

# **Früh- und hochmittelalterliche Eisengewinnung im Vorland der mittleren Schwäbischen Alb: Naturwissenschaftlich-technologische Aspekte zur Rekonstruktion der Eisenverhüttung**

**Ünsal Yalçın & Bernd Lychatz**

## **Einleitung**

Durch die interdisziplinären Forschungen der letzten Jahre auf der Schwäbischen Alb wurde in Metzingen-Kurleschau eine bewußte Roheisenproduktion im 11./12. Jh. postuliert (Yalçın & Hauptmann 1995). Dieses Ergebnis gab den Anlaß zur Intensivierung der Forschungen auf dem Gebiet der früh- und hochmittelalterlichen Eisenproduktion.

Im Rahmen des von der Volkswagen-Stiftung geförderten Forschungsvorhabens "Die Verhüttung von Eisenerzen im Vorland der mittleren Schwäbischen Alb" wurden die archäometallurgischen Funde (Erz, Schlacke und Metall) seit Januar 1993 im Institut für Archäometallurgie beim Deutschen Bergbau-Museum bearbeitet. Dabei ist es wichtig zu überprüfen, ob die Roheisenproduktion in Metzingen-Kurleschau ein Einzelfall ist oder in größerem Umfang stattgefunden hat. Der im Albvorland repräsentierte Zeitabschnitt (7. bis 13. Jh.) metallurgischer Aktivitäten bietet außerdem die Gelegenheit, technologische Entwicklungslinien zwischen den Rennofen- und Roheisenverfahren herauszuarbeiten. Es ist vor allem wichtig zu wissen, ob eine kontinuierliche Entwicklung besteht oder ob die Roheisenproduktion mit einem neuen Ofentyp abrupt einsetzt.

Der vorliegende Bericht soll eine Übersicht der bisher erzielten Ergebnisse der naturwissenschaftlichen Ergebnisse vermitteln, die demnächst ausführlich publiziert werden (Yalçın et al. in Vorb.)

## **Geländebefund und Datierung**

Das Arbeitsgebiet liegt im Vorland der Schwäbischen Alb und ist von Reutlingen im Südwesten und von Owen im Nordosten begrenzt. Geologisch gesehen stehen in der Gegend als eisenerzführend hauptsächlich Dogger- $\beta$  Schichten an.

Nach den Ergebnissen der ersten Projektphase (Yalçın & Hauptmann 1995) konnten die Schlacken der Verhüttungsplätze im Untersuchungsgebiet in zwei Gruppen unterteilt werden, die sich wesentlich in ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrer Erstarrungsstruktur unterscheiden:

Die erste Gruppe umfaßt Schlacken von bisher 130 registrierten Verhüttungsplätzen, die sich im Großraum Frickenhausen-Linsenhofen konzentrieren und in der Regel von zahlreichen Pinggen begleitet sind. Die Schlackenhalden, die sich im Gelände durch leichte Erhebungen bemerkbar machen, haben in der Regel einen Durchmesser von 4-5 m und sind etwa 0.3-0.6 m hoch. Die Halden bestehen überwiegend aus kristallin erstarrten Schlacken mit Fließstrukturen. Diese Schlacken werden als Frickenhausener Typ bezeichnet. Im Sommer 1993 wurden 11 Schlackenhalden dieses Typs angeschnitten, um das Volumen der Halden zu berechnen und um repräsentatives Probenmaterial zu erhalten. Bei diesen Grabungen kamen zwei Ofenreste mit Innendurchmessern von 50 cm zutage. Weiterhin wurden zahlreiche Düsenreste mit einem Innendurchmesser von 3,0-3,2 cm gefunden. Nach den bisher vorliegenden archäologischen Befunden und  $^{14}\text{C}$ -Daten ist diese Eisenverhüttung in das 7.-9. Jahrhundert zu datieren.

Die zweite Gruppe von Verhüttungsplätzen und Schlackenhalden wird als Metzinger Typ bezeichnet. Von ihm sind bisher 30 Plätze bekannt, von denen sechs näher untersucht wurden. Die Schlackenhalden sind erheblich größer als diejenigen vom Typ Frickenhausen; sie erreichen einen Durchmesser von bis zu 10 m und sind 0.6 bis 1.0 m hoch. Die Schlacken sind in der Regel glasig ausgebildet. Fast an jedem Verhüttungsplatz findet man Reste von Windformen und zungenförmige Metallstücke. Die Düsen der Metzinger Plätze unterscheiden sich von den Frickenhausenern durch ihren wesentlich größeren Innendurchmesser (6,0-6,2 cm). Die Plangrabung "Äußerer Wald" - im Waldgebiet bei Metzingen-Neuhausen, etwa 2,5 km südlich von Metzingen - förderte dabei eine fast vollständige Verhüttungsanlage zutage. Die Größe des Ofens betrug in der Sohle 150 x 170 cm, in seiner unmittelbarer Nähe befanden sich Röstplatz, Holzkohlelagerplatz und Erzlagerplatz (Kempa in Vorb.). Die dazu gehörige Schlackenhalde besitzt eine Ausdehnung von 9 x 12 m mit einer geschätzten Masse von 35 t. Datiert werden diese Verhüttungsanlagen nach dem bisherigen Forschungsstand in das 11.-13. Jahrhundert.

## Metallurgie

Die Erz-, Schlacke- und Metallproben wurden im Institut für Archäometallurgie beim Deutschen Bergbau-Museum chemisch, mineralogisch und metallographisch untersucht. Die Versuche zur Überprüfung der Reduzierbarkeit des Erzes und die Schlackenaufschmelzversuche konnten am Institut für Eisen- und Stahltechnologie der TU Bergakademie Freiberg durchgeführt werden. Die dabei erzielten Ergebnisse und deren Interpretation werden im folgenden kurz dargestellt.

## Eisenerz

In unmittelbarer Nähe der Metzingener Öfen stehen die zur Eisengewinnung verwendeten Doggererze an. Die Reste der ehemaligen Tagebaue sind gut nachweisbar. Die Fundumstände waren glücklicherweise so, daß bei der Ausgrabung des Ofenplatzes Metzingen-Neuhausen abgebaute und als teilweise aufbereitet anzusprechende Erze in unmittelbarer Ofennähe vorlagen. Der Pauschalchemismus einiger ausgewählten Erzproben aus diesem Fundmaterial ist in der Tabelle 1 zusammengestellt. Auffällig sind die großen Analysenschwankungen von Kalk und Kieselsäure, die sich dann auch in der Schlackenzusammensetzung niederschlagen. Der Eisengehalt der analysierten Erze aus der Grabung in Metzingen-Neuhausen ist im Vergleich zu dem der Bohnererze aus der Ostalb nicht besonders hoch. Der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Anteil schwankt zwischen 40 und 70 Gewichtsprozent. Vergleicht man ihn mit geforderten Eisengehalten beim Rennofenprozeß auf der Basis von fayalitischen Schlacken (Schürmann 1958), so ist er sogar zum Teil recht niedrig. Für die relativ eisenarmen Doggererze können die untersuchten Erze aus der Grabung jedoch insgesamt als "reichhaltig" bezeichnet werden, was für eine gute Auswahl der abgebauten Erze spricht.

Für die metallurgische Bewertung der Erze ist neben der chemischen Analyse die Reduzierbarkeit

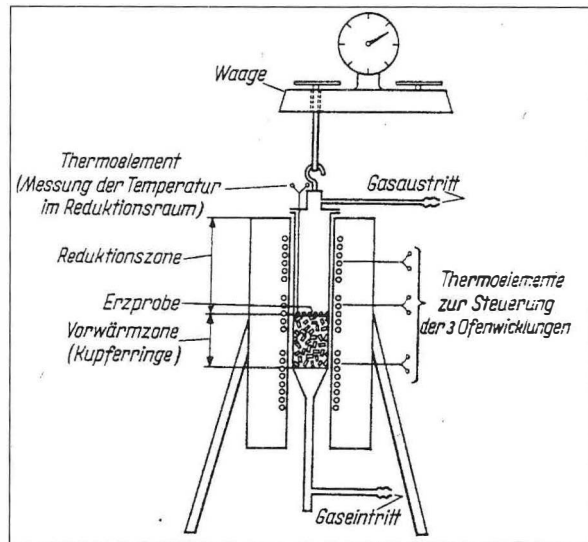


Abb. 1: Schematische Darstellung der Erzreduktionsanlage.

von wesentlichem Interesse. Man versteht darunter die Fähigkeit eines Erzes, den an Eisen gebundenen Sauerstoff an ein Reduktionsmittel abzugeben. Die zur Bestimmung der Reduzierbarkeit verwendete Anlage ist in Abbildung 1 dargestellt. Das Erz (Korngröße 8-12 mm; chemische Analyse Tabelle 1, Nr. 6; 1000 g) wird im Prüfgefäß unter Stickstoffatmosphäre auf 800 °C aufgeheizt und anschließend mit Wasserstoff (Reduktionsmittel) durchströmt (isotherme Reduktion). Der durch den Sauerstoffabbau bewirkte Masseverlust des Erzes wird mittels einer Waage in fünfminütigen Abständen bestimmt. Der für die Auswertung benötigte Reduktionsgrad R ist nach

$$R = 100 \times D \text{ mO} : \text{mO,Fe}_{\text{ges}} \text{ in } \%,$$

mit  $D \text{ mO}$  = innerhalb der festgelegten Prüfzeit abgelesener Masseverlust des Erzes infolge des Sauerstoffabbaues und  $\text{mO,Fe}_{\text{ges}}$  = vor Beginn der indirekten Reduktion des Erzes an das Eisen gebundene Sauerstoffmasse definiert. Der Reduktionsgrad ist hier der Anteil des

Tab. 1: Pauschalchemismus von ausgewählten Doggererzen aus der Grabung Metzingen-Neuhausen (Angaben in Gew.%).

	1	2	3	4	5	6
SiO <sub>2</sub>	11.60	27.90	11.80	13.50	10.40	16.00
TiO <sub>2</sub>	0.22	0.40	0.17	0.21	0.20	0.28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.35	9.20	4.57	5.24	4.44	7.10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66.60	53.65	69.00	65.50	56.60	40.00
MnO	0.74	0.60	0.36	0.60	0.74	0.44
MgO	0.97	0.72	0.64	1.50	2.63	3.80
CaO	0.80	1.90	5.67	6.90	10.50	16.50
K <sub>2</sub> O	0.60	0.95	0.50	0.60	0.45	0.66
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.80	0.90	1.00	1.20	0.67	0.50
S	0.01	0.00	0.00	0.00	0.03	0.02
Summe	87.69	96.22	93.71	95.25	86.66	85.30

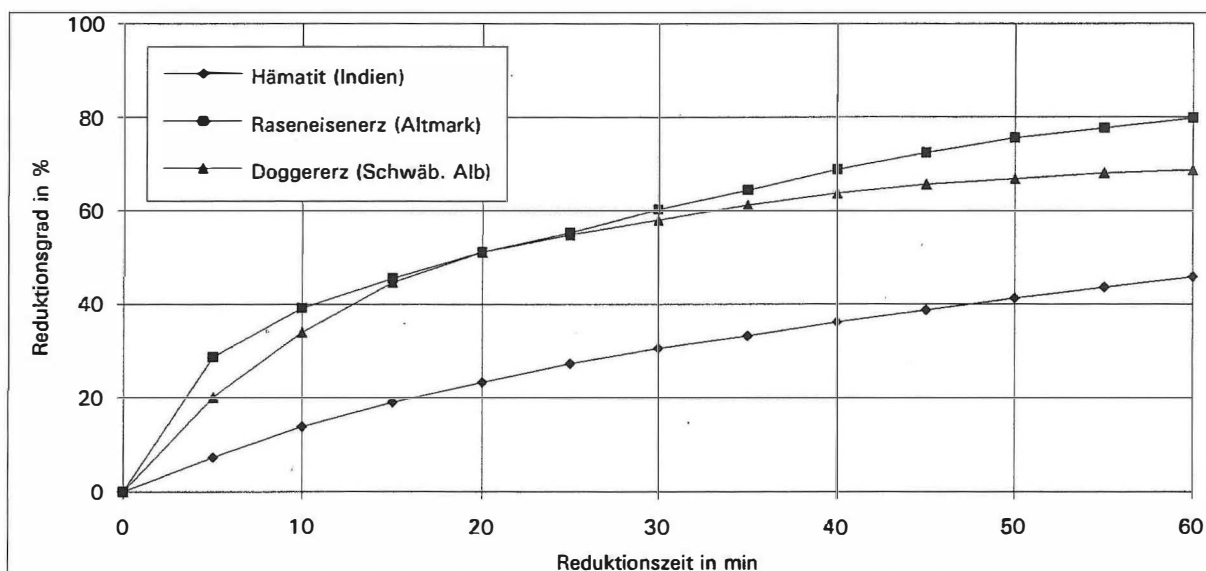


Abb. 2: Vergleich der Reduzierbarkeit von Doggererzen der Schwäbischen Alb (Grabung Metzingen-Neuhausen) mit indischem Hämatit und Raseneisenerz aus der Altmark.

während des gesamten Reduktionsvorganges aus dem Erz abgebauten an Eisen gebundenen Sauerstoffs.

Das Versuchsergebnis ist in Abbildung 2 zusammen mit zwei Vergleichserzproben dargestellt. Das untersuchte Doggererz besitzt eine ähnlich hervorragende Reduzierbarkeit wie Raseneisenerz, welches gemeinhin als das am besten zu reduzierende Erz gilt. Die Reduzierbarkeit des indischen Hämatiterzes ist dagegen wesentlich schlechter. Die sehr gute Reduzierbarkeit des Doggererzes führt im Schachtofen zu einem hohen Anteil der indirekten Reduktion, d.h. ein Großteil der Reduktion des Erzes erfolgt durch die im Schacht aufsteigenden Ofengase. Dies führt zu einer temperaturmäßigen Entlastung des Ofengestells (unterster Ofenbereich), da ein Teil der metallurgischen Arbeit schon im Ofenschacht geleistet wird. Mittels dieser Versuche konnte die für die Erstellung einer Stoff- und Wärmebilanz wichtige Größe  $r_d$  (direkter Reduktionsgrad des Eisens) sehr gut abgeschätzt werden.

## Schlacken

Untersuchungen an den Schlackenproben von Verhüttungsanlagen aus Frickenhausen und Metzingen haben den Befund der 1. Projektphase bestätigt: Man kann zwischen zwei Schlackentypen unterscheiden, den frühmittelalterlichen Schlacken im Raum Frickenhausen und den hochmittelalterlichen Schlacken bei Metzingen. Die Frickenhausener Schlacken sind in der Regel feinkristallin, teilweise glasig erstarrt; die glasigen Schlacken sind deutlich eisenärmer (FeO-Anteil schwankt zwischen 10 und 35 Gew.%) als die restlichen Schlacken (FeO-Gehalt 30-50 Gew.%). Weitere Komponenten sind  $\text{SiO}_2$ ,

$\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaO}$ . Die mineralogische Zusammensetzung dieser Schlacken ist von den gewöhnlichen Rennfeuerschlacken, die seit dem Ende des 2. Jahrtausend v.Chr. auftreten, insofern zu unterscheiden, als Wüstit ( $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ) in diesen Schlacken deutlich zurücktritt oder fehlt. Sie bestehen in der Regel aus Olivin ( $(\text{Fe,Ca})_2\text{SiO}_4$ ), Pyroxen ( $(\text{Fe,Ca})_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ), Spinell ( $\text{Fe}(\text{Fe,Al})_2\text{O}_4$ ) und Glas.

Die bei dem Metzinger Ofentyp gefundenen Schlackenhalde haben eine Masse von bis zu 35 t pro Ofen. Sie bestehen aus zwei sich signifikant unterscheidenden Schlackentypen. Der größte Anteil (ca. 94 %) sind eisenarme  $\text{CaO-SiO}_2$ -Schlacken, die von ihrer chemischen Zusammensetzung starke Ähnlichkeiten mit Floßofen- und frühen Holzkohlehochofenschlacken aufweisen (Osann 1971). Der wesentlich kleinere Anteil (6-7 %) sind eisenreiche fayalitische Schlacken vergleichbar mit Rennofenschlacken (Schürmann 1958, Yalçin & Hauptmann 1995) oder frühen Frischschlacken (Ganzelewski & Rehren 1994). Tabelle 2 zeigt die chemische Zusammensetzung dieser Schlackenarten zusammen mit den frühmittelalterlichen Schlacken von Frickenhausen und den römischen von Essingen-Weiherwiesen. Das wesentlichste Unterscheidungsmerkmal stellt der FeO-Gehalt dar. Die Essingener Schlacken sind "klassische Rennofenschlacken", die vor allem aus Fayalit bestehen und damit über sehr hohe Eisengehalte verfügen. Im Schlackentyp Frickenhausen mit deutlich abgesenkten FeO-Gehalten und schon recht hohen CaO-Gehalten dokumentiert sich den Wechsel der Erzbasis bzw. der Möllerszusammensetzung bei der Eisenherstellung. Während die Essingener Eisenerzeugung auf der Grundlage von Bohnerzen betrieben wurde, erfolgte die Frickenhausener hauptsächlich auf der Basis von Doggererzen, die sich durch wesentlich

	Essingen- Weiherwiesen (11 Proben)	Frickenhausen (19 Proben)	Metzingen Typ 1 (26 Proben)	Metzingen Typ 2 (6 Proben)
SiO <sub>2</sub>	17.30	24.60 - 36.20	30.50 - 45.30	11.30 - 18.90
TiO <sub>2</sub>	0.36	0.41 - 0.59	0.40 - 0.60	0.16 - 0.42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.20	0.79 - 13.40	9.70 - 14.60	2.10 - 6.20
FeO	61.00	17.80 - 56.40	4.10 - 9.60*	63.80 - 77.90
MnO	4.20	0.70 - 1.32	0.60 - 1.10	0.11 - 4.40
MgO	0.30	1.26 - 2.65	4.30 - 7.40	0.16 - 1.10
CaO	0.62	3.60 - 21.90	20.80 - 40.60	0.16 - 4.50
K <sub>2</sub> O	0.40	1.29 - 2.34	1.00 - 2.20	0.07 - 1.50
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.70	1.33 - 2.27	0.70 - 1.90	0.46 - 2.14
S	0.01	0.01 - 0.04	0.08 - 0.31	0.01 - 0.09
Datierung:	1. - 3. Jh.	7. - 9. Jh.	11. - 13. Jh.	

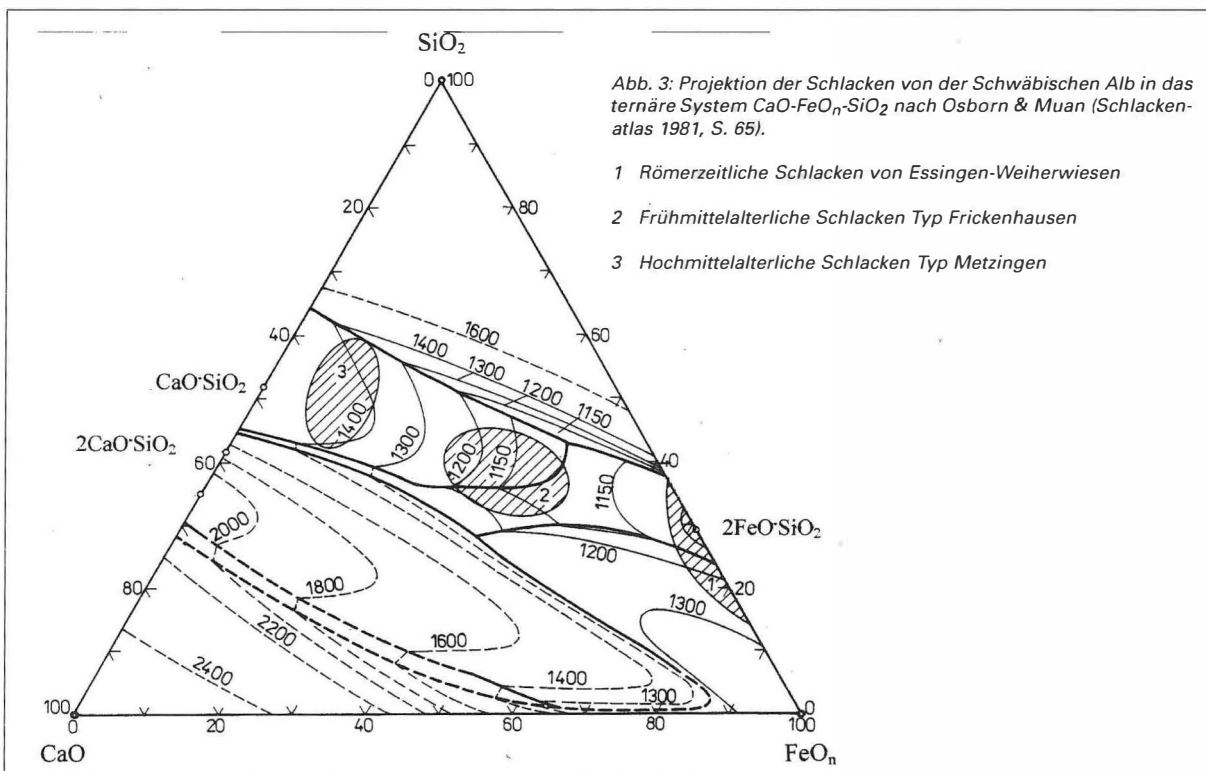
Tab. 2: Pauschalchemismus von früh- und hochmittelalterlichen Eisenschlacken aus dem Vorland der mittleren Schwäbischen Alb. Zum Vergleich sind die römischen Verhüttungsschlacken von Essingen-Weiherwiesen mit aufgeführt (Angaben in Gew.%).  
\* Gesamteisen als FeO; 1-2 Gew.% liegen als metallisches Eisen vor.

höhere CaO-Gehalte auszeichnen. Die Eisenerzeugung von Metzingen beruhte ebenfalls auf Doggererzen. Die FeO-Gehalte sind hier aber noch wesentlich weiter abgesenkt und liegen deutlich unter 10 Gew.-%.

Die wenigen eisenreichen Schlacken in den hochmittelalterlichen Verhüttungsplätzen sind auch äußerlich von den glasigen Roheisenschlacken zu unterscheiden. Die ersten Analysen und optischen Untersuchungen haben gezeigt, daß sie aus Wüstit und Fayalit bestehen sowie die Nebengemengteile Leucit (KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), Spinell und Pyroxen enthalten. Auch Iscorit (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>10</sub>) ist stellenweise vertreten.

Ihrer chemischen Zusammensetzung nach bestehen sie hauptsächlich aus Eisen- und Siliciumoxiden, mit einem FeO-Anteil von etwa 70 Gew.-% (Tab. 2).

Trägt man die Analysen in das ternäre System CaO-FeO<sub>n</sub>-SiO<sub>2</sub> ein, so nehmen die Schlacken unterschiedliche Bereiche ein (Abb. 3). Die gewählte polytherme Darstellungsform ermöglicht u.a. die Wiedergabe der Isothermen, welche den räumlichen Verlauf der Liquidusfläche aufzeigt. Damit ist es möglich einzuschätzen, ab welcher Temperatur die jeweilige Schlackenzusammensetzung in den flüssigen Zustand übergeht. Diese Informationen



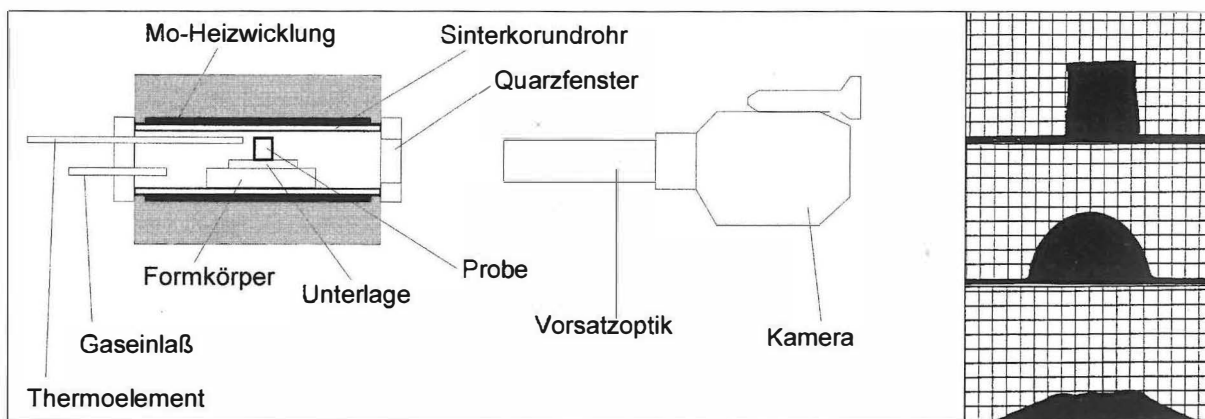


Abb. 4 (links): Schematische Darstellung des Erhitzungsmikroskops der TU Bergakademie Freiberg

Abb. 5 (rechts): Kennzeichnung der Erweichungs- (TA), Halbkugel- (TB) und Fließpunkttemperaturen (TC) nach DIN 51730. Von oben nach unten: TA Erste Änderung der Probenform, TB Halbkugelförmiges Zusammenschmelzen des Probenkörpers; TC Zusammenfließen auf ein Drittel der bei 1000 °C registrierten Ausgangshöhe.

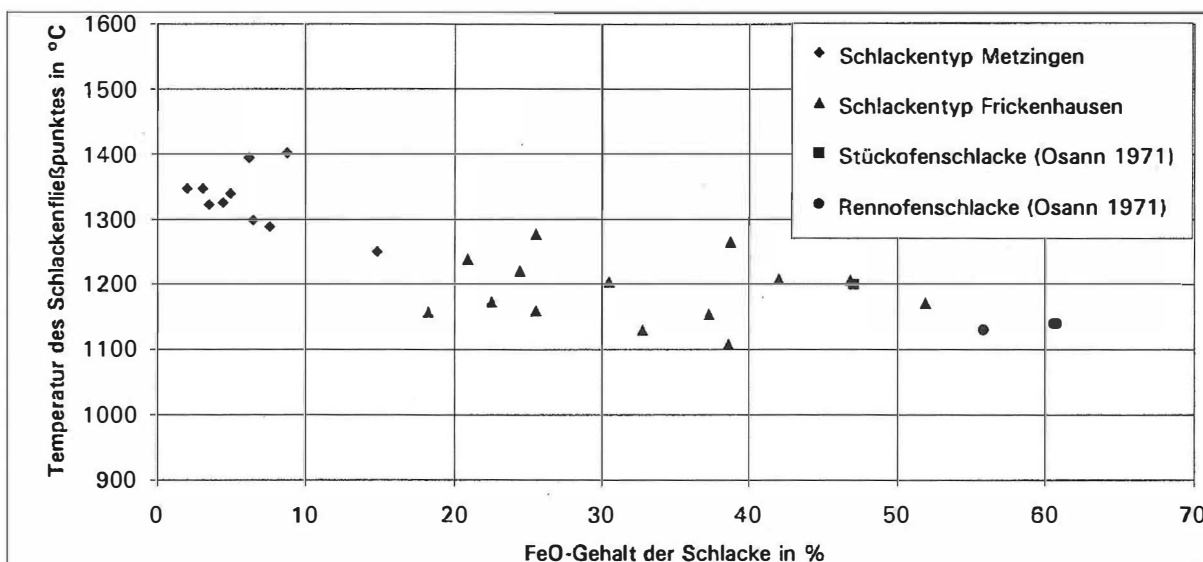
erlauben dann Rückschlüsse auf das Temperaturregime, mit dem die Öfen gefahren wurden.

Die Schlacken von Essingen-Weiherwiesen und Frickenhausen befinden sich in einem Bereich mit Liquidustemperaturen von ca. 1100-1250 °C. Die Metzingener Schlacken (hier wurden nur die glasigen Schlacken berücksichtigt) liegen dagegen in einem Gebiet mit wesentlich höheren Liquidustemperaturen (1400-1500 °C). Dies bedeutet, daß im Metzingener Ofen wesentlich höhere Temperaturen als in den Rennöfen von Essingen-Weiherwiesen und Frickenhausen geherrscht haben müssen. Zu beachten ist allerdings, daß die Darstellung von metallurgischen Schlacken in ternären Systemen immer fehlerbehaftet ist, da ein Teil der Schlackenkomponenten nicht berücksichtigt wird. Da insbesondere die schmelzpunktniedrigende Wirkung von Tonerde bekannt ist, wurden Untersuchungen

zum Aufschmelzverhalten der Schlacken am Erhitzungsmikroskop durchgeführt.

In Abb. 4 ist der schematische Aufbau des verwendeten Erhitzungsmikroskopes dargestellt. Bestimmt wurden die sogenannten Erweichungs-, Halbkugel- und Fließpunkttemperaturen, die in Abb. 5 definiert sind. Hierfür wurden die Schlackenproben analysenfein aufgemahlen und zu Zylindern mit je 6 mm Durchmesser und Höhe gepreßt. Die Probenaufheizgeschwindigkeit betrug in reduzierender Atmosphäre (Formiergas mit 90 Vol.% Stickstoff und 10 Vol.% Wasserstoff) 10 K/min. Die Versuchsauswertung erfolgte anhand der angefertigten Protokolle und Videobänder. Unter Zugrundelegung der Eichergebnisse wurden die o.g. charakteristischen Temperaturen als Mittelwerte von jeweils mindestens zwei Einzelmessungen (Versuchsserien) bestimmt.

Abb. 6: Darstellung des Schlackenfließpunktes in Abhängigkeit vom FeO-Gehalt für verschiedene Schlackentypen.



Nach der DIN 51730 ist der Schmelzbereich einer Schlacke definiert als Temperaturbereich zwischen Halbkugeltemperatur und Fließtemperatur. Da von einer flüssigen Schlacke im Ofen ausgegangen werden kann, wurden die Fließtemperaturen der jeweiligen Schlackenproben zur Auswertung herangezogen. In Abb. 6 sind diese über den jeweiligen FeO-Gehalten aufgetragen. Wie zu erwarten senken die hohen Tonerdegehalte die Liquidustemperaturen im Vergleich zum reinen System  $\text{CaO-FeO}_n\text{-SiO}_2$  ab. Trotzdem liegen die Fließtemperaturen der Metzinger Schlacken mit ihrem niedrigen FeO-Gehalten noch deutlich höher als die der Schlacken von Frickenhausen oder die von Osann angegebenen Werte (nach Untersuchungen von Schürmann) für Stück- und Rennofenschlacken. Auf die verfahrenstechnische Bedeutung dieser Tatsache wird noch näher eingegangen.

## Eisen

Während die Verhüttungsplätze von Frickenhausen kaum Metallfunde aufweisen, gelang es in denen von Metzingen, größere Mengen an Metallstücken zu bergen; allein bei der Plangrabung im "Äußeren Wald" bei Metzingen-Neuhausen konnte ca. 30 kg Eisen geborgen werden. Die bis zu 30 cm großen, flachen Metallstücke sind meistens zungen- bis tellerförmig ausgebildet. Sie unterscheiden sich schon rein äußerlich stark von Eisenerzen (Luppenfragmenten), die nach dem Rennverfahren produziert wurden.

Die Metallstücke wurden in der ersten Projektphase eingehend untersucht und die Ergebnisse ausführlich publiziert (Yalçin & Hauptmann 1995). Daher wird auf die Metallfunde von Metzingen hier nicht noch einmal näher eingegangen. Lediglich die chemischen Analysen von sechs Eisenproben sind in Tabelle 3 als Beispiel aufgeführt sowie ein reprä-

Tab. 3: Chemische Zusammensetzung der Metallfunde von Metzingen (Angaben in Gew.%).  
D-22/.: Metzingen-Kurleschau-I  
D-64/.: Metzingen-Kurleschau-II  
D-65/.: Metzingen-Neuhausen

Probe	C	P	S	Mn
D-22/02a	2.86	2.16	n.b.	0.007
04	2.95	1.05	n.b.	0.018
19	2.15	1.06	0.15	0.026
20	2.55	1.11	0.52	0.009
22	3.11	2.50	0.35	0.018
23	2.68	0.67	0.15	0.045
24	2.97	2.52	0.22	0.012
D-64/04	2.42	1.42	0.83	n.b.
D-65/13	1.48	1.16	0.75	0.026

sentatives Gefügebild in Abb. 7 dargestellt. Es handelt sich hierbei um untereutektisches Roheisen mit teilweise recht hohen Phosphor- und Schwefelgehalten.

## Diskussion der Ergebnisse

Zum Verständnis der Prozesse, die sich in einem Schachtofen abspielen, sollen diese hier kurz anhand von Untersuchungen der Stockholmer Schule für Bergbau erläutert werden (Pawlow 1952). In Abb. 8 sind die Ergebnisse dieser Versuchskampagne an einem Holzkohlehochofen graphisch dargestellt. Es zeigt das Profil des Ofens mit den entsprechenden Maßen und veranschaulicht die Verteilung der Temperaturen in verschiedenen Höhenlagen und den Verlauf der Prozesse, der Zerlegung der Karbonate, der Reduktion des Erzes und der Schlackenbildung.

Der Reduktionsprozeß beginnt direkt an der Gicht, da es sich bei dem verwendeten Eisenerz um ein leicht zu reduzierendes Magneteisenerz (1/3 des Eisens liegt in Form von Hämatit vor) handelte. Bei einer Temperatur von 350 °C tritt schon metallisches Eisen auf (3.3 % bei einem Gehalt von 34.8%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und 10.8% FeO) und der Hämatit ist vollständig zu Magnetit reduziert. Das Magnetitfeld keilt bei höheren Temperaturen schnell ein und bei nahe 900°C ist die Reduktion des Magnetits zu Wüstit beendet. Gleichzeitig geht eine wirksame Reduktion (in den äußeren Schichten der Erzbrocken) des Wüstits zu metallischen Eisens vor sich, so daß dessen Gesamtmenge nur unbedeutend anwächst; zwischen 800 °C und 1000 °C bleibt die Wüstitmenge nahezu unverändert. Anfänglich wächst sie ein wenig an (zwischen 800 °C und 925 °C), danach senkt sie sich jedoch infolge der beginnenden Reaktion mit der Kieselsäure. Diese charakteristische Verzögerung des Reduktionsprozesses ist bedingt durch den Eintritt der Erzsinterung bei etwa

Abb. 7: Gefügebild von untereutektischem Roheisen aus Metzingen-Kurleschau (REM-Bild, geätzt mit 3%iger Salpetersäure).



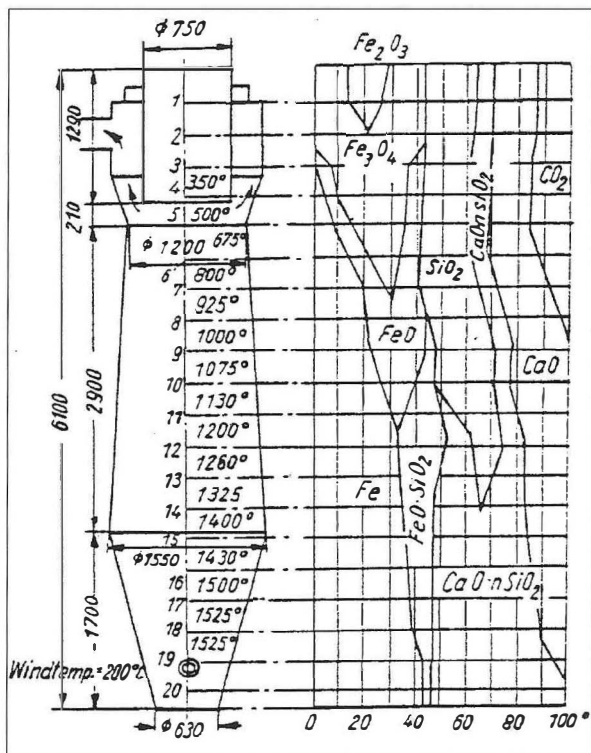


Abb. 8: Diagramm des Verlaufs der Prozesse von Reduktion und Schmelzung in dem schwedischen Versuchsofen (Pawlow 1952, Abb. 78, S. 177).

900 °C mit nachfolgender Bildung einer eisenreichen Schlacke. Von 1000 °C an verengt sich das Wüstitfeld schnell, so daß bei 1200 °C kein Wüstit mehr vorliegt.

Der Schmelzprozeß beginnt parallel zur Reduktion bei 925 °C. Bis zu einer Temperatur von 1075 °C bildet sich nur Eisensilikat, bei weiter steigenden Temperaturen beginnt dieses, den Kalk (der sich zwischen 500 °C und 1000 °C durch Zerlegung des Kalksteins gebildet hat) zu lösen. Der Kalk (CaO) verdrängt dann bei weiter steigenden Temperaturen Wüstit aus der Schlacke, der dann zu Eisen reduziert wird.

Diese schwedischen Untersuchungen an einem kleinem Holzkohleofen (Pawlow 1952) zeigen, daß die zuerst entstehende Schlacke (Primärschlacke) sehr eisenreich ist. Je höhere Temperaturen man im Ofen erreicht, unter Berücksichtigung der reduzierenden Bedingungen und einer angepaßten Möllierzusammensetzung, desto eisenärmer wird die am Prozeßende vorliegende Endschlacke. Dies bestätigen auch die Untersuchungen zum Aufschmelzverhalten der Schlacken von Metzingen. Die wesentlich eisenärmeren Schlacken von Metzingen besitzen eine Fließtemperatur von ca. 1350 °C. Um eine ordentliche Schlackenarbeit zu leisten, müssen die Schlackentemperaturen etwa 50 °K höher liegen. Damit sollten im Metzingener Ofentyp Prozeßtemperaturen in der Schlackenzone von mindestens ca. 1400 °C geherrscht haben. Die

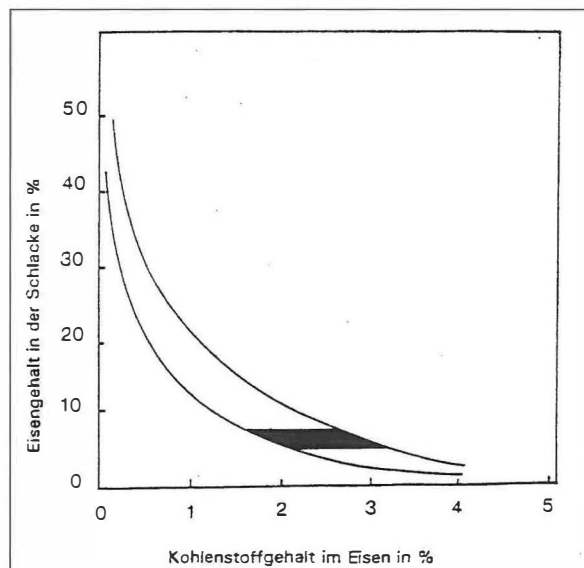
Öfen vom Frickenhausener Typ erreichten hingegen nur Temperaturen von maximal 1300 °C.

Ein wesentlicher Faktor zur Einschätzung des Prozesses in einem Ofen ist der FeO-Gehalt einer Schlacke. Dieser entscheidet, inwieweit das Eisen aufgekohlt werden kann. Abb. 9 zeigt diesen Zusammenhang zwischen dem Kohlenstoffgehalt des Eisens und dem FeO-Gehalt der Schlacke, auf dessen thermodynamische Ursachen hier nicht weiter eingegangen werden soll. Im Diagramm eingezeichnet ist der FeO-Bereich der Metzingener Schlacken. Der vergleichsweise geringe FeO-Gehalt ermöglicht die Aufkohlung des Eisens in Bereiche des untereutektischen Roheisens und damit bei den im Ofen herrschenden Temperaturen dessen Verflüssigung.

Auf der Grundlage dieser Überlegungen und der Tatsache, daß über 90 % der Metzingener Schlacken FeO-Gehalte von kleiner 10 % besitzen, kann man von einer gezielten Erzeugung untereutektischen Roheisens im Ofentyp Metzingen ausgehen. Diese Schlußfolgerung und die Fundsituation in der Grabung im "Äußeren Wald" bei Metzingen-Neuhausen, daß nämlich neben der Schlacke auch das verwendete Erz und die Holzkohle vorliegen, ermöglichte die Erstellung einer Stoff- und Wärmebilanz für den Metzingener Ofentyp. Als Berechnungsgrundlage dienten die von Ramm (1980), Kalinowski & Krüger (1992) und Hunger (1995) erstellten Bilanzgleichungssysteme. Die für die Berechnung der Gesamtwärmebilanz noch notwendigen Werte für

- den direkten Reduktionsgrad des Eisens rd;
- die äußeren Wärmeverluste und
- die Gichtgastemperatur

Abb. 9: Zusammenhang zwischen dem Kohlenstoffgehalt des Eisens und dem Eisengehalt in der Schlacke (nach Sperl 1986); der eingezeichnete Bereich entspricht den hochmittelalterlichen Schlacken von Metzingen.



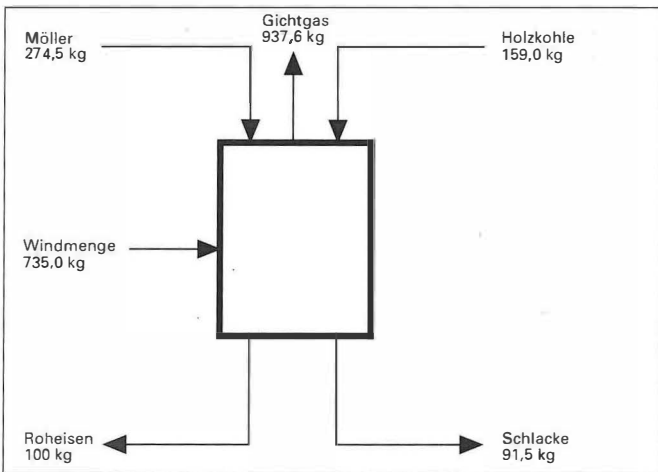
wurden mit hinreichender Genauigkeit abgeschätzt. Die Darstellung der Berechnungen würde den Rahmen dieser Arbeit bei weitem sprengen, es sei deswegen auf die angeführte Literatur verwiesen.

Die Stoffbilanz ist auf die Erzeugung von 100 kg Roheisen mit der angeführten Roheisenanalyse berechnet (Abb. 10). Es wurde mit den Windkennzahlen Sauerstoffgehalt 21%, Windtemperatur 20 °C und Windfeuchte 10 g/m<sup>3</sup> gerechnet. Eine Holzkohlebestimmung (Kempa in Vorb.) an Funden aus dem Grabungsgebiet ergab die Verwendung von Hartholzkohle. Die Analysendaten dafür wurden aus der Literatur (Pawlow 1952) entnommen. In Abb. 10 sind auch die Zwischenergebnisse der Wärmebilanzrechnung dargestellt.

Die erstellte Stoffbilanz zeigt, daß es möglich war, mit den vorhandenen Rohstoffen untereutektisches Roheisen und die in den Halden vorliegende

Schlacke herzustellen. Sie läßt weiterhin erkennen, daß bei den vorgegebenen Phosphorwerten im Möller und in der Schlacke ein vertretbarer Phosphorwert (im Sinne der Weiterverarbeitung des Roheisens) erreicht wird. Mit dieser Bilanzrechnung läßt sich auch die Produktionshöhe der Metzingerer Öfen abschätzen. Bei einer Schlackenhalde von 35 t ergibt sich eine Roheisenproduktion in etwa der gleichen Höhe. Zur Weiterverarbeitung des Roheisens läßt sich zum bisherigen Zeitpunkt soviel sagen, daß eine Verwendung als Gußeisen nach der Fundlage ausscheidet. Die als Metzinger Typ 2 angeführte Schlacke legt allerdings die Vermutung nahe, daß das Roheisen mittels dieser FeO-reichen Schlacke zu Stahl gefrischt wurde. Weitere Untersuchungen werden sich intensiv mit diesem Problemkreis befassen.

Abb. 10: Stoff- und Wärmebilanzrechnung für den Metzingerer Ofentyp



**Chemische Zusammensetzung der Einsatzstoffe und Endprodukte in %.**

**Möller**

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>hd</sub>
52,42	0,26	0,69	13,3	12,2	3,35	1,9	0,2	12,0	3,0

**Holzkohle**

C <sub>fix</sub>	flücht. Best.	Asche	Wasser	Schwefel
81,4	17,1	1,45	7,0	0,02

**Gichtgas**

CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
7,0	33,4	3,6	3,5	53,5

**Roheisen**

C	Si	Mn	P	S
2,5	0,08	0,006	0,48	0,1

**Schlacke**

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	FeO	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
40,0	10,1	37,4	6,0	5,7	0,8	0,98

Bilanzposten		in kJ/kg Roheisen
<b>Wärmeeinnahmen bei der Verbrennung:</b>		
Heizwerte		
1) des Kohlenstoffes vor den Düsen	q <sub>1</sub>	11284
Enthalpien		
2) des Windes unter Abzug des Wärmeverbrauches für die Zerlegung der Windfeuchte	q <sub>2</sub>	-633
$Q_1 = \Sigma q_{1-2}$		10651
bei der Reduktion:		
3) Oxidation des Kohlenstoffes zu CO	q <sub>3</sub>	930
4) Oxidation von CO zu CO <sub>2</sub>	q <sub>4</sub>	3087
5) Oxidation von H <sub>2</sub> zu H <sub>2</sub> O	q <sub>5</sub>	1853
$Q_2 = \Sigma q_{3-5}$		5870
<b>Gesamteinnahmen</b>	<b>Q = Q<sub>1</sub> + Q<sub>2</sub></b>	<b>16521</b>
<b>Wärmeausgaben</b>		
Nutzwärme	Q <sub>0</sub> '	10164
Wärmeaustrag durch Gichtgas	W	5086
äußere Wärmeverluste	Z	1278
<b>Gesamtwärmeausgaben</b>	<b>Q'</b>	<b>16528</b>



## Summary

Recent archaeometallurgical investigation of iron slags from the foothills of the Schwäbische Alb has revealed evidence for intentional iron production during Medieval times. Two different slag types are described labelled Frickenhausen and Metzingen type, respectively. The former represents traditional bloomery smelting dating to the 7th to 9th centuries AD. The latter slags are glassy, low in iron and occur in mounds containing several tens of tons of slag, dating to the 11th to 12th centuries AD. The ores related to the Metzingen type slags are characterised by a considerable variation in their lime and silica content and a more moderate iron content. The ore was tested for reducibility. It was found to be as suitable as bog ore and much better than hematite ore. The related slags are very low in iron (less than 10 wt% FeO) and are rich in lime and alumina. Slag softening and melting temperatures were determined theoretically and experimentally and were found to be in the range of 1300 to 1400°C. The iron samples, frequently found together with the slags, have 2 to 3 wt% carbon and 1 to 2 wt% phosphorous. The entire metallurgical process is discussed and it was found to be consistent with the intentional production of pig iron and, possibly, the fining of the iron produced.

## Literaturverzeichnis

- Ganzelewski, M. & Rehren, Th. (1994): Das Frischen von Roheisen am Beispiel des spätmittelalterlichen Fundplatzes von Kierspe im Märkischen Kreis. *Metalla* 1, 5-13.
- Hunger, J. (1995): Einblasen von Schmelz- und Entfallstoffen in die Wirbelzone von Hochöfen. Dr.-Ing. Dissertation, TU Bergakademie Freiberg 1995.
- Kalinowski, W. & Krüger, W. (1992): Bewertung unterschiedlicher Wärmebilanzgleichungen für die Berechnung der theoretischen Verbrennungstemperatur. *Neue Hütte* 11/12, 357-364.
- Osann, D. (1971): Rennverfahren und Anfänge der Roheisenerzeugung. Fachausschußbericht 9.001, Düsseldorf 1971.
- Pawlow, M.A. (1952): *Metallurgie des Roheisens*. Verlag Technik, Berlin.
- Ramm, A.N. (1980): *Der moderne Hochofenprozeß*. Verlag Metallurgia, Moskau.
- Schlackenatlas (1981): Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Verlag Stahleisen M.B.H. Düsseldorf.
- Schürmann, E. (1958): Die Reduktion des Eisens im Rennfeuer. *Stahl und Eisen* 78, 1297-1308.
- Sperl, G. (1986): Aufgaben, Durchführung und Ergebnisse von Schmelzversuchen. *Ferrum* 57, 31-35.
- Yalcin, Ü. & Hauptmann, A. (1995): Zur Archäometallurgie des Eisens auf der Schwäbischen Alb. *Forschungen und Berichte zur Vor- und Frühgeschichte in Baden-Württemberg*, Band 55, 269-309.
- Yalcin, Ü., Lychatz, B. & Hauptmann, A. (in Vorb.): Archäometallurgie der früh- und hochmittelalterlichen Eisenverhüttung im Vorland der Schwäbischen Alb, *Forschungen und Berichte zur Vor- und Frühgeschichte in Baden-Württemberg*.

**metallum, i, n:**  
Grube, Bergwerk (oft pl.);  
Metall, auch Gestein, Mineral

**μεταλλον, το:**  
Grube, Stollen;  
bsd. a) Bergwerk (meist pl.)  
b) Steinbruch



## **Inhalt**

## **Seite**

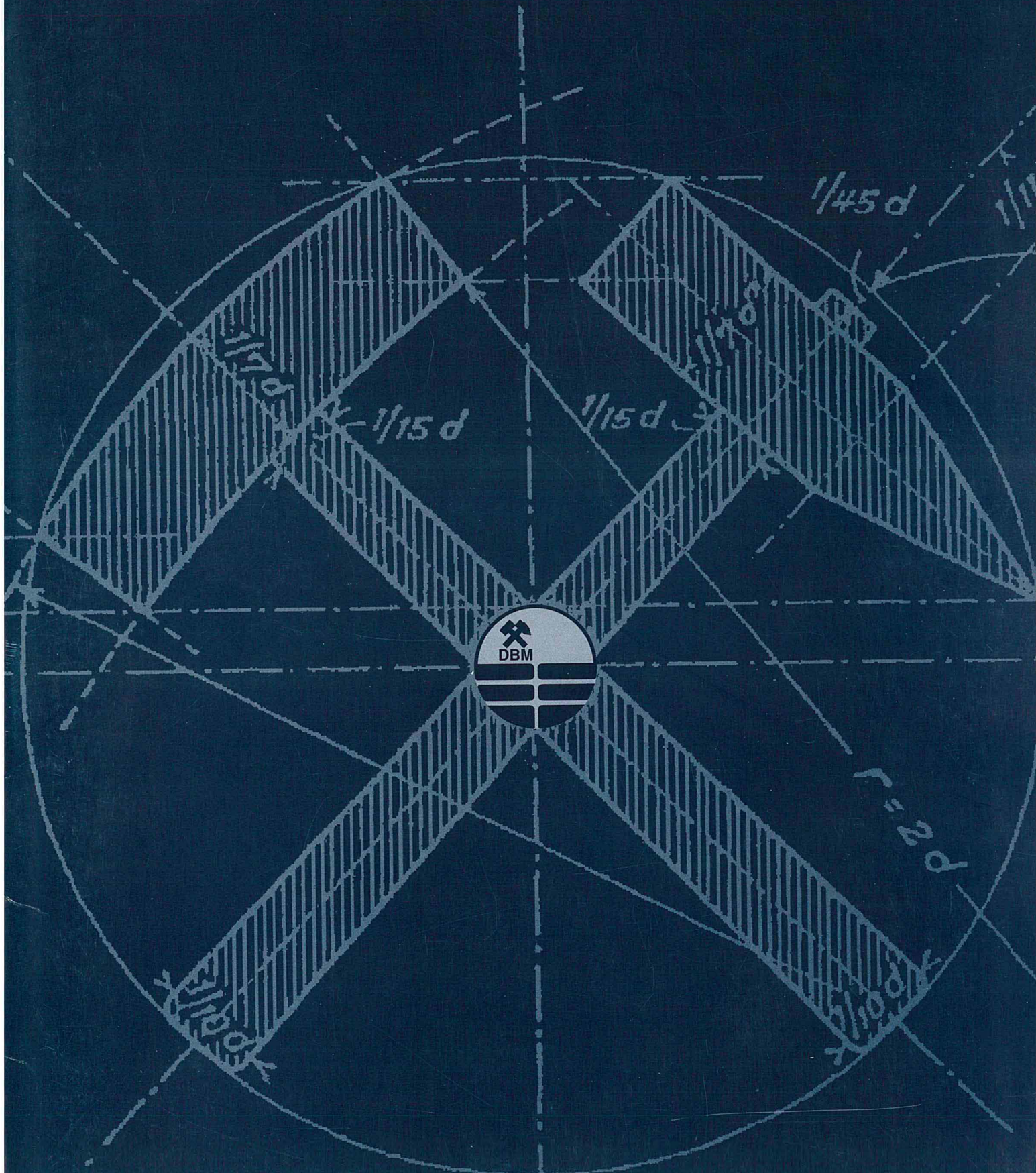
G. Gassmann/Ü. Yalçin/A. Hauptmann <b>Frümmittelalterliche Eisenproduktion in Kippenheim, Südbaden: Ein "missing link" zwischen Rennverfahren und Roheisentechnologie</b>	43
Ü. Yalçin/B. Lychatz <b>Früh- und hochmittelalterliche Eisengewinnung im Vorland der mittleren Schwäbischen Alb: Naturwissenschaftlich-technologische Aspekte zur Rekonstruktion der Eisenverhüttung</b>	53
K. Kirchner/J. Zallmanzig <b>Lagerstättenkundliche Übersichtsuntersuchung und materialkundliche Charakterisierung der westfälischen Schiefergruben</b>	63
Ch. Bartels/W. Blind <b>Röntgenuntersuchung pyritisch vererzter Fossilien aus dem Hunsrückschiefer (Unter-Devon, Rheinisches Schiefergebirge)</b>	79

Nr. 2.2

Bochum 1995

# METALLA

*Forschungsberichte des Deutschen Bergbau-Museums*



## **Impressum**

Herausgeber:

Deutsches Bergbau-Museum Bochum

Museumsdirektor: Dr. phil. Rainer Slotta

Schriftleiter: Dr. rer. nat. Thilo Rehren

Layout- und Titelgestaltung:

Dipl.Des. Karina Schwunk/Dr. Thilo Rehren

Am Bergbaumuseum 28

D-44791 Bochum

ISSN 0947-6229