Archäologische Eisenverhüttung im Experiment : Messungen von Reaktionsparametern und Reaktionsprodukten

Autor(en): **Senn, Marianne / Lienemann, Peter / Bührer, Thomas**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Zeitschrift für schweizerische Archäologie und Kunstgeschichte = Revue suisse d'art et d'archéologie = Rivista svizzera d'arte e d'archeologia = Journal of Swiss archeology and art history**

Band (Jahr): **58 (2001)**

Heft 1: **Experimentelle Archäologie im 3. Jahrtausend nach Christus**

PDF erstellt am: **27.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-169614

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Archäologische Eisenverhüttung im Experiment

Messungen von Reaktionsparametern und Reaktionsprodukten

von Marianne Senn, Peter Lienemann und Thomas Bührer

Versuchsrahmen

Im August und September 1998 fand zum 25-Jahr Jubiläum des Talmuseums Chasa Jaura im Val Müstair die Veranstaltung «fö e flamma» mit dem Titel «Öfen hinter dem Ofenpass» statt. Dazu gehörte eine Ausstellung in Valchava GR, die die Entwicklung von historischen Heizanlagen bis zu modernen Heizsystemen zeigte. Daneben wurden Experimente mit verschiedenen Öfen ausgeführt. Im Zentrum der Veranstaltung standen das Kalkbrennen und die Eisenverhüttung, zwei Gewerbe die in der Ofenpassregion auf eine Jahrhunderte alte Tradition zurückblicken können.[1] Die Gruppe «Rennfeuer» wurde eingeladen, um Eisen in historischer Art und Weise zu verhütten. Zusätzlich demonstrierten drei Schmiede das Schmiedehandwerk.

Die Gruppe «Rennfeuer» hatte sich für diesen Anlass vorgenommen, das bekannte Schweizer Gonzenerz in einem Rennofen zu verhütten. Die EMPA Dübendorf führte während der Experimente Messungen durch und untersuchte Rohstoffe und Produkte. Dies ermöglichte, die Experimente unter wissenschaftlich kontrollierten und vergleichbaren Bedingungen durchzuführen, so dass bestimmte Aspekte der experimentellen Eisenherstellung überprüft und mit den archäologisch überlieferten Herstellungsmethoden verglichen werden konnten. Dabei wurde das Hauptaugenmerk auf die beim Verhüttungsprozess aus der Archäologie bekannte Anreicherung von chemischen Haupt- und Spurenelementen in Schlacken und Eisen gelegt. Die Elementgehalte sollten nicht nur im Erz und in der Schlacke bestimmt, sondern neu bis ins Eisen verfolgt werden.

Versuchsgrundlage: Die direkte Eisenerzverhüttung

Das Rennofenverfahren wird im Unterschied zum modernen Hochofenverfahren auch als direktes Eisenherstellungsverfahren bezeichnet. Seit dem Beginn der Eisenherstellung bis teilweise ins 19. Jahrhundert wurde dieses Verfahren in Europa zur Eisengewinnung genutzt. Es unterscheidet sich vom modernen Hochofenverfahren hauptsächlich dadurch, dass das Eisen im Rennofenverfahren nicht flüssig wird, sondern fest bleibt. Das produzierte Metall trennt sich von der flüssigen Schlacke und hat die Form eines Eisenschwammes, der aus löchrigem Eisen mit Schlacken- und Holzkohleneinschlüssen besteht. Für ein qualitativ gutes Schmiedeeisen muss der Eisenschwamm nach dem Verhütten durch Schmieden kompaktiert werden, wobei die Schlacke aus ihm ausgetrieben wird.

Im modernen Hochofenprozess wird das Eisen hingegen flüssig, und es entsteht ein kohlenstoffreiches Gusseisen, dem in einem zweiten Schmelzvorgang (Frischen) der Kohlenstoff entzogen werden muss, um es schmiedbar zu machen.

Versuchsanordnung

Erz: Das verwendete Eisenerz stammt aus dem Wolfslochstollen des Bergwerks Gonzen im Kanton St. Gallen. Es handelt sich um Roteisenerz, das mineralogisch aus den Eisenoxiden Hämatit (Fe_2O_3) und Magnetit (Fe_3O_4) besteht, in die als Nebenbestandteile Quarz (SiO_2), Karbonate und Pyrit (FeS_2) eingelagert sind.[2] In der Gonzenregion wurde dieses Eisenerz möglicherweise seit der Eisenzeit verhüttet, zu Beginn im Rennofen und später in Hochöfen. Das Bergwerk wurde erst in den Sechzigerjahren des 20. Jahrhunderts stillgelegt.[3]

Das für die experimentelle, historische Eisenverhüttung benötigte Eisenerz wurde von der Eisenbergwerk Gonzen AG zur Verfügung gestellt. Mit Hilfe von Mitgliedern des Bergwerkvereins konnten im Frühling 1998 einige hundert Kilogramm bereits gesprengtes Erz aus dem Wolfslochstollen herausgeführt werden. Es handelte sich um grössere Gesteinsbrocken, die in einem Steinbrecher zerkleinert werden mussten, da für die Verhüttung nur kleine Gesteinsstücke brauchbar sind. Die Erzbruchstücke wurden anschliessend von Hand noch stärker zerkleinert und im Feuer geröstet. Dadurch sollte der im Erz eingelagerte Pyrit (FeS_2) zersetzt werden und der Schwefel entweichen. Schwefel ist im Eisen unerwünscht, da er beim Schmieden zu Brüchen führt. Der Röstprozess bewirkte eine Erweichung des Eisenerzes.

Ofen: In Heiligkreuz beim Gonzen wurde Ende des 19. Jahrhunderts ein Rennofen ausgegraben, der aus Schlacken gebaut war.[4] Da dieser Ofen jedoch nicht sehr gut dokumentiert ist und Schlacken als Baumaterial schwierig zu beschaffen sind, wurde auf ein einfacher nachzubauendes jurassisches Modell zurückgegriffen.

Als Vorbild für den experimentellen Ofen diente ein frühmittelalterlicher Rennofen, der im Kanton Jura in

Boécourt ausgegraben wurde.[5] Das Fundament des Ofens von Boécourt war bis auf eine Höhe von einem halben Meter erhalten und enthielt eine seitliche Düse. Der Brennraum wurde als Kuppel mit darauf stehendem Schacht rekonstruiert. Der Ofen hatte vorne am Boden eine Öffnung (Ofentüre), in der eine zweite Düse künstlichen Wind zuführte. Es handelt sich um eine mit Lehm verputzte Steinkonstruktion mit einem dicken, inneren Lehmmantel, der im Ofenraum mit gebrauchten römischen Ziegeln verstärkt war.

Schmelzverfahren: Der Rennofen vom Typ Boécourt wird durch die Ofentüre entzündet und anschliessend von oben durch den Schacht mit Eisenerz und Holzkohle beschickt. Das Erz sinkt während der Verhüttung durch den Schacht in die Kuppel bis auf Düsenhöhe, wo sich der Eisenschwamm und unförmige Herdschlacke bilden. Durch die Ofentüre rinnt Fliessschlacke in die Herdgrube. Nach Beendigung des Prozesses wird der Ofen durch die Ofentüre entleert. Die Ofenwand des Rennofens von Boécourt bestand aus mehreren erneuerten Schichten, was den Mehrfachgebrauch der Anlage beweist.

Versuchsablauf

Ofenbau: Für den Ofenbau wurden in der Umgebung von Valchava einige Tonnen Steine von örtlichen Helfern gesammelt. Aus dem Kanton Schaffhausen wurde je eine Tonne Boluston und Quarzsand angeliefert, und eine weitere Tonne Lehm musste vom örtlichen Kieswerk herbeigeschafft werden. Ton und Sand ergaben mit Wasser gemischt den typischen Ofenlehm. Im Vergleich zum Ofenlehm aus Boécourt enthält der experimentelle Lehm weniger Quarzsand.

Um den Ofen einzutiefen wurde zuerst eine Grube ausgehoben. In diese wurde eine Holzlehre gestellt und darum herum der Ofen errichtet. Die Kuppel hatte Innendimensionen von 80 cm Breite, 60 cm Tiefe und 80 cm Höhe. Sie verengte sich zu einem Schacht von ungefähr 40 cm Durchmesser. Der Ofen hatte eine Gesamthöhe von 2 m. Um die Lehre wurde zuerst eine dicke Schicht des Ton-Sand-Gemisches angebracht, in das Ziegel bis über die Höhe der seitlichen Düse zur Verstärkung eingebaut wurden. Der Ofenraum muss deshalb so massiv gebaut werden, weil dort die höchsten Temperaturen erzeugt und am meisten Hitze gespeichert werden soll. Der weitere Aufbau erfolgte mit den gesammelten Steinen, wobei unten die grössten und gegen oben die kleineren Gesteinsbrocken verwendet wurden. Am Schluss wurde der ganze Ofen mit Lehm sorgfältig verputzt. Nach der Errichtung wurde sofort Feuer gesetzt, wobei die Holzlehre ausbrannte und die innerste Lehmschicht im Ofen verfestigt wurde (Abb. 1).

Ofengang (Betrieb): Zur Inbetriebnahme des Ofens wurde im Kuppelraum Feuer gesetzt und die Ofentüre mit Lehm und Steinen zugemauert. Gleichzeitig wurde die vordere Düse in die Ofentüre eingesetzt. Dann wurde der Ofen mit grobstückiger Holzkohle aufgefüllt und wärmte sich während eines Tages ohne künstliche Luftzufuhr auf. Am

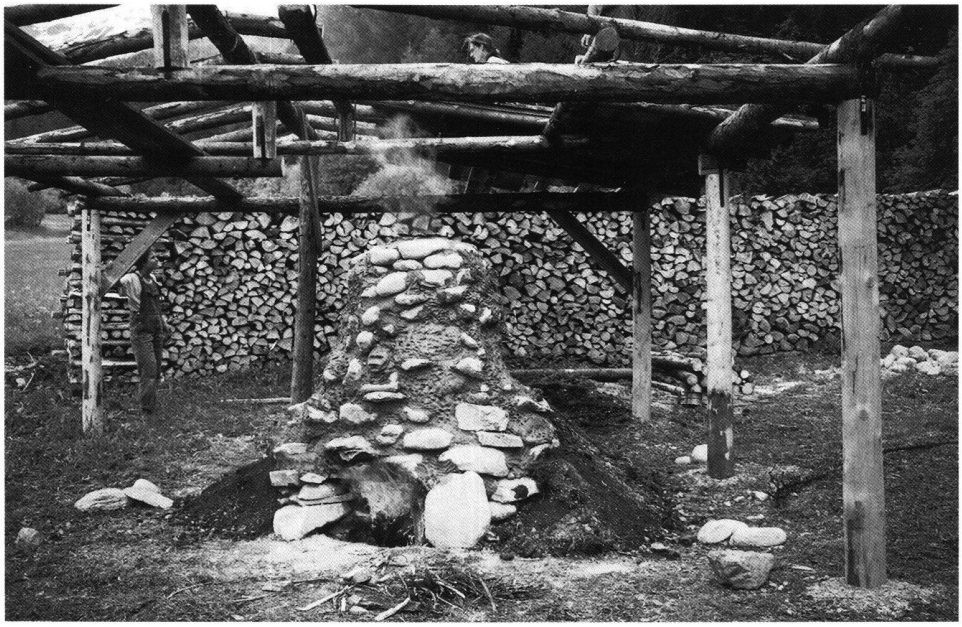

Abb. 1 Der Experimentalofen von Valchava GR beim Ausbrennen der Lehre.

nächsten Morgen wurde er nochmals mit grobstückiger Holzkohle gefüllt. An der seitlichen Düse wurde mit der Zufuhr von künstlichem Wind mittels Blasebalg oder einem Gebläse begonnen. Dadurch begann die Temperatur in der Kuppel anzusteigen. Diese zweite Aufwärmphase dauerte drei Stunden. Das nachfolgende Beschicken des Ofens erstreckte sich über einen Zeitraum von fünf Stunden und erfolgte abwechselnd mit Eisenerz und feinstückiger Holzkohle, zuerst in kleineren Chargen, dann in etwas grösseren Mengen. Gleichzeitig wurde die Luftzufuhr etwas gedrosselt, um die Temperatur nicht weiter zu erhöhen. Pro Ofengang wurden je 30 kg Erz eingesetzt. Dies entspricht der in einem Tag reduzierbaren Menge und nicht dem Fassungsvermögen des Ofens. Nachdem die letzte Charge Eisenerz nach weiteren drei Stunden in den Kuppelraum hinuntergerutscht war und das Eisenerz Zeit hatte, sich in Eisen und Schlacke umzuwandeln, wurde in der Regel die Ofentüre aufgebrochen und die verbleibende, glühende Holzkohle herausgeschaufelt. Mit einer Eisenstange wurde anschliessend der Klumpen aus Eisen und Schlacke, der vor und unter der seitlichen Düse hing, aus dem Ofen herausgeschlagen. Weitere Schlackenanteile wurden aus der Holzkohle am Ofenboden aussortiert. Dort lagen oftmals frei geflossene Schlackenstücke (Fliessschlacke), die den Ofen nicht verlassen konnten.

Windführung

1. Versuch: Künstliche Luftzufuhr durch seitliche Düse mit Blasebalg (3/4 Zoll Rohr, max. 20 Hübe/min). Ofentüre verschlossen, Ofenöffnung am andern Morgen.
2. Versuch: Künstliche Luftzufuhr durch seitliche Düse mit Blasebalg (1 Zoll Rohr, max. 32 Hübe/min). Ofentüre verschlossen, Ofenöffnung gleichentags.
3. Versuch: Künstliche Luftzufuhr während des Aufheizens mittels Blasebalg, ab der Reduktionsphase mit einem elektrischen Gebläse mit konstantem Luftstrom.
4. Versuch: Künstliche Luftzufuhr mit elektrischem Gebläse durch die seitliche Düse; kurz vor Ende der Reduktionsphase wurde durch die vordere Düse in der Ofentüre mit einem Blasebalg zusätzlich Luft eingeblasen.
5. Versuch: Künstliche Luftzufuhr mit elektrischem Gebläse durch die seitliche Düse, durch Risse im Ofen zusätzliche Luftzufuhr im Brennraum.

Reaktionsparameter: Gas, Temperatur, Ofeninnendruck und Luftvolumen

Während der Experimente wurden die Temperatur, der Ofeninnendruck und die Gase Sauerstoff und Kohlendioxid im Ofen gemessen. Das Luftvolumen wurde errechnet.

Aus der Literatur war bekannt, dass die Temperatur für die direkte Reduktion von Eisenerz zwischen 1100°C und 1300°C liegen muss. Zudem sollte für steigende Temperaturen in einem Heizsystem der Ofeninnendruck immer über Null liegen. In der Reduktionszone müssen für die Umwandlung von Eisenerz zu Eisen reduzierende Bedingungen vorliegen, das heisst die eingeblasene, sauerstoffhaltige Luft muss sich bei der Verbrennung der Holzkohle mit Kohlenmonoxid anreichern. In der Reaktionszone wird das Kohlenmonoxid durch die Reduktion der Eisenoxide zu elementarem Eisen verbraucht und es erfolgt ein Anstieg des Kohlendioxidgehaltes. Mit der Messung von Sauerstoff und Kohlendioxid wurden also zwei Gase bestimmt, von denen der Sauerstoff in der Reaktionszone unerwünscht ist und die Umwandlung von Eisenoxid zu elementarem Eisen beeinträchtigt, während Kohlendioxid ein Gradmesser für den Reduktionsprozess zum elementaren, metallischen Eisen darstellt.

Gase: Für die Bestimmung von Sauerstoff und Kohlendioxid wurden die Reaktionsgase in einem auf 180°C beheizten Filter von groben Partikeln gereinigt. Dann wurden, in einem für nicht reaktive Gase geeigneten Messgaskühler, Wasser und andere Begleitstoffe bei 5°C auskondensiert. Aufgrund der Maximaltemperatur von 180°C, die das Gasfilter noch erträgt, wurde im Schacht eine Messstelle etwas oberhalb der seitlichen Düse gewählt. Dies geschah unter der Annahme, dass die Bedingungen am Messpunkt annähernd mit denjenigen der darunter befindlichen Reduktionszone übereinstimmen. Der Sauerstoff wurde mittels Suszeptibilitätsmessung in einem Messbereich bis 100% O_2 bestimmt, während das Kohlendioxid mit Infrarotabsorbtion in einem Messbereich bis 20% CO_2 gemessen wurde. Die Messgeräte sind vor Ort mit entsprechenden Prüfgasen justiert worden.

Die Gasmessungen konnten während des Experimentverlaufs nicht beurteilt werden. Es wurde fälschlicherweise angenommen, dass die kleinen Mengen an Sauerstoff bis etwa 5% (vgl. VAL98/2, Abb. 2), die teilweise während der Reduktionsphase gemessen wurden, den Eisenertrag nicht stark beeinträchtigen würden. Der Ofengang VAL98/2 erwies sich jedoch als wenig erfolgreich, wie die Massenbilanz in Tab. 1 zeigt. Zu Beginn dieses Ofengangs wurde

Versuch	Verbrauch			Produkte		
	Holzkohle	Erz	Eisen	Fliessschlacke	Herdschlacke	Total
	kg	kg	kg	kg	kg	kg
Val98/1	138,5	30	3	4,3	10,7	18
Val98/2	90,5	30	1,5	3,1	17,4	22
Val98/3	165,5	30	2,2	2,8	23	28
Val98/4	108	30	2,2	6,2	14,6	23
Val98/5	123,8	30	4,4	7,7	12,9	25

Tab. 1 Die Massenbilanz der Experimente von Valchava 1998.

Luft von vorne eingeblasen, was zu einem Temperaturabfall, einem starken Kohlendioxid- und Sauerstoffanstieg führte. Obwohl während der Aufwärmphase wieder auf den Blasebalg an der seitlichen Düse gewechselt wurde,

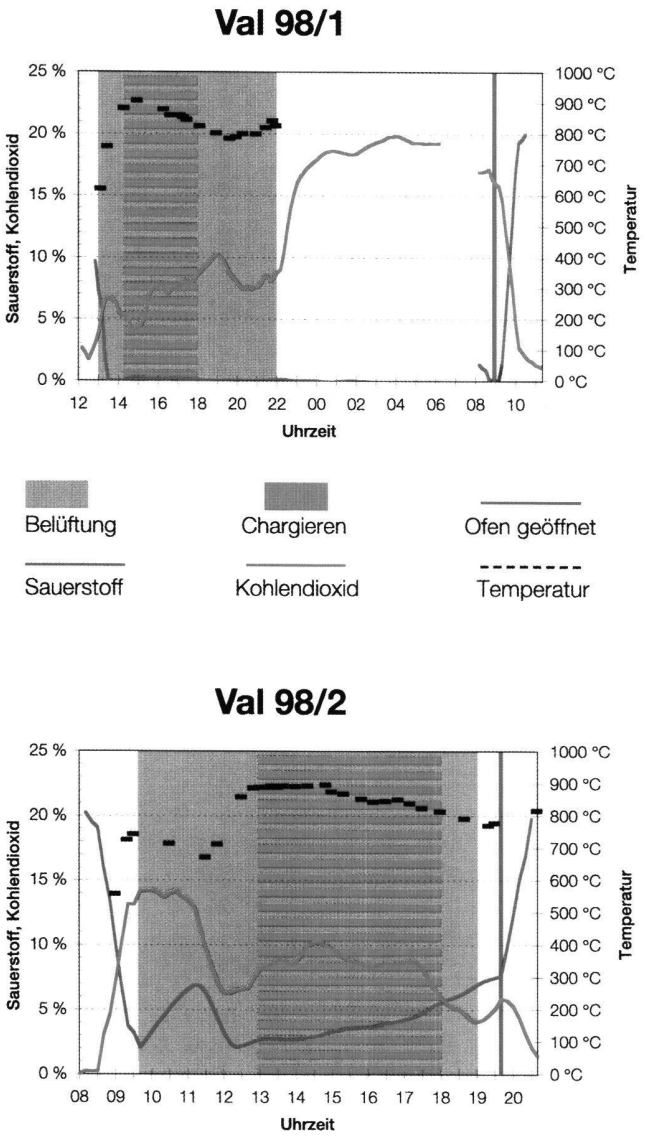

Abb. 2 Temperaturverlauf und gemessene Gase während Experiment Nr. 1 und Nr. 2. Experiment Nr. 1 zeigt einen guten Verlauf ohne Sauerstoff während der Reduktionsphase (Chargieren), während in Experiment Nr. 2 ein Sauerstoffüberschuss herrscht.

blieb ein Sauerstoffüberschuss bestehen, der während der Reduktionsphase weiter anwuchs. Im erfolgreicheren Experiment VAL98/1 hingegen blieb der Sauerstoffgehalt konstant bei Null, während der Kohlendioxidgehalt sukzessive zunahm.

Ofeninnendruck: Der Ofeninnendruck wurde mit einem Schrägrohrmanometer registriert. Er ist ein wichtiger Anhaltspunkt für die Qualität des Brennraums. Von Beginn weg zeigte sich ein leichter Überdruck im Bereich von 10 bis 70 Pascal und dementsprechend fiel es auch nicht schwer, die Temperatur im Ofen zu steigern.

Temperatur: Die Temperatur wurde mit einem Platin-Rhodium-Thermoelement gemessen. Die Messstelle lag in der Rückwand gegenüber der seitlichen Düse. Die gemessene Temperatur ist hier tiefer als direkt vor der seitlichen Düse in der Reduktionszone. Dafür wird der Messfühler vom Blasbalgluftstrom nicht direkt getroffen, was zu einer Verfälschung der Messwerte führen würde. Mit einer Richttemperatur von 1100°C sollte die experimentelle Eisenverhüttung bei einer eher tiefen Reaktionstemperatur durchgeführt werden. Aufgrund der Lage der Messstelle musste mit der Annahme gearbeitet werden, dass 900°C beim Messfühler ungefähr 1100°C bei der Düse entsprechen. Mit dem Chargieren wurde immer erst begonnen, wenn diese Temperatur erreicht war (Abb. 2). Sobald dann die Reduktion einsetzte, begann die Temperatur bei gleichbleibender Luftzufuhr bis um 100°C abzusinken.

Luftvolumen: Zur Ermittlung der künstlich zugeführten Luft wurden die Blasebälge mittels eines Gaszählers kalibriert und dieses Volumen mit der Anzahl Hübe pro Stunde multipliziert. Die Berechnung der Luftmenge, welche der Blasebalg in den Ofen blies, ergab, dass in Experiment Nr. 1 um 22 m^3 Luft pro Stunde eingeblasen wurde, während in Experiment Nr. 2 um 40 m^3 Luft pro Stunde in den Ofen gelangten. Die grössere Luftmenge spiegelt sich in den während der Reduktionsphase zunehmenden Sauerstoffwerten (siehe oben). Sie erzeugt weniger reduzierende Bedingungen, was zu einer schlechteren Massenbilanz führt, bei der weniger Eisen gebildet wird.

Reaktionsprodukte: Metall und Schlacken

Morphologie: Nach den einzelnen Experimenten wurden die Reaktionsprodukte sorgfältig sortiert und gewogen. Die grossen Schlackenklötze, die sich vor der seitlichen Düse gebildet hatten, wurden zersägt. Auch alle kleinen, schweren und hochmagnetischen Stücke wurden zersägt, um festzustellen, wieviel metallisches Eisen sie enthielten. Ein erstes positives Resultat konnte schon auf dem Verhüttungsplatz festgestellt werden. Das gesamte Eisenerz wurde bei den Ofengängen erschmolzen und hatte sich entweder in Schlacke oder elementares Eisen umgewandelt. Beim Schlackenmaterial konnte zwischen zwei Gat-

tungen unterschieden werden. Einerseits entstand dichteres Schlackenmaterial im Schlackenklotz unterhalb des Eisens und andererseits Schlacke mit Fliessströngen, die entlang der Ofenwand seitlich vom Schlackenklotz nach unten in den Herd lief. Eigentlich hätte diese Schlacke aus dem Ofen fliessen sollen. Dies geschah nicht, auch nicht als in Experiment VAL98/4 mit einem zweiten Blasebalg Wind von vorne zugeführt wurde. Die zu stark eingetiefte Ofengrube verunmöglichte das Abfliessen der Schlacken in Richtung Ofentüre.

Massenbilanz: Die erfolgreichste Massenbilanz zeigten die Ofengänge VAL98/1 und VAL98/5, das heisst bei diesen Experimenten bildete sich am meisten metallisches Eisen (Tab. 1). Gleichzeitig entstand auch mehr Fliessschlacke. In Experiment VAL98/1 befand sich das Eisen auf einem Schlackenklotz aus dichter Schlacke, während dem löchrigen Eisenschwamm aus VAL98/5 keine Schlacke anhaftete. Aus Experiment VAL98/1 und VAL98/2 konnte nicht alles Material geborgen werden.

Für die Massenbilanz gilt die Faustregel, dass die in den Ofen gelangende Materialmenge den Ofen auch wieder verlassen muss. Bei der Verbrennung der Holzkohle entstehen Asche und Gas. Während der Aschenanteil bei der Verbrennung von Holz 1,5% beträgt, liegt der Wert für Holzkohle etwas tiefer. Da der Ofen vor dem Niederbrennen der Holzkohle geleert wurde, fehlt der entsprechende Massenanteil auf der Seite der Reaktionsprodukte. Die Summe der Reaktionsprodukte ist normalerweise geringer als die eingesetzte Erzmenge. Dies ist einerseits auf die Zusammensetzung des Eisenerzes zurückzuführen, dessen Karbonate sich bei der Eisenherstellung zersetzen, wobei Kohlendioxid entweicht und einen Massenverlust bewirkt. Andererseits wird die kleinere Masse der Reaktionsprodukte durch die Umwandlung der Eisenoxide des Erzes zu elementarem Eisen verursacht. Anhand des produzierten Eisens und dem Glühverlust, der bei der chemischen Analyse des Eisenerzes ermittelt wird, lässt sich eine durchschnittliche Gasentwicklung von 4 kg pro Experiment berechnen. Die Addition zur Summe der Reaktionsprodukte ergibt für die Experimente VAL98/4 und VAL98/5 eine ausgewogene Massenbilanz. In Experiment VAL98/3 findet sich jedoch zuviel Reaktionsmaterial. Dies ist auf eine dicke Schicht geschmolzener Ofenwand zurückzuführen, die sich auf das Eisen über dem Schlackenklotz ablagerte.

Chemismus: Die Reaktionsprodukte wurden mit der wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometrie (WD-XRF) auf ihre chemische Elementzusammensetzung untersucht. Die Spurenelemente im Eisenerz wurden mit einem hochauflösenden Plasma-Massenspektrometer (ICP-MS) bestimmt, da die Konzentrationen der Spurenelemente unterhalb der Nachweisgrenze der Röntgenfluoreszenzmethode lagen und ein Teil der interessierenden Elemente durch Linieninterferenzen schwierig zu erfassen waren. Die Spurenelemente im produzierten Eisen wurden mit der Plasma-Massenspektrometrie unter Verwendung der Laser-Ablation als Probeneinführungssystem gemessen (LA-ICP-MS).[6]

Die aus den WD-XRF-Analysen berechneten Oxidgehalte an Eisen im Erz liegen unter 80%. Im dargestellten Dreistoffsystem FeO, SiO_2 und Al_2O_3 der Abb. 3 enthalten fast alle Schlacken (VAL98/1-5) weniger Eisenoxid als das

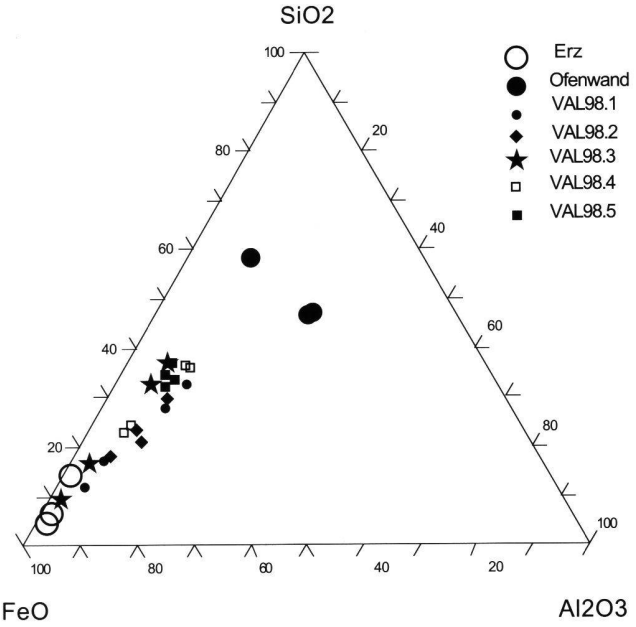

Abb. 3 Dreistoffdiagramm, welches das Verhältnis der häufigsten Elemente (als Oxide berechnet) zeigt, die in Erzen, Schlacken (VAL98/1–5) und Ofenwand enthalten sind.

Eisenerz, was auf die Bildung von metallischem Eisen zurückzuführen ist. Die dichten Herdschlacken weisen im Durchschnitt 60–65% Eisenoxid auf, während die Fliessschlacken 45–50% enthalten. Nur im letzten Experiment, in dem sich das metallische Eisen vom Schlackenmaterial trennte, enthalten alle untersuchten Schlackenproben eine ähnliche Eisenoxidmenge im Bereich von 45%. Herdschlacken wie sie in diesen Experimenten reichlich entstanden sind, sind archäologisch selten. An den von V. Serneels[7] und B. Beck[8] untersuchten Verhüttungsplätzen in der Westschweiz sind sie rar oder fehlen ganz. Nur in Boécourt JU wurden sie in grösseren Mengen gefunden und untersucht.[9] Die Herdschlacken von Boécourt haben einen den Fliessschlacken vergleichbaren Eisenoxidgehalt, wie dies im letzten Experiment der Fall ist. Deshalb können die aus den Experimenten untersuchten dichten Schlacken mit hohem Eisengehalt als Parameter für die

unzureichend reduzierenden Bedingungen in der Reaktionszone herangezogen werden. Der Grund, warum Experiment VAL98/5 eher den archäologischen Voraussetzungen entspricht als die anderen, könnte in der Vorheiztemperatur liegen. In diesem Experiment lag die Temperatur mit 850°C am Morgen bei Beginn der Ofenfüllung vor der Eisenverhüttung höher als bei den andern Experimenten. Daraus lässt sich schliessen, dass bei diesem Ofentyp für den Erfolg neben der richtigen Luftmenge eine angemessene Vorheiztemperatur eine wichtige Voraussetzung für eine erfolgreiche Reduktion ist.

Das Eisenerz enthält in der berechneten oxidischen Bindungsform ausgedrückt im Durchschnitt wenig Phosphor (0,06% P_2O_5) und etwas Schwefel (0,09% SO_3). Während sich der Phosphor in der direkten Verhüttung teilweise in der Schlacke anreichert, gelangt der Schwefel wegen seiner dem Eisen ähnlichen Reduzierbarkeit ins Metall. Daneben werden Cobalt, Nickel, Kupfer und Arsen im Eisen angereichert.[10] Das Gonzenerz ist sehr arm an diesen Spurenelementen, die mit der Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) unabhängig von ihrer chemischen Bindungsform ermittelt werden. Es enthält ungefähr gleichviel Nickel (0,003–0,0065%) wie Arsen (0,003–0,0065%), wenig Cobalt (0,0005–0,0025%) und wenig Kupfer (0,0005 bis 0,0015%). Das daraus gebildete metallische Eisen, in dem die Spurenelemente mit Hilfe eines Lasers (LA-ICP-MS) gemessen wurden, enthält viel weniger Phosphor (0,003%) als das Erz. Schwefel konnte nicht gemessen werden. Hingegen finden sich Nickel (0,02–0,04%), Cobalt (0,004 bis 0,009%), Kupfer (0,005–0,03) und Arsen (0,02–0,04%) in angereicherten Massenanteilen.

Ausbeute: Mit Hilfe der Erzanalysen kann die Ausbeute dieser Experimente berechnet werden, und es wird ein Vergleich mit der optimal möglichen Ausbeute dieser Verhüttungstechnik ermöglicht.

Der mittlere Eisengehalt des Erzes beträgt 60%. Die experimentelle Ausbeute, ausgedrückt als Massenverhältnis der produzierten Menge metallischen Eisens zum Eisenanteil im Erz, ergibt bei einer variierenden Eisenproduktion von 1,5–4,4 kg und einer gleichbleibenden Chargengrösse von 18 kg Eisen im Erz einen Ertrag von 8–24%.

Für die Berechnung der Ertragsausbeute sind die Mengenanteile von Eisenerz, Holzkohle und Ofenwand sowie die Reaktionsprodukte Schlackenmaterial, Eisen und die Gasentwicklung zu berücksichtigen. Die Kenntnis über die Beteiligung der Ofenwand und Holzkohlenasche an der Schlackenbildung wäre dabei von Interesse gewesen. Da das Verhältnis von Aluminium zu Silicium im Eisenerz stark variiert und sowohl ein aluminiumreicher als auch ein siliciumreicher Lehm für die Ofenwand verwendet wurde, liess sich aber nicht bestimmen, wie stark die Ofenwand an der Schlackenbildung beteiligt war. Die theoretische Ausbeute lässt sich deshalb nicht sicher berechnen, da mit der variablen Zusammensetzung des Eisenerzes und der Verwendung von zwei Typen Ofenwand zu viele schwankende Parameter entstanden sind. Sie dürfte aber anhand annähernder Berechnungen bei 70% liegen, was bedeutend mehr ist, als im Experiment erreicht wurde.

Diskussion

Die Messungen während der Experimente und die Analysen an den Reaktionsprodukten machen eine bessere Beurteilung der Qualität des experimentellen Verhüttungsprozesses möglich. Das primäre Ziel der Experimente war nicht, Eisen zu produzieren, denn der Beweis für die Eisenproduktion im Rennofenverfahren wurde schon in den 50er und 60er Jahren des 20. Jahrhunderts erbracht.[11] Trotzdem war es wichtig, berechnen zu können, wie gut die Eisenausbeute der Experimente war, denn es galt, den archäologischen Verhüttungsprozess möglichst genau nachvollziehen zu können. Dazu gehört auch die Vergleichbarkeit der experimentellen Schlackenabfälle mit dem archäologischen Schlackenmaterial. Wie die Analysen der Schlacken zeigen, ist das Schlackenmaterial nur durch die Fliessschlacken mit den archäologischen Schlackenrückständen vergleichbar, während die dichten Herdschlacken, in der Art wie sie vorliegen, ein Indiz für die Nichtbeherrschung des Verhüttungsprozesses sind. Aufgrund der kontrollierten Experimente können in Zukunft weitere Parameter optimiert werden, da festgestellt werden konnte, dass in einem Rennofen sehr kleine Veränderungen, wie zum Beispiel etwas mehr Wind oder ein stärkeres Vorheizen über Erfolg oder Misserfolg des Produktionsprozesses entscheiden.

Das chemische Verhalten der Elemente vom Erz bis ins Eisen ist teilweise nachvollziehbar. Die Resultate sind aber noch nicht repräsentativ für den Rennofenprozess, da die Versuche erst teilweise so verlaufen sind, wie die archäologischen Indizien es vorschreiben. Trotzdem ist es gelungen, die Zusammensetzung von Eisen aus Gonzenerz zu charakterisieren.

ANMERKUNGEN

1 Zur Eisenverhüttung in der Region vgl. DANIEL SCHLAEPFER, *Der Bergbau am Ofenpass*, Inaugural-Dissertation der Universität Zürich, Zürich 1958. Zur Kalkbrenntradition finden sich Angaben in MATTHIAS WETTER, *Das Kalkbrennen in Valchava*, Museum Val Müstair, Valchava 1982.

2 WILLFRIED EPPRECHT, *Das Gonzenbergwerk*, in: PAUL HUGGER, Der Gonzen, Sargans 1991.

3 WILLFRIED EPPRECHT (vgl. Anm. 2), S. 78.

4 Anzeiger für Schweizerische Altertumskunde, 1903/1904, S. 107–108.

5 LUDWIG ESCHENLOHR / VINCENT SERNEELS, *Les bas fourneaux mérovingiens de Boécourt, Les Boulies (JU / Suisse)* (= Cahier d'archéologie jurassienne 3), Porrentruy 1991. – Siehe auch den Beitrag von LUDWIG ESCHENLOHR in diesem Heft, S. 73–80.

6 Die Methodik zur Spurenelementbestimmung in archäologischem Eisen mittels LA-ICP-MS wurde publiziert in WIM DEVOS / MARIANNE SENN-LUDER / CHRISTOPH MOOR / CHRISTOPHER SALTER. *Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) for spatially resolved trace analysis of early-medieval archaeological iron finds*, in: Fresenius' Journal of Analitical Chemistrie (2000), 366: p. 873–880.

7 VINCENT SERNEELS, *Archéométrie des scories de fer. Recherches sur la sidérugie ancienne en Suisse occidentale*, Cahiers d'archéologie romande N° 61, Lausanne 1993.

8 BARBARA BECK, *Réduction de la magnétite dans un bas fourneau au mont Chemin (Valais–Suisse),* Diplomarbeit, Universität Lausanne 1997, unpubliziert.

9 LUDWIG ESCHENLOHR / VINCENT SERNEELS (vgl. Anm. 5), S. 81–83.

10 RONALD F. TYLECOTE, *The early history of metallurgy in Europe*, London 1987, p. 52.

11 WALTER ULRICH GUYAN / RADOMIR PLEINER (Hrsg.), *Die Versuchschmelzen und ihre Bedeutung für die Metallurgie des Eisens und dessen Geschichte*, Interner Druck Museum zu Allerheiligen, Schaffhausen 1973.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Gruppe «Rennfeuer» führte Experimente zur Verhüttung von Eisenerz im direkten Verfahren durch. Dazu verwendete sie einen Ofen, der dem frühmittelalterlichen Typ Boécourt nachempfunden war, und benutzte Roteisenerz vom Gonzen SG, das bisher im Experiment nicht erfolgreich verhüttet werden konnte. Messungen der EMPA während der Versuche sowie an den Produkten erlauben es, Experiment und archäologische Wirklichkeit zu vergleichen. Die Messungen zeigten, dass das experimentelle Vorgehen trotz Eisen- und Fliessschlackenproduktion noch nicht der archäologischen Wirklichkeit entspricht. Sie boten aber die Möglichkeit, das produzierte Eisen an Hand der darin enthaltenen Spurenelemente zu charakterisieren, so dass heute bei archäologischen Eisenfunden gefragt werden darf, ob sie vom Gonzen stammen oder nicht.

RÉSUMÉ

Le groupe «Rennfeuer» a procédé à des expériences de réduction directe de minerai de fer. Ces expériences ont été effectuées dans un bas-fourneau construit sur le modèle du type du fourneau du haut moyen âge de Boécourt et en utilisant comme minerai de l'hématite rouge du Gonzen (SG) qui n'avait pas pu être transformé avec succès en fer dans les expériences effectuées jusqu'ici. Les mesures en cours d'expérience et les analyses en laboratoire des produits obtenus qui ont été effectuées par l'EMPA permettent une comparaison avec la réalité archéologique. Elles montrent que, bien que l'on ait obtenu une production de fer et des scories coulées, le procédé expérimental ne correspond pas encore à la réalité archéologique. Elles ont toutefois permis une caractérisation du fer produit sur la base des éléments en traces qu'il contient de sorte qu'il est maintenant possible de déterminer si des objets archéologiques en fer proviennent ou non du Gonzen.

RIASSUNTO

Il gruppo «Rennfeuer» ha condotto degli esperimenti per fondere del ferro mediante una procedura diretta. A tale scopo ha utilizzato una stufa, riprodotta sul modello di un forno trovato a Boécourt in uso durante il Primo Medioevo, e dell'ematite rossa del Gonzen SG, sinora mai fusa nell'ambito di un esperimento. Misurazioni effettuate dalla MPR durante gli esperimenti e le analisi dei prodotti ottenuti hanno permesso di confrontare l'esperimento con la realtà archeologica. Le misurazioni hanno mostrato che l'esperimento è ancora ben lontano dalla realtà archeologica. Sulla base delle tracce degli elementi contenuti, esse hanno però offerto l'opportunità di caratterizzare il ferro prodotto al punto tale che d'ora in poi di fronte a reperti archeologici ci si dovrà porre la domanda se il ferro di cui sono composti proviene dalla miniera del Gonzen.

SUMMARY

The group "Rennfeuer" carried out experiments of smelting iron ore using the direct method. The furnace used for this experiment was copied after the early medieval type from Boécourt (Canton of Jura). The hematite ore, which came from the modern mine of Gonzen (Canton of St. Gallen), had never before been successfully smelted in experiments. Measurements made by the EMPA during the experiments and on the products allow a comparison between experimental and archaeological reality. The results show that the experimental procedure does not correspond with archaeological facts, although iron and tapped slag was produced. Nevertheless, the experimentally produced iron can be defined by its trace elements, and this pattern makes it possible to determine with reasonable certainty whether or not archaeological finds were produced with iron ore from the Gonzen mine.