



## **BACHELORARBEIT**

# **Archäometallurgische Untersuchungen an Proben aus Prigglitz-Gasteil**

Ausgeführt am  
Institut für chemische Technologien und Analytik - TU Wien  
Getreidemarkt 9/164-CT, 1060 Wien

im Rahmen der Lehrveranstaltung - 164.630 Bachelorarbeit

unter Anleitung von  
Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Roland Haubner

durch  
**Markus Ostermann**

1426130

Wien, 2017

# INHALTSVERZEICHNIS

|           |   |           |
|-----------|---|-----------|
| <b>1.</b> | <b>Einleitung</b> .....                                       | <b>3</b>  |
| 1.1.      | Bronzezeitliche Metallverarbeitung in den Ostalpen.....       | 3         |
| 1.2.      | Zielsetzung der Arbeit.....                                   | 4         |
| <b>2.</b> | <b>Theoretischer Hintergrund</b> .....                        | <b>5</b>  |
| 2.1.      | Bronzezeit.....   | 5         |
| 2.2.      | Methoden zur Analyse .....                                    | 5         |
| 2.2.1.    | Lichtmikroskopie  | 5         |
| 2.2.2.    | Rasterelektronenmikroskopie (REM)                             | 7         |
| 2.2.3.    | Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)                               | 8         |
| 2.3.      | <b>Metallographie</b> .....                                   | <b>9</b>  |
| 2.3.1.    | Probennahme und Einbetten                                     | 9         |
| 2.3.2.    | Schleifen und Polieren  | 10        |
| 2.3.3.    | Ätzen   | 10        |
| 2.4.      | <b>Phasendiagramme</b> .....                                  | <b>11</b> |
| <b>3.</b> | <b>Apparaturen und Versuchsdurchführungen</b> .....           | <b>12</b> |
| 3.1.      | <b>Metallographische Probenpräparation</b> .....              | <b>12</b> |
| 3.2.      | <b>Analytik</b> .....   | <b>12</b> |
| 3.2.1.    | Digitalmikroskop  | 12        |
| 3.2.2.    | Lichtmikroskopie  | 12        |
| 3.2.3.    | Rasterelektronenmikroskopie                                   | 13        |
| 3.2.4.    | Röntgenfluoreszenzanalyse                                     | 13        |
| 3.2.5.    | Röntgenbeugung  | 13        |
| <b>4.</b> | <b>Resultate</b> .....  | <b>14</b> |
| 4.1.      | <b>Schlackenproben</b> .....                                  | <b>14</b> |
| 4.1.1.    | Oberflächenanalyse mittels 3D-Mikroskopie und REM-EDX         | 14        |
| 4.1.2.    | Metallografische Untersuchung                                 | 18        |
| 4.1.2.1.  | Ergebnisse der RFA-Messungen der Schlackenproben.....         | 18        |
| 4.1.2.2.  | Analyse unterschiedlicher Schlackenbereiche mit REM-EDX ..... | 18        |
| 4.1.2.3.  | Analyse verschiedener Einschlüsse mittels REM-EDX .....       | 22        |
| 4.1.3.    | Quarzanalyse mittels XRD                                      | 27        |
| 4.2.      | <b>Kupferproben</b> .....                                     | <b>29</b> |
| 4.2.1.    | Gasteil 5   | 29        |
| 4.2.1.1.  | Ergebnisse der RFA .....                                      | 29        |
| 4.2.1.2.  | Oberflächenuntersuchung mittels 3D-Mikroskop .....            | 29        |
| 4.2.1.3.  | Metallografische Untersuchung .....                           | 30        |

---

|   |           |
|---|-----------|
| 4.2.2. Gasteil 6  | 33        |
| 4.2.2.1. Ergebnisse der RFA .....                                   | 33        |
| 4.2.2.2. Oberflächenanalyse mittels 3D-Mikroskopie und REM-EDX..... | 33        |
| 4.2.2.3. Metallografische Untersuchung.....                         | 36        |
| <b>5. Diskussion .....</b>  | <b>41</b> |
| <b>5.1. Schlackenproben.....</b>                                    | <b>41</b> |
| <b>5.2. Kupferproben .....</b>                                      | <b>42</b> |
| 5.2.1. Gast 5   | 42        |
| 5.2.2. Gast 6   | 42        |
| <b>6. Zusammenfassung und Ausblick.....</b>                         | <b>43</b> |
| <b>6.1. Zusammenfassung .....</b>                                   | <b>43</b> |
| <b>6.2. Ausblick .....</b>  | <b>43</b> |
| <b>7. Anhang .....</b>  | <b>44</b> |
| <b>7.1. Genaue Präparationsschritte.....</b>                        | <b>44</b> |
| 7.1.1. Schlackenproben  | 44        |
| 7.1.2. Kupferproben   | 44        |
| <b>8. Literaturverzeichnis.....</b>                                 | <b>45</b> |

## 1. EINLEITUNG

### 1.1. Bronzezeitliche Metallverarbeitung in den Ostalpen

Die Fundstelle „Gasteil Cu I“ liegt im Bezirk Neunkirchen (Niederösterreich) an den Ausläufern des Schneeberggebirges. Sie wurde bereits im Jahr 1955 entdeckt und in den folgenden Jahren durch die beiden Forscher Franz Hampl und Robert Mayrhofer näher untersucht. Dabei wurden zwei größere Grabungskampagnen durchgeführt, wobei alle Arbeitsschritte vom Abbau über die Aufbereitung zur Verhüttung von Kupfer nachgewiesen werden konnte. Datiert wurde diese Arbeitsstätte auf die ältere bis mittlere Urnenfelderzeit, welche jedoch später bis auf die jüngere Urnenfelderzeit erweitert wurde. Dies stellt einen Besiedlungszeitraum von cirka 1200–950 v.Chr. dar. Um das Jahr 2000 gab es weitere kleinere Funde von Keramik, Tierknochen und Schlackenstücken. Durch die verschiedenen Funde und die Ausdehnung der Geländeterrassen wurde die Fläche der Bergbausiedlung auf cirka 3,3 Hektar geschätzt. In den Jahren 2010–2015 wurden neuerlich Ausgrabungen unter der Leitung des niederösterreichischen Landesarchäologen Peter Trebsche durchgeführt. Dabei konnten verschiedenste Tierknochen, Werkzeuge, Schlackenstücke, Gusstropfen, Teile eines Ofens und einer Halde gefunden werden. Ein Überblick über die Grabungsflächen und anderen Fundorte, sowie der Geländeterrassen ist in Abbildung 1 dargestellt. [1]

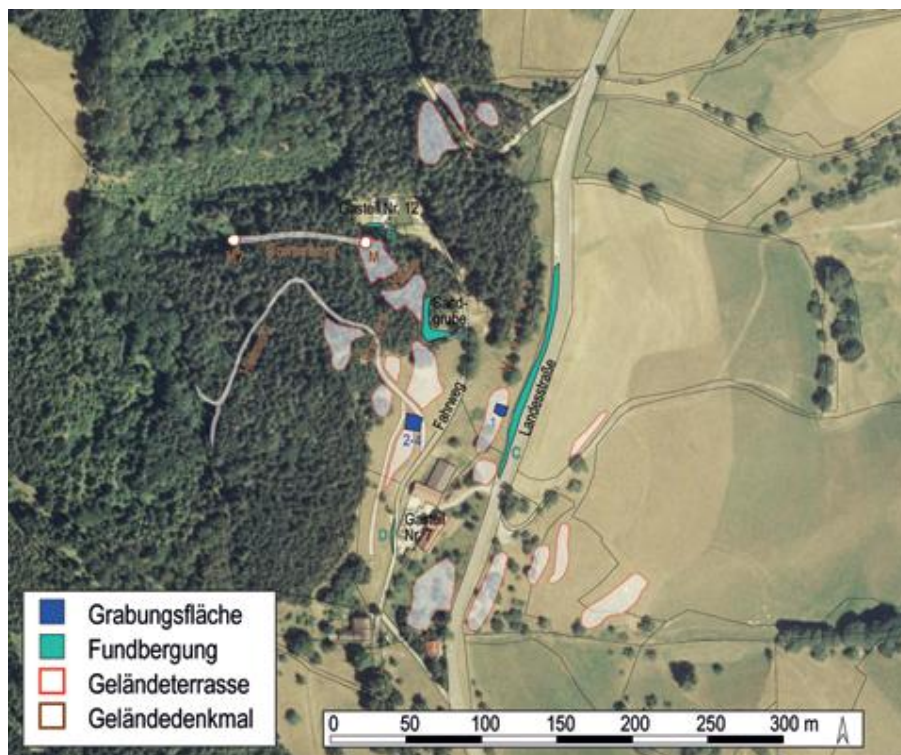


Abbildung 1: Überblick über die Grabungsflächen, Fundorte, sowie Geländeterrassen in Gasteil [1, S. 120]

Aus dieser Vielzahl an Funden wurden zwei Kupferproben (Gasteil 5 und 6) sowie vier Schlackenproben (Gasteil 1–4) zur näheren Untersuchung zur Verfügung gestellt (siehe Abbildung 2).

a)



b)

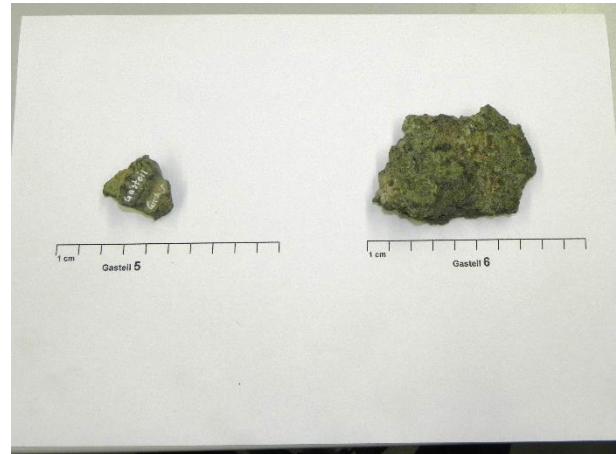


Abbildung 2: Aufnahmen der Schlackenproben (a) und der Kupferproben (b)

## 1.2. Zielsetzung der Arbeit

Ziel der Arbeit ist es, die bronzezeitlichen Schlacken- und Kupferproben mit verschiedensten Analysemethoden zu charakterisieren. Dabei sollen Aufschlüsse über die Zusammensetzung der Proben gewonnen und etwaige entstandene Korrosionsprodukte untersucht werden. Ferner sollen durch die Analyse Rückschlüsse auf die verwendeten Erze und Verarbeitungsprozesse getroffen werden.

## 2. THEORETISCHER HINTERGRUND

### 2.1. Bronzezeit

Die Bronzezeit erstreckte sich in Mitteleuropa im Zeitraum von 2200–800 v.Chr. Die archäologischen Proben aus Priggwitz-Gasteil wurden auf die ältere, mittlere und jüngere Urnenfelderzeit (1200–950 v.Chr.) datiert. In dieser Zeit wurden Siedlungen vor allem als Höhsiedlungen aufgrund der geschützten Lage gebaut, wie es in diesem Fall vorgefunden wurde. Zusätzlich wurden zum Schutz Wälle aus Baumstämmen und Steinen erbaut. Es wurden auch bereits Hinweise auf Handel und Handwerk gefunden, wobei vor allem die Bronzeherstellung und Verarbeitung weit verbreitet waren. So wurden sowohl Waffen als auch verschiedenste Kunstgegenstände, wie Zierknöpfe oder Schmuck, aus dieser Zeit gefunden. Es verbreitete sich zunehmend die Verarbeitung von Fahlerzen, wie z.B. Tennantit ( $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ) und Tetraedrit ( $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ), womit Legierungen hergestellt wurden. Dabei waren vor allem die Arsen- und Antimonbronzen von Bedeutung. Diese hatten neben einer silbernen Farbe, bessere Guseigenschaften und eine geringere Korrosionsanfälligkeit als das reine Kupfer. Als wichtigste Kupfermine dieser Zeit gilt Mitterberg bei Salzburg (circa 250 km westlich von Gasteil). Hier konnte man bereits nachweisen, dass schon ab der mittleren Bronzezeit Chalkopyrit ( $\text{CuFeS}_2$ ) und Fahlerze abgebaut und zu Kupfer weiterverarbeitet werden konnten. Dabei wurden bereits große Stollenanlagen gebaut. Die Verhüttung des Kupfers erfolgte in der nahen Umgebung im Wald um möglichst nahe am Brennmaterial zu sein. Auch die Keramikindustrie erfuhr einen Aufschwung zu dieser Zeit, wobei sich eine große Zahl an verschiedenen Formen und Verzierungsformen entwickelten. Auch die Gräberkultur änderte sich im Unterschied zur mittleren Bronzezeit aufgrund eines zunehmend wärmeren Klimas. Die Toten wurden zunehmend in Urnenflachgräbern bestattet. Jedoch sind seltener auch Hügelgräber und Steinplattengräber zu finden. [1–3]

### 2.2. Methoden zur Analyse

#### 2.2.1. Lichtmikroskopie

In Abbildung 3 wird der Aufbau eines Auflichtmikroskops dargestellt. Es wird durch das Objektiv ein reelles, vergrößertes, objektähnliches Bild des Gegenstands erzeugt. Mit dem Okular wird dieses Bild weiter vergrößert. Es entsteht ein virtuelles Bild, welches durch die Augenlinse als reelles Bild auf der Netzhaut abgebildet wird. Im Falle der Abbildung mit einer Kamera wird das Okular durch ein System ersetzt, wobei sich das Zwischenbild zwischen der einfachen und

doppelten Brennweite befindet und so ein reelles vergrößertes Bild erzeugt. Dieses System wird als Projektiv bezeichnet. Die Gesamtvergrößerung ergibt sich aus dem Produkt der Vergrößerung des Objektivs und des Okulars oder des Projektivs. [4]

Je nach Position der Lichtquelle unterscheidet man zwischen Auflicht- und Durchlichtmikroskopie. Bei der Durchlichtmikroskopie wird das Licht durch das Präparat geleitet. Es muss daher transparent sein. Bei der Auflichtmikroskopie befinden sich die Lichtquelle und das Okular auf derselben Seite (siehe Abbildung 3). So können auch nicht transparente Proben, wie es bei den in Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben der Fall war, betrachtet werden. [4]

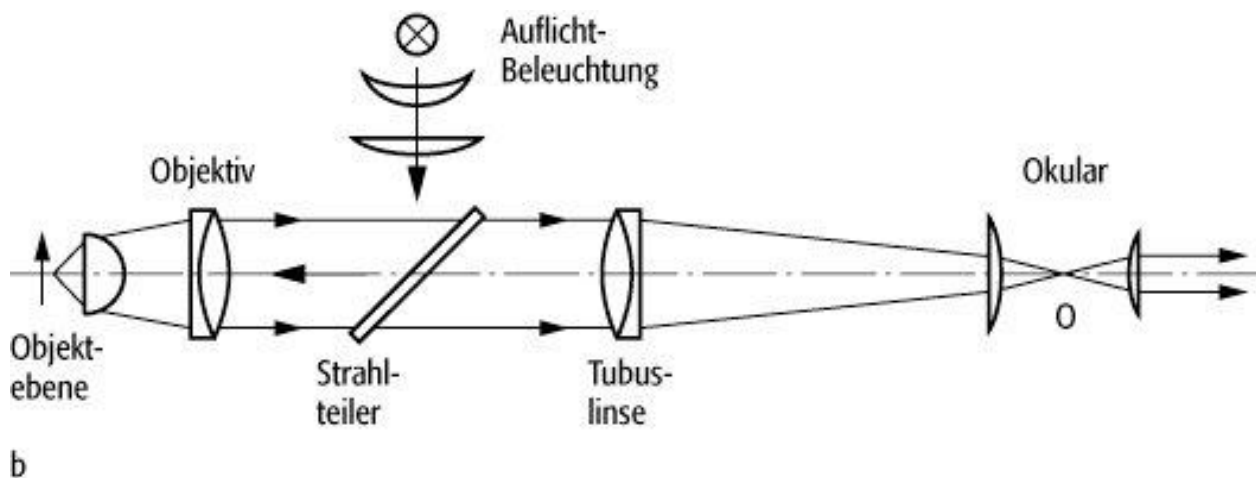


Abbildung 3: Aufbau eines Auflichtmikroskops [5]

Aufgrund der komplexen Wechselwirkung des Lichts mit der Probe, können zur besseren Kontrastierung verschiedene Methoden angewendet werden. Nachfolgend sollen die beiden verwendeten Methoden der Hellfeldabbildung und der Polarisationsmikroskopie erläutert werden.

### 1) Hellfeldabbildung

Bei der Hellfeldabbildung wird das regulär reflektierte Licht und das innerhalb des Objektivs gebeugte bzw. diffus reflektierte Licht verwendet. Die Kontraste resultieren aus Brechzahldifferenzen, Differenzen der Absorptionskoeffizienten und Intensitätsverminderung durch diffuse Reflexionen und Streuungen. Um bei Gefügen einen ausreichenden Kontrast zu gewährleisten, müssen durch Kontrastierungsmaßnahmen, wie Ätzen, Ionenätzen, Bedampfen oder thermischem Nachbehandeln, Amplitudenkontraste erzeugt werden. Dadurch können Korn- und Phasengrenzen vertieft, Kornflächen je nach Orientierung oder Phasenart aufgeraut oder eine phasen- und orientierungsspezifische Schicht aufgebracht werden. Aufgrund der Einfachheit ist die Hellfeldabbildung die Standardmethode der Metallmikroskopie. [4]

## 2) *Polarisationsmikroskopie*

Bei der Polarisationsmikroskopie werden in den Strahlengang ein Polarisator und ein Analysator eingebracht. Durch den Polarisator trifft nur linear polarisiertes Licht auf die Probe. Stehen Polarisator und Analysator senkrecht zueinander, erscheinen optisch isotrope Objekte (kubische und amorphe) auch bei einer Drehung stets dunkel, da bei einer Reflexion an dem Objekt der Polarisationszustand nicht geändert wird und so vom Analysator nicht durchgelassen wird. Bei optisch anisotropen Objekten wird der Polarisationszustand aufgrund der Doppelbrechung geändert, wodurch Licht durch den Analysator kommt und das Objekt hell erscheint. Wird der Analysator gedreht, kommt es zu einer Aufhellung oder Verdunklung des Objekts. [4]

### **2.2.2. Rasterelektronenmikroskopie (REM)**

Die Rasterelektronenmikroskopie basiert auf der Wechselwirkung beschleunigter Elektronen mit der Probe und der dabei entstehenden Sekundärstrahlung. Die Sekundärstrahlung enthält:

- Röntgenbremsstrahlung
- charakteristische Röntgenstrahlung
- Sekundärelektronen
- rückgestreute Elektronen
- Auger-Elektronen
- Katodolumineszenzstrahlung

Die charakteristische Röntgenstrahlung und die Auger-Elektronen werden im Abschnitt 2.2.3 Röntgenfluoreszenzanalyse behandelt. Diese finden auch bei dieser Anwendung, wobei bei der REM die Anregung durch Elektronen stattfindet und nicht durch Röntgenstrahlung. [4]

Die bei der Ionisation herausgeschlagenen Elektronen werden als Sekundärelektronen bezeichnet. Sie können die Probe aus Tiefen von wenigen 10 nm verlassen. Da die Intensität dieser Elektronen stark vom Winkel abhängt, können Rückschlüsse auf die Topographie getroffen werden.

Ein Teil der Primärelektronen wird von der Probe rückgestreut. Sie kommen aus Tiefen von bis zu etwa 100 nm. Da die Intensität der rückgestreuten Elektronen (BSE) stark von der chemischen Zusammensetzung (Ordnungszahl und Komposition) abhängt, können unterschiedlich zusammengesetzte Bereiche sichtbar gemacht werden. [4]

Der Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops ist in Abbildung 4 dargestellt. Die Elektronen werden durch thermische Anregung einer Kathode generiert und anschließend zur Anode beschleunigt. Mit dem Wehnelt-Zylinder und einem Spulensystem wird der Strahl gebündelt und fokussiert. Der Elektronenstrahl wechselwirkt mit der Probe und die dabei entstehende Sekundärstrahlung wird mit dem jeweiligen Detektor registriert. [4]



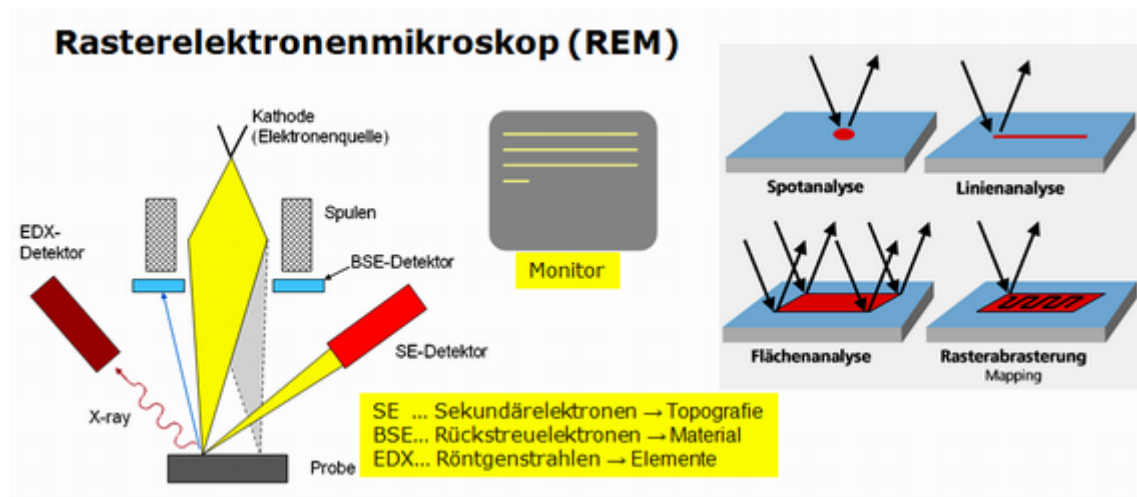


Abbildung 4: Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops [6]

Für die Analyse der Proben wurden Rückstreuerelektronenbilder aufgenommen. Dabei wird durch zwei gegenüberliegende Detektoren der Topografiekontrast unterdrückt, wodurch der Bildkontrast allein von der mittleren Ordnungszahl abhängt. Durch gezielte Anregung bestimmter Bereiche kann mit einem EDX-Detektor die charakteristische Röntgenstrahlung aufgenommen werden. Dadurch wird sowohl eine qualitative als auch eine quantitative Analyse des Bereichs durchgeführt. [4]

### 2.2.3. Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse wird die Probe durch Röntgenstrahlung angeregt. Dabei werden Elektronen aus den inneren Schalen herausgeschlagen. Die so entstandene Lücke wird durch ein Elektron aus einer äußeren Schale aufgefüllt. Die dabei frei werdende Energie wird als Photon abgegeben (Abbildung 5). [7]

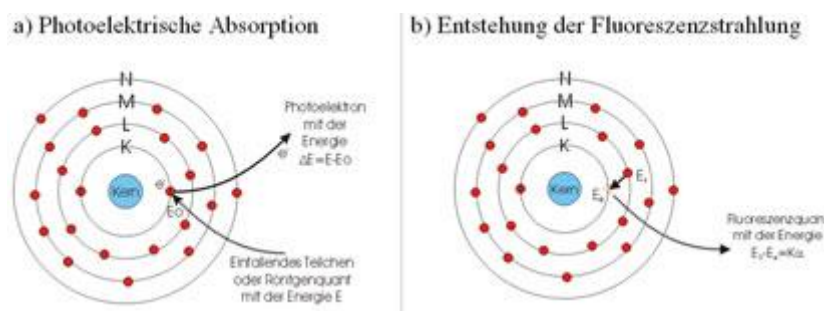


Abbildung 5: Prinzip der Anregung der Röntgenfluoreszenzanalyse [8]

Da die Wellenlänge der emittierten Strahlung elementspezifisch ist, kann durch das mittels wellenlängendispersiven oder energiedispersiven Detektor aufgenommene Spektrum eine qualitative Aussage über die Zusammensetzung der Probe getroffen werden. Dies basiert auf dem Moseleyschen Gesetz (Formel 1) wonach die Wellenlänge  $\lambda$  einer K-Strahlung von der Ordnungszahl  $Z$  und der Abschirmkonstanten  $s^*$  abhängt:

$$\frac{1}{\lambda} = \text{const} \cdot (Z - s^*)^2 \quad (1)$$

Durch die Intensitäten der verschiedenen Spektrallinien kann zusätzlich eine quantitative Aussage über die Zusammensetzung der Probe getroffen werden. [7]

Als Konkurrenzreaktion zur Röntgenfluoreszenz tritt der Auger-Effekt auf. Dabei wird die Energie nicht als Photon abgestrahlt, sondern auf ein drittes Elektron übertragen, welches dann als sogenanntes Auger-Elektron austritt. Dadurch wird die Fluoreszenzausbeute (Zahl der emittierten Photonen zu Zahl der erzeugten Leerstellen) verringert. Bei schweren Elementen liegt diese bei 70–90 %. [7]

## 2.3. Metallographie

### 2.3.1. Probennahme und Einbetten

Die Probennahme erfolgt meist durch Trennen. Dabei ist zu beachten, dass die Schnittfläche als Probenfläche weiterverarbeitet werden kann, und dass bei der Trennung keine Veränderungen am Gefüge eingebracht werden. Die Probennahme beginnt mit der Auswahl der richtigen Schnittposition, sodass die spätere Probenfläche den interessierenden Werkstoffbereich zeigt (z. B. Querschnitt von Schichten). Die Trennung erfolgt meist mit einer motorgetriebenen Scheibe. Das Material der Scheibe hängt vom zu trennenden Material ab. So wird je nach Härte und Materialeigenschaft beispielsweise  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC oder Diamant verwendet. Das Trennverfahren erfolgt unter intensiver Kühlung auf Wasserbasis, um Gefügeveränderungen zu verhindern. [4]

Das zu untersuchende Stück wird zur besseren Handhabung und zum Zusammenhalten brüchiger, poröser, rissiger oder weicher Proben eingebettet. Dabei kann die Probe kalt oder warm eingebettet werden. Entscheidend bei der Wahl des Einbettmittels sind die Verarbeitungstemperatur und –zeit sowie die Aushärtetemperatur und –zeit.

Beim Kalteinbetten wird die Probe in eine Form gebracht und mit einer vergießbaren Masse aus zwei bis drei Komponenten übergossen. Die Aushärtezeit hängt dabei von der Einbettmasse ab (z. B. Acrylbasis 7–15 min, Epoxidharze 10–24 h). Bei porösen Materialien wird zusätzlich beim Einbetten Vakuum angelegt, um ein Auffüllen der Hohlräume zu gewährleisten.

Beim Warmeinbetten wird die Probe unter Wärmeeinwirkung (140–180 °C) und Druck (15– 60 kN) mit einem körnig-pulvrigen Einbettmittel (Duro- oder Thermoplast) eingebettet. Die Einbettparameter sind vom Einbettmittel abhängig, können aber mit modernen Geräten automatisiert ablaufen. Beim Warmeinbetten ist jedoch zu beachten, dass die Wärmeeinwirkung eine Gefügeänderung der Probe nach sich ziehen kann.[4]

### 2.3.2. Schleifen und Polieren

Die metallografische Präparation erfolgt in zwei Schritten, dem Schleifen und dem Polieren. Der Präparationsprozess beginnt normalerweise mit dem Grob- bzw. Planschleifen. Dabei wird die Probenfläche plan geschliffen. Anschließend wird beim Feinschleifen mit immer kleinerer Körnung die Oberflächenrauigkeit reduziert. Beim mechanischen Polieren wird das Gefüge freigelegt. Dabei wird mit einer Korngröße von weniger als 15 µm und verschiedenen Kunst- und Naturfasertüchern werkstoffschonend abgetragen, um die nötige Oberflächenqualität zu erzielen. Als Abrasivstoffe werden verschiedene Korundsorten (z. B. Tonerde), Diamant oder SiC verwendet. Ein Unterschied besteht in der Bindung dieser Stoffe. Während beim Schleifen das Korn an die Unterlage gebunden ist, besitzen die Partikel beim Polieren eine „halb“-bewegliche Bindung, da die textilen Tücher nur kurzstreckige Bewegungen der lose aufgetragenen Partikel erlauben. [4]

### 2.3.3. Ätzen

Beim chemischen Ätzen handelt es sich um ein Kontrastierungsverfahren mit dem das Gefüge einer Probe sichtbar gemacht werden kann. Beim klassischen chemischen Ätzen wird eine Auflösungsreaktion des Metalls durch die Ätzlösung herbeigeführt. Ausschlaggebend ob und wie stark ein Metall in Lösung geht, ist das Redoxpotenzial des jeweiligen Metalls im Vergleich zum verwendeten Ätzmittel. So können edlere Metalle wie Kupfer nicht durch verdünnte Säuren geätzt werden, sondern müssen mit stärkeren Oxidationsmittel behandelt werden. Diese Überlegungen lassen sich in gleicher Weise auf die Legierungen der jeweiligen Metalle übertragen. Durch chemische (z. B. durch Seigerungen, Unterschiede in der Konzentration der Legierungselemente) sowie physikalische (z. B. Orientierungsdifferenzen der Körner) Inhomogenitäten zwischen dem Korninneren und Kornäußeren oder zwischen benachbarten Körnern entstehen Potentialunterschiede, weshalb die verschiedenen Bereiche unterschiedlich stark angegriffen werden. Wenn nur ein Abtrag stattfindet, werden die Korn- und Phasengrenzen kontrastiert, sowie die Kornflächen verschieden stark aufgeraut (Kornflächen- und Korngrenzenätzung). [4]

Beim klassischen Ätzen wird die Ätzlösung auf den Schliff aufgebracht und während des Ätzvorgangs leicht bewegt, um Gasblasen vom Schliff abzulösen und Inhomogenitäten in der Ätzlösung zu vermeiden. Die Ätzdauer hängt vor allem vom verwendeten Ätzmittel ab und wird empirisch bestimmt. Sie sollte zwischen 10 Sekunden und einigen Minuten liegen. [4]

In Tabelle 1 sind Beispiele für Mikroätzmittel, welche für die Kontrastierung von Kupfer- bzw. Kupferlegierungsproben verwendet werden, angeführt.

Tabelle 1: Beispiele für Mikroätzmittel für Kupfer bzw. Kupferlegierungen [4]

| Zusammensetzung   | Anmerkung  |
|---|--|
| 5 g Kaliumdisulfat<br>100 mL Klemm-Stammlösung<br>(1000 g Natriumthiosulfat +<br>300 mL dest. H <sub>2</sub> O) | Farbätzung nach Klemm II   |
| 10 g Ammoniumpersulfat<br>100 mL dest. Wasser<br>5 mL konz. Salzsäure   |  |
| 50 mL Ammoniaklösung (25%)<br>10 bis 50 mL Wasserstoffperoxid (3%)<br>50 mL dest. Wasser                        | bei wenig H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : Korngrenzenätzung;<br>bei viel H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : Kornflächenätzung |

### 2.4. Phasendiagramme

Das in der Arbeit verwendete CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO<sub>n</sub> Phasendiagramm ist in der folgenden Abbildung zu sehen.

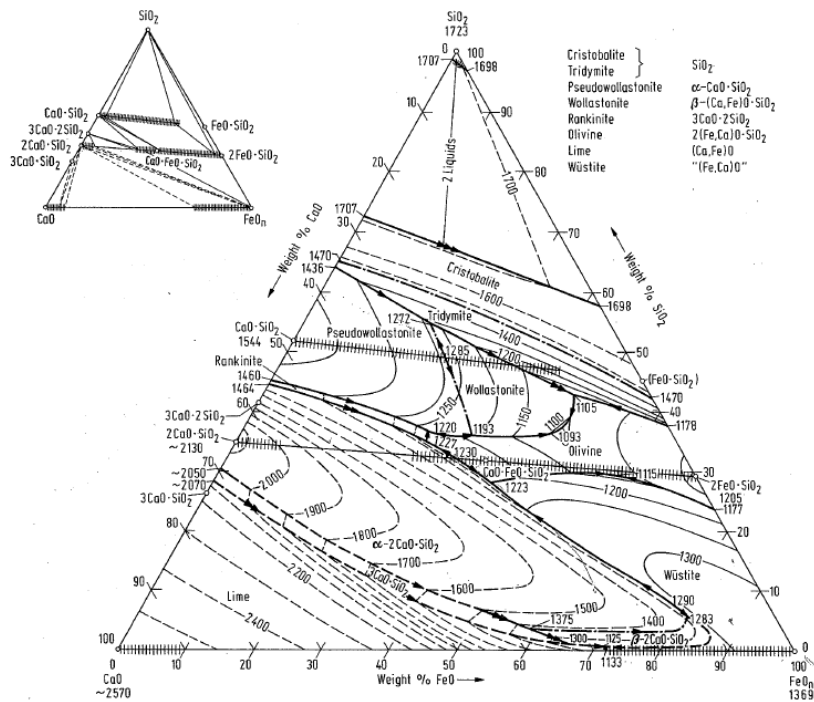


Abbildung 6: CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO<sub>n</sub>-Phasendiagramm [9, S.126]

### **3. APPARATUREN UND VERSUCHSDURCHFÜHRUNGEN**

#### **3.1. Metallographische Probenpräparation**

Um die Probenstücke zu analysieren, wurden diese zuerst zerschnitten. Die Schlackenproben (Gasteil 1–4) mussten mit einer Diamantscheibe getrennt werden, die Kupferproben (Gasteil 5 und 6) mit einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Scheibe. Sechs Schlackenstücke und vier Kupferstücke wurden in einem Epoxidharz kalt eingebettet. Die Proben wurden anschließend präpariert, wobei die Kupferproben und Schlackenproben separat bearbeitet werden mussten. Die Präparation wurde mit einer Struers Tegra Pol 3.1 durchgeführt. Die Proben wurden plan geschliffen und anschließend auf unterschiedlichen Tüchern mit Diamantsuspensionen mit Korngrößen von 9  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$  und 1  $\mu\text{m}$  poliert. Die genauen Präparationsschritte sind im Anhang zu finden.

Die polierten Proben wurden unter dem Lichtmikroskop betrachtet und fotografiert, um sie später nach der Ätzung vergleichen zu können. Die Kupferproben wurden anschließend geätzt, um das Gefüge zu betrachten. Als Ätzmittel wurde Klemm II, welches eine Lösung von 5 g Kaliumdisulfit in 100 mL Klemm Stammlösung (= Natriumthiosulfat in dest. Wasser) darstellt, verwendet. Bei den Proben Gast 5.2 und Gast 6.5 wurde 5 min lang geätzt, bei der Probe 6.2. wurde eine 15 min lange Ätzung durchgeführt. Die Probe 5.1 wurde nicht geätzt, da hier die Oberfläche nach dem Polieren zerkratzt wurde. Die geätzten Proben wurden direkt nach der Ätzung und 24 h nach der Ätzung unter dem Lichtmikroskop betrachtet und fotografiert.

#### **3.2. Analytik**

##### **3.2.1. Digitalmikroskop**

Die Oberflächen der Proben wurden vor dem Trennen mit dem Digitalmikroskop untersucht und 3D-Aufnahmen erstellt. Nach dem Trennen der Probe wurden auch die Schnittflächen untersucht. Dabei wurden Kristalle, Poren und andere auffällige Stellen der Proben untersucht und dokumentiert. Es wurden Vergrößerungen von 20fach bis 200fach verwendet.

##### **3.2.2. Lichtmikroskopie**

Die präparierten Proben wurden mit Hilfe eines Auflichtmikroskops der Firma Olympus betrachtet. Dazu wurden die Proben, wie bereits in 3.1. beschrieben, präpariert und Fotos von diesen aufgenommen. Dabei wurde vor allem auf Poren, korrodierte Bereiche, Einschlüsse und Verunreinigungen geachtet. Zusätzlich wurden die Proben im polarisiertem Licht betrachtet, um

Kristalle (z. B. Malachit, Cuprit,...) besser sichtbar zu machen. Es wurden Vergrößerungen von 50fach bis 1000fach verwendet.

### **3.2.3. Rasterelektronenmikroskopie**

Die Proben wurden im REM der Firma FEI auf ihre Zusammensetzung hin untersucht. Das Gerät wurde mit dem dualen BSE-Detektor betrieben, wodurch ein Kontrast nach der durchschnittlichen Ordnungszahl erzeugt wurde. Dabei wurden die, wie in 3.1. beschrieben, präparierten Proben im ungeätzten Zustand analysiert. Die einzelnen Phasen der Kupfer- sowie Schlackenproben wurden auf die Zusammensetzung mittels EDX analysiert. Zusätzlich wurden auch Mappings besonderer Bereiche durchgeführt. Neben den eingebetteten Proben wurden auch die Oberflächen der Proben untersucht.

Die EDX-Messung wurde mit einem Gerät der Firma EDAX durchgeführt.

### **3.2.4. Röntgenfluoreszenzanalyse**

Für die Röntgenfluoreszenzanalyse wurden die Schnittflächen der Proben Gast 1, 3, 5 und 6 analysiert. Bei Probe Gast 6 wurden die Teilstücke 6.3 und 6.5 verwendet.

### **3.2.5. Röntgenbeugung**

Zur Röntgenbeugung wurden zwei Proben mit vorwiegend Quarz (Gast 4 Q1 und Gast 4 Q2) und eine Probe mit vorwiegend Schlacke (Gast 4 S) jeweils in einem Eisenmörser zerkleinert und in einer Reibschale fein verrieben. Auf einem Probenhalter wurde mittig eine Si-Platte auf einem Knetmassebällchen waagrecht befestigt. Die Platte wurde mit einer dünnen Schicht Vaseline bestrichen und die Probe aufgebracht. Mit einer Glasplatte wurde die Probe auf eine Ebene mit dem Probenhalter gedrückt. Diese Anordnung wurde über den Autosampler zur Messung ins Gerät eingebracht.

## 4. RESULTATE

Die Resultate der Schlackenproben (Gasteil 1–4) und Kupferproben (Gasteil 5 und 6) werden getrennt betrachtet.

### 4.1. Schlackenproben

In den folgenden Abschnitten sind die Ergebnisse der Schlackenproben gesammelt dargestellt. Aufgrund der Ähnlichkeit der Proben zueinander werden die Ergebnisse für alle Proben zusammengefasst. Dabei wurden die Oberflächen analysiert, sowie metallografische Untersuchungen und XRD-Untersuchungen des enthaltenen Quarzes durchgeführt.

#### 4.1.1. Oberflächenanalyse mittels 3D-Mikroskopie und REM-EDX

Die Oberflächen der Schlackenproben wurden optisch mittels 3D-Mikroskopie, sowie mittels REM-EDX durchgeführt.

Auf der Oberfläche der Proben Gast 1 und 3 wurden Malachitkristalle gefunden (siehe Abbildung 7 a und b). Zusätzlich wurden weitere Kristallgebilde auf der Oberfläche der Schlackenproben gefunden (siehe Abbildung 7 c–e). Abbildung 7 d sieht zum Beispiel wie Holzkohle aus. Auf der Oberfläche der Probe Gast 4 wurde zusätzlich ein gut ausgebildeter Quarzkristall gefunden (siehe Abbildung 7 f).

Die Oberflächen der Proben Gast 2 und 4 wurden mittels REM-EDX analysiert (siehe Abbildung 8). Aus den dabei gemessenen Elementverteilungen der Punktmessungen wurden die Massenanteile an FeO, SiO<sub>2</sub>, CaO, MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> berechnet. Die Anteile an CaO, MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden dabei zusammengefasst (siehe Tabelle 2). Diese Anteile wurden in das FeO - SiO<sub>2</sub> - CaO- Phasendiagramm eingetragen (siehe Abbildung 9). Hierbei zeigt sich, dass der Großteil der Phasen im Wüstit-Bereich liegt. Bei den Analysenpunkten 2.2 und 2.5, welche in den dunkleren Bereichen des Bildes liegen, ist zu sehen, dass hier Fayalit vorliegt. Zusätzlich weisen die Analysepunkte 2.1–2.3, sowie 2.5 eine hohe Konzentration an Kohlenstoff auf.



a)



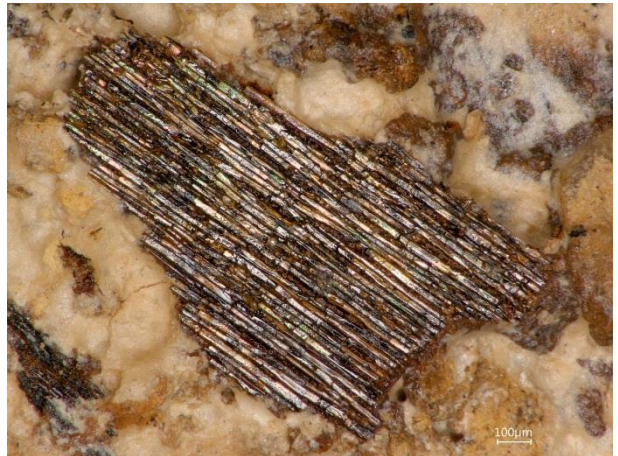
b)



c)



d)



e)



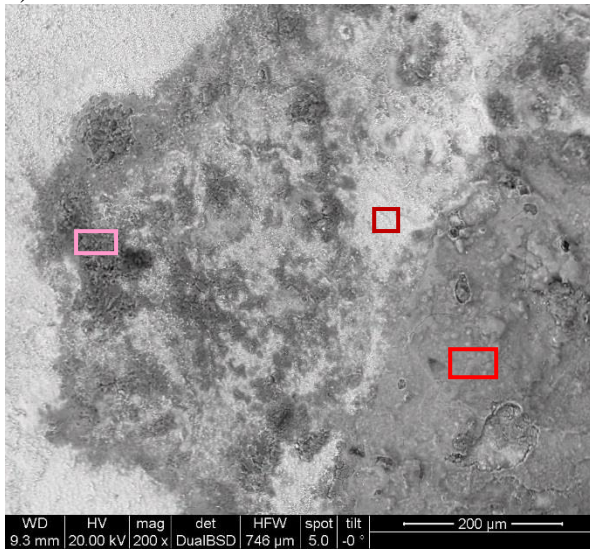
f)



Abbildung 7: Probe Gast 1 Oberfläche: (a) Malachitkristall; Probe Gast 3 Oberfläche: (b–e) Kristalle; Probe Gast 4 Oberfläche: (f) Quarzkristall.

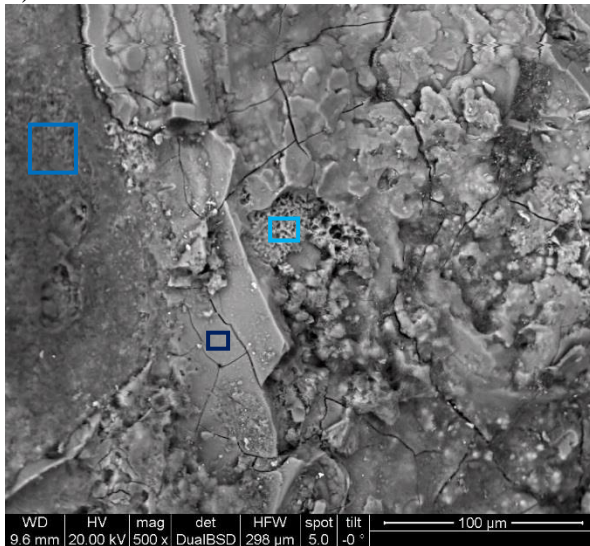


a)



| Element | wt%   | at%   | wt%   | at%   | wt%   | at%   |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| O       | 37,36 | 52,11 | 39,40 | 51,44 | 37,50 | 49,59 |
| Fe      | 32,88 | 13,14 | 19,77 | 7,40  | 23,61 | 8,94  |
| Si      | 3,64  | 2,89  | 10,60 | 7,89  | 8,50  | 6,41  |
| C       | 13,28 | 24,67 | 12,82 | 22,30 | 14,91 | 26,26 |
| Cu      | 5,17  | 1,81  | 3,86  | 1,27  | 5,74  | 1,91  |
| Mg      | 1,01  | 0,93  | 1,93  | 1,66  | 1,48  | 1,29  |
| Al      | 2,17  | 1,79  | 7,75  | 6,00  | 4,68  | 3,67  |
| S       | 0,31  | 0,21  | -     | -     | -     | -     |
| P       | 1,45  | 1,04  | 0,42  | 0,29  | 0,71  | 0,48  |
| K       | 0,58  | 0,33  | 2,07  | 1,10  | 1,41  | 0,76  |
| Ca      | 1,29  | 0,72  | 0,92  | 0,48  | 0,89  | 0,47  |
| Mn      | 0,87  | 0,35  | 0,44  | 0,17  | 0,57  | 0,22  |

b)



| Element | wt%   | at%   | wt%   | at%   | wt%   | at%   |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| O       | 35,37 | 62,66 | 39,86 | 54,55 | 36,08 | 63,67 |
| Fe      | 39,33 | 19,96 | 23,25 | 9,12  | 44,73 | 22,62 |
| Si      | 6,09  | 6,15  | 9,05  | 7,05  | 4,37  | 4,39  |
| Cu      | 13,72 | 6,12  | 6,63  | 2,29  | 8,94  | 3,97  |
| C       | -     | -     | 10,28 | 18,74 | -     | -     |
| Mg      | -     | -     | 1,34  | 1,20  | -     | -     |
| Al      | 2,92  | 3,07  | 6,41  | 5,20  | 2,64  | 2,76  |
| S       | 0,26  | 0,23  | -     | -     | 0,28  | 0,25  |
| P       | 0,86  | 0,79  | 0,58  | 0,41  | 1,18  | 1,07  |
| K       | 0,45  | 0,33  | 1,81  | 1,01  | 0,50  | 0,36  |
| Ca      | 1,00  | 0,71  | 0,79  | 0,43  | 1,28  | 0,90  |

c)

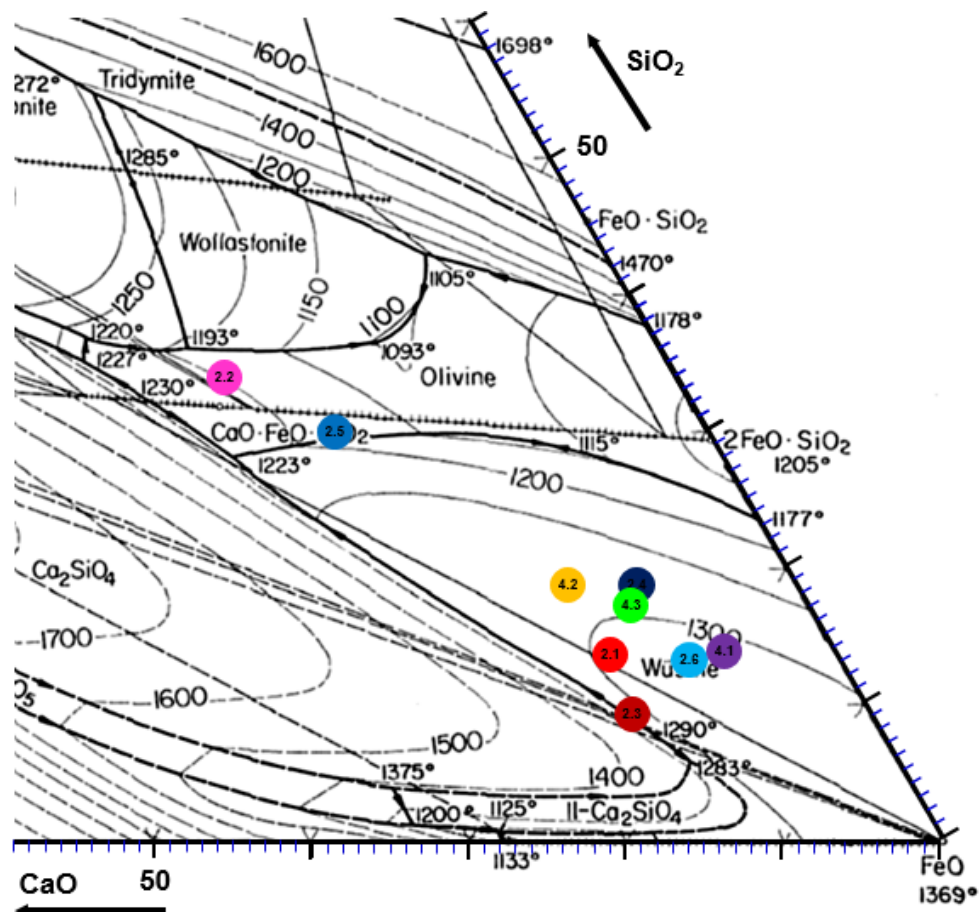


| Element | wt%   | at%   | wt%   | at%   | wt%   | at%   |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| O       | 15,55 | 36,06 | 33,01 | 58,05 | 24,37 | 48,45 |
| Fe      | 69,87 | 46,43 | 47,09 | 23,72 | 56,26 | 32,05 |
| Si      | 7,23  | 9,55  | 8,13  | 8,15  | 8,06  | 9,13  |
| Mg      | 0,37  | 0,56  | 1,22  | 1,41  | 0,64  | 0,84  |
| Al      | 3,70  | 5,09  | 4,84  | 5,05  | 4,74  | 5,58  |
| S       | -     | -     | 0,38  | 0,33  | -     | -     |
| P       | -     | -     | 0,83  | 0,75  | 0,70  | 0,72  |
| K       | 0,71  | 0,68  | 0,98  | 0,70  | 0,82  | 0,66  |
| Ca      | -     | -     | 1,02  | 0,71  | 0,98  | 0,78  |
| Mn      | 1,43  | 0,97  | -     | -     | 0,82  | 0,48  |
| Cu      | 1,13  | 0,66  | 2,52  | 1,11  | 2,62  | 1,31  |

Abbildung 8: Probe Gast 2 Oberfläche: (a, b) REM-EDX-Punktanalysen;  
Probe Gast 4 Oberfläche: (c) REM-EDX-Punktanalysen.

Tabelle 2: Berechnete Massenanteile an FeO; SiO<sub>2</sub> und CaO + MgO + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in den Oberflächen der Proben

| Probe | FeO  | SiO <sub>2</sub> | CaO + MgO + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|-------|------|------------------|--|
|       | wt%  | wt%              | wt%  |
| 2.1   | 73,3 | 13,5             | 13,5                                       |
| 2.2   | 37,8 | 33,7             | 23,7                                       |
| 2.3   | 76,6 | 9,3              | 14,0                                       |
| 2.4   | 71,7 | 18,5             | 9,8  |
| 2.5   | 46,3 | 29,9             | 23,8                                       |
| 2.6   | 78,1 | 12,7             | 9,2  |
| 4.1   | 79,6 | 13,7             | 6,7  |
| 4.2   | 66,9 | 19,2             | 13,9                                       |
| 4.3   | 71,7 | 17,1             | 11,2                                       |

Abbildung 9: Ergebnisse der Analysen der Oberflächen der Proben eingetragen in das FeO-SiO<sub>2</sub>-CaO Phasendiagramm

### 4.1.2. Metallografische Untersuchung

Vor der Präparation der Proben wurden zwei Stücke mittels RFA analysiert. Die metallografischen Untersuchungen wurden mit sechs präparierten Proben der verschiedenen Schlackenstücke durchgeführt. Dabei wurden Analysen mittels LOM und REM-EDX durchgeführt.

#### 4.1.2.1. Ergebnisse der RFA-Messungen der Schlackenproben

Die Schnittflächen der Proben Gast 1 und Gast 3 wurden mittels RFA analysiert um einen Überblick über die Zusammensetzung der Proben zu erhalten. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Ergebnisse der RFA-Messungen der Proben Gast 1 und Gast 3

| Element   | Gast 1 [%] | Gast 3 [%] |
|-----------|------------|------------|
| <b>Si</b> | 58,6       | 59,1       |
| <b>Fe</b> | 30,6       | 30,7       |
| <b>Al</b> | 2,57       | 3,19       |
| <b>K</b>  | 2,34       | 2,61       |
| <b>Ca</b> | 1,94       | 1,02       |
| <b>S</b>  | 0,86       | 1,01       |
| <b>Mg</b> | 0,77       | 0,46       |
| <b>Mn</b> | 0,75       | 0,73       |
| <b>Cu</b> | 0,59       | 0,30       |
| <b>Ba</b> | 0,29       | 0,15       |
| <b>Na</b> | 0,19       | 0,24       |
| <b>Cl</b> | 0,13       | 0,13       |
| <b>Sb</b> | 0,12       | 0,10       |
| <b>Ti</b> | 0,10       | 0,17       |
| <b>P</b>  | 0,10       | 0,09       |
| <b>Zn</b> | 0,05       | 0,04       |
| <b>As</b> | 0,01       | 0,02       |
| <b>Zr</b> | -          | 0,01       |

#### 4.1.2.2. Analyse unterschiedlicher Schlackenbereiche mit REM-EDX

Zur Bestimmung der Schlackenzusammensetzung wurden Bereiche mit einem möglichst einheitlichen Gefüge untersucht. Dabei sind beispielhaft die Untersuchungen der Proben Gast 1, 3 und 4 dargestellt (siehe Abbildung 10 und Abbildung 11). Es ist ein nadelförmiges bis dendritisches Gefüge zu sehen, wobei sich zwischen den Dendriten viele Verunreinigungen befinden. Aufgrund der Farbe im LOM könnte es sich hier um Rückstände des Kupfererzes handeln. Durch Analyse der Dendriten mittels REM-EDX-Flächenanalysen (siehe Abbildung 11)



und Berechnung der Oxidanteile von FeO, SiO<sub>2</sub>, CaO, MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konnten diese Anteile in das FeO - SiO<sub>2</sub> - CaO Phasendiagramm (siehe Abbildung 6) eingetragen werden. Dabei wurden die Anteile an CaO, MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zusammengefasst. Dadurch ist zu sehen, dass die Zusammensetzungen der Dendriten im oberen Olivinbereich liegen (siehe Abbildung 12). Es zeigt sich, dass es sich um Fayalit (Fe<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>]) handelt. Einen Ausreißer stellt die Analyse 1.2 dar, welche im Wollastonit-Bereich liegt.

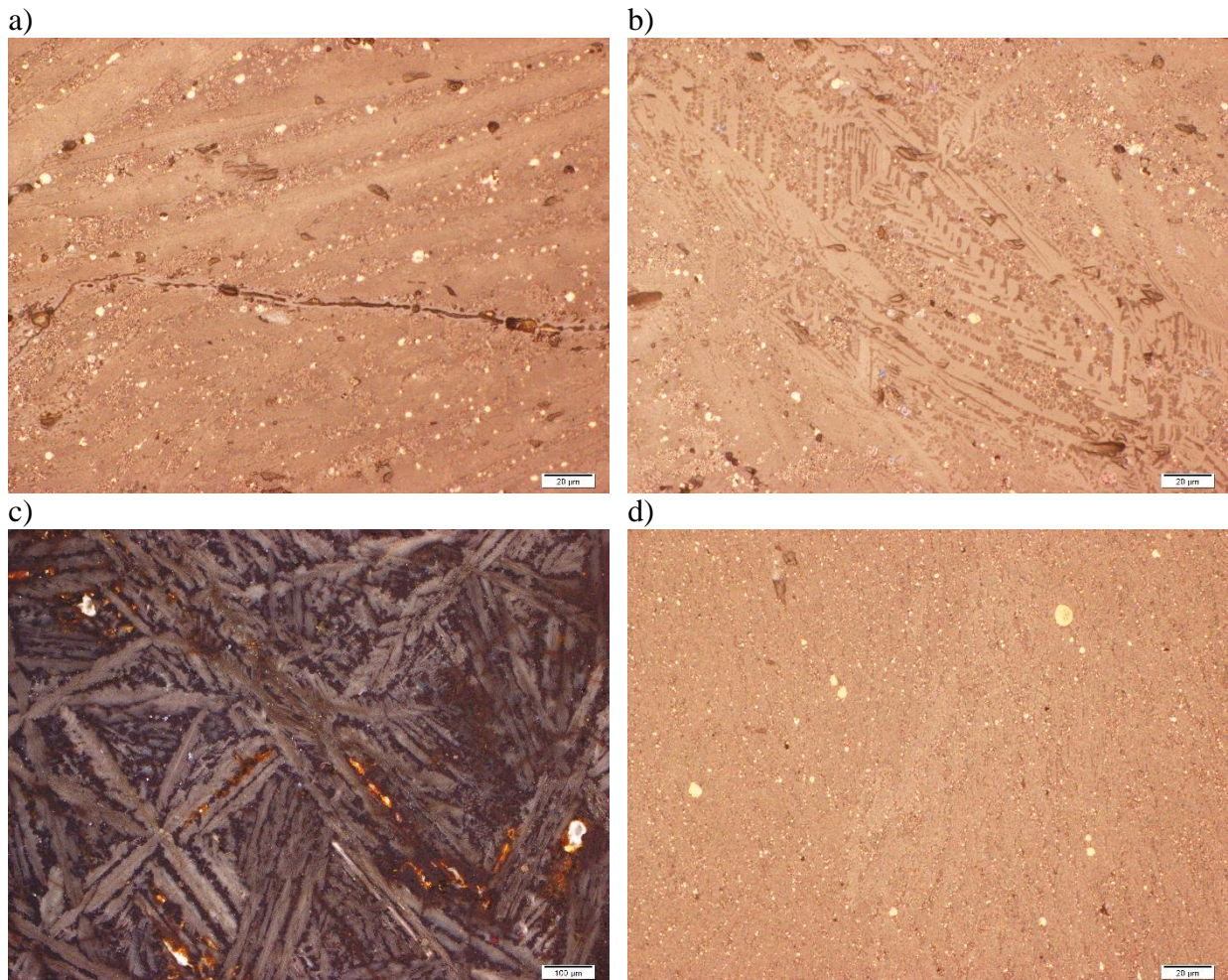
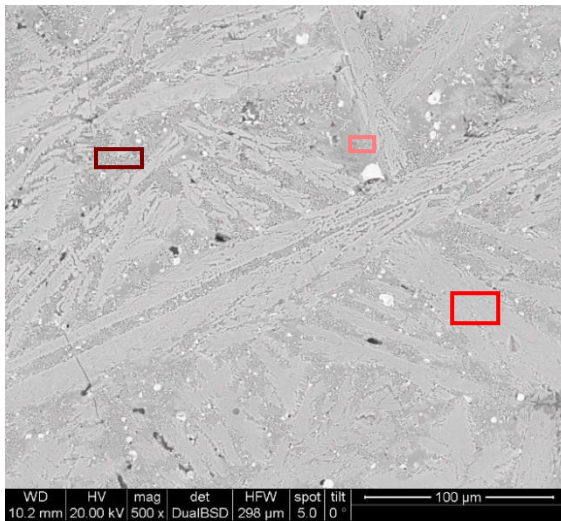


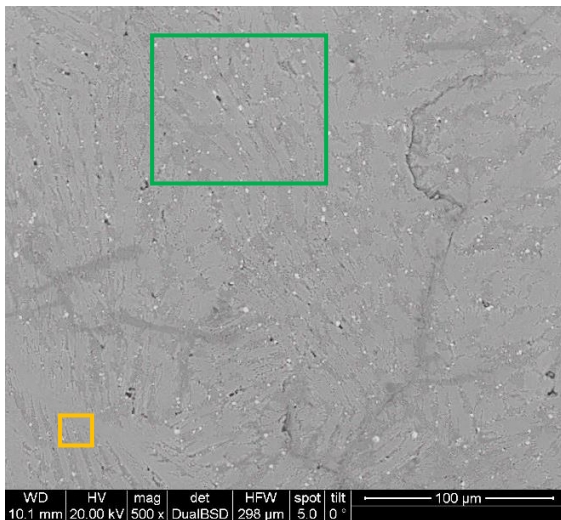
Abbildung 10: Probe Gast 1 einheitliches Gefüge: (a) LOM-Aufnahme;  
Probe Gast 3 einheitliches Gefüge: (b, c) LOM-Aufnahmen;  
Probe Gast 4 einheitliches Gefüge: (d) LOM-Aufnahme.

a)



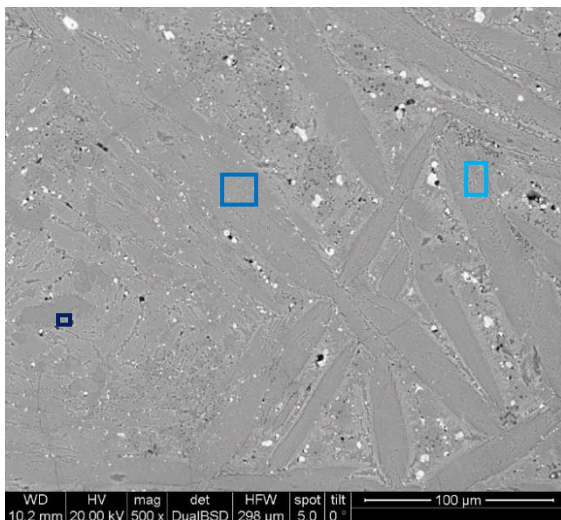
| Element | 1.1   |       | 1.2   |       | 1.3   |       |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|         | wt%   | at%   | wt%   | at%   | wt%   | at%   |
| O       | 28,30 | 50,02 | 30,28 | 51,61 | 29,09 | 51,22 |
| Fe      | 42,93 | 21,73 | 34,03 | 16,62 | 41,81 | 21,09 |
| Si      | 20,78 | 20,92 | 21,81 | 21,17 | 19,67 | 19,73 |
| Mg      | 2,31  | 2,69  | 0,30  | 0,34  | 0,60  | 0,69  |
| Al      | 2,12  | 2,22  | 2,86  | 2,89  | 3,04  | 3,17  |
| S       | 0,61  | 0,54  | 1,02  | 0,86  | 0,79  | 0,69  |
| K       | 1,74  | 1,26  | 1,23  | 0,86  | 2,20  | 1,58  |
| Ca      | -     | -     | 7,87  | 5,35  | 1,99  | 1,40  |
| Mn      | 1,21  | 0,62  | 0,61  | 0,30  | 0,81  | 0,42  |

b)



| Element | 3.1   |       | 3.2   |       |
|---------|-------|-------|-------|-------|
|         | wt%   | at%   | wt%   | at%   |
| O       | 28,88 | 50,73 | 28,12 | 49,97 |
| Fe      | 41,35 | 20,81 | 42,84 | 21,81 |
| Si      | 20,36 | 20,37 | 19,95 | 20,19 |
| Mg      | 1,41  | 1,63  | 2,05  | 2,40  |
| Al      | 2,40  | 2,50  | 2,11  | 2,22  |
| S       | 1,00  | 0,87  | 0,65  | 0,58  |
| K       | 1,75  | 1,26  | 1,73  | 1,26  |
| Ca      | 1,90  | 1,33  | 1,31  | 0,93  |
| Mn      | 0,95  | 0,49  | 1,25  | 0,65  |

c)



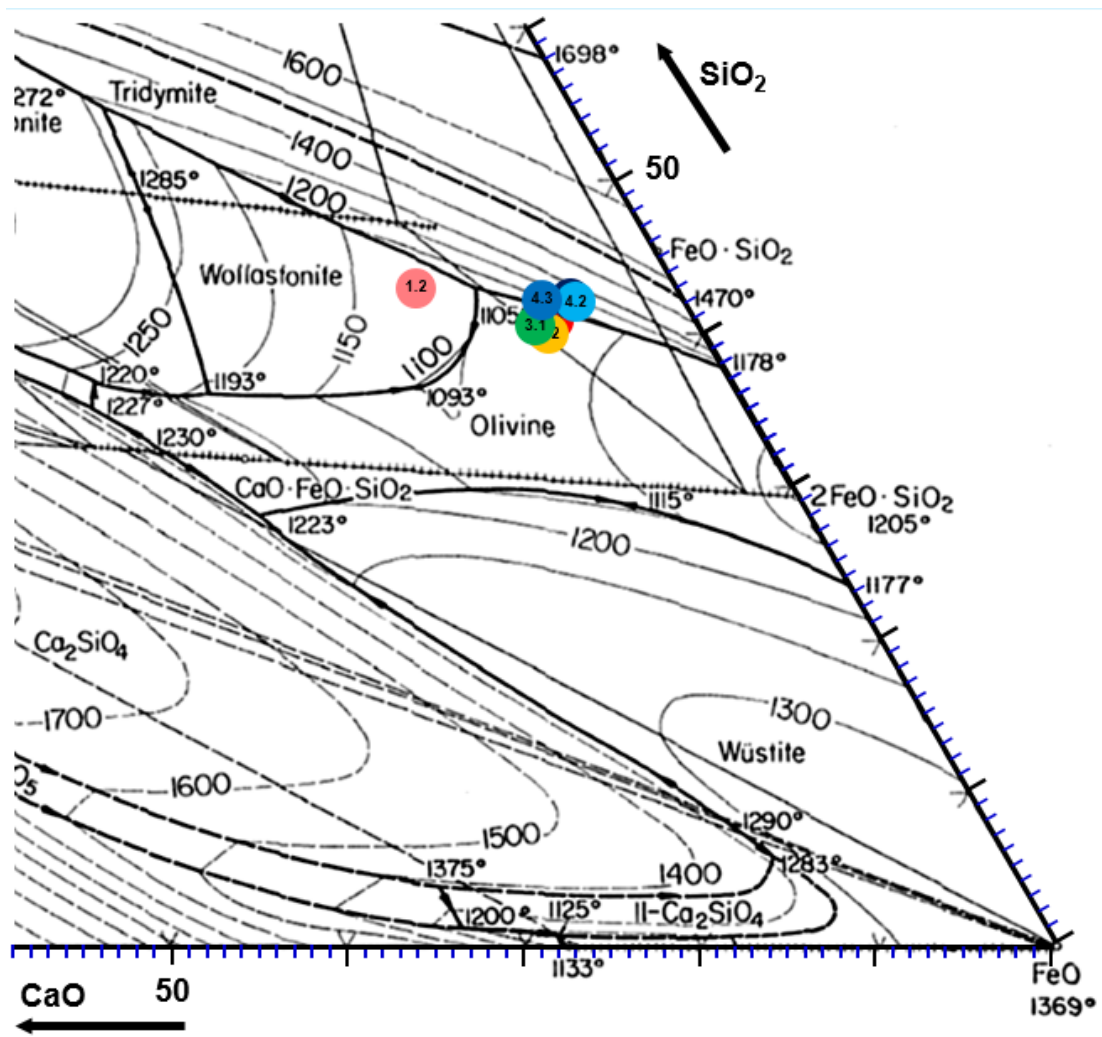
| Element | 4.1   |       | 4.2   |       | 4.3   |       |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|         | wt%   | at%   | wt%   | at%   | wt%   | at%   |
| O       | 29,21 | 51,31 | 28,37 | 50,10 | 28,10 | 49,60 |
| Fe      | 42,61 | 21,44 | 42,59 | 21,55 | 41,92 | 21,20 |
| Si      | 21,52 | 21,53 | 21,78 | 21,91 | 21,13 | 21,25 |
| Mg      | 0,76  | 0,88  | 2,04  | 2,37  | 3,00  | 3,49  |
| Al      | 2,14  | 2,23  | 1,53  | 1,61  | 1,51  | 1,58  |
| S       | 0,62  | 0,54  | 0,67  | 0,59  | 0,75  | 0,66  |
| K       | 1,52  | 1,09  | 0,93  | 0,67  | 1,22  | 0,88  |
| Ca      | 0,76  | 0,53  | 0,65  | 0,46  | 0,61  | 0,43  |
| Mn      | 0,88  | 0,45  | 1,43  | 0,74  | 1,76  | 0,91  |

Abbildung 11: Probe Gast 1 einheitliches Gefüge: (a) REM-EDX-Flächenanalysen;  
 Probe Gast 3 einheitliches Gefüge: (b) REM-EDX-Flächenanalysen;  
 Probe Gast 4 einheitliches Gefüge: (c) REM-EDX-Flächenanalysen.



Tabelle 4: Berechnete Massenanteile an FeO; SiO<sub>2</sub> und CaO + MgO + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in den Proben einheitlicher Gefüge

| Probe | FeO  | SiO <sub>2</sub> | CaO + MgO + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|-------|------|------------------|--|
|       | wt%  | wt%              | wt%  |
| 1.1   | 51,3 | 41,4             | 7,3  |
| 1.2   | 40,8 | 43,4             | 15,8                                       |
| 1.3   | 51,1 | 39,9             | 9,0  |
| 3.1   | 50,0 | 41,0             | 9,0  |
| 3.2   | 51,5 | 39,9             | 8,6  |
| 4.1   | 51,1 | 42,9             | 6,0  |
| 4.2   | 50,5 | 42,9             | 6,6  |
| 4.3   | 49,9 | 42,0             | 8,1  |

Abbildung 12: Ergebnisse der Analysen der Proben einheitlicher Gefüge eingetragen in das FeO-SiO<sub>2</sub>-CaO Phasendiagramm

#### 4.1.2.3. Analyse verschiedener Einschlüsse mittels REM-EDX

In den Schlackenproben konnten in der Fayalit-Grundmasse verschiedene Einschlüsse gefunden werden. Diese wurden mit REM-EDX-Flächenanalysen und Mappings analysiert.

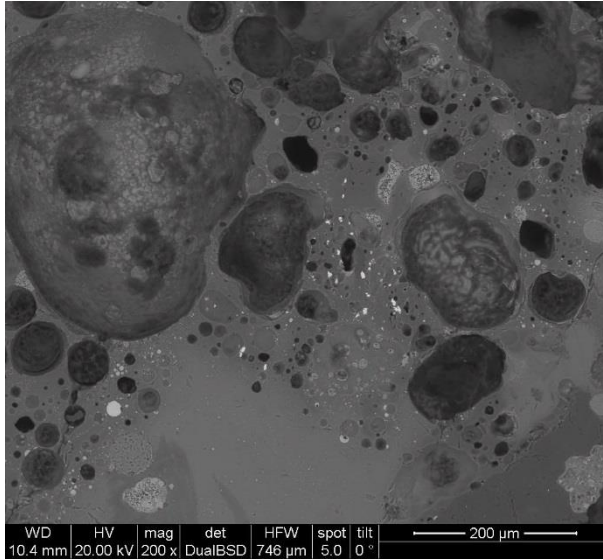
In Abbildung 13 a und b sind verschiedene Einschlüsse zu sehen. Der Bereich besteht vorwiegend aus Quarz. Durch die Punktanalyse (gelb markiert) konnte auch Fayalit nachgewiesen werden. Die weißen Einschlüsse stellen Monazite  $[(La,Ce)PO_4]$  dar. Zusätzlich wurden Spuren von Titan (rosa markiert) gefunden, was auf Ilmenit ( $FeTiO_3$ ) hinweist.

Am Übergangsbereich zwischen Fayalit und Quarz konnten Bereiche mit eingelagerten Quarzkügelchen in der fayalitischen Grundmasse gefunden werden (siehe Abbildung 13 c und d; sowie Abbildung 14).

In Abbildung 15 wurde ein Quarzeinschluss mithilfe eines REM-EDX-Mappings untersucht. Bei der Betrachtung der Elementverteilungen zeigt sich, dass es sich um ein Quarzstück mit Al-reichen Einlagerungen handelt. Das Quarzstück wird von einer fayalitischen Grundmasse umschlossen. Bei der weißen Phase am unteren Rand des Quarzstückes handelt es sich um Monazit, da hier vor allem La, Ce und P lokalisiert sind. Am unteren rechten Bildrand ist zusätzlich noch ein Erzeinschluss zu sehen, wobei hier Cu, S und Fe lokalisiert sind.

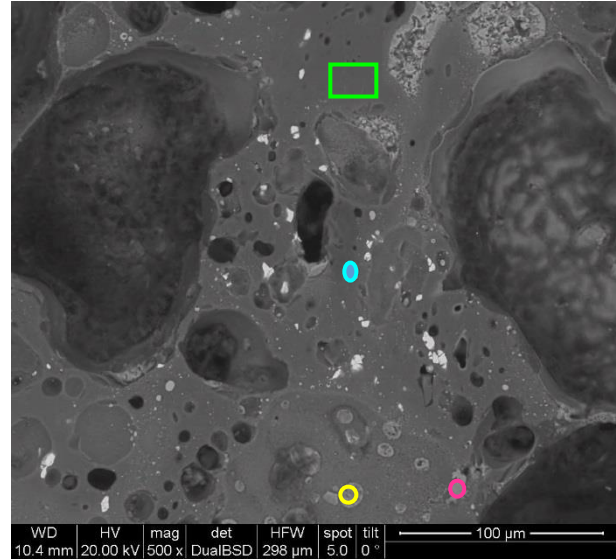
In Probe Gast 4 wurde ein Erzeinschluss gefunden, welcher mittels REM-EDX-Mappings analysiert wurde (siehe Abbildung 16). Der Einschluss ist von der fayalitischen Grundmasse umgeben, worin Si, Mg, Al und Ca und O neben dem über den gesamten Bildbereich verteilten Fe lokalisiert sind. Der Einschluss besteht hauptsächlich aus Fe, Cu und S, was dem Erz Chalkopyrit ( $CuFeS_2$ ) entspricht. In den Adern des Einschlusses wurde vor allem Sb in Verbindung mit O gefunden.

a)



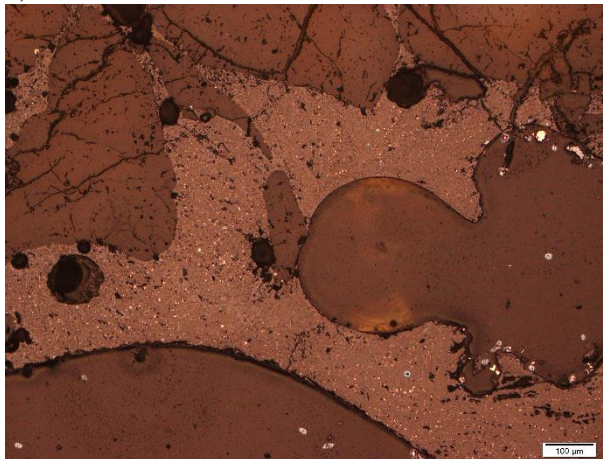
| Element   | wt%   | at%   | wt%   | at%   |
|-----------|-------|-------|-------|-------|
| <b>O</b>  | 37,38 | 53,61 | 28,82 | 55,52 |
| <b>Fe</b> | 7,73  | 3,18  | 7,37  | 4,07  |
| <b>Si</b> | 24,06 | 19,66 | 10,18 | 11,17 |
| <b>Mg</b> | 0,63  | 0,60  | -     | -     |
| <b>Al</b> | 19,46 | 16,56 | 7,20  | 8,23  |
| <b>S</b>  | 0,76  | 0,54  | -     | -     |
| <b>K</b>  | 9,98  | 5,86  | 2,84  | 2,24  |
| <b>P</b>  | -     | -     | 11,81 | 11,76 |
| <b>La</b> | -     | -     | 10,78 | 2,39  |
| <b>Ce</b> | -     | -     | 21,00 | 4,62  |

b)



| Element   | wt%   | at%   | wt%   | at%   |
|-----------|-------|-------|-------|-------|
| <b>O</b>  | 32,30 | 56,81 | 26,79 | 49,77 |
| <b>Fe</b> | 46,92 | 23,64 | 42,59 | 22,67 |
| <b>Si</b> | 9,26  | 9,28  | 7,25  | 7,67  |
| <b>Mg</b> | 0,97  | 1,12  | 1,14  | 1,39  |
| <b>Al</b> | 5,95  | 6,20  | 8,89  | 9,79  |
| <b>S</b>  | 0,85  | 0,75  | 0,47  | 0,44  |
| <b>K</b>  | 1,90  | 1,37  | 1,99  | 1,51  |
| <b>Cu</b> | 1,86  | 0,82  | -     | -     |
| <b>Ti</b> | -     | -     | 10,89 | 6,76  |

c)



d)

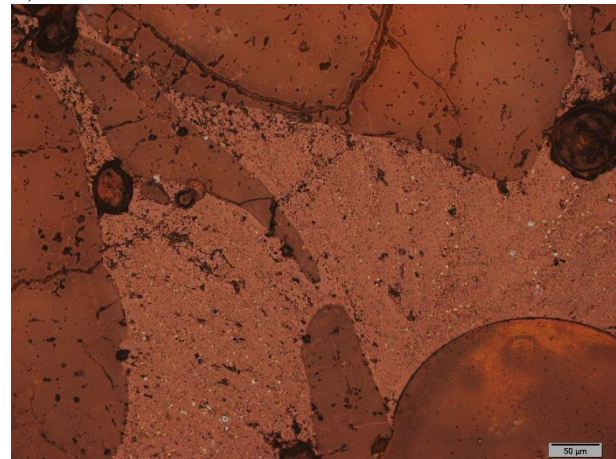
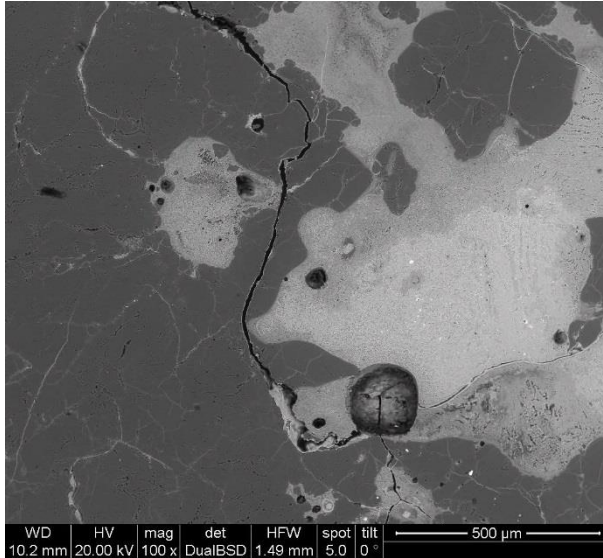


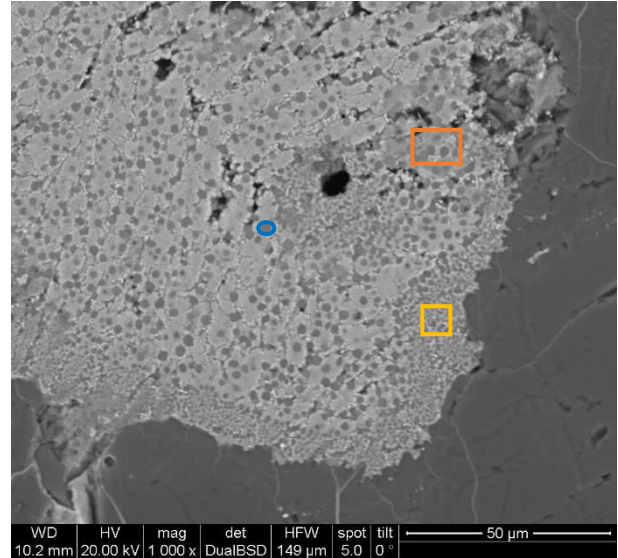
Abbildung 13: Probe Gast 3 Einschlüsse: (a, b) REM-EDX-Punktanalysen; (c, d) Übergangsbereich Fayalit-Quarz



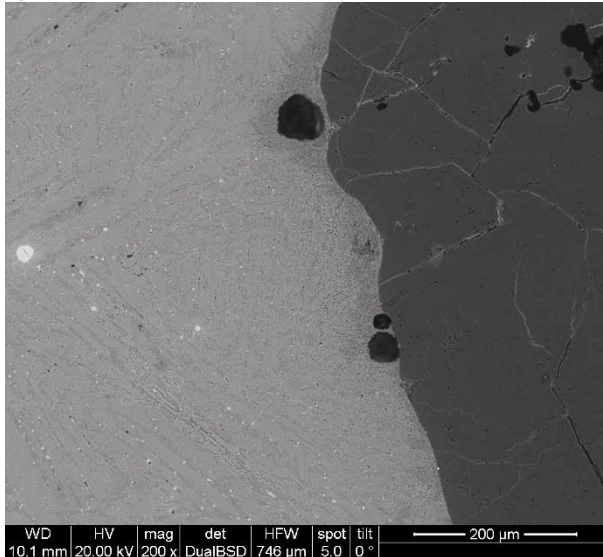
a)



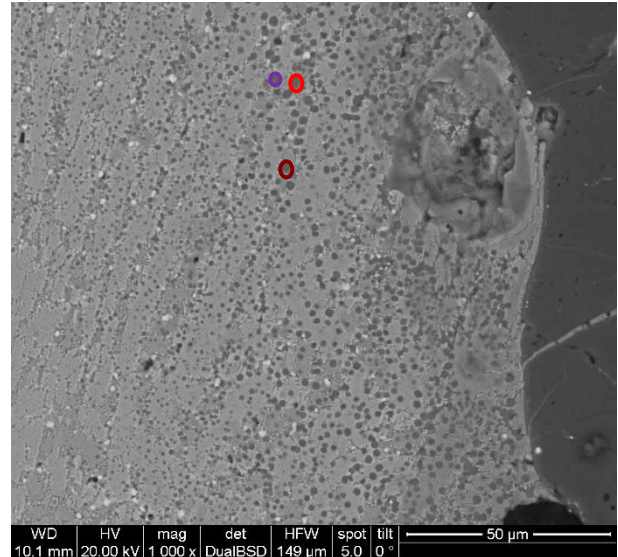
b)



c)



d)

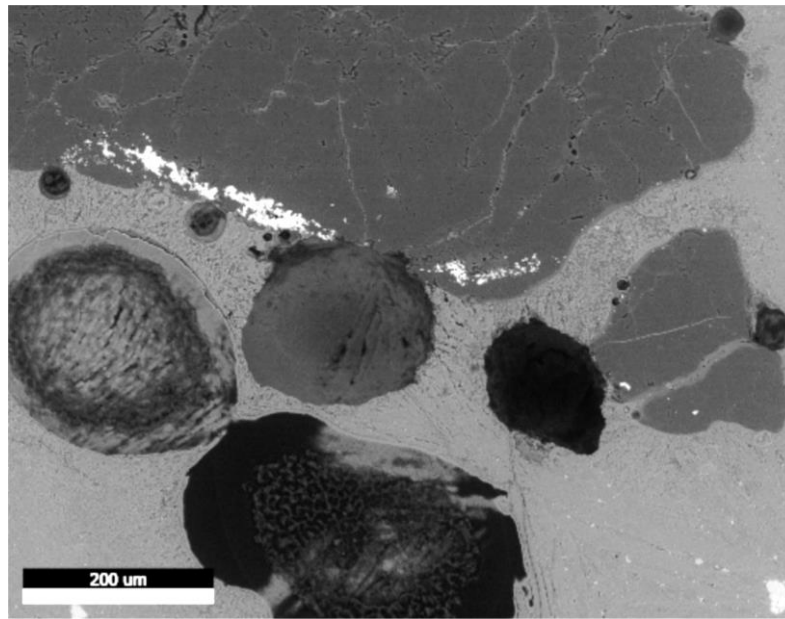


| Element | wt%   | at%   | wt%   | at%   | wt%   | at%   |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| O       | 37,57 | 57,86 | 36,73 | 56,52 | 37,45 | 56,67 |
| Fe      | 28,03 | 12,36 | 24,89 | 10,97 | 22,67 | 9,83  |
| Si      | 30,33 | 26,60 | 31,43 | 27,55 | 32,88 | 28,34 |
| Mg      | -     | -     | 0,60  | 0,60  | 0,42  | 0,42  |
| Al      | 2,16  | 1,97  | 1,76  | 1,61  | 2,49  | 2,23  |
| K       | 1,92  | 1,21  | 1,89  | 1,19  | 2,67  | 1,65  |
| Ca      | -     | -     | 2,05  | 1,26  | 1,42  | 0,86  |
| Mn      | -     | -     | 0,66  | 0,29  | -     | -     |

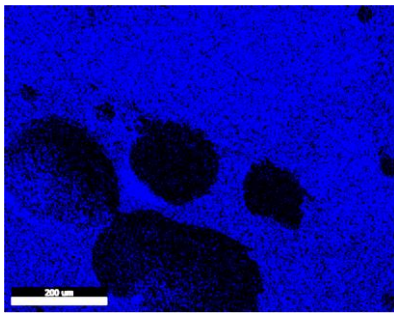
| Element | wt%   | at%   | wt%   | at%   | wt%   | at%   |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| O       | 31,12 | 51,14 | 32,63 | 52,63 | 33,31 | 53,35 |
| Fe      | 31,66 | 14,90 | 29,94 | 13,83 | 27,23 | 12,49 |
| Si      | 29,86 | 27,95 | 30,66 | 28,17 | 28,31 | 25,83 |
| Mg      | 0,75  | 0,82  | -     | -     | 0,53  | 0,56  |
| Al      | 2,85  | 2,78  | 3,19  | 3,05  | 2,92  | 2,77  |
| S       | 0,39  | 0,32  | 0,31  | 0,25  | 1,23  | 0,98  |
| K       | 2,49  | 1,67  | 2,83  | 1,87  | 2,75  | 1,80  |
| Ca      | -     | -     | -     | -     | 2,71  | 1,73  |
| Mn      | 0,88  | 0,42  | 0,43  | 0,20  | 1,02  | 0,48  |

Abbildung 14: Probe Gast 1 Quarzkügelchen: (a, b) REM-EDX-Punktanalyse;  
Probe Gast 3 Quarzkügelchen: (c, d) REM-EDX-Punktanalyse

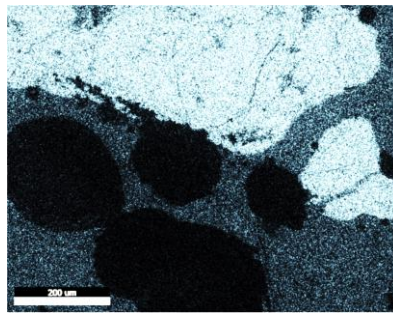
a)



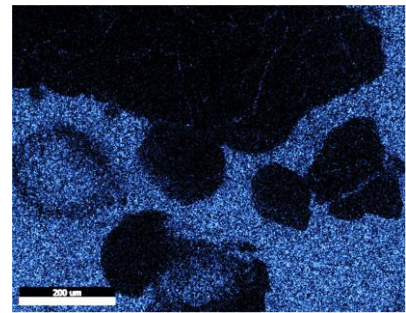
b) O



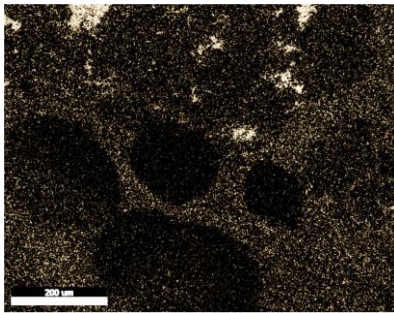
c) Si



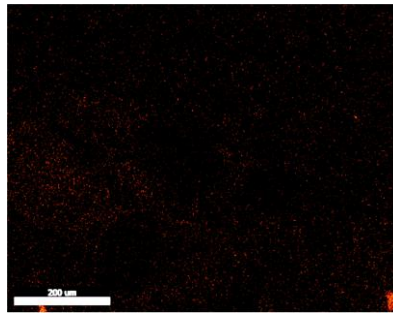
d) Fe



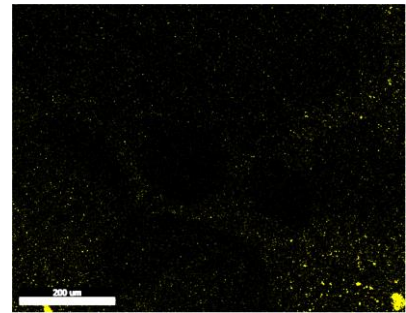
e) Al



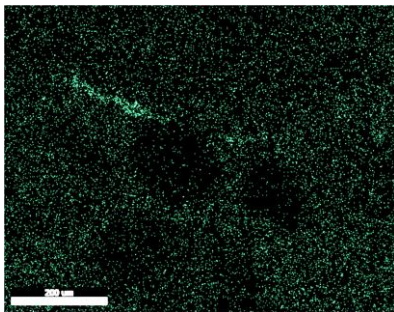
f) Cu



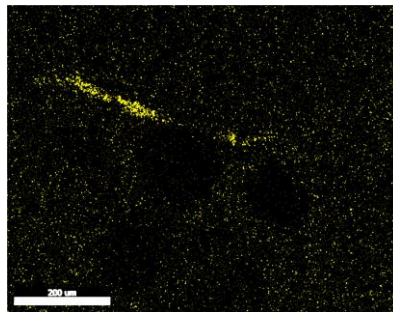
g) S



h) La



i) Ce



j) P

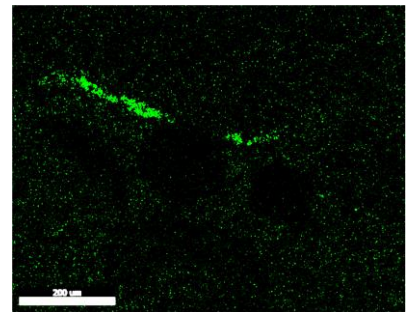
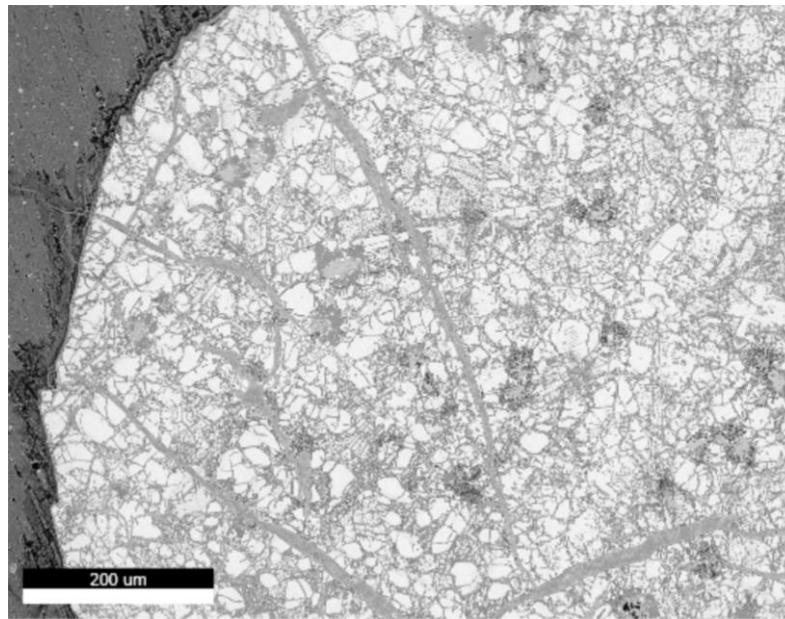


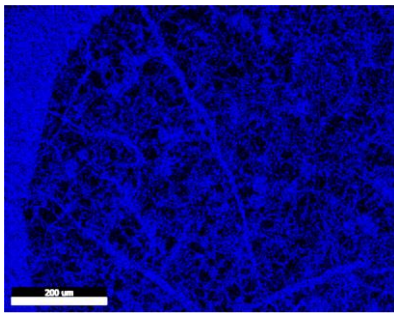
Abbildung 15: Probe Gast 3 Quarzeinschluss: (a-j) REM-EDX-Mapping



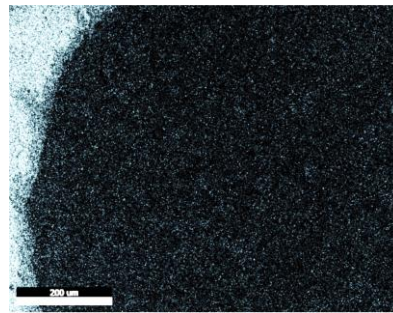
a)



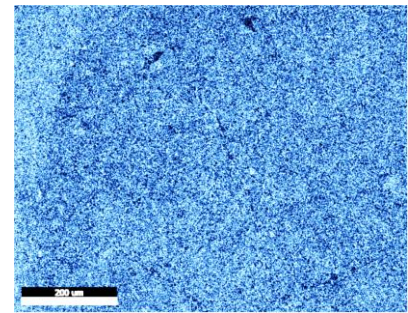
b) O



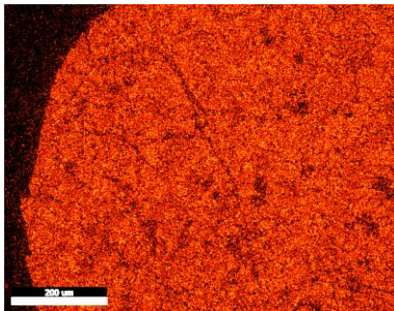
c) Si



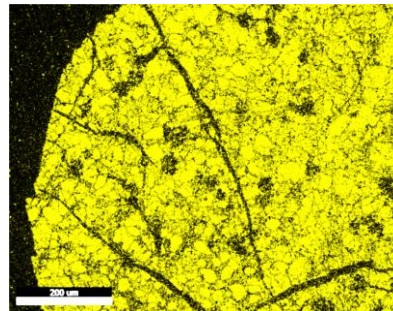
d) Fe



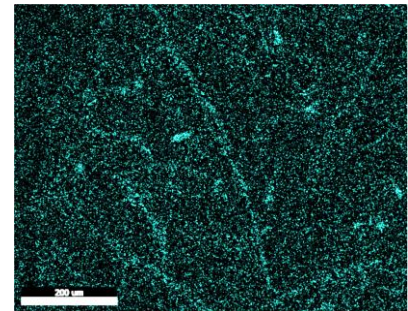
e) Cu



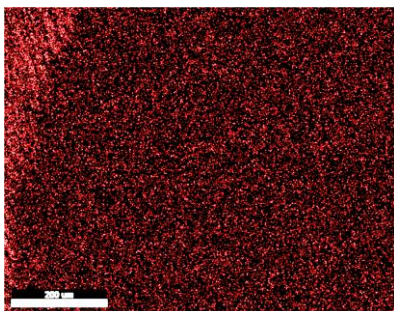
f) S



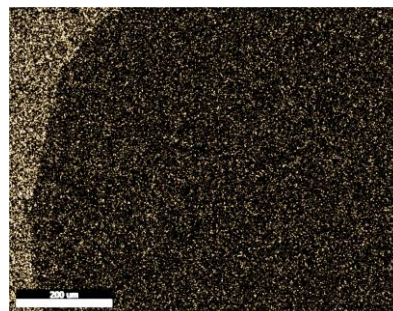
g) Sb



h) Mg



i) Al



j) Ca

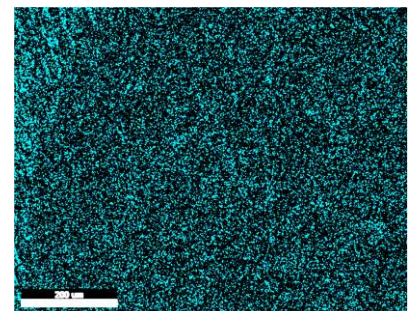


Abbildung 16: Probe Gast 4 Erzeinschluss: (a-j) REM-EDX-Mapping

### 4.1.3. Quarzanalyse mittels XRD

Zur Bestimmung der vorliegenden Modifikationen des Quarzes wurde eine Analyse mittels XRD zweier Quarzproben (Gast 4 Q1 und Gast 4 Q2) sowie einer Schlackenprobe (Gast 4 S) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Die entsprechenden Beugungsdiagramme sind in Abbildung 17 bis Abbildung 19 dargestellt. Es ist zu sehen, dass in der Probe Gast 4 Q 1 sowie Gast 4 Q 2 hauptsächlich Quarz vorliegt und nur zu geringen Teilen die Quarz-Modifikation Cristobalit (1,5 und 2,1 %) gefunden werden konnte. In der Probe Gast 4 S ist hauptsächlich Fayalit und Quarz zu finden, sowie Spuren von Magnetit und Calcit. Auffällig ist auch der verhältnismäßig größere Anteil an Cristobalit gegenüber dem Quarz als in den anderen Proben.

*Tabelle 5: Ergebnisse der XRD-Messungen*

|  | <b>Gast 4 Q1 [%]</b> | <b>Gast 4 Q2 [%]</b> | <b>Gast 4 S [%]</b> |
|--|----------------------|----------------------|---------------------|
| <b>Quarz (SiO<sub>2</sub>)</b>                   | 91,5                 | 93                   | 22,2                |
| <b>Cristobalit (SiO<sub>2</sub>)</b>             | 1,5                  | 2,1                  | 6,6                 |
| <b>Fayalit (Fe<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>])</b> | 5,2                  | 3,8                  | 61,7                |
| <b>Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)</b>    | 1,8                  | 1,1                  | 6,4                 |
| <b>Calcit (CaCO<sub>3</sub>)</b>                 | -                    | -                    | 3,1                 |
| <b>Beugungsdiagramm</b>                          | Abbildung 17         | Abbildung 18         | Abbildung 19        |

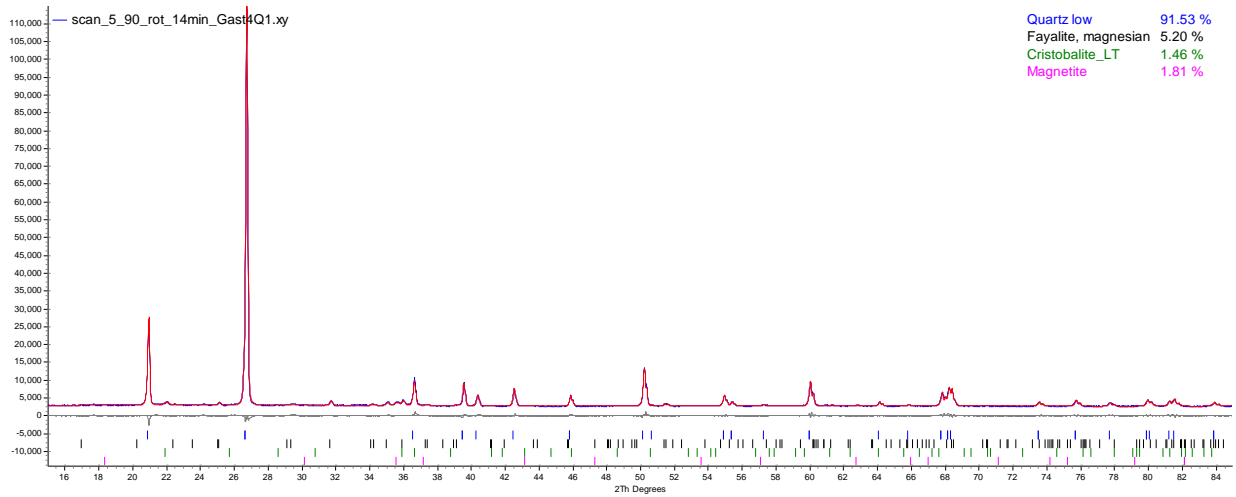


Abbildung 17: Probe Gast 4 Q1: Beugungsdiagramm

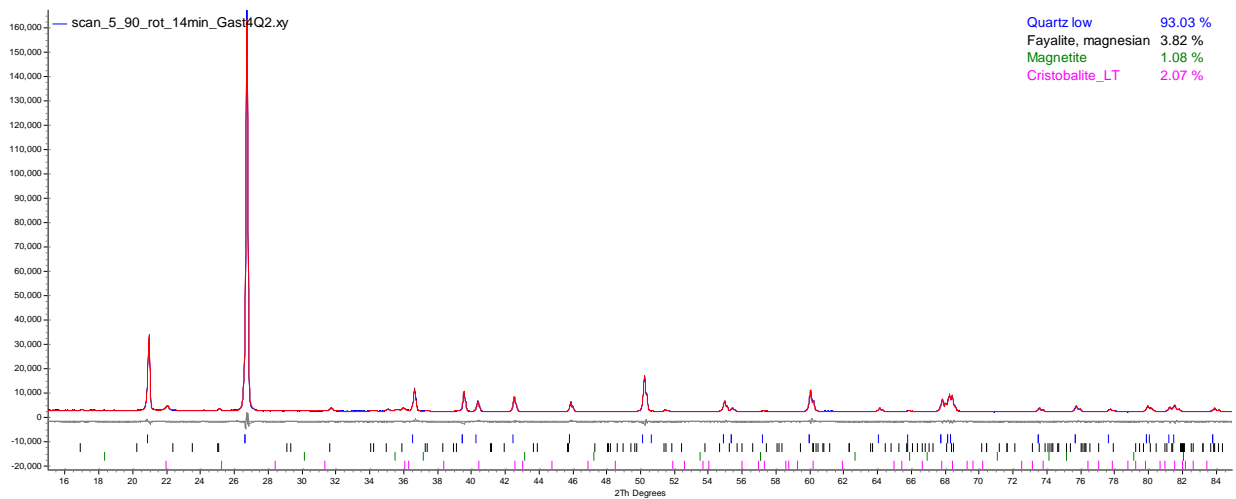


Abbildung 18: Probe Gast 4 Q2: Beugungsdiagramm

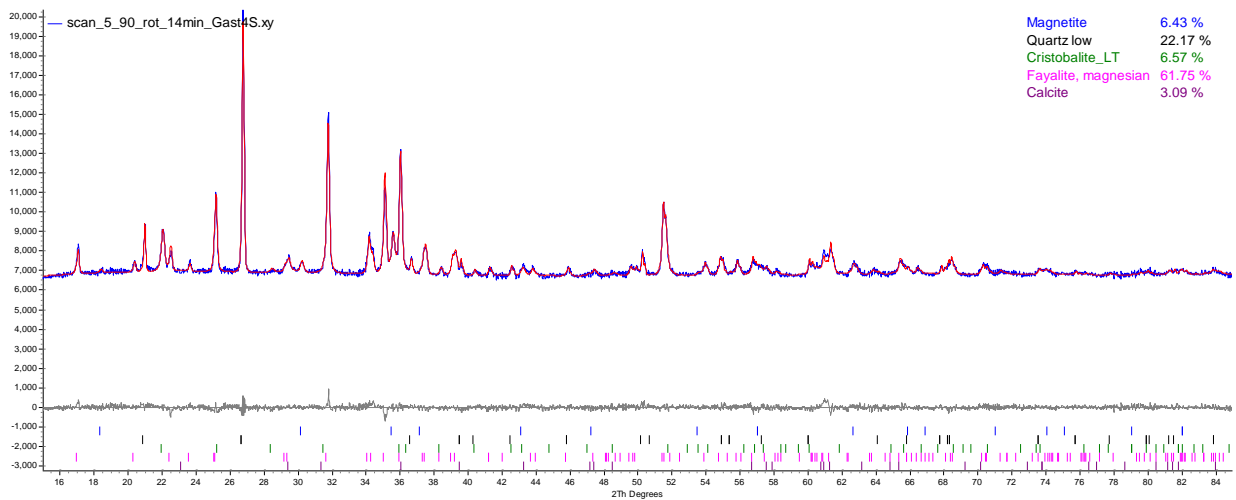


Abbildung 19: Probe Gast 4 S: Beugungsdiagramm

## 4.2. Kupferproben

Im folgenden Abschnitt werden die Resultate für die Kupferproben Gasteil 5 und Gasteil 6 dargestellt. Hierbei wird einerseits die Analyse der Oberflächen der Proben und andererseits eine anschließende metallografische Untersuchung dargestellt.

### 4.2.1. Gasteil 5

Bei der Probe Gasteil 5 wurden eine Analyse der Schnittfläche mittels RFA, eine Untersuchung der Probenoberfläche mittels 3D-Mikroskopie und eine metallografische Untersuchung von zwei präparierten Probenstücken durchgeführt.

#### 4.2.1.1. Ergebnisse der RFA

Durch die RFA konnte ein erster Überblick über die Zusammensetzung der Probe gewonnen werden. Die Ergebnisse der Analyse sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Ergebnisse der RFA für die Probe Gast 5

| Element | Anteil [%] |
|---------|------------|
| Cu      | 97,6       |
| S       | 1,53       |
| Si      | 0,24       |
| Al      | 0,19       |
| Ni      | 0,16       |
| Cl      | 0,14       |
| K       | 0,05       |
| P       | 0,04       |
| Fe      | 0,02       |

#### 4.2.1.2. Oberflächenuntersuchung mittels 3D-Mikroskop

Die Oberfläche wurde mit dem Digital-3D-Mikroskop untersucht. Dabei konnten in Poren sowie an der Oberfläche Kristalle von Korrosionsprodukten gefunden werden (siehe Abbildung 20). Da die Oberfläche der Probe jedoch nicht mittels EDX analysiert wurde, kann nur optisch und aufgrund der nachfolgenden Analyse der Poren in der Randzone der Probe mittels EDX vermutet werden, dass es sich hierbei um Malachit handelt.



a)



b)



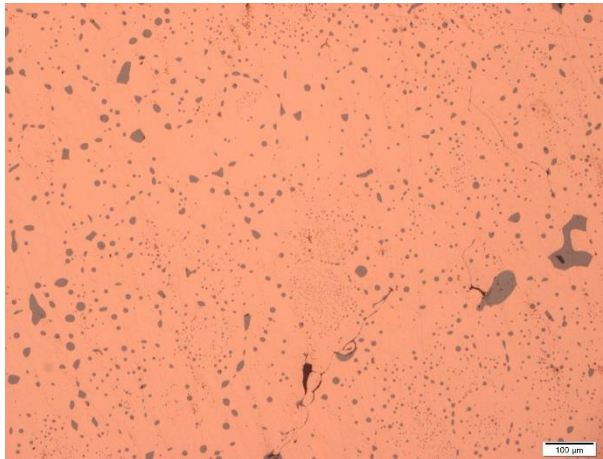
Abbildung 20: Probe Gast 5 Oberfläche: (a, b) Korrosionsprodukte an der Oberfläche

#### 4.2.1.3. Metallografische Untersuchung

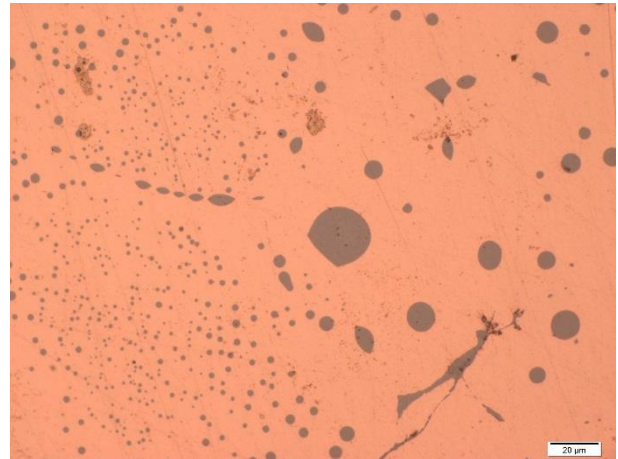
Die Probe Gast 5 wurde mittels LOM vor und nach der Ätzung und zusätzlich mit REM-EDX analysiert. Dabei war zu sehen, dass sich in einer Grundmasse aus Kupfer graue Verunreinigungen befinden (siehe Abbildung 21a und b). Durch die Ätzung kann eine körnige Struktur der Kupfer-Grundmasse sichtbar gemacht werden (siehe Abbildung 21c und d). Die Verunreinigungen sind dabei sowohl an den Korngrenzen und dem Korninneren lokalisiert. Die Korngrößen befinden sich in einem Bereich von 50–400 µm. Die Korngrößen der Verunreinigungen bewegen sich in einem Intervall von 0,5–15 µm. Durch Analyse mittels REM-EDX konnte die Zusammensetzung der Verunreinigung als  $\text{Cu}_2\text{S}$  identifiziert werden (siehe Abbildung 21e).

Bei Probe Gast 5 wurde ein Randbereich gefunden, in welchem drei verschiedene Phasen zu sehen waren (siehe Abbildung 22a und b). Die drei verschiedenen Phasen konnten mit REM-EDX analysiert werden (siehe Abbildung 22d). Dadurch wurden die Phasen als Cu,  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{Cu}_2\text{S}$  identifiziert. Zusätzlich konnte in den Poren Malachit gefunden werden. Die Cuprit sowie die Malachit-Phase sind im LOM mit polarisiertem Licht als rot bzw. grün leuchtende Phasen erkennbar (siehe Abbildung 22c).

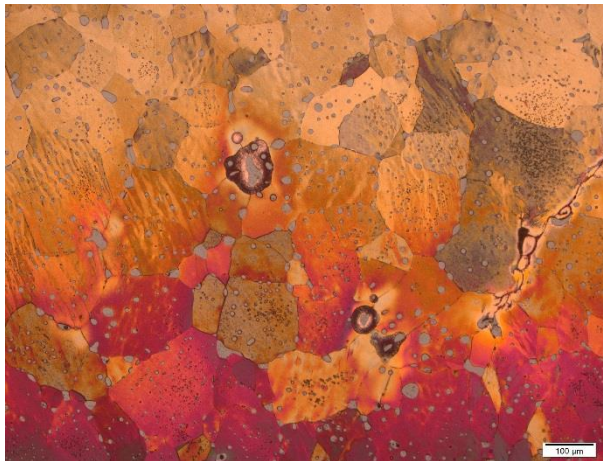
a)



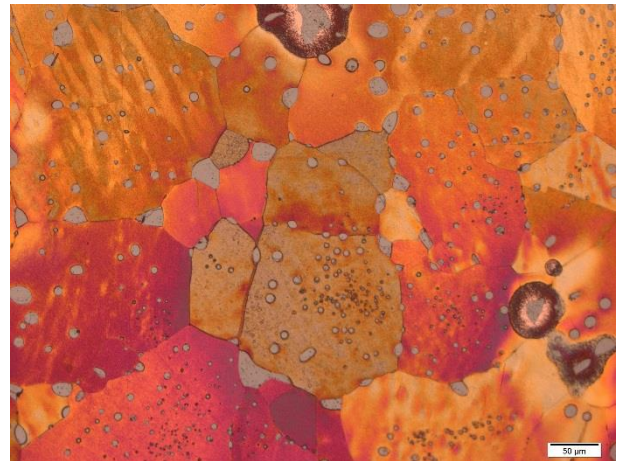
b)



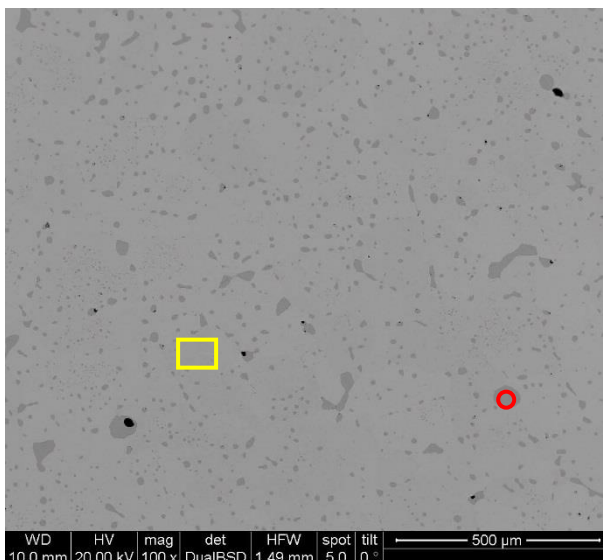
c)



d)



e)



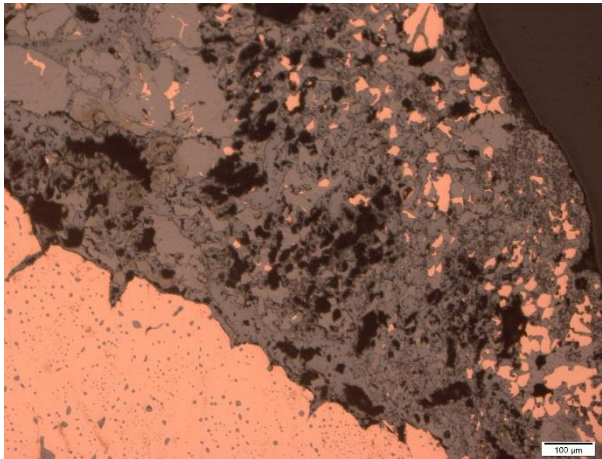
|           | wt%   | at%   |
|-----------|-------|-------|
| <b>Cu</b> | 81,38 | 68,81 |
| <b>S</b>  | 18,62 | 31,19 |

|           | wt%   | at%   |
|-----------|-------|-------|
| <b>Cu</b> | 99,04 | 98,12 |
| <b>S</b>  | 0,96  | 1,88  |

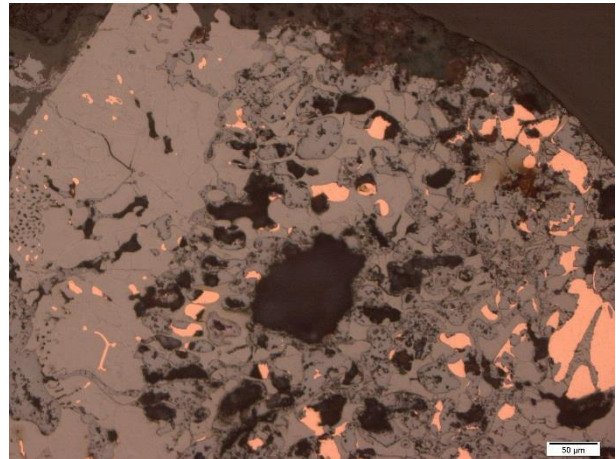
Abbildung 21: Probe Gast 5 Bulk: (a, b) ungeätzt; (c, d) geätzt mit Klemm II; (e) REM-EDX Punktmessungen.



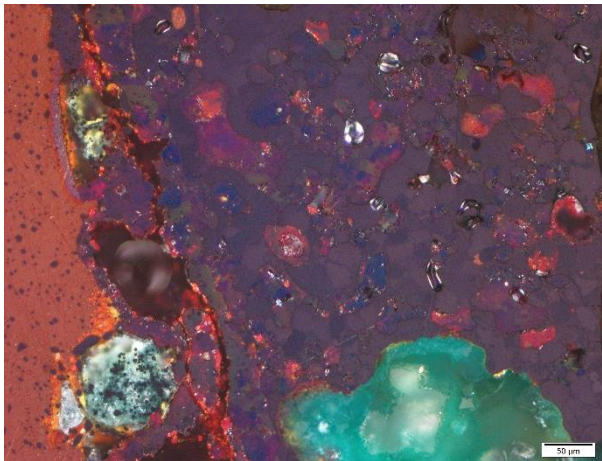
a)



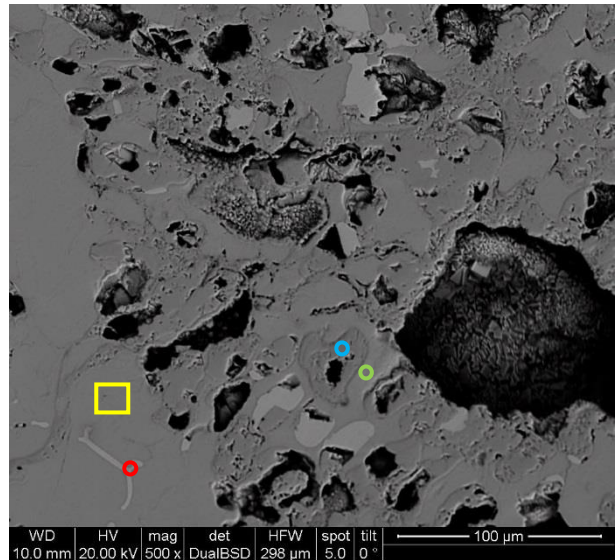
b)



c)



d)



|           | wt%   | at%   |
|-----------|-------|-------|
| <b>Cu</b> | 92,48 | 75,59 |
| <b>O</b>  | 7,52  | 24,41 |

|           | wt%   | at%   |
|-----------|-------|-------|
| <b>Cu</b> | 98,18 | 96,45 |
| <b>S</b>  | 1,82  | 3,55  |

|           | wt%   | at%   |
|-----------|-------|-------|
| <b>Cu</b> | 80,26 | 67,23 |
| <b>S</b>  | 19,74 | 32,77 |

|           | wt%   | at%   |
|-----------|-------|-------|
| <b>Cu</b> | 81,24 | 67,31 |
| <b>S</b>  | 17,62 | 28,93 |
| <b>O</b>  | 1,14  | 3,76  |

Abbildung 22: Probe Gast 5 Rand: (a, b) ungeätzt; (c) mit Polfilter; (d) REM-EDX Punktmessungen.

### 4.2.2. Gastteil 6

Die Oberfläche der Probe wurde mittels 3D-Mikroskopie untersucht. Von der Probe wurden sechs Teilstücke (Gast 6.1–6.6) zur näheren Analyse getrennt. Dabei wurden zwei Proben (Gast 6.2 und Gast 6.5) zur metallografischen Untersuchung präpariert und mit REM-EDX und LOM analysiert. Zusätzlich wurden die Proben Gast 6.3 und 6.5 mittels RFA untersucht. Die Oberflächen der Teilstücke Gast 6.1 und 6.4 wurden ebenfalls mit REM-EDX analysiert.

#### 4.2.2.1. Ergebnisse der RFA

In Tabelle 7 sind die Ergebnisse der RFA-Messungen der Proben Gast 6.3 und 6.5 dargestellt.

Tabelle 7: Ergebnisse der RFA-Messungen der Proben Gast 6.3 und Gast 6.5

| Elemente  | Gast 6.3 [%] | Gast 6.5 [%] |
|-----------|--------------|--------------|
| <b>Cu</b> | 96,9         | 96,4         |
| <b>S</b>  | 0,83         | 1,33         |
| <b>Al</b> | 0,66         | 0,18         |
| <b>Si</b> | 0,43         | 0,10         |
| <b>Fe</b> | 0,42         | 0,65         |
| <b>Sb</b> | 0,32         | 0,22         |
| <b>Ni</b> | 0,13         | 0,21         |
| <b>Cl</b> | 0,12         | 0,62         |
| <b>P</b>  | 0,06         | 0,06         |
| <b>Ca</b> | 0,06         | -            |
| <b>K</b>  | 0,04         | 0,16         |
| <b>As</b> | 0,03         | 0,02         |
| <b>Co</b> | -            | 0,03         |

#### 4.2.2.2. Oberflächenanalyse mittels 3D-Mikroskopie und REM-EDX

Zur Analyse der Oberfläche wurde die Probe vor der Trennung mit dem 3D-Mikroskop untersucht. Bei den Teilstücken Gast 6.1 und 6.4 wurden mittels REM-EDX die Zusammensetzungen diverser Gebilde analysiert.

In Abbildung 23 a und b sind pflanzliche Rückstände zu sehen, welche auf der Oberfläche gefunden wurden. In Abbildung 24 a ist die Analyse eines pflanzlichen Rückstandes mittels REM-EDX dargestellt. Dabei zeigt sich ein hoher Anteil an Kohlenstoff und Spuren von Phosphor.

Zusätzlich wurden Rückstände von Korrosionsprodukten gefunden (siehe Abbildung 23 c–e). Visuell wurden dabei Malachit- und Cupritkristalle gefunden. Diese Kristalle wurden mittels REM-EDX analysiert (siehe Abbildung 24 b und c). Dabei wurden vor allem  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kristalle gefunden. Zwischen den Phasen liegen Reste von Quarz vor ( $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).



In Abbildung 23 f sind die an der Oberfläche der Probe gefundenen sulfidischen Rückstände zu sehen.

a)



b)



c)



d)



e)



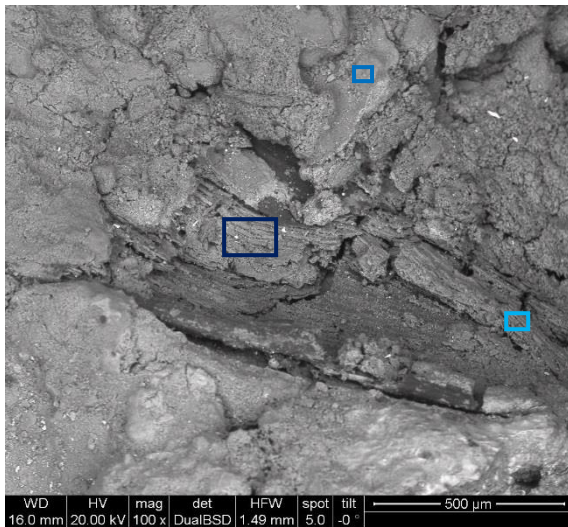
f)



Abbildung 23: Probe Gast 6 Oberfläche: (a, b) pflanzliche Rückstände; (c–e) Korrosionsprodukte; (f) sulfidische Bereiche

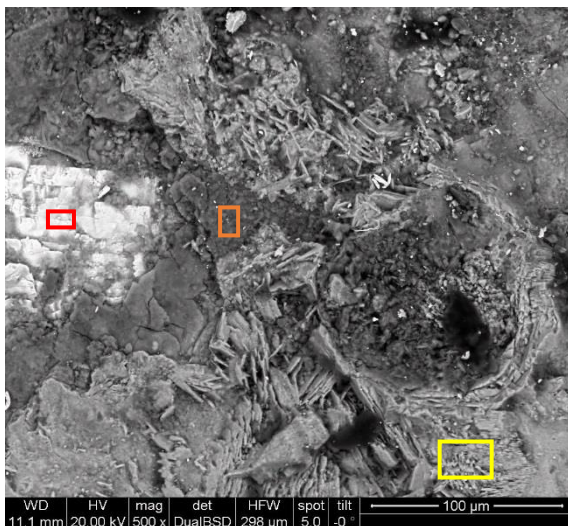


a)



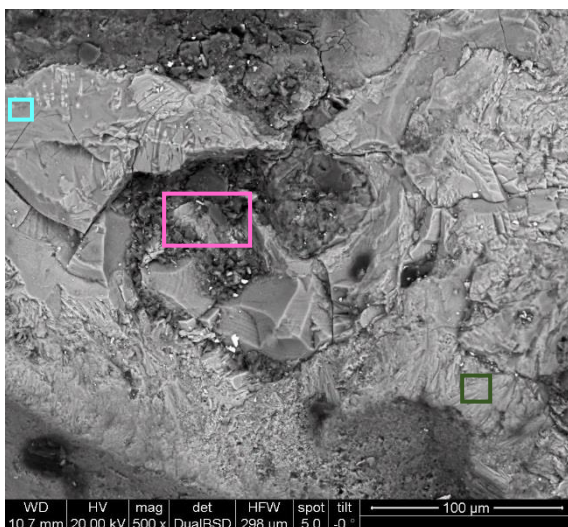
| Element | wt%   | at%   | wt%   | at%   | wt%   | at%   |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C       | 25,78 | 41,64 | 31,54 | 46,97 | 23,57 | 36,72 |
| O       | 34,65 | 42,02 | 36,83 | 41,18 | 36,47 | 42,66 |
| Cu      | 26,53 | 8,10  | 20,37 | 5,73  | 13,53 | 3,99  |
| Si      | 5,82  | 4,02  | 2,69  | 1,72  | 12,08 | 8,05  |
| Al      | 2,51  | 1,81  | 1,85  | 1,23  | 7,22  | 5,01  |
| P       | 1,50  | 0,94  | 2,57  | 1,48  | 0,74  | 0,45  |
| K       | 0,80  | 0,40  | 0,75  | 0,34  | 3,04  | 1,45  |
| Ca      | 1,72  | 0,83  | 2,09  | 0,93  | 0,96  | 0,45  |
| Fe      | 0,70  | 0,24  | 1,30  | 0,41  | 1,42  | 0,47  |
| Mg      | -     | -     | -     | -     | 0,98  | 0,75  |

b)



| Element | wt%   | at%   | wt%   | at%   | wt%   | at%   |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| O       | 25,36 | 52,91 | 17,57 | 40,31 | 34,87 | 55,99 |
| Cu      | 58,00 | 30,47 | 60,37 | 34,87 | 24,05 | 9,72  |
| Si      | 3,07  | 3,65  | 2,33  | 3,04  | 15,68 | 14,34 |
| Fe      | 2,95  | 1,76  | 2,19  | 1,44  | 4,47  | 2,06  |
| Al      | 1,84  | 2,27  | 1,72  | 2,34  | 10,53 | 10,03 |
| S       | 6,32  | 6,58  | 12,56 | 14,37 | 1,12  | 0,90  |
| K       | 0,71  | 0,61  | 0,44  | 0,41  | 4,66  | 3,06  |
| Ca      | 0,53  | 0,44  | 0,51  | 0,47  | 0,67  | 0,43  |
| P       | 1,21  | 1,30  | 2,31  | 2,74  | 2,53  | 2,10  |
| Mg      | -     | -     | -     | -     | 1,06  | 1,12  |
| Cl      | -     | -     | -     | -     | 0,35  | 0,25  |

c)



| Element | wt%   | at%   | wt%   | at%   | wt%   | at%   |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| O       | 30,25 | 58,79 | 22,65 | 45,41 | 21,68 | 50,98 |
| Cu      | 34,55 | 16,90 | 44,91 | 22,68 | 72,70 | 43,04 |
| Fe      | 25,33 | 14,10 | 7,76  | 4,46  | 2,36  | 1,59  |
| Si      | 3,72  | 4,12  | 11,32 | 12,93 | 1,91  | 2,56  |
| P       | 2,74  | 2,75  | 0,57  | 0,59  | 0,35  | 0,42  |
| Al      | 1,27  | 1,46  | 7,43  | 8,83  | 1,01  | 1,41  |
| S       | 1,01  | 0,98  | 0,90  | 0,90  | -     | -     |
| K       | 0,55  | 0,43  | 3,17  | 2,60  | -     | -     |
| Ca      | 0,58  | 0,45  | -     | -     | -     | -     |
| Mg      | -     | -     | 1,04  | 1,37  | -     | -     |
| Cl      | -     | -     | 0,25  | 0,23  | -     | -     |

Abbildung 24: Probe Gast 6 Oberfläche; REM-EDX-Punktanalyse: (a) pflanzlicher Rückstand; (b, c) Korrosionsprodukte

#### 4.2.2.3. Metallografische Untersuchung

Die beiden präparierten Proben Gast 6.2 und 6.5 wurden mittels LOM und REM-EDX untersucht. Die Proben wurden bei der Untersuchung getrennt betrachtet, da Probe 6.2 von einem kleineren Teil der Probe stammte, der beim Trennen abgebrochen war. Probe 6.5 wurde vom Hauptteil des Stückes abgetrennt.

Die Probe 6.2 besteht aus einer Kupfergrundmasse, in welcher graue Verunreinigungen zu sehen sind (siehe Abbildung 25 a und b). Die Probe wurde mit Klemm II geätzt, wodurch das körnige Gefüge der Probe zum Vorschein kam (siehe Abbildung 25 c und d). Die Korngrößen der Kupferkörner bewegen sich dabei in einem Bereich von 100–500 µm. Die Verunreinigungen befinden sich dabei sowohl an den Korngrenzen als auch im Korninneren. Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Verunreinigungen wurden diese mittels REM-EDX analysiert (siehe Abbildung 25 e). Dabei zeigt sich, dass es sich hierbei vor allem um Sb-haltige Einschlüsse handelt.

Die Probe Gast 6.2 ist von vielen Poren durchzogen. Um diese bildete sich eine graue Phase (siehe Abbildung 26 a und b). Im REM war zusätzlich zu erkennen, dass sich in diesen Poren Kristalle bildeten (siehe Abbildung 26 c und d). Bei der Analyse mittels REM-EDX (siehe Abbildung 26 e) wurden einerseits die helleren bereits bei der Analyse der Grundmasse gefundenen Sb-haltigen Verunreinigungen untersucht. Andererseits wurde die graue Phase um eine dieser Poren analysiert. Dabei zeigt sich, dass es sich hierbei um  $\text{Cu}_2\text{O}$  handelt. Bei den Kristallen handelt es sich daher um Cuprit-Kristalle.

Bei Probe 6.5 wurde analog zu Probe 6.2 eine Kupfergrundmasse mit grauen Verunreinigungen gefunden (siehe Abbildung 27 a und b). Auch hier wurde eine Ätzung mit Klemm II durchgeführt. Einerseits wurde ein dendritisches Gefüge sichtbar, andererseits lag am Randbereich ein körniges Gefüge vor (siehe Abbildung 27 c und d). Die Verunreinigungen weisen keinen Trend in Bezug auf die Position im Korninneren oder der Korngrenze auf, jedoch ist zu sehen, dass die Verunreinigungen im körnigen Bereich feiner vorliegen als im dendritischen. Auch bei dieser Probe wurde eine Analyse der Einschlüsse mittels REM-EDX vorgenommen (siehe Abbildung 27 e). Dabei zeigt sich, dass in der Probe zwei verschiedene Arten von Einschlüssen vorliegen. Die dunkelgrau dargestellten vorwiegenden Einschlüsse (Analyse 6.5.3) bestehen aus  $\text{Cu}_2\text{S}$ , wobei zusätzlich noch Spuren von Fe zu finden sind. Die weiß dargestellten Einschlüsse (Analyse 6.5.1) bestehen aus einer Cu-Sb-Mischphase.

Bei der Randzone sind ähnlich zu Probe Gast 5 zwei verschiedene graue Phasen gefunden worden (siehe Abbildung 28 a und b). Diese Randzone wurde mittels REM-EDX analysiert (siehe Abbildung 28 c–e). Dabei ist zu sehen, dass es sich bei der Grundmasse des Randbereichs um

$\text{Cu}_2\text{O}$  handelt, welcher mit  $\text{Cu}_2\text{S}$  durchzogen ist. In dem Loch, welches analysiert wurde liegen die Kristalle der Phasen nebeneinander vor. Der hohe C-Gehalt ist wahrscheinlich auf Reste des Einbettmittels zurückzuführen.

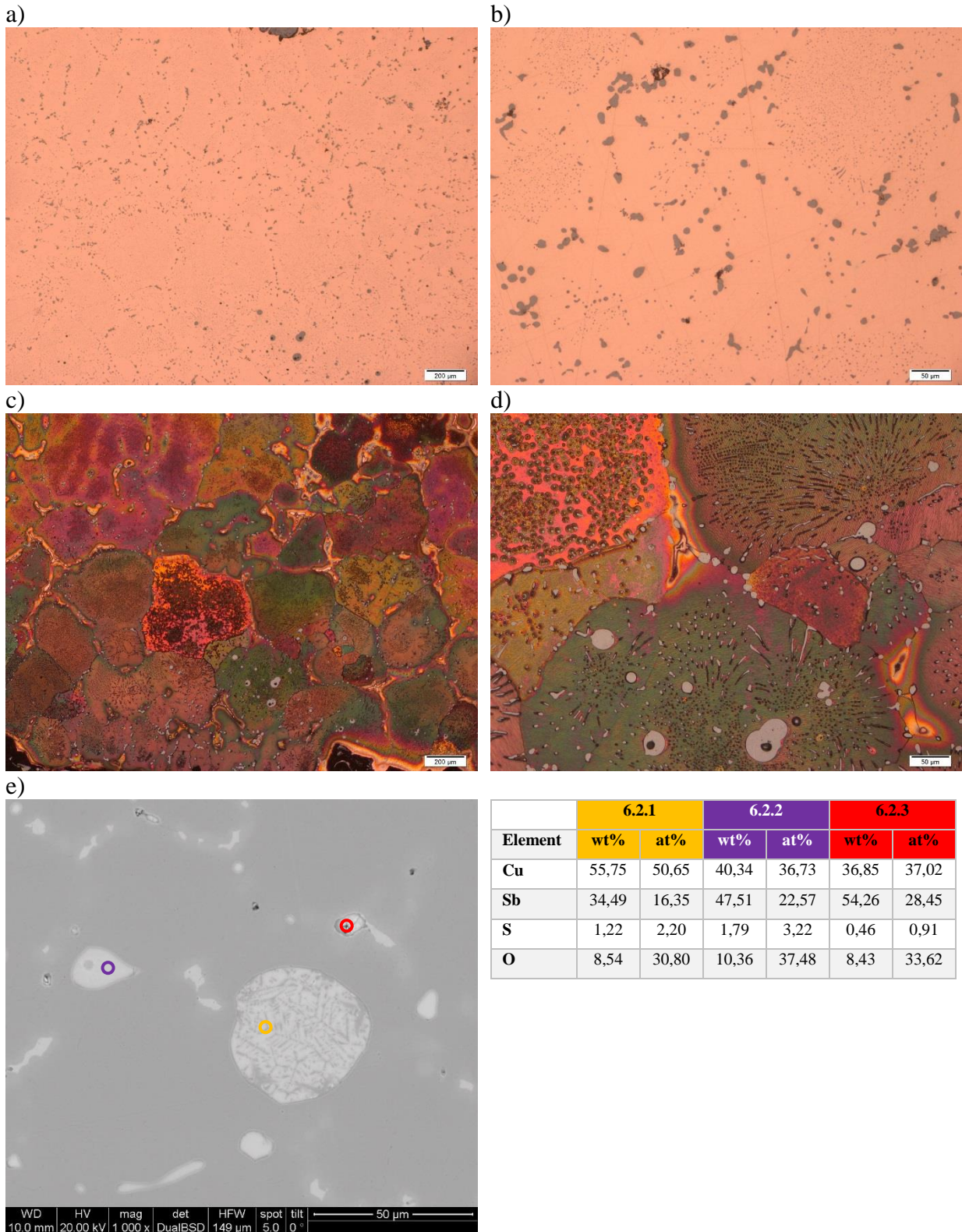


Abbildung 25: Probe Gast 6.2 Bulk: (a, b) ungeätzt; (c, d) geätzt mit Klemm II; (e) REM-EDX-Punktmessungen



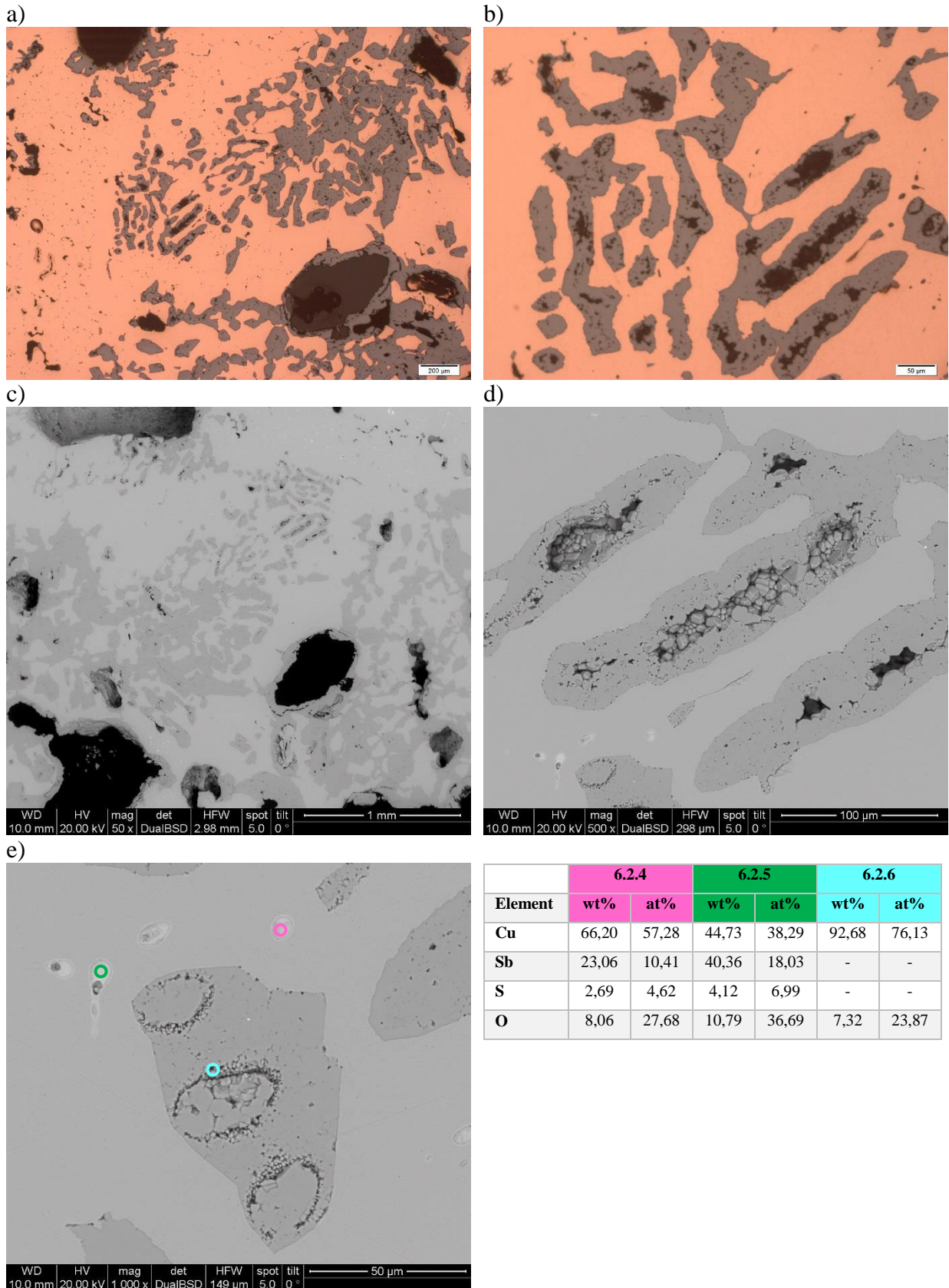
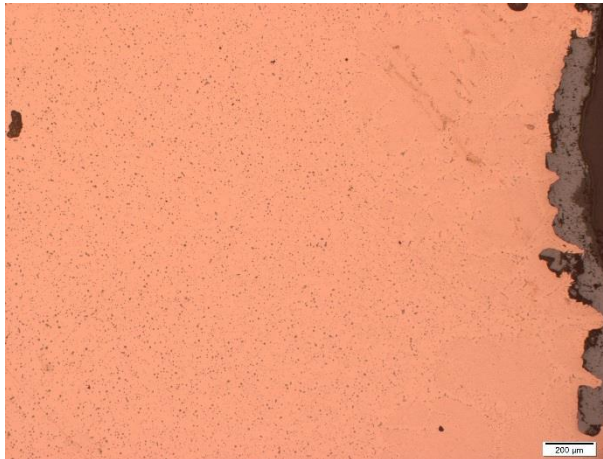
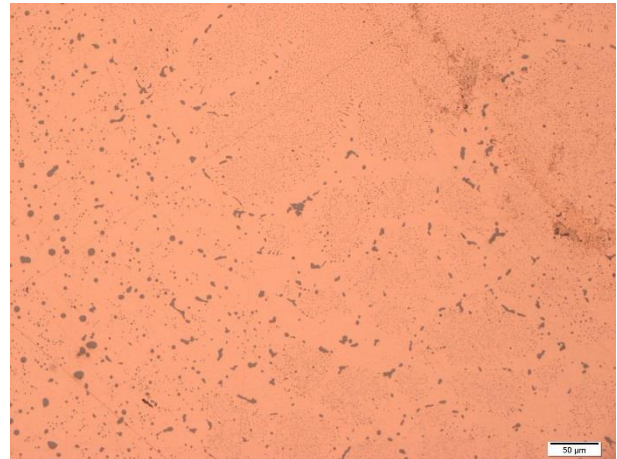


Abbildung 26: Probe Gast 6.2 Einschlüsse: (a, b) ungeätzt; (c, d) REM-EDX-Aufnahmen; (e) REM-EDX-Punktmessungen

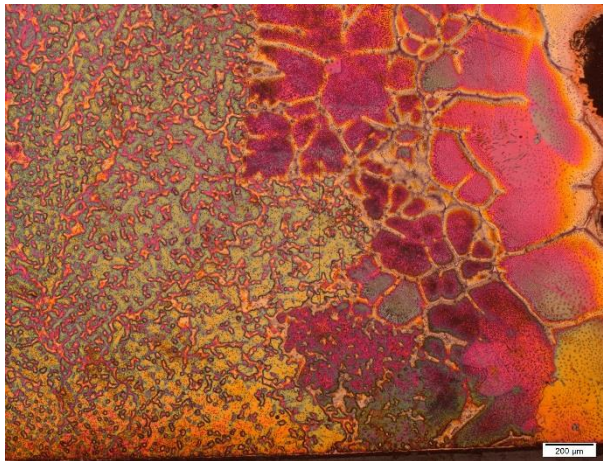
a)



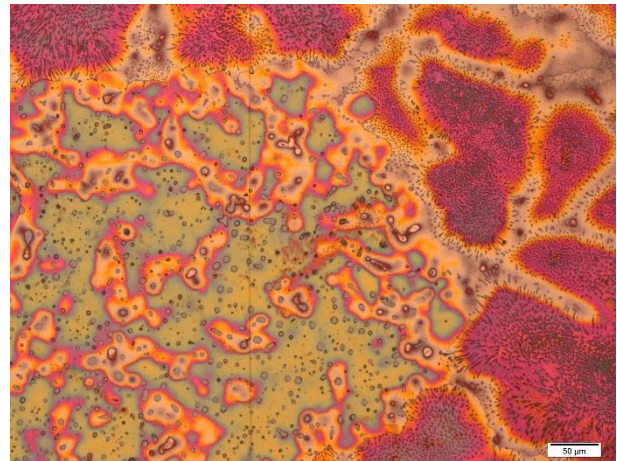
b)



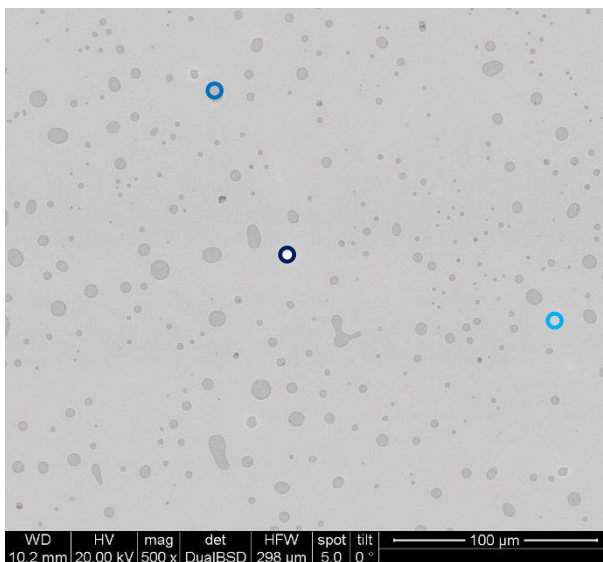
c)



d)



e)

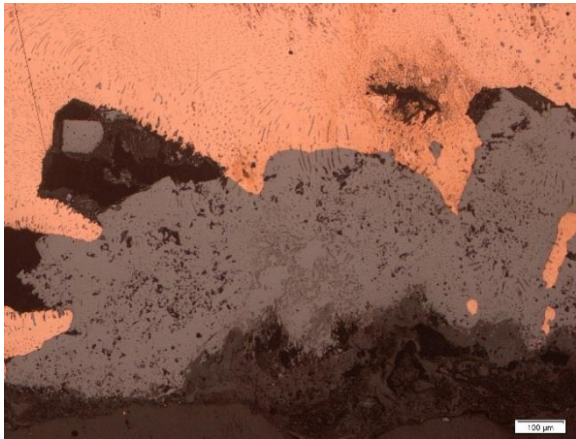


| Element | 6.5.1 |       | 6.5.2 |       | 6.5.3 |       |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|         | wt%   | at%   | wt%   | at%   | wt%   | at%   |
| Cu      | 77,63 | 86,16 | 97,42 | 98,64 | 83,38 | 72,54 |
| S       | 0,55  | 1,20  | -     | -     | 14,99 | 25,85 |
| Sb      | 21,82 | 12,64 | 2,58  | 1,36  | -     | -     |
| Fe      | -     | -     | -     | -     | 1,63  | 1,61  |

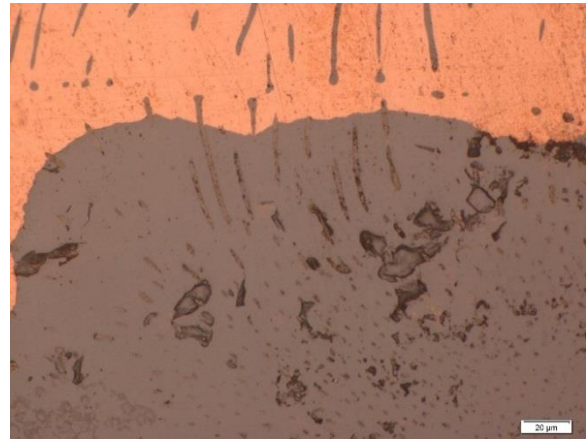
Abbildung 27: Probe Gast 6.5 Bulk: (a, b) ungetzt; (c, d) getzt mit Klemm II; (e) REM-EDX-Punktmessungen



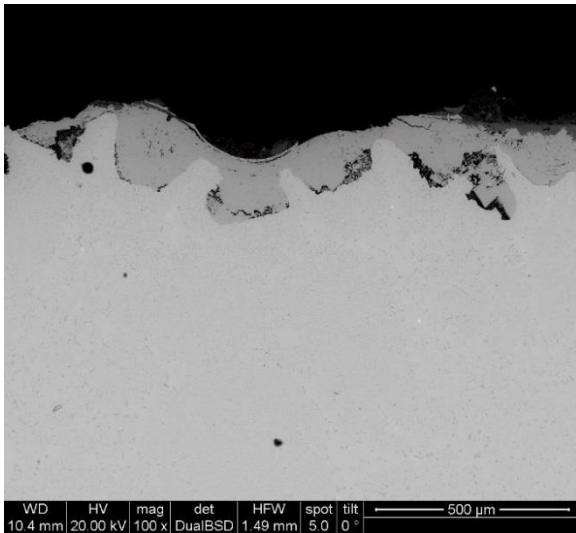
a)



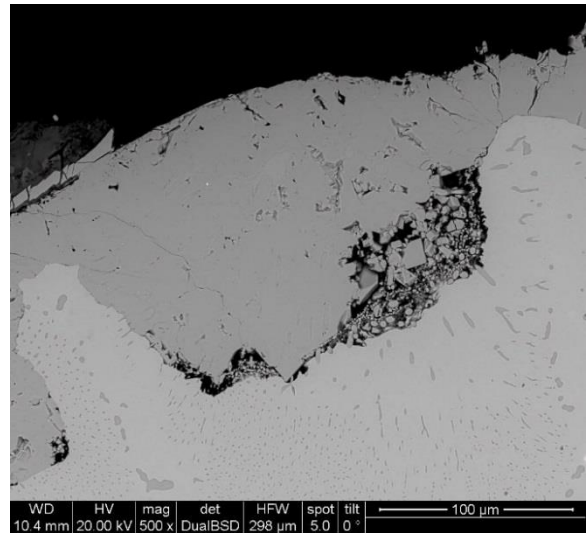
b)



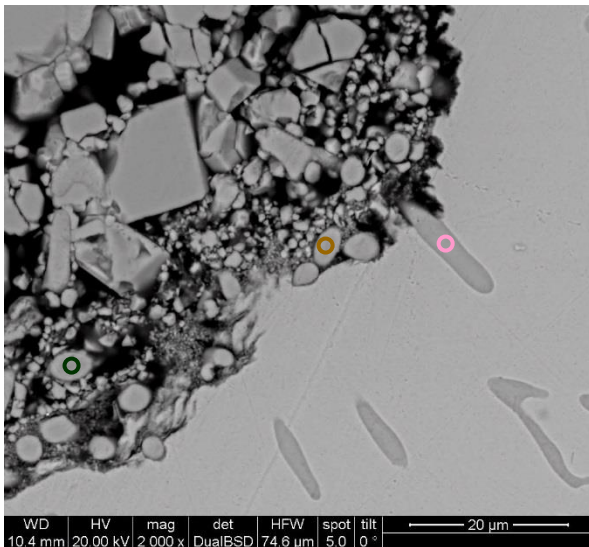
c)



d)



e)



| Element | 6.5.4 |       | 6.5.5 |       | 6.5.6 |       |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|         | wt%   | at%   | wt%   | at%   | wt%   | at%   |
| Cu      | 69,62 | 36,08 | 84,16 | 72,84 | 76,75 | 40,44 |
| S       | 11,30 | 11,60 | 15,84 | 27,16 | -     | -     |
| C       | 19,08 | 52,32 | -     | -     | 15,71 | 43,80 |
| O       | -     | -     | -     | -     | 7,53  | 15,76 |

Abbildung 28: Probe Gast 6.5 Randzone: (a, b) ungeätzt; (c, d) REM-EDX Aufnahmen; (e) REM-EDX-Punktmessungen

## 5. DISKUSSION

Die Schlacken- und Kupferproben werden im folgenden Teil getrennt diskutiert, um Aufschlüsse über die bronzezeitliche Kupfergewinnung zu gewinnen.

### 5.1. Schlackenproben

Durch die Analyse der Bereiche einheitlicher Gefüge der Schlackenproben und das Eintragen der Analyseergebnisse in das FeO-SiO<sub>2</sub>-CaO-Phasendiagramm (siehe Abbildung 12), konnte ermittelt werden, dass es sich bei der vorliegenden Phase um Fayalit (eine Art Olivin) handelt. Da die Messpunkte im oberen Olivinbereich liegen, kann daraus auf eine Prozesstemperatur von 1150–1200 °C geschlossen werden.

Die Analyse der Einschlüsse (siehe Abbildung 13 a und b) zeigte die Anwesenheit von Monazit sowie Ilmenit. Monazite wurden zusätzlich beim REM-EDX-Mapping des Quarzeinschlusses gefunden. Diese beiden Verbindungen treten häufig in magmatischen Gesteinen auf, können jedoch auch in Flusssanden vorkommen, weshalb unter anderem eine Verwendung von magmatischen Gesteinen oder Flusssanden zum Ofenbau oder als Schlackenbildner naheliegt.

Die Analyse des Erzeinschlusses mittels REM-EDX-Mapping (siehe Abbildung 16) ergab, dass für die Kupferherstellung vor allem das Erz Chalkopyrit (CuFeS<sub>2</sub>) verwendet wurde. Zusätzlich wurden Spuren an Sb gefunden, was auf die Verwendung von Fahlerzen, wie z. B. Tetraedrit, hindeutet.

Die Analyse der Quarzkristalle mittels XRD ergab, dass neben Quarz auch wenig Cristobalit vorkam. Aufgrund der niedrigen Cristobalitikonzentration in den Quarzproben Gast 4 Q1 und Gast 4 Q2 kann gezeigt werden, dass die in der Probe vorliegenden Quarzkristalle nicht gemeinsam mit der Schlacke im Ofen waren. Bei der Schlackenprobe Gast 4 S zeigte sich eine höhere Konzentration an Cristobalit. Dies könnte auf eine unsaubere Abtrennung dieser Schlackenprobe von etwaigen Quarzresten sein. Eine weitere Möglichkeit zur Erklärung der höheren Cristobalitikonzentration wäre das Vorliegen einer Quarzphase im Fayalit, welche gemeinsam mit der Schlacke mit im Ofen war. Dabei könnte es zu einer Umwandlung des Quarzes in die Hochtemperaturmodifikation Cristobalit gekommen sein. Dies würde auch die im REM - EDX gefundenen Quarzkügelchen (siehe Abbildung 14) erklären.

## 5.2. Kupferproben

Die beiden Kupferproben Gast 5 und Gast 6 werden, aufgrund der größeren Unterschiede, getrennt betrachtet.

### 5.2.1. Gast 5

Bei der Probe Gast 5 handelt es sich um ein Kupferstück mit sulfidischen Verunreinigungen. Dies ist sogenanntes Schwarzkupfer, welches die erste Produktionsstufe des Kupfers aus dem Kupfererz darstellt. Dieses musste anschließend durch weitere Aufarbeitungsprozesse gereinigt werden.

In der Randzone der Probe zeigten sich drei Phasen: Cu, Cu<sub>2</sub>O, Cu<sub>2</sub>S. Dieser Bereich ist bei der Verhüttung des sulfidischen Erzes entstanden. Bei dieser Röstreduktion wird der Chalkopyrit mit Sauerstoff umgesetzt, um Cu<sub>2</sub>S zu erhalten. Cu<sub>2</sub>S reagiert mit Sauerstoff unter Bildung von Cu<sub>2</sub>O und SO<sub>2</sub>. Das metallische Kupfer entsteht durch die anschließende Reaktion von Cu<sub>2</sub>S und Cu<sub>2</sub>O bei circa 1200 °C. In der Randzone ist dieser Prozess nicht vollständig abgelaufen, wodurch Cu<sub>2</sub>S und Cu<sub>2</sub>O zu finden waren, welche nicht zu Cu umgesetzt wurden. In den Poren der Probe zeigten sich zudem Korrosionsprodukte, wie Cuprit- und Malachitkristalle.

### 5.2.2. Gast 6

Bei der Probe Gast 6 handelt es sich ebenfalls um ein Stück Schwarzkupfer mit sulfidischen und antimonhaltigen Einschlüssen. An den Rändern der Probe Gast 6 ist ein körniges Gefüge zu finden, welches dem Gefüge der Probe Gast 5 ähnelt. Im Inneren der Probe Gast 6 ist jedoch ein dendritisches Gefüge zu sehen. Diese Anordnung, einer feinkristallinen Zone außen und einer dendritischen Zone innen, stellt einen Hinweis auf ein Gussgefüge dar.

Bei der Randzone der Probe Gast 6 zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei Probe Gast 5. Auch hier kam es zu einer unvollständigen Röstreduktion, da in der Randzone Cu<sub>2</sub>S und Cu<sub>2</sub>O vorliegen, welche nicht zu metallischen Kupfer umgesetzt wurden.

In dem Bruchstück Gast 6.2 zeichnete sich ein ähnliches Bild wie beim Randbereich der Teilprobe Gast 6.5. Es liegt ein körniges Gefüge vor, welches von sulfidischen und antimonhaltigen Einschlüssen durchzogen ist. Zusätzlich enthält die Probe eine Vielzahl an Poren, um welche das Kupfer zu Kupferoxid oxidiert wurde. Die Poren könnten beim Entweichen verschiedener Gase aus der Probe entstanden sein.

Auf der Oberfläche der Probe 6 wurde zusätzlich ein pflanzlicher Rückstand gefunden, bei dem es sich um Holz handeln könnte. Dieses könnte einerseits als Brennmaterial oder Rührwerkzeug eingesetzt worden sein.

## **6. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK**

### **6.1. Zusammenfassung**

Summa summarum handelt es sich bei den Kupferproben um Schwarzkupfer mit sulfidischen und Sb-hältigen Einschlüssen. Die Produktion der Kupferstücke erfolgte bei circa 1150–1200 °C aus Chalkopyrit und Fahlerz. Für die Herstellung des Kupfers bzw. des Ofen wurde zusätzlich Flusssand oder Reste magmatischen Gesteins verwendet, weshalb in den Schlackenproben Monazit und Ilmenit nachgewiesen werden konnte. Durch die gefundenen pflanzlichen Rückstände konnte gefolgert werden, dass auch Holz eine Rolle bei der Kupferproduktion, z. B. als Brennmaterial oder Rührwerkzeug, gespielt haben muss. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass die in der Schlacke vorhandenen großen Quarzstücke nicht gemeinsam mit der Schlacke im Ofen waren, da nur geringe Cristobalitbildung beobachtet wurde.

### **6.2. Ausblick**

Durch weitere Grabungen in Gasteil könnten mehr Aufschlüsse über die bronzezeitliche Kupfergewinnung gewonnen werden, da beispielsweise die Erzabbaustelle in Gasteil bis dato noch nicht gefunden wurde. Zusätzlich wäre eine Analyse eines verarbeiteten Stückes Kupfer, beispielsweise in Form eines Werkzeuges, wünschenswert. Dadurch könnte ergründet werden, inwiefern das Schwarzkupfer weiter aufgereinigt und bearbeitet wurde, und so weitere Aufschlüsse über bronzezeitliche Verarbeitungsprozesse gewonnen werden.



## 7. ANHANG

### 7.1. Genaue Präparationsschritte

#### 7.1.1. Schlackenproben

Tabelle 8: Genaue Einstellungen bei der Präparation der Schlackenproben

| Schritt                | Scheibe                   | Kraft<br>[N] | Dauer<br>[min] | Drehzahl<br>Scheibe<br>[rpm] | Drehzahl<br>Probenhalter<br>[rpm] | Schmiermittel    |
|------------------------|---------------------------|--------------|----------------|------------------------------|-----------------------------------|------------------|
| <b>1. Planschliff</b>  | 220 Piano/<br>Akko Piatto | 20           | 4              | 300                          | 150                               | H <sub>2</sub> O |
| <b>2. 9 µm Diamant</b> | Allegro                   | 20           | 4              | 150                          | 150                               | 1/4 Suspension   |
| <b>3. 3 µm Diamant</b> | Allegro 3                 | 20           | 3              | 150                          | 150                               | 1/4 Suspension   |
|                        | Dac                       | 15           | 3              | 150                          | 150                               | 1/4 Suspension   |
| <b>4. 1 µm Diamant</b> | micro Nap                 | 15           | 3              | 150                          | 150                               | 1/4 Suspension   |

#### 7.1.2. Kupferproben

Tabelle 9: Genaue Einstellungen bei der Präparation der Kupferproben

| Schritt                | Scheibe   | Kraft<br>[N] | Dauer<br>[min] | Drehzahl<br>Scheibe<br>[rpm] | Drehzahl<br>Probenhalter<br>[rpm] | Schmiermittel    |
|------------------------|-----------|--------------|----------------|------------------------------|-----------------------------------|------------------|
| <b>1. Planschliff</b>  | 220 Piano | 20           | 5              | 300                          | 150                               | H <sub>2</sub> O |
|                        | 220 Piano | 15           | 2              | 300                          | 150                               | H <sub>2</sub> O |
| <b>2. 9 µm Diamant</b> | Largo     | 20           | 5              | 150                          | 150                               | 1/4 Suspension   |
| <b>3. 3 µm Diamant</b> | Dac       | 20           | 6              | 150                          | 150                               | 1/5 Suspension   |
|                        | Mol       | 15           | 3              | 150                          | 150                               | 1/4 Suspension   |
| <b>4. 1 µm Diamant</b> | Nap       | 15           | 3              | 150                          | 150                               | 1/4 Suspension   |

## 8. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Trebsche, E. Pucher, Urnenfelderzeitliche Kupfergewinnung am Rande der Ostalpen, *Prähistorische Zeitschrift* 88 (2013).
- [2] J.-W. Neugebauer, *Bronzezeit in Ostösterreich*, 1. Auflage, Verl. Niederösterr. Pressehaus, St. Pölten, 1994.
- [3] F. Neukirchen, *Von der Kupfersteinzeit zu den Seltenen Erden: Eine kurze Geschichte der Metalle*, Springer 2016, Berlin, Heidelberg, 2016.
- [4] H. Schumann, H. Oettel, *Metallografie: Mit einer Einführung in die Keramografie*, 15. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [5] H. Spektrum Akademischer Verlag, *Mikroskop*, <http://www.spektrum.de/lexikon/physik/mikroskop/9745>, (28 Februar 2017).
- [6] K. Lüdtke, Was wurde daraus? Es wurden noch andere Elektronenmikroskope entwickelt, alle auf dem Fundament von Ruskas Erfindung., <http://heureka-stories.de/Erfindungen/1931--Das-Elektronenmikroskop/Was-wurde-daraus>, (28 Februar 2017).
- [7] G. Schwedt, T.C. Schmidt, O.J. Schmitz, *Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis*, 2. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008.
- [8] M. Radtke, *Röntgenfluoreszenzanalyse mit Synchrotronstrahlungsanregung (SyRFA)*, <https://www.nike.bam.de/de/kompetenz/methoden/chemie/methoden-chemie-syrfa.htm>, (27 Februar 2017).
- [9] M. Allibert, H. Gaye, J. Geiseler, D. Janke, B. J. Keene, D. Kirner, M. Kowalski, J. Lehmann, K. C. Mills, D. Neuschütz, R. Parra, C. Saint-Jours, P. J. Spencer, M. Susa, M. Tmar, E. Woermann, *Slag Atlas*, 2. Auflage, Verl. Stahleisen, Düsseldorf, 2008.