

zenzdatierung von archäometallurgischen Schlacken sehr positiv zu bewerten. Das Verfahren bedient sich des Schlackematerials selbst, stratigraphische Unsicherheiten, wie sie bei Keramik und Radiokohlenstoff auftreten können, sind somit ausgeschlossen. Die Grundvoraussetzung des Thermolumineszenzverfahrens, die Erhitzung des Materials bei seiner Entstehung, ist bei Hütenschlacken zweifelsfrei erfüllt. Neben diesen allgemeingültigen Vorteilen ist für die Probe von der „Versunkenen Kirche“ der hohe und leicht zu extrahierende Quarzanteil hervorzuheben. Vermutlich ist der Quarzgehalt in der Schlacke auf die verarbeiteten Erze bzw. auf Zuschläge zurückzuführen. Es darf daher angenommen werden, dass zu den Schlacken von anderen Verhüttungsplätzen aus dem Paltental Analogien bestehen. Diese Schlackeablagerungen sind somit für eine Datierung mittels der Thermolumineszenzmethode geradezu prädestiniert.

Literatur

- GAUTIER, A.: *Luminescence dating of archaeometallurgical slag: use of the SAR technique for determination of the burial dose*. *Quaternary Science Reviews* 20, 973-980 (2001)
- HAUSTEIN, M.: *Lumineszenzdatierungen an historischen Metallhütenschlacken*. Dissertation TU Bergakademie Freiberg 2002, unveröffentlicht
- HAUSTEIN, M. U. KRBETSCHKE, M.: *Red Thermoluminescence of quartz and its Application in Dating Archaeometallurgical Slag*. *Radiation Protection Dosimetry* 101, 375-378 (2002)
- LORENZ, I. B.: *Thermolumineszenz-Datierung an alten Kupferschlacken*. Dissertation Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg 1988, unveröffentlicht
- MURRAY, A. S., ROBERTS, R. G. u. WINTLE, A. G.: *Equivalent dose measurement using a single aliquot of quartz*. *Radiation Measurements* 27, 171-184 (1997)
- PRESCOTT, J. R. u. STEPHAN, L. G.: *Contribution of cosmic radiation to environmental dose*. *PACT* 6, 17-25 (1982)
- PRESSLINGER, H.: *Schlackenkundliche Untersuchungen von bronzezeitlichen Schlacken aus dem Paltental*. *res montanarum* 19, 17-24 (1998)

Ergebnisse der archäometallurgischen Untersuchungen zum Röstprozess in der spätbronzezeitlichen Kupfermetallurgie in den Ostalpen

Lutz Kunstmann, Freiberg/Sachsen

In der montanarchäologischen Literatur wird die Frage der Röstung zum Teil kontrovers diskutiert. Die Mehrheit der Wissenschaftler ist aber der Ansicht, dass die Röstung als integraler Bestandteil der Verhüttung sulfidischer Kupfererze notwendig war. Ziel der archäometrischen Untersuchungen an Proben der Röstanlagen des Fundplatzes „Flitzen II“ war es deshalb, die Funktion, den Aufbau und eventuell vorhandene chemische Kontamination der Röstbetten zu untersuchen. Dazu wurden Mikroskopie, Siebung, RFA, NAA, Brenntemperaturbestimmung, Röntgendiffraktometrie und ICP-MS angewendet. Diese Methoden wurden gewählt, weil der Röstprozess charakteristisch rot gebrannten Lehm hinterlässt, der durch die Röstnebenreaktionen noch mit Elementen (Cu, As, Sb) aus dem Erz kontaminiert ist.

Außerdem standen mehrere Kupfertropfen für eine Untersuchung zur Verfügung, von denen zwei vom Verhüttungsplatz „Flitzen II“, einer vom Verhüttungsplatz „Versunkene Kirche“ bei St. Lorenzen/Trieben und zwei weitere vom Fundplatz „Kaiserköperl“ bei Bärndorf/ Rottenmann kamen (Abb. 1). Aus dem Bereich des letzteren Fundortes stammen auch die Erzproben. Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung und der Bleiisotopenverhältnisse sollte die Frage einer möglichen Verwandtschaft der Proben klären.

ren.

Siebung der Röstbettproben

Da aus Grabungsbefunden bekannt ist, dass die größeren Bestandteile eines Röstbettes immer unten lagen und die Größe der Bestandteile nach oben abnahm, konnte in Zusammenhang mit dem Ergebnis der Siebung von Probe 15 von Röstbett 2, in der die feinen und feinsten Fraktionen gewichtsmäßig die groben übertreffen, für das Röstbett 2 ein stratigraphischer Aufbau erkannt werden, der eine Schlackenlage als Untergrund besitzt, auf

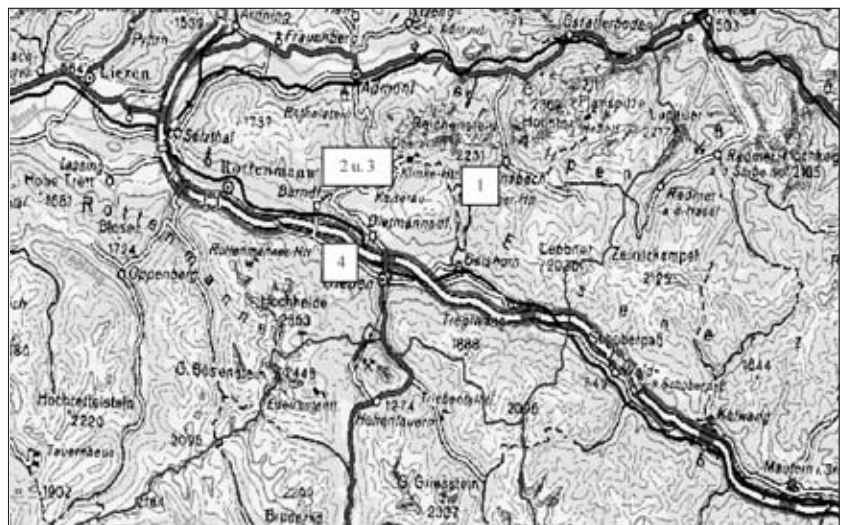


Abb. 1: Paltental/Steiermark, Fundstellen: „Flitzen II“ (1), „Prenterwinkel“ (2), „Kaiserköperl“ (3), „Versunkene Kirche“ (4).

der eine grob gemagerte Lehmschicht aufliegt, der dann eine etwas feiner gemagerte folgte. Den Abschluss bildete eine aufgestampfte feine Lehmschicht.

Die prozentuale Verteilung der einzelnen Fraktionen im Lehm deutet ebenfalls auf eine Bearbeitung. Fraktionen über 8 mm fehlen im Lehm, die Fraktion 4 mm ist sehr viel größer als die im Röstbett, und auch die kleineren Fraktionen zeigen keine Ähnlichkeit in ihrer prozentualen Verteilung. Dies ist ein gewollt hergestellter Aufbau des Röstbettes aus unterschiedlich gemagertem Lehm, was der Beschreibung von Röstbetten in der älteren montanistischen Literatur entspricht.

Schlackenmikroskopie

Die 20 mm Fraktion der Siebung von Probe 15 bestand aus Schlacke, von der ein Dünnschliff unter dem Mikroskop untersucht wurde. Dabei konnten Magnetit, Hämatit, Pyroxen (**Abb. 2**), Limonit (**Abb. 3**), Olivin und Quarz festgestellt werden. Das Probestück besteht somit im Wesentlichen aus oxidischen und silikatischen Eisenverbindungen und ist damit ein typisches Verhüttungsprodukt.

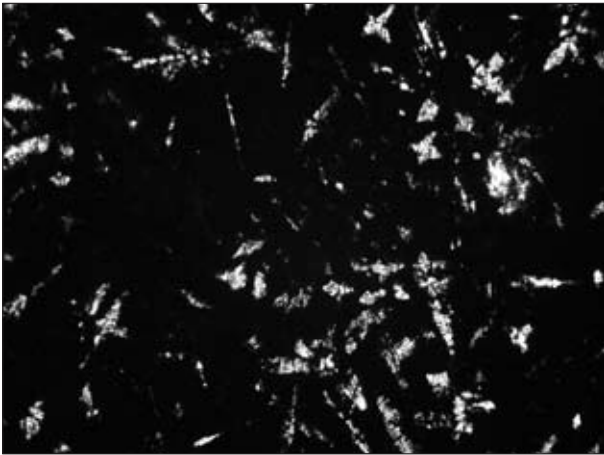


Abb. 2: Pyroxen, Vergrößerung: 10x, Bildbreite: 740 µm, unpolarisiert.

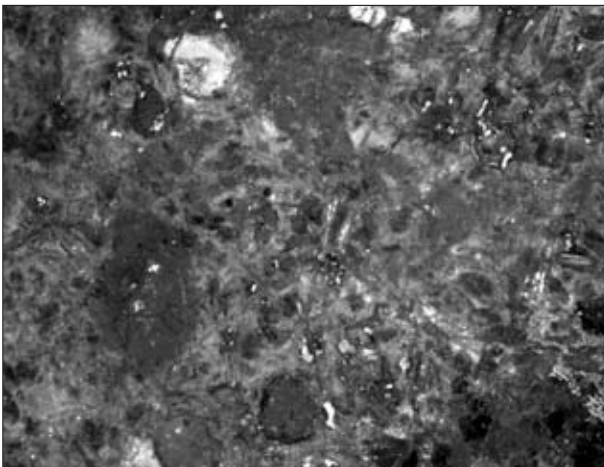


Abb. 3: Limonit, Vergrößerung: 10x, Bildbreite: 740 µm, polarisiert.

Quarz (SiO_2) tritt immer in Verbindung mit Pyroxen und Olivin auf, wenn er der Schlackebildung im Überschuss

zur Verfügung stand. Tritt Quarz in Verbindung mit Metalloxiden in Erscheinung, kann eine Unterbrechung des Schmelzprozesses stattgefunden haben oder die Temperatur im Reaktor hat zur Schlackebildung nicht ausgereicht.

Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die Werte der RFA-Analyse der Schlacke zeigen deutlich, dass es sich bei der untersuchten Probe um ein Produkt handelt, das aus der Kupfererzverhüttung stammt. Das eingesetzte Erz muss zudem noch einige Arsenverbindungen beinhalten haben bzw. ein Fahlerz gewesen sein. Daneben enthielt das Erz auch Zink, Nickel und Cobalt sowie wahrscheinlich Antimonverbindungen.

Neutronenaktivierungsanalyse (NAA)

Die korrigierten Werte zeigen in beiden Röstbettproben (P5 und P10) eine erhebliche Anreicherung von Kupfer und Arsen gegenüber dem unveränderten Lehm (P8). Der Arsen-, der Antimon- und der Kupfergehalt sind im Röstbett 1 (P5TP1 bis TP6) gegenüber dem unbelasteten Lehm (P8) zum Teil erheblich angereichert.

30482	P5TP1	898,1	190,0	943,4
30483	P5TP2	842,0	260,0	1295,0
30484	P5TP3	1150,0	290,0	2070,0
30485	P5TP4	1870,0	390,0	4690,0
30486	P5TP5	2400,0	420,0	7120,0
30487	P5TP6	2140,0	530,0	11500,0
30488	P8	34,9	13,0	68,6
30489	P10TP1	456,0	13,0	1130,0
30490	P10TP2	450,0	14,0	678,0
30491	P10TP3	687,0	51,0	2420,0

Die Werte nehmen außerdem mit der Tiefe zu. Dies könnte mit dem Transport der Elemente bzw. deren Ionen durch Sickerwasser in den Boden erklärt werden, da das Röstbett bzw. seine Reste unmittelbar unter der Humusdecke lag. Auch im Röstbett 2 (P10TP1 bis TP3) sind erhöhte Arsen-, Antimon- und Kupfergehalte gegenüber dem unbelasteten Lehm (P8) festzustellen, die aber um einiges niedriger liegen, als die des Röstbettes 1. Dies könnte an der Beprobung der Röstbettprobe liegen, die horizontal zur Stratigraphie erfolgte und nicht vertikal wie in Röstbett 1, aber auch daran, dass Röstbett 2 etwa 0,6 m tiefer im Boden lag als Röstbett 1. Die generell niedrigeren Arsen- und Antimonwerte könnten aber auch durch ein anderes, an diesen Elementen ärmeres oder auch freies Erz erklärbar sein. Auf Röstbett 1 scheint ein Fahlerz zur Verhüttung vorbereitet worden sein. Beide Röstbetten zeigen eine deutliche Anreicherung an Kupfer. Dies ist nur durch eine thermische Behandlung von sulfidischem Kupfererz (Kupferkies, CuFeS_2) zu erklären. Die Anreicherung von Antimon

und Arsen deuten auf die Röstung von Fahlerzen (bzw. die Beimischung von Arsen- oder Antimon-Kupfererzen, wie zum Beispiel Tennantit $(\text{Cu}_2\text{S})_2\text{As}_2\text{S}_3$ oder Tetrahedrit $(\text{Cu}_2\text{S})_2\text{Sb}_2\text{S}_3$ oder Enargit Cu_3AsS_4 zum Kupferkies).

Brenntemperaturbestimmung

Die Brennproben 8A bis 8G und die Röstbettproben P5TP7, P10TP4 wurden mittels der Röntgendiffraktometrie auf ihren Mineralbestand analysiert (Abb. 4).

Es zeigte sich, dass der in den Proben enthaltene Quarz (SiO_2) wie erwartet unverändert geblieben ist. Die in den Brennproben enthaltenen Chlorite wie Clinochlor $(\text{Mg}_{2,96}\text{Fe}_{1,55}\text{Fe}_{0,136}\text{Al}_{1,275})(\text{Si}_{2,622}\text{Al}_{1,376}\text{O}_{10}(\text{OH})_8)$ zerfallen ab 500°C und sind bei 700°C nicht mehr vorhanden. Außerdem bildet sich ab 500°C aus dem Clinochlor unter anderem Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), der für die Rotfärbung der Proben verantwortlich ist. Illit ($\text{KAl}_2[\text{OH},\text{F}]_2\text{AlSi}_4\text{O}_{10}$) gibt ab etwa 500°C sein Kristallwasser ab und beginnt sich ab etwa 600°C zu Muskovit umzuwandeln.

Dieser Vorgang ist bei 700°C abgeschlossen. Illit und Muskovit unterscheiden sich darin, dass bei Illit ein Teil des Kaliums durch Hydroxylgruppen ersetzt ist. Aus der Anwesenheit von Quarz, Chlorit, Illit und Muskovit kann geschlossen werden, dass der „Lehm“ ein geologisch „frisches“ Verwitterungsprodukt aus Grünschiefer mit Anteilen an Glimmerschiefer ist. Aus diesem Befund können die Brenntemperaturen der Röstbettproben auf einen Bereich von 600°C bis 700°C eingegrenzt werden. In diesem Temperaturbereich ist der Illit zu Muskovit umgebildet, die Chlorite sind zerfallen, und Hämatit hat sich in ausreichender Menge gebildet. Der Quarz erfährt keine Veränderung.

Mikroskopie des Erzes

In einer von Quarz dominierten Matrix mit karbonatischem Nebengestein befindet sich, zum Teil fein ver-

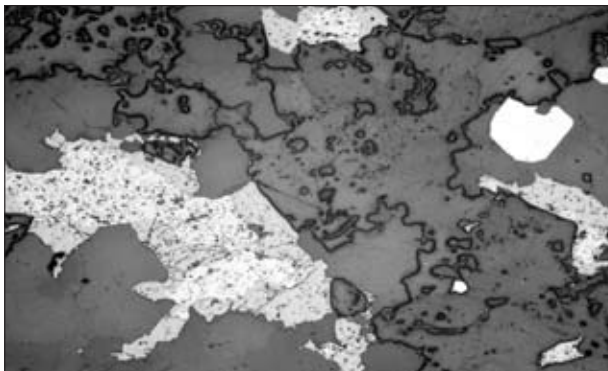


Abb. 5: Chalkopyrit, Fahlerz und Pyrit, Vergrößerung: 2,5 x, Bildbreite: 3 mm.

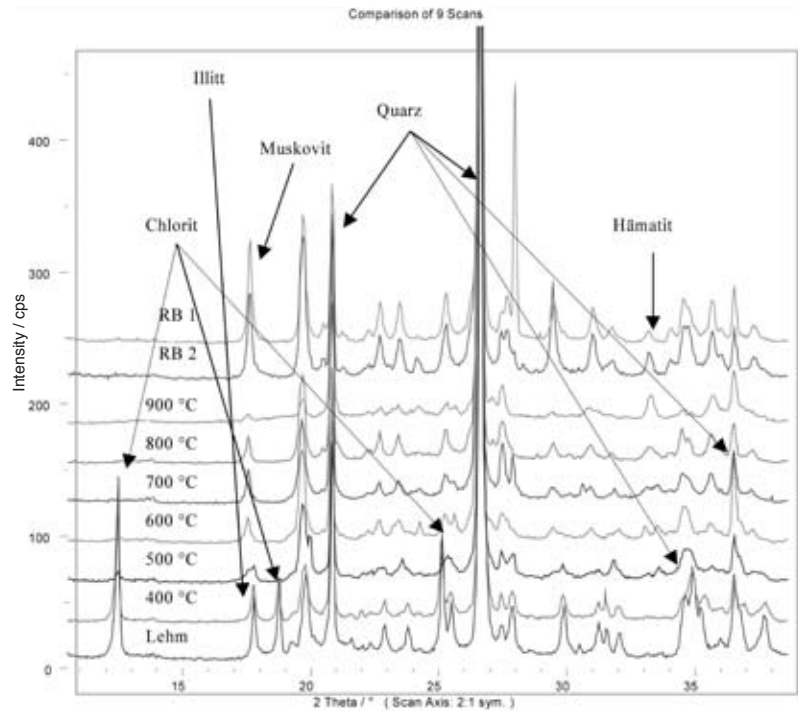


Abb. 4: Röntgendiffraktometerspektren von Tonproben, die bei verschiedenen Temperaturen erhitzt wurden.

teilt, Chalkopyrit (CuFeS_2), Pyrit (FeS_2) und Fahlerz ($(\text{Cu}_2\text{S}, \text{FeS})_2\text{As}_2\text{S}_3$; $(\text{Cu}_2\text{S}, \text{FeS})_2\text{Sb}_2\text{S}_3$) (Abb. 5).

Untersuchung der Bleisotopenverhältnisse mittels ICP – MS

Eine Untersuchung mit der ICP – MS wurde durchgeführt, um zu klären, ob das untersuchte Erz der Rohstoff für das Schwarzkupfer war.

Die graphische Darstellung der Bleisotopenverhältnisse (Abb. 6) zeigt sehr deutlich, wie stark die Werte streuen. Es bestehen deutliche Unterschiede zwischen den Schwarzkupferproben der einzelnen Fundplätze und dem Erz. Das zur Verfügung stehende Erz kann nicht als Rohstoff für das Schwarzkupfer von der „Versunkenen Kirche“, der „Flitzen II“ und trotz der geografischen Nähe auch nicht für das vom „Kaiserköpperl“ angesehen werden. Die Beurteilung der Werte in dieser Richtung wird allerdings durch die geringe Probenzahl eingeschränkt. Es müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden, um die erhaltenen Werte zu verifizieren.

Spurenelementvergleich

Um die Aussage der Ergebnisse der Analyse der Bleisotope zu prüfen, wurden die Spurenelemente mittels RFA analysiert. Der Vergleich der Silber- und Nickelwerte (Abb. 7) zeigt, dass die Werte weit streuen. Das Silber-Nickel-Verhältnis des Erzes ist keiner der Schwarzkupferproben ähnlich. Die Arsen-Antimon-Verhältnisse zeigen das gleiche Bild. Aus der graphischen Darstellung kann die aus der Bleisotopenbestimmung gewonnene Information bestätigt werden, nach der die Schwarzkupferproben der Fundplätze „Versunkene

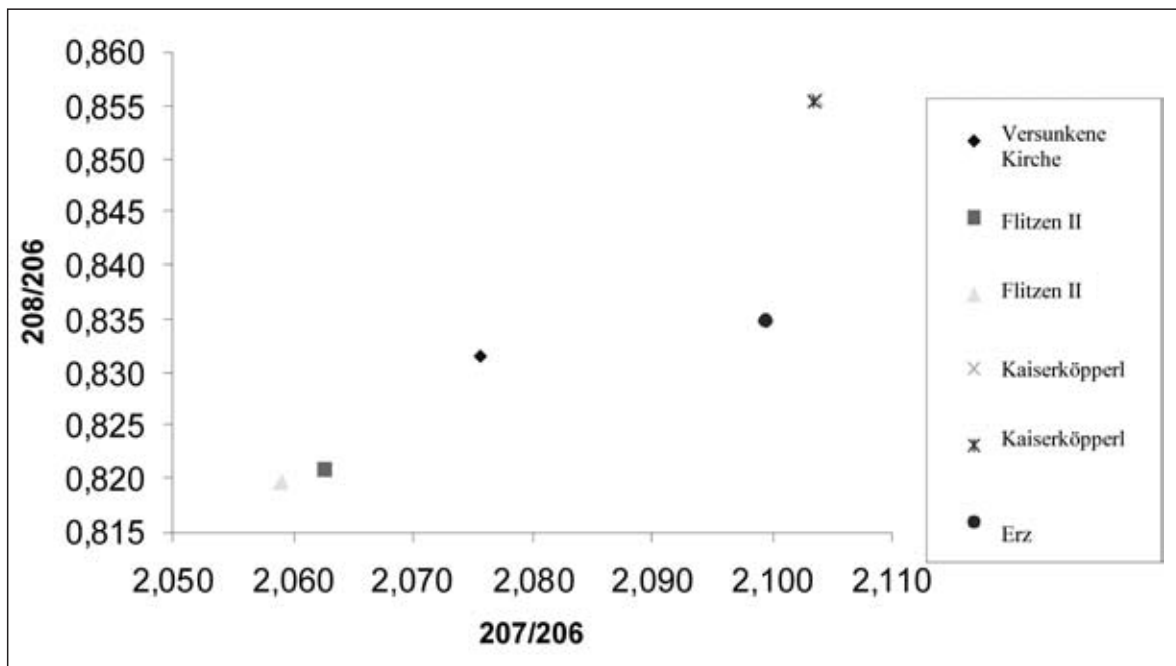


Abb. 6: Bleisotopenverhältnisse.

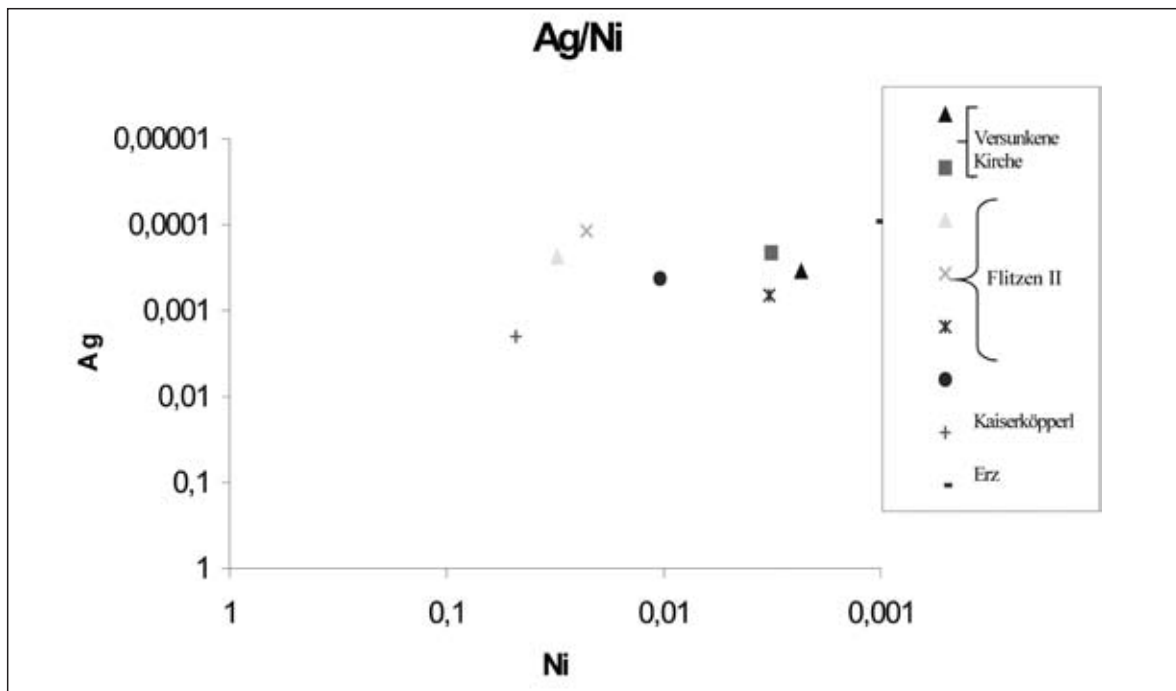


Abb. 7: Gehalt an den Spurenelementen Ag und Ni. Angaben in Masse-%.

Kirche“, „Flitzen II“ und „Kaiserköpperl“ aus Erzen unterschiedlicher Quellen gewonnen wurden und dass das untersuchte Erz nicht als Rohstoff gedient hatte.

Zusammenfassung

Die am Fundplatz „Flitzen II“ ergraben und als Röstbetten interpretierten Anlagen wurden zum Rösten von

sulfidischen Kupfererzen und Fahlerzen benutzt, wie die chemische Kontamination mit Kupfer, Arsen und Antimon zeigt. Der Mineralbestand der Röstbettproben deutet auf eine Röstung bei Temperaturen von 600 bis 700 °C. Das analysierte Erz besteht aus Chalkopyrit und Fahlerzen; diese Erze waren nicht das Ausgangsprodukt für das analysierte Schwarzkupfer.