



Verhüttungsexperimente mit Chalkopyrit-Erz nach Vorbildern aus dem bronzezeitlichen Ostalpenraum und Nepal

Thomas Rose, Erica Hanning, Sabine Klein

Summary – Smelting experiments with chalcopyrite ore based on records of the Bronze Age Eastern Alps and Nepal. During the summer of 2018, the German Mining Museum Bochum (DBM) and the Roman-Germanic Central Museum (RGZM) conducted copper ore smelting experiments at the Laboratory for Experimental Archaeology (LEA), RGZM in Mayen, Germany. The smelting experiments not only reconstructed a 4.000 year old smelting process, but also produced material that could then be used for scientific analysis. During the course of the experiments, copper metal was successfully produced. For each experiment, a detailed description of the set up and how they were carried out is given.

The goal of the project, which is funded by the German Research Foundation (DFG), is to improve the chemical-physical isotope measurement method used to determine the origin of raw materials for metal objects. For this purpose, it is necessary to determine whether and how copper isotope ratios change during the course of the high-temperature process. Following the experiments, the copper metal obtained will be used to investigate whether the copper isotope composition is altered by the physical and chemical processes during copper production.

Keywords: copper, roasting, smelting experiments, chalcopyrite

Schlagworte: Kupfer, Rösten, Verhüttungsexperimente, Chalkopyrit

Einleitung

Archäometrische Isotopenuntersuchungen an archäologischen Objekten sind mittlerweile als eine Routineanwendung in der Archäologie zu betrachten. Die in diesem Zusammenhang bekannteste ist die Bleiisotopenmethode, die mithilfe der Geochronologie, also der Bestimmung des geologischen Alters von Gesteinen und Erzmineralen, erlaubt, einen direkten Zusammenhang zwischen Metallobjekten und deren Erzvorkommen herzustellen.

Dies dient in der Archäologie dazu, fundierte Argumente für archäologische Strukturen wie politische oder wirtschaftliche (Handels)beziehungen, technische Innovationen und deren regionale oder überregionale Verbreitung, die Zirkulation von Material sowie die Unterscheidung von regional kleinräumiger Abtrennung gegen interkulturelle Öffnung von Gesellschaften zu definieren. Das Gelingen der Isotopenmethode hängt von einigen wichtigen Voraussetzungen ab:

(1) Die Isotopie des Erzes darf sich unter



den extremen Temperaturbedingungen während der Verhüttung zum Metall nicht verändern, d. h. die Häufigkeiten der einzelnen Isotope des Elements dürfen sich während des Prozesses nicht gegenläufig verschieben (fraktionieren), (2) die Isotopensignatur, d. h. das Verhältnis der Isotope untereinander und innerhalb des Erzvorkommens muss sich homogen verhalten, und (3) Isotopenfraktionierung darf nicht auftreten, während die zu untersuchenden Proben chemisch bzw. chromatographisch für die Isotopenanalyse vorbereitet werden.

Die Isotopenanalytik entwickelte sich dank der hochpräzisen Methodik in den Geowissenschaften sehr schnell zu einer verlässlichen Methode in der Archäometrie. Dennoch geht das Bestreben dahin, neue Isotopensysteme für die Archäologie zu entwickeln, entweder alternativ oder supplementär zur Bleiisotopenaussage. Allerdings gibt es nur wenige alternative geochronologische Systeme, und diese sind aus chemischen Gründen kaum für archäologische Zwecke nutzbar. Demgegenüber existieren mehrere denkbare Isotopensysteme, die als Redox-Indikatoren dienen können. Diese lassen Aussagen zu, die weniger eine geologisch-regionale Zuordnung der Rohstoffe erlauben, sondern vielmehr Evidenzen für die Abbau-systeme liefern, wie z. B. ob eher oberflächennahe, oxidierte Erze abgebaut wurden oder vielmehr intensiverer Bergbau betrieben werden musste, um die in größeren Teufen vorkommenden sulfidischen Erzvorkommen zu nutzen. Diese Informationen sind für archäologische Aussagen zum Stand des technischen und bergbau-spezifischen Know-Hows oder der Bergbaugeschichte einer spezifischen Region in einer spezifischen Zeitstellung relevant. Das Kupferisotopensystem ist bereits seit einiger Zeit auf seine archäometrische Anwendung hin untersucht worden und sein spezielles isotopisches Verhalten scheint erwartungsgemäß Oxidations-

und Reduktionsbedingungen von Erzen während ihrer Mineralisationsgeschichte widerzuspiegeln. Kupfer hat eine leichtere Masse als Blei und es ist bekannt, dass die beiden natürlich auftretenden Kupferisotope oberflächennah fraktionieren, wenn Kupfer aus den Gesteinsschichten durch Oberflächenwässer herausgelöst und an anderer Stelle wieder abgeschieden wird. Was bislang noch nicht erprobt wurde, ist, wie sich die Kupferisotopie im Verhüttungsprozess verhält.

Erste Versuche zur Fraktionierung von Kupferisotopen wurden in kleineren Studien unternommen, indem Kupfererz in Tiegeln geschmolzen wurde (ROSE ET AL. 2017). Die Versuche wurden unter kontrollierten Bedingungen und mit reinem Ausgangsmaterial durchgeführt. An dieser Stelle hielten wir es für notwendig, die Fraktionierung von Kupferisotopen unter authentischen archäologischen Bedingungen während der Verhüttung im Schmelzofen zu testen. Genau da setzt das von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderte Projekt KL 1259/10-1 „Evaluation der Kupferisotopenfraktionierung während der Verhüttung: ein experimenteller Ansatz“ des Deutschen Bergbau-Museum Bochum (DBM) an. Die Kupfermetallurgie ist fast weltweit archäometallurgisch und über alle archäologischen Zeiträume hinweg untersucht worden, sodass Beispiele von vielen Standorten hätten verwendet werden können. Für das Projekt wurde das in der alpinen Bronzezeit bedeutende Gebiet Mitterberg in Österreich mit seinen zahlreichen Kupferschmelzstätten, montanarchäologischen Nachweisen und Erzresten ausgewählt und als Vorbild verwendet. Als Erzcharge wurden Kupfererzstücke aus dieser Region genutzt.

Die Verhüttungsexperimente wurden zusammen mit dem Labor für Experimentelle Archäologie (LEA) des RGZM Mainz in Mayen auf dem Gelände des LEA durchgeführt. Die eigenen Ofenkonstruktionen

und das Kupferschmelzverfahren, die Prozessparameter und die Vielfalt der hergestellten Verhüttungsmaterialien wie Originalerz, geröstetes Erz, Matte, Schlacken, Holzkohle und Kupfermetall werden hier detailliert vorgestellt. Neben dem experimentellen Ansatz und der gewonnenen Erfahrung in Zusammenhang mit Verhüttungsprozessen fungieren alle Schmelzprodukte als Materialbasis für die folgende analytische Arbeit im Projekt: Die Identifizierung der Fraktionierung von Kupferisotopen beim Schmelzen von Kupfererzen.

Chemischer Hintergrund

Die Methode der Kupfergewinnung ist abhängig von der chemischen Zusammensetzung des Erzes: Kupferoxide und -karbonate (z. B. grüner Malachit ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) oder blauer Azurit ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$)) reagieren anders als Kupfersulfide (z. B. Chalkopyrit (CuFeS_2)) oder Fahlerze (Mischungsreihe zwischen Tennantit ($\text{Cu}_6[\text{Cu}_4(\text{Fe,Zn})_2]\text{As}_4\text{S}_{13}$) und Tetrahedrit ($\text{Cu}_6[\text{Cu}_4(\text{Fe,Zn})_2]\text{Sb}_4\text{S}_{13}$)). Im Gegensatz zu den Karbonaten, die relativ leicht bei der Erhitzung in einer reduzierenden Atmosphäre, wie sie beispielsweise in einer mit Holzkohle bedeckten Grube herrscht, in Metall umgewandelt werden können, müssen Kupfersulfide zusätzliche Verfahren durchlaufen. Im Falle des in den Experimenten verwendeten Chalkopyrits muss der gebundene Schwefel und das Eisen entfernt werden, meistens durch eine Kombination von Rösten und Verhütten des Erzes (*Abb. 1*). Das zerkleinerte Erz wird im offenen Feuer bei relativ niedrigen Temperaturen (ca. 600 bis 900°C) geröstet, ohne dabei aufgeschmolzen zu werden. Dabei werden Schwefelverbindungen von Kupfer und Eisen in Oxide umgewandelt und Schwefeldioxid entweicht als Gas. Dieser Prozess ist sowohl optisch als auch am Geruch gut erkennbar, weil die Oberfläche

des Erzes sich von goldfarben zu rot verfärbt und der Rauch einen markanten ätzenden, „schwefeligen“ Geruch hat. Wenn der Schwefel vollständig entfernt und alle Bestandteile des Erzes völlig oxidiert sind, also die „Totröstung“ erreicht ist, können die nun erzeugten Oxide später in einer reduzierenden Atmosphäre (z. B. in einem Holzkohlefeuer mit niedriger Luftzufuhr) zu Metall umgewandelt werden. Allerdings ist eine Totröstung des Erzes fast unmöglich im Falle von stückigem Röstgut (Erzbrocken mit einem Durchmesser im Millimeter- bis Zentimeterbereich). Außerdem birgt ein Totrösten des Erzes die Gefahr, dass zu viel von den Eisenoxiden im totgerösteten Erz ausversehen zu Metall reduziert wird und so eine unbrauchbare Mischung aus Eisen und Kupfer entsteht.

Üblicherweise wurde das Erz nur teilgeröstet, wobei die Erzbrocken lediglich an einem großen Teil der Oberfläche mit dem Sauerstoff aus der Umgebungsluft reagieren. So werden nur die äußeren Schichten der Erzstücke oxidiert und im Inneren verbleibt ein schwefelreicher Kern. Dank der höheren Affinität des Kupfers zum Schwefel als der des Eisens wird beim Teilrösten von Chalkopyrit vorwiegend das Eisen oxidiert. Das Ergebnis ist eine Mischung aus Kupfer- und Eisensulfiden im Inneren bzw. Eisenoxiden am äußeren Rand des Erzstückes (*Abb. 2d*). Wird das geröstete Erz nun über ca. 900°C erhitzt, fängt es an zu schmelzen und bildet ein Zwischenprodukt aus Kupfer- und Eisensulfiden, dem Kupferstein. Die Eisenoxide werden unter Zugabe von quarzreichem Gangmaterial teilweise in Schlacke überführt. Im Kupferstein wird dadurch Kupfer angereichert. Beim mehrmaligen Rösten und Schmelzen des Kupfersteins wird immer mehr Schwefel vertrieben und immer mehr Eisen verschlackt.

Metallisches Kupfer kann dann durch verschiedene Reaktionen entstehen: entwe-

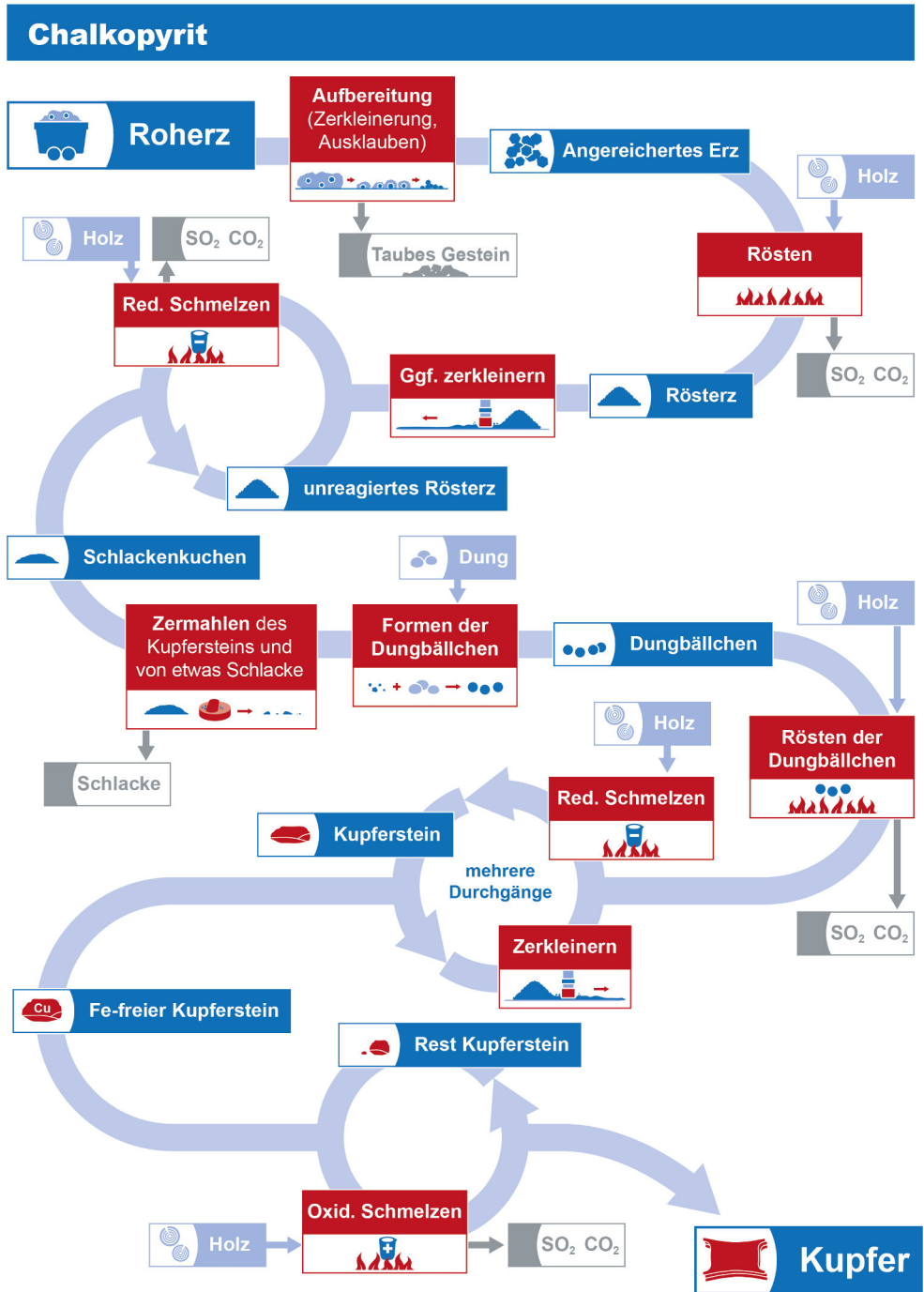


Abb. 1: Schematische Abfolge der Chalkopyrit-Verhüttung in den Experimenten. – Schematic representation of the chalcopyrite smelting carried out in the experiments.

der ein Totrösten des Kupfersteins (siehe oben), durch das sogenannte Reaktions-schmelzen oder durch die Ausnutzung einer Mischungslücke. Beim Reaktions-schmelzen reagieren Kupferoxide, die während des Röstprozesses entstanden, mit den Restsulfiden und formen metallisches Kupfer und Schwefeldioxid. Wird immer mehr Eisen und Schwefel aus dem Kupferstein entfernt, tritt eine Mischungslücke im Cu-Fe-S-System auf. Der geschmolzene Kupferstein zerfällt in metallisches Kupfer und eine Restmenge an Kupferstein, dem Dünnstein (vgl. MOESTA, SCHNAU 1983; CZEDIK-EISENBERG 1958).

Archäologische Befunde

Die in den Experimenten verwendeten Verhüttungsanlagen sind nach archäologischen Befunden aus dem ostalpinen Bereich rekonstruiert. Besonders im alpinen Bereich, dessen klimatische Bedingungen und Vergletscherung eine großflächige Oxidationszone verhindert hat, war die Verhüttung von Kupfersulfiden die Triebkraft der bronzezeitlichen Metallurgie.

Mindestens seit der Mittelbronzezeit waren diese Kupferverhüttungsplätze in vielen, wenn nicht in allen ostalpinen Kupferproduktionszentren in einer bestimmten ähnlichen Anordnung aufgebaut. Dies deutet auf eine Standardisierung des Verhüttungsablaufs hin. Ein „typischer“ ostalpiner Verhüttungsplatz bestand normalerweise aus drei Grundbestandteilen: Röstbetten, Öfen und Schlackenhalde (siehe u. a. HANNING ET AL. 2015). Zusätzlich wurden Gruben unterschiedlicher Größe und Form gefunden, deren Funktion unklar bleibt. Manche dieser Gruben weisen Zeichen von großer Hitzeeinwirkung auf (z. B. ZSCHOCKE, PREUSCHEN 1932; HERDITS, LÖCKER 2004) und könnten im metallurgischen Prozess verwendet worden sein.

Die Anwesenheit von sowohl Röstbetten

als auch von Öfen deutet auf einen mindestens zweiteiligen Arbeitsablauf hin, bei dem ein oxidierender Röstvorgang bei niedrigen Temperaturen im offenen Feuer mit einem Schmelzvorgang bei höheren Temperaturen in niedrigen Schachttöfen kombiniert wurde. Die Röstbetten haben einen rechteckigen Grundriss, sind oft sorgfältig mit Lehm ausgekleidet und mit Steinen eingefasst. In ihrer Form und Funktion haben sie sich bis in moderne Zeiten kaum verändert (z. B. AGRICOLA 1556).

Die Auswertung der Öfen ist etwas schwieriger, da bis jetzt kein Ofen komplett erhalten blieb. Oft ist der oberste Teil der Öfen der Erosion zum Opfer gefallen. Und meist sind von der ehemaligen Frontmauer keine Spuren bzw. nur eine niedrige Schwelle vorhanden. Vermutlich musste die Mauer eingerissen werden, um die Schmelzprodukte aus dem Ofen zu holen. Fragmente von trichterartigen tönernen Blasdüsen geben Hinweise auf eine künstliche Windzufuhr. Da die Öfen in den Hang gegraben wurden, befanden sich die Öffnungen für die Gebläse wahrscheinlich vorne in der Ofenbrust.

Holzanalysen der Verhüttungsanlagen zeigen, dass nahegelegener Wald, hauptsächlich Nadelmischwald, den Brennstoff geliefert hat (NELLE, KLEMM 2010; HEISS, OEGGL 2008; SCHIBLER ET AL. 2011). Sowohl experimentelle Ergebnisse (HANNING 2012; FASNACHT 2010) als auch historische Dokumente zeigen aber, dass statt Holzkohle auch getrocknetes Holz verwendet werden kann, ohne vorher gemehlt zu werden.

Metallisches Kupfer ist auf den Verhüttungsplätzen auffallend selten. Die Unterseite der plankonvexen Kupferkuchen korrespondiert aber nicht mit der Form der Ofenböden. Deshalb ist es unwahrscheinlich, dass die Gusskuchen direkt in den Verhüttungsöfen hergestellt wurden (HERDITS, LÖCKER 2004). Wahrscheinlicher wurde das Zwischenprodukt – Kupferstein

– in den Öfen hergestellt. Die Weiterverarbeitung des Kupfersteins erfolgte vermutlich in einem kleinen Raffinationsherd oder in einem Grubenherd. Archäologische Nachweise solcher Grubenherde können leicht bei Ausgrabungen übersehen oder falsch interpretiert werden, da sie lediglich eine dem Feuer ausgesetzte Eintiefung im Boden waren, ähnlich einer Kochgrube (für eine weitere Diskussion der archäologischen Befunde und Rekonstruktion der metallurgischen Abläufe siehe HANNING ET AL. 2015; HERDITS, LÖCKER 2004; CZEDIK-EISENBERG 1958; ZSCHOCKE, PREUSCHEN 1932). Ein solcher Raffinationsprozess im einfachen Grubenherd könnte ähnlich wie bei der traditionellen Kupferverhüttung in Nepal abgelaufen sein: Nachdem das Erz in einem kleinen Grubenherd zu Kupferstein verhüttet wurde, wurde der Kupferstein anschließend gemahlen, mit Kuhdung gemischt und über Nacht geröstet. Der geröstete Kupferstein wurde in den gleichen Herd zurückgeführt und zu Kupfer umgewandelt (siehe u. a. ANFINSET 2011; GOLDENBERG ET AL. 2011).

Experimente

Rösten des Erzes

Für das Röstbett wurde eine flache Grube angelegt, welche mit hochkant gestellten Steinen umrandet und ca. 10 cm dick mit Lehm ausgekleidet wurde (*Abb. 2a*). An der Basis des Röststapels wurde mittig ein Thermoelement platziert. Während des Röstens sollte das Erz (*Abb. 2c*) so weit erhitzt werden, dass sich die Röstreaktion nach dem Verbrennen des Holzes durch die freigesetzte Reaktionswärme selbst aufrecht erhält. Um eine gleichmäßige Röstung der 165 kg Erz zu erreichen, musste der Röststapel aber nicht nur möglichst lange hohe Temperaturen erzeugen, sondern gleichzeitig auch eine Luftzufuhr bis in die inneren Bereiche gewährleisten. Daher wurden auf einer Flä-

che von ca. 2x1 m² mehrere Lagen von großen Buchenholzscheiten, Stroh und Erz aufgeschichtet (vgl. *Abb. 2a*). Die oberste Lage Stroh wurde angefeuchtet, um ein zu schnelles Durchglühen des Stapels zu vermeiden und um durch die Flammen aufgewirbelte Erzstäube zu binden.

Ausgehend von einer angezündeten Ecke stand nach 1,5 Stunden der gesamte Röststapel in Flammen. Die beim Zusammensacken des Stapels herausgerollten Erzstücke wurden zurück in Bereiche mit Glut gelegt. Um die Reaktion über längere Zeit aufrecht zu halten, wurde mehrfach neues Holz auf den gesamten Stapel aufgelegt (vgl. *Abb. 2b*). Insgesamt wurden 400 kg Holz eingesetzt. Die gemessenen Temperaturen erreichten bis zu 630°C. Während der gesamten Reaktion – insbesondere bei fehlenden offenen Flammen – war ein sehr intensiver Geruch nach Schwefel sowie gelblicher Rauch wahrnehmbar.

Der Abbau des Stapels erfolgte ~43 Stunden nach dem Anzünden und ~24 Stunden nach dem letzten Auflegen von Holz. Noch immer konnten vereinzelt Schwefeldämpfe beobachtet werden und auch der beißende Schwefelgeruch in den zentralen Bereichen des Stapels sowie die dort zum Teil noch vorhandene Glut zeigten deutlich, dass die Röstreaktion weiterhin ablief.

Das nunmehr teilgeröstete Erz war noch so heiß, dass es in Wasser abgeschreckt werden musste. Während des Röstens verlor das Erz ~15% an Gewicht.

Wie die gerösteten Erzbrocken zeigen, war das Rösten überaus erfolgreich: Die Außenseite der Brocken war intensiv rot gefärbt und nach dem Zerschlagen zeigten chalkopyritreiche Brocken eine deutlich erkennbare Abfolge von z. T. über 1 mm dickem, oxidiertem, intensiv rotem Erz außen über violett-blaues schwefelarmes Kupfererz bis hin zum unreaktierten Chalkopyrit im Zentrum (*Abb. 2d*).

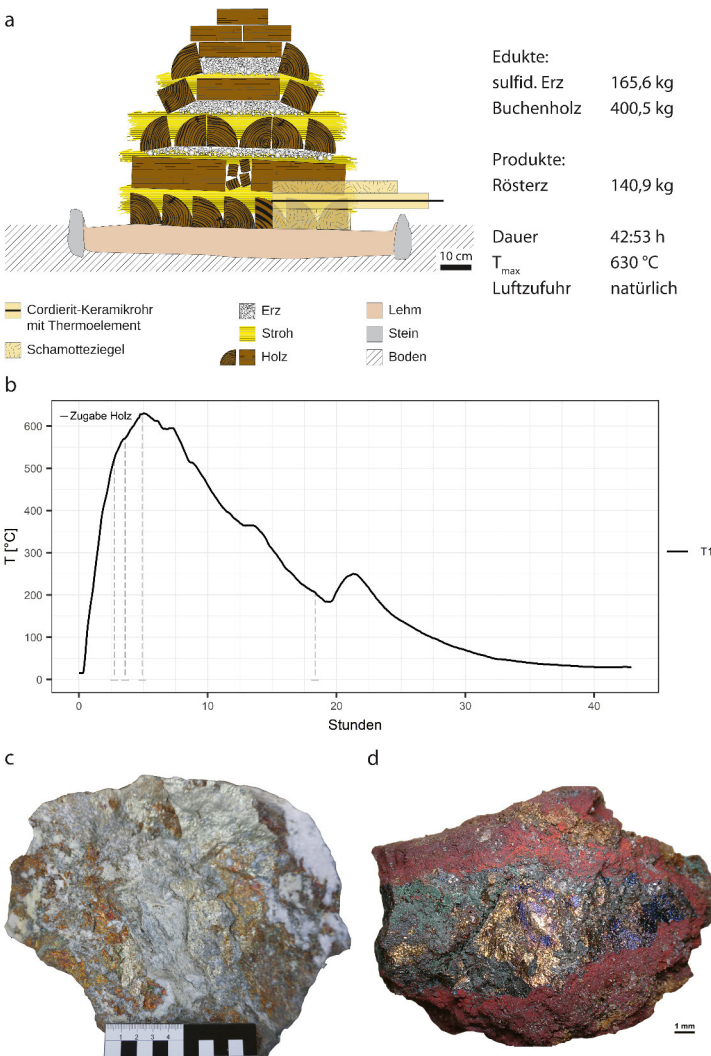


Abb. 2: Rösten des zerkleinerten Erzes, a) Skizze des Röststapels; b) Temperaturkurve; c) Brocken des Chalkopyrit-Erzes; d) aufgeschlagenes Stück Rösterz. – Roasting of the crushed ore, a) sketch of the roasting pile; b) Temperature curve; c) piece of the chalcopyrite ore; d) opened piece of the roasted ore.

Schmelzen des Rösterzes

Die Konstruktion des Ofens erfolgte in einem Hang neben dem LEA. Die Maße und der Aufbau des Ofens entsprechen den Befunden bronzezeitlicher Verhüttungsöfen aus den Ostalpen. Um einen sicheren Stand während der Experimente zu gewährleisten, wurde sowohl vor als auch hinter dem Ofen eine ebene Arbeitsplattform angelegt und mit Kies bedeckt (vgl. Abb. 3a). Die Ofenwände wurden aus Schamotteziegel gemauert, da deren homogene chemische Zusammensetzung

eine minimale und gut erfassbare Kontamination mit Kupfer aus der Ofenwand bedeutet – im Gegensatz zu Natursteinen, in denen möglicherweise unerkannte Einschlüsse an kupferhaltigen Mineralen enthalten sein können. Für die Platzierung der Thermolemente wurden in einer seitlichen Ofenwand drei Cordierit-Keramikrohre in verschiedenen Höhen eingebaut. Die Ofenwände wurden anschließend mit einer ~1 cm dicken Schicht Lehm verkleidet. Vor jeder Ofenreise wurde zusätzlich eine weitere, wenige Millimeter dicke Schicht Lehm aufgetragen.

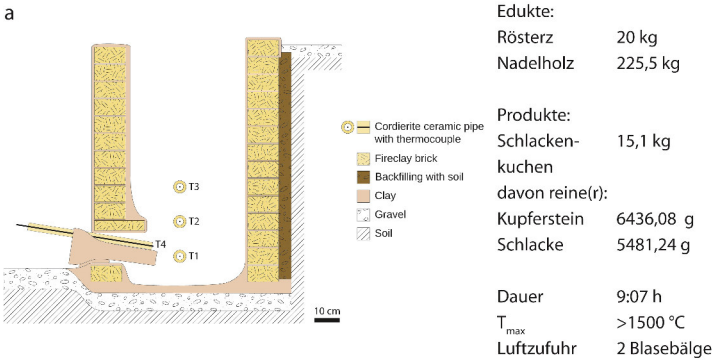
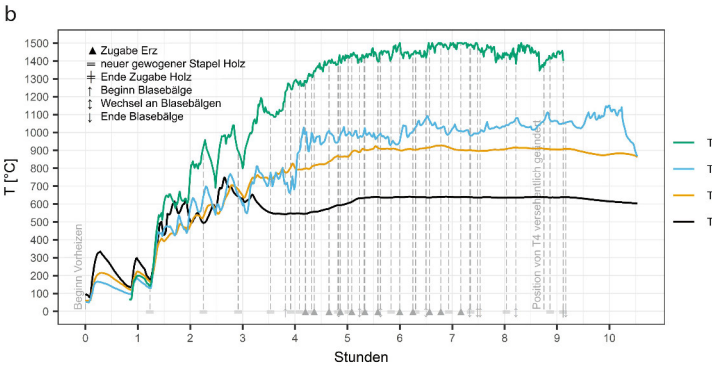


Abb. 3: Verhütten des Rösterzes, a) Skizze des Schmelzofens; b) Temperaturkurve; c) Frontansicht des Ofens mit Blasebälgen und Düsen; d) Schlacken Kuchen. – Smelting of the roasted ore, a) sketch of furnace; b) temperature curve; c) front view of the furnace with bellows and tuyeres; d) slag cake.



Der Innenraum des fertigen Ofens hatte eine Grundfläche von etwa 40x45 cm² bei einer Höhe von ~100 cm (Abb. 3a). In dem ~25 cm breiten Ofenloch wurden zwei Düsen sowie ein Thermoelement platziert und mit Lehm fixiert (Abb. 3c). Die Düsenöffnungen befanden sich ~4 cm hinter der Ofenfront.

Der Ofen wurde mit dünnen Nadelholzscheiten befeuert, welche bevorzugt parallel zum Luftstrom im Ofen platziert wurden. Nach einer mehrstündigen Aufheizphase ohne Blasebälge bis ca. 900 °C an

den Düsen wurde der Ofen mit Blasebälgen auf über 1.200 °C hochgeheizt, um ein ausreichend hohes Glutbett zu erzeugen, auf dem das Erz langsam nach unten rutschen und reagieren kann. Erst dann wurde mit der Zugabe von erbsen- bis haselnussgroß zerkleinertem Rösterz begonnen (Abb. 3b). Hierfür wurde der Ofen komplett mit Holz gefüllt und ca. 1,6 kg Rösterz auf das frische Holz gelegt. Dies wurde alle 10 bis 15 min wiederholt, nachdem die Ofenfracht mit einer feuchten Holzstange verdichtet wurde.

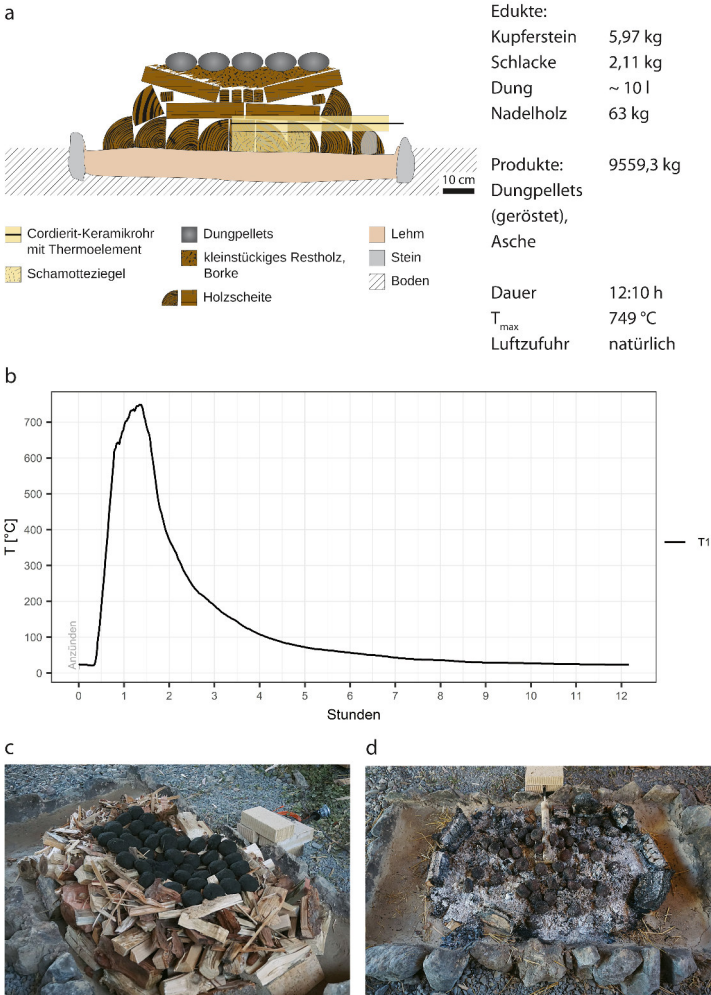


Abb. 4: Rösten der Dungpellets, a) Skizze des Röststapels; b) Temperaturkurve; c) Röststapel vor dem Anzünden; d) abgebrannter Röststapel. – Roasting of the manure pellets, a) sketch of the roasting pile; b) Temperature curve; c) roasting pile before fire is set; d) burned down roasting pile.

Nach ca. 3 Stunden waren die angestrebten 20 kg Rösterz in den Ofen gegeben. Gelber Rauch sowie Geruch nach Schwefel bei jeder neuen Zugabe zeigten die beginnende Reaktion des Erzes an. Schnell wurden an den Düsenöffnungen über 1.500°C erreicht. Nachdem sämtliches Erz im Ofen platziert war, wurden die Blasebälge noch weitere 2 Stunden bedient und Holz nachgelegt, um dem Erz genug Zeit zum Reagieren zu geben. Danach wurde der Ofen mit Holz gefüllt und die Düsen sowie das Thermoelement aus dem Ofenloch gezogen. Über Nacht brannte das Holz im Ofen herunter und hielt die reduzierenden Bedingungen wei-

ter aufrecht. Am nächsten Tag wurde die Ofenfront abgebrochen und die Holzkohle entfernt. Nach einem weiteren Tag war der Schlackenklötz für die weitere Bearbeitung ausreichend abgekühlt.

Der Schlacken Kuchen lag mittig im Ofen, war nur wenig mit den Ofenwänden verschmolzen und lies sich gut vom Ofenboden abheben. Die zum Teil über 15 kg schweren Schlacken Kuchen aller Experimente zeigten eine gute Trennung von Kupferstein und Schlacke, wobei im Kupferstein sehr viele Holzkohlestücke enthalten waren (Abb. 3d). Etwa 1 kg Erz blieb unaufgeschmolzen, 200 bis 250 kg Holz wurden verbraucht.

Rösten des Kupfersteins in Dungpellets
Die archäologischen Beweise zur Weiterverarbeitung des Kupfersteins sind bislang sehr dürftig, weswegen eine Vorgehensweise benutzt wurde, die sich an der traditionellen Kupferverhüttung in Nepal orientiert (siehe oben). Der Kupferstein wurde von der Schlacke so gut wie möglich getrennt und bis zu einer Korngröße von unter 1 mm gemahlen. Das Pulver wurde dann mit Kuhdung gemischt und zu ca. 10 cm langen brotlaibartigen Pellets geformt. Die Pellets wurden zunächst wieder geröstet und anschließend in einem Grubenherd reduzierend aufgeschmolzen.

Der Röststapel für die Dungpellets wurde auf dem Röstbett errichtet. Ziel der Konstruktion war neben dem Durchglühen der Pellets ein möglichst gleichmäßiges und nach innen gerichtetes Zusammensacken des Stapels, damit dabei möglichst wenige Pellets zerbrechen. Daher wurde aus Nadelholzscheiten eine trogartige Konstruktion aufgebaut, auf der die Pellets platziert wurden (*Abb. 4a+c*). An der Basis des Stapels wurde mittig ein Thermo-element platziert.

Der an mehreren Stellen gleichzeitig entzündete Röststapel brannte ohne weitere Interaktion vollständig ab. Dabei war zeitweise deutlicher Schwefelgeruch wahrnehmbar, jedoch bei Weitem nicht so stark wie beim Rösten des Erzes.

Es wurden Temperaturen von bis zu 981°C erreicht (*Abb. 4b*). Die Dungpellets waren nach dem Rösten porös und zerfielen bei mechanischer Belastung sehr leicht. Nach dem Rösten waren noch etwa die Hälfte bis zwei Drittel aller Pellets in ihrer ursprünglichen Form vorhanden (*Abb. 4d*).

Schmelzen des Kupfersteins

Experiment

Eine mit Lehm ausgekleidete Grube mit ~30 cm Durchmesser wurde bis auf

18 cm unterhalb der Düsenöffnungen mit gestampftem Holzkohlenstaub gefüllt. Auf dem Holzkohlenstaub wurde eine 4 cm dicke Schicht aus kleinstückiger Holzkohle aufgebracht. Die Düsen waren einander gegenüber platziert und ragten mit einer Neigung von ~40° etwa 5 cm seitlich in die Grube hinein (*Abb. 5a*).

Nach dem Anfachen des Feuers wurde ein die Düsenöffnungen vollständig umschließendes, bis ~5 cm über den Grubenrand hohes Glutbett aufgebaut. Die gerösteten Dungpellets wurden vorsichtig auf die zentrale Glut gelegt und bei deutlich über 1.000°C allmählich aufgeschmolzen (*Abb. 5b*). Dabei wurde auf eine Platzierung des Materials zwischen den Düsenöffnungen geachtet. Anschließend wurden auf gleiche Weise alle 10 bis 15 min weitere 400 bis 900 g Material aufgelegt (*Abb. 5b*), bis nach ~3,5 Stunden in einer kleinen ins Glutbett gescharrten Grube das letzte, weitgehend pulverige Material platziert wurde und damit insgesamt ~12,3 kg. Das Bedecken mit glühender Holzkohle verhinderte das Wegblasen des Materials. Es wurden sämtliche Reste des Röststapels (inkl. Asche und Holzkohle) genutzt, um auch das Material der zerfallenen Dungpellets vollständig zu nutzen.

Nachdem etwa die Hälfte des Materials zugegeben wurde, wurde die Holzkohle beiseitegeschoben und die Schmelze umgerührt. Sie war bereits dünnflüssig, jedoch in ihrer Menge so wenig, dass ein Abschrecken der oben schwimmenden Schlacke als nicht lohnend erachtet wurde. Etwa 25 min nach der letzten Materialzugabe war alles aufgeschmolzen. Unter der Holzkohle war die Grube jetzt bis knapp unter den Düsenöffnungen mit fast wasserflüssiger Schmelze gefüllt.

Nun wurden die Düsen entfernt und mit einem wassergetränkten Pinsel aus langen Grashalmen vorsichtig Wasser auf die Schmelze gestrichen. Ausreichend Abstand des Pinsels zur Grubenwand

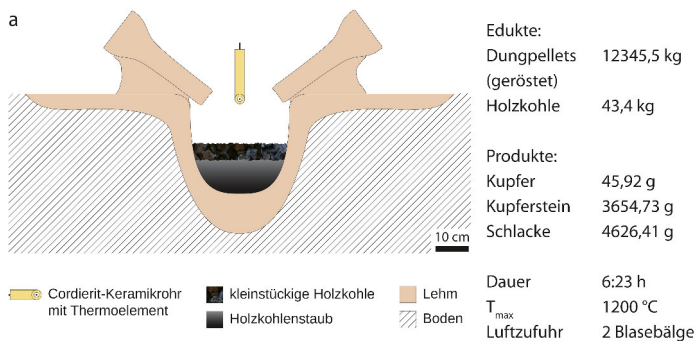
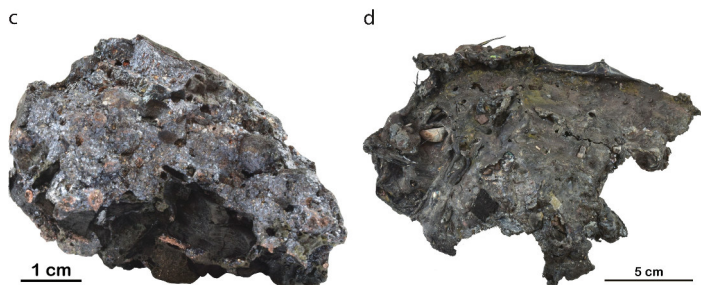
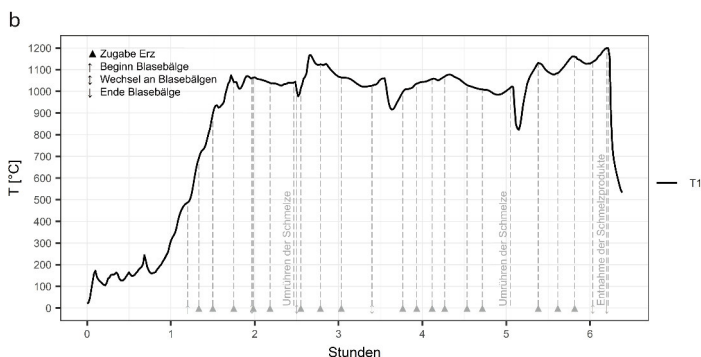


Abb. 5: Verhüttung der gerösteten Dungpellets, a) Skizze des Grubenherdes; b) Temperaturkurve; c) erschmolzener Kupferstein; d) plattige Schlacke. – Smelting of the roasted manure pellets, a) sketch of the fire pit; b) Temperature curve; c) matte smolten from the manure pellets; d) plate-like slag.



verhinderte ein Anhaften abgeschreckter Schmelze an der Grubenwand. Anschließend wurde die abgeschreckte <5 mm dicke Schicht Schmelze mit einem Holzstock und einer Schaufel herausgehoben und zum Abkühlen beiseitegelegt. Insgesamt konnten so acht Schichten Schlacke abgehoben werden, bevor die deutlich hellere Färbung der Kupfersteinschmelze sichtbar wurde. Als letztes wurde die Kupfersteinschmelze abgeschreckt und in einem Stück aus der Grube gehoben (Abb. 5c).

Insgesamt konnten in diesem Experiment über 4,5 kg Schlacke und 3,6 kg Kupferstein erzeugt werden. Die vollständig gla-

sigen Schlacken entsprechen in ihrem Aussehen alpinen Plattenschlacken (Abb. 5d).

Mit der letzten Schicht Schlacke wurde leider auch ein Teil des Kupfersteins entfernt. Innerhalb des Kupfersteins waren an der Unterseite größeren Mengen Schwammkupfer sowie massive Kupferaggregate mit einem Gesamtgewicht von fast 50 g entstanden. Die Grubenwände blieben weitgehend unversehrt.

Rösten und Schmelzen des Kupfersteins in Lehmschalen

Wegen der immer geringeren Menge an Kupferstein wurde die Restmenge in Tie-

geln aufgeschmolzen. Dies geschah auf zwei verschiedene Weisen: entweder in modernen Graphittiegeln, die von unten in einer Holzkohlesse erhitzt wurden, oder in flachen offenen Tiegeln, die von oben in einem Holzfeuer aufgeschmolzen wurden. Die zweite Methode wird im Folgenden beschrieben.

Die Restmenge an Kupferstein wurde gemahlen, geröstet und geschmolzen. Aufgrund der geringeren Materialmenge wurde der Kupferstein in einen flachen Tiegel aus Ton gelegt, der aus der für die Ofenwände verwendeten Tonmischung hergestellt wurde. Der Tiegel war oval, 21x12 cm² groß und ~3 cm tief. Die geringe Tiefe des Tiegels trug dazu bei, dass so viel Kupferstein wie möglich der Luft ausgesetzt und der verbleibende Schwefel so weit wie möglich abgetrieben wurde.

Um zu verhindern, dass Kupferstein am Ton klebt und/oder durchschmilzt, wurde eine Sandschicht und dann eine Schicht Holzkohle auf den Boden des Tiegels aufgebracht, auf die der grob gemahlene Kupferstein gelegt wurde. Der Kupferstein wurde 8 Stunden lang auf einer Höchsttemperatur von 800°C geröstet und kühlte über Nacht ab.

Anschließend wurde der geröstete Kupferstein im gleichen Tiegel in einen flachen Grubenherd mit einem Durchmesser von 35 cm und einer Tiefe von ~13 cm gestellt. Eine einzelne gebogene Düse wurde auf einer Höhe von ~20 cm vom Boden des Herdes und 10 cm von der Seite platziert (Abb. 6).

Die Grube wurde mit Nadelholz vorgeheizt, der gefüllte Tiegel in die Glut gesetzt und mit Holzscheiten abgedeckt. Von großer Bedeutung für den Erfolg des Experiments war eine permanente Schicht an Glut bzw. brennendem Holz zwischen der Düse und dem Tiegel. Andernfalls wäre der Kupferstein in direktem Kontakt mit der kalten Luft aus der Düse gekommen und abgekühlt.

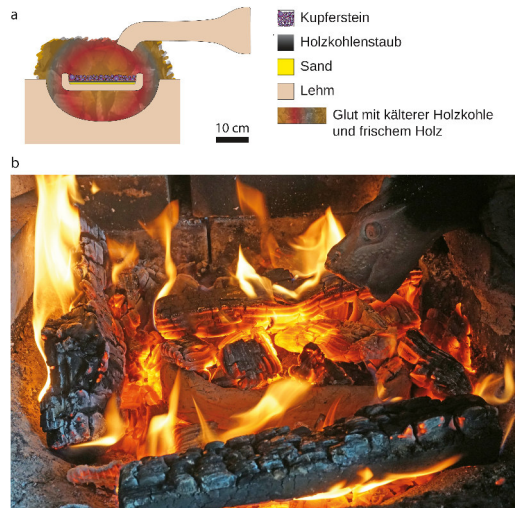


Abb. 6: Schmelzen des angereicherten Kupfersteins in einer Lehmschale, a) Skizze der Experimentanordnung; b) Blick in den Grubenherd. – Smelting of the enriched matte, a) sketch of the experimental set up; b) photograph of the fire pit.

Nach ~2 Stunden wurde der Tiegelinhalt vollständig flüssig. Der Tiegel wurde aus dem Feuer genommen. Oben schwamm eine Schicht Schlacke, darunter eine Restmenge an Kupferstein und unten war ein massives Stück metallischen Kupfers entstanden. In dieser Weise konnten aus ~200 g Kupferstein weitere ~40 g Kupfer erzeugt werden.

Zusammenfassung/Abschlussbetrachtung

Die Verhüttung von Chalkopyrit nach Vorbildern aus dem bronzezeitlichen Ostalpenraum und Nepal war erfolgreich. Neben Kupfer wurden unter anderem dünne, plattige Schlacken erzeugt, die große Ähnlichkeiten zu den Plattenschlacken des Ostalpenraums aufweisen. Die Ausbeute an Kupfer lässt zugegebenermaßen noch zu wünschen übrig. Dies scheint jedoch vor allem eine Frage der Übung. Ebenso könnte die Zugabe von Verhüttungsprodukten (z. B. kupferstein-

reiche Schlacke) in nachfolgenden Experimenten die Ausbeute an Kupfer erhöhen. Noch liegen die Ergebnisse der Analysen nicht vor, sodass unklar ist, bei welchen Schritten besonders viel Kupfer verloren wurde.

Ungeachtet dessen stellen die gewonnenen Materialien in Kombination mit der detaillierten Dokumentation eine Materialbasis dar, auf deren Grundlage nicht nur verlässliche Aussagen zum Verhalten der Kupferisotope getroffen werden können, sondern die über das Projekt hinaus wichtige Erkenntnisse über das Verhalten von verschiedensten chemischen Elementen und Isotopen während der Verhüttung von Chalkopyrit verspricht.

Literatur

- AGRICOLA, G. 1556:** De Re Metallica Libri XII. Zwölf Bücher vom Berg- und Hüttenwesen. 1556.
- ANFINSET, N. 2011:** Social and technological aspects of mining, smelting and casting copper: An ethnoarchaeological study from Nepal. Veröffentlichungen aus dem Deutschen Bergbau-Museum Bochum 181. Bochum 2011.
- CZEDIK-EISENBERG, F. 1958:** Beiträge zur Metallurgie des Kupfers in der Urzeit. *Archaeologia Austriaca*, Beiheft 3, 1958, 1-18.
- FASNACHT, W. 2010:** 20 Jahre Experimente in der Bronzetechnologie: eine Standortbestimmung. Experimentelle Archäologie in Europa 9. Bilanz 2010, 117-126.
- GOLDENBERG, G., ET AL. 2011:** Das Nepal-Experiment – experimentelle Archäometallurgie mit ethnoarchäologischem Ansatz. In: K. Oeggel et al. (Hrsg.), Die Geschichte des Bergbaus in Tirol und seinen angrenzenden Gebieten. Proceedings 5. Milestone-Meeting SFB HiMAT 7.-10.10.2010 in Mühlbach. Innsbruck 2011, 83-90.
- HANNING, E. 2012:** Reconstructing Bronze Age copper smelting in the Alps: an ongoing process. Experimentelle Archäologie in Europa 11. Bilanz 2012, 75-86.
- HANNING, E., HERDITS, H., SILVESTRI, E. 2015:** Alpines Kupferschmelzen – technologische Aspekte. In: T. Stöllner, K. Oeggel (Hrsg.), Bergauf bergab. 10.000 Jahre Bergbau in den Ostalpen. Veröffentlichungen aus dem Deutschen Bergbau-Museum Bochum 207. Bochum, Rahden/Westf. 2015, 225-231.
- HEISS, A. G., OEGGL, K. 2008:** Analysis of the fuel wood used in Late Bronze Age and Early Iron Age copper mining sites of the Schwaz and Brixlegg area (Tyrol, Austria). *Vegetation History and Archaeobotany* 17, 2008, 211-221.
- HERDITS, H., LÖCKER, K. 2004:** Eine bronzezeitliche Kupferhütte im Mitterberger Kupferkies-Revier (Salzburg): Ausgrabung und Rekonstruktion. In: G. Weisgerber, G. Goldenberg (Hrsg.), Alpenkupfer. Rame delle Alpi. Veröffentlichungen aus dem Deutschen Bergbau-Museum 122. Bochum 2004, 177-188.
- MOESTA, H., SCHNAU, G. 1983:** Bronzezeitliche Hüttenprozesse in den Ostalpen: III. Die Abscheidung des metallischen Kupfers. *Naturwissenschaften* 70, 1983, 142-143.
- NELLE, O., KLEMM, S. 2010:** Wood and Charcoal Supplies for Prehistoric and Mediaeval Mining Activities in the Eisenerzer Ramsau, Styria, Austria. In: P. Anreiter (Hrsg.), Mining in European history and its impact on environment and human societies. Proceedings for the 1st Mining in European History-Conference of the SFB-HiMAT, 12.-15. November 2009, Innsbruck. Conference series. Innsbruck 2010, 177-182.
- ROSE, T., ET AL. 2017:** Cu isotope fractionation during prehistoric smelting. A contribution of modern pyrometallurgy. In: GDMB (Hrsg.), Proceedings of the European Metallurgical Conference EMC 2017, 2017, 1153-1167.
- SCHIBLER, J., ET AL. 2011:** Miners and mining in the Late Bronze Age. A multidisciplinary

plinary study from Austria. *Antiquity* 85, 2011, 1259-1278.

ZSCHOCKE, K., PREUSCHEN, E. 1932: Das urzeitliche Bergbauggebiet von Mühlbach-Bischofshofen. Wien 1932.

Abbildungsnachweis

Abb. 1: DBM

Abb. 2a-b, 2d, 3a-b, 4a-d, 5a-b, 6a:

DBM/LEA, Zeichnungen, Diagramme,

Fotos: Thomas Rose

Abb. 3c: DBM/LEA, Foto: Katja Mittelstädt

Abb. 3d, 5c-d: DBM/LEA, Foto: Patricia

Castro

Abb. 2c, 6b: DBM/LEA, Foto: Erica

Hanning

Autoren

Thomas Rose, Sabine Klein

Deutsches Bergbau-Museum Bochum

Forschungsabteilung Archäometallurgie

Am Bergbaumuseum 31

44791 Bochum

Deutschland

Erica Hanning

RGZM Mainz

Kompetenzbereich Experimentelle Archäologie

An den Mühlsteinen 7

56727 Mayen

Deutschland