

# Mineralogische und petrographische Untersuchungen an vorgeschichtlichen und naturkundlichen Funden in Schleswig-Holstein.

## 2. Zur Petrographie eines Schlackenfundes.

Von K. H. I d e , Kiel.

Die Kenntnis und Verwendung von Metallen ist sehr alt. Sie läßt sich bei den Kulturvölkern des Orients in einige Jahrtausende v. Chr., bei den germanischen Völkern bis in sagenhafte Vorzeit zurückverfolgen. Hauptsächlich waren es Gold, Silber, Zinn, Kupfer, Bronze und Eisen, die zu Schmuckgegenständen, Werkzeugen usw. verarbeitet wurden. Viele Funde beweisen uns, daß der Mensch nicht nur gediegen vorkommende Metalle verwandte, sondern frühzeitig mit der Kunst vertraut war, aus den Erzen die Metalle zu gewinnen. Speziell sind Eisenfunde fast immer Anzeichen dafür, daß es bei den Völkern selbst oder ihren Handelspartnern eine Eisenverhüttungstechnik gab.

Wenn wir nun Auskunft haben wollen über Stand und Entwicklung des Verhüttungswesens in vorgeschichtlicher und geschichtlicher Zeit, so müssen wir die Funde selbst befragen. Wir müssen Materialkunde treiben, wie in Artikel I dieser Artikelreihe dargelegt. Außer den Metallen selbst sind dafür besonders geeignet die Schlacken, die bei jedem Verhüttungsprozeß als Nebenprodukt entstehen und auch bei vorgeschichtlichen Funden nicht selten sind.

Der Begriff der Schlacken hat sowohl nach Umfang als auch nach Inhalt starke Wandlungen im Laufe der Zeit erfahren. Besonders gilt das für Eisenschlacken, zu denen auch der Fund gehört, den ich beschreiben werde.

Die Anfangsstadien der Eisenverhüttung sind gekennzeichnet durch den Versuch, in flachen Feuern oder Oefen das Metall mittels Holzkohle zu gewinnen. Das Verfahren war unwirtschaftlich deshalb, weil die Temperatur nur stellenweise zum Schmelzen ausreichte, das Produkt schlackendurchsetzt war und ein großer Teil des Metalls in der Schlacke verloren ging. Auch mittelalterliche Schlacken haben noch einen Eisengehalt, der 50 und mehr Prozent beträgt. Erst die neuzeitliche Hochofentechnik vermochte darin Wandel zu schaffen, indem es jetzt gelang, den Eisengehalt der Schlacken auf wenige Prozent zu senken. — Bemerkenswert ist die Aenderung in der Bedeutung der Schlacke. Zuerst lästiges Nebenprodukt, mit dem man nichts anzufangen wußte, suchte man sie in der Neuzeit durch Gießen zu Kanonenkugeln oder später zu Pflastersteinen loszuwerden, bis ihre hydraulischen Eigenschaften erkannt wurden, die sie zur Herstellung von Zement geeignet und damit zu einem nach dem Roheisen äußerst wichtigen Hauptprodukt machten.

Physikalisch-chemisch stellen die Schlacken ein sehr verwickeltes System dar, dessen Hauptbestandteile Kieselsäure, Aluminiumoxyd, Kalk, Magnesia, Eisenoxyde sind. Nach gewissen Vereinfachungen bezüglich der

nur in untergeordnetem Maße vorhandenen Beimengungen und mit neueren Erkenntnissen über die Isomorphieverhältnisse von  $MgO$ ,  $FeO$  und  $MnO$  läßt sich ein Vierstoffsystem  $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - (Mg, Fe, Mn) O$  konstruieren, das in räumlicher Tetraederanordnung Gleichgewichtszustände und Kristallisationsverlauf bei Variation des Schlackenchemismus darzustellen und abzulesen gestattet. Dieses Vierstoffsystem hat auch Bedeutung für unsere Vorstellungen über die Bildung silikatischer Mineralien in der Natur, da eine Reihe von ihnen einen darstellenden Punkt in diesem Diagramm haben. So treffen wir in der Schlacke Mineralien wie Melilith, Gehlenit, Eisensulfid, Magnetit, Manganoxydul, Monticellit, Olivine (auch Forsterit und Fayalit) und Spinelle an, die in der Petrographie natürlicher Gesteine der Erdkruste wohlbekannt sind. Petrographisch ist also die Bezeichnung „künstliche Gesteine“ für Schlacken gerechtfertigt. Auch die für die Schlackenforschung wichtigen Probleme sind mit petrographischen verwandt und werden daher nach den gleichen Methoden bearbeitet. Im Vordergrund stehen mikroskopische Verfahren, die wir kurz erläutern wollen.

Wir arbeiten in der Petrographie mit dem Polarisationsmikroskop, das sowohl für die Dünnschliff- (durchfallendes Licht) als auch für die Anschliffuntersuchung (auffallendes Licht) Verwendung findet. Nicht alle Mineralien nämlich werden im Dünnschliff (der eine Dicke von etwa  $20 \mu$  hat) durchsichtig. Zu den opaken gehören z. B. die Metalle, manche Oxyde, Sulfide usw. Oft ist man auch in der Lage, feinkristallines Kristallpulver untersuchen zu müssen, das nach den Lichtbrechungsverhältnissen charakterisiert wird (etwa nach der Einbettungsmethode). Außer der Bestimmung der einzelnen Mineralbestandteile selbst muß man bei den Untersuchungen auf die Gestalt und Lagebeziehungen der Mineralien achten. Wir fassen alles dies unter dem Begriff „Gefüge“ zusammen. Mit der Kenntnis von Chemismus, Mineralbestand und Gefüge ist es uns möglich, die „Geschichte“ des Gesteins, seinen Werdegang, in den einzelnen Phasen der Bildung und Umbildung zu beschreiben.

Wir wollen jetzt zur Behandlung eines bestimmten Beispiels übergehen, das deshalb Bedeutung hat, weil durch die mit der Schlacke zusammen gefundenen Scherben eine näherungsweise und zuverlässige Altersbestimmung möglich geworden ist. Dies ist für uns auch der Anlaß gewesen, den Fund näher zu untersuchen; denn Schlacken, die zeitlich nicht eingeordnet werden können, sind für geschichtliche Betrachtungen über Eisenerzverhüttung wertlos.

Es handelt sich um einen spezifisch schweren, stellenweise schaumig-porösen Fund<sup>5)</sup> von etwa 140 g Gewicht, dessen stark magnetische Eigenschaften von einem Eisen- oder auch Magnetitgehalt herrühren konnten. Bei der chemischen Analyse<sup>6)</sup> wurden Gangart und Erz getrennt, bei letzterem betrug der Eisengehalt etwa 70%. Es fehlte zwar metallisches Eisen, doch war der Gehalt an zweiwertigem Eisen größer, als der Verrechnung auf Magnetit entsprach.

<sup>5)</sup> Nach Angaben von Herrn Dr. Tischler, seinerzeit Museum für vorgeschichtliche Altertümer, Kiel, wurde die Schlacke bei Hollingstedt an der Treene zusammen mit Scherben aus dem 15. Jahrhundert n. Chr. gefunden, Herrn Dr. Tischler bin ich für die Ueberlassung der Schlacke für den vorliegenden Zweck zu Dank verpflichtet.

<sup>6)</sup> Die Daten verdanke ich Herrn Professor Dr. O. Mumm, Chemisches Institut der Universität Kiel.

Der Dünnschliff (vgl. Abb. 1) brachte die Erklärung: Außer Magnetit führt die Schlacke auch einen eisenreichen Olivin, der zweiwertiges Eisen als Orthosilikat enthält. Diese Olivinkristalle erreichen Millimetergröße, fallen durch ihre hohe Brechung und Doppelbrechung auf und sind teils idiomorph ausgebildet mit isomorpher Schichtung und randlicher Braunfärbung. Nach ihrem optischen Charakter liegen sie nahe am Endglied  $Fe_2SiO_4$  (Fayalit) der lückenlosen Mischkristallreihe  $Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4$  der Olivine; die Schlacke liegt ihrer chemischen Zusammensetzung nach also beträchtlich über der Kante  $CaO - Al_2O_3$  des Vierstoffsystems. — Außerdem sind nicht-opake Sphärolithe in spärlicher Menge gefunden, die sich schwer bestimmen ließen.



Abb. 1. Mikroskopzeichnung des Dünnschliffs der Schlacke von Hollingstedt. Weißer Untergrund: Olivinkristalle. Schwarz: Magnetit.

Der Magnetit bildet kleine Kriställchen von teils idiomorpher Begrenzung, teils rundlicher Form, die perschnurartig geradlinig aufgereiht sind und den Anschein eines dichten Netzes von wechselnder Maschenform geben. Derartige Bildungen sind im Mineralreich häufig dann anzutreffen, wenn das Kristallwachstum rasch vor sich ging. Die Anlagerung der Bausteine erfolgt dann nicht gleichmäßig, sondern bevorzugt an Ecken und Kanten. Wir nennen diesen Vorgang „Skelettwachstum“. Die Magnetitkriställchen sind, wie mit stärkerer Vergrößerung gut zu erkennen ist, normal in Oktaedern gewachsen. Die oft regelmäßigen Polygone stellen die verschiedenen Schnittlagen eines Oktaeders dar, die sich bei der Herstellung des Dünnschliffs ergeben, z. B. Dreiecke und Sechsecke bei Schnitten senkrecht zur dreizähligen, Quadrate senkrecht zur vierzähligen Achse des Oktaeders. Nach einer von J. Leonhardt angegebenen Methode läßt sich sogar aus den gemessenen Winkeln des Polygons die Schnittfläche genau angeben und kristallographisch indizieren. — Kristallographisch interessant sind einige Zwillinge des Magnetits nach dem Spinellgesetz, auf die ich hier jedoch nicht weiter eingehen möchte.

Das erwähnte Meßverfahren kann auch auf die Netzgeraden zur Bestimmung der Aufreihungsrichtung angewandt werden. Es wurde, da dies über das Ziel der Untersuchung hinausging, nicht im einzelnen durchgeführt; doch standen die Beobachtungen nicht im Widerspruch mit der Erfahrung, daß die Aufreihung der Kriställchen nach der Würfelnormalen erfolgt. Daher bilden die Netzgeraden häufig rechte Winkel, wie aus der Abbildung deutlich hervorgeht.

Auch die Natur bietet uns Beispiele von Magnetitskeletten. In basischen Ergußgesteinen, deren Magma eisenreich ist, wurden sie häufiger beobachtet und sind schon Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen gewesen. Die physikalisch-chemischen Bedingungen der Kristallisation sind vergleichbar mit denen, die bei der Erstarrung der Schlacken aus aufgeschmolzenem Ausgangsmaterial galten.

Nach diesen Betrachtungen können wir nun das Bild der Genese der Schlacke vervollständigen. Es entspricht unseren Vorstellungen über die Ausscheidungsfolge solcher Systeme. Erstausscheidung ist der Magnetit, dem aber bald das Nebeneinander von Magnetit und Olivin folgt (Olivin z. T. idiomorph). Ob dabei die Verwachsung von Magnetit und Olivin gesetzmäßig vor sich geht, müßte noch geklärt werden. Die Verrundung vieler Magnetitkriställchen hängt teilweise mit den durch die Schlifffdicke bedingten Abbildungsverhältnissen des Mikroskops zusammen, mag auch durch Korrosionsvorgänge begründet werden können.

Zum Vergleich wurde eine *moderne* eisenhaltige, von einer nordschwedischen Kupferhütte stammende Schlacke herangezogen, die von einer im Rahmen der „Arbeitsgemeinschaft Skandinavien“ der Universität Kiel im Sommer 1938 veranstalteten Exkursion mitgebracht wurde. Bemerkenswert waren darin Olivinskelette von der Größe mehrerer Millimeter, die im Dünnschliff u. d. Pol. M. einheitlich auslöschten.

#### Zusammenfassung:

Nach den chemischen und petrographischen Ergebnissen paßt sich unsere mittelalterliche Schlacke somit durchaus dem Bilde an, das wir u. a. nach den Werken von Birringuccio (1540) und Agricola (1556) über den Stand spätmittelalterlicher Verhüttungstechnik haben. Die Schlacke ist ein Ueberbleibsel eines verhältnismäßig primitiven Prozesses, Eisenerze zu verhütten.

Kiel, im Dezember 1938.