu Phase 2 gehört und ins 7. Jahrhundert datiert. Die grau-dichten Schlacken zeichnen sich, wie der Name sagt, durch ihre grosse Dichte aus. Ihr Dichtewert liegt im Mittel sowohl über demjenigen der anderen Schlackentypen vor Ort als auch über jenem der vergleichbaren Stücke aus dem Jura (Kasten S. 75).

69

Anteil (%)

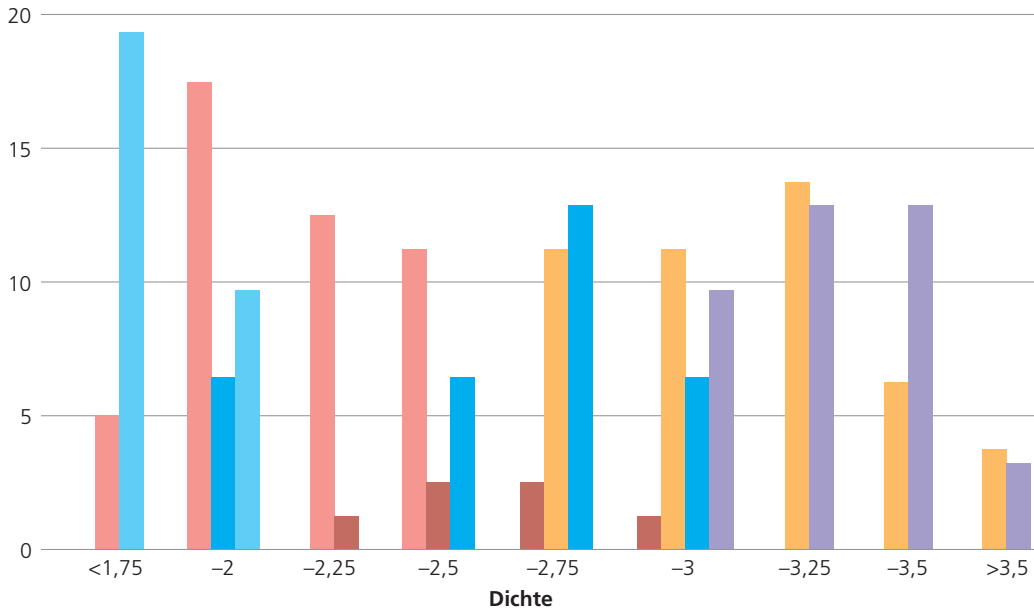


Abb. 69
Vergleich der Dichte der verschiedenen Typen von Fliesschlacken aus dem Jura und von Buserach.

GPS Jura
GIS Jura
GDS Jura
SGS Buserach
GPS Buserach
GDS Buserach

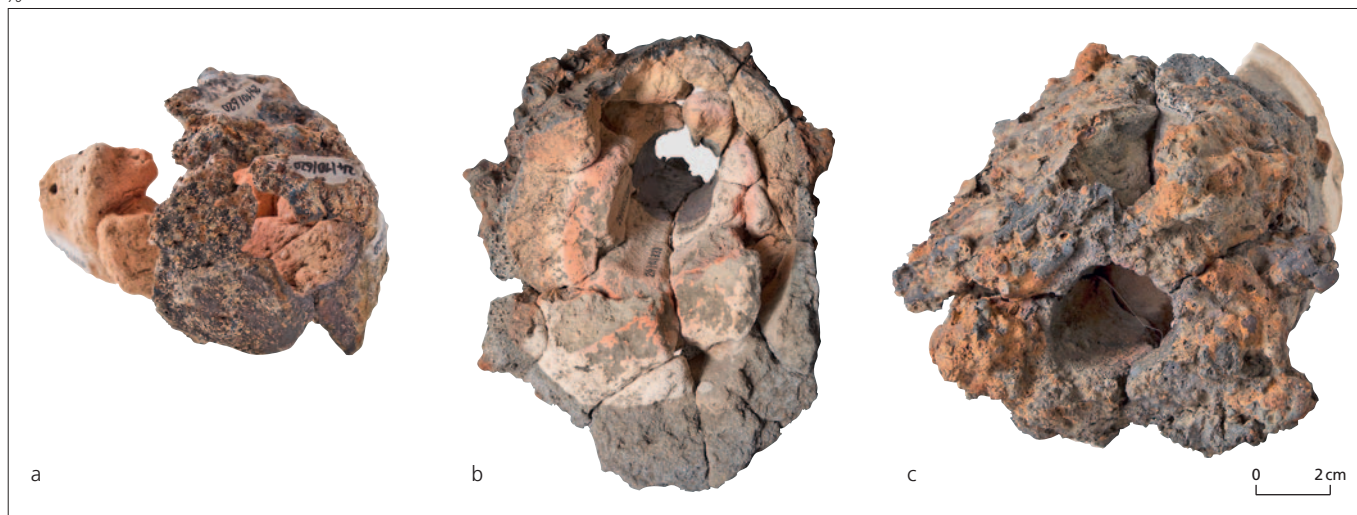
Verhüttungsschlacken

Um die Eigenschaften der Verhüttungsschlacken von Buserach hervorzuheben, werden sie mit jenen der Verhüttungsplätze von Boécourt/Les Boulies und Chevenez/Lai Coiratte im Jura verglichen (Abb. 69). Neben der morphologischen Zuweisung lassen sich die grau-porösen Schlacken (GPS), die schwarz- oder bunt-glasigen Schlacken (SGS/BGS) und die grau-dichten Schlacken (GDS) auch gut anhand der gemessenen Dichte unterscheiden. Bei den SGS/BGS mit einer Dichte zwischen 1,75 und 2,00 handelt es sich um Stücke mit geringer Dichte. Der Typ SGS/BGS kennt bis jetzt noch keine Entsprechung im Jura. Für den grau-intermediären Typ (GIS), der auf dem Werkplatz Boécourt/Les Boulies definiert wurde, gibt es in Buserach keine Entsprechung. Ausser ihrer Dichte in einer vergleichbaren Spannweite weisen diese beiden Typen – SGS/BGS und GIS – keine weiteren Gemeinsamkeiten auf. Die GDS von Buserach sind durchschnittlich eindeutig dichter als diejenigen aus dem benachbarten Jura. Einzig unter den dichtesten Stücken (Dichte über 3,5) ist der Anteil im Jura höher. Dies ist bedingt durch eine grössere Anzahl von Fliesschlackenstücken mit einem höheren Eisengehalt.

In einer Probe des grau-dichten Schlackentyps wurden als Mineralphasen Fayalit (Fe_2SiO_4) und Hercynit (FeAl_2O_4) festgestellt (Abb. 91, Labor-Nr. BUE011). Im Folgenden wird für die chemische Beschreibung der grau-dichten Schlacken ein Mittelwert verwendet (Abb. 65), da die vier analysierten grau-dichten Schlacken (Abb. 91, Labor-Nr. BUE011–BUE014) eine sehr ähnliche Zusammensetzung haben. Die Elementoxide von Eisen, Silizium und Aluminium machen 96 Prozent der Analysensumme aus. Gemäss Schmelzdiagramm der drei Bestandteile haben sich diese Schlacken bei rund 1300 Grad Celsius gebildet. Die Zusammensetzung des Fliesschlackentyps leitet sich hauptsächlich aus derjenigen des Bohnerzes ab. Weil sich bei der

Verhüttung Metall gebildet hat, weist die Schlacke geringere Eisenoxidgehalte auf als das Bohnerz. Sie enthält dafür doppelt so viel Silizium- wie Aluminiumoxid. Ein sandiges Material, sei es die Ofenwand oder ein Zuschlag von Quarzsand, nahm also neben dem Erz an der Schlackenbildung teil. Leicht erhöht gegenüber dem Bohnerz sind der Kalzium- und Kaliumoxidgehalt, was sich durch die Beteiligung der Holzkohlenasche an der Schlackenbildung erklärt. Holzkohlenasche besteht neben Kohlenstoff vorwiegend aus Kalziumoxid und kann Kaliumoxid enthalten. Für das ebenfalls veränderte Verhältnis von Vanadium zu Chrom in der Schlacke muss ein chromreiches Material, zum Beispiel Ofenwand, verantwortlich sein.

70



71

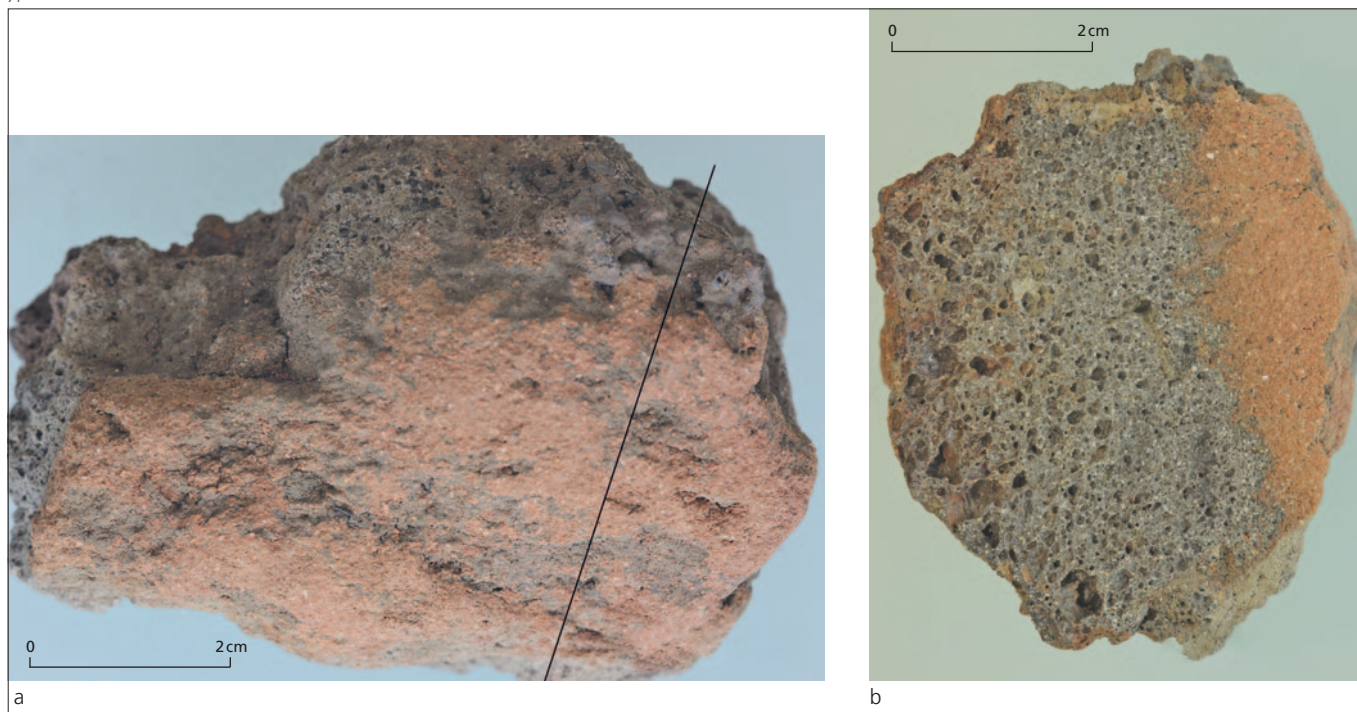


Abb. 70
a–c Verschlackte Düsenbruchstücke aus Lehm von Rennofen A.

Abb. 71
a Ofenwand von Rennofen A mit Schnittstelle;
b Querschnitt: durch Hitze porös, aber nicht verschlackt.

Rennofen A (postuliert)

Über den Ofen von Werkstatt A selbst können keine Aussagen gemacht werden, da seine Überreste wahrscheinlich vor der Entdeckung der Fundstelle beim Strassenbau zerstört wurden. Die zahlreichen Düsenbruchstücke in der unteren Schlackendeponie 2 zeigen aber, dass der Rennofen A, von dem die grau-dichten Schlacken stammen, mit mindestens einem Blasebalg ausgerüstet war (Abb. 70). Die Düse dürfte seitlich und ebenerdig in der Ofenwand angebracht gewesen sein. Sie ragte ein Stück weit ins Ofeninnere, weshalb ihr ofenseitiges Ende stark verschlackt oder sogar aufgeschmolzen ist. Es konnte kein Neigungswinkel an der Verschlackung der Stücke abgelesen werden, wie dies für die in der Ofentüre verwendeten Düsen auf dem Werkplatz Boécourt/Les Boulies der Fall war (Eschenlohr/Serneels 1991, 62). Der Düsenlochdurchmesser beträgt zwischen 2,7 und 3,0 Zentimeter, was der üblichen Lochgrösse dieser Zeit entspricht.

Von der Ofenwand sind ebenfalls zahlreiche Fragmente erhalten. Zwei von ihnen wurden analysiert (Abb. 65, Labor-Nr. BUE015 und BUE016). Sie sind bis zu fünf Zentimetern dick und bis auf eine Tiefe von rund vier Zentimetern von Hitze beeinflusst (Abb. 71). Dies zeigt sich als starke Porosität, ohne dass Verschlackung auftritt. Obwohl die analysierten Stücke eine ähnliche Zusammensetzung haben, wird darauf verzichtet, die Zusammensetzung in einem Mittelwert zusammenzufassen. Der Grund hierfür liegt beim unterschiedlichen Eisenoxidgehalt, der zwischen knapp 6 und 10 Prozent schwankt. In der Zusammensetzung der Ofenwand dominiert Siliziumoxid, was den sandigen Charakter des Materials betont. Bei den Nebenbestandteilen ist mehr Kalium- als Kalziumoxid vorhanden, was typisch für lehmige Materialien ist. Das Gleiche gilt für das Überwiegen des Spurenelements Barium über Chrom.

Die Produktion von Werkstatt B in Phase 4a

Schwarz-glasige und bunt-glasige Schlacken (SGS/BGS)

Im Unterschied zu den grau-dichten Schlacken handelt es sich bei den schwarz-glasigen Schlacken (Abb. 72) um einen Typ, der im benachbarten Kanton Jura aus dieser Zeit nicht bekannt ist. Schwarz-glasige Schlacken sind aber typische Abfälle im Zusammenhang mit Hochöfen wie etwa demjenigen von Langenbruck im Kanton Basel-Landschaft, der allerdings bedeutend jünger ist (Tauber/Senn 2021). In Büsserach wurden die schwarz-glasigen Schlacken in der Schlackendeponie 1 über der Steinpflasterung 1 aus Phase 3 westlich der Mittelstrasse gefunden. Die weniger häufigen bunt-glasigen Schlacken (BGS) gehören technisch und stratigraphisch in dieselbe Kategorie wie die schwarz-glasigen Stücke. Die stratigraphische Situation ermöglicht es, den glasigen Typ vom älteren, grau-dichten Schlackentyp zu trennen.

Bei der in der Ausgrabung 2011 erfassten relativ geringen Menge von weniger als 200 Kilogramm glasiger Schlacke stellte sich zunächst die Frage, ob es sich um den Abfall eines eigenständigen Verhüttungsprozesses handelt oder um das Resultat einer zufälligen Fehlmanipulation. Bei der Ausgrabung 2014 entlang der Hauptstrasse, rund 60 Meter weiter östlich der Mittelstrasse, kam dann noch einmal eine grosse Menge dieses glasigen Schlackentyps zum Vorschein (Bader/Eschenlohr 2015, 25–27). Damit ist mit über 400 Kilogramm glasiger Schlacken genügend Abfall vorhanden, der eine technisch abweichende, jüngere Verhüttungsetappe nahelegt. Ihre Lage in der oberen Schlackendeponie 1 sowie in der Steinpflasterung der Ausgrabung 2014 datiert die glasigen Schlacken ins 8. Jahrhundert, also in Phase 4a. Üblicherweise entstehen glasige Schlacken bei der Verhüttung im Hochofen. Ihr Auftreten im frühmittelalterlichen Büsserach deutet also auf eine eigenständige Werkstatttradition und eine spezielle Technologie hin.

Diese glasigen Fliessschnacken streuen grossflächig und wurden offensichtlich als Schotterung verwendet, sowohl im Zusammenhang mit der Steinpflasterung 1 als auch mit der 2014 freigelegten Steinpflasterung. Im Unterschied dazu wurden die beiden anderen Schlackentypen, die grau-dichten Schlacken und die grau-porösen Schlacken (siehe unten), in Deponien und Gruben entsorgt.

Ausserdem ist die mittlere Dichte der schwarz-glasigen Schlacken mit 2,7 geringer als diejenige der grau-dichten Schlacken mit 3,2. Einige wenige Stücke weisen eine ähnliche Dichte wie die grau-porösen Schlacken auf (siehe unten).

Um die technischen Abläufe, die zur Entstehung der glasigen Schlacken führten, besser zu verstehen, wurden insgesamt fünf Stücke untersucht (Abb. 91, Labor-Nr. BUE018–BUE021 und BUE025). Sie haben grosse Ähnlichkeiten mit Hochofenschlacken und zeigen teilweise eine Fliesstextur. Es kann zwischen schwarz-glasigen (Abb. 97, Kat. 6) und grün- beziehungsweise türkis-glasigen Schlacken unterschieden werden (Abb. 98–100, Kat. 7–9). Im Querschnitt sind

72



die schwarz-glasigen Schlacken grau, während sie im polierten Teilstück schwarz mit blauen Schlieren erscheinen. Die türkis-glasigen Schlacken zeigen ihre Farbe teilweise erst im frischen Bruch (Abb. 99, 1b), andere sind effektiv grün (Abb. 100, 1a). Alle weisen Stellen, die nur aus Glas bestehen, und solche mit blumenkohlartig angeordneten Mineralphasen auf (Abb. 98, 2b).

Chemisch gibt es keine wesentlichen Unterschiede zwischen den schwarz- und den bunt-glasigen Schlacken. Deshalb wird ihre Zusammensetzung zur weiteren Auswertung anhand des Mittelwerts besprochen (Abb. 73). Es überwiegen Silizium-, Eisen- und Kalziumoxid, als wichtigster Nebenbestandteil tritt Aluminiumoxid auf. Die Summe dieser Bestandteile beträgt 95 Prozent des Analysentotal. Von den grau-dichten Schlacken (Abb. 65) unterscheiden sie sich durch den tiefen Eisenoxidanteil von nur 20 Prozent sowie den vergleichsweise hohen Silizium- beziehungsweise Kalziumoxidanteil von 46 beziehungsweise 19 Prozent. Unter den Spurenelementen dominieren mit Barium, Schwefel und Zirkon solche, die eher mit Lehm und Sand in Verbindung gebracht werden können. Dies passt zum hohen Siliziumoxidgehalt. Der hohe Kalziumoxidgehalt kann nicht allein auf die Zufuhr von Holzkohlenasche bei der Schlackenbildung zurückgeführt werden. Um diese Schlackenzusammensetzung zu erreichen, muss ein kalkhaltiger Zuschlag oder ein entsprechendes Erz verwendet worden sein.

Da das Verhältnis von SiO_2 zu Al_2O_3 mit 3,9 und 4,1 tief ist und unter den Spurenelementen Vanadium grösser als Chrom ist (Abb. 91), könnte Bohnerz als Ausgangsmaterial gedient haben. Doggererz kann eher ausgeschlossen werden, da Doggererze und daraus entstehende Verhüttungsschlacken einen höheren Anteil an Magnesium- und Phosphoroxiden aufweisen.

Die glasigen Schlacken bestehen an der Oberfläche vorwiegend aus Glas, im Innern finden sich verschie-

Abb. 72
Schwarz-glasige Fliessschnacke (SGS).

Abb. 73
Mittelwerte der chemischen
Zusammensetzung der
schwarz- und bunt-glasigen
Fließschlacken aus Phase 4a.

Abb. 74
Mulde des Rennofens C,
verfüllt mit vorwiegend
grau-poröser Schlacke (GPS).

73

Fundort:	–
Fundkomplex:	–
Material:	Fließschlacke
Detail:	glasig
Auswertung:	Mittelwert (5)
Hauptbestandteile (Massenprozent)	
SiO ₂	46
TiO ₂	0,39
Al ₂ O ₃	9,6
Fe ₂ O ₃ total	20
MnO	0,15
MgO	1,2
CaO	19
Na ₂ O	0,25
K ₂ O	2,5
P ₂ O ₅	0,60
Spuren (mg/kg)	
S	500
Sc	100
Zr	300
Rb	80
Sr	260
Y	<
Ba	600
V	300
Cr	200
Co	180
Ni	<
Cu	<
Zn	<
As	<
Mo	<
Ag	<
Verhältnisse	
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	4,7
CaO/K ₂ O	7,8
V/Cr	1,5

dene Minerale. Die türkisfarbenen Schlacken enthalten Quarzeinschlüsse, aber auch Einschlüsse von Schlacke mit Metalltropfen. Unaufgelöste Einschlüsse werden meist als Reste von Zuschlagsmaterialien interpretiert, in diesem Fall also von Quarzsand und metallreicher Schlacke. Als Mineralphase wurden in einer türkis-glasigen Schlacke unter anderem Cristobalit, eine Hochtemperaturvariante von Quarz (SiO₂), festgestellt. Cristobalit bildet sich bei Temperaturen über 1470 Grad Celsius und liefert so einen Anhaltspunkt für die erreichte Prozesstemperatur bei der Schlackenbildung.

Aus Oulches im Département Indre gibt es in Aussehen und Chemie ähnliche Schlacken aus spätrömischer Zeit (Mahé-Le Carlier 1997). Vor allem die türkisfarbenen und die grau-kristallisierten Schlacken aus Oulches haben eine den glasigen Schlacken von Büsserach vergleichbare Zusammensetzung mit 6 bis 10 Prozent Aluminiumoxiden und 18 bis 22 Prozent Kalziumoxiden, während der Siliziumoxidgehalt mit 51 bis 57 Prozent höher und der Eisenoxidgehalt mit 9 bis 13 Prozent geringer ist als bei den Schlacken in Büsserach (Abb. 73 und 91).

Rennofen B (postuliert)

Der genaue Standort von Rennofen B ist nicht bekannt. Magnetometer-Messungen auf der Wiese östlich der Ausgrabung ergaben schwache, nicht ganz eindeutige Hinweise für einen solchen Ofen. Das nicht klar interpretierbare Messresultat könnte mit der völligen Zerstörung des aufgehenden Teils des Ofens zusammenhängen. In einem solchen Fall bleiben praktisch keine Ofenbestandteile, die starker Hitze ausgesetzt waren, mehr übrig, so dass deren Magnetismus nicht mehr erfasst werden kann.



Die Produktion von Werkstatt C in Phase 4b

Grau-poröse Schlacken (GPS)

Insgesamt wurden etwa 600 Kilogramm grau-poröse Schlacken (GPS) in der Verfüllung von Rennofenmulde C gefunden (Abb. 74 und 75). Dazu kommen noch ungefähr 300 Kilogramm schwarz-poröse Schlacken, die sich vermutlich ebenfalls den Schlacken von Werkstatt C zuordnen lassen. Da es in der Verfüllung der Mulde keine stratigraphische Trennung gibt, ist eine chronologische Abfolge der schwarz- und der grau-porösen Schlacken nicht erkennbar.

Auch Düsen- und Ofenwandfragmente wurden in diesem Zusammenhang geborgen. Sie unterscheiden sich durch einen grösseren Sandanteil und andere Farbtöne von den Düsen, die in der Schlackendepotie 2 gefunden wurden und Werkstatt A zuzuordnen sind. Die Ofenwand ist dünner als diejenige aus Phase 2 und viel stärker verschlackt (Abb. 76). Chemisch schwankt sie beim Eisen- und Kalziumoxid-gehalt stark (Abb. 77). Dies ist eine Folge der Verschlackung. Offenbar hat sich eine Mischung aus oxidierendem Metall, Holzkohlenasche und Ofenwand an ihrer Bildung beteiligt.

Die Verfüllung der Rennofenmulde C datiert ins 9., vielleicht noch ins beginnende 10. Jahrhundert (Abb. 11). Die Schlacken deuten damit den Beginn einer technologischen Entwicklung an, die auch von anderen jurassischen Fundorten bekannt ist: von graudichten Schlacken auf frühmittelalterlichen Fundstellen zu grau-porösen beziehungsweise schwarz-porösen Schlacken in hochmittelalterlichen Kontexten.

Zusätzlich zur visuellen und optischen Einordnung ergibt auch die Dichtemessung eine Trennung der grau-porösen Schlacken von den beiden anderen Typen, den graudichten und den schwarz-glasigen Schlacken: Mit einem Mittelwert von 1,7 weist der Typ der grau-porösen Schlacken nahezu den halben Wert der mittleren Dichte der graudichten Schlacken (3,2) auf und unterscheidet sich auch klar von den schwarz-glasigen Schlacken mit 2,7 (Abb. 69). Dies ist auf die starke Porosität im Gegensatz zu den anderen Schlackentypen zurückzuführen.

Vier grau-poröse Schlacken wurden chemisch untersucht (Abb. 77 und 91, Labor-Nr. BUE001, BUE004, BUE005 und BUE028). Sie zeigen eine recht homogene Zusammensetzung. Nur der Kalziumoxidgehalt unterliegt grösseren Schwankungen. Im Mittel bestehen sie zu gleichen Teilen aus Silizium- und Eisenoxiden, als weiterer Hauptbestandteil tritt Aluminiumoxid auf. Diese Hauptbestandteile machen rund 90 Prozent der Analysensumme aus. Obwohl dies ein tieferer Prozentsatz ist als bei den graudichten Schlacken, ist er hoch genug, um die untersuchten grau-porösen Schlacken als ternäres Gemisch, also ein Gemisch aus drei Stoffen, aufzufassen. Damit können sie in einem sogenannten ternären Schmelzdiagramm dargestellt werden (Abb. 78): Die unterschiedliche Kristallbildung der Stoffe gibt Hinweise auf die Schmelztemperatur. Die grau-porösen Schlacken haben sich gemäss diesem Diagramm alle bei Temperaturen zwischen 1150 und 1200 Grad Celsius gebildet. Dazu passt, dass als Schlackenminerale Fayalit und Quarz gefunden wurden, die in diesem

75



Abb. 75
Grau-poröse Fliessschlacke (GPS).

76

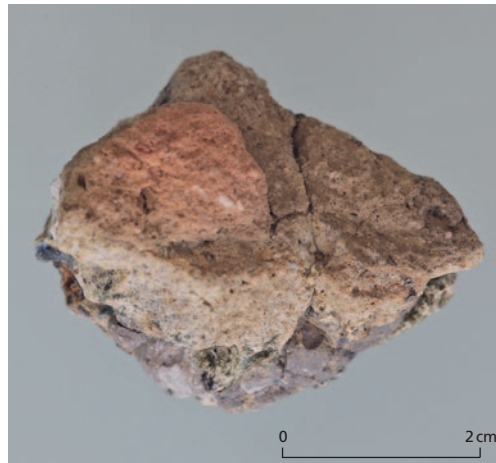


Abb. 76
Stark verschlackte Ofenwand aus der Verfüllung der Rennofenmulde C.

Temperaturbereich vermehrt auftreten. Als Nebenbestandteile sind Kalzium- und Kaliumoxid anzusprechen. Wichtigste Spurenelemente sind Vanadium und Chrom. Das Überwiegen dieser Spurenelemente und das tiefe Verhältnis von Siliziumoxiden zu Aluminiumoxiden sind auf die Entstehung dieser Schlacken aus Bohnerz zurückzuführen (Kasten S. 74).

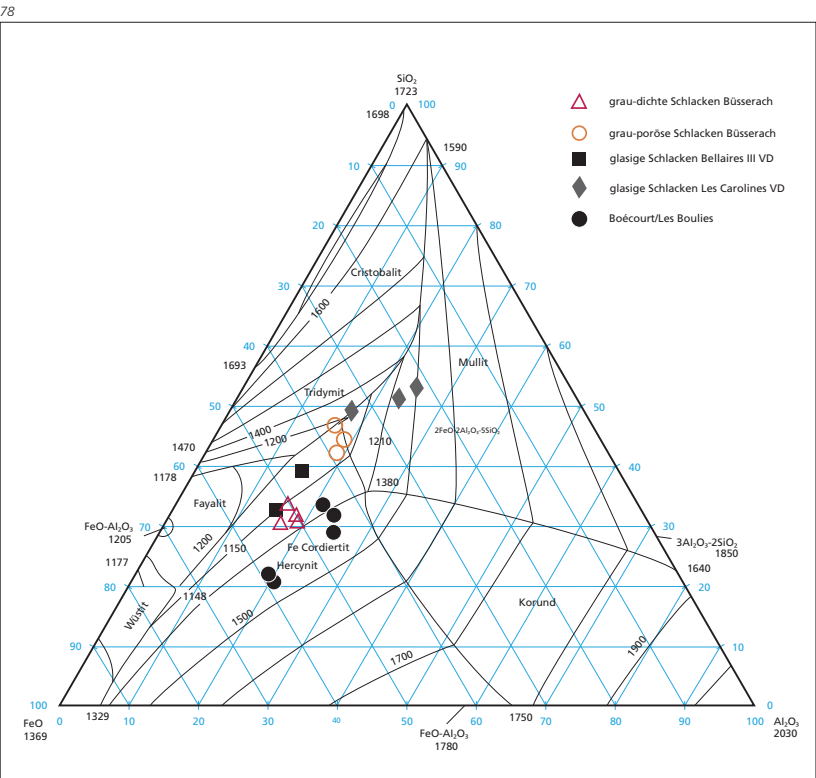
Rennofen C

Aufgehende Bauelemente des Rennofens C sind keine erhalten. Fundamentreste aus Kalkbruchsteinen im Nordteil einer Mulde, die anhand von Brandspuren als Feuergrube interpretiert wurde und mit Schlacken verfüllt war, weisen jedoch auf einen ehemaligen Rennofenstandort an der östlichen Grabungsgrenze hin. Diese dem eigentlichen Rennofen vorgelagerte Mulde beziehungsweise Feuergrube war mit rund 600 Kilogramm Schlacken verfüllt (Abb. 74), die vermutlich aus der Produktion dieser Werkstätte stammen. Holzkohle aus der Muldenverfüllung datiert die Produktion dieser verschlackten Abfälle in die Phase 4b.

Abb. 77
Chemische Zusammensetzung
der Verhüttungsmaterialien aus
Phase 4b.

Abb. 78
Ternäres Schmelzdiagramm zur
Darstellung der grau-dichten
(GDS) und grau-porösen (GPS)
Schlacken von Büsserach im
Vergleich zu entsprechenden
Schlacken aus dem Jura.

Fundort:	Rennofenmulde	Rennofenmulde	Rennofenmulde	Rennofenmulde	–
Labor-Nr.:	BUE003	BUE006	BUE007	BUE008	–
Inv.-Nr.:	620.101a	620.103	620.104	620.105	–
Material:	Erz	Ofenwand	Ofenwand	Ofenwand	Fliessschlacke GPS
Detail:	Bohnerz	–	–	–	–
Auswertung:	Einzelanalyse	Einzelanalyse	Einzelanalyse	Einzelanalyse	Mittelwert (4)
Hauptbestandteile (Massenprozent)					
SiO ₂	21	66	77	88	37
TiO ₂	0,51	0,28	0,30	0,11	0,54
Al ₂ O ₃	14	12	8,4	3,9	16
Fe ₂ O ₃ total	63	6,1	6,8	1,5	37
MnO	<	0,05	0,08	0,02	0,10
MgO	0,13	0,55	0,43	0,21	0,80
CaO	0,47	11	5	4	6,0
Na ₂ O	<	0,58	0,13	0,22	0,13
K ₂ O	0,04	2,4	1,1	0,9	1,2
P ₂ O ₅	0,33	0,49	0,65	0,12	0,64
Spuren (mg/kg)					
S	200	200	100	200	350
Sc	<	<	<	<	<
Zr	300	200	200	100	325
Rb	<	100	<	<	<
Sr	<	200	70	100	90
Y	<	<	<	<	<
Ba	<	700	<	1100	<
V	900	<	<	<	825
Cr	300	100	<	<	325
Co	<	100	200	100	250
Ni	<	<	<	<	<
Cu	<	<	<	<	<
Zn	<	<	<	<	<
As	<	<	<	<	<
Mo	<	<	<	<	<
Ag	<	<	<	<	<
Verhältnisse					
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	1,5	5,6	9,2	22	2,4
CaO/K ₂ O	13,0	4,5	4,3	4,9	5,0
V/Cr	3,0	–	–	–	2,5



**Verhüttung: Massenbilanz zur
Rekonstruktion des Verhüttungsprozesses**

Die Resultate der chemischen Elementanalysen der nichtmetallischen Materialien geben darüber Auskunft, wie sich die Zusammensetzung des verhütteten Erzes in den sich bildenden Schlacken und im Metall widerspiegelt (Serneels 1993). Die Zusammensetzung der Verhüttungsschlacken wird ausserdem durch abschmelzende Ofenwand, Asche und teilweise durch Zuschläge wie Sand oder Kalk beeinflusst. Anhand einer Gleichung, basierend auf den Mittelwerten der beteiligten Materialien, lässt sich die Ausbeute des Verhüttungsvorgangs berechnen:

$$(a \times \text{Erz}) + (b \times \text{Ofenwand}) + (c \times \text{Asche}) = \text{Schlacke} + \text{Metall} (= d).$$

Die Gleichung beruht auf der vereinfachten Annahme, dass die Masse aller Materialien im Ofen (Erz, Ofenwand und Asche) der Masse jener Materialien entspricht, die den Ofen verlassen (Schlacke und Metall). Dem üblichen Vorgehen folgend wird hier darauf verzichtet, die Asche miteinzubeziehen, da ihr Einfluss gering ist. Die Summe der Gleichung ist mit der effektiven Schlackenzusammensetzung zu vergleichen. Die gewonnene Metallmenge lässt sich berechnen,

	Erz + Ofenwand + Asche = Total		Schlacke + Metall		Ausbeute (%)
kg (Variable × Faktor 1):	100	27	106	15	29
Faktor 1 = 100 kg/a:	106				
Variable:	a = 0,942	b = 0,251	c = 1	d = 0,14	
Hauptbestandteile (Massenprozent)					
Si	5,4	8,6	14,0	14,0	
Ti	0,28	0,05	0,33	0,41	
Al	6,1	1,9	8,0	8,0	
Fe	48,0	1,0	49,0	36,0	14
Mn	0,06	0,03	0,09	0,03	
Mg	0,04	0,18	0,22	0,11	
Ca	0,34	0,13	0,47	1,21	
K	<	0,54	0,54	0,47	
P	0,23	0,02	0,25	0,13	0,12
Spuren (mg/kg)					
S	<	<	<	0,02	
Sc	<	<	<	<	
Zr	0,02	0,01	0,03	0,04	
Rb	<	0,0	0,0	<	
Sr	<	0,0	0,0	<	
Y	<	<	<	<	
Ba	<	0,02	0,02	<	
V	0,15	0,0	0,15	0,19	
Cr	0,03	0,01	0,04	0,05	
Co	<	0,0	0,0	0,04	
Ni	<	0,0	0,0	<	0,0
Cu	<	<	<	<	
Zn	0,04	<	0,04	<	
As	<	<	<	<	
Mo	<	<	<	<	
Ag	–	<	<	<	
Verhältnisse					
Si/Al	0,9	4,5	1,7	1,7	
V/Cr	5,3	0,3	4,3	4,1	
Ca/K	–	0,2	0,9	2,6	

Abb. 79
Massenbilanz der Verhüttungs-
materialien in Phase 2 (Werk-
statt A).

indem der Eisengehalt der Schlacke vom Total abgezogen wird. Erstmals wurde diese Gleichung an Analysendaten des frühmittelalterlichen Verhüttungsplatzes Boécourt/Les Boulies im jurassischen Verhüttungsbezirk angewendet (Eschenlohr/ Serneels 1991, 104). Damit kann berechnet werden, wie viel Erz benötigt wird, um beispielsweise 100 Kilogramm Eisen zu produzieren, und wie viel Schlacke dabei anfällt. Geht die Gleichung nicht auf, wurde entweder der Verhüttungsvorgang nicht richtig verstanden oder die für die Berechnung verwendeten Materialien stimmen nicht mit den ursprünglichen überein.

Für Phase 2 von Büsserach (Werkstatt A) wird die Gleichung basierend auf dem Bohnerz aus der Schlackenschicht, der Ofenwandprobe mit dem geringeren Eisenoxidgehalt und dem Mittelwert der grau-dichten Schlacken aufgelöst (Abb. 65). Um die Gleichung zu lösen, werden die Elementoxidgehalte für jedes Material in Elemente umgerechnet (Abb. 79). Die Elementgehalte von Silizium und Aluminium des Erzes und der Ofenwand werden mit je einer Variablen so multipliziert, dass ihre Summe mit dem Gehalt in der Schlacke übereinstimmt. Alle anderen Elemente werden zur Kontrolle mit denselben Variablen multipliziert. Im Total ist verglichen mit der Schlacke zu wenig Kalzium enthalten. Dies ist der Fall, weil darauf verzichtet wurde, Asche in die Gleichung miteinzubeziehen. Daneben fällt auf, dass es von fast allen ofenwandtypischen Spurenelementen im Total mehr hat

als in der Originalschlacke. Die Gleichung lässt sich auch auflösen, wenn man nur Quarzsand zuschlägt (Hauptelement Silizium, wichtiges Spurenelement Zirkonium) und annimmt, dass sich die Ofenwand nicht an der Schlackenbildung beteiligt hat. Allerdings ist dann die Ausbeute kleiner (22 Prozent) als bei der ersten Auflösung der Gleichung (29 Prozent), die Übereinstimmung bei den Spurenelementen ist jedoch besser. Die Ausbeute von 29 Prozent bedeutet, dass sich 15 Kilogramm Metall aus 100 Kilogramm Erz bilden, in dem 51 Kilogramm Eisen vorhanden sind. Das restliche Eisen geht bei der Schlackenbildung verloren. Vergleicht man diese Ausbeute mit Verhüttungsplätzen aus dem frühmittelalterlichen jurassischen Verhüttungsbezirk, so ist sie eher tief: In Boécourt beträgt die Ausbeute 34 Prozent, in Chevenez liegt sie irgendwo zwischen 46 und 77 Prozent (Senn/Eschenlohr 2013). Die sehr hohe Ausbeute in Chevenez liegt daran, dass möglicherweise ein Erzgemisch verhüttet wurde: Neben dem Bohnerz wurde dort auch ein sehr eisenreiches Erz gefunden. Aus Büsserach wurde ebenfalls ein Erz analysiert, das einen äusserst hohen Eisenoxidgehalt hat, jedoch nicht sicher Phase 2 zugewiesen werden kann (Abb. 91, Labor-Nr. BUE009).

Zum Material aus Phase 4a, den glasigen Schlacken (Werkstatt B), kann keine Massenbilanz bestimmt werden, da nur die Schlacken bekannt sind; Ofenwand und Erz fehlen oder wurden nicht untersucht.

Abb. 80
Massenbilanz der Verhüttungs-
materialien in Phase 4b (Werk-
statt C).

80

	Erz +	Ofenwand +	Asche =	Total	Schlacke +	Metall	Ausbeute (%)
kg (Variable × Faktor 1):	100	16			94	19	43
Faktor 1 = 100 kg/a:	94						
Variable:	a = 1,059	b = 0,1665			c = 1		d = 0,205
Hauptbestandteile (Massenprozent)							
Si	11	6,9		17,9	17		
Ti	0,32	0,01		0,33	0,32		
Al	7,9	0,35		8,25	8,3		
Fe	46	0,18		46,18	26		21
Mn	<	0,00		0,0	0,08		
Mg	0,08	0,02		0,10	0,49		
Ca	0,36	0,51	++	0,87	4,3		
K	0,03	0,12	+	0,15	1,0		
P	0,15	0,01		0,16	0,28		
Spuren (mg/kg)							
S	0,02	0,0		0,02	0,04		
Sc	<	<		<	<		
Zr	0,03	0,0		0,03	0,03		
Rb	<	<		<	<		
Sr	<	0,0		0,0	0,01		
Y	<	<		<	<		
Ba	<	0,02		0,02	<		
V	0,10	<		0,10	0,08		
Cr	0,03	<		0,03	0,03		
Co	<	0,0		0,0	0,03		
Ni	<	<		<	<		
Cu	<	<		<	<		
Zn	<	<		<	<		
As	<	<		<	<		
Mo	<	<		<	<		
Ag	<	<		<	<		
Verhältnisse							
Si/Al	1,3	20		2,1	2,1		
V/Cr	3,0	–		3,0	2,5		
Ca/K	11	4,2		5,7	4,3		

Anders verhält es sich in Phase 4b (Werkstatt C). Bohnerz, Ofenwand und grau-poröse Schlacken sind als Ausgangsmaterialien bekannt (Abb. 80). Das untersuchte Bohnerz enthält weniger Phosphoroxid als dasjenige aus Phase 2, zeigt aber dieselben Eigenschaften: Es enthält mehr Aluminiumoxid in Relation zu Siliziumoxid, unter den Spurenelementen dominieren Vanadium und Chrom. Bei der Ofenwand zeigt eine Probe nur geringe Einflüsse von Holzkohlenasche und oxidiertem Metall (Abb. 77 und 91, Labor-Nr. BUE008), ihre Eisen- und Kalziumoxidgehalte sind im Vergleich zu den anderen Stücken tief. Diese Probe eignet sich am besten für die Rekonstruktion des Verhüttungsprozesses. Laut Massenbilanz (Abb. 80) kann aus 100 Kilogramm Erz 19 Kilogramm Metall verhüttet werden. Dies entspricht einer Ausbeute von 43 Prozent der 44 Kilogramm Eisen in 100 Kilogramm Erz. Die Ausbeute ist damit wesentlich höher als in Phase 2, allerdings wird nicht viel mehr Eisen produziert, da das verwendete Erz weniger Eisen enthält. Auch hier gibt es zu wenig Kalzium- und Kaliumoxid im Total, weil die Asche nicht berücksichtigt wurde. Bei den Spurenelementen ist die Übereinstimmung besser als in Phase 2. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass kein Sandzuschlag erfolgte. Dafür war die Ofenwand sandiger.

Das Schmieden

Vom Eisenschwamm zum fertigen Objekt

Während die Fliessschlacken die Produktion von Eisen aus dem Erz bezeugen, fallen Kalottenschlacken beim Reinigen des Eisenschwammes sowie beim Herstellen von Objekten in einer Schmiede an. In Büsserach kamen über 700 Kilogramm dieses Schlackentyps zutage. Zwei Essen lassen sich mit Schmiedetätigkeiten verbinden, ohne dass ihnen direkt grössere Abfallmengen zugewiesen werden können. Eine dritte Esse wird vermutet.

Schmiedeesse a (postuliert)

Schmiedeesse a wird mit der grossen Menge von Kalottenschlacken in Verbindung gebracht, die in der unteren Schlackendeponie 2 aus Phase 2 vorliegt. Die Esse selbst konnte nicht gefunden werden, sie befand sich vermutlich, wie Rennofen A, unter der heutigen Mittelstrasse (Abb. 17).

Schmiedeesse b

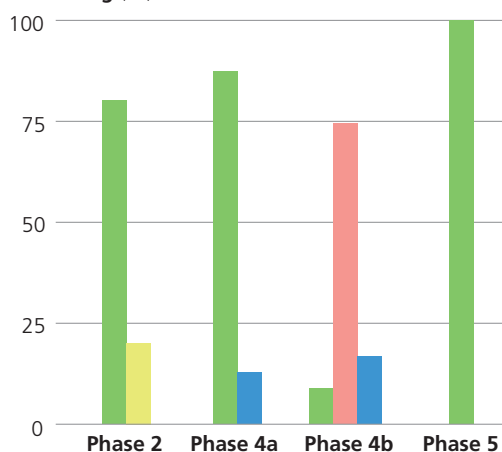
Im Zentrum von Grubenhaus 23 lag eine flache Feuerstelle mit einem geraden, senkrechten Schutzschild, der aus einer Sandsteinplatte bestand (Abb. 20 und 82). Der Befund und ein Teil der daraus stammenden Abfälle sprechen für eine Deutung als Esse (Schmiedeesse b). Eine Schmiedeesse innerhalb eines frühmittelalterlichen Grubenhauses ist nach Kenntnisstand

81

Holzart	Anzahl	Grubenhaus	Rennofen
Rotbuche	30	18	3
Nadelholz	12	11	
Hasel	61	24	28
Eiche	17	7	10
Pappel	14	10	4
Ahorn	16	10	6
Erle	7	5	1
Esche	4	1	3
Birke	2	1	1
Weide	7	2	5
Kernobst	3	1	1
Hainbuche	4	1	3
Schlehe	2		
Weide/Pappel	12	3	9
Laubolz	6	4	1
Summe	197	98	75

a

Verteilung (%)



b

Abb. 81

a Die Holzkohlen, aufgeschlüsselt nach Holzart und Befund;
b Diagramm mit der Verteilung der Holzkohlen nach Siedlungsphase und Befund.

■ Grubenhaus (98)
 ■ Rennofen (75)
 ■ Grube (23)
 ■ Feuerstelle (1)

Zum Feuern verwendetes Holz

(CHRISTOPH BROMBACHER, ANGELA SCHLUMBAUM UND STEFAN SCHREYER)

In Büsserach konnten anhand von Holzkohlen verschiedene Holzarten bestimmt werden (Abb. 81). Die Holzartenbestimmung bestätigte die Resultate, wie sie bereits in anderen mittelalterlichen Verhüttungsbezirken des Juras festgestellt wurden (Eschenlohr 2001, 34–44). Die Holzarten widerspiegeln in erster Linie die einstige Vegetation im näheren Umfeld. Sie zeigen überdies, welche Auswahl die damaligen Handwerker aufgrund technischer Überlegungen getroffen haben. An den Verhüttungsplätzen im Jura sind stets Rotbuche, Weisstanne, Hasel, Eiche, Pappel und Erle nachgewiesen. Auch in Büsserach sind dies die beliebtesten Holzarten in der Eisenerzverhüttung. Die Holzkohlen von Harthölzern wie Buche, Eiche, Esche und Hainbuche sind wegen ihrer langsameren Verbrennung im Rennofen gefragt, wo sie 26 Prozent der gefundenen Holzkohlen ausmachen. Ein gewisser Anteil an Nadelholz und Hasel trägt dazu bei, den Brennprozess einfacher in Gang zu setzen.

der Schreibenden eine Seltenheit. Ein vergleichbarer Befund mit einer Schmiedeesse, hier in einem eingetieften Vierpfostenbau, ist auch aus Liestal/Röserntal bekannt (Ewald/Tauber 1998, 257). Über 250 Kilogramm verschlackte Abfälle, wovon jedoch nur etwa 11 Kilogramm Kalottenschlacken sind, stammen aus der Verfüllung der Esse und des Grubenhauses. Mehrere Eisenobjekte (Messerklinge, Spitzahle) sind als mögliche Produkte in unmittelbarer Nähe, in der Esse oder in der Grubenhausverfüllung gefunden worden. Die Feuerstelle weist zwei stark gebrannte Lehmsohlen mit dazwischen liegenden Asche- und Holzkohleschichten auf. Gegen Norden und Osten setzt sich der steinerne Schutzschild in einer abgerundeten lehmig-sandigen Wand fort. Die

Holzkohle datiert diese Esse ins 8. Jahrhundert. Die wenigen Holzkohlestücke, die sich zur Holzartenbestimmung eigneten, ergaben alle Weisstanne oder Nadelholz. Diese Auswahl spricht für ein Schmiedefeuer, bei dem es vor allem auf eine schnelle, örtlich begrenzte und kurzzeitige Steigerung der Hitze ankommt. Dafür eignet sich Nadelholz besser als Hartholz (Kasten), wie dies ebenfalls im frühmittelalterlichen Weiler von Develier-Courtételle gezeigt werden konnte. Trotz der beschränkten Probenmenge bestätigt ein Vergleich mit den Holzarten aus Grubenhaus 23, in dem die Esse lag, diese Holz Auswahl nach funktionalen Kriterien: Im Gegensatz zur Esse finden sich im Grubenhaus selbst nämlich durchaus Birke, Eiche und sonstiges Laubholz.

82



a



b

83



Schmiedeesse c

Eine kubische Grube, die ziemlich isoliert am nördlichen Ende des Grabungsbereiches liegt (Abb. 17), wird als Schmiedeesse c gedeutet. Eine Anhäufung von Steinen bildet den wesentlichen Teil der Verfüllung (Abb. 83). Darunter fand sich ein Ambossstein (Abb. 84). Dabei handelt es sich um einen würfelförmigen Werkblock von 16,4 Kilogramm. Neben der zentralen kreisförmigen Mulde, die auf eine längere Benutzung hinweist, fällt eine sorgfältig bearbeitete inverse «Ecke» auf. Der Amboss weist zudem deutliche Hitzespuren auf. In der Grubenfüllung finden sich auch viele Eisenabfälle, darunter Hammerschlag, was die funktionale Deutung dieser Grube als Teil einer Schmiedewerkstatt bestätigt. Die Schmiedeesse c wird durch die ^{14}C -Analyse von Holzkohle ins 9., vielleicht bereits ins ausgehende 8. Jahrhundert datiert.

Feuerstellen 1 bis 3

Die flache Feuerstelle 2 wurde primär als Herdstelle interpretiert (S. 33–34), könnte aber auch einen Bezug zum Eisengewerbe haben: Die Präsenz einiger Hammerschlagstücke spricht dafür, desgleichen zwei Eisenobjekte, die direkt über der gebrannten Lehmsohle gefunden wurden. Eine Steinplatte lag unmittelbar neben dieser Lehmsohle (Abb. 28). Holzkohlereste fehlten weitgehend; das einzige gefundene Stück wurde als Laubholz bestimmt. Mit Blick auf die Ergebnisse der Holzartenbestimmung von Schmiedeesse b und Grubenhaus 23 dürfte Laubholz eher einen Hinweis auf einen häuslichen Gebrauch der Feuerstelle darstellen.

In der Feuerstruktur 1 überrascht die deutliche Präsenz von Hammerschlag. Auf den ersten Blick liess nichts vermuten, dass dieser Befund etwas mit dem Eisengewerbe zu tun haben könnte, selbst wenn seine Form entfernt an japanische Öfen für die Schwertproduktion erinnert (Tatara-Technik). Auf beiden Seiten bilden senkrecht gestellte Sandsteine eine längliche, kanalförmige Anlage, zu der uns keine Vergleichsbeispiele bekannt sind (Abb. 17 und 85). An beiden Enden der Struktur befindet sich eine rundliche Anhäufung von teilweise gebrannten Steinen. Da fast keine anderen Hinweise wie zum Beispiel Eisenabfall vorliegen, muss momentan von jeder weiteren Deutung abgesehen werden. Eine Messerklinge liegt als isolierter Fund vor. Holzkohle wurde in dieser Feuerstelle keine gefunden, weshalb Holzkohle aus der darunter liegenden ovalen Feuerstelle 3 datiert wurde. Feuerstelle 3 selbst datiert ins 10. Jahrhundert. Es besteht daher die Möglichkeit, dass Feuerstruktur 1 sogar erst im 11. Jahrhundert in Betrieb war. Sie wäre damit die jüngste erfasste Struktur am Ort.

Abb. 82

a Schnitt durch Grubenhaus 23 mit Schmiedeesse b in zentraler Lage (Phase 4a);
b die Esse mit einer zweiten, gebrannten Lehmsohle und einem Schutzschild aus Sandstein.

Abb. 83

Schnitt durch Schmiedeesse c mit einer Anhäufung von Steinen in der Verfüllung.

Kalottenschlacke: ein «Leitfossil» der Eisenverarbeitung

Die Kalottenschlacken in Büsserach entstanden vor allem beim Reinigen von Eisenschwämmen, den Produkten aus dem Rennofen. Die etwa 440 Kilogramm Schmiedeschlacken aus der Schlackendeponie 2 können keinem Ausheizherd und keiner Schmiedesse sicher zugewiesen werden; postuliert wird eine Zugehörigkeit zu Werkstatt A, analog zu den graudichten Schlacken (S. 74–76). Die Kalottenschlacken von Büsserach sind sehr einheitlich; sie bestehen überwiegend aus grau-dichter Schlacke (siehe unten), die sich beim Ausheizen des Eisenschwammes verflüssigt und in die Esse abfließt, wo sie zusammen mit dem oxidierten Metall und der Holzkohlenasche eine Kalotte formt (Abb. 86).

Die Kalottenschlacken von Büsserach sind im Mittel schwerer als jene aus dem Kanton Jura. Im Jura wiegen zwei Drittel der Kalottenschlacken nur bis zu einem Kilogramm – in Büsserach ist es weniger als die Hälfte der 162 aufgenommenen Einzelstücke (Abb. 87). Fast gleich viele Stücke (38 Prozent) wiegen in Büsserach ein bis zwei Kilogramm, während es an den jurassischen Vergleichsfundstellen nur 24 Prozent sind. Der Anteil an Kalottenschlacken, die mehr als zwei Kilogramm wiegen, ist in Büsserach mit 21 Prozent ebenfalls deutlich höher als im Jura mit 8 Prozent.

Bei der Zuordnung der Schlacken nach Typen überwiegt in Büsserach die grau-dichte Schlacke bei den Kalotten, der Anteil an rostig-metallhaltiger Schlacke ist deutlich niedriger als im Jura. Erfahrungsgemäss weist dies darauf hin, dass es sich vor allem um Ausheizschlacken handelt, die beim ersten Arbeitsschritt, dem Austreiben von Schlacke aus dem Eisenschwamm, anfallen.

Bemerkenswert ist auch die recht grosse Dichte einzelner Schlacken, die von Auge, aber auch bei der Dichtemessung erkennbar ist. Im Vergleich dazu sind sehr dichte Stücke aber selten, da nur sehr wenige Kalotten Metall enthalten. Die Verteilung der morphologischen Typen, wie sie in Develier-Courtételle definiert wurden (Eschenlohr u. a. 2007), unterscheidet sich von jener im Kanton Jura: Der Typ der dichten Kalotten (Abb. 87, DE) dominiert, während er im Jura höchst selten vorkommt, gefolgt von Stücken mit einem sandigen Wulst (BO) und solchen mit einem Kiel an der Unterseite (QU) oder mit einer Eintiefung in der Mitte der Oberfläche (CO). Im Mittel haben die Kalotten von Büsserach aber eine ähnlich grosse Dichte wie die Kalotten aus dem Jura. Dieses Ergebnis kommt dadurch zustande, dass die Kalotten von Büsserach eine geringere Porosität aufweisen. Die Zusammensetzung der Kalottenschlackentypen ist zwar

Abb. 84
Ambossstein aus Schmiedesse c.

Abb. 85
Längliche Feuerstelle 1 mit vertikalen Sandsteinplatten und Steinhäufungen an beiden Enden.

Abb. 86
Kalottenschlacke im Schnitt.

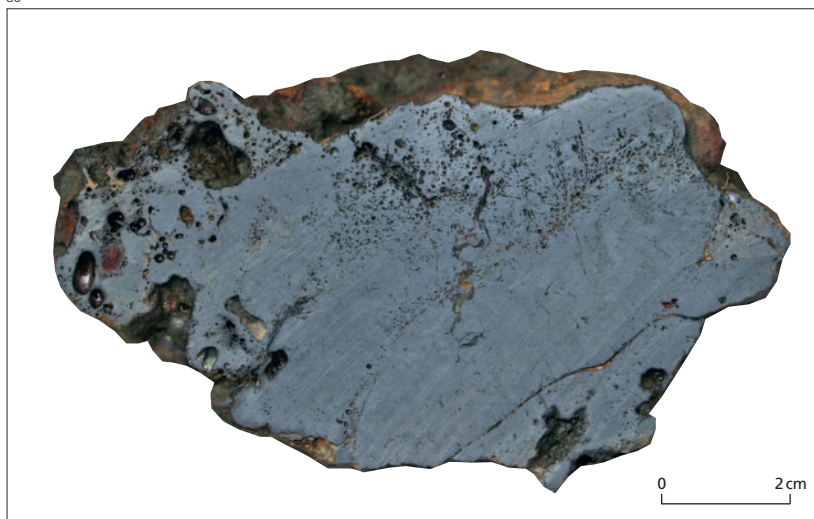
84



85



86



87

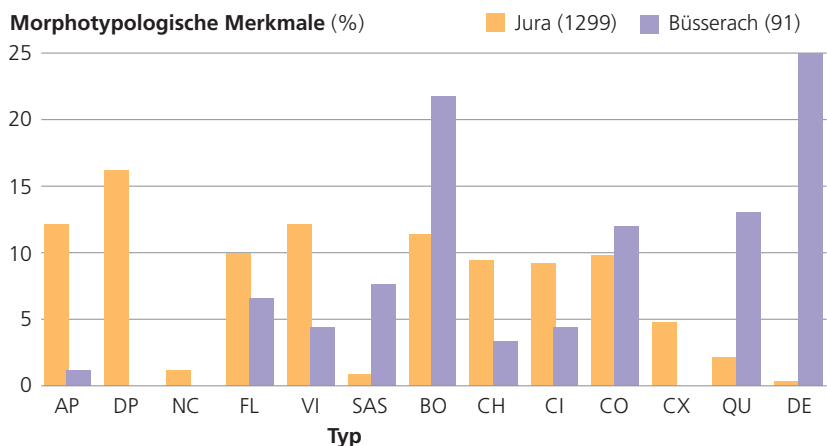
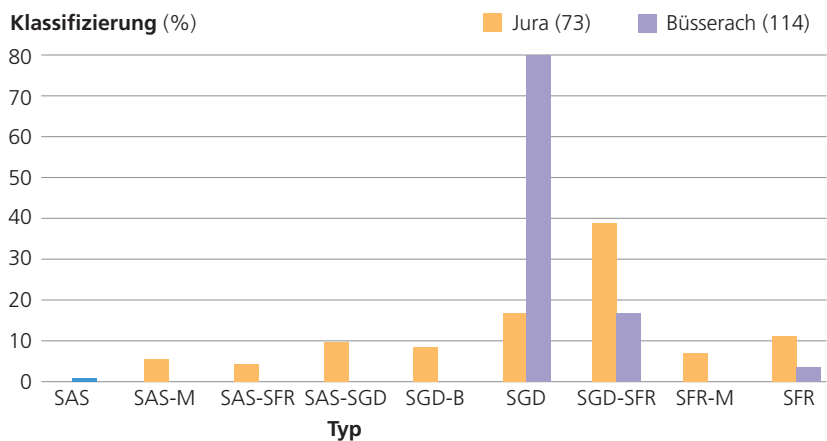
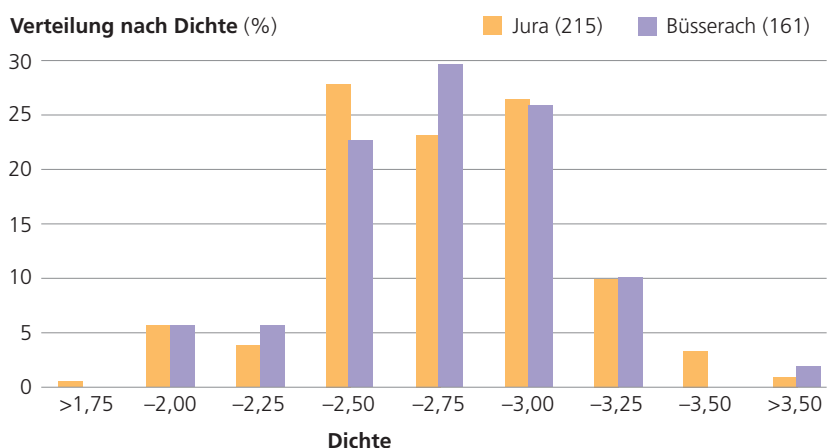
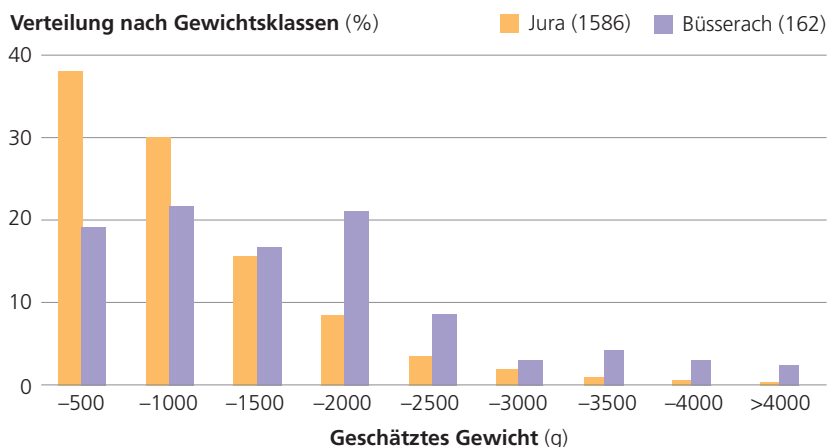


Abb. 87

Kalottenschlacken von Büsserach und aus dem Kanton Jura im Vergleich.

Klassifizierung

(nach Serneels/Perret 2003)

Grundtypen:

SGD: scorie grise dense (graue, dichte Schlacke)

SAS: scorie argilo-sableuse (sandig-lehmige Schacke)

SFR: scorie ferreuse rouillée (eisenreiche Schlacke)

Mischtypen:

SAS-M, SAS-SFR, SAS-SGD, SGD-B, SGD-SFR, SFR-M

Morphotypologische Merkmale

(nach Eschenlohr u. a. 2007)

AP: calottes aplaties (abgeflachte Kalotten)

DP: calottes denses petites (dichte, kleine Kalotten)

FL: calottes fluides (flüssige Kalotten)

VI: calottes avec vitrification (glasige Kalotten)

BO: calottes avec bourrelet (Kalotten mit Wulst)

CH: calottes avec empreintes de charbon (Kalotten mit Holzkohleindrücken)

CI: calottes circulaires (kreisförmige Kalotten)

CO: calottes concaves (konkave Kalotten)

CX: calottes convexes (konvexe Kalotten)

QU: calottes avec quille (Kalotten mit Kiel)

DE: calottes denses (dichte Kalotten)

NC: calottes non classées (nicht klassifizierte Kalotten)

unterschiedlich, ihre Messergebnisse heben sich aber im Durchschnitt gegenseitig auf, so dass daraus ein ähnlicher Mittelwert für die Dichte resultiert.

Die Einteilung der Kalottenschlacken in verschiedene Typen hat keine klaren Kriterien erbracht, die es erlauben, Ausheiz- von Schmiedeschlacken zu unterscheiden. Deshalb wurden Kalotten unterschiedlicher Grösse analysiert in der Annahme, dass kleinere Kalottenschlacken eher beim Schmieden anfallen würden. In der chemischen Zusammensetzung der Kalotten überwiegen Eisen- und Siliziumoxide (Abb. 88). Sie sind auch reicher an Eisen und Phosphoroxid als die analysierten Fliesschlacken. Als wichtigste Nebenbestandteile treten Aluminium- und Kalziumoxid auf. Unter den Spurenelementen überwiegen Vanadium vor Chrom, wie in den Verhüttungsschlacken und im Bohnerz, und/oder Arsen, Kobalt, Nickel und Molybdän – alles Elemente, die typischerweise im Metall vorkommen. Zwei Ausgangsmaterialien beeinflussen so die Zusammensetzung der Kalotten: einerseits die Verhüttungsschlacke – mit den Merkmalen tiefes Verhältnis von Siliziumoxid zu Aluminiumoxid und Vanadium grösser als Chrom – und andererseits das oxidierte Metall. Die Merkmale der Verhüttungsschlacke finden sich mit einer Ausnahme in allen Kalotten. Diese Kalotten müssen deshalb als Ausheizschlacken bezeichnet werden. Nur ein Stück enthält wenig Vanadium, und das Verhältnis von Siliziumoxid zu Aluminiumoxid ist eher hoch. Diese Kalotte steht am ehesten nur mit dem Schmieden in Zusammenhang. Die Grösse der Kalottenschlacken ist also kein Kriterium für die Zugehörigkeit zu einem bestimmten Prozess. Der überwiegende Anteil an Kalotten aus der Schlackendeponie dürfte beim Ausheizen von Eisenschwämmen entstanden sein. Zudem geht daraus hervor, dass die grau-dichte Schlacke mit dem Ausheizen in Zusammenhang steht – wie dies auch von archäologischer Seite vorgeschlagen wird.

Fundort:	Schlackenschicht	Schlackenschicht	Schlackenschicht	Schlackenschicht	Schlackenschicht
Labor-Nr.:	BUE022	BUE023	BUE024	BUE026	BUE027
Inv.-Nr.:	349.107	201.104	333.107	319.109	319.107
Material:	Kalotte	Kalotte	Kalotte	Kalotte	Kalotte
Detail:	gross	mittel	mittel	klein	klein
Auswertung:	Einzelanalyse	Einzelanalyse	Einzelanalyse	Einzelanalyse	Einzelanalyse
Hauptbestandteile (Massenprozent)					
SiO ₂	21	25	24	25	19
TiO ₂	0,26	0,15	0,22	0,22	0,18
Al ₂ O ₃	8,4	6,3	7,2	6,2	6,4
Fe ₂ O ₃ total	65	62	62	63	70
MnO	0,05	0,03	0,05	0,05	0,04
MgO	0,34	0,42	0,31	0,32	0,30
CaO	2,3	4,2	3,6	3,0	2,3
Na ₂ O	0,25	0,32	0,37	0,21	0,12
K ₂ O	1,1	1,5	1,2	1,2	0,65
P ₂ O ₅	0,84	0,27	0,99	0,97	0,80
Spuren (mg/kg)					
S	100	300	200	800	500
Zr	100	100	100	200	100
Rb	<	<	<	<	<
Sr	<	<	<	<	<
Y	<	<	<	<	<
Ba	<	<	<	<	<
V	800	100	500	400	300
Cr	300	<	200	200	<
Co	400	<	<	400	<
Ni	<	<	<	300	<
Cu	<	<	<	<	<
Zn	<	<	<	<	<
As	<	800	<	400	400
Mo	<	300	<	<	<
Ag	<	<	<	200	<
Verhältnisse					
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2,5	4,0	3,3	4,0	2,9
CaO/K ₂ O	2,1	2,9	3,0	2,4	3,5
V/Cr	2,7	–	2,5	2,0	–

Abb. 88
Chemische Zusammensetzung
der Kalottenschlacken aus
Phase 2.

Das Metall: Charakterisierung und Bestimmung lokaler Produkte

Bei Verhüttungs- und Schmiedeabfällen aus Metall wird ein anderes analytisches Vorgehen gewählt als bei den nichtmetallischen Schlacken. Die metallographische Untersuchung ermöglicht es in erster Linie, das Metall einem Prozessschritt (Verhüten, Schmieden) zuzuordnen und seine Qualität zu bestimmen (Eisen, Stahl, Gusseisen; Kasten S. 89). Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des in Büsserach produzierten Metalls erlaubt es weiterhin, dieses von anderen frühmittelalterlichen Metallsorten aus dem jurassischen Verhüttungsbezirk zu unterscheiden.

Die bisher untersuchten Materialien und die Massenbilanz liefern auch Anhaltspunkte zum produzierten Metall. Die eisenoxidreichere Ofenwand in Abb. 65 hat einen hohen Arsen- (0,045 Prozent) und Molybdängehalt (0,02 Prozent). Dieselben Merkmale finden sich in einer Schmiedeschlacke (Abb. 88, BUE023), während die Ausheizschlacken gleich hohe Arsen- und Kobaltgehalte und in einem Fall etwas tiefere Nickelgehalte aufweisen.

Ein zweiter Ansatz zur Beschreibung des produzierten Metalls beruht auf der Massenbilanz, in dem die errechnete Metallzusammensetzung auf 100 Prozent hochgerechnet wird (Abb. 89). Demnach sollte bei der Verhüttung des Böhnerzes aus Phase 2 ein sehr phosphorreiches Eisen mit einem eher geringen Nickel-

gehalt entstehen. Dies trifft bei Schmiedeabfall Kat. 1 (Abb. 92) nicht zu. Die chemische Zusammensetzung entspricht dem mittels Massenbilanz berechneten Wert in keiner Weise (Abb. 89), hat jedoch Ähnlichkeiten mit dem oxidierten Metall, das sich in der Ofenwand und in den Kalottenschlacken befindet. Diese Ähnlichkeit stellt die Massenbilanz in Frage. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass das effektiv verwendete Ausgangs Erz bei den metalltypischen Spurenelementen eine andere Zusammensetzung hatte als dasjenige, das für die Massenbilanz verwendet wurde. Im jurassischen Verhüttungsbezirk konnte gezeigt werden, dass Gusseisen im Vergleich zu Eisenschwammfragmenten aus Eisen und Stahl oft eine abweichende chemische Zusammensetzung besitzt (Senn/Eschenlohr 2013, 111). Der Gusslauf Kat. 3 (Abb. 94) und das aufgekohlte Eisenschwammfragment Kat. 4 (Abb. 95) bestehen aus Gusseisen und haben einen hohen Phosphorgehalt, was diese Beobachtung bestätigt. In der Massenbilanz zu Phase 4b wird nämlich ein Metall berechnet, das bei allen metalltypischen Elementen (Phosphor, Arsen, Nickel, Kobalt, Kupfer, Molybdän) tiefe Gehalte aufweist. Das Metall des Schmiedeabfalls Kat. 5 (Abb. 96) ist hingegen ausserordentlich arsenreich (Arsengehalt 1 bis 2 Prozent) und enthält viel Molybdän (0,6 Prozent). Es ist daher wenig wahrscheinlich, dass es bei der Verhüttung im Rennofen von Phase 4b entstanden ist.

Abb. 89

Aus der Massenbilanz berechnete chemische Zusammensetzung des produzierten Metalls im Vergleich zu Schmiedeabfall Kat. 1 (Inv.-Nr. 24/10/348.101).

89

Element	Erz + Ofenwand	Schlacke	Metall	Metall 100%	Schmiedeabfall
Fe	49	36	14	99	Rest
P	0,25	0,13	0,12	0,9	0,1
V	0,15	0,19	<	<	<
As	<	<	<	<	0,3–0,5
Cu	<	<	<	<	0,01
Ni	0,003	<	0	0,02	0,1
Cr	0,04	0,04	<	<	<
Co	0,003	0,04	<	<	0,02–0,03

Fazit zur Eisenmetallurgie in Büsserach

Die Verhüttung in Büsserach zeigt bekannte und neue Entwicklungen in der frühmittelalterlichen Eisenerzverhüttung in der Nordwestschweiz. In einer ersten Verhüttungsetappe in Phase 2 mit Werkstatt A fallen grau-dichte Fliesssclacken als Abfall an, wie sie von frühmittelalterlichen Werkplätzen im Jura bekannt sind. Darauf folgt in Phase 4a mit Werkstatt B eine zweite Verhüttungsetappe, bei der unerwartet glasige Schlacken als Abfall entstehen. Der dazu gehörende Verhüttungsprozess findet bei höheren Temperaturen als der Verhüttungsprozess der vorherigen Phase statt. Dann folgt in Phase 4b die dritte Verhüttungsetappe mit Werkstatt C, in der grau-poröse Fliesssclacken als Abfallprodukte entstehen. Grau-poröse Fliesssclacken haben chemisch und im Aussehen Ähnlichkeiten mit den «scories vitreuses noires» aus Bellaires im Kanton Waadt (Abb. 78), die Vincent Serneels als sehr porös beschreibt (Serneels 1993, 108–109). Die Prozesstemperatur sinkt in Phase 4b wieder auf das Niveau des Verhüttungsvorgangs in Phase 2.

Das in Phase 2 produzierte Metall ist wahrscheinlich arsenreich, während das in Phase 4b hergestellte Metall vermutlich arm an Spurenelementen ist. Es wurden aber zu wenige Metallabfälle pro Phase untersucht, um diesbezüglich gesicherte Aussagen treffen zu können.

Über das Schmieden wissen wir nur, dass während Phase 2 Eisenschwämme ausgeheizt wurden. Die Hinweise zur Weiterverarbeitung sind sehr spärlich, vor allem konnte keine Schlackengattung definiert werden, die als reine Schmiedeschlacke aufzufassen ist.

Zwei Aspekte des handwerklichen Eisengewerbes in Büsserach sind besonders hervorzuheben:

Erstens liegt an diesem Fundort eine klar fassbare Abfolge von drei technisch unterschiedlichen Verhüttungsprozessen vor. Die erste frühmittelalterliche Etappe der Verhüttung ist durch grau-dichte Schlacken als überwiegenden Abfall gekennzeichnet («Werkstatt A»). Dies entspricht weitgehend den zeitgenössischen Verhältnissen im benachbarten jurassischen Verhüttungsbezirk. Hier wie dort verfügten die Handwerker offenkundig über die nötigen tech-

nischen Kenntnisse, um das lokal vorhandene Eisenerz mit Erfolg zu verhütten.

Es folgt ein zweites, jüngerer Verhüttungsverfahren, dessen Abfall sich vor allem aus schwarz-glasigen Schlacken zusammensetzt («Werkstatt B»). Glasige Schlacke gilt grundsätzlich als Abfall des – erst ab dem Spätmittelalter bezeugten – Hochofenprozesses. Aus dem 8. Jahrhundert ist weder im Jura noch in der weiteren Umgebung etwas Vergleichbares bekannt, lediglich aus Frankreich kann ein frühes Beispiel spätrömischer Zeitstellung für diese spezielle Art von Verhüttungsabfall angeführt werden. Die allgemein anerkannte Entwicklung der Eisenerzverhüttung wurde ausführlich am Beispiel des Dürsteltals beschrieben (Tauber/Senn 2021, 122–123). Was hat wohl in Büsserach dazu geführt, dass die Handwerker auf einmal ein technisch völlig anderes Verfahren entwickelten? Und woher hatten sie die Kenntnis davon und den Anstoss dazu erhalten? Auf diese Fragen haben wir zur Zeit keine Antworten.

Schliesslich knüpft im 9. Jahrhundert das Verhüttungsverfahren wieder an die erste frühmittelalterliche Etappe an und erfährt eine Weiterentwicklung, die sich in den grau-porösen Schlacken widerspiegelt («Werkstatt C»).

Der zweite hervorstechende Aspekt betrifft die Verarbeitung des gewonnenen Eisens vor Ort. Die charakteristischen Abfälle dieser Arbeitsschritte, die Kalottenschlacken, zeigen, dass die Eisenschwämme noch grosse Mengen an Schlacke enthielten. Dies führte im Unterschied zu Funden aus dem Kanton Jura zu Kalotten, die sich überwiegend aus Schlacke und oxidiertem Metall zusammensetzen und viel weniger Metalleinschlüsse enthalten. Entsprechend sind die Kalottenschlacken von Büsserach grösser, schwerer und dichter. Auch wenn nicht von einem grundlegend anderen Verfahren als im Jura gesprochen werden kann, weist dieser Unterschied doch darauf hin, dass die Eisenhandwerker von Büsserach das Ausheizen auf leicht andere Weise vornahmen und dazu ein eigenes Verfahren entwickelten, wie es bis dahin wohl unbekannt war.

90

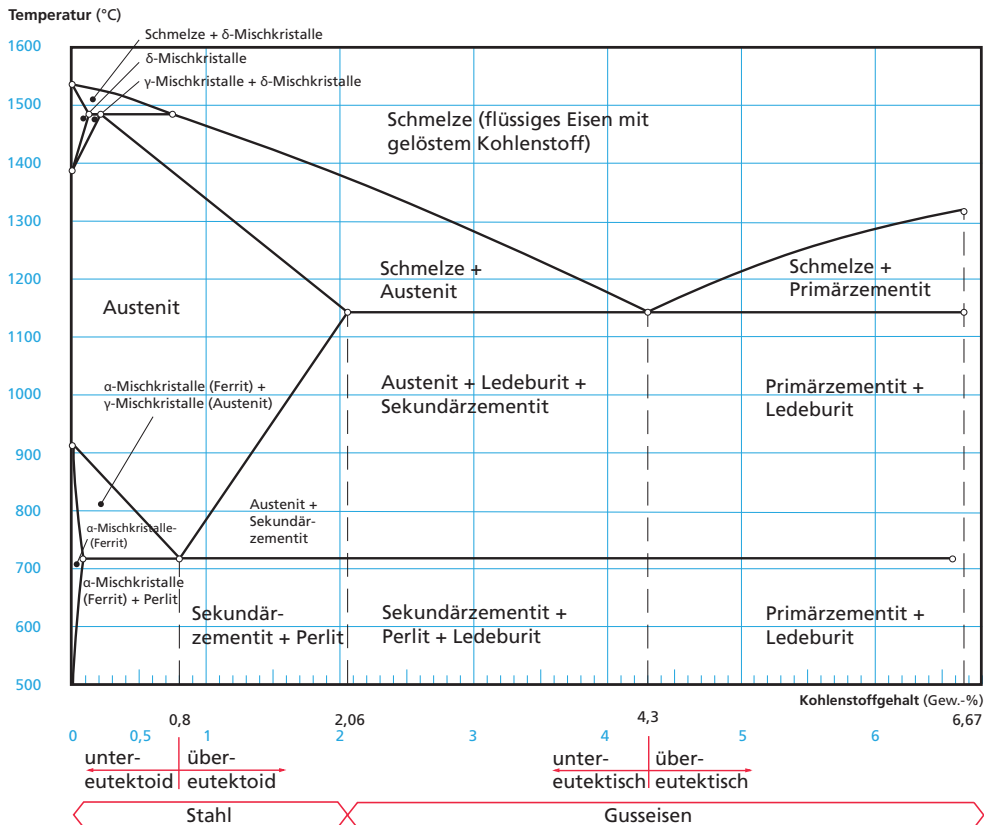


Abb. 90
Eisen-Kohlenstoff-Diagramm.
In Abhängigkeit von Kohlenstoffgehalt und Temperatur bilden sich verschiedene Gefügebestandteile von Stahl und Gusseisen aus der Schmelze. Diese dienen zur metallographischen Bestimmung von Eisen, Stahl und Gusseisen.

Grundbegriffe zu Eisen, Stahl und Gusseisen

(MARIANNE SENN)

Als Eisen bezeichnet man in der modernen Metallurgie einen Werkstoff mit einem Kohlenstoffgehalt unter 0,02 Prozent. Stahl hat einen Kohlenstoffgehalt über 0,02 Prozent bis 1,9 Prozent, während Gusseisen einen Kohlenstoffgehalt von 2,06 und mehr Prozent aufweist (Abb. 90).

Dieses System lässt sich noch weiter unterteilen: Stahl wird gegliedert in einen untereutektoiden (Kohlenstoff 0,02 bis 0,8 Prozent), einen eutektoiden (Kohlenstoff 0,8 Prozent) und einen übereutektoiden Bereich (Kohlenstoff 0,8 bis 2,06 Prozent), Gusseisen in untereutektisches (Kohlenstoff 2,06 bis 4,3 Prozent), eutektisches (Kohlenstoff 4,3 Prozent) und übereutektisches (Kohlenstoff über 4,3 Prozent).

Eisen ist im Gefüge als Ferritkorn erkennbar. Stahl weist neben Ferrit einen wachsenden Anteil an Eisenkarbid (Fe_3C) auf, das im Gefüge in Form von Perlit und Sekundärzementit auftritt. Perlit ist ein eutektoides Gemenge aus Ferrit und Zementit. Das Gusseisen enthält zusätzlich Ledeburit. Gusseisen mit Ledeburit wird als weisses Gusseisen bezeichnet.

Parallel zum Kohlenstoffgehalt steigt auch die Härte von Stahl und Gusseisen von HV 90 für Eisen über HV 225 bis HV 275 für eutektoiden Stahl bis hin zu HV 400 bis HV 600 für übereutektoiden Stahl. Die Härte ist jedoch zusätzlich von der Korngrösse abhängig: Je feinkörniger ein Metall ist, desto härter ist es.

Im frühmittelalterlichen Kontext des jurassischen Verhüttungsbezirks wurden Eisen und Stahl geschmiedet (Senn/Eschenlohr 2013), wobei nur in einem Fall ein Stahl mit mehr als 0,8 Prozent Kohlenstoff für ein Objekt verwendet wurde. Übereutektoider Stahl und Gusseisen finden sich jedoch als Abfälle in Schmieden und auf Verhüttungsplätzen.

91

Labor-Nr.:	BUE001	BUE003	BUE004	BUE005	BUE006	BUE007	BUE008	BUE009	BUE010	BUE011	BUE012	BUE013	BUE014
Inv.-Nr.:	619.101	620.101a	620.101b	620.102	620.103	620.104	620.105	485.201	481.101	333.101	333.102	333.103	333.104
Kat.:													
Beschreibung:	Fliess-schlacke	Erz	Fliess-schlacke	Fliess-schlacke	Ofenwand	Ofenwand	Ofenwand	Erz	Erz	Fliess-schlacke	Fliess-schlacke	Fliess-schlacke	Fliess-schlacke
Detail:	GPS	Bohnerz	GPS	GPS					Bohnerz	GDS	GDS	GDS	GDS
Hauptbestandteile (Massenprozent)													
SiO ₂	41	21	36	33	66	77	88	2,5	19	31	27	31	30
TiO ₂	0,52	0,51	0,61	0,53	0,28	0,30	0,11	0,05	0,55	0,68	0,64	0,67	0,73
Al ₂ O ₃	15	14	16	15	12	8,4	3,9	2,0	14	15	15	15	15
Fe ₂ O ₃ total	37	63	35	41	6,1	6,8	1,5	94	65	50	55	49	50
MnO	0,08	<	0,12	0,12	0,05	0,08	0,02	0,09	0,05	0,03	0,03	0,03	0,04
MgO	0,71	0,13	0,67	0,83	0,55	0,43	0,21	0,08	0,08	0,20	0,16	0,22	0,17
CaO	3,8	0,47	8,3	6,5	11	4,9	4,3	0,24	0,28	1,7	0,66	2,8	1,6
Na ₂ O	0,15	<	0,10	0,10	0,58	0,13	0,22	<	<	0,12	0,08	0,07	0,08
K ₂ O	1,1	0,04	1,3	1,2	2,4	1,1	0,87	0,06	<	0,50	0,49	0,61	0,67
P ₂ O ₅	0,46	0,33	0,56	0,86	0,49	0,65	0,12	0,18	0,45	0,24	0,31	0,21	0,41
Spuren (mg/kg)													
S	300	200	300	400	200	100	200	80	100	200	200	200	200
Sc	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Zr	300	300	400	300	200	200	100	<	300	300	300	400	400
Rb	<	<	<	<	100	<	<	<	<	<	<	<	<
Sr	80	<	100	100	200	70	100	<	<	<	<	<	<
Y	<	<	<	<	<	<	<	800	<	<	<	<	<
Ba	<	<	<	<	700	<	1100	<	<	<	<	<	<
V	800	900	1000	800	<	<	<	200	1600	1900	2000	1700	1800
Cr	300	300	400	300	100	<	<	<	400	500	500	400	400
Co	300	<	300	200	100	200	100	600	<	400	400	400	300
Ni	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Cu	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Zn	90	<	<	<	<	<	<	400	200	<	<	<	<
As	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Mo	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Ag	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
XRD													
Haupt-minerale	Fayalit, Quarz						Hämatit, Quarz	Hämatit, Quarz, Goethit	Fayalit, Hercynit				
Spuren	Albit							Nacrit oder Mica, Anatas	Mg-haltiger Fayalit				

Technische Angaben

Nachweisgrenze: 0,01 Massenprozent, Wolfram und Kobalt 0,05 Massenprozent (Verunreinigungen durch Mahlen)

WD-XRF-Analysen: Prof. Vincent Serneels, Geosciences, Universität Fribourg

XRD: Dr. Ildiko Katona-Serneels, Geosciences, Universität Fribourg

Abb. 91
Zusammenstellung sämtlicher chemisch untersuchter Verhüttungs- und Schmiedeabfälle (ohne Metall).

BUE015	BUE016	BUE017	BUE018	BUE019	BUE020	BUE021	BUE022	BUE023	BUE024	BUE025	BUE026	BUE027	BUE028	BUE029											
349.101	349.102	351.101	271.105	241.101	138.101	372.101	349.107	201.104	333.107	221.101	319.109	319.107	619.201	655.201											
			6	7	8	9																			
Ofenwand	Ofenwand	Erz (?)	Fliess- schlacke	Fliess- schlacke	Fliess- schlacke	Fliess- schlacke	Kalotte	Kalotte	Kalotte	Fliess- schlacke	Kalotte	Kalotte	Fliess- schlacke	Erz											
			schwarz- glasig	dunkel- grün-glasig	türkis- glasig	türkis- glasig	gross	mittel	mittel	grün- glasig	klein	klein	GPS	Bohnerz											
68	73	50	44	41	52	47	21	25	24	44	25	19	39	12											
0,29	0,34	0,20	0,44	0,39	0,39	0,38	0,26	0,15	0,22	0,36	0,22	0,18	0,51	0,49											
14	14	5,5	10	9,9	8,0	9,0	8,4	6,3	7,2	11	6,2	6,4	16	12											
10	5,7	43	18	22	17	17,53	65	62	62	25	63	70	36	73											
0,07	0,14	0,03	0,16	0,14	0,14	0,12	0,05	0,03	0,05	0,18	0,05	0,04	0,09	0,08											
1,3	1,2	0,05	1,4	1,4	0,93	1,3	0,34	0,42	0,31	0,86	0,32	0,30	1,0	0,07											
1,3	0,75	0,31	23	21	18	21	2,3	4,2	3,6	15	3,0	2,3	5,2	0,5											
1,5	1,2	<	0,16	0,15	0,31	0,23	0,25	0,32	0,37	0,40	0,21	0,12	0,16	<											
2,6	2,6	0,03	2,2	2,7	2,3	2,8	1,1	1,5	1,2	2,4	1,2	0,65	1,2	<											
0,28	0,17	0,56	0,65	0,83	0,28	0,70	0,84	0,27	0,99	0,51	0,97	0,80	0,67	0,56											
100	<	80	400	400	400	600	100	300	200	700	800	500	400	<											
<	<	<	100	<	100	100	<	<		90	<	<	<	<											
200	200	200	300	300	300	300	100	100	100	200	200	100	300	200											
100	100	<	60	80	90	80	<	<	<	100	<	<	<	<											
100	90	<	200	200	200	200	<	<	<	500	<	<	80	<											
<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<											
700	600	<	<	500	500	<	<	<	<	700	<	<	<	<											
100	100	400	400	300	200	200	800	100	500	400	400	300	700	1600											
500	300	200	200	200	<	200	300	<	200	200	200	<	300	300											
200	100	<	200	200	100	200	400	<	<	200	400	<	200	<											
200	100	<	<	<	<	<	<	<	<	<	300	<	<	<											
<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<											
90	<	<	<	<	<	<	<	<	<	100	<	<	<	400											
400	<	<	<	<	<	<	<	800	<	<	400	400	<	<											
200	<	<	<	<	<	<	<	300	<	<	<	<	<	<											
<	<	<	<	200	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<											
		Hämatit, Quarz				Glas	Wüstit, Fayalit, Quarz, Leucit																		
		Goethit				Ferro- bustamit, Feldspat, Cristobalit	Hercynit																		

Katalog der metallographisch und chemisch untersuchten Schmiede- und Verhüttungsabfälle (Auswahl)

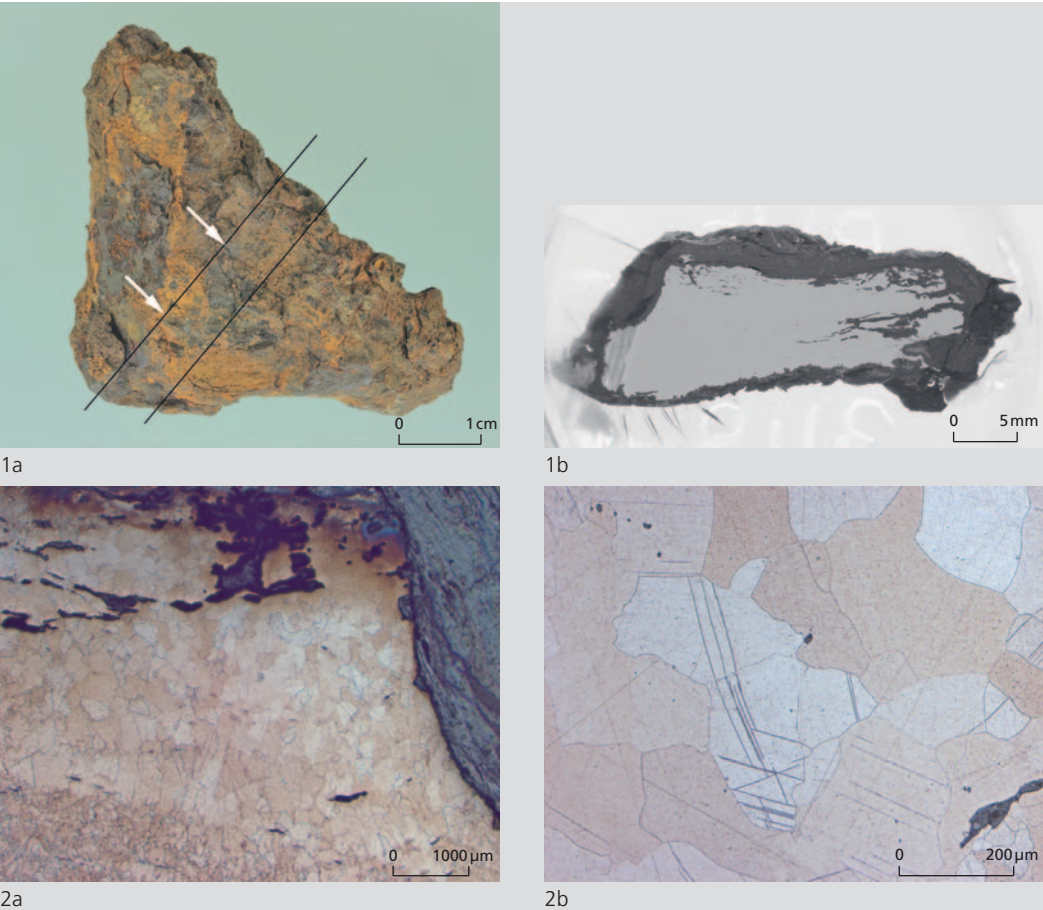
(MARIANNE SENN)

Die mikroskopischen und chemischen Untersuchungen wurden durch die Autorin an der Empa in der Abteilung Advanced Analytical Technologies durchgeführt. Bei den LA-ICP-MS-Analysen im Metall wurde sie von Adrian Wichser unterstützt.

Kat. 1 Schmiedeabfall

- (Abb. 92; Labor-Nr. BUE348; Inv.-Nr. 24/10/348.101)
- Fundort: Schlackendeponie 2. Datierung: Phase 2.
- Makroskopische Beschreibung: Schmiedeabfall oder Fragment eines unbestimmten Eisenfundes, dreieckig und massiv, durch Aussplitterung entsteht, Gewicht 77 g (Abb. 92,1a). Auf der rechten Seite des Anschliffs (Abb. 92,1b) ist sichtbar, wie die Korrosion entlang der teilweise grossen Schlackeneinschlüsse ins Metall vorgedrungen ist. Der Rest des Metalls ist eher einschlussarm. Die Schlackeneinschlüsse zeigen ein Gefüge aus Wüstitdendriten auf Fayalitleisten. Die Ätzung nach Oberhoffer macht die Schweissnähte sichtbar, die parallel zur eingewanderten Korrosion und den Schlackeneinschlüssen verlaufen.
- Mikroskopische Beschreibung: Die Ätzung mit Nital macht ein vorwiegend ferritisches Gefüge sichtbar, das grob- und feinkörnig ist (Abb. 92,2a). Der feinkörnige Ferrit zeigt ein Phantomgefüge, im grobkörnigen treten im Innern Neumann'sche Bänder auf (Abb. 92,2b). Entlang der Schweissnähte ist das Eisen zu Stahl mit einem geringen Kohlenstoffgehalt aufgekühlt und zeigt ein Gefüge aus feinkörnigem Ferrit mit wenig Perlit.
- Chemische Zusammensetzung (Abb. 92,3): Das Eisen ist arsen- und phosphorreich (As 0,5 Massenprozent, P 0,1 Massenprozent). Der Stahl enthält weniger Arsen (0,2 Massenprozent) als das Eisen.
- Beurteilung: Es handelt sich um ein ausgeschmiedetes Metall mit hohem Arsengehalt, das zuerst kaltverformt und anschliessend geglüht wurde. Die Abtreppung auf der linken Seite könnte durch Abschroten entstanden sein. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass es sich um einen Schmiedeabfall handelt.

Abb. 92
Kat. 1. Schmiedeabfall.
1a Schnittstellen und Probenentnahmestelle;
1b Anschliff;
2a grob- und feinkörniger Ferrit;
2b grobkörniger Ferrit mit Neumann'schen Bändern;
3 Zusammensetzung von Eisen und Stahl in Kat. 1 (LA-ICP-MS).



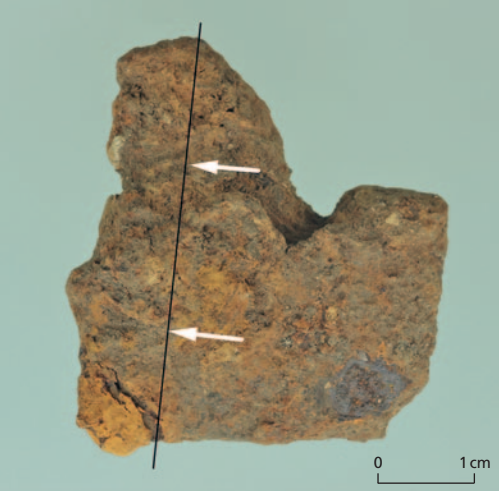
Zusammensetzung (mg/kg)	Ni/Co	Al	P	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	As	Mo	Ag	Sn	Sb	W
Median 1, Eisen	4	<	1200	<	<	<	220	900	130	5000	920	<	<	20	10
Median 2, Stahl (C 0,2%)	3,3	<	1000	<	<	<	310	1000	140	2270	890	<	5	20	5
Relative Standardabweichung 1 (%)	4	0	14	0	0	0	8	7	7	18	8	0	23	12	28
Relative Standardabweichung 2 (%)	4	0	20	0	0	0	6	10	2	2	9	0	11	5	3
Nachweisgrenze		6	120	11	16	3	1	2	4	25	0,9	0,6	1	0,5	0,5

Kat. 2 Schmiedeabfall in Form eines Bleches

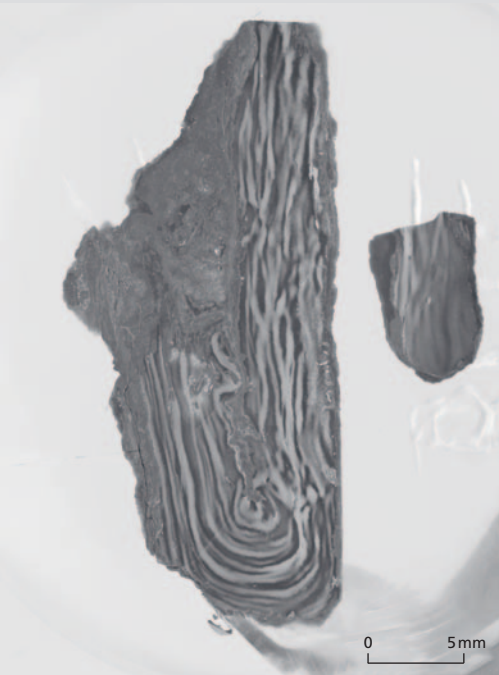
(Abb. 93; Labor-Nr. BUE372; Inv.-Nr. 24/10/372.102)
– Fundort: in Grubenhaus 23, rund um Schmiedeesse b. Datierung: Phase 4a.
– Makroskopische Beschreibung: Schmiedeabfall in Form eines keilförmigen, dicken Bleches, das einmal gefaltet wurde, Gewicht 58 g (Abb. 93,1a). Im Anschliff folgt die Korrosion den Schweissnähten und Schlackeneinschlüssen ins Metall (Abb. 93,1b). Die Schlackeneinschlüsse sind stark gelängt und haben ein Gefüge aus Wüstitendriten in glasiger Matrix. Die Ätzung nach Oberhoffer zeigt eine durchs Schmieden verursachte streifige Verteilung des Arsens im Metall (Abb. 93,2a).

- Mikroskopische Beschreibung: Das Metall besteht aus Eisen mit einem Gefüge aus grob- und feinkörnigem Ferrit mit Phantomgefüge (Abb. 93,2b).
- Chemische Zusammensetzung (Abb. 93,3): Das Metall ist sehr arsenreich (1,5 Massenprozent), enthält aber auch viel Nickel (0,2 Massenprozent) und Molybdän (0,2 Massenprozent).
- Beurteilung: Das Band wurde sekundär gefaltet und möglicherweise zum Rezyklieren aufbewahrt. Der Arsengehalt des Eisens ist ausserordentlich hoch.

93



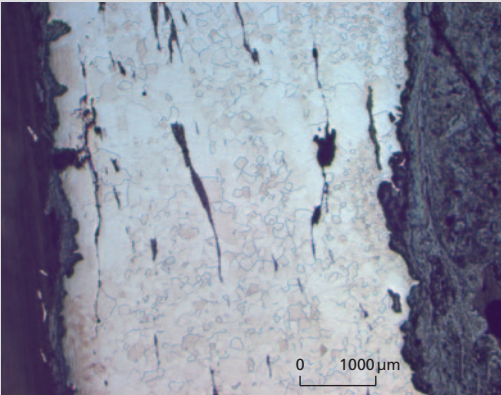
1a



2a



1b



2b

Abb. 93
Kat. 2. Schmiedeabfall in Form eines Bleches.
1a Schnittstelle und Probenentnahmestelle;
1b Anschliff;
2a Arsenverteilung im Metall, geätzt nach Oberhoffer;
2b grob- und feinkörniger Ferrit;
3 Zusammensetzung des Eisens in Kat. 2 (LA-ICP-MS).

Zusammensetzung (mg/kg)	Ni/Co	Al	P	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	As	Mo	Ag	Sn	Sb	W
Median, Eisen	4	<	150	<	<	<	500	2000	190	15000	2130	<	<	50	<
Relative Standardabweichung (%)	4	0	27	0	0	0	8	11	7	19	4	0	8	26	16
Nachweisgrenze		7	142	13	16	4	1	3	3	25	0,8	0,7	1	0,6	0,6

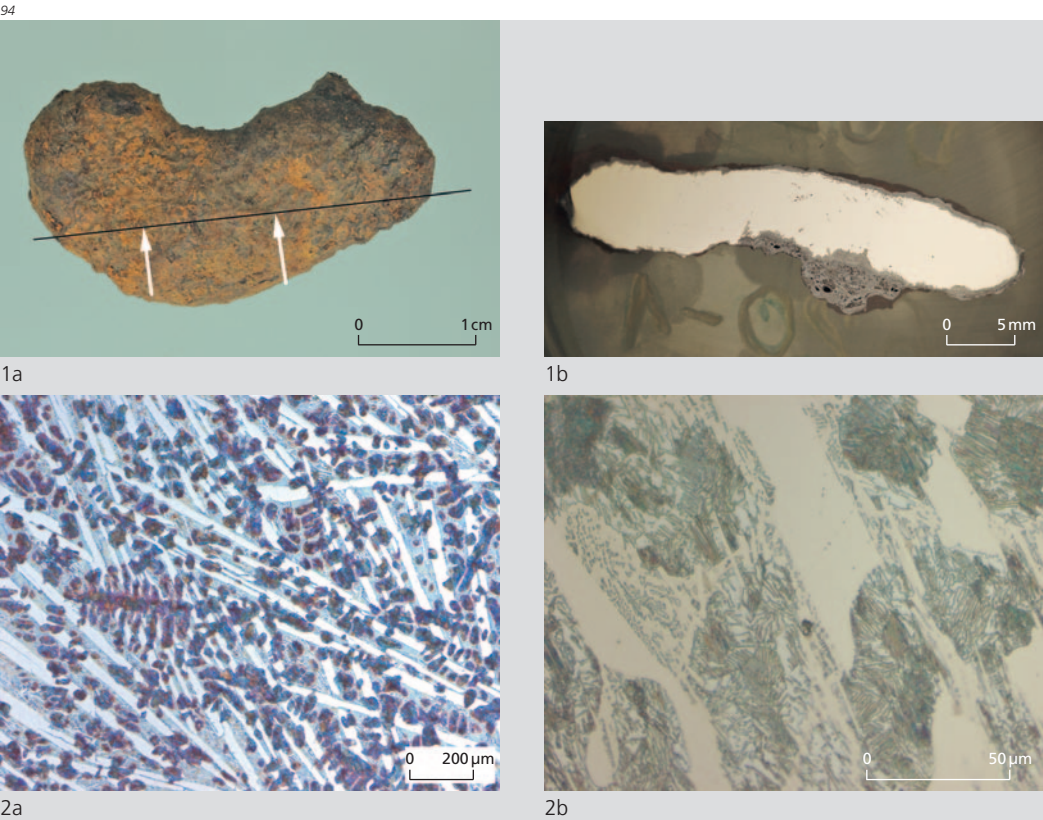
3

Kat. 3 Gusslauf

- (Abb. 94; Labor-Nr. BUE620-1; Inv.-Nr. 24/10/620.107)
- Fundort: Rennofen C. Datierung: Phase 4b.
 - Makroskopische Beschreibung: Gusslauf, gekrümmt mit halbrundem Anschliff (Abb. 94,1b). Im ungeätzten Anschliff (Abb. 94,1b) zeichnen sich Ledeburitleisten als Relief ab. Am Übergang von Metall zu Korrosionsprodukten tritt selektive Korrosion auf, die das perlitisch-ledeburitische Gefüge des Gusseisens bewahrt hat. Entlang der Metalloberfläche finden sich Bruchstücke von glasiger Schlacke.
 - Mikroskopische Beschreibung: Die Ätzung mit Nital zeigt Ledeburitleisten mit dendritisch angeordnetem Perlit

- (Abb. 94,2a). Eine Leiste ist so lang, wie das Metall dick ist, was für eine langsame Abkühlung spricht. Der Perlit ist groblamellar. Zwischen den Perlitinseln findet sich das Phosphideutektikum Steadit (Abb. 94,2a,2b).
- Chemische Zusammensetzung (Abb. 94,3): Das Gusseisen ist ausserordentlich phosphorreich (1,8 Massenprozent).
 - Beurteilung: Es handelt sich um einen Gusslauf aus untereutektischem weissem Gusseisen mit hohem Phosphorgehalt, der langsam erstarrt ist.

Abb. 94
Kat. 3. Gusslauf.
1a Schnittstelle und Probenentnahmestelle;
1b Anschliff;
2a weisse Ledeburitleisten, blauer Perlit und hellblaue Streifen von Steadit;
2b lamellarer Perlit, weisser Ledeburit, Flecken von Steadit;
3 Zusammensetzung des Gusseisens in Kat. 3 (LA-ICP-MS).



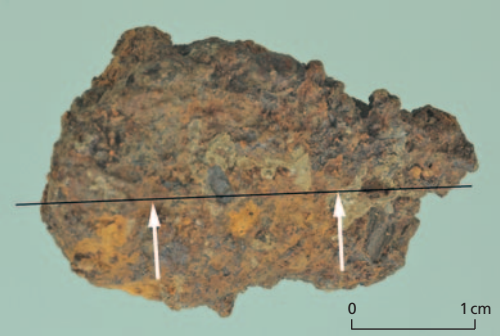
Zusammensetzung (mg/kg)	Ni/Co	Al	P	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	As	Mo	Ag	Sn	Sb	W
Median,Gusseisen	4,1	<	18000	70	50	20	50	220	90	1280	110	<	10	30	10
Relative Standardabweichung (%)	4	0	15	23	18	6	4	4	7	6	14	0	8	5	9
Nachweisgrenze		8	123	15	23	3	1	2	3	30	0,7	0,7	1	0,5	0,5

Kat. 4 Eisenschwammfragment

- (Abb. 95; Labor-Nr. BUE620-2; Inv.-Nr. 24/10/620.106)
- Fundort: Rennofen C. Datierung: Phase 4b.
 - Makroskopische Beschreibung: Kalottenförmiges Metallstück, oval mit halbrundem Querschnitt, Gewicht 25 g (Abb. 95,1a). Das Metall im Anschliff enthält zahlreiche Lunken und wenige Schlackeneinschlüsse mit einem Gefüge aus glasiger Matrix (Abb. 95,1b). Entlang der Aussenseite finden sich Schlackenbruchstücke, die ein Gefüge aus glasiger Matrix mit runden Metalleinschlüssen zeigen. Am Übergang von Metall zu Korrosionsprodukten tritt örtlich selektive Korrosion auf, die ein Gefüge aus Perlit, Ledeburit und Sekundärzementit sichtbar macht. Die Ätzung nach Oberhoffer macht ein Netz aus Phosphiden bzw. Steadit sichtbar (Abb. 95,2a).
 - Mikroskopische Beschreibung: Die Ätzung mit Nital zeigt ein Gefüge aus lamellarem Perlit mit einem Netz aus Ledeburit mit eingelagerten Eisensulfiden (Abb. 95,2b). In der Mitte des Stücks befindet sich ein Kern mit geringerem Koh-

- lenstoffgehalt, bestehend aus Perlitinseln, umgeben von Ferrit, Phosphid- und Eisensulfideinschlüssen (Abb. 95,2a).
- Chemische Zusammensetzung (Abb. 95,3): Das Gusseisen enthält etwa 11 Prozent Phosphor, im Stahl finden sich immer noch 7 Prozent. Der Stahl enthält jedoch mehr Arsen (0,4 Massenprozent). Die hohen Phosphorwerte sind mit einer relativ grossen, in der Tabelle nicht berücksichtigten Standardabweichung behaftet, da die Gehalte weit über den zum Kalibrieren benutzten Standardmaterialien liegen.
 - Beurteilung: Das Gefüge und die Kohlenstoffverteilung sprechen dafür, dass das Metall während eines langen, unkontrollierten Glühvorgangs aufgekühlt wurde. Die zahlreichen unförmigen Lunken sind typisch für Eisenschwämme, während sich im Gusseisen, das aus dem flüssigen Zustand erstarrt, entweder keine oder runde Poren finden. Das Gusseisen ist ausserordentlich phosphorreich.

95



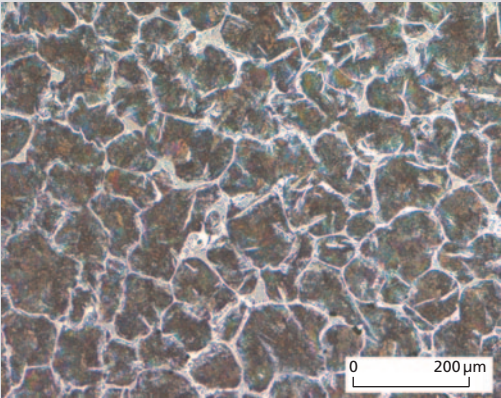
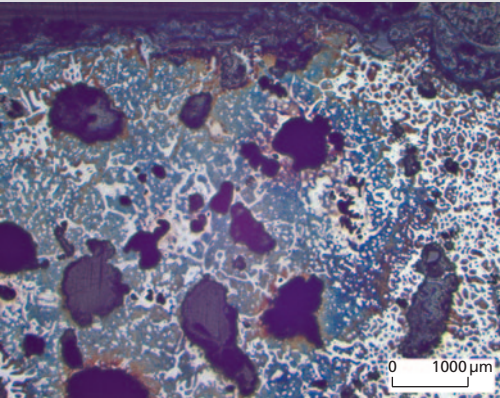


Abb. 95
Kat. 4. Eisenschwammfragment.
1a Schnittstelle und Probenentnahmestelle;
1b Anschliff;
2a weiss: phosphorreiche Gebiete, blau: Perlit, geätzt nach Oberhoffer;
2b weiss: Ledeburit, blau: Perlit;
3 Zusammensetzung des Gusseisens und des Stahls in der Mitte von Kat. 4 (LA-ICP-MS).

Zusammensetzung (mg/kg)	Ni/Co	Al	P	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	As	Mo	Ag	Sn	Sb	W
Median 1, Stahl	3,4	<	70 000	300	<	<	210	710	190	3670	<	<	10	40	5
Median 2, Gusseisen	3,1	<	111 000	700	40	<	110	340	120	1700	<	<	5	20	10
Relative Standardabweichung 1 (%)	1	–	36	47	–	–	0	1	2	2	–	–	16	18	4
Relative Standardabweichung 2 (%)	2	–	19	31	28	–	3	3	5	3	–	–	10	7	11
Nachweisgrenze		7	135	15	20	3	1	2	3	27	0,6	0,6	1	0,5	0,5

3

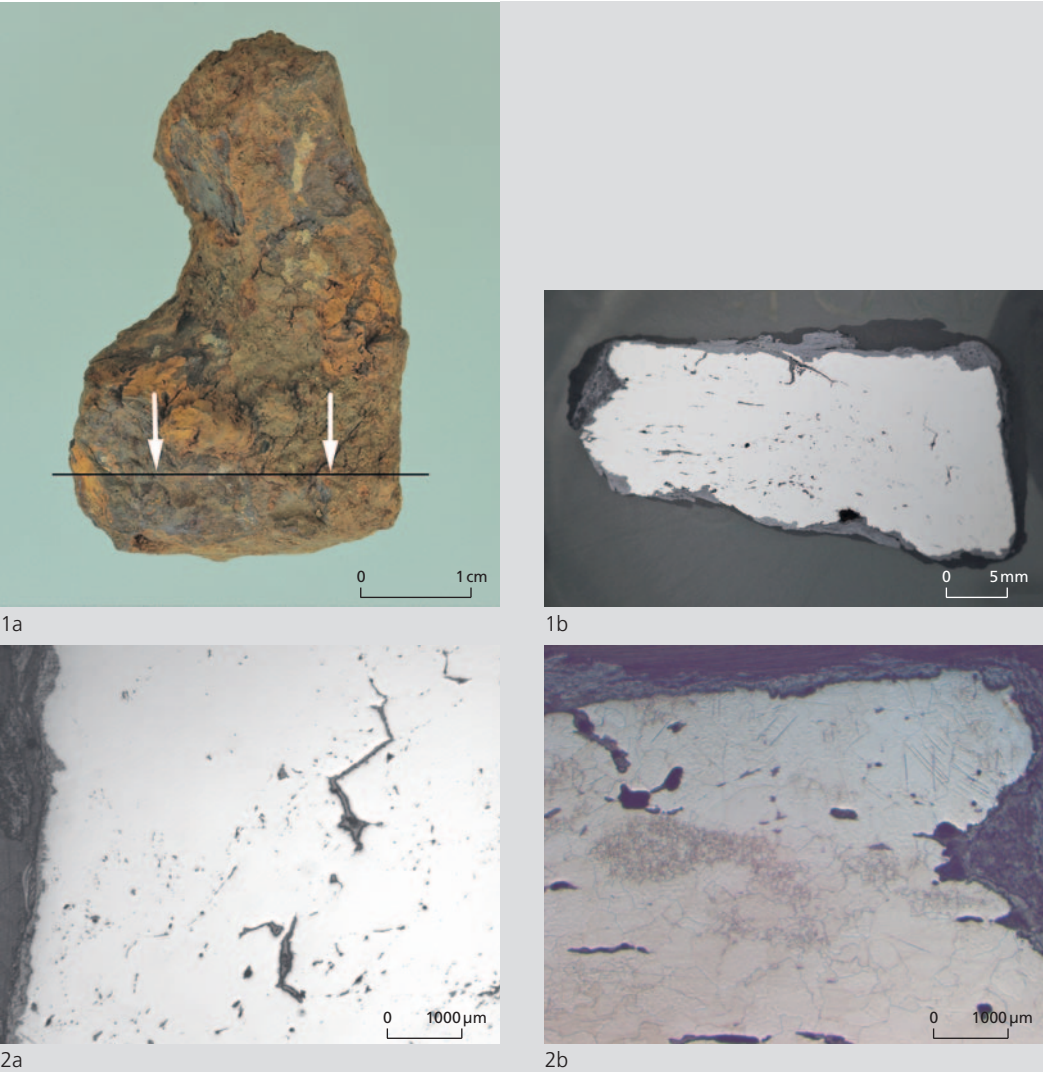
Kat. 5 Schmiedeabfall

- (Abb. 96; Labor-Nr. BUE270; Inv.-Nr. 24/10/270.101)
- Fundort: Grubenhaus 20. Datierung: Phase 4b.
 - Makroskopische Beschreibung: Schmiedeabfall oder Fragment eines unbestimmten Eisenfundes in L-Form mit unregelmäßigem Querschnitt (rhombisch bis rechteckig), Gewicht 65 g (Abb. 96,1a). Das Metall im Anschliff enthält zahlreiche, teilweise grosse Schlackeneinschlüsse (Abb. 96,1b). Parallel zur rechten Schmalseite finden sich Risse entlang der Schmiededrichtung (Abb. 96,2a). Im Korrosionsriss oben sind Zunder-einlagerungen vorhanden. Vereinzelt treten Lunker auf. Die Schlackeneinschlüsse haben ein Gefüge aus dendritischem Wüstit auf Fayalit in Form von zusammengesetzten Leisten. Viele sind von Korrosion angegriffen. Die Ätzung nach Oberhoffer zeigt die Schmiededrichtung mit sich abwechselnden arsenarmen und -reichen Streifen.
 - Mikroskopische Beschreibung: Das Metall, geätzt mit Nital,

besteht aus grobkörnigem Ferrit, der Inseln von feinkörnigem Ferrit mit Phantomgefüge umschliesst (Abb. 96,2b). Links oben treten Neumann'sche Bänder im grobkörnigen Ferrit auf. Sie sind durch Kaltverformung entstanden.

- Chemische Zusammensetzung (Abb. 96,3): Das Metall ist ausserordentlich arsenreich (1,2–1,9 Massenprozent) und enthält viel Molybdän (0,6 Massenprozent). Phantomgefüge und Neumann'sche Bänder sind in diesem Metall auf den Arsengehalt zurückzuführen.
- Beurteilung: Es handelt sich um ein unvollständig ausgeschmiedetes Metall, das Lunker enthält. Bei der Verformung sind Risse aufgetreten. Wahrscheinlich wurde deshalb auf eine Weiterverarbeitung des Stücks verzichtet, und es ist dementsprechend als Schmiedeabfall anzusprechen. Der Arsengehalt des Metalls ist ausserordentlich hoch.

Abb. 96
Kat. 5. Schmiedeabfall.
1a Schnittstelle und Proben-
entnahmestelle;
1b Anschliff;
2a Risse und Schlackenein-
schlüsse;
2b grob- und feinkörniger
Ferrit, Neumann'sche Bänder;
3 Zusammensetzung des grob-
und feinkörnigen Ferrits von
Kat. 5 (LA-ICP-MS).



Zusammensetzung (mg/kg)	Ni/Co	Al	P	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	As	Mo	Ag	Sn	Sb	W
Median 1, Ferrit grob	7,4	<	200	<	<	<	200	1600	80	19000	6540	<	<	70	<
Median 2, Ferrit fein	6	<	270	<	<	<	190	1200	110	12400	6120	<	<	40	<
Relative Standardabweichung 1 (%)	3	–	54	–	–	–	9	10	16	24	6	–	–	30	–
Relative Standardabweichung 2 (%)	2	–	9	–	–	–	5	7	6	1	6	–	–	0	–
Nachweisgrenze		7	132	11	14	3	1	3	3	24	0,8	0,6	1	0,6	0,5

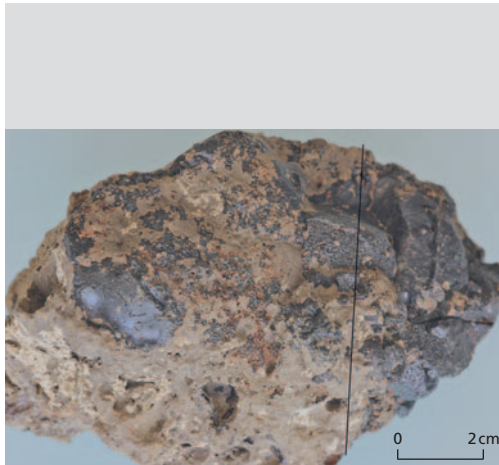
Kat. 6 Schwarz-glasige Schlacke

(Abb. 97; Labor-Nr. BUE018; Inv.-Nr. 24/10/271.105)

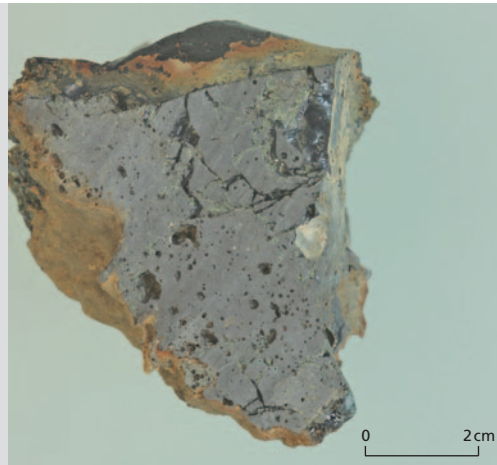
- Fundort: Schlackendeponie 2. Datierung: Phase 2.
- Makroskopische Beschreibung: äusserlich durch Versinterung lehm-graue Schlacke (Abb. 97,1a), an einzelnen Bruchstellen schwarz-glasig und sehr dicht, Gewicht 600 g. Die Schlacke ist im Schnitt grau (Abb. 97,1b), im Anschliff jedoch vorwiegend schwarz-glasig mit blauen Schlieren (Abb. 97,2a). Das Glas enthält Metalltropfen. Ein Drittel des Anschliffs ist dunkelgrau und enthält radial ausgreifende Mineralblumen (Abb. 97,2b). Das Gefüge ist komplex.
- Chemische Zusammensetzung (WD-XRF, Universität Fribourg): Unter den Hauptbestandteilen dominiert $\text{SiO}_2 > \text{CaO} > \text{Fe}_2\text{O}_3$, wobei SiO_2 deutlich dominiert und der Fe_2O_3 -Gehalt mehr oder weniger dem CaO -Gehalt entspricht. Als wichtigster Nebenbestandteil tritt Al_2O_3 auf. Unter den Spurenelementen dominieren Barium und Vanadium vor Zirkon.

- Beurteilung: Die Schlacke besteht, wenn der Anschliff typisch für das ganze Stück ist, zur einen Hälfte aus Glas und zur anderen aus einem auskristallisierten Bereich mit verschiedenen Mineralphasen. Im Vergleich zu den anderen Verhüttungsschlacken ist diese glasige Schlacke arm an Eisenoxiden, jedoch reich an Silizium- und Kalziumoxiden. Aus ihrer Zusammensetzung kann nicht sicher abgeleitet werden, dass sie bei der Verhüttung von Bohnerzen entstanden ist, da die Herkunft des hohen Kalziumgehalts nicht einfach mit der Beteiligung von Holzkohlenasche an der Schlackenbildung erklärt werden kann und das Verhältnis SiO_2 zu Al_2O_3 sich stark zu einem siliziumreichen Ausgangsmaterial verschoben hat. Auch sind die Gehalte an Vanadium und Chrom eher tief.

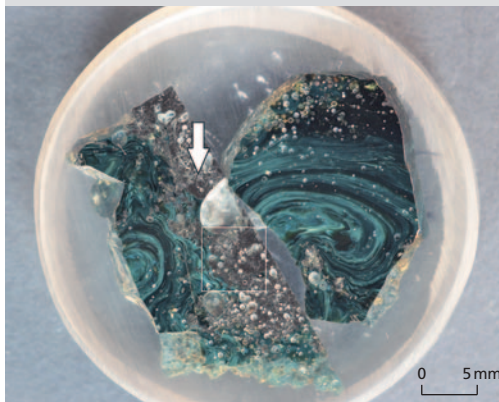
97



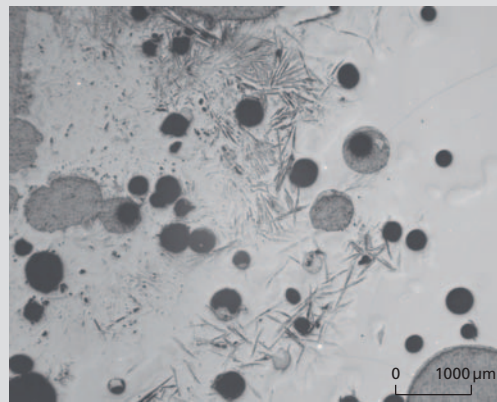
1a



1b



2a



2b

Abb. 97

Kat. 6. Schwarz-glasige Schlacke.**1a** Schnittstelle;**1b** Schnitt grau mit einzelnen grünlichen Stellen;

Anschliff:

2a Glas schwarz mit blauen Schlieren und in der Mitte (Pfeil) eine dunkelgraue Region mit Kristalliten;**2b** links Zone mit Kristalliten, anschliessend Glas gegen rechts. Chemische Zusammensetzung vgl. Abb. 91.

Kat. 7 Dunkelgrün-glasige Schlacke

(Abb. 98; Labor-Nr. BUE019; Inv.-Nr. 24/10/241.101)

- Fundort: Schlackendeponie 2. Datierung: Phase 2.
- Makroskopische Beschreibung: Der Schlackenklötz ist äußerlich durch Korrosion rostrot entstellt (Abb. 98,1a), an einzelnen Stellen dunkelgrün verglast und sehr dicht, Gewicht 300 g, Dichte 2,6. Die dunkelgrün-glasige Schlacke ist im Schnitt grau mit einzelnen grünlichen Stellen (Abb. 98,1b). Im Anschlag überwiegt grünes Glas (Abb. 98,2a). Nur in der Mitte der Schlacke finden sich dunkelgraue Stellen mit Mineralphasen. Das Glas enthält zahlreiche runde Poren und wenige, kleine Metalltropfen. Die dunkelgrauen, oft blumenkohlartig aufgewachsenen Stellen mit Mineralphasen bestehen aus radial angeordneten leistenförmigen Olivinen (Abb. 98,2b).

- Chemische Zusammensetzung (WD-XRF, Universität Fribourg): Unter den Hauptbestandteilen dominiert $\text{SiO}_2 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CaO}$, wobei SiO_2 deutlich dominiert und der Fe_2O_3 -Gehalt mehr oder weniger dem CaO -Gehalt entspricht. Als wichtigster Nebenbestandteil tritt Al_2O_3 auf. Unter den Spurenelementen dominieren Barium, Zirkon und Vanadium.
- Beurteilung: Die Aussenschicht der glasigen Schlacke besteht ganz aus Glas, während im Inneren Mineralphasen auskristallisiert sind. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Oberflächen der Schlacken schneller abkühlen konnten als ihre Innenbereiche. Für die weitere Beurteilung gilt das Gleiche wie bei Kat. 6.

98

Abb. 98

Kat. 7. Dunkelgrün-glasige Schlacke.

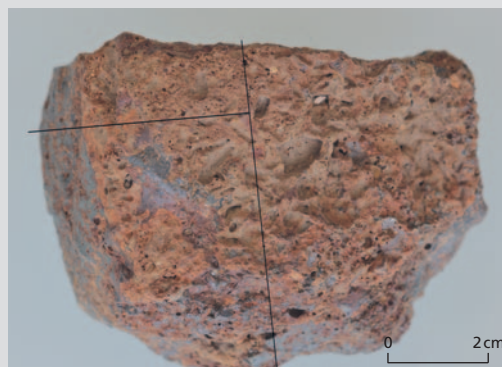
1a Schnittstellen;

1b Schnitt grau mit grünlichen Stellen;

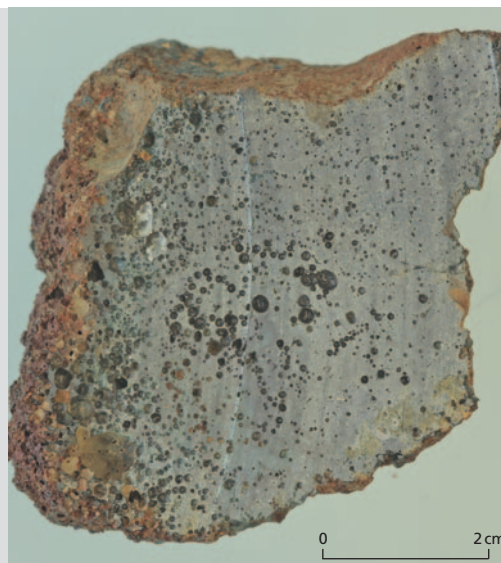
Anschlag:

2a grün: Glas, schwarz: Mineralphasen;

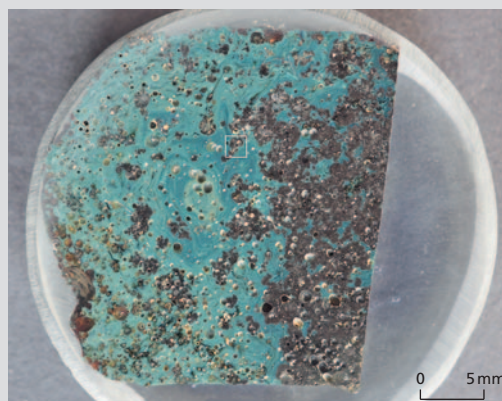
2b radial ausgreifende Olivine in blauem Glas (polarisiertes Licht). Chemische Zusammensetzung vgl. Abb. 91.



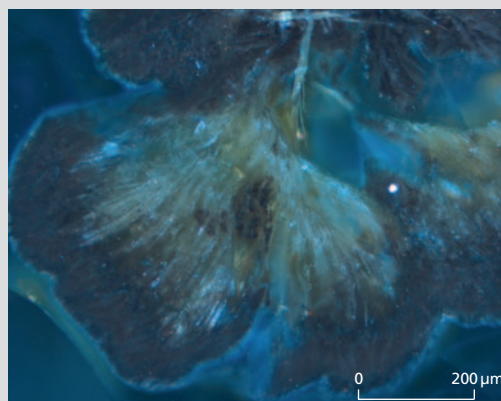
1a



1b



2a



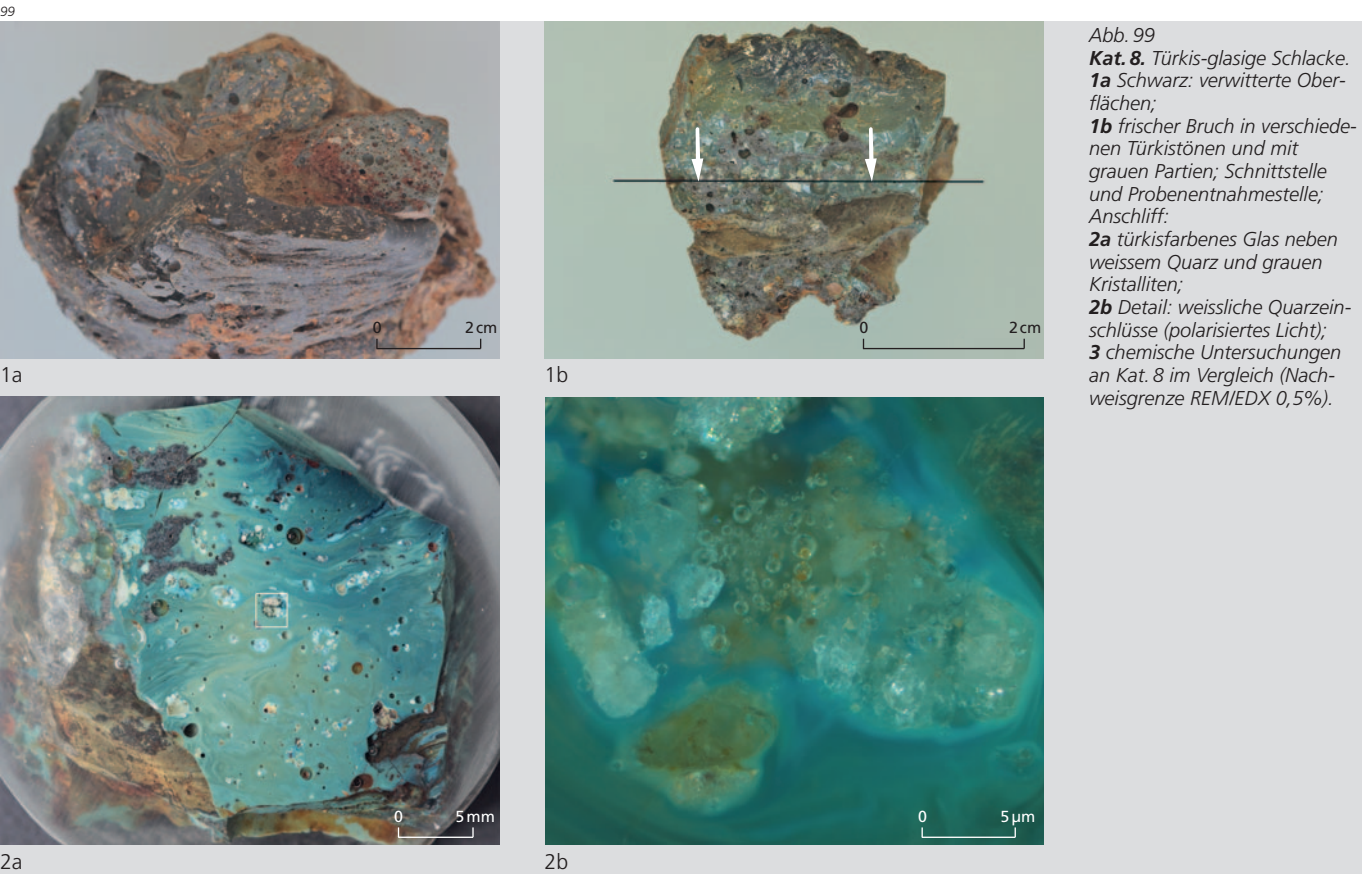
2b

Kat. 8 Türkis-glasige Schlacke

- (Abb. 99; Labor-Nr. BUE020; Inv.-Nr. 24/10/138.101)
- Fundort: Schlackendeponie 1. Datierung: Phase 4a.
 - Makroskopische Beschreibung: Die glasige Schlacke hat eine Fliesstruktur, die verwitterte Oberfläche erscheint dunkelgrau (Abb. 99,1a), Gewicht 405 g, Dichte 2,6. Im frischen Bruch hat sie verschiedene Türkistöne und dunkelgraue Partien (Abb. 99,1b). Im Anschliff sieht man, dass die türkisfarbenen Regionen aus Glas bestehen und die dunkelgrauen Mineralphasen enthalten (Abb. 99,2a). Das Glas enthält zahlreiche Quarzeinschlüsse (Abb. 99,2a.2b), Metalltropfen und unaufgeschmolzene Schlackenbröckchen mit zahlreichen Metalltropfen. In den grauen Regionen sind dendritische Minerale auf leistenförmigen Olivinen auskristallisiert.
 - Chemische Zusammensetzung (WD-XRF, Universität Fribourg, und REM/EDX, Empa): Die Schlacke entspricht in ihrer durch WD-XRF ermittelten Pauschalzusammensetzung den anderen glasigen Schlacken (Abb. 99,3). Die Detailuntersuchung des Anschliffs am Rasterelektronenmikroskop

mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalysen (REM/EDX) bezieht sich einerseits auf die Stellen mit Olivinen, andererseits auf Gesteineinschlüsse und Glas. Die Stelle mit Olivinen entspricht in ihrer Zusammensetzung der Pauschalanalyse. Die Olivine können nicht unabhängig von der glasigen Matrix analysiert werden, da sie zu klein sind. Die Gesteineinschlüsse werden als Quarz bestimmt, wobei offenbleiben muss, ob es sich um Quarz oder eine seiner Hochtemperaturvarianten handelt (Tridymit, Cristobalit). Das Glas bei den Quarzeinschlüssen ist einerseits siliziumreicher beziehungsweise durch den Quarz beeinflusst, in dessen Nähe es untersucht wurde, andererseits enthält es tendenziell auch mehr Kaliumoxid.

- Beurteilung: Die Quarzeinschlüsse im Glas zeigen, dass als Zuschlag zum Verhüttungsprozess Quarzsand verwendet wurde neben glasiger Schlacke, da davon ebenfalls Einschlüsse vorhanden sind.



Methode:	WD-XRF	REM/EDX				
Beschreibung:	türkis-glasig	mit Olivin	mit Olivin	Einschluss	Glas	Glas
Hauptbestandteile (Massenprozent)						
SiO ₂	52	51	51	100	64	67
TiO ₂	0,39	0,6	0,7	<	0,4	0,2
Al ₂ O ₃	8	7,7	7,9	<	9,2	6,8
Fe ₂ O ₃ total/FeO	17	18	17	<	6,8	3,9
MnO	0,14	0,2	<	<	<	<
MgO	0,93	1	1	<	0,6	0,6
CaO	18	18	19	<	15	16
Na ₂ O	0,31	<	<	<	0,5	<
K ₂ O	2,3	2,5	2,4	<	2,8	4,3
P ₂ O ₅	0,28	<	<	<	<	<
Verhältnisse						
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	6,5	6,6	6,5	–	7,2	9,9
V/Cr	1,5	–	–	–	–	–
CaO/K ₂ O	8	7,4	7,9	–	5,1	3,8

Kat. 9 Türkis-glasige Schlacke

(Abb. 100; Labor-Nr. BUE021; Inv.-Nr. 24/10/372.101)

- Fundort: in Grubenhaus 23, rund um Schmiedesse b. Datierung: Phase 4a.
- Makroskopische Beschreibung: Der Schlackenklötz hat hell- bis dunkeltürkisfarbene Bruchflächen, die gealterte Oberfläche ist versintert oder korrodiert und rostrot bis lehmgrau, Gewicht 500 g, Dichte 2,6 (Abb. 100,1a). Im Schnitt wird sichtbar, dass nur die Aussenzone der Schlacke aus grünem Glas besteht, in der Mitte ist sie grau (20 Prozent Glas, 80 Prozent graue, kristalline Phase). Im Anschlag, der aus dem unteren Schlackenteil stammt, tritt die dunkelgraue Partie blumenkohlformig auf (Abb. 100,1b). Die dunkelgraue Phase besteht aus radialen Pyroxenen und weiteren Phasen (Abb. 100,2a). Das Glas enthält runde Poren und kleine Metalltropfen neben weissen Mineralphasen und unaufge-

schmolzenen Schlackenbruchstücken, die aus zahlreichen Metalltropfen, Quarz und Weiterem bestehen (Abb. 100,2b).

- Chemische Zusammensetzung (WD-XRF): Die Zusammensetzung entspricht den anderen glasigen Schlacken.
- Mineralphasen (XRD): Als Mineralphasen wurden Ferrobustamit $\text{Ca}(\text{Mn,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$, Sanidin $(\text{K,Na})[(\text{Si,Al})_4\text{O}_8]$, ein Feldspat, und Cristobalit, eine Hochtemperaturvariante von Quarz, festgestellt.
- Beurteilung: Die Schlacke enthält Einschlüsse von glasiger Schlacke und Quarz beziehungsweise Cristobalit, die als Zuschläge bei der Verhüttung interpretiert werden müssen. Cristobalit bildet sich bei Temperaturen über 1470 °C und liefert somit einen Anhaltspunkt für die erreichte Schmelztemperatur.

Abb. 100

Kat. 9. Türkis-glasige Schlacke.

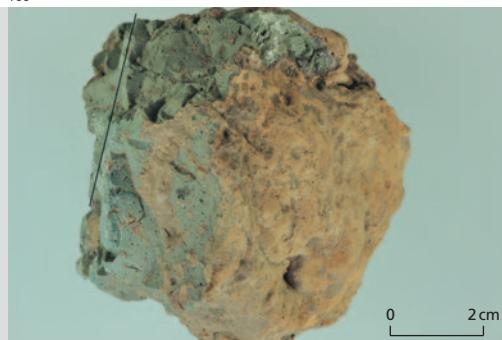
1a Im Bruch türkisfarbene glasige Verhüttungsschlacke; Schnittstelle;

1b im Anschlag grünes Glas und schwarze Kristalliten; Anschlag;

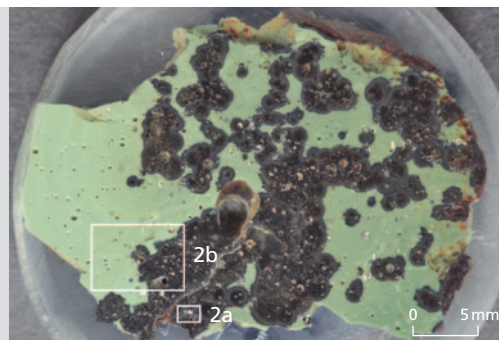
2a grünes Glas, weisser Kristall und blaue radiale Kristalliten (polarisiertes Licht);

2b Glas mit Einschluss aus Schlacke mit Metalltropfen (Auflicht). Chemische Zusammensetzung vgl. Abb. 91.

100



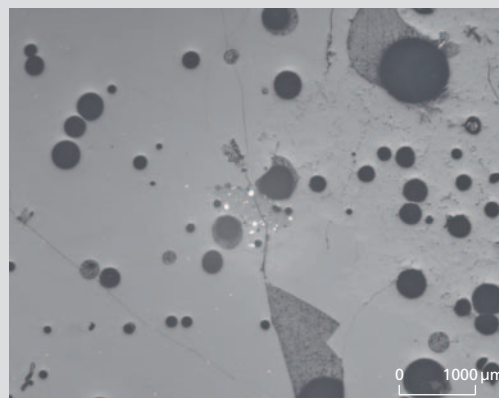
1a



1b



2a



2b