



Feuer in der Metallverhüttung

Axel Berger

Institut für Ur- und Frühgeschichte
Universität zu Köln

Seminar: Feuernutzung – ein archäobotanischer
und geoarchäologischer Ansatz
Wintersemester 2015/16
Dr. Astrid Röpke

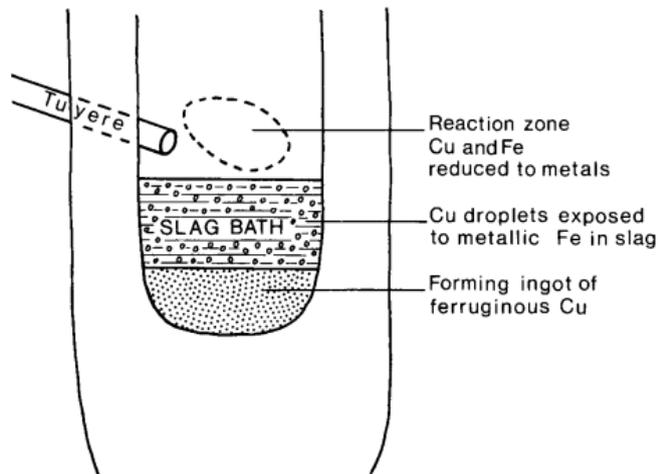


Gliederung

- ① Kupfer, Zinn und Bronze
- ② Woher kam das Zinn?
- ③ Eisen – warum und welches?
- ④ Energiebedarf und Umweltzerstörung
- ⑤ Résumé



Stark und schwach reduzierende Kupferverhüttung



Schwach reduzierende Verhüttung ergibt reines, eisenfreies Kupfer, verhindert aber auch die Reduktion von Zinn aus Mischerzen Cr99.

Kupfer
●○○○○○

Zinn
○○○○○○○

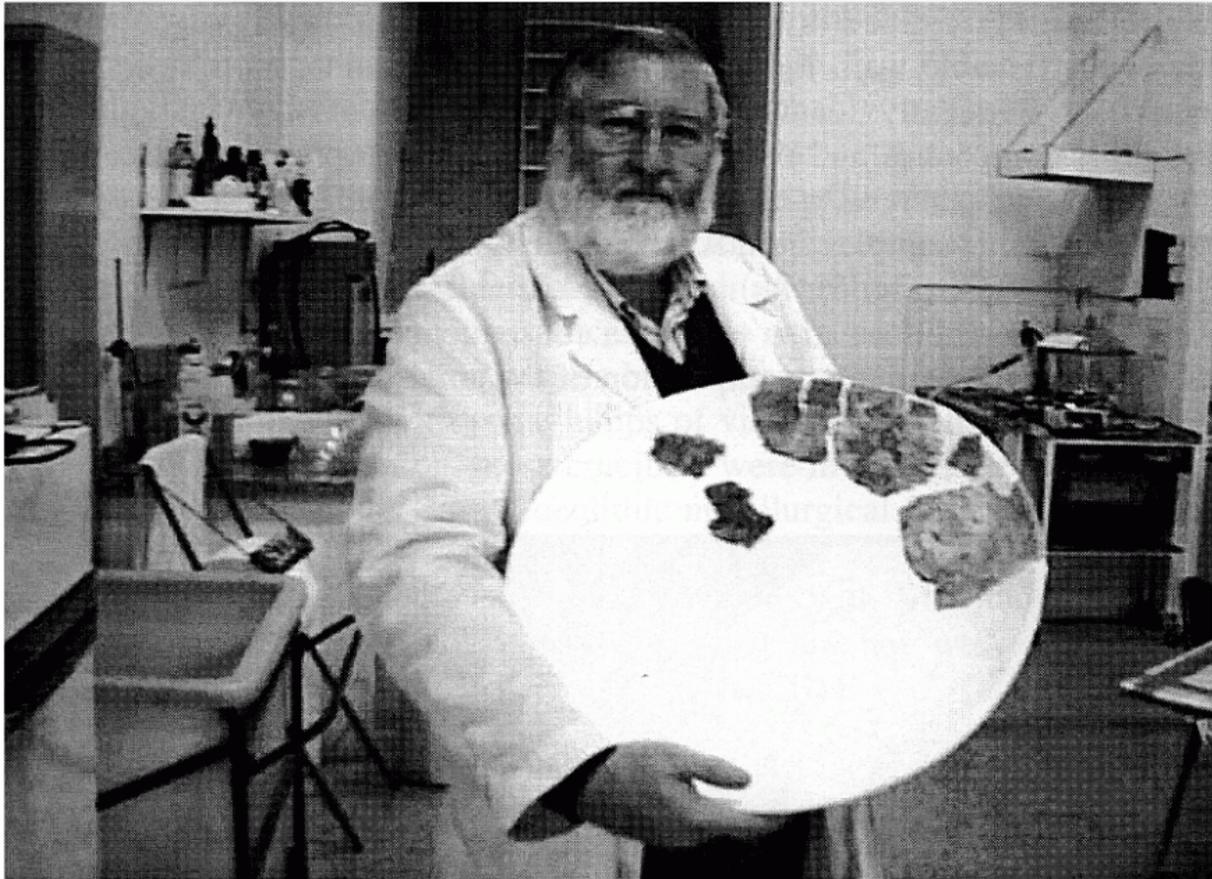
Eisen
○○○○○

Kohle
○○○○○○○

Résümé
○○○○○○○



Offene Reduzierschalen auf der iberischen Halbinsel



Kupfer
○○●○○○

Zinn
○○○○○○○

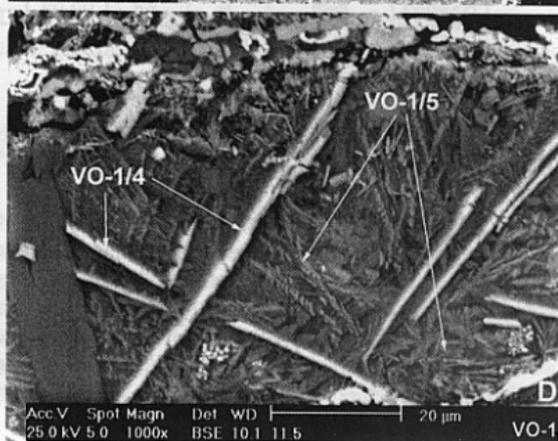
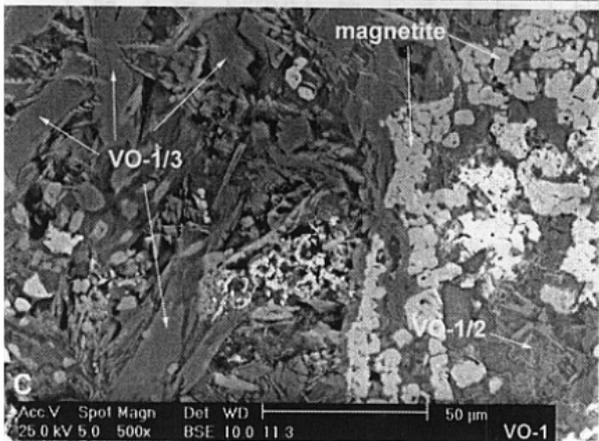
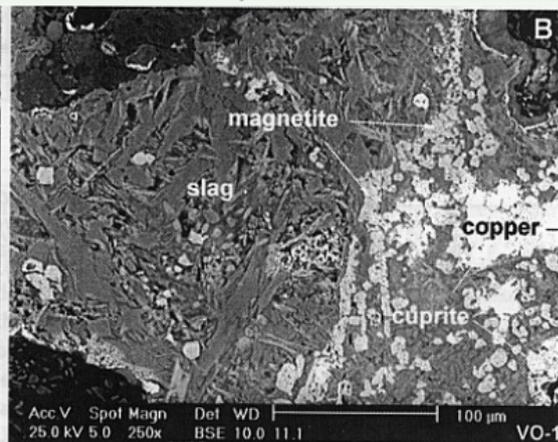
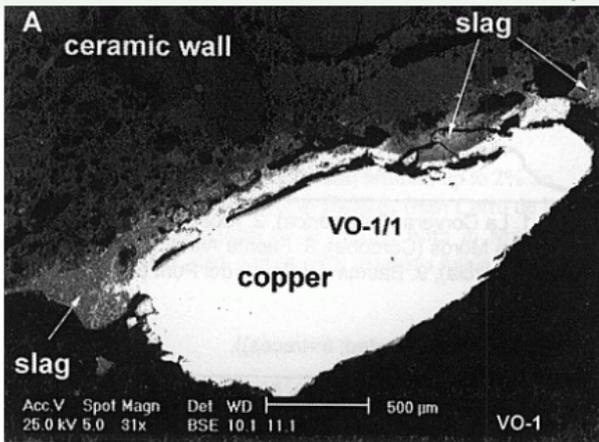
Eisen
○○○○○

Kohle
○○○○○○○

Résumé
○○○○○○○



Zinnschlacken an Reduziertiegeln (Avila, Spanien)





Elementverteilung in der Schlacke und Kupferpille

Table 5. XRF Analysis from Site n° 4 (Villaviciosa de Odón). (% in weight).

NUM_ANALIS	TIPO	FE	NI	CU	ZN	AS	AG	SN	SB	PB
PA3046	Palmela arrowhead	0.04	nd	99.5	nd	0.20	0.017	0,004	0.154	nd
PA3047A	Metal drop	0.96	nd	96.0	nd	2.87	tr	0,17	nd	nd
PA3047	Smelting crucible	17.8	nd	65.3	nd	11.9	nd	5,08	nd	nd
PA3048	Smelting crucible	49.6	nd	24.4	nd	22.5	0.107	0,36	0.066	2.50

Table 6. Slag in smelting crucible (SEM microanalysis, weight %)

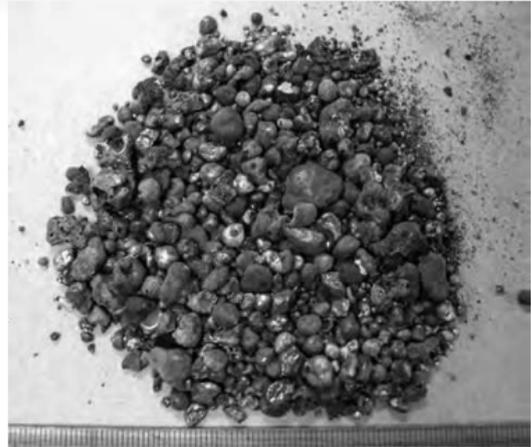
ANALYSI	PHASE	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	FeO	CuO	As ₂ O ₃	SnO ₂
VO-1/2	Glassy matrix	0	5.11	16.9	1.3	20.7	17.3	11.3	10.6	2.2
VO-1/3	Pyroxene laths	3.6	4.4	32.7	0.1	25.5	24.3	1.5	2.7	3.6
VO-1/4	Delafossite needle	0	0	24.2	0	7.5	25.3	37.9	4.7	0
VO-1/5	Glassy matrix	3	4.6	37.2	1.8	18.7	8.7	12.8	10.6	1.3
VO-1/6	Ceramic (bulk)	1.1	16.1	64.1	4.8	5.3	7.2	0	0	0

Table 7. Metal prill in slag (SEM microanalysis, weight %)

ANALYSIS	PHASE	Cu	Sn	As	Fe
VO-1/1	Metal prill	95.58	0.35	4.07	0



Die Zusammenverhüttung von Cu und Sn ist möglich



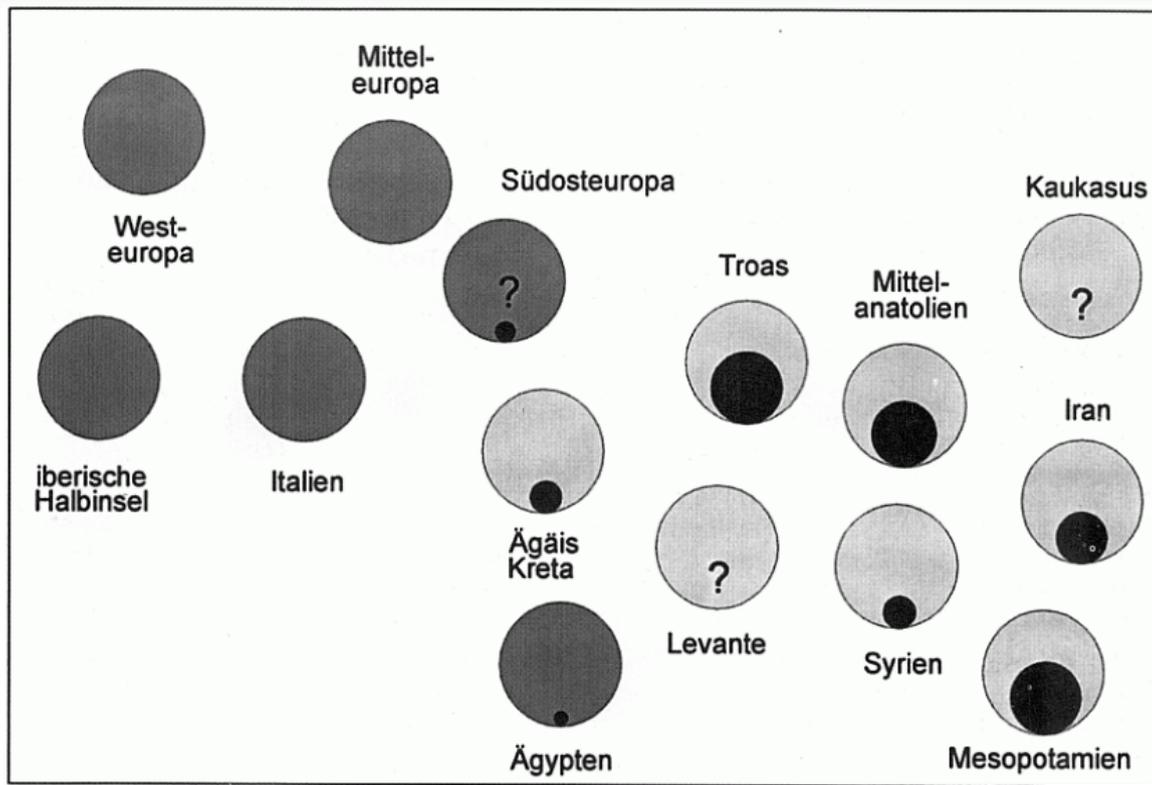


Das Ergebnis

Analysis #	Cu	Sn	As	Bi	Fe	S	O	Si
PA12856/3	99.4	nd	nd	nd	0.54	nd	nd	nd
PA12856/4	99.3	nd	nd	nd	0.64	nd	nd	nd
PA12856/5	99.5	nd	nd	nd	0.50	nd	nd	nd
PA12856/6	99.9	nd	nd	0.10	nd	nd	nd	nd
PA12857/01	74.8	23.5	nd	0.88	nd	nd	nd	nd
PA12857/02	76.2	22.1	nd	1.68	nd	nd	nd	nd
PA12857/03	17.1	81.3	nd	1.59	nd	nd	nd	nd
PA12857/04	67.0	28.3	2.1	2.57	nd	nd	nd	nd
PA12857/05	99.4	nd	nd	0.60	nd	nd	nd	nd



Das Auftreten der ersten Zinnbronzen vor 2200 BC



● Anteil von Zinnbronzen im Fundbestand

● Gebiete mit Zinnvorkommen

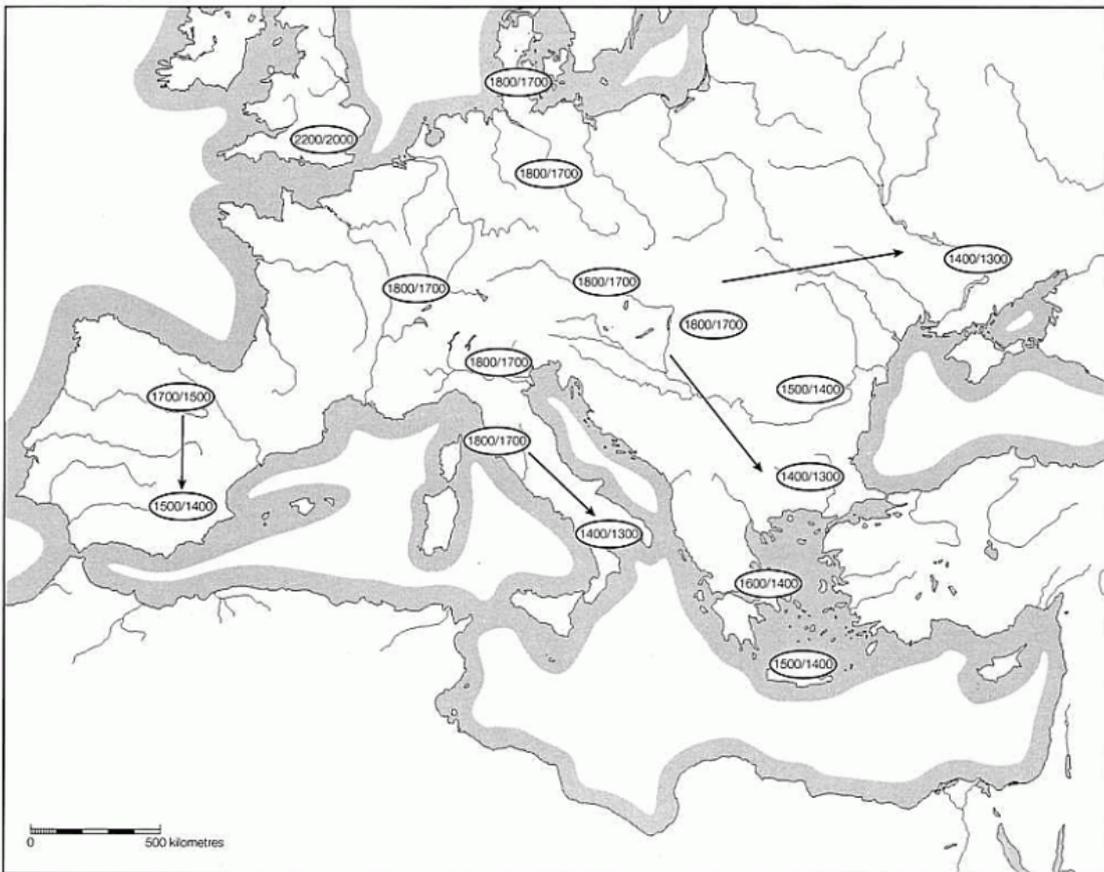


Die Verteilung der Zinnvorkommen



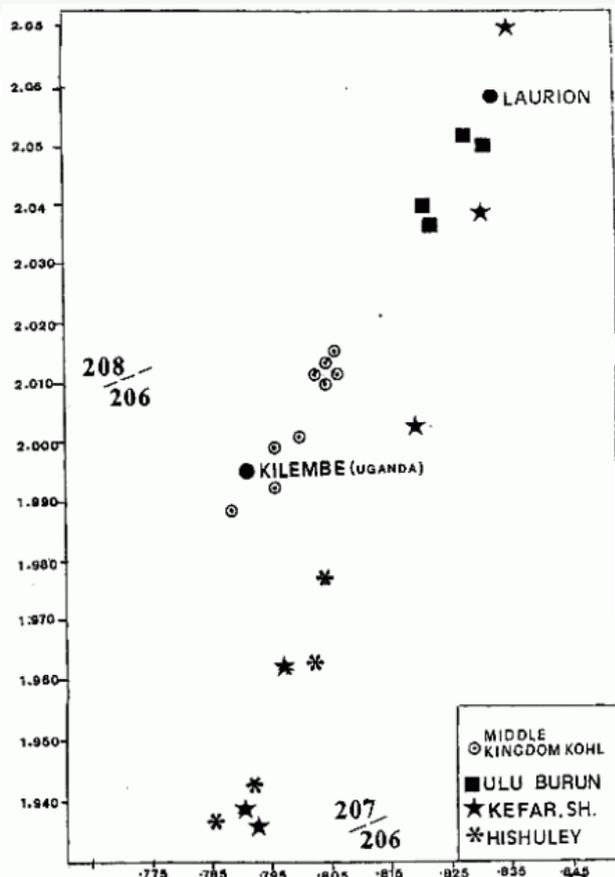
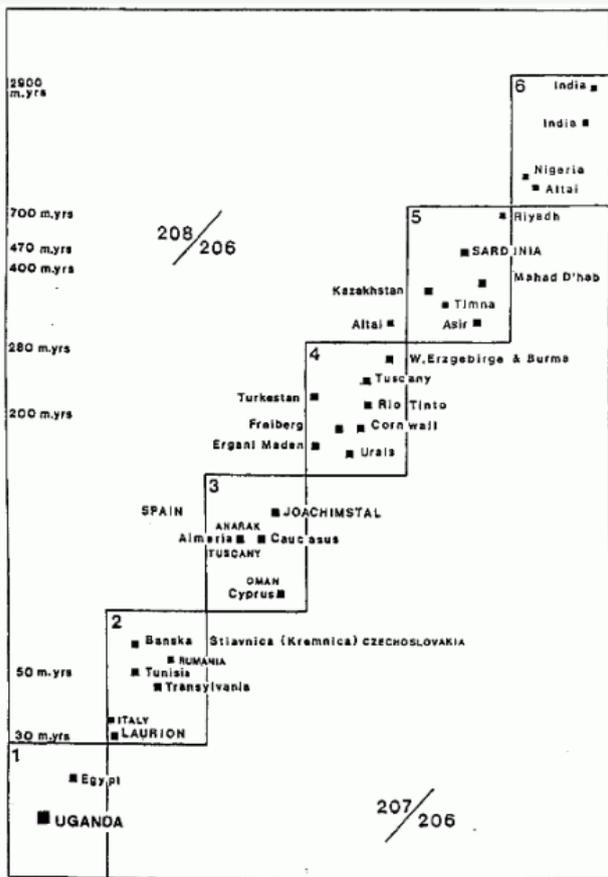


Oder in Britannien doch früher?



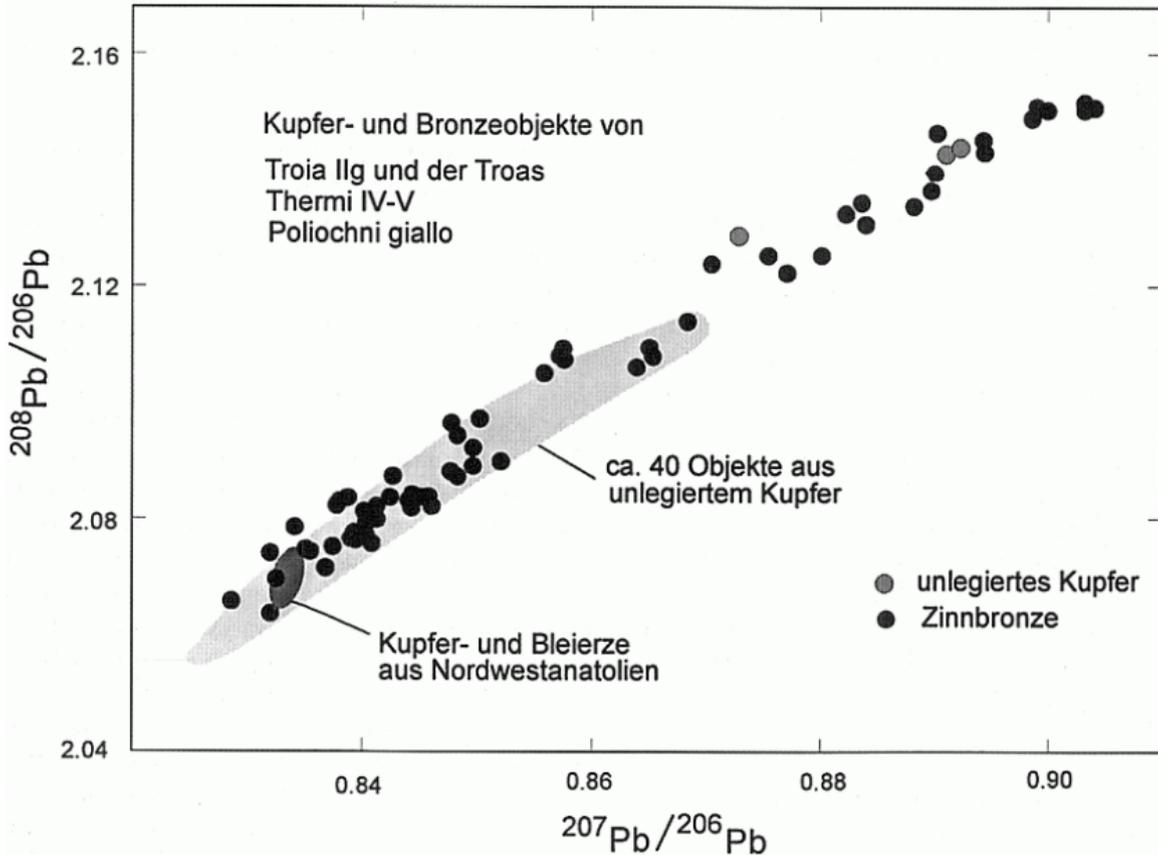


Bleisotope und Gesteinsalter



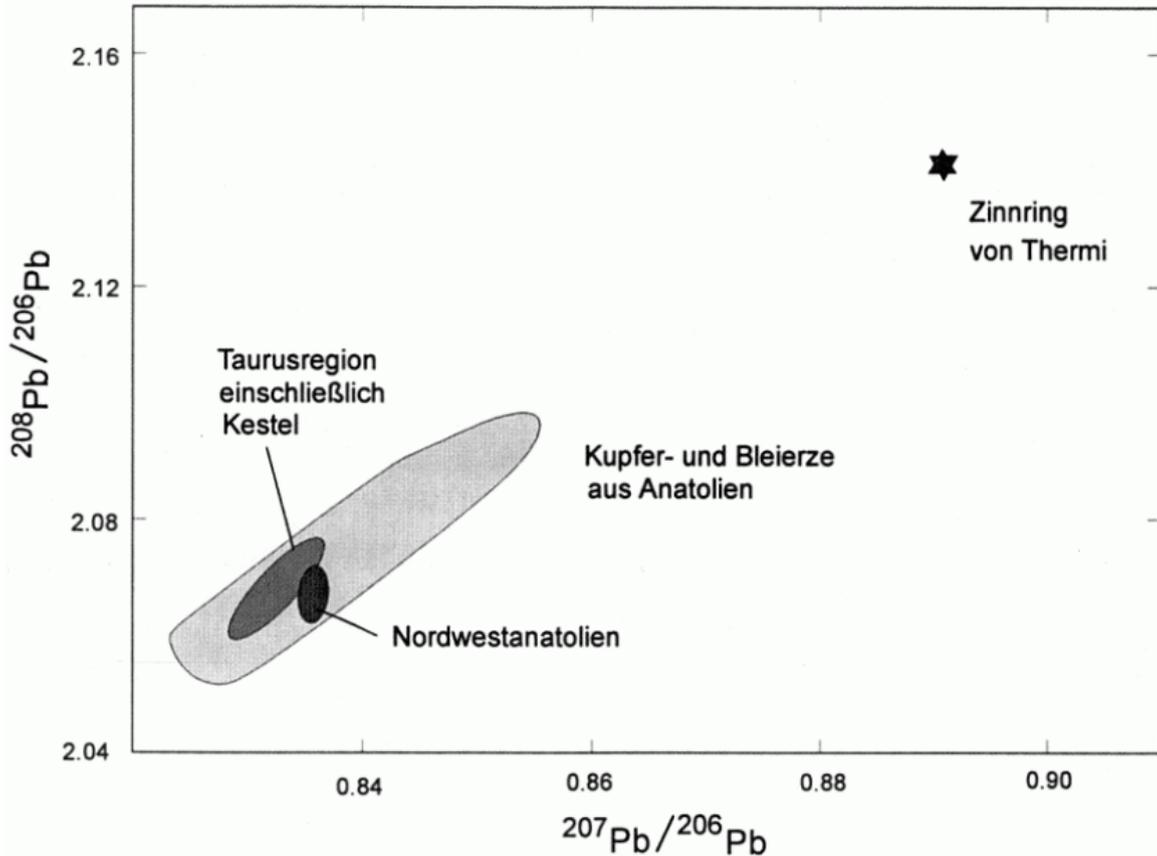


Das Kupfer der frühen Bronzen



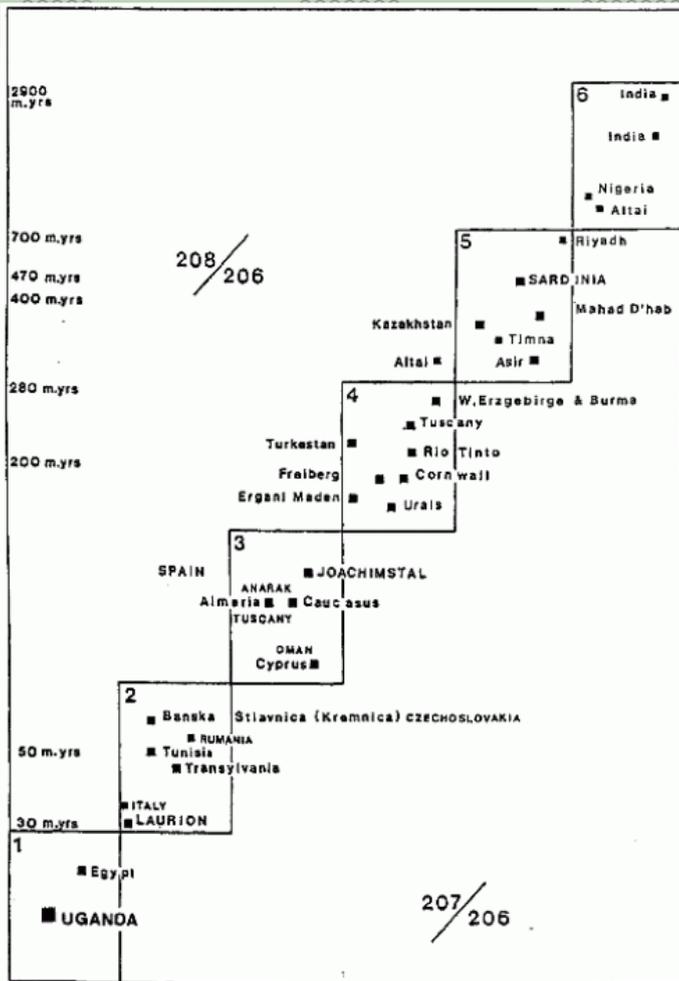


Der Zinnring von Thermi





Kam das erste Zinn also aus Böhmen?





Warum Eisen?

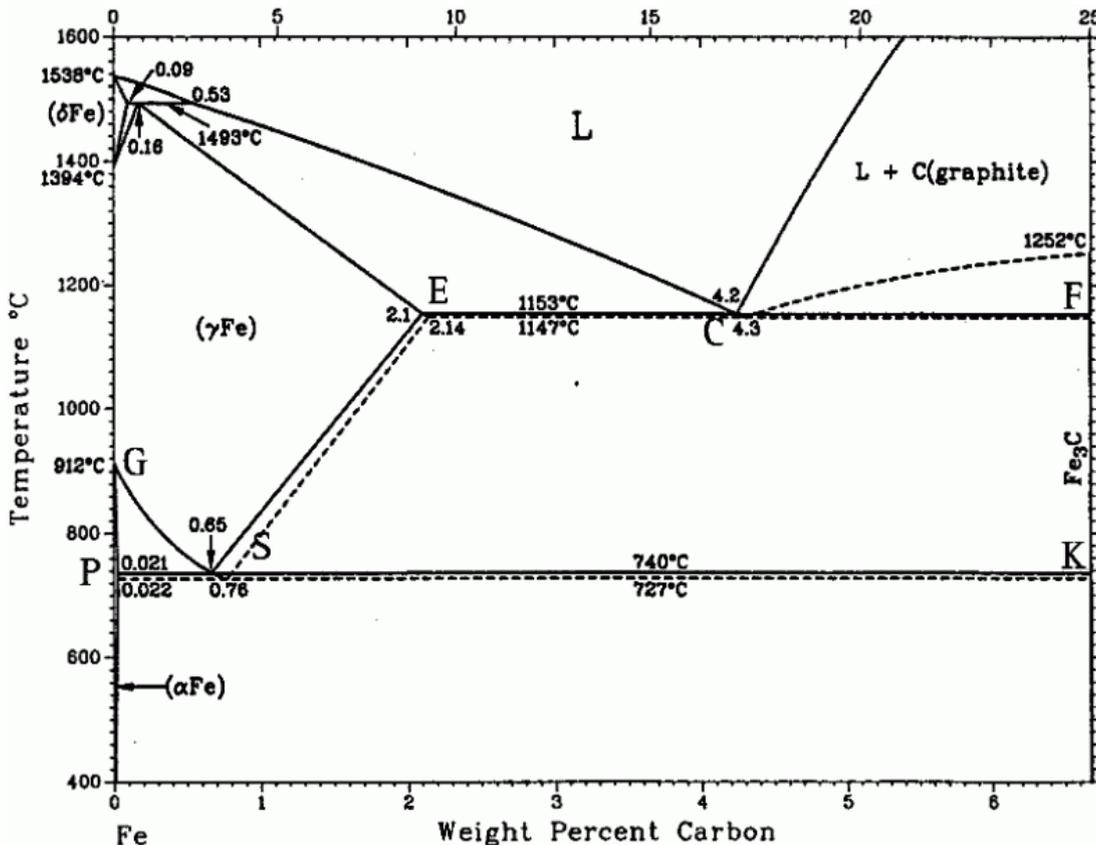
Eisen und einfacher Stahl sind Bronze in der Festigkeit und Härte nicht überlegen

	Brinellhärte
Reines geglühtes Kupfer	40–50 kp/mm ²
Kaltgeschmiedetes Kupfer mit 0,4 % Zinn	118 kp/mm ²
Kaltgeschmiedetes Kupfer mit 5 % Zinn	203 kp/mm ²
Kaltgeschmiedetes Kupfer mit 10 % Zinn	230 kp/mm ²

Zum Vergleich sei angeführt, daß Schmiedeeisen eine Brinellhärte von 70–80 kp/mm², ein geschmiedeter, nicht abgeschreckter Stahl mit 0,55 % Kohlenstoffgehalt eine Härte von 246 kp/mm² aufweist, also etwa soviel wie eine kaltgeschmiedete 10prozentige Zinnbronze.



Die Schmelztemperatur von Eisen ist nicht hoch



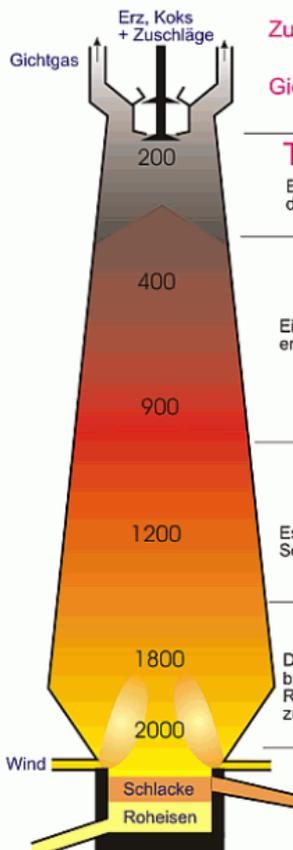


Schmelzen und Legieren von Gold in Varna





Der Prozess der Eisenverhüttung



Zuschläge

Die Zuschläge (z.B. Kalkstein) werden hinzugemischt, damit die sog. Gangart schmilzt und als Schlacke abgetrennt wird.

Gichtgas

Das Gichtgas besteht aus 60% Stickstoff, 20% CO (giftig!) sowie Wasserstoff und Methan. Wird zum Aufheizen der Luft verwendet.

Trocken- und Vorwärmzone

Eisenerz, Koks und Zuschlag werden vom durchströmenden Gas getrocknet und vorgewärmt.

Reduktionszone

Eisenoxid wird durch CO und C reduziert. Das dabei entstehende Eisen ist noch fest.



Kohlungszone

Es bildet sich ein Eisen-Kohlenstoffgemisch, dessen Schmelzpunkt bei etwa 1100 - 1200 Grad C liegt.

Schmelzzone

Der Koks verbrennt an der eingeblasenen Luft und bringt das Eisen-Kohlenstoffgemisch zum Schmelzen. Restliche Eisenverbindungen werden von CO und C zu Eisen reduziert.

Roheisen

Roheisen enthält etwa 3-4% Kohlenstoff. Es ist deshalb spröde und nicht schiedbar.



Norischer Stahl – hart wie eine Frauenseele



durior et ferro, quod Noricus excoquit ignis, [Bu05].

Kupfer
○○○○○○

Zinn
○○○○○○

Eisen
○○○○

Kohle
●○○○○○

Résumé
○○○○○○



Große Mengen Holzkohle



eigene Aufnahme, HAT 2007



Der Energiebedarf der Verhüttung

Zur Verhüttung von 10 kg Kupfer (wenig mehr als ein Liter) braucht man:

- 400 kg Holzkohle
- 3 000 kg Holz
- 5 Festmeter Holz
- 5–6 Akazienstämme
- 7 Manntage

Für Eisen ist es möglicherweise weniger als die Hälfte.





Vier bronzezeitliche Beispiele

Timna

100 t Kupfer, 70 000 Akazienstämme, Wüstenregion im Negev

Kengazgan

25 kt Kupfer, 30 Millionen Bäume, Steppenregion in Kasachstan, der nächste Wald ist hunderte von Kilometern entfernt

Ai Bunar

1 000 t Kupfer, 1 Million Bäume

Kargaly

125 kt Kupfer, 63 Millionen Festmeter Holz, 2 500 km² Wald, Steppe in der Nähe der Wälder des Südural

Kupfer
○○○○○○

Zinn
○○○○○○○

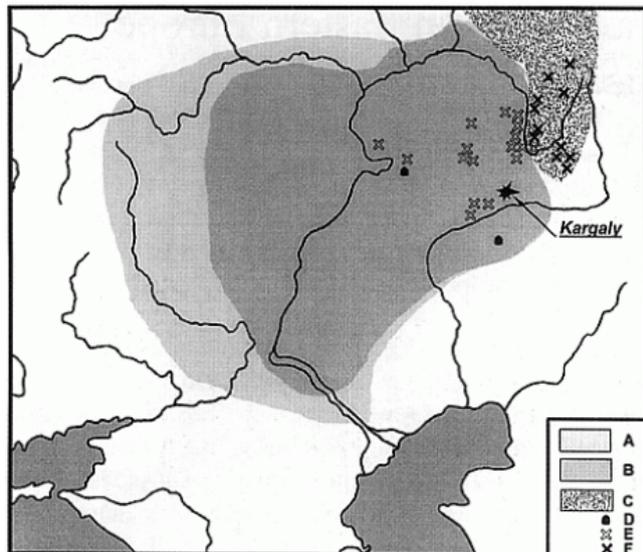
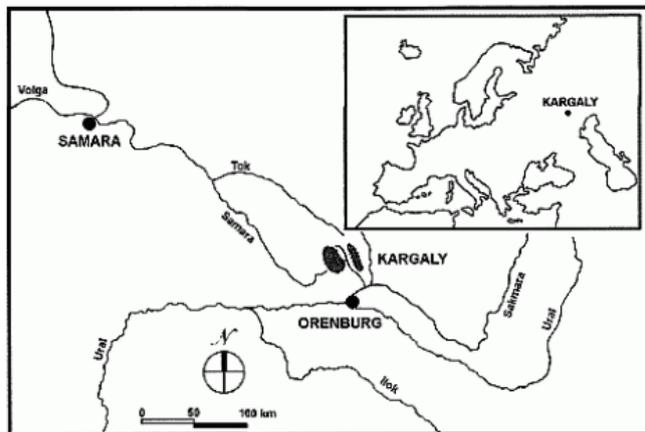
Eisen
○○○○○

Kohle
○○●○○○

Résumé
○○○○○○○



Die Region von Kargaly





Wie ertragreich ist der Wald?

- Auf einem Hektar Wald in natürlicher Altermischung stehen etwa 300 Festmeter Holz. (In Deutschland 10 % mehr, im Südtal 10 % weniger.)
- Bei nachhaltiger Nutzung können jährlich etwa 5 Festmeter pro Hektar eingeschlagen werden.



Der Flächenbedarf der Bronzezeit bei nachhaltigem Holzeinschlag von $5 \text{ m}^3/\text{ha a}$

Kengazgan

25 kt Kupfer in 500–700 a, 50 t/a,
25 000 m^3/a , 5 000 ha, $7 \times 7 \text{ km}$

Ai Bunar

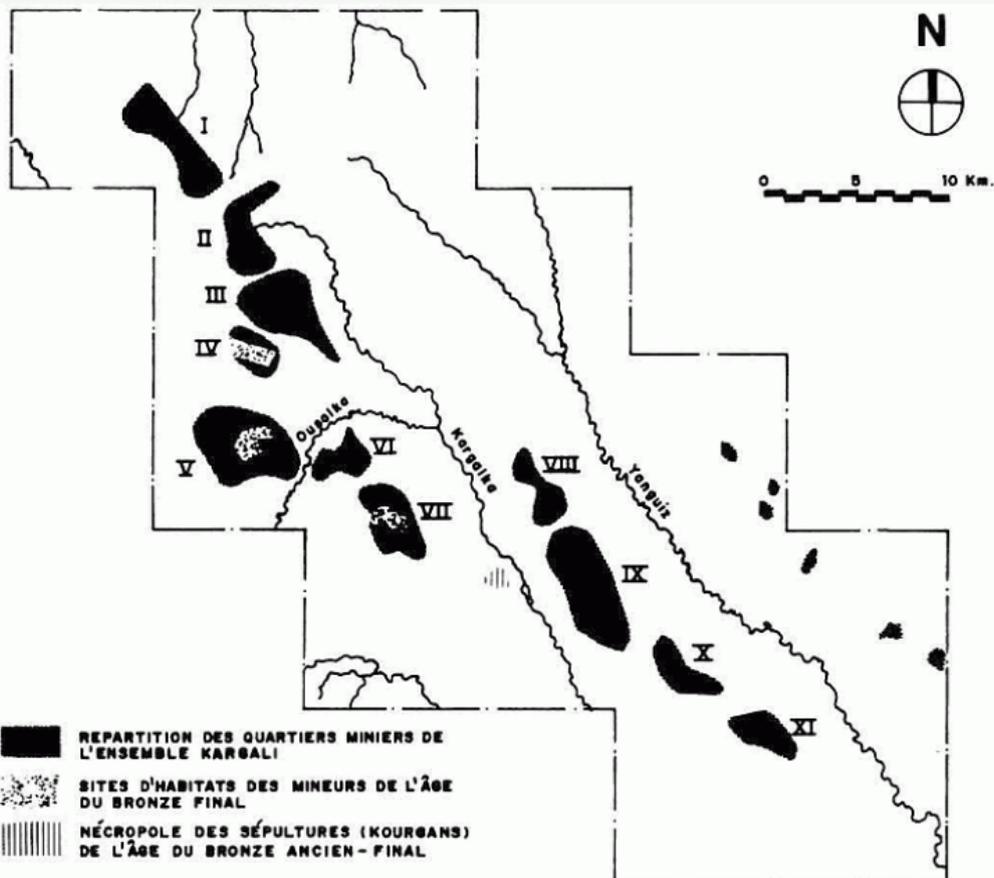
1 000 t Kupfer in $< 300 \text{ a}$, 4 t/a,
2 000 m^3/a , 400 ha, $2 \times 2 \text{ km}$

Kargaly

125 kt Kupfer in 2 000 a, 60 t/a,
30 000 m^3/a , 6 000 ha, $8 \times 8 \text{ km}$



Die Region von Kargaly





Résumé

- Holz und Energie waren unter den Bedingungen der Bronzezeit in den meisten Regionen kein begrenzender Faktor für die Metallverarbeitung.
- Anders wurde das trotz der gleichmäßigen Verteilung des Eisens im Raum erst in der Eisenzeit und Antike, als die Nachfrage und die Bevölkerung deutlich anstiegen.



Handout, Hausarbeit und Literatur

Vielen Dank

Handout, Hausarbeit und Literatur liegen auf:
www.axel.berger-odenthal.de/work/Referat/



Literatur

- Ba96 Martin Bartelheim & Elke Niederschlag,
Bronzezeitliche Zinnengewinnung im Erzgebirge?
 Archäologie aktuell im Freistaat Sachsen 4 (1996), 61–66.
- Bu05 Vagn Fabritius Buchwald,
Iron and steel in ancient times.
 Historisk-filosofiske Skrifter 29 (Copenhagen 2005).
- Ch94 Eugène N. Chernykh,
L'ancienne production minière et métallurgique et les catastrophes écologiques anthropogènes, Introduction au problème.
 Trabajos de Prehistoria 51 (1994), ii, 55–68.
- Ch98 Evgenij N. Chernykh,
Ancient mining and metallurgy in Eastern Europe, Ecological problems.
 In: Bernhard Hänsel (Hrsg.),
Mensch und Umwelt in der Bronzezeit Europas – Man and Environment in European Bronze Age, Abschlußtagung: Die Bronzezeit, das erste goldene Zeitalter Europas, Berlin, 17.–19. März 1997.
 (Kiel 1998), 129–133.
- Cr93 Paul T. Craddock,
A short review of the evidence for Bronze Age mining in the British Isles.
 In: Heiko Steuer & Ulrich Zimmermann (Hrsg.),
Montanarchäologie in Europa, Int. Koll. „Frühe Erzgewinnung und Verhüttung in Europa“ in Freiburg i. Br. vom 4. bis 7. Oktober 1990.
 Archäologie und Geschichte 4 (Sigmaringen 1993), 37–56.
- Cr95 Clayton E. Cramer,
What Caused The Iron Age? unveröffentlichter Seminarvortrag, December 10, 1995.
 (Sonoma 1995).
 <<http://www.claytoncramer.com/unpublished/Iron2.pdf>> (2012-11-17).



Literatur (cont.)

Cr99 Paul T. Craddock,

Paradigms of metallurgical innovation in prehistoric Europe.

In: Andreas Hauptmann, Ernst Pernicka, Thilo Rehren & Unsai Yalgin (Hrsg.),

The Beginnings of Metallurgy, Proceedings of the International Conference „The Beginnings of Metallurgy“, Bochum 1995.

Der Anschnitt, Beiheft 9 (Bochum 1999), 175–192.

Da03 John E. Dayton,

The problem of tin in the ancient world, (Part 2).

In: Alessandra Giumlia-Mair & Fulvia Lo Schiavo (Hrsg.),

Le probleme de l'etain a l'origine de la metallurgie – The Problem of Early Tin, Acts of the XIVth UISPP Congress, University of Liege, Belgium, 2–8 September 2001.

BAR International Series 1199 (Oxford 2003), 165–170.

Da71 J. E. Dayton,

The problem of tin in the Ancient World.

World Archaeology 3 (1971), 49–70.

Go92 Robert B. Gordon & David J. Killick,

The Metallurgy of the American Bloomery Process.

Archeomaterials 6 (1992), 141–167.

Ho82 Lee Horne,

Fuel For The Metal Worker, The Role of Charcoal and Charcoal Production in Ancient Metallurgy.

Expedition 25 (1982), i, 6–13.

Ki10 Tobias L. Kienlin,

Traditions and Transformations: Approaches to Eneolithic (Copper Age) and Bronze Age Metalworking and Society in Eastern Central Europe and the Carpathian Basin.

BAR International Series 2184 (Oxford 2010).



Literatur (cont.)

- Ki96** David Killick,
On Claims For “Advanced” Ironworking Technology in Precolonial Africa.
 In: Peter R. Schmidt (Hrsg.),
The Culture and Technology of African Iron Production.
 (Gainesville 1996), 247–266.
- Ku01** Michael Kunst,
Die Kupferzeit der Iberischen Halbinsel.
 In: Blech (Hrsg.),
Denkmäler der Frühzeit.
 Hispania Antiqua (Mainz 2001), 67–100.
- Le15** Verena Leusch, Barbara Armbruster, Ernst Pernicka & Vladimir Slavčev,
On the Invention of Gold Metallurgy, The Gold Objects from the Varna I Cemetery (Bulgaria)—Technological Consequence and Inventive Creativity.
 Cambridge Archaeological Journal 25 (2015), 353–376.
- Me80** Nikolaas Johannes van der Merwe,
Production of high carbon steel in the African Iron Age, The direct steel process.
 In: R. E. Leakey & B. A. Ogot (Hrsg.),
Proceedings of the 8th Panafican Congress of Prehistory and Quaternary Studies, Nairobi, September 1977.
 (Nairobi 1980), 331–334.
- Mu73** J. D. Muhly & T. A. Wertime,
Evidence for the sources and use of tin during the Bronze Age of the Near East: a reply to J. E. Dayton.
 World Archaeology 5 (1973), 111–122.
- Pa15** Jang-Sik Park & Susanne Reichert,
Technological tradition of the Mongol Empire as inferred from bloomery and cast iron objects excavated in Karakorum.
 Journal of Archaeological Science 53 (2015), 49–60.



Literatur (cont.)

- Pe98 Ernst Pernicka,
Die Ausbreitung der Zinnbronze im 3. Jahrtausend.
In: Bernhard Hänsel (Hrsg.),
Mensch und Umwelt in der Bronzezeit Europas – Man and Environment in European Bronze Age, Abschlußtagung: Die Bronzezeit, das erste goldene Zeitalter Europas, Berlin, 17.–19. März 1997.
(Kiel 1998), 135–147.
- Ro02 Salvador Rovira,
Early slags and smelting by-products of copper metallurgy in Spain.
In: Martin Bartelheim, Ernst Pernicka & Rüdiger Krause (Hrsg.),
Die Anfänge der Metallurgie in der Alten Welt, Euroseminar Freiberg/Sachsen, November 1990.
Forschungen zur Archäometrie 1 (Rahden/Westf. 2002), 83–98.
- Ro03 Salvador Rovira & Ignacio Montero,
Natural Tin-Bronze Alloy in Iberian Peninsula Metallurgy: Potentiality and reality.
In: Alessandra Giumlia-Mair & Fulvia Lo Schiavo (Hrsg.),
Le probleme de l'etaïn a l'origine de la metallurgie – The Problem of Early Tin, Acts of the XIVth UISPP Congress, University of Liege, Belgium, 2–8 September 2001.
BAR International Series 1199 (Oxford 2003), 15–22.
- Ro09 Salvador Rovira, Ignacio Montero-Ruiz & Martina Renzi,
Experimental co-smelting to copper-tin alloys.
In: Tobias L. Kienlin & Ben Roberts (Hrsg.),
Metals and Societies, Studies in honour of Barbara S. Ottaway.
Universitätsforschungen zur prähistorischen Archäologie 169 (Bonn 2009), 407–414.
- Ro99 Salvador Rovira,
Una propuesta metodológica para el estudio de la metalurgia prehistórica, El caso de Gorny en la región de Kargaly (Orenburg, Rusia).
Trabajos de Prehistoria 56 (1999), ii, 85–113.



Literatur (cont.)

Si93 Klaus Simon,

Zum ältesten Erzbergbau in Ostthüringen und Sachsen, Argumente und Hypothesen.

In: Heiko Steuer & Ulrich Zimmermann (Hrsg.),

Montanarchäologie in Europa, Int. Koll. „Frühe Erzgewinnung und Verhüttung in Europa“ in Freiburg i. Br. vom 4. bis 7. Oktober 1990.

Archäologie und Geschichte 4 (Sigmaringen 1993), 89–104.

Sp71 Konrad Spindler,

Zur Herstellung der Zinnbronze in der frühen Metallurgie Europas.

Acta Praehistorica et Archaeologica 2 (1971), 199–253.

Ty91 R. F. Tylecote,

Early copper base alloys; natural or man-made?

In: Jean-Pierre Mohen & Christiane Éluère (Hrsg.),

Découverte du métal.

Millénaires 2 (Paris 1991), 213–221.