

MINERALOGISCHE UND CHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN METALLURGISCHEN VERHÜTTUNGSPRODUKTEN VON DER WAGSTÄTTALM BEI JOCHBERG (KIZBÜHELER ALPEN, TIROL)

Matthias Krismer¹, Juri Chiaramonte¹, Thomas Koch Waldner², Gert Goldenberg²
und Peter Tropper¹

Mit 3 Abbildungen

¹ Institut für Mineralogie und Petrographie, Universität Innsbruck, Innrain 52f, A-6020 Innsbruck, Austria

² Institut für Archäologien, Universität Innsbruck, Langer Weg 11, A-6020 Innsbruck, Austria

Zusammenfassung

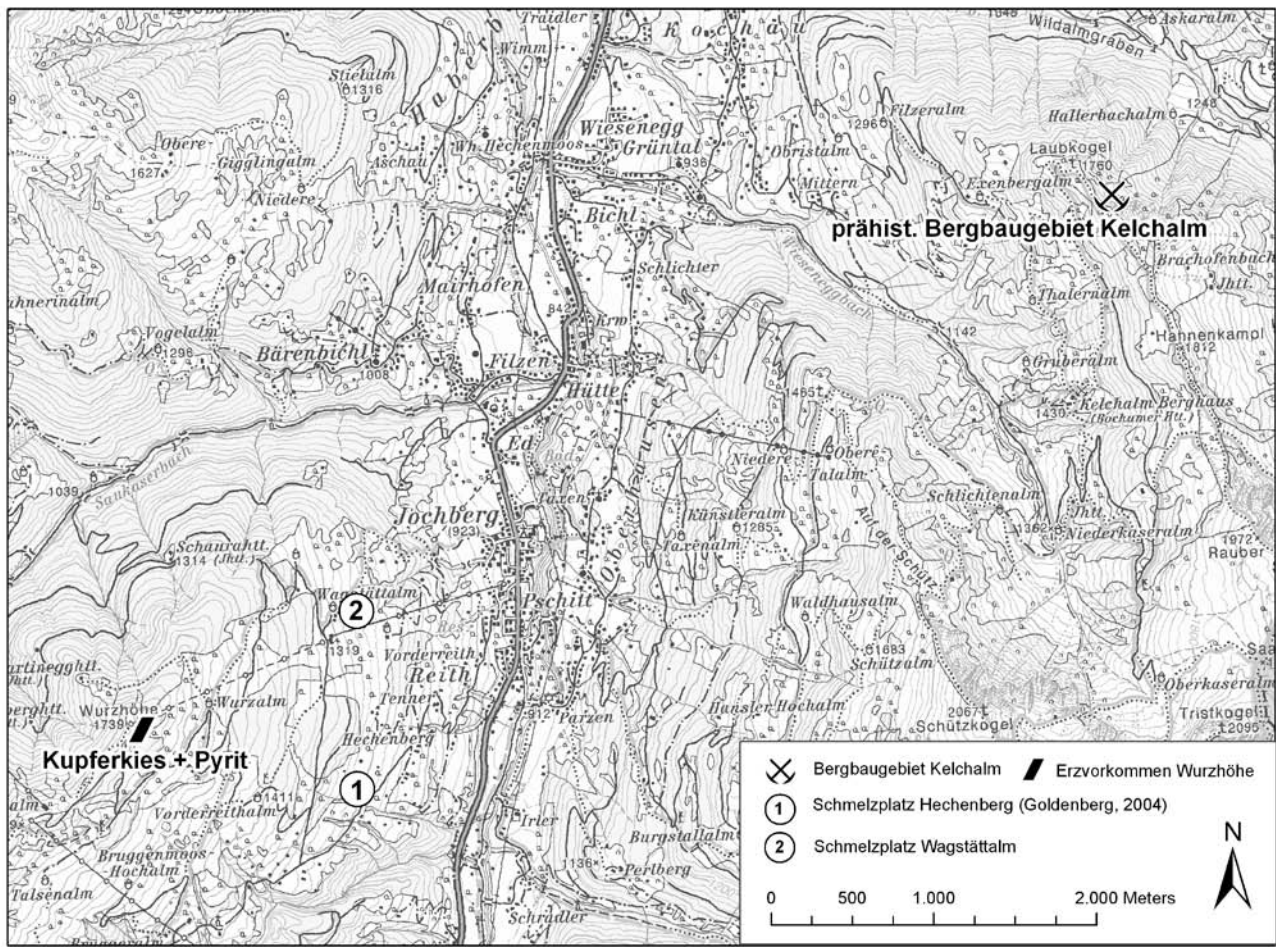
Bei den Schlacken des mittel- bis spätbronzezeitlichen Schmelzplatzes Wagstättalm handelt es sich sowohl um Plattenschlacken als auch um Schlackenkuchen. Abschätzungen der Abkühlgeschwindigkeit aufgrund der Olivinmorphologie zeigen, dass die Plattenschlacken deutlich schneller abkühlten als die Schlackenkuchen. Sehr wahrscheinlich erstarrte die Plattenschlacke außerhalb des Ofens auf der abgestochenen Metall/Sulfidschmelze, während die Schlackenkuchen den Rest im Schmelzofen darstellen.

Ein weiteres auffallendes Merkmal der Schlacken ist das selektive Auftreten von Sulfid- oder metallischen Kupfer-Einschlüssen sowohl in Plattenschlacken als auch in Schlackenkuchen. Diese Beobachtung ist ein Hinweis darauf, dass der Verhüttungsvorgang nicht ein einziger reduzierender Schmelzvorgang war, sondern, dass die Erze in einem zumindest zweistufigen Prozess zu Kupfer umgeschmolzen wurden. Während des ersten Prozessschrittes wurde hauptsächlich Kupferstein erschmolzen. Im folgenden Schmelzvorgang wurde dann Schwefel weiter reduziert und eine metallische Kupferschmelze erzeugt. Die Schlacken mit Sulfideinschlüssen stammen vom ersten Schmelzvorgang, Schlacken mit hauptsächlich Metalleinschlüssen stammen aus dem/den folgenden Schmelzvorgang/-vorgängen.

Abstract

At the Wagstättalm smelting site near Jochberg in the Kitzbühel Alps (Tyrol, Austria) both, platy slags and slag cakes, were documented. The cooling rates were deduced by comparison of olivine morphologies in the two slag types. Platy slags cooled much faster compared to slag cakes. This suggests that platy slags cooled after tapping on top of the metal/sulfide melt outside of the furnace. The slag cakes remained in the furnace.

Another feature of both slag types are sulfide inclusions or metallic copper inclusions. This suggests that metal was obtained by at least two smelting steps. The first smelting process produced basically Cu-rich sulfide (Kupferstein), during the second step sulfur content was depleted and metallic copper produced. Slag with mainly sulfide inclusions formed during the first step. Slag containing basically metallic copper derived from the second step.



Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Geographische Übersichtskarte der Region Jochberg mit den beiden Schmelzplätzen 1) Hechenberg (Goldenberg, 2004) und 2) Wagstättalm auf der orographisch linken Talseite. Im Gipfelbereich der Wurzhöhe ist die ungefähre Position der ausbeißenden Kupferkies + Pyrit Vererzungen eingezeichnet. Nordöstlich von Jochberg ist das prähistorische Bergbauggebiet Kelchalm am Gipfelkamm des Laubkogel-Hahnenkampfl eingezeichnet.

Figure 1: Geographic overview of the Jochberg region. 1) smelting site Hechenberg (Goldenberg, 2004), 2) smelting site Wagstättalm, both localities are situated on the left valley side. The red diamond indicates the chalcopyrite + pyrite ores on the summit of the Wurzhöhe. To the northeast of Jochberg the prehistoric mining site Kelchalm on the mountain ridge of the Laubkogel-Hahnenkampfl is indicated.

1. Einleitung

Das archäologische Untersuchungsgebiet „Wagstättalm“ befindet sich südlich der Stadt Kitzbühel auf dem Gemeindegebiet von Jochberg (Abbildung 1). Die Wagstättalm liegt auf der westlichen Talseite der Jochberger Ache oberhalb der Ortschaft Jochberg auf zirka 1300 m Seehöhe am Hang der Wurzhöhe (1739 m). Montanarchäologisch bedeutende Artefakte findet man auf der nahen Kelchalpe (Abbildung 1) auf der gegenüberliegenden Talseite der Jochberger Ache (Goldenberg, 2004). Auf der Kelchalm datieren die

Befunde in die Mittlere Bronzezeit um 1500 v. Chr. (Goldenberg, 2004). Schmelzplätze aus der Bronzezeit belegen diese frühe Nutzung von lokalen Kupfererzen (Goldenberg, 2004). Der Schmelzplatz, der Gegenstand dieser Untersuchung ist, als auch der von Goldenberg (2004) beschriebene Schmelzplatz Hechenberg liegen jedoch auf der gegenüberliegenden Talseite der Kelchalm. Es erhebt sich somit die Frage nach der Herkunft der Erze: Gibt es prähistorischen Bergbau auf der Wurzhöhe oder wurden die Erze von

der Kelchalm (ca. 1760 m Seehöhe) ins Tal geschafft um auf der anderen Talseite wieder bis zum Schmelzplatz hoch getragen zu werden? Nachdem die zweite Möglichkeit sehr unwahrscheinlich ist und im Gipfelbereich der Wurzhöhe Vererzungen auftreten (Abbildung 1), sind daher auch prähistorische Abbaue auf diesem Berghang zu erwarten.

2. Geographie und Geologie

Der Cu-Fe Bergbaubezirk um Jochberg liegt in der sogenannten Jochbergeinheit des Westabschnittes der Nördlichen Grauwackenzone (Mostler, 1970). Nach der Klassifikation von Heinisch (1986) befindet sich das Untersuchungsgebiet in der sogenannten Glemmtaleinheit. Die Lithologie wird von mächtigen, niedrig metamorph überprägten, siliziklastischen Sedimenten aufgebaut, welche als Wildschönauer Schiefer bezeichnet werden. Die Wildschönauer Schiefer werden als mehrere tausend Meter mächtige Turbiditabfolgen interpretiert welche entlang eines passiven Kontinentalrandes abgelagert worden sind (Heinisch, 1988). Nach dem Fazieschema von Mostler (1968) treten in den tieferen Wildschönauer Schiefer, welche auch die Erzhorizonte enthalten, sowohl basische bis intermediäre Ganggesteine (Diabase) und Vulkanite (Tuffe) als auch saure Porphyroide auf. Die Erzvorkommen in der Jochbergeinheit sind einerseits an Faziesräume und andererseits an tektonische Einheiten gebunden (Ebner, 1997).

Untersuchungen zeigen, dass die Cu-Fe-S Mineralisationen (untergeordnet auch Fe-Karbonate und Roteisenstein) in direktem Zusammenhang mit der Platznahme und Förderung der basischen Magmatite in den tieferen Wildschönauer Schiefer stehen (Weber & Schulz, 1997). Die Erze treten als syngenetische Bildungen zeit- und schichtgebunden in Form von flächigen Lagern auf. Nach Weber & Schulz (1997) zeigen die Erze einen feinschichtigen alternierenden Lagenbau von Erz und Nebengestein. Leithorizonte der Vererzungen sind die basischen Magmatite (Chlorit-Serizit-Schiefer und Grünschiefer). Die Erzgefüge lassen eine gewisse Ähnlichkeit mit den Lagerstätten vom Lahn-Dill Typus erkennen (Weber & Schulz, 1997). Man kann somit von einem submarin sedimentär-exhalativen Geneseprozess ausgehen, welcher durch 1.) sedimentäre Gefügemerkmale charakterisiert ist, 2.) mit einer Stoffzufuhr durch magmatische Aktivitäten im Ablagerungsraum in Verbindung steht, und 3.) zu einem horizontgebundenen

und feinschichtigen, in Wechsellagerung mit dem Umgebungsgestein auftretenden Erzkörpern führte, die eine geringe Mächtigkeit (Meterbereich) und große laterale Ausdehnung (linsig-lagige Erzkörper) aufweisen. Die gesamte Abfolge wurde im Zuge der variszischen und alpidischen Orogenese grünschieferfaziell metamorph sowie tektonisch überprägt. Diese Umbildungen führten zur Umkristallisation und Remobilisation der synsedimentären Erze entlang von schichtgebundenen Fugennetzen, wodurch die primären Anlagerungsgefüge teilweise zerstört wurden (Weber & Schulz, 1997).

3. Archäologischer Hintergrund

In der Region um Kitzbühel/Jochberg sind dank der Forschungsarbeit von Pittioni (1968) zirka 40 prähistorische Kupferschmelzplätze bekannt. Nach Pittioni (1968) datiert nahezu die gesamte Kupferproduktion dieser Region in die Zeit der Nordtiroler Urnenfelder Kultur (ca. 1300-800 v. Chr.). Dies schloss er aus Keramikfunden in Erzaufbereithalden besonders von der Kelchalm. Für die meisten Hütten- bzw. Schlackenplätze fehlen jedoch datierbare Funde und somit sollte die pauschale Datierung dieser Plätze zum Teil kritisch betrachtet werden. Ein Schmelzplatz mit Röstbett und Ofenbatterie im Bereich der Wurzhöhe bei Jochberg datiert zum Beispiel in die Mittlere Bronzezeit (Schmelzplatz Hechenberg; Goldenberg, 2004), ist also älter als die pauschale Datierung von Pittioni (1968). Eine ausführliche Beschreibung der Ausgrabungsergebnisse von diesem Schmelzplatz wird in Goldenberg (2004) gegeben. Im Rahmen der Dissertation von Thomas Koch Waldner wurden in Zusammenarbeit mit dem Institut für Archäologien der Universität Innsbruck im Rahmen des FZ HiMAT (DOC-Team Kitzbühel) neue Verhüttungsplätze freigelegt und dokumentiert. Die Proben zu dieser Arbeit stammen vom Schmelzplatz „Wagstättalm“, welcher unweit des Schmelzplatzes von Goldenberg (2004) liegt. Die neuesten Ausgrabungen im Bereich der Wagstättalm haben neben den Überresten von Schmelzöfen und zahlreichen Schlackenalden auch Aufbereitungs- und Waschrinnen aus der Bronzezeit zutage gefördert. Mit Hilfe mineralogischer Methoden wurden Schlacken aus diesen neuen Ausgrabungen analysiert und charakterisiert, um die Arbeitsschritte während der prähistorischen Verhüttung zu rekonstruieren.

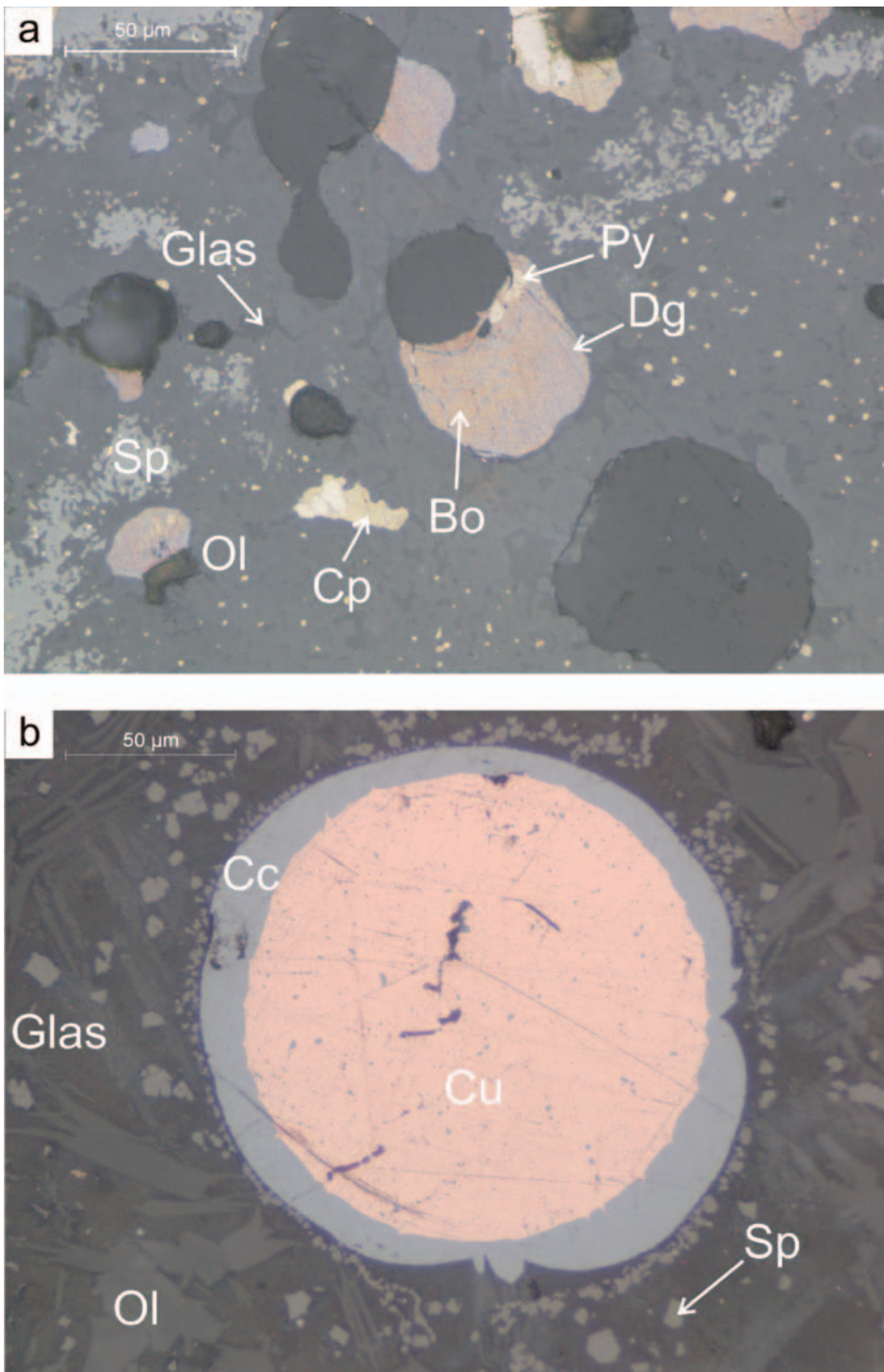


Abbildung 2: a) Die auflichtmikroskopische Aufnahme zeigt Einschlüsse in Form von Sulfidtröpfchen in einer silikatischen/oxidischen Matrix bestehend aus Olivin (Ol) + Spinell (Sp, Magnetit) + Glas (Si-reich). Die Sulfidtröpfchen zeigen eine komplexe mineralogische Zusammensetzung mit relictischen Pyrit (Py) und Kupferkies (Cp) Domänen. Der größte Teil der Tröpfchen besteht aus Bornit (Bo) und Digenit (Dg) welche Fe- und S-ärmere sowie Cu-reichere Umwandlungsprodukte von Kupferkies darstellen. b) Auflichtmikroskopische Aufnahme eines Kupfertröpfchens (Cu) mit Chalkosin- (Cc) Rand in einer silikatischen/oxidischen Matrix.

Figure 2: a) Reflected light picture of sulfide droplets in a silicate/oxide matrix consisting of olivine (Ol) + spinel (Sp, magnetite) + silica glass. The sulfide droplets have a complex mineralogical composition containing relictic pyrite (Py) and chalcopyrite (Cp). The largest part however, consist of bornite (Bo) and digenite (Dg) which are Fe- and S-poor but Cu-rich decomposition products of chalcopyrite. b) Reflected light picture of a copper (Cu) droplet with chalcocite (Cc) rim embedded in a silicate/oxide matrix.

4. Methodik und Proben

Im Zuge der archäologischen Arbeiten am Verhüttungsplatz „Wagstättalm“ wurden zahlreiche heterogene Schlackenbruchstücke (Schlackenkuchen) und homogene, plattige Schlacken (Plattenschlacken) ausgegraben. Nach der archäologischen Dokumentation der Proben wurden Dünnschliffe für die mineralogisch-petrologische Auswertung angefertigt. Metallurgische Schlacken sind anthropogene Produkte, sodass die darin enthaltenen Phasen nicht als Minerale bezeichnet werden dürfen. Um das Manuskript sprachlich und inhaltlich verständlich zu gestalten, werden in der folgenden Beschreibung die synthetischen Phasen mit dem Namen ihres natürlichen Pendanten bezeichnet.

Die Phasen in den Schliffen wurden auflicht- und durchlichtmikroskopisch bestimmt und anschließend mittels energiedispersiver Mikrosondenanalytik (EDS) auf ihre chemische Zusammensetzung hin untersucht. Die Messbedingungen betragen 15 kV Beschleunigungsspannung und 10 nA Probenstrom. Die energiedispersive Detektion der Röntgenstrahlung erfolgte mit einem stickstoffgekühlten System der Firma „Thermo-NORAN“. Das Spektrum wurde semiquantitativ mit der Software NORAN System SIX Vers. 1.8 (2005) ausgewertet.

5. Mineralogische Auswertung

Grundsätzlich können bei den Schlacken makroskopisch sogenannte Schlackenkuchen (heterogene Schlacken) und Plattenschlacken (homogene Schlacken) unterschieden werden. Basierend alleine auf der chemischen Zusammensetzung sowie dem Phasenbestand sind die beiden Typen oft schwer zu unterscheiden. Ein typisches Charakteristikum der Schlackenkuchen ist ihre hohe Porosität mit großen blasigen Hohlräumen sowie zahlreichen großen Quarzbruchstücken, welche als nicht aufgeschmolzene Relikte der verhütteten Charge verstanden werden. Diese Relikte sind unter anderem bereits makroskopisch sichtbar. Plattenschlacken haben hingegen nur eine geringe Porosität und enthalten nur in sehr geringem Umfang Quarzrelikte. Plattenschlacken sind zumeist nur wenige cm dick und plattig mit einer sehr glatten Oberfläche, welche leicht gekräuselt und gefältelt, ähnlich einer Milchkaut, erscheint.

5.1. Mineralogie und Texturen

Die wichtigsten Phasen der Plattenschlacken- und Schlackenkuchenfragmente sind Olivin, Spinell und eine glasige Matrix mit kleinen Einschlüssen und Tröpfchen, bestehend aus Sulfiden wie Chalkopyrit (CuFeS_2), Bornit (Cu_5FeS_4), Digenit (Cu_9S_5), Chalcosin (Cu_2S) (Abbildung 2a) und metallischem Kupfer (Cu) (Abbildung 2b). Olivin und die glasige Matrix sind jene Phasen, welche während des Schmelzens in völlig flüssigem Zustand waren und eine gemeinsame Schmelze bildeten. Die sulfidischen- und metallischen Einschlüsse bilden jenen Teil der Charge, welcher mit der oxidischen/silikatischen Schmelze chemisch nicht mischbar war, in Tröpfchenform gravitativ auf den Boden des Schmelzofens segregierte und das begehrte Kupfer enthielt. Die nicht aufgeschmolzenen Quarzbruchstücke zeigen einen resorbierten Randbereich, welcher eine kontinuierliche Reaktion mit der umgebenden oxidischen/silikatischen Schmelze während des Schmelzvorganges anzeigt. Während der Abkühlung kristallisierten aus der oxidischen/silikatischen Schmelze Olivin- und Spinellkristalle aus (Abbildung 2a+b).

Die Morphologie der Olivinkristalle in den Plattenschlacken ist auffallend länglich/stängelig mit einem ausgeprägten gitterartigen Bau in Form eines „H“. Die einzelnen „H“ sind entlang der Stängelachse zu einer Kette verbunden (Abbildung 3a). Die Zwickel sind mit Glas gefüllt. In den Schlackenkuchen zeigt Olivin idiomorphe bis hypidiomorphe, \pm isometrische Formen. Die Begrenzungsflächen der Kristalle sind gut ausgebildet, auch verästelt und skelettartig (Abbildung 3b). Die Kristalle enthalten häufig Schmelzeinschlüsse. Wie Olivin zeigt auch Spinell eine ausgeprägte Skelettstruktur mit dendritischen und verästelten Formen und einzelnen gut ausgeprägten Kristallflächen (Abbildung 2).

Aufgrund des Sulfidphasen- beziehungsweise des Metallphaseninhaltes der Schlacken konnten zwei Gruppen unterschieden werden:

- (1) Schlackenkuchen und Plattenschlacken mit vorwiegend Sulfidtröpfchen und ohne metallischem Kupfer (Abbildung 2a), sowie
- (2) Schlackenkuchen und Plattenschlacken mit metallischen Kupfertröpfchen und untergeordnetem Sulfidanteil in Form eines Chalkosin-/Digenitrandes um die Kupfertröpfchen (Abbildung 2b).

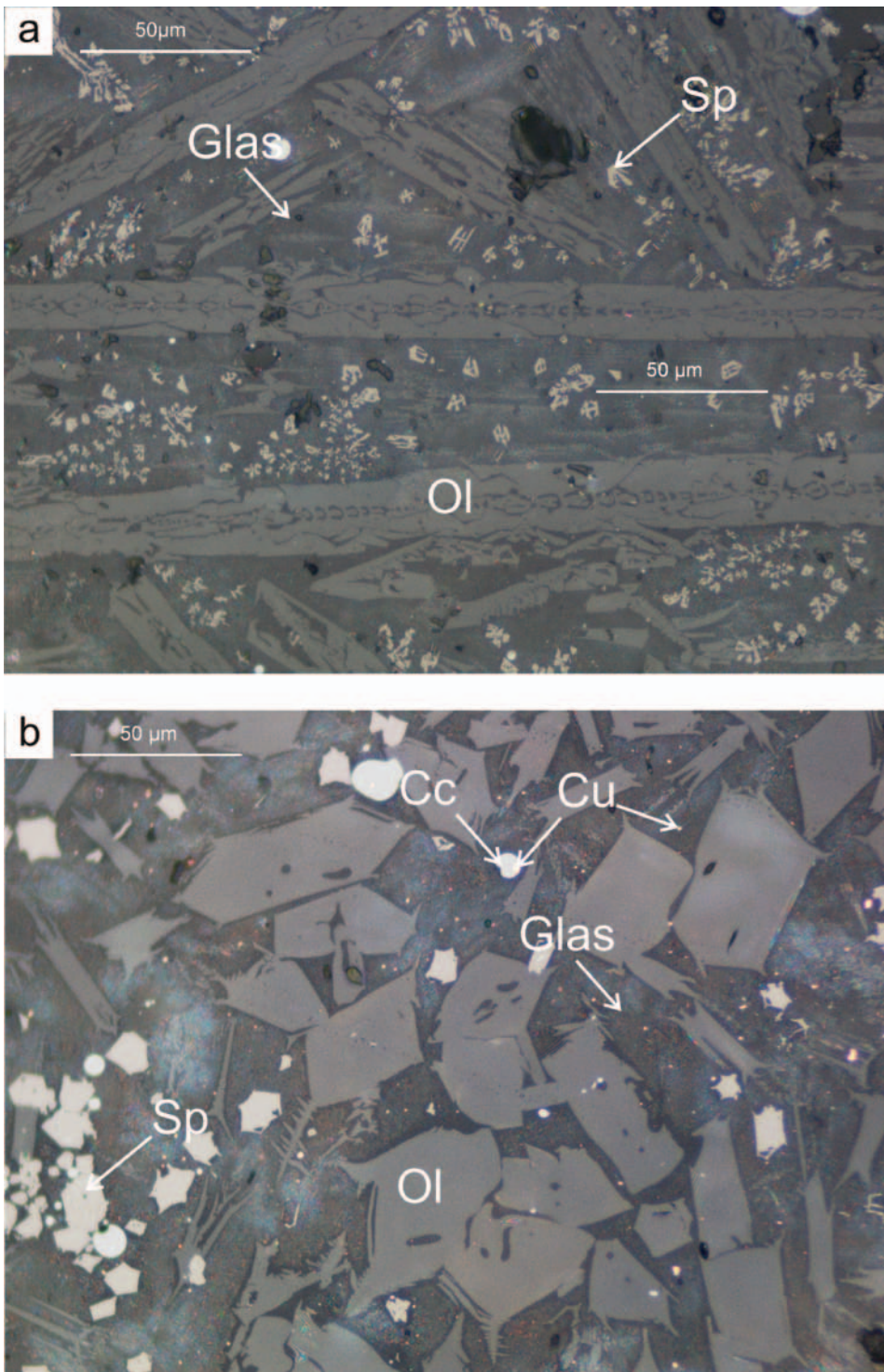


Abbildung 3: a) Auflichtmikroskopische Aufnahme von Olivinkristallen einer Plattenschlacken. Auffallend ist die länglich/stängelig Form der Kristalle mit einem ausgeprägten gitterartigen Bau. Die einzelnen Bauteile erinnern an ein „H“ und sind entlang der Stängelachse zu einer Kette verbunden. Die Zwischel sind mit Glas gefüllt. b) Auflichtmikroskopische Aufnahme von isometrischen Olivinkristallen in einem Schlacken Kuchen. Die flächigen Elemente sind gut ausgebildet, zum Teil ist die äußere Begrenzung auch verästelt und skelettartig. Die Kristalle enthalten zum Teil Schmelzeinschlüsse.

Figure 3: a) Reflected light picture of olivine crystals from a platy slag. Noticeable is the elongated/columnar and distinct grit-like shape. The single elements of the grit are "H"-shaped and aligned along the columnar axis. The interstitial spaces are filled with glass. b) Reflected light picture of olivine crystals from a slag cake. The crystals show a more isometric shape. The planar elements are well developed. The outer boundaries of the crystals are in part dendritic and skeletal. Crystals contain numerous melt (glass) inclusions.

5.2. Pauschalchemische Zusammensetzung der Oxid-/Silikatschmelzfraction

Mithilfe von semiquantitativen EDS-Analysen mit großem Scanrastrer wurden repräsentative Bereiche der Oxid-/Silikatmatrix, bestehend aus einer glasigen Grundmasse mit Olivin- und Spinelleinschlüssen, auf ihre pauschalchemische Zusammensetzung hin untersucht. Ziel dieser Untersuchung ist die Ermittlung der pauschalen Schmelzzusammensetzung. Die chemischen Hauptkomponenten der Schmelze sind $\text{SiO}_2 + \text{FeO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO}$, untergeordnet treten K_2O und Na_2O auf. Die SiO_2 Gehalte schwanken zwischen 40 und 48 Gew.%, FeO Gehalte variieren zwischen 25 und 41 Gew.% und CaO schwankt zwischen 5 und 16 Gew.%. Alle weiteren Komponenten sind mit wenigen Gewichtsprozenten vertreten.

5.3. Phasenchemie

Silikate und Oxide

Die Proben bestehen hauptsächlich aus Fe-reichem Olivin und Spinell mit einer Zusammensetzung nahe des Endgliedes Magnetit. Olivin ist in allen Proben sehr Fe-reich. Die Fayalitkomponente schwankt zwischen 77 und 94%. Magnesium ist das zweithäufigste divalente Kation und tritt mit Konzentrationen zwischen 2 und 9 Gew.% MgO auf. Untergeordnet enthält Olivin noch CaO zwischen 0.2 und 0.9 Gew.%. Die Magnetitzusammensetzung ist nahe dem Endglied Fe_3O_4 (>90 % Magnetitkomponente). Die MgO- und Al_2O_3 -Konzentrationen betragen generell < 2 Gew.%.

Glasige Schmelze

Die Matrix der Schlacke besteht aus nicht-kristallinem, SiO_2 -reichem Glas. Die Zusammensetzung des Silikatglases ist sehr komplex und enthält alle in der Pauschalchemie angeführten Elemente und zwar 46 bis 52 Gew.% SiO_2 , 26 bis 28 Gew.% FeO und 11 bis 17 Gew.% CaO. Magnesium ist in einigen Proben mit bis zu 6 Gew.% vertreten, zum Teil jedoch mit dem EDS System nicht mehr detektierbar (< 1 Gew.%). Die K_2O -Gehalte schwanken zwischen 1 und 3 Gew.%.

Kupfersulfide

Die vier identifizierten Sulfidphasen sind in allen Proben gemeinsam vertreten, wobei Bornit-Chalkopyritkörner und Digenit-Chalkosinröpfchen auftreten. Wie im Abschnitt „Mineralogie und Texturen“ beschrieben, enthalten manche Schlacken ausschließlich Sulfidphasen und kein metallisches Kupfer. Chalkopyrit tritt zumeist in Form mikroskopisch-feinen Entmischungslamellen im Bornit auf. Die Zusammensetzung beider Phasen ist stöchiometrisch, jedoch handelt es sich aufgrund der feinen Strukturen oft um Bornit-Chalkopyrit Mischanalysen. Die EDS-Analysen ergeben für Chalkosin ebenfalls eine stöchiometrische Zusammensetzung. Im Digenit sind relativ hohe Fe-Gehalte um 6 Gew.% nachweisbar.

Kupfer

Metallisches Kupfer tritt in Tröpfchenform zumeist zusammen mit Chalkosin/Digenit-Rändern in der silikatischen/oxidischen Matrix auf. Neben Fe-Konzentrationen um 2 Gew.% wurden keine weiteren Nebenelemente in Konzentrationen von > 1 Gew. % detektiert. Weitere typische Spurenelemente bronzzeitlichen Kupfers, wie Sb, As, Ni und Pb etc., konnten mittels EDS-Analysen nicht nachgewiesen werden.

6. Diskussion der Ergebnisse

Die mineralogische Zusammensetzung und die Texturen sind typisch für bronzzeitliche Chalkopyrit-Kupferschlacken (Metten, 2003). Geht man davon aus, dass lokale Erze, bestehend aus Chalkopyrit + Pyrit sowie Quarz und Eisenkarbonate als Gangart, aus der Grauwackenzone auf der Wagstättalm verhüttet worden sind, dann sind eben solche SiO_2 und FeO-reiche Schlacken zu erwarten. Im Zuge der Geländebegehung konnten im Gipfelbereich der Wurzhöhe oberhalb der Wagstättalm, Kupfererzmineralisationen beobachtet werden. Auch Goldenberg (2004) beschreibt diese Chalkopyrit-Pyritvorkommen. Zum Teil wurden diese durch neuzeitliche Schurfältigkeiten abgebaut. Die Abbauspuren und offensichtliche Pingenzüge im Wald wurden bis jetzt jedoch

noch nicht chronologisch aufgearbeitet. Allerdings kann ein prähistorischer Bergbau auf der Wurzhöhe nicht ausgeschlossen werden und ist wegen der nahen Schmelzplätze auch zu vermuten. Neben dem hervorragenden prähistorischen Bergbauspuren auf der Kelchalm auf der gegenüberliegenden Talseite wäre dies ein weiteres prähistorisch genutztes Erzrevier im Raum Jochberg.

Ein auffallendes mikroskopisches Unterscheidungsmerkmal zwischen den Schlacken Kuchen und den Plattenschlacken ist die Morphologie von Olivin. Nach Donaldson (1976) ist die Morphologie von Olivin eine Funktion der Abkühlungsgeschwindigkeit und dem Grad der Unterkühlung. Folglich kann Olivin sehr vielgestaltig in den Proben auftreten. Der stängelige, kettenförmige Habitus in den Plattenschlacken weist auf deutlich höhere Abkühlgeschwindigkeiten beziehungsweise auf eine deutlich größeren Grad der Unterkühlung der Schmelze hin. Die eher isometrische Form von Olivin in den Schlacken Kuchen mit zum Teil deutlich definierten Flächenelementen oder einem skelettartigen Äußeren sowie lobaten Aussparungen weist eher auf niedrigere Abkühlungsgeschwindigkeiten oder geringere Unterkühlung hin. Eine absolute Bestimmung der Abkühlungsrate ist aufgrund der deutlich andersartigen chemischen Pauschalzusammensetzung der Schlacken im Vergleich zur Studie von Donaldson (1976) nur bedingt möglich. Vergleicht man jedoch die Morphologien mit jenen von Donaldson (1976) beschriebenen, erreicht die Abkühlungsrate der Plattenschlacken ca. 80°C/h, die der Schlacken Kuchen zwischen 2 und 20 °C/h. Die Liquidustemperatur der Silikatfraktion der Schlacken kann mittels der EDS Flächenanalysen grob abgeschätzt werden. Diese Temperatur kann als minimale Prozess Temperatur angesehen werden. Die Schlacken lassen sich vereinfacht im ternären System $\text{SiO}_2 - \text{FeO} + \text{MgO} - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ nach Schairer (1942) darstellen (Metten, 2003). Die Ergebnisse sind mit denen von Metten (2003) identisch und liegen zwischen knapp unter 1100°C und knapp über 1300°C, nahe der koektischen Linie zwischen den Feldern von Quarz und Fayalit. Metten (2003) verwendete dasselbe System für bronzezeitliche Fe- und Si-reiche Chalcopyrit-Pyritschlacken aus dem Trentino (Aqua Fredda). Alle Proben aus Jochberg befinden sich jedoch im Quarzfeld. Aufgrund der Kristallisationsabfolge Fayalit \rightarrow Spinell und niemals anwesendem freien Quarz zeigt sich, dass dieses System das Verhalten der Schlacken nur sehr grob beschreibt. Nichtsdestotrotz ist die

Pauschalzusammensetzung der Jochberger Schlacken mit denen von Metten (2003) identisch.

Die Anwesenheit von Plattenschlacken und Schlacken Kuchen mit vorwiegend Sulfidschmelzeinschlüssen sowie Schlacken mit vorwiegend metallischen Kupfereinschlüssen legt nahe, dass Roherze beziehungsweise nur schwach geröstete Erze zu einem S-reichen „Kupferstein“ geschmolzen wurden. Die Anwesenheit von pauschalchemisch sehr ähnlichen, jedoch S-armen Schlacken mit relativ reinen metallischen Kupfereinschlüssen legt zumindest einen zweiten Schmelzvorgang nahe, dem gegebenenfalls ein nicht nachweisbarer Röstvorgang vorausgegangen ist. Während dieses zweiten Prozessschrittes wurde dann der Kupferstein zu metallischem Kupfer umgesetzt.

7. Interpretation

Die beschriebenen Kupferschlacken von der Wagstättalm lassen sich aufgrund ihrer chemischen und mineralogischen Eigenschaften als typische Produkte der mittel- bis spätbronzezeitlichen Kupfergewinnung in den Ost- und Südalpen einordnen (Metten, 2003; Goldenberg, 2004). Die Herkunft der Erze ist nach wie vor nicht geklärt, ein bronzezeitlicher Bergbau im Bererich der Wagstättalm ist aufgrund der Bergbauspuren jedoch denkbar.

Die unterschiedlichen Abkühlungsgeschwindigkeiten, unabhängig von ihrer absoluten Größe, von Plattenschlacken und Schlacken Kuchen legen nahe, dass die beiden Schlackentypen an unterschiedlichen Orten abgekühlt bzw. auskristallisiert sind. Aufgrund der gleichen chemischen Zusammensetzung der Silikat- und Sulfid- und Metallfraktion wurden die Plattenschlacken und Schlacken Kuchen in ein und demselben Prozess gebildet und dann getrennt. In Frage kommt hierfür das Abstechen der Metall/Sulfidschmelze am Ende des Schmelzprozesses. Hierbei bedeckt ein Teil der Silikatschmelze das abgestochene Produkt, der Rest der Schmelze verbleibt zusammen mit den nicht aufgeschmolzenen Fragmenten als inhomogene Schlacke (Schlacken Kuchen) im Ofen zurück. So könnte auch die deutlich schnellere Abkühlung der Plattenschlacke außerhalb des Ofens erklärt werden.

Die Beobachtung, dass sowohl Plattenschlacken als auch Schlacken Kuchen entweder Sulfideinschlüsse oder metallische Kupfereinschlüsse enthalten,

zeigt, dass die Umsetzung vom chalkopyritreichen Erz hin zum Kupfer nicht in einem Schritt erfolgte, sondern dass zumindest zwei Schmelzvorgänge notwendig waren. Bei jedem dieser Schmelzvorgänge wurden sowohl Plattenschlacken als auch Schlacken Kuchen produziert. Ob und wie stark das Ausgangserz beziehungsweise das S-reiche Zwischenprodukt vorgeröstet wurde, ist nicht klar. Jedenfalls wurde während des ersten Schmelzvorganges ein Teil des Eisens aus dem Chalkopyrit im Silikat (Olivin) gebunden. Dies führte zur Bildung von Fe-armen und Cu-reichen Einschlüssen in Form von Bornit, Digenit und Chalkosin in der Schlacke. Ein Teil des Schwefels wurde während dieses Prozesses bereits aus der Schlacke abgeraucht. Der größte Teil der Cu-Fe-Sulfidschmelze (Kupferstein) sammelte sich dann gravitativ am Boden des Ofens und wurde zusammen mit der Plattenschlacke abgestochen. Der Kupferstein wurde anschließend in einem zweiten Schmelzdurchgang, möglicherweise durch vorangegangenes Rösten zu metallischem Kupfer umgeschmolzen. Hierbei spielte vermutlich die Entmischung von metallischem Kupfer aus einer $\text{Cu}_2\text{-xS}$ -reichen Schmelze durch kontinuierliches Abdampfen von Schwefel

eine tragende Rolle. Das Auftreten von Kupfertröpfchen mit Chalkosin-/Digenit-reichen Rändern ist ein möglicher Hinweis auf diesen Vorgang. Der größte Teil des Kupfers sammelte sich gravitativ am Boden des Ofens und wurde wiederum durch Abstechen zusammen mit einem Teil der Schlacke (Plattenschlacke) aus dem Ofen entfernt. Die Schlacken Kuchen im Ofen und die abgestochenen Plattenschlacken dieses zweiten Schmelzvorganges beinhalten hauptsächlich Kupfertröpfchen mit untergeordnetem Sulfidanteil.

8. Danksagung

Die Autoren möchten sich bei den Mitarbeitern des DOC-Team Kitzbühel, den Mitarbeitern des Instituts für Archäologien und bei den Mitarbeitern des Instituts für Mineralogie und Petrographie für die Hilfe bei den Analyse und Auswertung der Ergebnisse bedanken. Wir bedanken uns bei Prof. Franz Vavtar für das sorgfältige Korrekturlesen und bei Prof. Karl Krainer für die Bearbeitung und die Schriftleitung. Weiters gilt der Dank den Geldgebern des FZ HiMAT, die eine inter- und transdisziplinäre Zusammenarbeit im Rahmen des Forschungszentrums ermöglichen.

Literaturverzeichnis

- Donaldson, C. H. (1976): An Experimental Investigation of Olivin Morphology. – *Contrib. Mineral. Pet.*, 57:187-213.
- Ebner, F. (1997): Die geologischen Einheiten Österreichs und ihre Rohstoffe. – In: Weber, L. (ed.): *Handbuch der Lagerstätten der Erze, Industriemineralien und Energierohstoffe Österreichs. Arch. Lagerstättenforsch.*, 19: 49-229.
- Goldenberg, G. (2004): Ein Verhüttungsplatz der mittleren Bronzezeit. – In: Weisgerber, G., Goldenberg, G. (eds): *Alpen – Rame delle Alpi, Der Anschnitt, Beiheft 17*, 165-176, DBM, Bochum.
- Heinisch, H. (1986): Die Geologie der Nördlichen Grauwackenzone zwischen Kitzbühel und Zell am See und ihre Bedeutung für die Rekonstruktion der altpaläozoischen Geodynamik des Ostalpenraumes. – *Habilitationsschrift*, 291 S., München.
- Heinisch, H. (1988): Hinweise auf die Existenz eines passiven Kontinentalrandes im Altpaläozoikum der Nördlichen Grauwackenzone – Ostalpen. – *Schweiz. Miner. Petrogr. Mitt.*, 68: 407-418
- Metten, B. (2003): Beitrag zur spätbronzezeitlichen Kupfermetallurgie im Trentino (Südalpen) im Vergleich mit anderen prähistorischen Kupferschlacken aus dem Alpenraum. – *Metalla* 10: 1-122.
- Mostler, H. (1968): Das Silur im Westabschnitt der Nördlichen Grauwackenzone (Tirol und Salzburg). – *Mitteilungen der Gesellschaft der Geologie- und Bergbaustudenten in Österreich*, 18: 89-150.
- Mostler, H. (1970): Ein Beitrag zu den Magnesitvorkommen im Westabschnitt der Nördlichen Grauwackenzone (Tirol u. Salzburg). – *Archiv für Lagerstättenforschung in den Ostalpen*, 11: 113-125.
- Pittioni, R. (1968): Der urzeitliche Kupfererzbergbau im Gebiete um Kitzbühel. – In: Widmoser, E. (ed.): *Stadtbuch Kitzbühel, Band 2: Vorgeschichte und Bergbau*, 33-102, Kitzbühel.
- Schairer, J. F. (1942): The System CaO-FeO-Al₂O₃-SiO₂: I, Results of quenching experiments on five joins. – *J. Am. Ceram. Soc.*, 25: 241-274.
- Weber, L. und Schulz, O. (1997): Kupfer-Eisenerzbezirk Jochberg-Einheit – In: Weber, L. (ed.): *Handbuch der Lagerstätten der Erze, Industriemineralien und Energierohstoffe Österreichs. Arch. Lagerstättenforsch.*, 19: 331-332.

Manuskript eingereicht am 19.11.2012

Überarbeitetes Manuskript angenommen am 8.2.2013