

HALLESCHES JAHRBUCH FÜR GEOWISSENSCHAFTEN

Reihe B: Geologie, Paläontologie, Mineralogie

Beiheft 15

NIKOLA KOGLIN

**Petrologie und Geochemie latènezeitlicher Verhüttungsschlacken
aus dem Thüringer Raum**

**Petrology and Geochemistry of Laténian Smelt Slags,
Thuringia area**

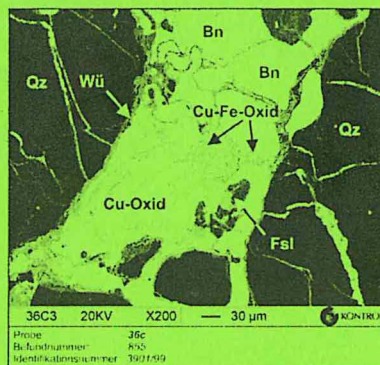
Mit 50 Abbildungen, 11 Tabellen, 2 Tafeln und 15 Seiten Anhang

RENÉ VON DER HEYDE

**Paragenetische und aufbereitungstechnische Untersuchungen silberhaltiger Erze
der Baryt-Flussspatgrube „Clara“, Wolfach, Deutschland**

**Mineralogical compositions and their influence on the extraction of silver containing
ores from the barite and fluorite mine "Clara", Wolfach, Germany**

Mit 65 Abbildungen und 8 Tabellen



Halle (Saale) 2002
ISSN 1432 - 3702

Hinweise für Autoren

Das **Hallesche Jahrbuch für Geowissenschaften** veröffentlicht nur vorher noch nicht publizierte Originalbeiträge. Die Manuskripte werden begutachtet und sind bitte vollständig einzureichen. Eingesandte Manuskripte gelten erst nach ausdrücklicher Bestätigung durch den Herausgeber als angenommen. Mit der Annahme des Manuskripts zur Veröffentlichung geht das Recht der Vervielfältigung auf den Herausgeber des Halleschen Jahrbuches für Geowissenschaften über. Für unverlangt eingesandte Beiträge wird keine Haftung übernommen. Für den Inhalt der Beiträge sind die Autoren verantwortlich.

Zur Veröffentlichung angenommene Manuskripte sind als unformatierte Textdateien einzureichen. Fotos, Karten und andere graphische Darstellungen sollten ebenso als Dateien, falls nicht möglich, in 2-facher Ausfertigung unter Berücksichtigung der drucktechnischen Hinweise (3. Umschlagseite) eingereicht werden. Die drucktechnischen Vermerke der Autoren sind bitte nur im ausgedruckten Text und nicht in den Dateien vorzunehmen

HALLESCHES JAHRBUCH FÜR GEOWISSENSCHAFTEN

Reihe B: Geologie, Paläontologie, Mineralogie

Beiheft 15

Herausgeber

**Institut für Geologische Wissenschaften und Geiseltalmuseum
im Fachbereich Geowissenschaften**

der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

G. H. BACHMANN G. BORG H. HAUBOLD

H. HEINISCH C. LEMPP H. PÖLLMANN P. WYCISK

und

Landesamt für Geologie und Bergwesen Sachsen-Anhalt

A. FORKER

Schriftleitung: F. EIGENFELD

NIKOLA KOGLIN

Petrologie und Geochemie latènezeitlicher Verhüttungsschlacken aus dem Thüringer Raum

**Petrology and Geochemistry of Laténian Smelt Slags,
Thuringia area**

Seiten 1 - 64, mit 50 Abbildungen, 11 Tabellen und 2 Tafeln

RENÉ VON DER HEYDE

Paragenetische und aufbereitungstechnische Untersuchungen silberhaltiger Erze der Baryt-Flussspatgrube „Clara“, Wolfach, Deutschland

**Mineralogical compositions and their influence on the extraction of silver containing
ores from the barite and fluorite mine "Clara", Wolfach, Germany**

Seiten 65 - 121, mit 65 Abbildungen und 8 Tabellen

Halle (Saale) 2002

Institut für Geologische Wissenschaften und Geiseltalmuseum
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Die vorliegenden Beiträge sind überarbeitete Fassungen von Diplomarbeiten, die am Institut für Geologische Wissenschaften und Geiseltalmuseum der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg angefertigt wurden.

Für die Durchsicht und Korrektur der englischen Texte wird Herrn Prof. Dr. IAN LERCHE, Columbia University, South Carolina, USA, herzlich gedankt.

Anschrift Herausgeber und Schriftleitung:

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Fachbereich Geowissenschaften
Institut für Geologische Wissenschaften
und Geiseltalmuseum
Domstraße 5
D-06108 Halle (Saale)
Tel.: 0345/55 26 107
Fax: 0345/55 27 178
e-mail: eigenfeld@geologie.uni-halle.de

Landesamt für Geologie und Bergwesen Sachsen-Anhalt
Köthener Straße 34
D-06118 Halle (Saale)
Tel.: 0345/521 2-0
Fax: 0345/522 99 10
e-mail: poststelle@glahal.mw.lsa-net.de

Druckerei der Martin-Luther-Universität, Kröllwitzer Straße 44, 06099 Halle (Saale)

ISSN 1432-3702

© 2002 im Selbstverlag Fachbereich Geowissenschaften der Universität Halle
Alle Rechte vorbehalten

Petrologie und Geochemie latènezeitlicher Verhüttungsschlacken aus dem Thüringer Raum

Petrology and Geochemistry of Laténian Smelt Slags, Thuringia area

Mit 50 Abbildungen, 11 Tabellen, 2 Tafeln und 15 Seiten Anhang

NIKOLA KOGLIN

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit stellt die Ergebnisse der petrologischen und geochemischen Analyse von latènezeitlichen Verhüttungsschlacken, metallischen Verhüttungsprodukten, Teilen von Ofenwandungen, Sedimentgesteinsfragmenten und möglichen Zuschlagstoffen vor. Diese fünf verschiedenen Probetypen wurden aufgrund ihrer äußeren Erscheinung und Ausbildungsform unterteilt. Die Proben stammen aus Pößneck, einer Kleinstadt im Saale-Orla-Kreis in Thüringen, und wurden 1999 bei einer archäologischen Grabung zusammen mit weiteren archäologischen Artefakten freigelegt. Um mehr Informationen über die Verhüttungsschlacken, die mögliche Herkunft ihrer Edukte und den Zusammenhang zu den anderen vier Probetypen zu erhalten, wurden die Fundstücke unter petrologischen und geochemischen Gesichtspunkten bearbeitet.

Die Proben wurden zuerst makroskopisch auf ihre äußerlichen Merkmale und Besonderheiten hin beschrieben. Ein weiterer Schritt war die polarisationsmikroskopische Analyse und Beschreibung, durch die der Phasenbestand ermittelt wurde. Ebenfalls zur Phasenanalyse diente die Rasterelektronenmikroskopie (REM) und die Röntgendiffraktometrie (XRD). Mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) und semi-quantitativer Mikroanalytik wurden lichtoptisch schwer erkennbare oder von opaken Phasen verdeckte Minerale identifiziert. Zur Ermittlung der Gesamtchemie wurden die Probenstücke mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) semiquantitativ untersucht.

Bei den Analysen stellte sich heraus, dass der für die Verhüttungsschlacken typische Phasenbestand überwiegend Fayalit (Fe_2SiO_4), Magnetit (Fe_3O_4), Wüstit (Fe_xO) und Leucit (KAlSi_2O_6) beinhaltet. Die Ofenwandungen und Sedimentfragmente bestehen zumeist aus Quarz (SiO_2), wobei die Sedimentfragmente zusätzlich einen größeren Anteil Kalzit (CaCO_3) beinhalten. In den metallischen Verhüttungsprodukten konnten vorwiegend Kupfer und Kupfer-(Eisen-)Sulfide ermittelt werden. Der typische Phasenbestand der Zuschlagstoffe beschränkt sich auf Kalzit (CaCO_3) und wenig Hämatit (Fe_2O_3). Weiterhin wurden deutliche geochemische Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Probetypen ermittelt, besonders im FeO-, CaO- und SiO_2 -Gehalt. Es wurden darüber hinaus auch verhüttungstechnische Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Probentypen erkennbar. So konnten der Ofenwandung kontaminierende Eigenschaften in Bezug auf den SiO_2 - und Al_2O_3 -Gehalt nachgewiesen werden.

Hämatit, Kalzit und Baryt wurden als Zuschlagstoffe bestätigt. Darüber hinaus wurden unter Berücksichtigung der heutigen Lagerstättensituation in Thüringen und von Informationen zum latènezeitlichen Bergbau im Raum Thüringen Vermutungen in Bezug zur Herkunft des verhütteten Erzes getroffen. Der latènezeitliche Verhüttungsprozess konnte rekonstruiert werden.

Abstract

This study presents results of petrological and geochemical analyses of smelt slags of Laténian age, metallic smelt products, parts of furnace, fragments of sediments and parts of flux. Based on their macroscopical properties and shape, five principal types of samples were distinguished. The samples were recovered together with archaeological artefacts by an archaeological campaign conducted during the year 1999 in Pößneck, a small city in the Saale-Orla region in Thuringia.

In order to reveal the history of the smelt slags, particularly their possible origin and their relation to the other four sample types, the material was analyzed petrologically and geochemically. At the first step the shape and special properties of the samples were described macroscopically. At the second step the mineral phases were determined by optical microscopy, by electron microscopy (REM) and by X-ray diffraction (XRD). Minerals that were hardly perceptible microscopically or those hidden behind opaque phases were further detected by by semiquantitative microanalysis using the energy dispersive X-ray analysis method (EDX). The bulk chemistry was determined by semiquantitative X-ray fluorescence analysis (XRF).

The results show that the characteristic mineral phases of the smelt slags consist of fayalite (Fe_2SiO_4), magnetite (Fe_3O_4), wuestite (Fe_xO) and leucite (KAlSi_2O_6). The samples of furnace parts and sediment fragments mainly consist of quartz (SiO_2), with the sediment fragments showing a high calcite (CaCO_3) content. In the metallic smelt products, mainly copper and copper-iron sulfides could be detected. The characteristic mineral content of the flux is calcite (CaCO_3) and low amounts of hematite (Fe_2O_3).

Furthermore, geochemical differences between the five sample types were revealed, especially concerning the contents of FeO, CaO, and SiO_2 . In addition, correlations between the samples were found that are related to the smelt process. A contamination of the slags of SiO_2 and Al_2O_3 through the furnace could be demonstrated, as well as the input of the minerals hematite, calcite and barite from the fluxes. A comparison of the present situation of deposits in Thuringia to the knowledge about Laténian mining allows some speculations about the origin of the smelted ore in the Thuringia area. Finally the Laténian smelting process could be reconstructed.

1 Einleitung

In einer Diplomarbeit wurden Verhüttungsschlacken aus dem Thüringer Raum behandelt. Sie wurden als Fundstücke bei einer archäologischen Grabung 1999 in Pößneck geborgen und werden seitdem von Herrn Torsten Montag, Institut für Prähistorische Archäologie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, im Rahmen einer Dissertation archäologisch bearbeitet. Um mehr Informationen über die Schlacken und die mögliche Herkunft ihrer Edukte zu erhalten, sollten diese unter petrologisch-geochemischen Gesichtspunkten bearbeitet werden.

Der Fundort der Verhüttungsschlacken befindet sich am östlichen Ortseingang von Pößneck. Dieser Ort liegt im Saale-Orla-Kreis im Bundesland Thüringen (Abb. 1.1). Die Verhüttungsschlacken wurden bei der Freilegung eines latènezeitlichen Siedlungsortes entdeckt und geborgen. Es sollte eine ausführliche Beschreibung der Fundstücke erfolgen, welche auf makroskopischer und mikroskopischer Ebene stattfand (Kap. 5). Des Weiteren wurden sie rasterelektronenmikroskopisch (REM) untersucht und z.T. mikroanalysiert, was die mikroskopische Beschreibung erweiterte. Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und Röntgendiffraktometrie (XRD) ermöglichten die geochemische und petrologische Untersuchung und Beschreibung der Probenstücke. Zusätzlich wurden, um das Bild abzurunden, Ofenwandungsreste, metallische Verhüttungsprodukte, Sedimentgesteinsfragmente und Zuschlagstoffe aus der selben archäologischen Grabung auf die gleiche Art und Weise wie die Verhüttungsschlacken bearbeitet.

Aufgrund vorheriger archäologischer Untersuchungen von Herrn Montag konnten die Schlacken der Kupferverhüttung zugeordnet werden (Kap. 2). Diese Aussage ist grundlegend für die weitere Bearbeitung der Verhüttungsschlacken hinsichtlich der potentiellen Lagerstätten der verhütteten Erze im Raum Thüringen (Kap. 3 und 8).

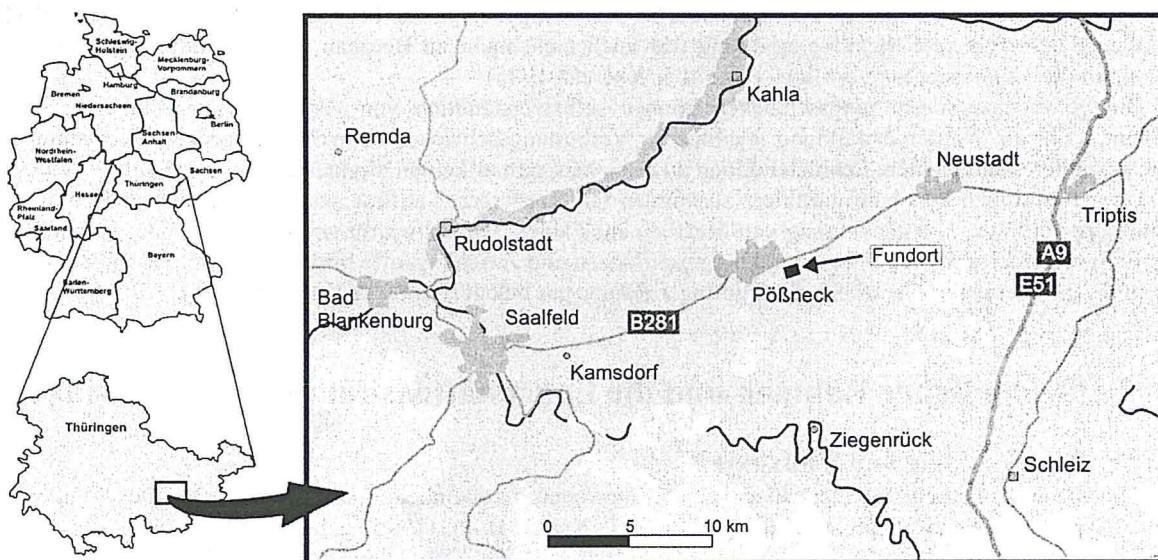


Abb. 1.1: Geographische Lage des Grabungsortes Pößneck mit eingezeichnetem Fundort der Verhüttungsschlacken.

2 Archäologischer Überblick

Die untersuchten Verhüttungsschlacken stammen von einem latènezeitlichen Verhüttungsplatz südöstlich von Pößneck in Thüringen.

Die Fundstellen solcher Verhüttungsplätze lagen allgemein in der Nähe der Erzvorkommen und waren mit Siedlungen verbunden, da der Transport von Erz sicher aufwendig gewesen war. Häufig wurde aber auch das Erz zu den Verhüttungsplätzen getragen, da der Transport der Holzkohle als problematisch einzustufen ist. So finden sich Verhüttungsplätze, die zum Teil weit von den Lagerstätten entfernt waren (BÖHME 1997).

Die Verhüttung wird im Wirtschaftsgefüge der Siedlung nur einen Teilbereich eingenommen haben. Aufgrund der Masse der gefundenen Verhüttungsschlacken kann nicht auf die Intensität der Verhüttung geschlossen werden. So könnte z.B. ein Fund von 1000 kg Schlacke in 30 Jahren entstanden sein, wenn eine Verhüttung 3 mal jährlich mit einer Schlackeproduktion von 10 - 12 kg pro Verhüttung stattfand. Dieselbe Menge kann aber auch in sehr viel kürzerer Zeit bei einer höheren Verhüttungsintensität entstehen (BÖHME 1997).

Eine Verhüttung auf lagerstättenentfernten, verstreuten Plätzen entspricht einer dezentralen Produktion, die in dieser Art bis Ende der Latènezeit durchgeführt wurde. Mit den Produkten konnte man sich selbst und umliegende Siedlungsplätze im Sinne einer „bäuerlichen Autarkie“ versorgen, denn das erzeugte Metall reichte für den Handel kaum aus. Die Selbstversorgung von Kupfer durch die Siedlungsgemeinschaft konnte auch unabhängig von der Organisation durch die Obrigkeit stattfinden (BÖHME 1997).

Verarbeitung und Verhüttung des Erzes

Die gewonnenen Erze wurden vor der Verhüttung zerkleinert und durch Klaubearbeit (Handscheiden) angereichert (HORST & KRÜGER 1985). In sehr wahrscheinlich runden Öfen mit einem Bodendurchmesser von 20 - 30 cm wurde das Erz mittels Holzkohle und verschiedener Zuschlagstoffe in eine Schmelze überführt. Zum oberen Rand wurden die Öfen breiter. Sie besaßen eine Mündungsöffnung, aus der die Schlacke abgestochen werden konnte. Die Zugabe von Zuschlagstoffen diente in erster Linie der Schmelzpunktniedrigung, aber auch der Bildung eisenreicher Schmelzen. Für solche fayalitische Schlacken mussten im Verhüttungsöfen Temperaturen von 1200°C erreicht werden, da der Schmelzpunkt für Fayalit bei 1150°C liegt. Sind beim Verhüttungsprozess Pyroxenschlacken entstanden, so kann davon ausgegangen werden, dass ein hoher Sauerstoffpartialdruck von 8 - 10 at und Temperaturen um 1190 - 1200°C geherrscht haben müssen, da nur unter diesen Bedingungen Pyroxenschlacken gebildet werden (BÖHME 1997).

Von der metallischen Schmelze mit zumeist sulfidischen Bestandteilen musste die „Stein“-Schmelze, die Verhüttungsschlacke, getrennt werden (KRONZ 1998). Um eine bessere Trennung des Schmelzgutes von der Schlacke zu erhalten, wurde das Schlackebad für gewisse Zeit flüssig gehalten. Der Hauptteil der silikatischen Verhüttungsschlacke wurde aus dem Ofen abgestochen – man ließ sie aus dem Ofen fließen und das Schmelzgut blieb im Ofen zurück. Der Abstich diente also dem Entfernen der Schlacke aus dem Ofen. Wäre sie in ihm erstarrt, hätte man den Ofen nicht noch einmal nutzen können (BÖHME 1997).

Eine Weiterverarbeitung der metallischen Verhüttungsprodukte, wie Feinschmelzen, Umschmelzen sowie Einschmelzen von Altmetall und Barrenmaterial, ist wenig belegt, da bei diesem Prozess kaum Schlacken anfallen. Diese folgende Metallverarbeitung war auch nicht mehr an Bergbau und Verhüttung gebunden und konnte in der Heimatsiedlung erfolgen (HORST & KRÜGER 1985).

Die gefundenen Verhüttungsschlacken können selbstverständlich von verschiedenen Schmelzvorgängen stammen. Für die Wiederverwendung fayalitischer Verhüttungsschlacken beim Schmelzprozess (Recycling), um eine schnellere und leichtere Schmelzbildung zu erreichen, gibt es keinen direkten Nachweis (BÖHME 1997).

Da in Thüringen sehr häufig Fahlerz zusammen mit Kupfererzen auftrat, wurde das Fahlerz zusammen mit Kupfererz verhüttet. Die Gewinnung von Metallen aus Fahlerz war schwierig und bedurfte großer Erfahrung, da die Erze mehrfach geröstet, reduzierend umgeschmolzen und Zuschlagstoffe hinzugefügt werden mussten. Diese Form der Erzgewinnung ist im SE des Thüringer Raums gut belegt (HORST & KRÜGER 1985).

3 Geologischer Rahmen und die Lagerstättensituation von Thüringen

3.1 Zur Geologie von Thüringen

Thüringen baut sich aus verschiedenen geologischen Großeinheiten auf (Abb. 3.1). Der Fundort der Schlacken von Pößneck liegt im Thüringer Becken. Nach SEIDEL (1995) gehört das Thüringer Becken zum Tafeldeckgebirge und besteht aus Gesteinen des Zechstein, der Trias, der Kreide und känozoischen Lockersedimenten. Dieser Sedimentstapel liegt fast sölilig und weist flache Schichtverbiegungen auf (Mulden und Sättel), die aber ein Einfallen von 10° nicht überschreiten. Intensive Deformation ist in den saxonischen Störungszonen zu finden. Diese zerlegen das Becken in ein gleichförmiges NW-SE gerichtetes Leisten-schollenmosaik. Den SE-Rand des Thüringer Beckens und den Anschluss zum Thüringer Schiefergebirge bildet eine Zechsteinsenke, in welcher der archäologische Fundort Pößneck liegt. Der Zechstein zeigt im Thüringer Becken erhebliche Mächtigkeits- und Faziesunterschiede. Mit Annäherung an den SE-Beckenrand werden saline Folgen zunehmend durch klastische Rotsedimente („Letten“) ersetzt. Am Rand des Thüringer Schiefergebirges bildet der Zechstein Algenriffe. Der Untere und Mittlere Buntsandstein des Thüringer Beckens zeigt überwiegend terrestrische Ablagerungen in psammitischer und pelitischer Ausbildung. Nach SE treten vermehrt konglomeratische Lagen auf. Im Oberen Buntsandstein erhöht sich der marine Einfluss. Der Muschelkalk besteht aus marinen Sedimenten.

Das im SE an das Thüringer Becken angrenzende Thüringer Schiefergebirge gehört zum Saxothuringikum der Varisziden und stellt das Grundgebirgsstockwerk dar. Im Thüringer Schiefergebirge dominieren proterozoische und paläozoische Gesteine. Das proterozoische Material besteht überwiegend aus Tonschiefer-Grauwacken-Wechselfolgen mit eingeschalteten Vulkaniten. Die paläozoischen Gesteine werden aus Schiefen, Quarziten und Sandsteinen, seltener aus chamositischen Eisenerzen und Kalksteinen aufgebaut.

Im SW des Thüringer Beckens schließt sich der Thüringer Wald an. Er gehört zur Molasse der Varisziden.

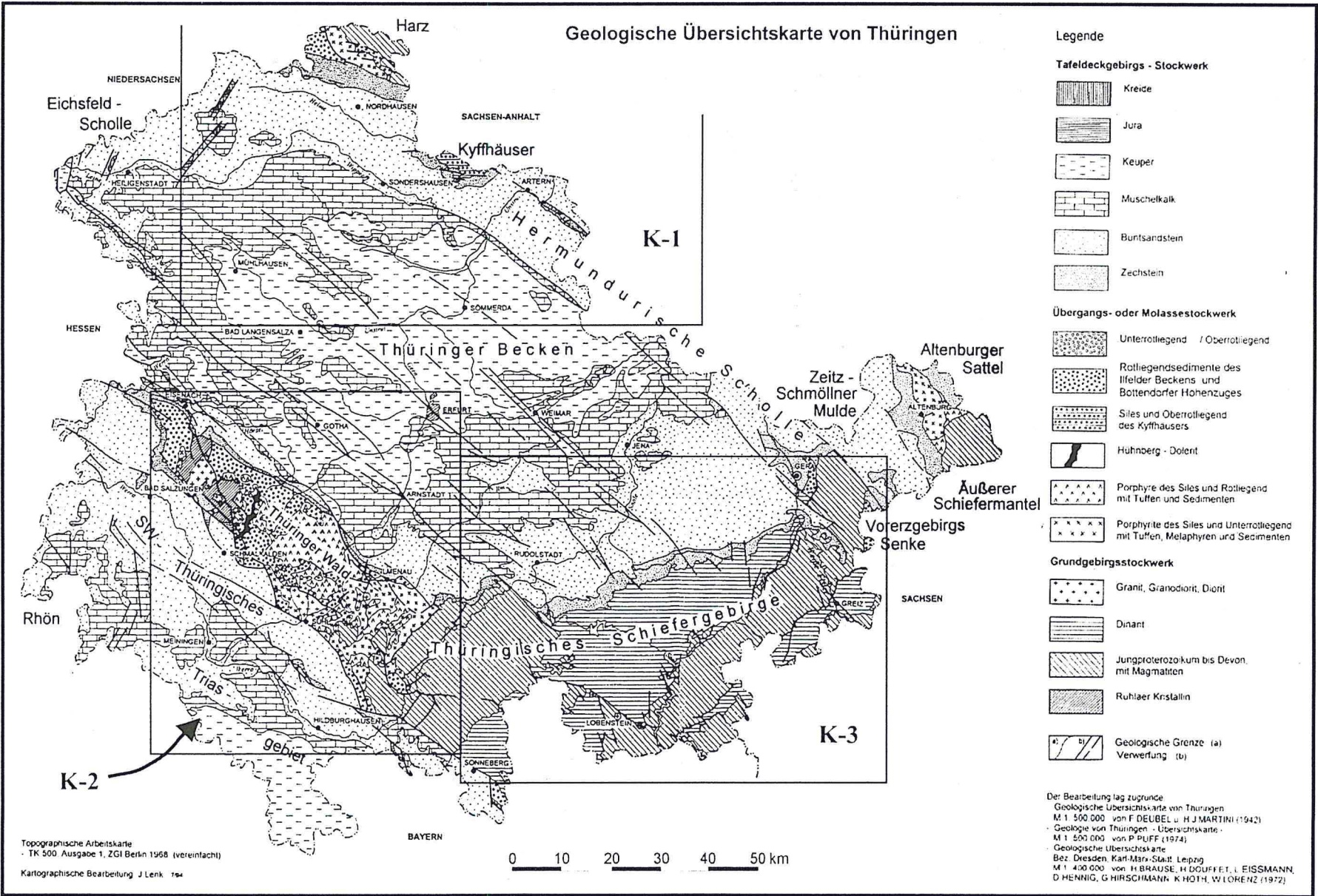


Abb. 3.1: Geologische Übersichtskarte von Thüringen aus SEIDEL (1995). Eingezeichnet sind die Umrisse der Lagerstättenübersichtskarten K-1, K-2 und K-3 (Abb. 3.2 - 3.4).

Im Thüringer Wald sind hauptsächlich mächtige Vulkanitserien in Wechsellagerung mit grobklastischen Rotsedimenten zu finden. In den hangenden Formationen dominieren die Rotsedimente (SEIDEL 1995).

3.2 Erzlagerstätten in Thüringen

In Thüringern werden zwei Mineralisationsphasen unterschieden: eine variszische und eine saxonische Mineralisationsphase. Es handelt sich bei beiden Mineralisationsphasen zum einen um imprägnative Schwermetallsulfid-Anreicherungen an Reduktionsbarrieren, die aus tonigen Schichten bestehen und reich an organischem Kohlenstoff (C_{ORG}) und Schwefelwasserstoff (H_2S) sind. Das dort herrschende anaerobe Milieu besitzt reduzierenden Charakter. Die Metallionen sind als Chloride (Cl^-) oder Thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$) in aufsteigenden Fluiden gelöst und werden beim Erreichen der tonigen Schichten zu Sulfiden reduziert. Zum anderen haben sich gangförmige Vorkommen gebildet, bei denen die Mineralisation entlang gangförmiger Wegsamkeiten der metallführenden Fluide stattfand (SEIDEL 1995).

Während der variszischen Mineralisationsphase erfolgte eine große Anzahl Hämatit-, Manganoxid- und Karbonatausscheidungen. Im wesentlichen kam es in der variszischen Mineralisationsphase zu drei Mineralisationsereignissen. Während des ersten Mineralisationsereignisses wurde überwiegend Quarz und Hämatit gebildet, vereinzelt auch Baryt. Im zweiten Ereignis bildeten sich hauptsächlich Manganoxide. Das dritte Mineralisationsereignis wurde von der Bildung von Karbonat geprägt (REH & SCHRÖDER 1974).

Die saxonische Mineralisationsphase wurde durch felsischen Tiefenmagmatismus verursacht. Folgende Mineralisationsereignisse fanden während der saxonischen Mineralisationsphase statt (REH & SCHRÖDER 1974):

1. Mineralisationsereignis mit Ausscheidung von Siderit und Baryt, vereinzelt Kalzit, lokal Chalkopyrit und Ankerit. Charakteristisch ist die Bildung großer metasomatischer Erzkörper.
2. Mineralisationsereignis mit Bildung von Karbonat, Baryt, Fluorit und Sulfiden (+ geringe Co-Ni-Cu-As-Mineralisation), wobei die Sulfide fast ausschließlich in Form von Chalkopyrit und wenig Pyrit auftreten.
3. Mineralisationsereignis: es bildeten sich Baryt und Fluorit (+ geringe Co-Ni-Cu-As-Mineralisation).
4. Mineralisationsereignis mit der Abscheidung von Quarz (+ geringe Co-Ni-Cu-As-Mineralisation). Die Bildung von Quarz führt gelegentlich zu Vertaubungserscheinungen in schon bestehenden Mineralisationen.
5. Mineralisationsereignis führt zur Bildung von Baryt, zusammen mit Co-Ni-Cu-As-Erzen und vereinzelt Karbonat. Die Mineralisation dieses Ereignisses ist am SW-Rand des Thüringer Waldes nordwestlich Bad Liebenstadt zu finden.

Das Karbonat-Fluorit-Mineralisationsereignis mit Kupfer- und Nickelerzen im Lobensteiner Revier, das Karbonat-Sulfid-Mineralisationsereignis des Haussachsener Gangzuges westlich von Saalfeld und das Fluorit-Karbonat-Baryt-Mineralisationsereignis mit Sulfiden und Seleniden am Tannenglasbach bei Neustadt a. R. haben nach REH & SCHRÖDER (1974) unbekannte Altersstellung in der saxonischen Mineralisation.

Die für die Herkunft der verhütteten Erze möglicherweise bedeutsamen magmatischen Lagerstätten mit Kupfermineralisationen stammen hauptsächlich aus der saxonischen Mineralisationsphase. Die variszische magmatische Mineralisationsphase brachte nur geringe Kupfermineralisationen hervor. Unter den sedimentgebundenen Lagerstätten überwiegen die variszischen Mineralisationen (REH & SCHRÖDER 1974).

Derzeit bekannte Lagerstätten, welche für die latènezeitliche Gewinnung von Kupfer aus dem Bereich der magmatischen jungvariszisch-saxonischen Lagerstätten von Bedeutung gewesen sein könnten, sind:

1. Kamsdorfer Eisenerzrevier östlich Saalfeld (Lagerstätte-Nr. 10, s. Abb. 3.1 bis 3.8).
Nach REH & SCHRÖDER (1974) erfolgte die metasomatische Mineralisation des Zechstein in der Fortsetzung der Remdaer Störung. Es bildeten sich meist zwei, selten vier Eisenerzlager übereinander. Neben Siderit und Baryt sind Ankerit, Dolomit, Kalzit und Chalkopyrit zu finden. Gangart sind hier Baryt und Karbonate.
2. Lobensteiner Revier (Lagerstätte-Nr. 11 - 34).
Die Siderit-Chalkopyrit-Lagerstätte mit Fluorit und Nickelerzen befindet sich in ca. NW-SE streichenden Gängen (120°), die sich um den Kontakthof des Sparnberger Granits gruppieren. Den größten Teil der Mineralisation bildet Siderit, daneben findet sich Quarz, Kalzit, Chalkopyrit und Pyrit, selten auch Chalkosin, Cuprit und Tennantit (REH & SCHRÖDER 1974).
3. Co-Ni-Erz-Lagerstätte von Schweina (Lagerstätte-Nr. 2).
Etwa 50 mineralisierte Störungen zeigen die primäre Mineralisationsabfolge: Dolomit- Kalzit- Tennantit- Baryt- Quarz+Smaltin $[(Co,Ni)As_{3-x}]$ +Safflorit $[(Co,Fe)As_2]$ - Chalkopyrit+Markasit+Pyrit. Die Erzabscheidung erfolgte in der Nähe des Kupferschiefers unter dessen Beeinflussung (REH & SCHRÖDER 1974).
4. westliches Kamsdorfer Revier am Roten Berg bei Saalfeld (Lagerstätte-Nr. 9).
In der südöstlichen Fortsetzung der Remdaer Störung treten die Gänge des westlichen Kamsdorfer Reviers auf. Deren Gangfüllung besteht überwiegend aus Baryt, Kalzit und Siderit. Im Einflussbereich des Kupferschiefers kam es zusätzlich zur Abscheidung von Asbolan (Kobalthaltiger Manganomelan;

$(\text{Co,Ni})_{1-y}(\text{MnO}_2)_{2-x}(\text{OH})_{2-2y+2x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Fahlerz, Nickelin, Chalkopyrit und Chalkosin mit Baryt und Karbonaten als Gangart (REH & SCHRÖDER 1974).

5. Haussachsener Gangzug westlich Saalfeld (Lagerstätte-Nr. 8).
Der Haussachsener Gangzug liegt in der SE-Fortsetzung der Eichberg-Gotha-Saalfelder Störungszone. Die mineralisierten Gänge streichen NW-SE und fallen steil ein. Überwiegend treten Kalzit, Siderit, Quarz, Chalkopyrit, Bornit, Pyrit und Tetraedrit auf (REH & SCHRÖDER 1974).
6. Weitere Lagerstätten mit geringer Sulfid-Mineralisation, wie das Ilmenau-Gehrener Revier (Lagerstätte-Nr. 3 - 5) und die Baryt-Lagerstätte von Allendorf (Lagerstätte-Nr. 7).

Zu den variszischen sedimentgebundenen Kupfererz führenden Lagerstätten zählen:

1. Brattendorf (Lagerstätte-Nr. 6).
Im NE von Brattendorf befindet sich ein kleines Rotliegendbecken mit konglomeratischem Sandstein. Dieses Konglomerat beinhaltet Fragmente aus Schiefer- und porphyrischem Material. Der Kupferinhalt dieser 3 m mächtigen semiariden Konzentrationslagerstätte entstammt den mit Kupfererz imprägnierten Rotliegend-Vulkaniten, die im Konglomerat enthalten sind. Es sind Hämatit, Pyrit, Chalkopyrit, Bornit und Chalkosin zu finden. Durch Umwandlung und zementative Anreicherung wurden Kupfergehalte von bis zu 0,8 % verursacht (REH & SCHRÖDER 1974).
2. Kupferschiefer
Der Kupferschiefer ein dichter, feinschichtiger, bituminöser, sulfidführender Schiefermangel, der sich an der Zechstein-Basis („Werra“-Serie) über dem Zechsteinkonglomerat gebildet hat. Er enthält in feinsten Verteilung Chalkopyrit, Bornit und Chalkosin. Hohe Kupfergehalte (0,7 - 1,5 %) sind aber nur in diagenetisch angereicherten Zonen zu finden, ebenso im oberen Teil des Zechsteinkonglomerats („Sanderz“ mit 2 - 5 % Cu). Abbauwürdiger Kupferschiefer ist in Udersleben (Lagerstätte-Nr. 1) zu finden. Er tritt auch an den SW- und NE-Flanken des Thüringer Waldes auf (REH & SCHRÖDER 1974).

Die wenigen Kupfermineralisationen jüngerer Schichten sind z.B im Mittleren Gipskeuper der Trias zu finden. Sie treten gelegentlich im Thüringer Becken und in Südthüringen auf, sind jedoch heute ohne wirtschaftliche Bedeutung (REH & SCHRÖDER 1974). Über dem steil einfallenden Kupferschiefer im Randbereich des Thüringer Waldes entstanden vielfach zementative Anreicherungen von Silber und Kupfer mit quartärem Alter. Verbreitet sind auch Oxidationszonen über gangartigen und lagigen karbonatischen Eisenerzen („Eiserner Hut“) und Manganerzen. Diese sind erst durch Verwitterung bauwürdig geworden (REH & SCHRÖDER 1974).

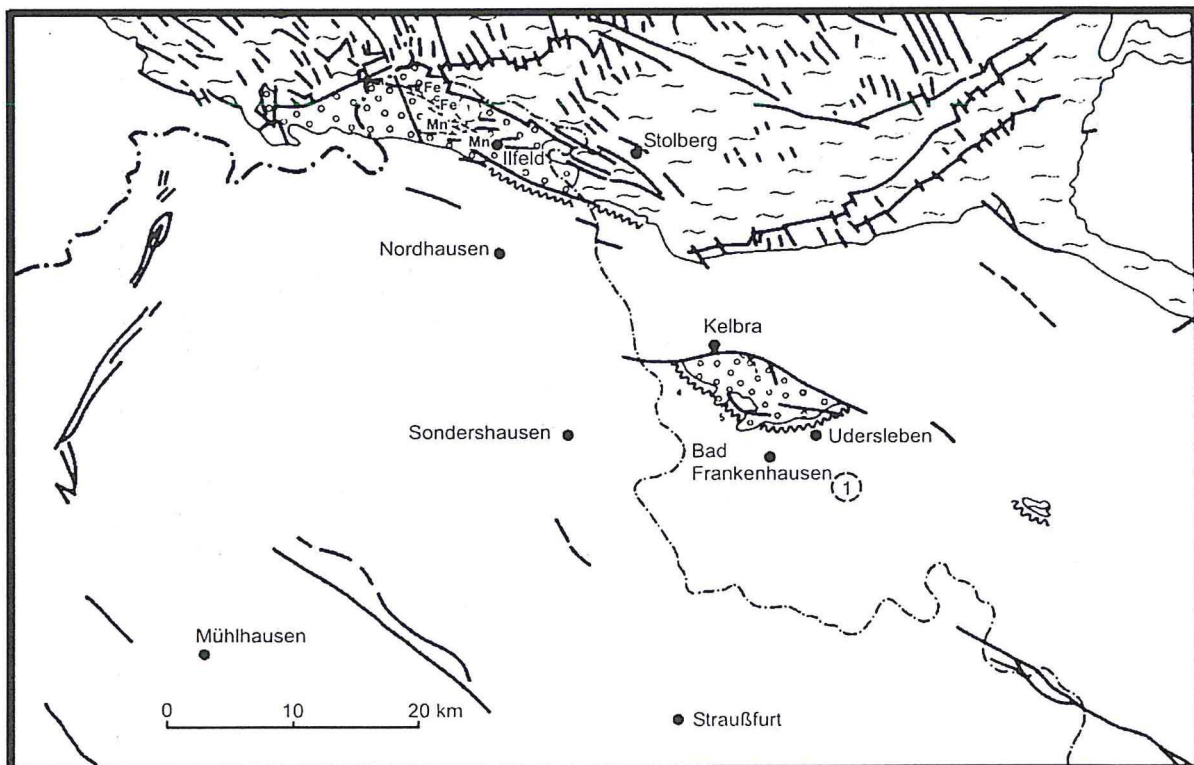


Abb. 3.2: Übersichtskarte K-1 mit Lagerstätten des Südharzes und des Kyffhäusers (REH & SCHRÖDER 1974).

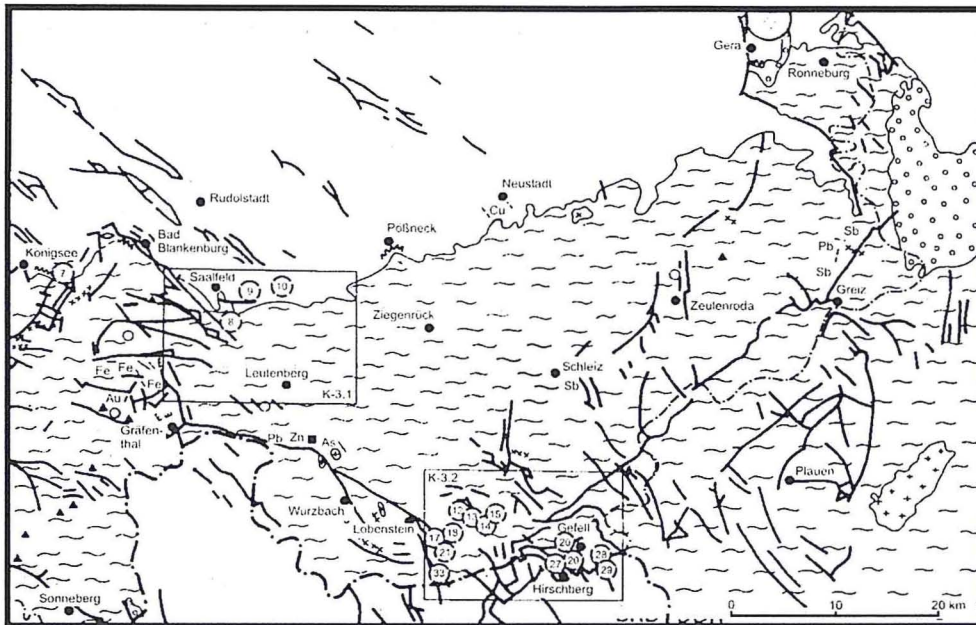


Abb. 3.3: Übersichtskarte K-2 mit Lagerstätten des Thüringer Schiefergebirges (REH & SCHRÖDER 1974). Eingezeichnet sind die Lagerstättenkarten K-3.1 und K-3.2 (Abb. 3.7 und 3.8).

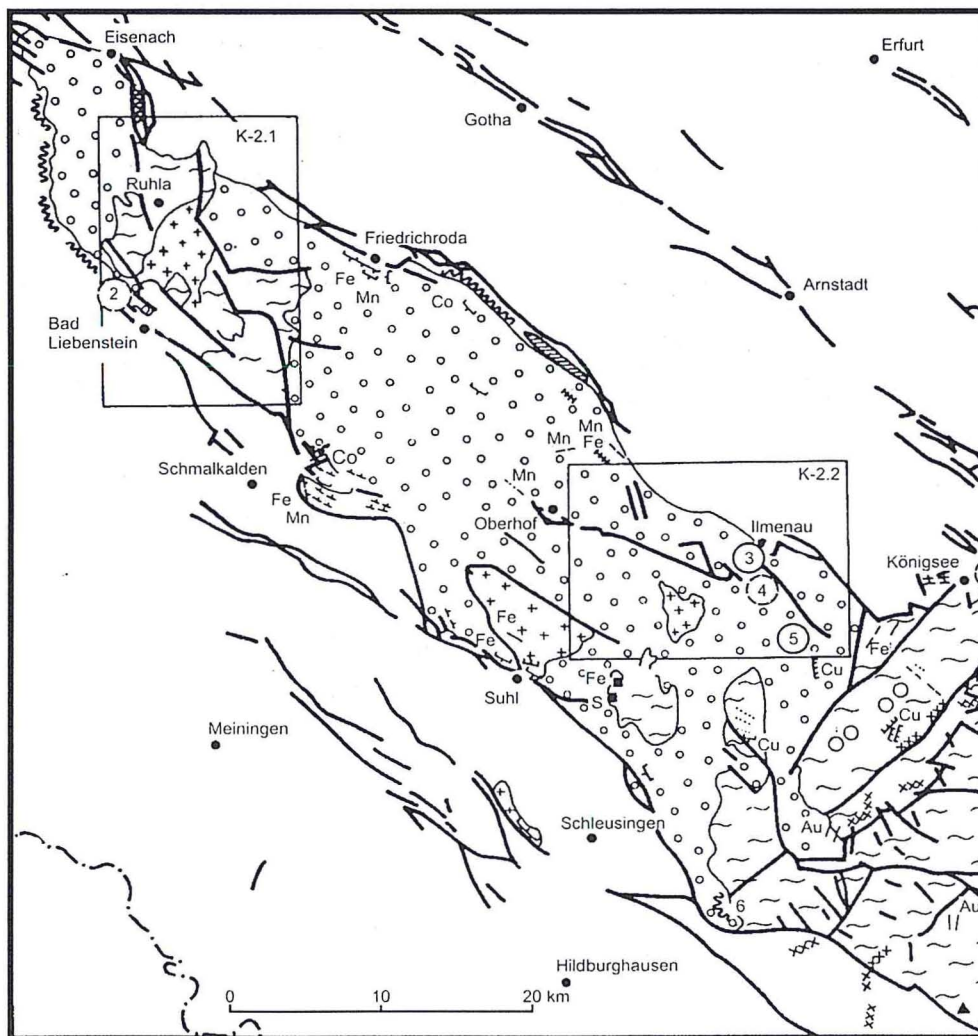


Abb. 3.4: Übersichtskarte K-3 mit Lagerstätten des Thüringer Waldes (REH & SCHRÖDER 1974). Eingezeichnet sind die Lagerstättenkarten K-2.1 und K-2.2 (Abb. 3.5 und 3.6).



Abb. 3.5: Lagerstättenkarte K-2.1 des Kristallins von Ruhla-Brottenrode (REH & SCHRÖDER 1974).

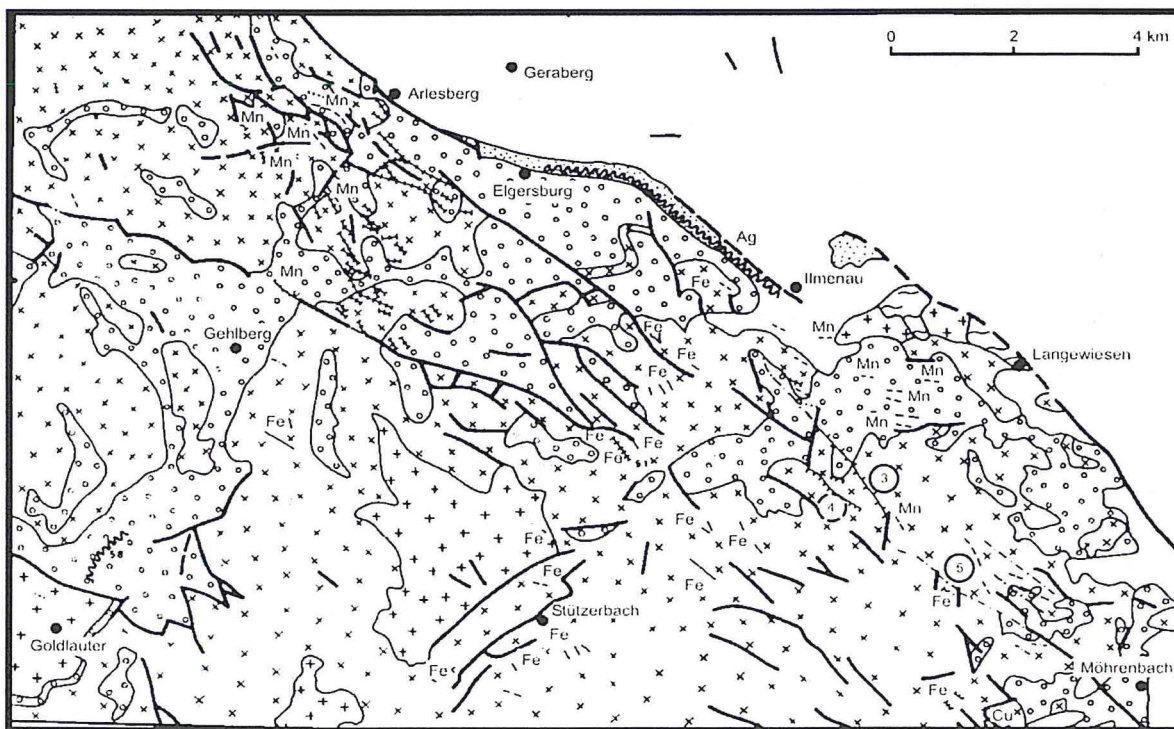


Abb. 3.6: Lagerstättenkarte K-2.2 der Umgebung von Ilmenau (REH & SCHRÖDER 1974).

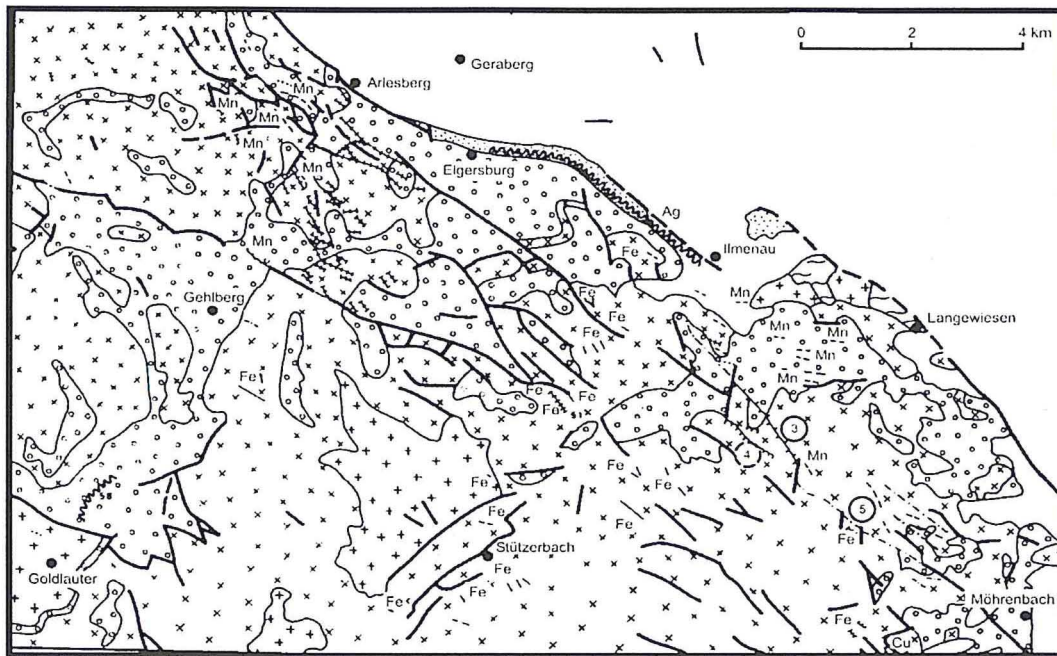


Abb. 3.7: Lagerstättenkarte K-3.1 der Umgebung von Saalfeld (REH & SCHRÖDER 1974).

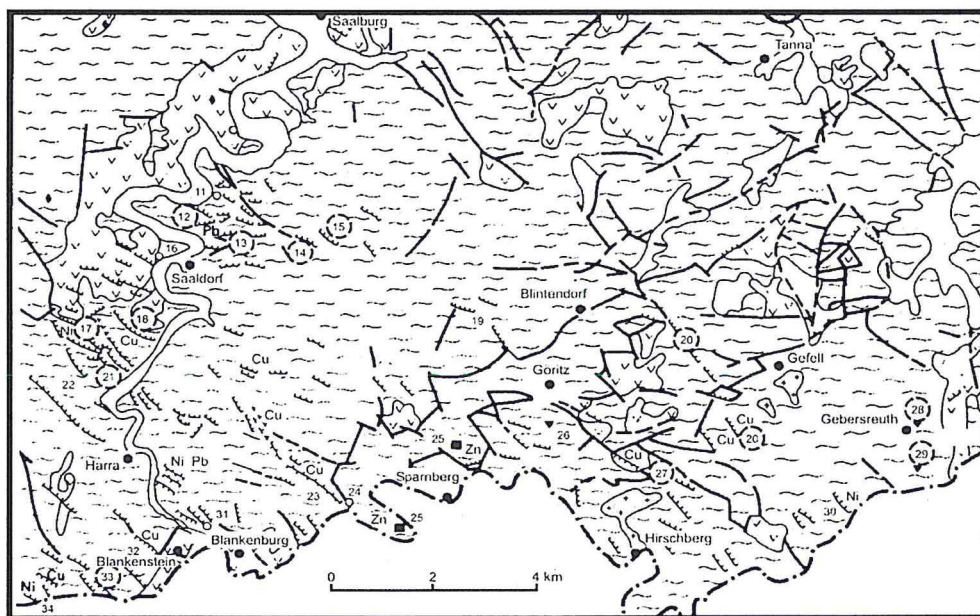
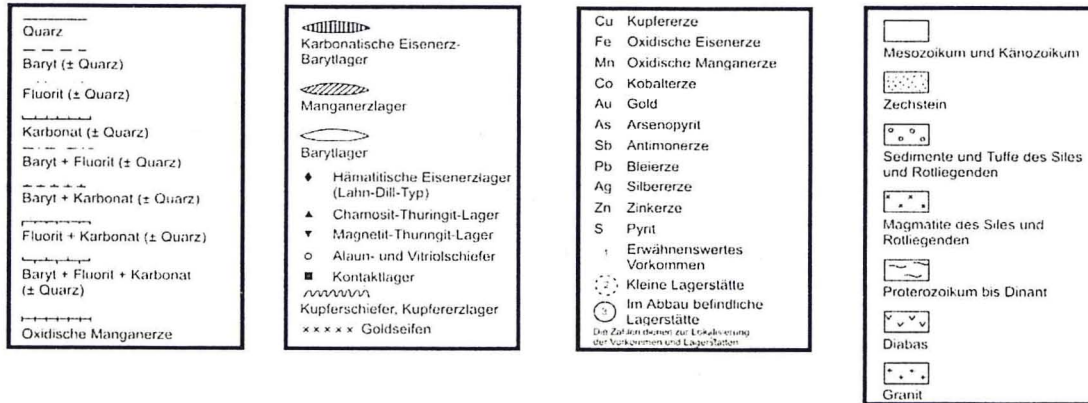


Abb. 3.8: Lagerstättenkarte K-3.2 des Reviers von Lobenstein-Hirschberg (REH & SCHRÖDER 1974).

Legende für die Lagerstättenübersichtskarten K-1, K-2 und K-3

<p>Quarz</p> <p>Baryt (± Quarz)</p> <p>Fluorit (± Quarz)</p> <p>Karbonat (± Quarz)</p> <p>Baryt + Fluorit (± Quarz)</p> <p>Baryt + Karbonat (± Quarz)</p> <p>Fluorit + Karbonat (± Quarz)</p> <p>Baryt + Fluorit + Karbonat (± Quarz)</p> <p>Oxidische Manganerze</p>	<p>Karbonatische Eisenerz-Barytlager</p> <p>Manganerzlager</p> <p>Barytlager</p> <p>◆ Hämatitische Eisenerzlager (Lahn-Dill-Typ)</p> <p>▲ Chamosit-Thuringit-Lager</p> <p>▼ Magnetit-Thuringit-Lager</p> <p>○ Alaun- und Vitriolschiefer</p> <p>■ Kontaktlager</p> <p>Kupferschiefer, Kupfererzlager</p> <p>xxxxx Goldseifen</p>	<p>Cu Kupfererze</p> <p>Fe Oxidische Eisenerze</p> <p>Mn Oxidische Manganerze</p> <p>Co Kobalterze</p> <p>Au Gold</p> <p>As Arsenopyrit</p> <p>Sb Antimonerze</p> <p>Pb Bleierze</p> <p>Ag Silbererze</p> <p>Zn Zinkerze</p> <p>S Pyrit</p> <p>1 Erwähnenswertes Vorkommen</p> <p>○ Kleine Lagerstätte</p> <p>⊙ Im Abbau befindliche Lagerstätte</p> <p><small>Die Zahlen dienen zur Lokalisierung der Vorkommen und Lagerstätten</small></p>	<p>□ Zechstein bis Quartär</p> <p>○ Siles und Rollliegendes</p> <p>▭ Proterozoikum bis Dinant</p> <p>★ Granit</p>
---	--	---	---

Legende für die Lagerstättenkarten K-2.1, K-2.2, K-3.1 und K-3.2



4 Methodik

4.1 Probenahme

Die Probenahme vor Ort in Pößneck erfolgte durch die archäologischen Grabungshelfer. Eine grobe Auswahl der zu bearbeitenden Probestücken wurde von Herrn Torsten Montag vom Institut für Prähistorische Archäologie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg vorgenommen. Eine weitere spezielle Auswahl wurde von mir selber getroffen. Da die Probenahme durch die Grabungshelfer nicht mit dem Ziel einer petrologisch-geochemischen Untersuchung erfolgte, konnte eine spätere Auswahl aus den geborgenen Fundstücken nur nach Probenart, nicht aber nach Fundort oder Anordnung innerhalb des Verhüttungsofens getroffen werden. Aus der großen Auswahl an zu bearbeitenden Fundstücken wurden stichprobenartig die tatsächlich bearbeiteten Proben ausgefiltert, welche mit den unten aufgeführten Methoden analysiert und untersucht wurden.

4.2 Polarisationsmikroskopie

Um die Proben polarisationmikroskopisch auszuwerten, wurden Dünnschliffe und Anschliffe angefertigt. Für die Dünnschliffherstellung wurden die Proben in objektträgergroße Scheiben gesägt. Sie wurden mit Epoxid-Harz aufgeklebt, bei ca. 60°C etwa 3 Stunden ausgehärtet, dann auf ca. 0,5 mm abgesägt, auf 28 µm Dicke abgeschliffen und mit Aluminiumoxid poliert. Für die Hämatitproben wurde eine nichtkristallisierende, kolloidale Silikatpoliersuspension verwendet. Um Anschliffe herzustellen, mussten die Proben so formatiert werden, dass jede Probe in ein Plastischälchen für die Anschliffherstellung hinein passte. Dieses wurde mit Vaseline ausgestrichen und die Probe mit der zu mikroskopierenden Seite nach unten hineingelegt. Das Plastischälchen wurde mit Kalteinbettmittel gefüllt, das nach ca. 4 Stunden ausgehärtet war. Die Anschliffproben wurden aus dem Plastischälchen entnommen, geschliffen und mit Aluminiumoxid poliert.

Für die Polarisationsmikroskopie wurde ein Polarisationsmikroskop Zeiss Jenalab für die mikroskopische Beschreibung der Schliffe und ein Polarisationsmikroskop Zeiss Axiophot mit Digitalkamera für die Generation von Bildern verwendet. Beide Mikroskope besitzen Objektiv-Vergrößerungen von 2,5- bis 40-fach.

Mittels Durch- und Auflichtmikroskopie wurden die polierten Dünnschliffe betrachtet, um den Phasenbestand zu erfassen und die lichtoptischen Eigenschaften der Phasen zu beschreiben. Für die polierten Anschliffe konnte nur die Auflichtmikroskopie angewendet werden.

4.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Für die Rasteraufnahmen mit dem Gerät JEOL JSM 6300 wurden die polierten An- und Dünnschliffe mit einer wenige nm-dicken Schicht Gold oder Kohlenstoff bedampft, was die Leitfähigkeit erhöht und somit die Bildqualität verbessert. Die Abtastung der Schliffe mit dem Elektronenstrahl fand im Hochvakuum von 1x10⁻⁶ mbar bei 20 keV statt.

Im Gegensatz zu Lichtmikroskopen kann ein REM bis zu 300.000-fach vergrößern. Um eine Elektronenmikroskopieabbildung zu erhalten, wird die Oberfläche eines Festkörpers von einem scharf fokussiertem Elektronenstrahl in Form eines Rasters (Abtastmuster) abgetastet. Mehrere Signalarten werden bei der Abtastung der Oberfläche mit energiereichen Elektronenstrahlen erzeugt. Man erhält rückgestreute (Backscatter-), Sekundär- und Auger-Elektronen, Röntgenfluoreszenz sowie Photonen unterschiedlicher Energien. Alle genannten Signale werden für Oberflächenstudien verwendet, aber die beiden häufigsten sind Backscatter- und Sekundärelektronenbilder (SKOOG & LEARY 1996). Mit einer energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) können punktgenau semiquantitativ Elemente nachgewiesen werden, wodurch eine rechnerische Identifizierung von Mineralen möglich wird.

Die Nachweisgrenzen für das Gerät liegen bei 0,1 Gew.-% für jedes Element. Mit dem REM wurde die Zusammensetzung verschiedener Olivine mikroanalysiert, schlackentypische Strukturen im Bild festgehalten und Minerale bestimmt, welche lichtoptisch nicht zu identifizieren waren.

Mit der EDX können die leichten Elemente wie Sauerstoff und Kohlenstoff in nur unzureichendem Maße semiquantitativ nachgewiesen werden. Wasserstoff kann mittels EDX gar nicht erfasst werden, was den Nachweis von Sekundärmineralen, wie Goethit oder Malachit, auf diesem Wege nicht möglich macht (freundl. mündl. Mitt. Dipl. Geol. RENÉ VON DER HEYDE). Der Hauptgrund, dass Kohlenstoff schlecht nachgewiesen werden kann, liegt in der Bedampfung der polierten Schriffe mit einer wenige nm-dicken Kohlenstoffschicht zur Verbesserung der Leitfähigkeit. Sauerstoff kann von der EDX qualitativ, aber nur unzureichend semiquantitativ nachgewiesen werden. Um Sauerstoff von einfachen Verbindungen semiquantitativ erfassen zu können, wurde in mehreren Proben Baryt analysiert, der lichtoptisch bestimmt wurde. Da die analysierten Baryte kaum Schwankungen im Sauerstoff- und Bariumgehalt aufwiesen, kann man davon ausgehen, dass die erhaltenen Werte als semiquantitativ angesehen werden können (freundl. mündl. Mitt. Dipl. Geol. RENÉ VON DER HEYDE). Das kann aber nicht auf komplexere Oxide, Hydroxide oder Sekundärminerale übertragen werden.

4.4 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Um Proben für die XRD herzustellen, wurde das kristalline Material mit einer Scheibenschwingmühle im Wolframcarbidtopf zu feinem ($< 63 \mu\text{m}$) homogenem Pulver zermahlen. Die dadurch hervorgerufene Kontamination mit Wolfram musste in Kauf genommen werden, da der Achattopf und der Stahltopf nicht die nötige Stabilität aufwiesen, um die Verhüttungsschlacken zerkleinern zu können. Im Pulverpräparat liegen die Kriställchen in jeder möglichen denkbaren Orientierung vor. Durchdringt nun der Röntgenstrahl das Material, so kann man davon ausgehen, dass eine entsprechend hohe Zahl so ausgerichtet ist, dass die Bragg'sche Bedingung für die Reflexion aus jeder möglichen Gitterebene erfüllt wird (SKOOG & LEARY 1996). Die Pulverprobe wurde in einen Probenträger aus Kunststoff manuell eingepresst.

Das verwendete Röntgendiffraktometer Diffrac D5000 Kristalloflex von Siemens arbeitet nach dem Bragg-Brentano-Verfahren. Dieses Verfahren beruht auf der Tatsache, dass das Röntgenbeugungsdiagramm jeder kristallinen Verbindung einzigartig ist. Wird daher die exakte Übereinstimmung der Diagramme einer unbekanntes und einer authentischen Probe gefunden, kann man ihre chemische Identität voraussetzen. Die Identität einer Spezies aufgrund ihres Pulverbeugungsdiagramms beruht auf der Position der Linien (entsprechend θ oder 2θ) und ihren relativen Intensitäten. Der Beugungswinkel 2θ wird durch den Abstand zwischen einem bestimmten Satz von Ebenen bestimmt. Mit Hilfe der Bragg'schen Gleichung (1) lässt sich die Ebenenentfernung d auf einfache Art aus der bekannten Wellenlänge der Quelle und dem gemessenen Winkel berechnen. Die Linienintensitäten hängen von der Anzahl und Art der atomaren Reflexionszentren ab, die in jedem Satz von Ebenen vorhanden sind. Gemessen wurde der Winkelbereich zwischen $2\theta = 5^\circ$ bis $2\theta = 60^\circ$ in Schritten von $0,02^\circ$ (SKOOG & LEARY 1996).

(1)	$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta$	n	Ordnungszahl der Beugung
		λ	Wellenlänge
		d	Netzebenenabstand
		θ	Winkel der einfallenden Strahlung

Die Identifizierung der Minerale erfolgt empirisch. Eine Pulverbeugungsdatei wird vom International Centre for Diffraction Data in Swarthmore, PA/USA, geführt. Mittels Computerprogramm werden die Dateien mit den gemessenen Diffraktogrammen verglichen, um sie zuzuordnen zu können. Die Ermittlung der Minerale in den Proben erfolgt semiquantitativ. Die Höhe der Peaks entspricht dem Verhältnis der chemischen Verbindungen in der Probe untereinander.

Mittels XRD wurden stichprobenartig verschiedene Funde analysiert, um im Vergleich mit den Ergebnissen der Polarisationsmikroskopie und der REM den Phasenbestand besser erfassen und überprüfen zu können.

4.5 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Für die RFA wurden die Proben zerkleinert und zu Pulvertabletten gepresst. Die Probenzerkleinerung erfolgte im Backenbrecher, wo die Proben bis auf eine Größe von 1-2 cm zerkleinert wurden. Danach wurden die Proben in einer Scheibenschwingmühle im Wolframcarbidtopf auf eine Korngröße kleiner $63 \mu\text{m}$ gebracht (s. o.) und das Pulver im Trockenschrank bei ca. 60°C getrocknet, um vorhandenes freies Wasser zu entfernen. Um Pulvertabletten zu erzeugen, wurden 10 g des zerkleinerten Probenmaterials benötigt. Es wurde mit 0,65 g einer Epoxid-Harz – Aceton-Mischung versetzt und mittels Mörser und Stößel homogenisiert. Diese Mischung wurde in das Pressgeschirr eingefüllt und bei etwa 200 kN ca. 2 Minuten gepresst. Die so entstandene Pulvertablette wurde im Trockenschrank etwa einen Tag gelagert, bis das Epoxid-Harz ausgehärtet und das Aceton vollständig entwichen war.

Anstelle der Pulvertabletten hätten auch Schmelzaufschlüsse angefertigt werden können. Durch diese Präparationstechnik werden vor allem Korngrösseneinflüsse und Störeffekte aufgrund wechselnder mineralogischer Zusammensetzung bei der Untersuchung vermieden. Bei einer geeignet gewählten Verdünnung oder entsprechenden Zusätzen zum Aufschlussgemisch kann man damit aber auch die durch unterschiedliche Probenzusammensetzungen bedingten Matrixeffekte abschwächen. Das geeignete, dem Analysenproblem

angepasste Verdünnungsverhältnis von Probe zu Schmelzmittel muss durch Vorversuche ermittelt und bei quantitativen Analysen exakt eingehalten werden. Die Schmelze muss homogen und blasenfrei sein und ein stabiles Glas bilden (EHRHARDT 1989). Der Grund, warum Pulver- und keine Schmelztabletten erstellt wurden, liegt darin, dass das Probenmaterial in den Pulvertabletten weitestgehend thermodynamisch unbeanspruchter vorliegen sollte. Außerdem gestaltet sich die Erstellung von Schmelztabletten sehr aufwendig, was den Rahmen der geforderten Aufgabenstellungen überschritten hätte.

Der schematische Aufbau des wellenlängendispersiven Spektrometer SRS 3000 von Siemens ähnelt stark dem zur Kristallstrukturanalyse eingesetzten Röntgendiffraktometer D5000. Beide Geräte unterschieden sich darin, dass an die Stelle des Primärfokus der Röntgenröhre die mittels RFA zu untersuchende, von der Röntgenröhre bestrahlte Probe und anstelle des Präparates für Strukturanalysen ein Analysatorkristall bekannten Netzebenenabstandes gebracht wird. Aufgrund der Bragg'schen Gleichung (1) kann durch Verstellen des Goniometerwinkels (2θ) die Wellenlängen der auf den Detektor treffenden Strahlung ermittelt werden (HAHN-WEINHEIMER et al. 1995).

Tab. 4.1: Nachweisgrenzen und Standardabweichung der gemessenen Elemente für die RFA.

Element	Nachweisgrenze	Element	Nachweisgrenze
SiO ₂	0,30 Gew.-% ± 0,15	Co	50 ppm ± 10
TiO ₂	50 ppm ± 9	Ni	60 ppm ± 5
Al ₂ O ₃	0,10 Gew.-% ± 0,1	Cu	40 ppm ± 3
Fe ₂ O ₃	0,70 Gew.-% ± 0,15	Zn	50 ppm ± 5
MnO	0,20 Gew.-% ± 0,15	Rb	30 ppm ± 5
MgO	0,10 Gew.-% ± 0,05	Sr	40 ppm ± 3
CaO	0,05 Gew.-% ± 0,01	Y	20 ppm ± 2
Na ₂ O	0,05 Gew.-% ± 0,01	Zr	30 ppm ± 3
P ₂ O ₅	0,10 Gew.-% ± 0,03	Ba	200 ppm ± 25
K ₂ O	0,05 Gew.-% ± 0,02	Cl	60 ppm ± 4
S	0,05 Gew.-% ± 0,01	Cr	100 ppm ± 10

Mit Hilfe der wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse können Elemente ab Bor und schwerer analysiert werden. Es wird ein spektraler Bereich von 0,03 nm bis 6,8 nm erfasst. Dieser Spektralbereich wird durch den Netzebenenabstand des jeweiligen Analysatorkristalls und dem oberen und unteren Anschlagswinkel 2θ des Goniometers eingengt (HAHN-WEINHEIMER et al. 1995).

Für die Gesamtchemie der Schlacken wurden die Elemente mittels „Semiquant“, einem halbquantitativen Messprogramm, erfasst. Gemessen wurde mit einer Rhodium-Röhre und einem Magazin mit mehreren Analysatorkristallen, welche alle Elemente erfassten, außer den leichten Elementen mit Ordnungszahl kleiner 11, den Lanthaniden und den Actiniden. Die Nachweisgrenzen der gemessenen Elemente sind in Tab. 4.1 aufgeführt.

Glühverlust

Da die leichten Elemente mit einer Ordnungszahl kleiner 11 nicht erfasst werden können, war es notwendig, vor der Auswertung der Analysen den Glühverlust zu ermitteln, um den Anteil dieser Elemente an der Gesamtprobe zu erfassen. Dazu wurden wenige Gramm der Probe in Korundtieglern bei ca. 1000°C eine Stunde lang im Muffelofen geglüht. Nach dem Abkühlen und Auswiegen der Probe konnte der Glühverlust rechnerisch ermittelt werden (Anhang 5.3). Der Glühverlust setzt sich aus dem enthaltenen Wasser und dem CO₂ aus den Karbonaten zusammen, welche beim Erhitzen verdampfen und entweichen.

Standardabweichung und Reproduzierbarkeit

Von zwei Proben (Probe 29b - Sedimentgestein und 60a - Verhüttungsschlacke) wurden die Pulvertabletten fünf mal hintereinander gemessen. Dadurch wurde die Standardabweichung, die Relative Standardabweichung *C* und somit die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse mit dem Gerät ermittelt. Die Gleichungen und das Ergebnis dieser Analysen sind im Anhang 5.4 dargestellt. Nach SCHROLL (1975) sollte die Relative Standardabweichung *C* für normale Analysen von Hauptelementen unter 5 % liegen. Die meisten ermittelten Werte der Relativen Standardabweichung liegen unter diesem Wert, was auf eine hohe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse hindeutet. Sie kann für die gesamtchemischen Analysen als ausreichend angesehen werden.

Probleme

Bei der Auswertung mittels RFA gewonnener Analyseergebnisse müssen verschiedene Faktoren beachtet und in die Auswertung mit einbezogen werden. Zum einen ist das die Wechselwirkung der Strahlung mit der

Probenmatrix – der sogenannte Matrixeffekt (EHRHARDT 1989). Der Matrixeffekt bedeutet, dass eingehende Strahlung von der Probenmatrix entweder zusätzlich geschwächt, aber auch zusätzlich angeregt werden kann. Hinzu kommt, dass die Fluoreszenzintensität auch von der Probenbeschaffenheit (Präparatstruktur, Phasenverteilung, Korngrößenverteilung etc.) abhängig ist, was sich speziell bei der Analyse heterogener Proben bemerkbar macht. Grundsätzlich werden die Fluoreszenzintensitäten auch von der Beschaffenheit der Probenoberfläche bestimmt. Diese Details werden gewöhnlich auch als Korngrößen- und Probenoberflächenprobleme zusammengefasst. Die Probleme treten bevorzugt bei Pulvertabletten auf, welche bezüglich der chemischen Zusammensetzung und der Dichte nicht so homogen sind, wie Schmelztabletten. Pulvertabletten werden trotzdem bevorzugt eingesetzt, da sie große zeitliche Vorteile bieten. Um die Korngrößen- und Probenoberflächenprobleme zu vermeiden, sollten durch gesonderte Messungen am Präparat Informationen über den Aufbau des Untersuchungspräparats gewonnen werden (EHRHARDT 1989). Da eine solche Untersuchung an dieser Stelle aus zeitlichen Gründen nicht durchzuführen war, wurde die Homogenität der Proben durch exakte Einhaltung der Präparationshinweise angestrebt.

4.6 Methodendiskussion

Die Auswahl der richtigen Analyse-Methode hängt von verschiedenen Fragestellungen ab, auf die SKOOG & LEARY (1996) hinweisen:

Welche Messgenauigkeit und Wiederholgenauigkeit ist notwendig?

An dieser Stelle wird festgelegt, wie viel Zeit und Sorgfalt man in die Analyse investiert. Da es sich bei der Analyse der untersuchten Fundstücke um Übersichtsanalysen bzw. gesamtchemische Analysen handelte, und keine speziellen geochemischen Sachverhalte und Aufgabenstellungen erörtert werden sollten, genügte eine mittlere Mess- und Wiederholgenauigkeit.

Wie viel Probenmaterial ist verfügbar?

Liegt nur wenig Probenmaterial vor, muss ein Gerät mit sehr hoher Empfindlichkeit gewählt werden. Das wurde nicht notwendig, da von den Verhüttungsschlacken größere Probenmengen existieren.

In welchem Konzentrationsbereich wird der Analyt erwartet?

Ebenso wie bei der vorher genannten Frage wird auch hier die Empfindlichkeit des Gerätes angesprochen. Sind Analyten im unteren ppm-Bereich zu erwarten, sollte das Gerät eine hohe Empfindlichkeit aufweisen. Die Schlacken wurden gesamtchemisch bearbeitet, d. h. es wurden die Hauptelemente bestimmt, die im %-Bereich liegen, sowie vorkommende Spurenelemente mit höheren ppm-Konzentrationen. Aus diesem Grund sollte die angewendete Methode keine obere Nachweisgrenze besitzen und auch die untere Nachweisgrenze sollte nicht in die unteren ppm-Bereiche fallen, da Methoden mit sehr niedriger Nachweisgrenze häufig auch eine obere Nachweisgrenze besitzen.

Welche physikalischen und chemischen Eigenschaften besitzt die Probenmatrix?

Die Beantwortung dieser Frage ist wichtig, da für verschiedene Methoden das zu analysierende Material in Lösung vorliegen sollte. Für die Verhüttungsschlacken wäre ein Aufschlussverfahren sinnvoll gewesen, konnte aber aus zeitlichen Gründen nicht durchgeführt werden.

Wie viele Proben sollen analysiert werden?

Die Schätzung der Zahl der zu untersuchenden Proben ist eine ebenso wichtige Überlegung in Bezug auf die Wirtschaftlichkeit einer Methode. Wenn die Probenzahl groß genug ist, lohnt sich ein beträchtlicher Zeit- und Geldaufwand für die Ausstattung, die Methodenentwicklung und die Kalibrierung. Zudem sollte bei einer sehr hohen Probenzahl die Methode gewählt werden, die den geringsten Personalaufwand pro Probenuntersuchung benötigt. Andererseits können bei geringer Anzahl von Proben auch komplizierte, zeitaufwendigere Methode angewandt werden, die detailliertere Ergebnisse liefern.

Von den Fundstücken wurden 38 Proben analysiert. Für die geringe Anzahl der Proben und die gesamtchemische Aufgabenstellung waren Methodenentwicklung und Kalibrierung nicht notwendig.

Im Ergebnis aller Überlegungen wurde als Hauptmethode die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) gewählt, die wenig Aufwand und Vorarbeit erfordert und schnell ohne großen Personalaufwand durchzuführen war. Es mussten lediglich Pulvertabletten gepresst und die Glühverlust-Bestimmungen durchgeführt werden. Eine weitere Probenvorbehandlung war nicht notwendig. Die Mess- und Wiedergabegenauigkeit der RFA ist ausreichend. Mittels „Semiquant“ wurden die Hauptelemente und einige Spurenelemente halbquantitativ ermittelt. Anhand der Spektren und der Peakflächen konnten die relativen Konzentrationen der Elemente ermittelt werden. Hierfür sind keine Standards und Kalibrierungen notwendig. Die untere Nachweisgrenze des Röntgenspektrometers liegt bei mehreren zehner ppm und ist von Element zu Element verschieden. Da reichlich Probenmaterial vorhanden war und die zu ermittelnden Elemente im %-Bereich bzw. im ppm-Bereich größer 100 zu erwarten waren, ist die Empfindlichkeit dieser Methode für die Wertebestimmung ausreichend.

5 Probenbeschreibung

5.1 Makroskopische petrographische Beschreibung der Proben

Makroskopisch lassen sich die Proben in fünf Gruppen einteilen: metallische Verhüttungsprodukte, Zuschlagstoffe, Ofenbestandteile, Verhüttungsschlacken und sedimentäre Proben.

Bei der ersten Gruppe, den metallischen Verhüttungsprodukten, handelt es sich um kleine Stücke in der Größenordnung zwischen 1 - 3 cm. Sie sind auffällig schwer, besitzen eine hohe Dichte. Einige Proben sind an der Oberfläche stark verwittert und das Metall ist von einer Oxidschicht überzogen. Weitere Proben sind von einer Malachitschicht überzogen, wobei der Malachit leistenförmig bis netzartig auf Holzkohleresten ausgebildet ist (Abb. 5.1). Die metallischen Verhüttungsprodukte besitzen eine länglich rundliche bis vereinzelt tropfenförmige Form. Bei dem in den Stücken enthaltenen Metall handelt es sich um gediegenes Kupfer.

Als mögliche Zuschlagstoffe werden Hämatit und Goethit angesehen. Beide zeigen eine massige Ausbildung mit erdiger Textur (Abb. 5.2) und sind zwischen 1 - 5 cm groß. An einer Probe Goethit ist ein konzentrischer Aufbau zu beobachten (Abb. 5.2).

Zu den Ofenbestandteilen zählen die gefundenen Ofenwandungen. Vereinzelt sind diese mit Schlackenresten verbunden (Abb. 5.4). Dabei zeigen sich innerhalb der Proben Übergänge von der Schlacke über die gefrittete Ofenwand zur unbeanspruchten Ofenwand (Abb. 5.3). Zum größten Teil wurden die Ofenwandungen durch den Schmelzvorgang aufgeschmolzen und sind an der Ofenwand-Innenseite zu Glas erstarrt (Abb. 5.4). Diese glasige Seite besitzt eine hohe Porosität, die durch Blasen Hohlräume verursacht wird, welche bei der Erstarrung der Schmelze entstanden sind. Sie weisen eine graubraune Färbung und angeschmolzene Quarze in der glasigen Matrix auf. Dagegen ist das Material an der Ofenwand-Außenseite feinst- bis feinkörnig, orangebraun und kaum verfestigt bis bröselig.

Die Hauptuntersuchungsobjekte dieser Arbeit sind Verhüttungsschlacken. Sie werden wiederum in fünf Untergruppen eingeteilt: massige, plattige, rundliche, skelettartige Schlacken und Schlacken mit Ofenwandresten. Die Probengröße reicht von wenigen cm bis ca. 20 cm, wobei die Stücke durch eine rötlichgraue bis dunkelgraue Farbe ausgezeichnet sind. Häufig sind Malachit- oder Azuritbildungen auf den Schlacken zu finden. Des Weiteren sind Holzkohlenreste als Relikte der Verhüttung in und an den Schlacken zu finden. Bei den massigen Verhüttungsschlacken handelt es sich wahrscheinlich um Ströme von Fließschlacken, die aus dem mittleren Teil des Schmelzofens durch Abstieg ausflossen. Sie besitzen eine wellig-glatte Oberseite und eine wulstig-knollig-unebene Unterseite (Abb. 5.5).

Auf der Oberseite sind Fließstrukturen zu erkennen, die das wellige Aussehen hervorrufen. Das knollig-unregelmäßige Aussehen der Unterseite wird durch die Unebenheit des Untergrundes, auf den der Schlackeabstich ausgeflossen ist, verursacht. Zusätzlich sind an der Unterseite Negativabdrücke von Umgebungsmaterialien zu erkennen. In den massigen Verhüttungsschlacken sind viele Blasen Hohlräume zu finden, welche durch Ausgasung der Schmelze entstanden sind. Es sind auch feinst disseminierte metallische Phasen in den Schlacken enthalten, sowie vereinzelt garbenartige Kristallbildungen zu erkennen. Die plattigen Verhüttungsschlacken sind jene, welche im Schmelzofen auf der Schmelze schwimmen und plattenartig auseinander reißen, so dass Fremdkörper eingeschlossen werden können, wie in der Abb. 5.6 zu sehen ist. Die Oberfläche der plattigen Schlacken zeigt, ebenso wie die Oberfläche der massigen Verhüttungsschlacken, eine wellig-glatte Ausbildung mit Fließstrukturen. Die Unterseite ist im Gegensatz zu den massigen Schlacken eben und weist eine sehr hohe Porosität auf. In den plattigen Schlacken sind feinst disseminierte metallische Phasen enthalten.

Die Proben enthielten ein Exemplar einer stark verrollten Schlacke. Diese ist kantengerundet, sehr porös, hat viele Blasen Hohlräume und weist eine glatte und bei näherer Betrachtung mit der Lupe feinstkörnige Oberfläche auf. Vereinzelt sind die Verhüttungsschlacken skelettartig ausgebildet (Abb. 5.7). Es handelt sich bei dieser Probe, wie bei den oben genannten massigen Schlacken auch, um Fließschlacke. Diese Fließschlacken enthalten sehr viele Fremdmaterialien und sind außerdem sehr stark an der Ober- und Unterseite strukturiert und enthalten Negativabdrücke von Umgebungsmaterialien. In den skelettartigen Verhüttungsschlacken sind feinst disseminierte metallische Phasen enthalten.

Die fünfte und letzte Untergruppe beinhaltet Schlacken mit Ofenwandresten. Es sind rundliche bis eckige Ausbildungen zu beobachten. Die Übergangszone von der Ofenwand zur Verhüttungsschlacke ist nicht klar erkennbar. Innerhalb der Schlacke sind Blasen Hohlräume enthalten und auch die Ofenwand ist sehr porös. Beide Bestandteile enthalten feinst dendritische und feinst disseminierte metallische Phasen.

Die Gruppe der sedimentären Proben beinhaltet Sedimentgesteine und ehemalige Lockersedimente, die durch den Einfluss der Verhüttungsschlacken leicht bis stark verglast und die Lockersedimente dadurch auch verfestigt worden sind (Abb. 5.8). Die sedimentären Proben bestehen aus tonig-sandigem Material mit einer Karbonatkomponente, die möglicherweise das Bindemittel darstellt. Auf den meisten sedimentären Proben sind erdige Azurit- oder Malachitbildungen zu finden (Taf. 1, A). Vereinzelt sind Holzkohlenreste im sedimentären Material zu erkennen. Die stark verglasten sedimentären Probestücke sind sehr porös und enthalten reliktsche Quarzklasten und andere reliktsche Sedimentfragmente in einer glasigen Matrix. Die weniger beanspruchten sedimentären Proben sind nur an einer Seite verglast. Sie zeigen noch ein relativ unverändertes sedimentäres Korngefüge auf der unbeanspruchten Seite.

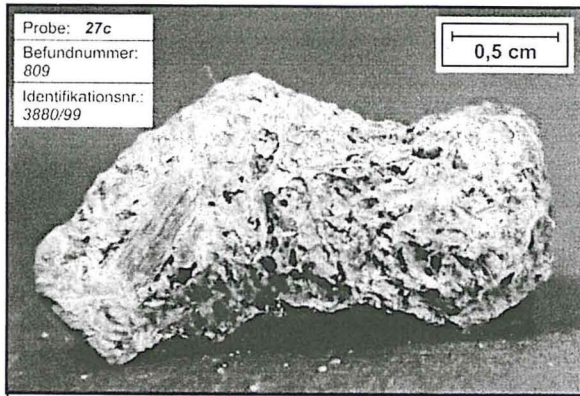


Abb. 5.1: Metallisches Verhüttungsprodukt, das leistenförmig mit Malachit überzogen ist.

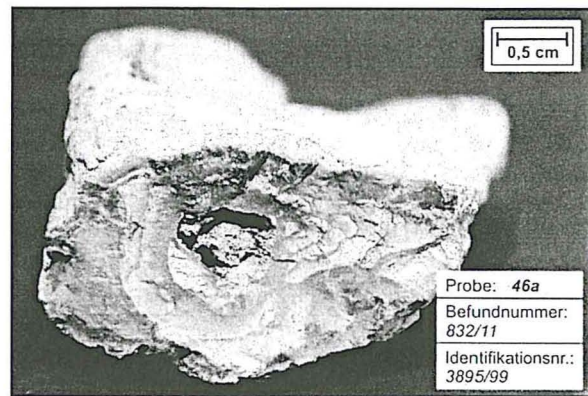


Abb. 5.2: Möglicher Zuschlagstoff Goethit mit konzentrischem Aufbau.

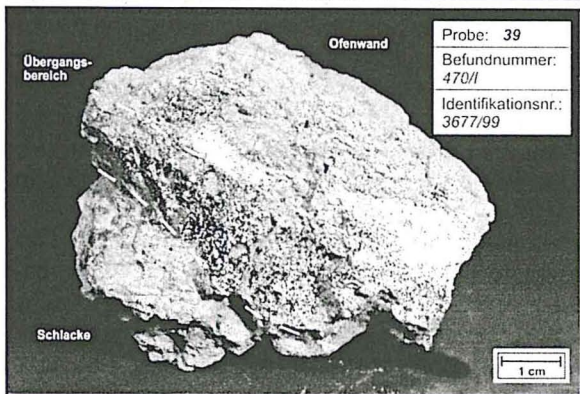


Abb. 5.3: Zu erkennen ist der Übergang von gefritteter zu unbeanspruchter Ofenwand.

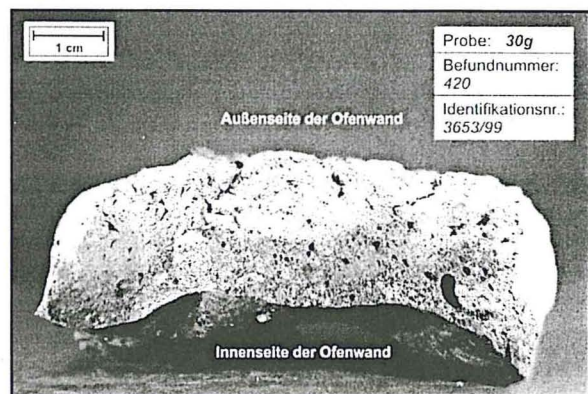


Abb. 5.4: Angeschmolzene Ofenwand mit Schlackenresten an der Innenseite.

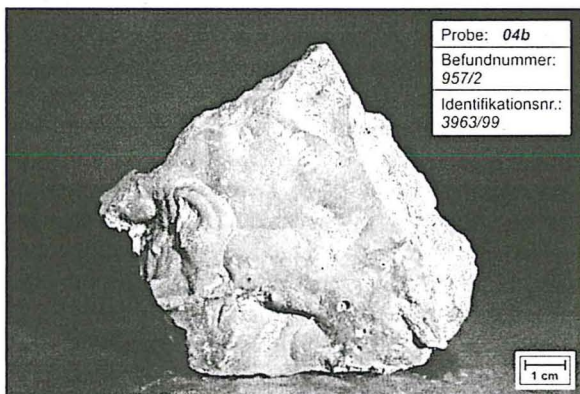


Abb. 5.5: Wellig-glatte Oberseite einer Fließschlacke.

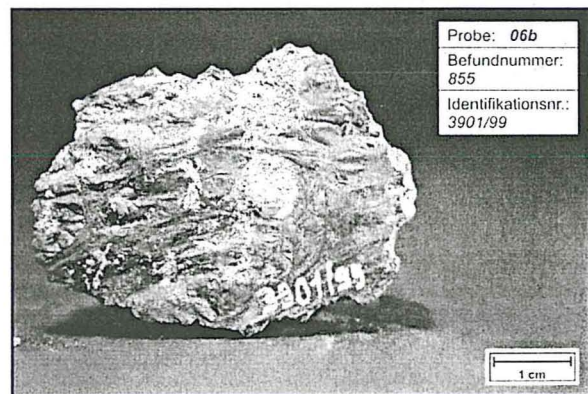


Abb. 5.6: Oberseite einer Plattenschlacke mit Sedimenteinschluß und Fließstrukturen.

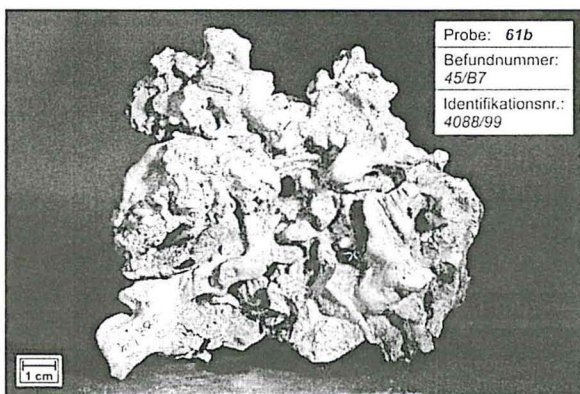


Abb. 5.7: Stark strukturierte Oberseite einer Fließschlacke.

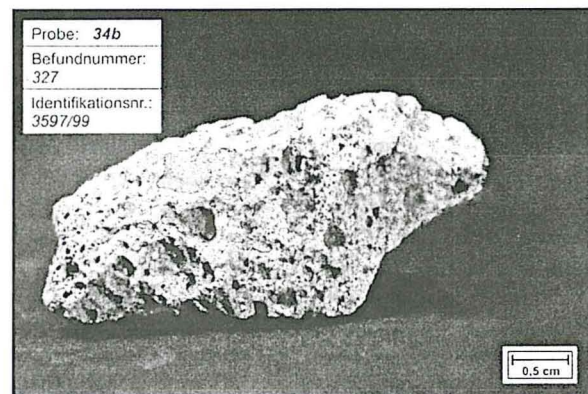


Abb. 5.8: Stark angeschmolzenes Sedimentfragment.

5.2 Polarisationsmikroskopische Beschreibung der Proben

5.2.1 Polierte Anschliffe (Metallische Verhüttungsprodukte)

Die polierten Anschliffe der metallischen Verhüttungsprodukte stellten sich hauptsächlich als metallische Phasen von Kupfer- bzw. Kupfer-Eisen-Sulfiden sowie von gediegenem Kupfer heraus, die in einer silikatischen Matrix auftreten. Das gediegene Kupfer liegt zum größten Teil in Form von Aggregaten bis zu 0,5 cm Größe vor, die eine rundliche Ausbildung besitzen. Diese enthalten des öfteren rundliche sulfidische und/oder oxidische Phasen, zum Beispiel Chalkopyrit und Magnetit.

Die Kupfertropfen sind von einem inneren Saum aus Magnetit und einem äußeren Saum aus tetraedritischem Fahlerz (Abb. 5.9) umgeben. Vereinzelt kann man beobachten, dass die Kupferphasen mit der silikatischen Matrix oder anderen Kupfer-(Eisen-)Sulfiden dendritisch verwachsen sind (Abb. 5.10). Kupfer tritt auch disseminiert in der silikatischen Matrix auf. Weitere häufige sulfidische und oxidische Phasen sind Chalkopyrit, Bornit, Magnetit und Wüstit. Chalkopyrit tritt hauptsächlich disseminiert und als Zwickelfüllung sowohl in der silikatischen Matrix als auch im Kupfer auf. Bornit dagegen ist häufig tropfenförmig ausgebildet mit Größen bis zu einem halben Millimeter. Er enthält Idaitlamellen. Vereinzelt tritt Bornit in Aggregaten größer 0,5 cm auf, die innerhalb des Bornits Umwandlungszonen zeigen, an denen sich tetraedritisches Fahlerz und/oder Chalkosin gebildet haben (Taf. 1, B). Magnetit und Wüstit treten im gediegenen Kupfer als auch in der silikatischen Matrix als dendritische Bildungen auf, die die Anschliffe völlig unregelmäßig durchsetzen. Sie zeigen unterschiedliche Ausbildung und Größe, so dass neben feinen Magnetit- oder Wüstitdendriten, zum Teil ohne Übergänge, gerundete dickere Magnetite oder Wüstite zu finden sind. Magnetit bildet die Säume um Kupferaggregate. Gelegentlich ist Magnetit auch skelettartig ausgebildet. Nicht so häufig vertretene Phasen in den metallischen Verhüttungsprodukten sind Cuprit, Hämatit, Digenit und Chalkosin. Cuprit ist hypidiomorph ausgebildet und zeigt deutliche Innenreflexe (GRIBBLE & HALL 1994). Hämatit ist schalig ausgebildet am Rand von Blasen Hohlräumen zu finden. Digenit tritt selten, dann aber massig in Aggregaten größer 0,5 mm auf. Chalkosin ist zum Teil massig und vereinzelt leistenförmig mit Kupfer verwachsen (Abb. 5.11). Zum Teil tritt er als Saum um andere Kupfer-(Eisen-)Sulfide auf.

Das Schmelzsystem der Verhüttungsschlacken besteht aus zwei nicht mischbaren Schmelzen – einer sulfidischen Schmelze und einer silikatischen Schmelze. Auf Grund dieser Entmischung im flüssigen Zustand (Liquation) bildeten sich innerhalb der silikatischen Schmelze disseminierte aber auch größere Sulfidtropfen und Tropfen von gediegenem Kupfer. In die Sulfidschmelzen gehen große Mengen von Kupfer sowie der weitaus größte Teil von Nickel und Kobalt ein. Ebenfalls durch Liquation entstanden Einschlüsse von silikatischer Schmelze innerhalb des gediegenen Kupfers. Die dendritische Ausbildung der Magnetit- und Wüstitaggregate rührt von der schnellen Abkühlung der Schmelze her (MATTHES 1990).

Die vereinzelt beobachtete skelettartige Ausbildung des Magnetits ist nicht während der raschen Abkühlung der Schlacken entstanden. Die Magnetitkristalle haben sich schon vorher im Ofen in der Schmelze gebildet, da Magnetit früh auskristallisiert und unter den Bedingungen im Ofen hypidiomorphe Kristalle ausbilden konnte. Die sulfidischen Ränder um gediegenes Kupfer oder anderen Sulfiden sind entweder ebenfalls Entmischungsercheinungen oder es handelt sich dabei um eine Reaktion des gediegenen Kupfers mit Schwefel bzw. Umwandlungsercheinungen von Kupfer-Eisen-Sulfiden aufgrund nicht gegebener Stabilitätsbedingungen. Hämatit, der schalig an den Rändern von Blasen Hohlräumen zu finden ist, hat sich sekundär gebildet. Der Grund dafür liegt in der Oxidation von Eisen, die erst nach der Verhüttung erfolgte.

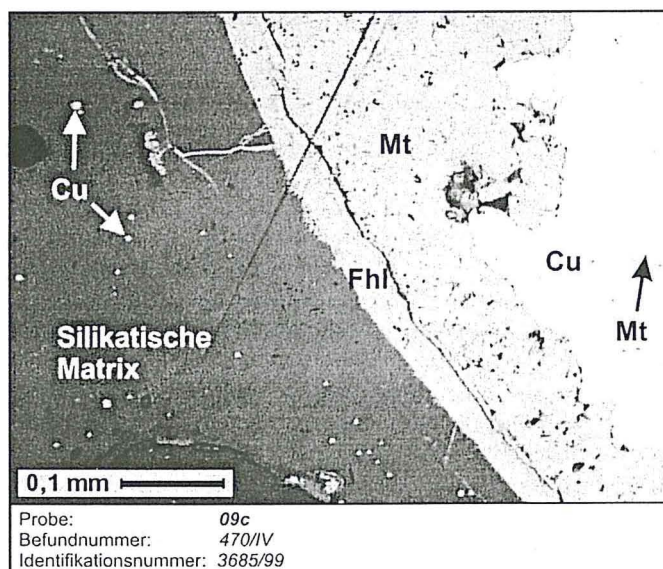


Abb. 5.9: Gediegenes Kupfer [Cu] ist als massige Phase mit Saum von Magnetit [Mt] und Fahlerz [Fhl] und fein disseminiert in der silikatischer Matrix zu erkennen (RL; || Nic.).

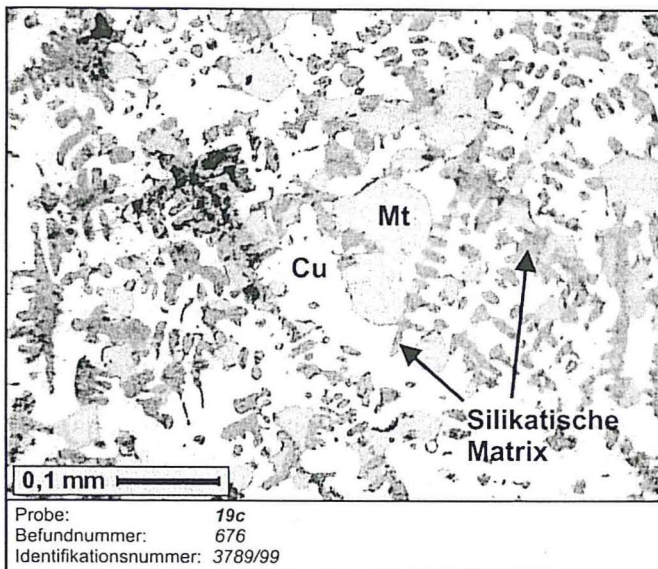


Abb. 5.10: Dendritische Verwachsung von gediegenem Kupfer [Cu] und silikatischer Matrix. Magnetit [Mt] tritt als rundliche Gebilde zwischen den Verwachsungen auf (RL; || Nic.).

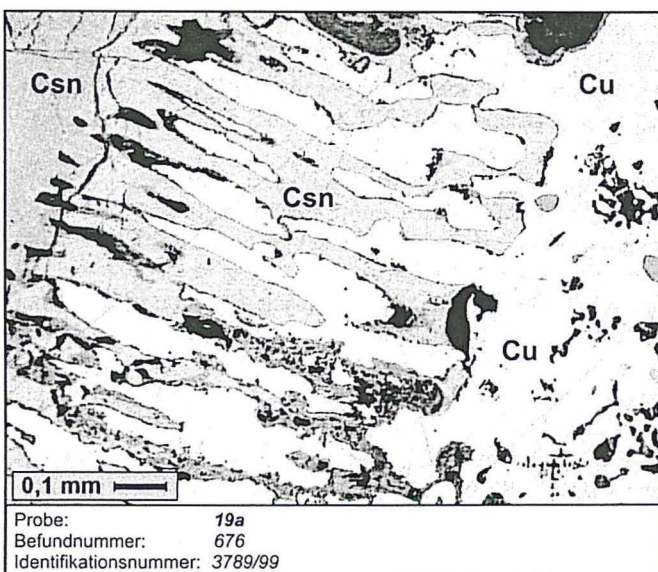


Abb. 5.11: Leistenförmige Verwachsung von gediegenem Kupfer [Cu] mit Chalkosin [Csn] (RL; || Nic.).

5.2.2 Polierte Dünnschliffe

Bei der polarisationsmikroskopischen Beschreibung der Dünnschliffe wird zwischen Verhüttungsschlacken, Ofenwandungen, Zuschlagstoffen und Sedimentgesteinen unterschieden.

5.2.2.1 Verhüttungsschlacken

Hauptbestandteile der Schlacken sind fayalitische Olivine und opake Phasen in feinstkörniger bis glasiger Matrix.

Fayalit tritt in den Schlacken in den verschiedensten Kristallformen und -größen auf. Die Fayalite zeigen Pleochroismus von hellrosa nach hellgrün sowie unter gekreuzten Nicols Interferenzfarben der 3. Ordnung. Sie sind anisotrop und besitzen eine gerade Auslöschung. Die Fayalitkristalle weisen von säulig-prismatischen über skelettartig-dendritischen bis hin zu spinifexartigen („quenching structures“) unterschiedlichste Strukturen auf. Spinifexartige Strukturen (Abb. 5.12) entstehen bei sehr schneller Abkühlung einer hochtemperierten Schmelze (HUGHES 1982). Es finden sich zwei verschiedene Ausbildungen der Fayalitkristalle. Am Rand der Schlacken sind die Kristalle dünn und spinifexartig nadelig-büschelig oder garbenförmig ausgebildet. Sie lassen radiales Wachstum in Richtung Zentrum der Schlacke erkennen. Im Inneren der Schlacke sind die Fayalitkristalle regellos. Die Olivinkristalle zeigen dort eine tafelig-prismatische bis skelettartig-dendritisches Ausbildung mit zum Teil opakem Kern. Vereinzelt liegen die Fayalite in unterschiedlicher Form und Größe ohne Übergang neben-einander.

Eine besondere Ausbildung der Olivine ist der Kirschsteinit. Dabei handelt es sich um ein Ca-Fe-Mischkristall der Olivinreihe zwischen Fayalit und dem Kalzium-Olivin Larnit. Kirschsteinit zeichnet sich durch

extrem bunte Interferenzfarben der 2. Ordnung aus und besitzt einen extremen dendritisch-spinifexartigen Habitus (Taf. 1, C). Fayalit und Kirschsteinit sind lichtoptisch schwer zu unterscheiden.

Die Matrix der Schlacken ist entweder feinstkörnig, bestehend aus nadelförmigen feinsten Kristallen, oder glasig ausgebildet. In der feinstkörnigen Matrix sind die Olivinkristalle größer als in der glasigen Matrix. Je glasiger die Matrix ist, desto mehr Blasen Hohlräume sind enthalten. Selten sind in den Verhüttungsschlacken Quarzklasten enthalten. Diese Klasten sind rissig und angeschmolzen, wobei die Risse mit Hämatit gefüllt sind. Vereinzelt sind Einschlüsse von quarzhaltigem Material der Sedimentgesteine oder aus der Ofenwand in den Schlacken vorhanden. Hämatit und Goethit sind in der Ausbildung einander ähnlich. Hämatit ist rotbraun und Goethit gelblichbraun. Beide Minerale sind in Rissen angereichert und als Zwickelfüllungen erdig-feinstkörnig ausgebildet. Hämatit und Goethit sind schalig an Blasen Hohlräume angelagert. In Rissen zeigt Hämatit unter gekreuzten Nicols ein Kristallwachstum in Richtung auf die Rissmitte zu (verzahntes Wachstum). Malachit tritt vereinzelt auf, oft als erdiges Mineral, selten schalig-nierig ausgebildet. Malachit ist in Hohlräumen angelagert und aderförmig ausgebildet. Selten ist er in Zwickeln zu finden. Ein weiteres Mineral in den Verhüttungsschlacken ist nadelig-stengelig ausgebildet, ist farblos und besitzt Interferenzfarben der 1. Ordnung. Dabei handelt es sich um Celsian, einen Barium-Feldspat. Er ist lichtoptisch schwer zu identifizieren, wurde aber mittels REM bestimmt (Kap. 5.3.2.).

Die opaken Hauptkomponenten in den Schlacken sind ähnlich wie bei den Ofenwandungen gediegenes Kupfer, Chalkopyrit, Bornit und zusätzlich Wüstit. Wüstit tritt tropfenförmig bis dendritisch, aber auch vereinzelt gangförmig auf. Dieses Mineral durchsetzt die Schlacken völlig unregelmäßig (Abb. 5.13). Es vermittelt den Eindruck, als lägen die Wüstitdendriten optisch über den anderen Mineralen. Ähnlich wie Fayalit zeigt auch Wüstit unterschiedliche zum Teil übergangslose Ausbildung und Größe. So kann ein Bereich größerer Wüstitmassen neben feinen Wüstitdendriten liegen, was auch von SPERL (1980) beschrieben wurde. Wüstit zeigt auch Entmischungsstrukturen mit Fayalit und/oder Leucit (Abb. 5.14). Diese Strukturen sind mittels Durchlichtmikroskopie nicht zu erkennen. Chalkopyrit ist hauptsächlich disseminiert vorzufinden, sowohl in rundlicher als auch in länglich-nadelförmiger Ausbildung.

Chalkopyrit bildet größere Aggregate, die intern Schwächezonen (Risse) zeigen, von denen aus eine Verdrängung des Chalkopyrit durch Covellin oder Chalkosin zu beobachten ist. Chalkopyrit ist in Bornitaggregaten in Form von xenomorphen Aggregaten zu finden. Die Bornitaggregate erreichen Größen bis 0,5 mm. Sie sind von Schwächezonen durchzogen, von denen ausgehend sich Digenit und/oder Chalkosin gebildet hat. Bornit ist aber auch disseminiert vorzufinden und genau wie Chalkopyrit rundlich oder nadelig ausgebildet. Bornit tritt auch randlich von Blasen Hohlräumen und als Saum von gediegenen Kupfertropfen auf. Zumeist besitzen Bornitaggregate einen Saum aus Chalkosin. Gediegenes Kupfer ist tropfenförmig in unterschiedlichen Größen zwischen den Wüstitdendriten bzw. -massen zu finden. Oft ist gediegenes Kupfer umsäumt von Chalkosin und/oder Cuprit.

Zwischen Leucit und Fayalit sind auflichtmikroskopisch Strukturen zu erkennen, die Verwachsungen ähneln (Abb. 5.15). Diese Strukturen sind mit dem Durchlichtmikroskop nicht zu erkennen, weshalb sie an dieser Stelle erwähnt werden.

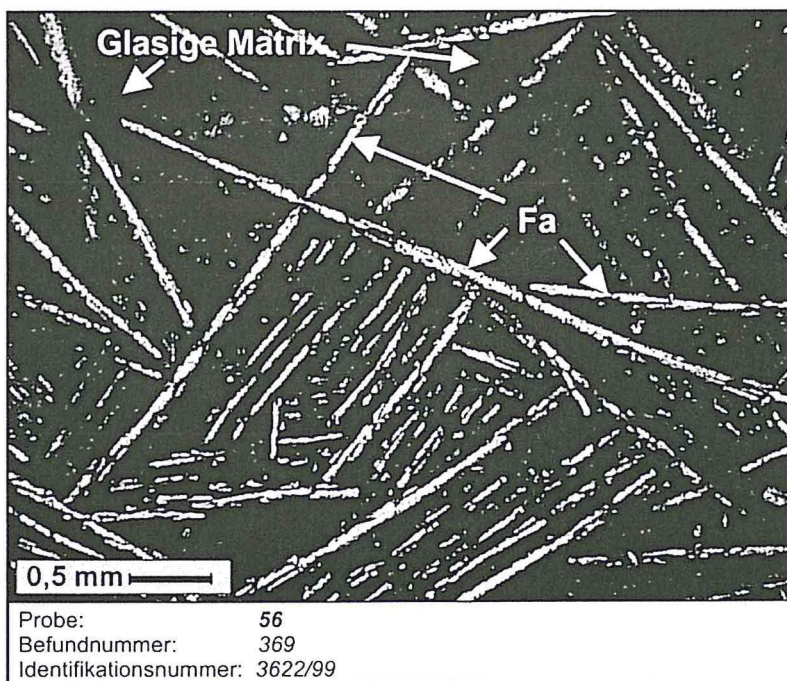


Abb. 5.12: Spinifex-Fayalite [Fa] in einer glasigen Matrix (|| Nic.).

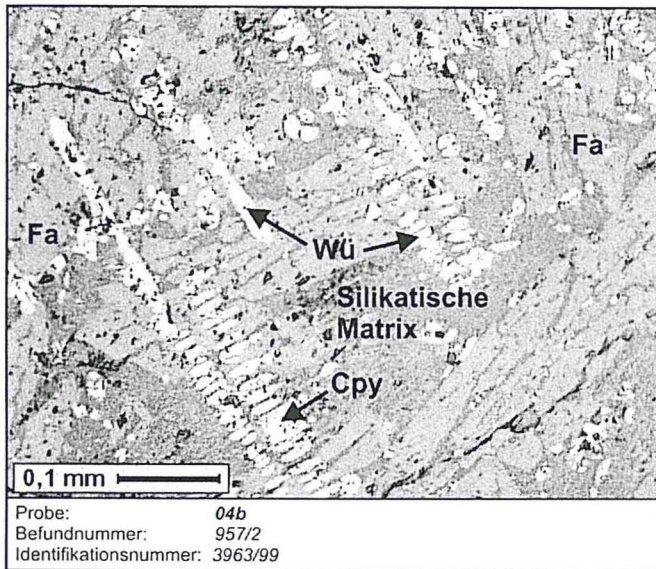


Abb. 5.13: Wüstitdendriten [Wü] durchsetzen die Verhüttungsschlacken. Chalkopyrit [Cpy] liegt disseminiert in der silikatischen Matrix zwischen den Fayalitkristallen [Fa] vor (RL; || Nic.).

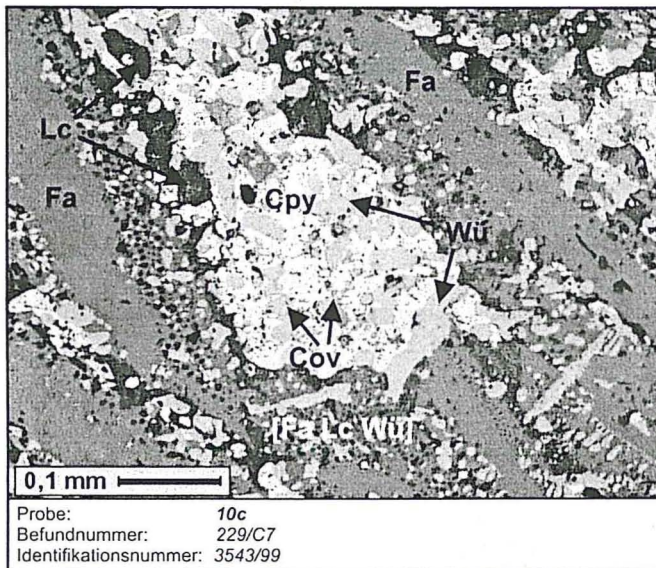


Abb. 5.14: Entmischungsstrukturen [Fa Lc Wü] zwischen den Mineralen Fayalit [Fa], Leucit [Lc] und Wüstit [Wü] sind zu erkennen. Diese Minerale liegen auch separat vor. Zwischen den größeren Wüstitropfen hat sich Chalkopyrit [Cpy] eingelagert, der stellenweise in Covellin [Cov] umgewandelt ist (RL; || Nic.).

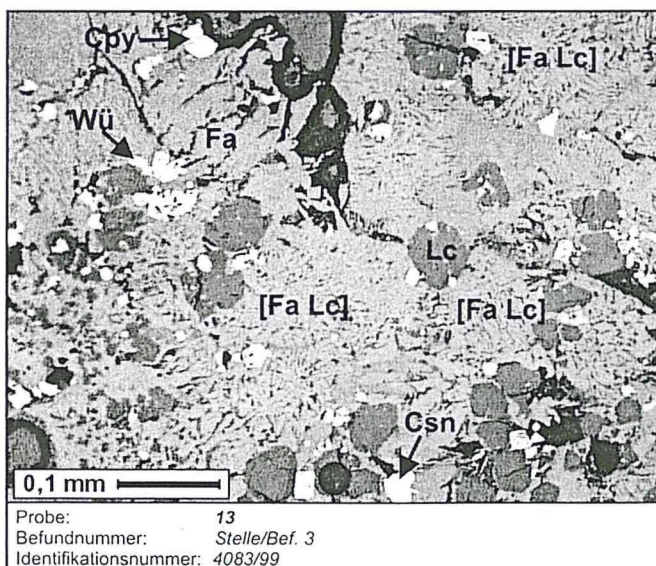
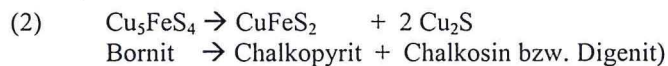


Abb. 5.15: Verwachsungsstrukturen zwischen Fayalit und Leucit [Fa Lc]. Fayalit [Fa] und Leucit [Lc] liegen auch als Einzelkristalle vor. Tropfenförmig sind Wüstit [Wü], Chalkopyrit [Cpy] und Chalkosin [Csn] enthalten (RL; || Nic.).

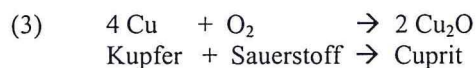
Hämatit existiert hauptsächlich schalig am Rand von Blasen Hohlräumen, ist aber auch gangförmig und in Zwickeln zu finden. Cuprit tritt nicht nur als Saum um Kupfer auf, sondern bildet auch runde Aggregate mit max. 0,3 mm Größe aus. Pyrit ist fein disseminiert enthalten. Selten stellt er interkristalline Massen zwischen Wüstidendriten dar. Digenit ist akzessorisch vorhanden und rundlich ausgebildet. Magnetit zeigt vereinzelt skelettartige Kristalle. Häufig liegen die Erzphasen zwischen den Olivinkristallen in der Matrix, kommen aber auch in durchlichtmikroskopisch isotropen Bereichen vor, die dann aus glasiger Matrix bestehen.

Werden hochtemperierte Schmelzen sehr schnell abgekühlt, bilden sich sehr lange, dünne Kristalle aus. Innen kühlt die Verhüttungsschlacke etwas langsamer aus und so können plattig-tafelige hypidiomorphe Kristalle entstehen. Bei den Verwachsungsstrukturen zwischen Fayalit und Leucit handelt es sich um kotektische Verwachsungen (KRONZ 1998), die in niedrig temperierten Schmelzen unter oxidierenden Bedingungen auftreten (BÖHME 1997).

Die oben beschriebenen Umwandlungserscheinungen im Chalkopyrit und Bornit können wie folgt erklärt werden: Durch die rasche Abkühlung der Schmelze erfahren die Verhüttungsschlacken einen Volumenverlust, wodurch sich im Bornit und Chalkopyrit Schwächezonen, vereinzelt auch Risse bilden. An diesen Schwächezonen, wie auch am Rand der Aggregate, werden noch während der Abkühlung Chalkopyrit und Bornit umgewandelt. Dabei bilden sich innerhalb Chalkopyrit die Minerale Covellin und Pyrit und innerhalb von Bornit die Minerale Chalkopyrit und Chalkosin bzw. Digenit (Gleichung 2). Chalkosin und Digenit unterscheiden sich minimal. Digenit fehlt nur 1/10 Kupfer gegenüber Chalkosin.



Bei den Cupritsäumen um Kupfer-Tropfen herum handelt es sich um Oxidation des gediegenen Kupfers zu Kupfer-Oxid (Cuprit [Cu₂O]) (Gleichung 3).



5.2.2.2 Ofenwandung

Die Ofenwandungen bestehen aus einer vitrophyrischen Matrix mit Einsprenglingen aus Quarz (Abb. 5.16) und opaken Phasen (GRIBBLE & HALL 1994). Vor allem im Bereich der nichtbeanspruchten Ofenwandung ist die Matrix vereinzelt feinstkörnig. Im Hellfeld erscheint sie in verschiedenen Farben, wie braun, rosa, hellgrün oder hellblau. Diese Färbungen zeichnen Fließgefüge nach. Unter gekreuzten Nicols ist die Farbe der glasigen Matrix dunkelgraubraun bis mittelgrau (Taf. 2, A). Des weiteren sind unter gekreuzten Nicols Devitrifikationen zu erkennen, die radialstrahlig-nadelig ausgebildet sind und eine bräunlich-gelbe bis grünlich-graue Farbe besitzen. Vereinzelt erscheint die Devitrifikation spheroidal, scheinbar von Keimen ausgehend.

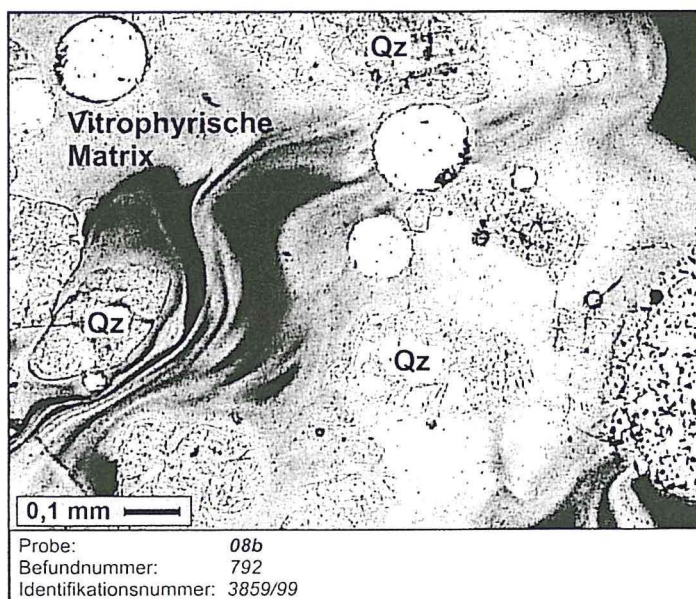


Abb. 5.16: Vitrophyrische braune Matrix mit Quarzklasten [Qz]. Die Matrix zeigt Fließgefüge (|| Nic.).

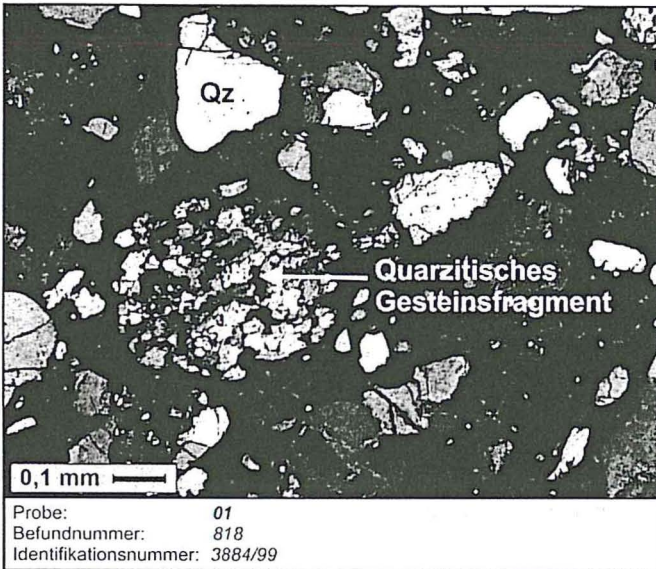


Abb. 5.17: Quarzitisches Gesteinsfragment, das vermutlich durch Anschmelzen während der Verhüttung gerundet wurde (⊗ Nic.).

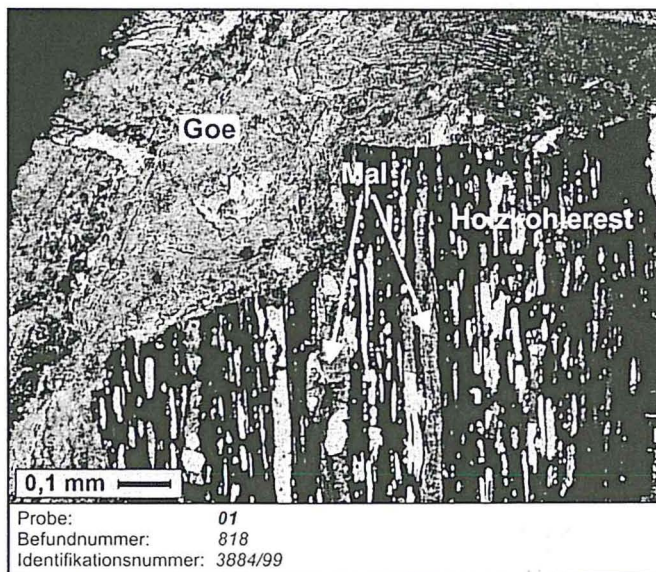


Abb. 5.18: Holzkohlerest, der von Goethit [Goe] umgeben ist und dessen Poren zum Teil mit Malachit [Mal] verfüllt sind (|| Nic.).

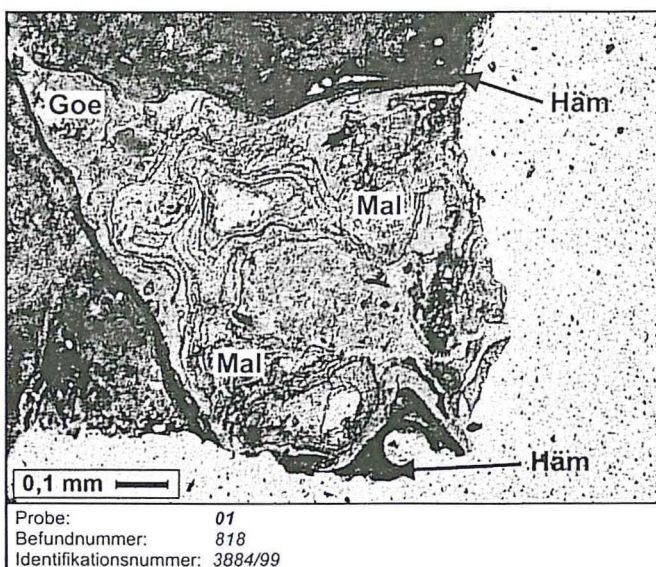


Abb. 5.19: Schalig-nierige Ausbildung von Malachit [Mal], der von Hämatit [Häm] und Goethit [Goe] umrandet wird (|| Nic.).

Die in der vitrophyrischen Matrix enthaltenen Einsprenglinge sind kleiner als 1 mm. Quarz tritt in Form von gerundeten Gesteinsfragmenten und Klasten auf, die undulös auslöschten (Abb. 5.17). Auch sind häufig Subkornbildungen zu erkennen.

Die opaken Phasen sind rissig, wobei die Risse mit Goethit gefüllt sind. Sie befinden sich in Blasen Hohlräumen und in Zwickeln, sind aber auch gangförmig oder massig-xenomorph ausgebildet. Goethit befindet sich hauptsächlich in Zwickeln und an den Rändern von Blasen Hohlräumen. Zuweilen tritt Goethit gangförmig auf oder zeichnet Klasten nach.

Untergeordnet treten Holzkohlereste (Abb. 5.18), Malachit und Olivin auf. Malachit ist hauptsächlich an den Rändern von Blasen Hohlräumen schalig ausgebildet (Abb. 5.19). Vereinzelt tritt er auch in Form hypidiomorpher Kristalle auf. Die Olivinkristalle sind nadelig bis prismatisch-hypidiomorph und regellos. Sie treten an vereinzelter Stellen gehäuft auf und bilden Ansammlungen.

In der Probe 28 ist der Übergang von der äußeren Ofen- zur inneren Ofenwand dokumentiert. Der Übergang äußert sich darin, dass an der äußeren Ofenwand eine feinstkörnige rötlich-braune Matrix mit Quarz-Einsprenglingen vorhanden ist. Zur inneren Ofenwand hin wird die Matrix glasig und zeigt im innersten Bereich der Ofenwand Devitrifikation. Die Farbe der Matrix ist an dieser Stelle gelblich-farblos bis bräunlich-schwarz. Die Einsprenglinge sind gerundet und im Bereich der inneren Ofenwand rissig und angelöst. Der Gehalt an Blasen Hohlräume nimmt zur inneren Ofenwand hin zu.

Deutlich treten die drei Phasen gediegenes Kupfer, Bornit und Chalkopyrit hervor. Sie bilden den Hauptteil der opaken Phasen. Gediegenes Kupfer tritt zumeist rundlich mit einem maximalen Durchmesser von 0,5 mm auf. Häufig sind die Kupferaggregate von Covellin und/oder Chalkosin umgeben (Abb. 5.20). Bornit tritt seltener auf, dafür aber in großen rundlichen Aggregaten bis 1 cm. Bornit weist oftmals Schwäche zonen (Risse) auf, in denen sich Chalkosin gebildet hat (Kap. 5.2.2.1). In manchen von Chalkosin durchzogenen Bornitkörpern ist vereinzelt in den Zwickeln der Risse Chalkopyrit angereichert. Dieser ist ebenfalls leicht rissig und zeigt vereinzelt einen Kern aus Magnetit (Abb. 5.21).

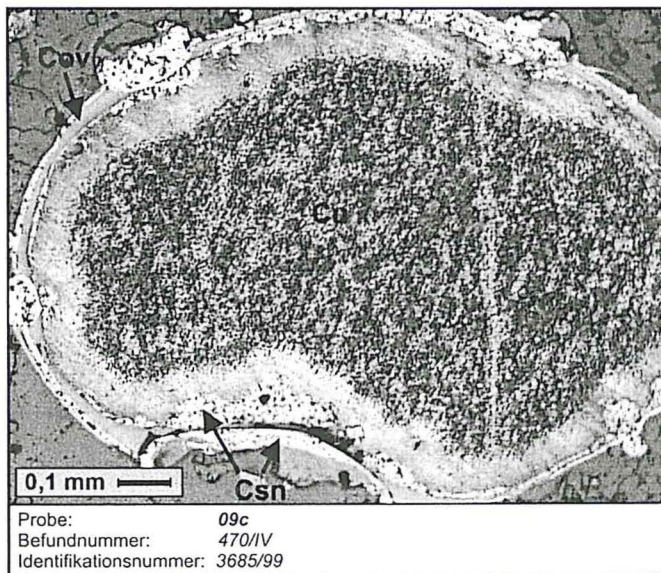


Abb. 5.20: Gediegenes Kupfer [Cu] in Tropfenform befindet sich in einer silikatischen Matrix und ist umgeben von einem inneren und äußeren Saum von Chalkosin [Csn] und einem mittleren Saum von Covellin [Cov] (RL; || Nic.).

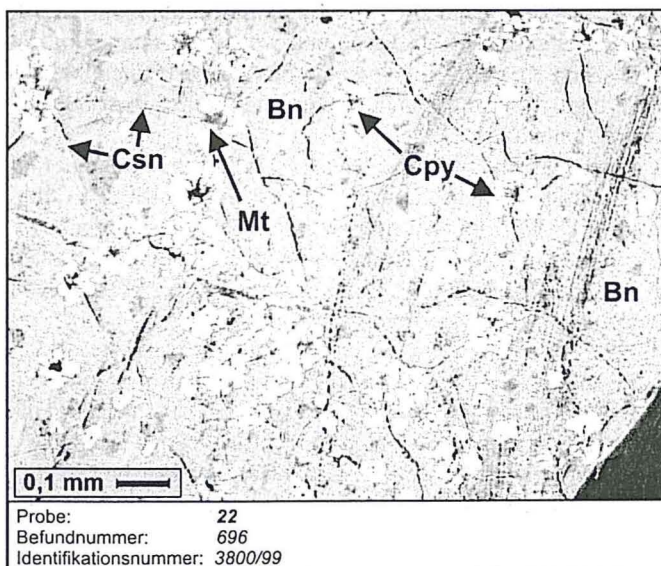
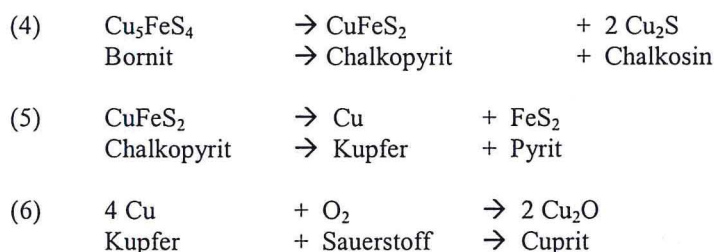


Abb. 5.21: Das Bornitaggregate [Bn] zeigt Schwäche zonen, in deren Zwickel sich Chalkopyrit [Cpy] gebildet hat. Chalkopyrit besitzt oft einen Magnetitkern [Mt]. Die Bildung von Chalkosin [Csn] geht von den Rissen aus (RL; || Nic.).

Chalkopyrit bildet ebenso wie Bornit größere Aggregate. Diese können bis zu 1,5 cm groß sein. Weitere Phasen, die eher untergeordnet auftreten, sind Pyrit, Covellin, Chalkosin, Magnetit, Hämatit und Cuprit. Wie auch der Bornit, zeigt der Chalkopyrit Schwächezonen (Risse), von denen ausgehend dort Cuprit entstanden ist. In den Zwickeln der Schwächezonen sind stark von Rissen durchzogene Pyritaggregate ausgebildet, die, wie Chalkopyrit in den Zwickeln des Bornit, vereinzelt einen Magnetitkern besitzen. Pyrit tritt außer in den Chalkopyritaggregaten auch in Zwickeln zwischen Quarzklasten auf. Covellin besteht aus runden tropfenförmigen Gebilden mit deutlichem Pleochroismus. Der Magnetit ist skelettartig ausgebildet. Hämatit ist hauptsächlich in Blasen Hohlräumen zu finden, wo er schalig bis traubig-nierig vorkommt. Die opaken Phasen treten disseminiert, in Zwickeln und in Ansammlungen randlich von Blasen Hohlräumen auf und sind für eine lichtoptische Bestimmung zu klein.

Die Quarz-Einsprenglinge der vitrophyrischen Matrix sind gerundet, was darauf hinweist, dass diese Klasten keine Rekristallite sind, sondern reliktsche angeschmolzene Klasten eines sedimentären Edukts. Die Matrix weist Devitrifikationserscheinungen („Entglasung“) auf. Devitrifikation erfolgt in Gläsern, deren Moleküle und Atome aufgrund rascher Abkühlung ungeordnet vorliegen. Schon nach kurzer Zeit können sich die Moleküle und Atome neu ordnen und Kristalle bilden (SCHRÖCKE & WEINER 1981, MATTHES 1990).

Die von Chalkosin und Covellin umgebenen Kupferaggregate haben während der Reduktion im Ofen mit Schwefel reagiert und wurden somit am Rand in Kupfersulfide umgewandelt. Während des Abkühlens der Schlacke außerhalb des Ofens hat sich nach der Bildung von Bornitaggregaten die restliche bornitische Schmelze zu Chalkopyrit und Chalkosin entmischt (Gleichung 4). Durch die Abkühlung sind in den Bornitaggregaten Schwächezonen (Risse) entstanden (Kap. 5.2.2.1), in denen der Chalkosin verblieben ist. Der Chalkopyrit hat sich in den Zwickeln dieser Schwächezonen angereichert. Weiterhin haben sich auch größere Chalkopyritaggregate gebildet, in denen sich, ebenso wie in den Bornitaggregaten, durch Volumenverlust Schwächezonen gebildet haben. In diesen Schwächezonen hat sich die restliche chalkopyritische Schmelze zu gediegenem Kupfer und Pyrit entmischt (Gleichung 5). Das gediegene Kupfer verblieb in den Schwächezonen, während sich der Pyrit in den Zwickeln dieser Schwächezonen anreicherte. In einer späteren Reaktion wurde das gediegene Kupfer aufoxidiert. Da ein Sauerstoffmangel herrschte, waren zuerst die gut erreichbaren Stellen, die Schwächezonen, im Chalkopyrit von einer Oxidation betroffen und es bildete sich Cuprit (Gleichung 6). Der in den Zwickeln befindliche Pyrit war von der Oxidation vorerst noch nicht betroffen.



Die Magnetitkerne im Chalkopyrit der Bornitaggregate und im Pyrit der Chalkopyritaggregate sind durch spätere Oxidation des Eisens entstanden. Aufgrund des Mangels an Sauerstoff hat sich Magnetit und nicht das vollständig oxidierte Eisenoxid Hämatit gebildet. Der freigewordene Schwefel ist als Schwefeldioxid (SO_2) entwichen.

5.2.2.3 Zuschlagstoffe

Die Zuschlagstoffe bestehen aus einer opaken Phase, die von einem zweiten Mineral erdig überzogen wird. Die opake Phase ist feinstkörnig-erdig ausgebildet, besitzt eine dunkelrote Farbe und weist Hohlräume auf. Es handelt es sich dabei um Hämatit. Innerhalb des Hämatits sind Kristalle einer zweiten Phase zu erkennen, bei der es sich um Kalzit handelt. Er ist an der prismatisch-tafeligen Ausbildung und an den Interferenzfarben höherer Ordnungen erkennbar. Quarz ist in akzessorischen Mengen enthalten.

Deutlich sind im Auflicht die rötlichen Innenreflexe des Hämatit zu sehen. Dieser ist hell- bis mittelgrau und massig ausgebildet. Akzessorisch tritt Magnetit auf, der häufig xenomorph ausgebildet ist. Im Schliiff 27b (Abb. 5.22) zeigen sich im Auflicht skelettartige Strukturen, die von Hämatit und Magnetit gebildet werden. Der Hämatit bildet Pseudomorphosen nach Magnetit (Martitisierung), wobei Reste von Magnetit noch vorhanden sind (GRIBBLE & HALL 1994, RAMDOHR 1955). Weitere Erzphasen, die zu klein für eine lichtoptische Bestimmung waren, sind sehr selten enthalten und treten sehr fein disseminiert auf.

Die Verdrängung von Magnetit durch Hämatit, auch Martitisierung genannt (GRIBBLE & HALL 1994, RAMDOHR 1955), erfolgte nach der Verhüttung und ist eine metallogenetisch bedingte Oxidation von Magnetit zu Hämatit. Dabei bildet der Hämatit Pseudomorphosen nach Magnetit. In vielen Fällen beginnt die Martitisierung im Nachhall erzbildender Tätigkeiten bei sinkender Temperatur. Es ist auch eine Erhitzungsmartitisierung möglich, bei der Magnetit in oxidierender Atmosphäre erhitzt wird, wie zum Beispiel an der Oberfläche von Lavaströmen oder bei Zentralheizungsschlacken, die dem Luftzug besonders ausgesetzt sind (RAMDOHR 1955).

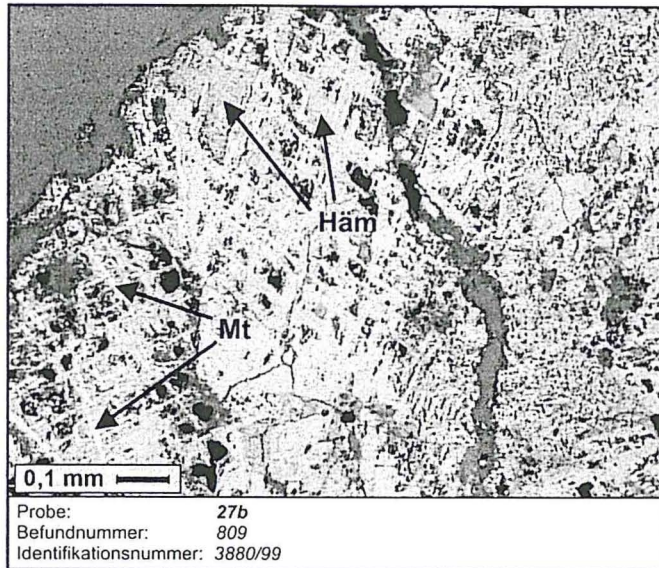


Abb. 5.22: Martitisation – Verdrängung von Magnetit [Mt] durch Hämatit [Häm] (RL; || Nic.).

5.2.2.4 Sedimentäre Proben

Quarz stellt in den sedimentären Proben die Hauptkomponente dar. Er ist meist gleichkörnig und bis 0,3 mm groß. Die Quarzkörner sind xenomorph ausgebildet und löschen undulös aus. Im Schliff 23a sind zusätzlich xenomorphe bis hypidiomorphe Kalzitkristalle zu erkennen, die feinst- bis mittelkristallin ausgebildet sind. Ebenfalls in diesem Schliff sind Azurit- und Malachitbildungen zu erkennen. Es handelt sich um erdige Aggregate, aber auch zum Teil um Kristalle, die xenomorph bis radialstrahlig-nadelig ausgebildet sind. Zwischen den Mineralkörnern befindet sich ein gelblich-braunes, feinstkörnig-erdiges Material, bei dem es sich um Goethit handelt. Im Schliff 29b sind die Quarzkörner von feinsten dünnplattigen Biotit-Kristallen umgeben, die vereinzelt Kristalle bis 0,2 mm Größe bilden.

Im Auflicht sind sulfidische und oxidische Phasen sowie die silikatische Matrix zu erkennen. Die sulfidischen und oxidischen Phasen treten hauptsächlich disseminiert sowie in Zwickeln und in Rissen auf. Dabei handelt es sich um gediegenes Kupfer und Pyrit, wobei Pyrit vereinzelt größere Aggregate bildet und von Rissen durchzogen ist. In diese Risse hat sich Wüstit (Fe_xO) eingelagert (Abb. 5.23). Selten treten größere Aggregate von Chalkopyrit und Bornit auf.

Die Sekundärminerale Azurit und Malachit entstanden in und an den sedimentären Proben, wenn diese Kontakt zu kupferhaltigen Mineralen hatten.

Die Risse im Pyrit sind Schwächezonen, wie unter 5.2.2.1 beschrieben, die durch abkühlungsbedingte Volumenabnahme entstanden. In den Rissen hat sich durch Oxidation des Pyrits Wüstit gebildet. Da nicht genügend Sauerstoff zur Verfügung stand, wurde der Pyrit nur teilweise oxidiert und es bildete sich das am schwächsten oxidierte Eisenoxid Wüstit.

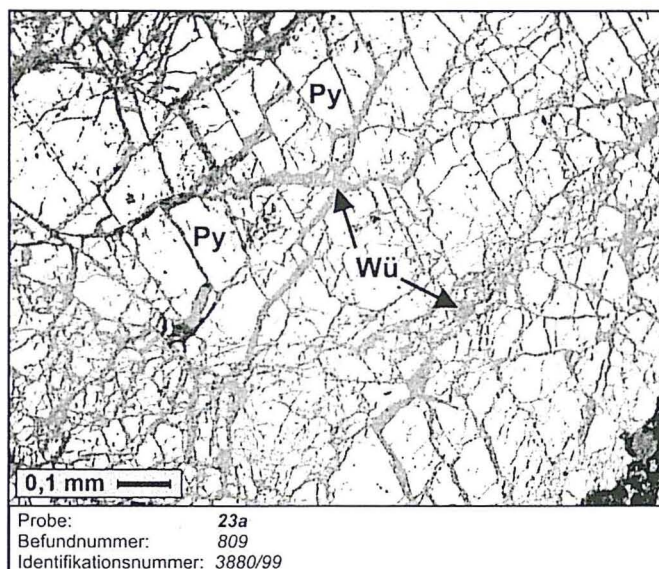


Abb. 5.23: Pyrit [Py] mit Rissen, die mit Wüstit [Wü] verfüllt sind (RL; || Nic.).

5.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)

5.3.1 Verhüttungsschlacken

Olivin

Die Olivine zeigen hauptsächlich in ihrer Zusammensetzung fayalitischen Chemismus. Häufig enthalten sie wenige Gew.-% MgO, MnO und CaO (Tab. 5.1). In einigen Fällen steigt der CaO-Gehalt über 10 Gew.-%, was darauf hindeutet, dass es sich um Mischkristalle [Fa-Kst] zwischen Fayalit und dem kalziumbetonten Olivin Kirschsteinit handelt. Kirschsteinit ist ebenfalls in den Schlacken zu finden, wobei er aber nicht gemeinsam mit Fayalit auftritt. Die drei Mineralphasen Fayalit, Kirschsteinit und der Mischkristall [Fa-Kst] stellen den Hauptanteil der Olivine dar. Vereinzelt haben sich Mischkristalle zwischen dem Ca-Mn-Olivin Glaucochroit und dem Mangan-Olivin Tephroit gebildet, ebenso wie zwischen Kirschsteinit und dem Ca-Mg-Olivin Monticellit. Beide Mischkristalle wurden in nur wenigen Analysen nachgewiesen. In der Probe 42a (Anhang 3) wurde auch Monticellit gefunden.

Tab. 5.1:

Geochemische Zusammensetzung der in den Verhüttungsschlacken gefundenen fayalitischen und kirschsteinitischen Olivine, sowie deren Mischkristalle [Fa Kst].

Molekül	fayalitische Olivine (Fe ₂ SiO ₄) (n = 121)	Mischkristalle [Fa Kst] (Fe(Fe,Ca)SiO ₄) (n = 24)	kirschsteinitische Olivine (FeCaSiO ₄) (n = 16)
SiO ₂ (Gew.-%)	24,7 ... 34,2	29,3 ... 37,2	32,2 ... 35,7
FeO (Gew.-%)	52,0 ... 75,3	46,5 ... 58,8	29,1 ... 36,0
CaO (Gew.-%)	0 9,9	10,2 ... 19,8	27,8 ... 32,5
MgO (Gew.-%)	0 8,9	0 3,3	0 5,6
MnO (Gew.-%)	0 6,2	0 4,7	0 1,9

Die Olivine sind leistenförmig bis tafelig-prismatisch ausgebildet. Die leistenförmigen Olivine zeigen skelettartige Strukturen und Spinifexgefüge, während die tafelig-prismatischen Olivinkristalle eher massig sind und deutlichere Kristallränder besitzen. Die Kristalle des Kirschsteinit sind hypidiomorph und weisen einen skelettartigen Habitus zusammen mit einer prismatischen Form auf, ebenso wie die Mischkristalle zwischen Glaucochroit und Tephroit und zwischen Kirschsteinit und Monticellit. Die fayalitischen Olivine bilden häufig mit dem Feldspatvertreter Leucit kotektische Verwachsungen (Abb. 5.24), die auch KRONZ (1998) beschrieben hat. Außerdem sind in einer Probe (Abb. 5.25) Entmischungsstrukturen, wie sie auch SPERL (1980) zeigt, zwischen fayalitischem Olivin, Leucit und Wüstit zu erkennen.

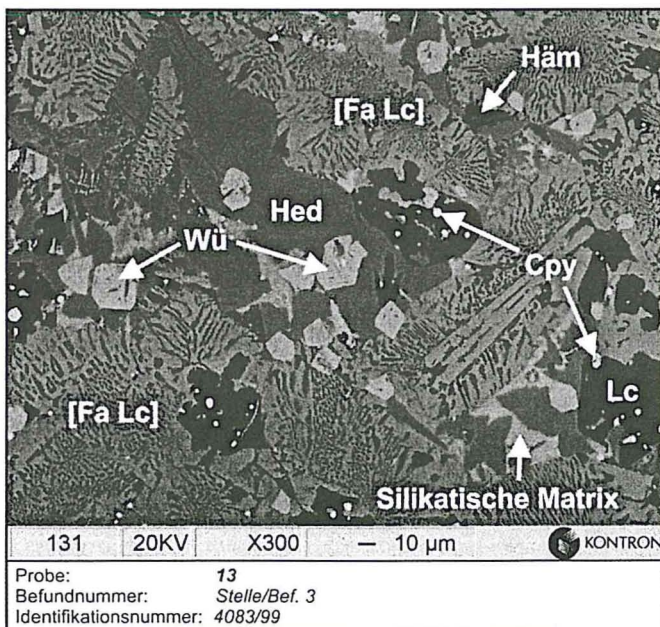


Abb. 5.24: Deutlich erkennbar sind die durch Entmischung im flüssigen Zustand entstandenen kotektischen Verwachsungen zwischen Fayalit und Leucit [Fa Lc]. Die fayalitische Schmelze ist zuerst auskristallisiert. Später ist die leucitische Phase in die interkristallinen Zwischenräume eingedrungen. Zusätzlich haben sich Hämatit und Hedenbergit in Zwickeln sowie eine silikatische Matrix in Zwischenräumen gebildet. Die in der Abb. erkennbaren hypidiomorphen Leucit [Lc]- und Wüstitkristalle [Wü] haben sich noch vor den Verwachsungsstrukturen gebildet. Chalkopyrit [Cpy] tritt disseminiert auf. (BS)

Wüstit und Magnetit

Wüstit und Magnetit sind mittels REM und EDX durch ihren Chemismus unterscheidbar (Tab. 5.2). Polarisationsmikroskopisch sind Magnetit und Wüstit dagegen kaum trennbar. Aufgrund der positiv ausgefallenen Versuchsmessung an Baryt (Kap. 4.3.3), wodurch eine ausreichende Genauigkeit der Sauerstoff-

bestimmung für einfache Oxide belegt werden konnte, war es möglich, die beiden Eisenoxide bestimmen zu können. Magnetit und Wüstit sind hauptsächlich skelettartig-dendritisch oder xenomorph und rundlich ausgebildet. Die Dendriten sind sowohl zwischen als auch auf den Olivin-Kristallen zu finden. Vereinzelt treten Wüstit bzw. Magnetit mit hypidiomorphem Habitus auf. Wüstit zeigt Entmischungsstrukturen mit fayalitischen Olivinen (Abb. 5.25) und Leucit.

Tab. 5.2: Ideale geochemische Zusammensetzung der Eisenoxide Wüstit und Magnetit (RÖSLER & LANGE 1975).

Element	Wüstit (Fe _x O)	Magnetit (Fe ₃ O ₄)
Fe (Gew.-%)	ca. 77,4	ca. 74,3
O (Gew.-%)	ca. 22,6	ca. 25,7

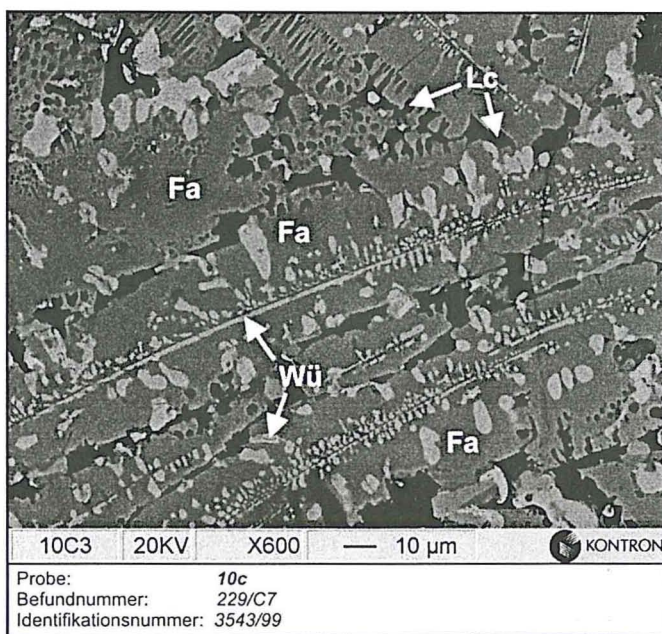


Abb. 5.25: Deutlich ist in der Backscatteraufnahme von Schliff 10c zu erkennen, dass sich Wüstit [Wü] spindelartig innerhalb der Fayalitkristalle [Fa] entmischt hat. Auch Leucit [Lc] und Fayalit zeigen Entmischungserscheinungen, die ebenfalls auf Entmischungen innerhalb der Schmelze basieren.

Leucit

Leucit tritt in den Schlacken hauptsächlich zusammen mit fayalitischem Olivin in kotektischen Verwachsungsstrukturen auf (KRONZ 1998). Er zeigt Entmischungsstrukturen mit Wüstit und fayalitischem Olivin (SPERL 1980). Weiterhin ist Leucit hypidiomorph ausgebildet, tritt aber in dieser Form nur zusammen mit den Verwachsungsstrukturen auf (Abb. 5.24). In einigen Fällen ist dieser Feldspatvertreter als xenomorphe Zwickelfüllung zu finden.

Sulfide (Kupfer, Eisen) und Oxide (Kupfer, Eisen)

Die Kupfer-Eisen-Sulfide wie auch die Kupferoxide besitzen überwiegend eine rundliche Form. Die Sulfide sind vereinzelt leistenförmig ausgebildet oder reliktsch erhalten. Des weiteren sind die Kupfer- bzw. Eisensulfide in Form von Säumen zu finden. Auch treten die Sulfide und Oxide in Zwickeln auf. Verschiedene Sulfide zeigen Umwandlungsstrukturen von Rissen oder vom Rand der Aggregate ausgehend, an denen sich neue Verbindungen gebildet haben. Der Chemismus der Sulfide ist sehr komplex, denn die Gehalte an Kupfer, Eisen und Schwefel schwanken sehr stark. Aus diesem Grund konnten die Minerale nur selten einer bekannten idealen Zusammensetzung zugeordnet werden. Grundlage dieser Zuordnung sind die Tabellen A 1 bis A 3 im Anhang 2, die ideale Zusammensetzungen verschiedener Sulfide angeben., deren Namen verwendet wurden. Die Kupferoxide bilden neben Zwickelfüllungen auch Hohlraumfüllungen und Säume um Sulfide. Das Eisenoxid Hämatit weist auch gangförmige und an den Rändern von Hohlräumen schalige Strukturen auf. Obwohl die ideale geochemische Zusammensetzung von Hämatit nur gering von der Zusammensetzung von Magnetit oder Wüstit abweicht (Anhang 2, Tab. A 3), ist die Bestimmung von Hämatit nicht ganz so problematisch wie die von Magnetit und Wüstit, da Hämatit von Magnetit und Wüstit polarisations-mikroskopisch gut zu unterscheiden ist.

Celsian

Der Bariumfeldspat Celsian ist nur in wenigen Proben zu finden. Er tritt vorwiegend zusammen mit Kirschsteinit auf. Der Habitus der Celsiankristalle ist nadelig bis stengelig und regellos. Die Celsiankristalle haben die Kirschsteinitkristalle überwachsen (Abb. 5.26). Ein weiteres Ba-Al-Silikat ist in den Proben zu finden, das mit gleichem Habitus und gleichen lichtoptischen Eigenschaften (Kap. 5.2.2.1) wie Celsian auftritt. Das Ba-Al-Silikat unterscheidet sich vom Celsian jedoch durch erhöhte K₂O- und SiO₂-Gehalte und niedrigere BaO-Gehalte (Tab. 5.3).

Tab. 5.3: Geochemische Zusammensetzung von Celsian und dem Ba-Al-Silikat in den Verhüttungsschlacken.

Molekül	Celsian (BaAl ₂ Si ₂ O ₈) (n = 14)	Ba-Al-Silikat (n = 24)
BaO (Gew.-%)	33,1 ... 41,9	20,7 ... 29,8
Al ₂ O ₃ (Gew.-%)	17,3 ... 23,3	19,1 ... 22,1
SiO ₂ (Gew.-%)	30,2 ... 36,9	28,4 ... 48,7
K ₂ O (Gew.-%)	1,2 3,2	3,6 8,4
FeO (Gew.-%)	2,1 7,8	0 9,1

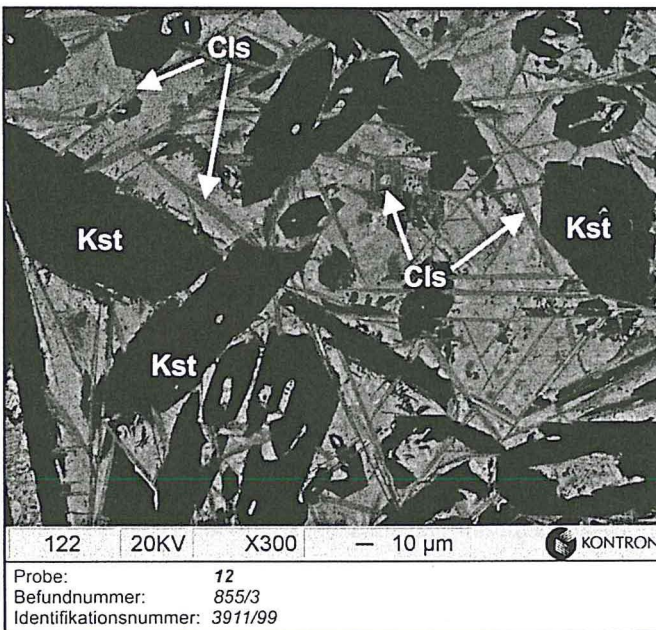


Abb. 5.26: Die stengelig-leistenförmigen Celsian-[Cls] und tafelig-prismatischen Kirschsteinitkristalle [Kst] liegen richtungslos in einer silikatischen Matrix vor. Kirschsteinit hat sich zuerst gebildet und wird von Celsian-Kristallen überwachsen. (BS)

Hedenbergit

Der Klinopyroxen Hedenbergit ist nur vereinzelt in den Verhüttungsschlacken nachzuweisen. Er ist xenomorph in Zwickeln ausgebildet. Der Chemismus des Hedenbergits ist in beiden Proben ähnlich (Anhang 2, Tab. A 4).

Ferrosilit

Der Orthopyroxen Ferrosilit ist nur selten zu finden. Er tritt in den Verhüttungsschlacken als xenomorphe Masse in größeren Zwickeln zwischen Kristallen, die häufig aus Olivinen bestehen, auf. Mit dem Durchlichtmikroskop konnte der Ferrosilit nicht identifiziert werden, da er mit den opaken Phasen in den Zwickeln der Olivine optisch nicht zu trennen ist. Auflichtmikroskopisch ist der Ferrosilit in Verbindung mit dem REM identifizierbar. Die Zusammensetzung des Ferrosilits ist in der Tab. A 5 im Anhang 2 dargestellt.

Matrix

Die Matrix der Verhüttungsschlacken ist feinkristallin und besteht aus Mineralen, deren Chemismus bestimmt wurde, die aber namentlich nicht benannt werden konnten. Deshalb werden sie unter dem Begriff „Matrix“ zusammengefasst. In der Tab. A 6 im Anhang 2 ist der Chemismus der verschiedenen Matrix-Mineralen zusammenfassend dargestellt. Generell besitzt die Matrix einen silikatischen Charakter. Sie beinhaltet hauptsächlich die Elemente Kalium, Aluminium, Kalzium, Barium, Eisen und Kupfer. Zusammen mit SiO₂ bilden sie Ba-Fe-Al-Silikate, Ba-Fe-Silikate, K-Al-Fe-Silikate und Cu-Fe-Silikate. Kalzium tritt in den

Mineralen akzessorisch auf. Die Matrix-Mineralie sind nadelig bis stengelig-säulig und treten regellos als feine Kristalle hauptsächlich zwischen Olivin auf.

Innerhalb der Schlacken ist teilweise zu beobachten, dass Leucit hypidiomorphe Kristalle bildet. Er kann aber zusätzlich noch in Form von kotektischen Verwachsungen mit Fayalit vorliegen (KRONZ 1998), die sich unter oxidierenden Bedingungen in niedrig temperierten Schmelzen bilden (BÖHME 1997). Dies deutet darauf hin, dass Leucit in hypidiomorpher Form zuerst kristallisiert ist und erst anschließend das binäre Kotektikum mit Fayalit entstanden ist. Dieses Kotektikum zwischen Fayalit und Leucit ist aus einer Entmischung der Schmelze entstanden (KRONZ 1998). Dabei hat die Auskristallisation bei der fayalitreichen Schmelze bereits früher eingesetzt und die leucitangereicherte Phase ist später in die interkristallinen Zwischenräume eingedrungen. Ebenso wie die Verwachsungen ist auch die Genese der Entmischungserscheinungen zwischen Wüstit, Fayalit und Leucit als Entmischung im flüssigen Zustand zu deuten.

5.3.2 Metallische Verhüttungsprodukte

Gediegenes Kupfer, seine Sulfide und Oxide

In den metallischen Verhüttungsprodukten ist sowohl mit dem Auflichtmikroskop als auch mit dem REM zu erkennen, dass gediegenes Kupfer das dominierende Mineral ist. Daneben treten vereinzelt Chalkosin, Bornit, Digenit, Covellin, Cuprit und Tenorit auf. Das gediegene Kupfer ist in der Regel massig xenomorph, aber auch zum Teil als rundliche Aggregate in der Matrix verteilt. Teile der Matrix, sowie verschiedene Kupfersulfide und der Wüstit werden vom massigen gediegenen Kupfer umschlossen. Die rundlichen Aggregate aus gediegenem Kupfer weisen Säume von Chalkosin auf. Teilweise beinhaltet das gediegene Kupfer Spuren von Antimon und Arsen.

Die Kupfersulfide und -oxide sind hauptsächlich disseminiert in der Matrix enthalten. Der Chemismus der Kupfersulfide und -oxide ist den Tabellen A 1 bis A 3 im Anhang 2 zu entnehmen.

Olivin

Olivine sind innerhalb der metallischen Verhüttungsprodukte nur spärlich vertreten. Es handelt sich um fayalitische Olivine mit Spuren von MnO, MgO und CaO (Tab. 5.4). Die Fayalite besitzen einen stengelig-leistenförmigen Habitus und liegen regellos in der Matrix. Nur vereinzelt sind sie tafelig ausgebildet.

Tab. 5.4:

Geochemische Zusammensetzung der fayalitischen Olivine in den metallischen Verhüttungsprodukten. (n = 7)

Zusammensetzung der fayalitischen Olivine (Fe ₂ SiO ₄)	
FeO	55,3 ... 58,6 Gew.-%
SiO ₂	30,0 ... 35,0 Gew.-%
MgO	0 7,2 Gew.-%
CaO	2,2 6,0 Gew.-%
MnO	0 2,3 Gew.-%

Wüstit

Wüstit zeigt in den metallischen Verhüttungsprodukten eine feindendritische „orthogonale“ Ausbildung. Der Eisengehalt der Wüstit-Kristalle variiert zwischen 77 und 82 Gew.-%.

Ferrosilit

Ferrosilit tritt in Form von xenomorphen Aggregaten in Zwickeln auf. Die geochemische Zusammensetzung ist in der Tab. A 5 im Anhang 2 angegeben.

Matrix

Die Matrix der metallischen Verhüttungsprodukte besitzt generell einen silikatischen Chemismus. Hauptsächlich setzt sie sich aus SiO₂ und etwas FeO zusammen. Zusätzlich sind Al₂O₃, CaO und K₂O sowie Spuren von BaO und MnO enthalten. Sie ist feinstkristallin ausgebildet, wobei die Kristalle, im Gegensatz zu den Kristallen der Matrix in den Verhüttungsschlacken, mit dem REM nur schwerlich durch Messungen zu erfassen waren. Die Zusammensetzung der Matrix der metallischen Verhüttungsprodukte ist im Anhang 2 in der Tab. A 7 enthalten.

Die dendritische Ausbildung des Wüstit entsteht durch die schnelle Abkühlung („quenching“) der Schmelze. Dabei kristallisiert Wüstit in einem rechtwinkligem System, was ein orthogonales Aussehen verursacht.

Die sehr feinen Kristalle der Matrix sind mittels EDX schwer zu erfassen, weil der Strahl der EDX nur ca. 5 µm Durchmesser hat. Da Kristalle der Matrix kleiner als 5 µm sind, erfasst der Strahl somit auch umgebendes Material.

5.3.3 Ofenwandung

Matrix

Die in den Ofenwandungen dominierende Matrix ist glasig ausgebildet und beinhaltet reliktsche Einsprenglinge aus Quarz (s. Kap. 5.2.2.2). Die Matrix besitzt eisensilikatischen Charakter. Zusätzlich beinhaltet sie Al₂O₃, CaO und/oder K₂O in unterschiedlichen Anteilen (Anhang 2, Tab. A 8).

Quarz

Die in der Matrix enthaltenen Quarzklasten sind gerundet und liegen als Einsprenglinge in der glasigen Matrix. Vereinzelt enthalten sie Spuren von FeO und K₂O.

Gediegenes Kupfer, Sulfide (Kupfer, Eisen) und Oxide (Kupfer, Eisen)

Gediegenes Kupfer tritt disseminiert und in Form von rundlichen Aggregaten innerhalb der silikatischen Matrix auf. Es enthält Spuren von Eisen und Schwefel. Unter den Sulfiden dominieren Chalkosin und Bornit. Beide Sulfide sind zum einen disseminiert ausgebildet, treten aber auch als massige Aggregate auf, die Risse aufweisen können. An den Rissen hat sich Chalkosin (in Bornit), Pyrrhotin, Kupferoxid oder Kupfer-Eisen-Oxid (-Hydroxid) gebildet. Da mittels EDX Wasserstoff nicht nachgewiesen werden kann, könnte es sich bei den Eisenoxiden auch um Eisenhydroxide (Goethit) handeln. Diese Sulfide und Oxide (Hydroxide) sind auch als kleine Einschlüsse innerhalb der Bornit- und Chalkosinmassen enthalten. Pyrrhotin tritt zusätzlich disseminiert in der silikatischen Matrix auf. Ein weiteres Kupfer-Eisen-Sulfid, das in seiner Zusammensetzung der von Idait ähnelt, tritt zusammen mit Bornit auf und ist zusammen mit gediegenem Kupfer in den Rissen des Bornits angereichert. Kupferoxid ist sowohl in Rissen von Bornit und Chalkosin, als auch massig in Hohlräumen ausgebildet. Kupfer-Eisen-Oxid ist außer in den Rissen von Bornit auch am Rand von Bornit zu finden. Weiterhin wurden Eisenoxide in den Ofenwandungen gefunden, von denen Wüstit in kotektischer Verwachsung mit Leucit (KRONZ 1998) zu finden ist (Abb. 5.27), aber auch dendritisch vorliegt. Der Magnetit bildet Gangfüllungen. Der Hämatit ist schalig in Hohlräumen anzutreffen. Die benutzten Namen der benannten Oxide und Sulfide leiten sich aus den Tabellen A 1 bis A 3 im Anhang 2 mit den idealen Zusammensetzungen ab. Kupferoxid weist vereinzelt eine Zusammensetzung ähnlich der von Tenorit auf, es besitzt aber generell einen zu geringen Kupferanteil und zum Teil bis 17,9 Gew.-% Fe. Im Kupfer-Eisen-Oxid wurde vereinzelt bis 14,7 Gew.-% Antimon nachgewiesen. Des weiteren weisen die Kupfer-Eisen-Oxide häufig erhöhte Eisen- und Sauerstoffgehalte auf (Tab. 5.5).

Tab. 5.5:

Geochemische Zusammensetzung der Kupferoxide und der Kupfer-Eisen-Oxide in den metallischen Verhüttungsprodukten.

Element	Cu-Oxid (n = 7)	Cu-Fe-Oxid (n = 6)
Cu (Gew.-%)	34,9 ... 71,0	11,6 ... 33,4
Fe (Gew.-%)	0 17,9	21,3 ... 38,62
O (Gew.-%)	21,1 ... 42,5	29,1 ... 36,5
Sb (Gew.-%)	--	0 14,7

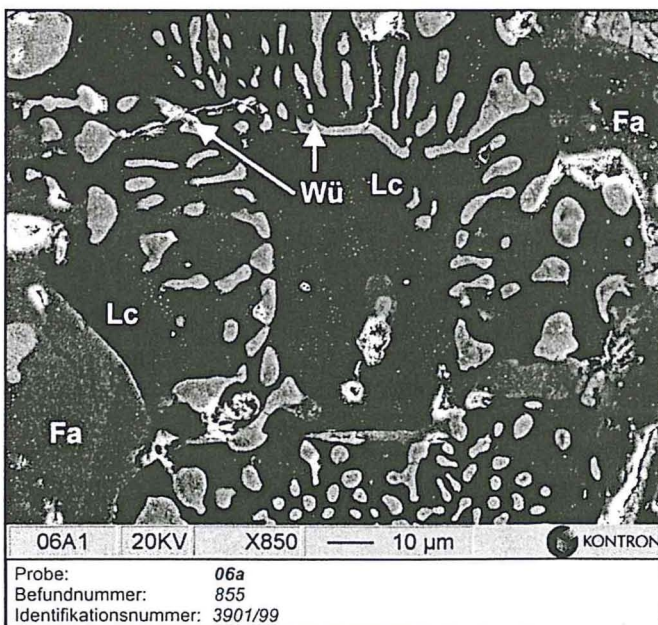


Abb. 5.27: In dieser Sekundärelektronenaufnahme einer Ofenwandung ist eine kotektische Verwachsung zwischen Wüstit [Wü] und Leucit [Lc] erkennbar. Weiterhin sind plattig-tafelige Fayalite [Fa] zu sehen.

Leucit und Orthoklas

Leucit tritt in kotektischer Verwachsung mit Wüstit auf (Abb. 5.27). Orthoklas ist vereinzelt in den Ofenwandungen in Form von reliktschen Einsprenglingen in der glasigen Matrix zu finden. Orthoklas unterscheidet sich geochemisch von Leucit durch einen erhöhten SiO_2 -Gehalt und niedrigere K_2O - und Al_2O_3 -Gehalte.

Olivin

Olivine treten in den Ofenwandungen nur sehr selten auf. Überwiegend sind sie an Ofenwand-Innenseiten in kleinen Anhäufungen zu finden. Die Olivine besitzen fayalitischen Charakter und beinhalten Spuren von MgO , MnO und CaO . Der Habitus der Fayalite ist zum einen xenomorph, plattig-tafelig (Abb. 5.27), aber auch skelettartig oder dendritisch.

Ferrosilit

Ferrosilit tritt akzessorisch in den Ofenwandungen auf. Er befindet sich an den Rändern von Chalkosinaggregaten, zeigt einen skelettartigen Habitus ähnlich wie Fayalit oder umschließt als matrixartige Masse Fayalite und Kupfertropfen. Die geochemische Zusammensetzung des Ferrosilits ist der Tab. A 5 im Anhang 2 zu entnehmen.

Ein Mineral mit idaitähnlicher Zusammensetzung, das zusammen mit gediegenem Kupfer in Rissen von Bornit auftritt, hat sich zusammen mit gediegenem Kupfer aus der Bornitschmelze entmischt (Gleichung 7).



5.3.4 Zuschlagstoffe

In den Zuschlagstoffen dominieren Quarz, Magnetit und Hämatit. Quarz enthält Spuren von CaO und FeO . Er ist xenomorph und befindet sich innerhalb des massigen Hämatits und Magnetits. Die beiden Eisenoxide entsprechen in ihren Zusammensetzungen in etwa denen, die in der Tab. A 3 im Anhang 2 aufgeführt sind. Beide sind massig bis feinstkörnig-erdig ausgebildet, treten überwiegend gemeinsam und miteinander vermischt auf (Abb. 5.28). Auch konnte ein Mineral mit überwiegend Kalzium und Sauerstoff bestimmt werden, wobei es sich nach der Lichtmikroskopie zu urteilen, um Kalzit handelt. Kohlenstoff konnte nicht bestimmt werden, da sämtliche Schliffe mit Kohlenstoff bedampft waren, was eine Messung desselben unmöglich machte (Kap. 4.3.3). Zusätzlich wurde ein unbekanntes K-Al-Silikat bestimmt, dessen Zusammensetzung in Tab. 5.7 zu finden ist. Dieses Mineral ist feinkörnig, xenomorph und leistenförmig bis leicht rundlich ausgebildet. Das K-Al-Silikat hat sich zusammen mit feinkörnigen xenomorphen Quarzen in Hohlräumen von Hämatit regellos angereichert (Abb. 5.28).

Die Vermischung von Hämatit und Magnetit könnte durch Martitisierung (GRIBBLE & HALL 1994) entstanden sein.

Tab. 5.7: Geochemische Zusammensetzung des K-Al-Silikats in den Zuschlagstoffen. (n = 5)

Zusammensetzung des K-Al-Silikats		
SiO_2	50,0 ...	55,8 Gew.-%
Al_2O_3	33,1 ...	35,1 Gew.-%
K_2O	10,2 ...	12,0 Gew.-%

Tab. 5.8: Geochemische Zusammensetzung des K-Al-Silikats und des Fe-Al-Silikats aus Abb. 5.28.

Element	K-Al-Silikat	Fe-Al-Silikat
SiO_2 (Gew.-%)	53,57	53,54
Al_2O_3 (Gew.-%)	33,44	22,43
FeO (Gew.-%)	2,85	16,97
K_2O (Gew.-%)	10,15	7,07

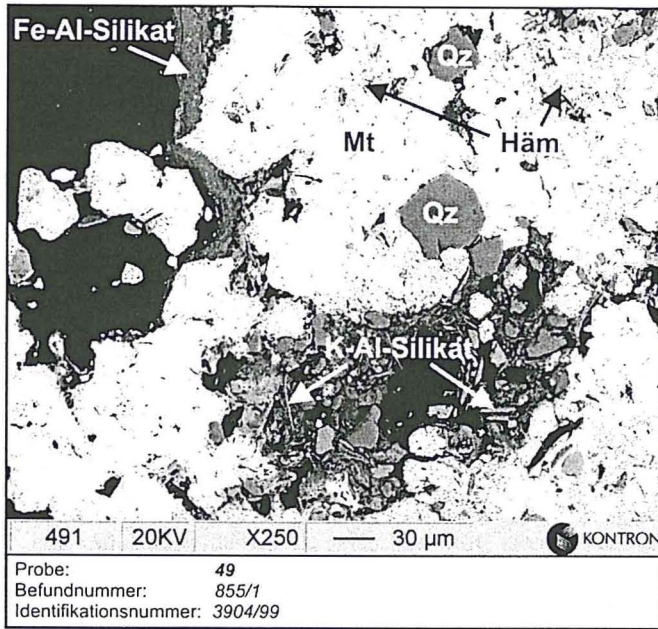


Abb. 5.28: Massig-erdig ausgebildeter Hämatit [Häm] und Magnetit [Mt] treten miteinander vermischt auf. Die Ursache dafür ist die Martitisierung von Magnetit. In den Hohlräumen sind ein stängelig ausgebildetes K-Al-Silikat sowie ein Fe-Al-Silikat zu erkennen (geochemische Zusammensetzungen siehe Tab. 5.8). (SE)

5.3.5 Sedimentäre Proben

In den überwiegend silikatischen Sedimentfragmenten sind neben Quarz hauptsächlich Kupfer- und Kupfer-Eisen-Oxide sowie Kupfer-Eisen-Sulfide vorhanden. Die Quarze sind gerundet und zeigen größere Risse. In diesen Rissen sind die Kupfer-Eisen-Sulfide sowie die Kupfer- und Kupfer-Eisen-Oxide xenomorph als Zwickelfüllung ausgebildet (Abb. 5.29). Das Kupferoxid bildet Ränder um die Kupfer-Eisen-Sulfide und -Oxide. Die geochemischen Zusammensetzungen der Kupfer- und Kupfer-Eisen-Oxide sowie der Kupfer-Eisen-Sulfide sind in Tab. 5.9 zusammenfassend dargestellt. Die Kupfer-Eisen-Sulfide sind geochemisch ähnlich Bornit und Idait. Das Kupferoxid konnte nicht benannt werden, da das Kupfer-Sauerstoff-Verhältnis keinem bekannten Kupferoxid entspricht. Es könnte sich ebenso um ein Kupferhydroxid handeln (Kap. 5.3.3). Das Kupfer-Eisen-Sulfid tendiert geochemisch zu Delafossit.

Unter den sulfidischen Mineralen sind vereinzelt Fahlerze zu finden, die ebenfalls, wie die Kupfer-Eisen-Sulfide, in Zwickeln zwischen den Quarzen auftreten und Ränder aufweisen, die aus Kupferoxid bestehen. Die Fahlerze tendieren geochemisch zum antimonhaltigen Fahlerz Tetraedrit, weisen aber auch Spuren von Eisen und Arsen auf (Tab. 5.10).

Vereinzelt sind Olivine mit fayalitischer Zusammensetzung in den Sedimentgesteinen enthalten. Diese treten zusammen mit den Sulfiden auf und sind tafelig-prismatisch ausgebildet. Ebenfalls zusammen mit den Sulfiden tritt der Klinopyroxen Hedenbergit auf. Seine geochemische Zusammensetzung entspricht etwa der in Tab. A 4 im Anhang 2 dargestellten Übersicht.

Des weiteren wurden Baryt und Kalziumminerale bestimmt (Kapitel 5.3.4), die nur untergeordnet auftreten. Beim Kalziummineral handelt es sich, wie auch bei den Zuschlagstoffen in Kapitel 5.3.4 schon erwähnt, um Kalzit, dessen Kohlenstoff nicht bestimmbar war. Zusätzlich sind verschiedenste xenomorph ausgebildete silikatische Verbindungen bestimmt worden, denen kein konkreter Name zugewiesen werden konnte. Ihre geochemische Zusammensetzungen ist in der Tab. A 9 im Anhang 2 zu finden.

Die oben erwähnten Fahlerze treten in den Sedimentgesteinen, vereinzelt auch in den Ofenwandungen auf. Ebenso konnten in den metallischen Verhüttungsprodukten Spuren von Arsen und Antimon nachgewiesen werden. Das legt den Verdacht nahe, dass die Fahlerze aus dem Sedimentgestein bzw. aus der Lagerstätte stammen und möglicherweise mit der Ofenfüllung in den Verhüttungsprozess eingebracht wurden. Dort konnten sie in die Ofenwandung gelangen. Möglicherweise besitzen Arsen und Antimon eine Affinität zu Kupfer, was darauf hindeutet, dass sie zusammen mit gediegenem Kupfer zuerst aus der Schmelze entweichen (siehe auch Kap. 5.2.1).

Tab. 5.9: Geochemische Zusammensetzung der bearbeiteten Kupfer-, Kupfer-Eisen-Oxide und Kupfer-Eisen-Sulfide aus den Sedimentfragmenten im Vergleich mit den idealen Zusammensetzungen von Bornit (RÖSLER & LANGE 1975) und Idait (http://webmineral.com/Alphabetical_Index.shtml).

Element	Cu-Oxid (n = 18)	Cu-Fe-Oxid (n = 5)	Cu-Fe-Sulfid (n = 11)	Bornit (Cu ₅ FeS ₄)	Idait (Cu ₃ FeS ₄)
Cu (Gew.-%)	62,8 ... 72,8	31,2 ... 34,0	56,2 ... 61,7	63,3	50,9
Fe (Gew.-%)	--	35,0 ... 38,6	11,5 ... 16,2	11,2	14,9
S (Gew.-%)	--	--	24,0 ... 30,1	25,5	34,4
O (Gew.-%)	27,1 ... 37,2	27,3 ... 33,8	--	--	--

Tab. 5.10: Geochemische Zusammensetzung der Fahlerze in den Sedimentfragmenten. (n = 6)

Zusammensetzung der Fahlerze (Cu,Fe) ₁₂ (Sb,As) ₄ S ₁₃	
Cu	43,1 ... 45,0 Gew.-%
Fe	0 4,5 Gew.-%
Sb	18,9 ... 28,3 Gew.-%
As	0 8,0 Gew.-%
S	25,6 ... 26,7 Gew.-%

Tab. 5.11: Geochemische Zusammensetzung von Kupfer- und Kupfer-Eisen-Oxid aus Abb. 5.29.

Element	Cu-Oxid	Cu-Fe-Oxid
Cu (Gew.-%)	63,58	31,87
Fe (Gew.-%)	--	36,19
O (Gew.-%)	36,42	25,61

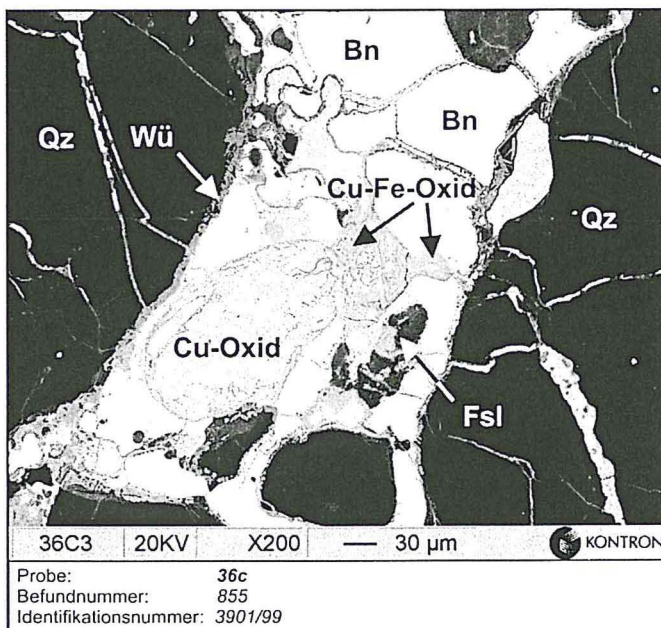


Abb. 5.29: In dieser Backscatteraufnahme einer Sedimentprobe ist zu erkennen, dass Bornit [Bn] zusammen mit Kupferoxid und Kupfer-Eisen-Oxid sich zwischen beanspruchten und rissigen Quarzkörnern [Qz] angereichert hat (geochemische Zusammensetzungen siehe Tabelle 5.11). In Hohlräumen im Bornit zeigt sich Ferrosilit [Fsl]. Am Rand zum Quarz hat sich Wüstit [Wü] gebildet.

5.4 Zusammenfassung der Probenbeschreibung

Generell sind die Verhüttungsschlacken aus silikatischem Material aufgebaut. Dazu zählen in erster Linie Olivin (Kap. 5.2.2.1), der hauptsächlich eine fayalitische Zusammensetzung aufweist, aber auch eisenreiche Pyroxene, wie Hedenbergit und Ferrosilit (Kap. 5.3.1). Fayalit tritt überwiegend spinifexartig auf, was auf eine hochtemperierte Schmelze hinweist (Kap. 5.2.2.1). Vereinzelt hat Fayalit tafelige hypidiomorphe Kristalle ausgebildet. Vor allem die mangan- und kaliziumreichen Mischolivine (Kap. 5.3.1) zeigen einen tafelig-prismatischen Habitus. Die Pyroxene Hedenbergit und Ferrosilit sind xenomorph in Zwickeln zu finden und deuten auf hohe Oxidationsbedingungen bei der Verhüttung hin (BÖHME 1997). Das Eisen für die Bildung von Olivin und eisenhaltigem Pyroxen stammt zum einen aus dem Eisengehalt von Chalkopyrit bzw. Pyrit und zum anderen wurde es über Zuschlagstoffe in die Schmelze eingetragen, so dass mit dem steigenden Gehalt an Eisen die Schmelztemperatur sinkt (BÖHME 1997, HEZARKHANI & KEESMANN 1996).

Weitere wichtige Phasen sind Wüstit/Magnetit und Leucit. Die Eisenoxide Wüstit und Magnetit treten in den Verhüttungsschlacken selten gemeinsam auf, denn sie weisen auf unterschiedlich hohe Oxidationsbedingungen hin. Magnetit zeigt einen höheren Oxidationsgrad an als Wüstit (BÖHME 1997), was darauf hinweist, dass möglicherweise innerhalb einer Ofenfüllung unterschiedliche Oxidationsbedingungen herrschten. So war zum Beispiel in der Nähe der Mündungsöffnung das Sauerstoffangebot höher als im Kern der Schmelze. Wüstit ist überwiegend dendritisch ausgebildet, was auf eine frühe Kristallisation aus der schnell abkühlenden Schmelze deutet (Kapitel 5.2.1). Magnetit tritt vereinzelt auch in Form hypidiomorpher Kristalle auf, die sich in der noch heißen Schmelze bildeten, bevor die silikatische Schmelze abgestochen wurde (Kap. 5.2.1). Leucit tritt überwiegend in kotektischer Verwachsung mit Fayalit auf, was auf eine niedrig temperierte Schmelze und auf einen hohen Oxidationsgrad hinweist (Kap. 5.2.2.1). Das legt die Vermutung nahe, dass der Oxidationsgrad in der Schlacke nach dem Abstich höher war als während der Verhüttung und des Abstiches.

Die in den Verhüttungsschlacken enthaltenen Kupfer-(Eisen-)Sulfide treten überwiegend in rundlichen Aggregaten auf. Die rundlichen Formen bilden sich bei der Trennung der sulfidischen von der silikatischen Schmelze (Kap. 5.2.1). Größere Kupfer-Eisen-Sulfidaggregate sind von Rissen (Schwächezonen) durchzogen, die durch Volumenverlust bei der Abkühlung der Schmelze entstanden sind (Kap. 5.2.2.1). Von den Schwächezonen ausgehend begann die Umwandlung dieser Sulfidaggregate zu Kupfer-(Eisen-)Sulfiden und/oder -Oxiden. Viele Sulfide bilden Entmischungen (BÖHME 1997). So z.B. Bornit, der sich in Kupfer und Idait entmischt (Kap. 5.3.3). Generell sind die primär ausgeschiedenen Sulfide instabil und zeigen eine sehr starke Tendenz zum Entmischen. Dabei entsteht aus den verschiedenen Generationen der Sulfide ein System unterschiedlich ausgebildeter Gemengteile in einem komplex zusammengesetzten Verwachsungsaggregat (HEZARKHANI & KEESMANN 1996). Da in den Verhüttungsschlacken überwiegend Kupfer und kupferführende Sulfide enthalten sind, kann man davon ausgehen, dass am Ausgrabungsplatz während der Latènezeit Kupfererze verhüttet worden sind.

In den Verhüttungsschlacken wurden hohe Bariumgehalte festgestellt (Anhang 5.2), was sich auch in der Mineralogie der Verhüttungsschlacken widerspiegelt. So wurde der Bariumfeldspat Celsian nachgewiesen und in der Matrix der Verhüttungsschlacken treten Al- und Fe-Silikate mit hohen Bariumgehalten auf. Da Barium, wie auch Eisen, die Schmelztemperatur herabsetzt (BÖHME 1997), kann davon ausgegangen werden, dass Barium in Form von Baryt als Zuschlagstoff hinzugegeben wurde. In geringem Maße ist Baryt wohl auch als Gangmineral (Kap. 3.2) ungewollt in die Ofenfüllung gelangt.

6 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie, wie auch die Rasterelektronenmikroskopie, wurde ergänzend zur makroskopischen und polarisationsmikroskopischen Beschreibung eingesetzt, da man mit der XRD den mineralogischen Phasenbestand erfassen kann. Auf die Analyse der metallischen Verhüttungsprodukte wurde verzichtet, da diese überwiegend aus gediegenem Kupfer bestehen, das makroskopisch und mikroskopisch sowie mit dem REM analysiert werden konnte (Kap. 5.1 bis 5.3).

6.1 Verhüttungsschlacken

Wie auch schon mit dem REM (Kap. 5.3.1) festgestellt wurde, beinhalten die Verhüttungsschlacken mindestens eine Olivinkomponente. Dabei handelt es sich überwiegend um Fayalit, aber auch um Tephroit, Kirschsteinit, Monticellit und vereinzelt auch um Forsterit. Anhand der Olivinkomponente kann man die Verhüttungsschlacken in drei Gruppen unterteilen: fayalitreiche Verhüttungsschlacken (Anhang 4, Diagramm D-3), olivinreiche Verhüttungsschlacken (D-2) und olivinarme Verhüttungsschlacken (D-1).

In den fayalitreichen Schlacken treten neben Fayalit, der vereinzelt Spuren von Mangan und Magnesium enthält, Leucit, Hedenbergit, Magnetit, Wüstit, Celsian und/oder Delafossit als Hauptbestandteile auf. Da die zuletzt genannten Minerale in unterschiedlicher Kombination innerhalb der Verhüttungsschlacken die Hauptbestandteile bilden, können sie in den Schlacken, wo sie keine Hauptkomponente darstellen auch als Akzessorien auftreten. In Einzelfällen bilden Cuprospinell, Tetraedrit, Quarz, Grossular, Jadeit, Augit und Ca-Fe-Silikat (CaFeSiO_4) Hauptgemengteile. Sulfidische Verbindungen treten akzessorisch auf. Überwiegend sind Chalkosin, Bornit, Pyrrhotin, Chalkopyrit und Pyrit sowie leichte Variationen dieser Verbindungen analysiert worden. Des Weiteren sind Kupferoxide (Cu_2O und CuO), Kalzit (D-3) und Sylvit vereinzelt als Akzessorien enthalten.

Die Olivinkomponenten in den olivinreichen Verhüttungsschlacken sind Kirschsteinit, Tephroit und Monticellit (D-2). Als weitere Hauptkomponente tritt Magnetit auf, untergeordnet auch Leucit, Hedenbergit und Ba-Al-Silikat ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). In den tephroitischen Verhüttungsschlacken sind zusätzlich Hillebrandit und Ca-Fe-Silikat (CaFeSiO_4) als Hauptbestandteil enthalten. Bei den akzessorisch auftretenden Sulfiden handelt es sich überwiegend um Chalkosin und seine Variationen. Es wurde auch Chalkopyrit analysiert. Weitere Nebenbestandteile sind Wüstit, Quarz, Enstatit und in den tephroitischen Schlacken auch Kirschsteinit.

In den olivinarmen Verhüttungsschlacken tritt Olivin als wichtigster Hauptbestandteil zurück. Es dominieren Wüstit, Ba-Al-Silikat und Celsian (D-1), Granate (Andradit, Spessartin) und Hedenbergit. Daneben existieren Fayalit, Grossular, Delafossit, Tetraedrit und Leucit in geringen Mengen. Nur in Spuren enthalten sind Forsterit, Magnetit und Cu-Cr-Oxid (CuCr_2O_4), ebenso wie die Sulfide, die als Pyrit, Pyrrhotin, Bornit und Chalkosin identifiziert wurden.

In einigen Verhüttungsschlacken wurde Tetraedrit gefunden, was bedeuten könnte, dass Tetraedrit in der Ofenwand und den metallischen Verhüttungsprodukten aus der Schmelze stammen könnte. Möglicherweise besitzt Antimon eine Affinität zu Kupfer und geht somit zusammen mit dem Kupfer zuerst aus der Schmelze heraus. Vereinzelt sind die Pattern (Muster zur Identifikation der Minerale) geringfügig gegen die Peaks verschoben. Diese Pattern wurden deshalb gewählt, weil sie die nächstmögliche Zusammensetzung des in der Probe enthaltenen Minerals repräsentieren. Dieses Phänomen tritt auch häufig bei den Olivinen auf. In den Olivinen wird das Eisen öfters durch Magnesium, Mangan oder Kalzium isomorph im Kristallgitter ersetzt. Durch diese Veränderung im Kristall verschieben sich die Peaks leicht, so dass die in der Datenbank vorhandenen möglichen Pattern zwar in der Peakhöhe übereinstimmen, aber um einen bestimmten 2θ -Betrag gegenüber den Peaks leicht verschoben sind.

Die Tatsache, dass in einigen als Verhüttungsschlacken angesehenen Proben kaum Olivin enthalten ist, deutet darauf hin, dass es sich zum einen möglicherweise nicht um Verhüttungsschlacken handelt oder aber dass zu diesen Ofenfüllungen sehr viel Zuschlag bzw. Flussmittel hinzugegeben wurde, und sich so eine silikatische, aber keine fayalitische bzw. olivinreiche Schmelze bilden konnte.

6.2 Ofenwandung

Die geochemische Analyse der Ofenwandung zeigt recht deutlich deren silikatischen Charakter. Dabei wurden hauptsächlich Quarz, sowie Modifikationen von Quarz, wie Cristobalit oder Stishovit identifiziert. Weiterhin wurde der Nachweis von verhältnismäßig geringen Anteilen verschiedener Kupfer-Eisen-Sulfide, Eisen-Sulfide und vereinzelt Fahlerzen erbracht (D-4). Akzessorisch wurden in einigen Proben Ca-Fe-Pyroxene und Plagioklase nachgewiesen. Eisen-, Kupfer-Eisen- und Kupfer-Oxide sind in sehr geringem Maße analysierbar, ebenso wie Kupferspinelle.

Die relative Häufigkeit von Quarz und seinen Modifikationen deutet darauf hin, dass für die Ofenwandungen quarzische Sandsteine verwendet worden sind, welche beim Schmelzvorgang beansprucht wurden und somit die Quarzmodifikationen ausbilden konnten. Die geringen Gehalte an Sulfiden lassen sich dadurch erklären, dass die Ofenwandung während des Schmelzvorganges an der Ofenwandinnenseite aufgeschmolzen worden ist. In die flüssige Ofenwandung haben sich Teile der Schlacke-Schmelze eingelagert, die sulfidische Bestandteile

beinhalten. Aus der Schlacke-Schmelze wurden die Sulfide disseminiert abgeschieden. Die silikatischen Bestandteile stammen aus dem Sedimentgestein und können somit als reliktsch bezeichnet werden. Fahlerze sind, außer in den Ofenwandungen, auch in geringem Maß in einigen Verhüttungsschlacken und häufiger im Sedimentgestein zu finden. Man kann also davon ausgehen, dass sie reliktsch im Sedimentgestein enthalten waren, das für den Ofenbau verwendet wurde. Es kann aber auch aus der Ofenfüllung und somit aus einer Lagerstätte stammen (siehe auch Kap. 6.1 und 6.4).

6.3 Zuschlagstoffe

Die analysierten Zuschlagstoffe weisen deutliche Unterschiede auf. Während in der Probe 47 Kalzit dominiert, überwiegt in der Probe 49 Goethit (FeOOH) zusammen mit Magnetit und Hämatit sowie mit Ca-Fe- bzw. Ca-Al-Oxiden. In geringen Anteilen wurden Silikate, wie Quarz oder Kalifeldspat, nachgewiesen (D-5).

Da von den Zuschlagstoffen nur zwei Proben analysiert wurden, und diese sich obendrein geochemisch stark unterscheiden, kann man aus den Ergebnissen nur bedingt Rückschlüsse ziehen. Es kann die Vermutung angestellt werden, dass Zuschlagstoffe, die aus Karbonaten und/oder Eisenoxiden bestehen, bevorzugt wurden. Diese Feststellung konnte bereits durch die makroskopische Beschreibung in Kap. 5.1 getroffen werden.

6.4 Sedimentäre Proben

In den Sedimentgesteinen dominieren karbonatische Verbindungen, wie Kalzit oder Dolomit. Einen weiteren Teil bilden Kupfer- und Magnesiumoxide, das Fahlerz Tetraedrit sowie vereinzelt Kupferspinelle. Tetraedrit ist in dieser analysierten Probe relativ häufig, kommt aber generell in den Sedimentgesteins-Proben weniger häufig vor. Zusätzlich wurde in der analysierten Sedimentgesteins-Probe Baryt gefunden (D-6).

Da der Grabungsort Pößneck in einer Zechsteinsenke liegt und von Gesteinen wie Dolomit oder Riffkarbonaten umgeben ist, ist es nicht verwunderlich, dass die Sedimente als Hauptbestandteile karbonatische Verbindungen beinhalten. Die EDX-Analyse konnte die karbonatischen Bestandteile nicht nachweisen, da die Dünnschliffe mit Kohlenstoff bedampft waren (Kap. 5.3.5). Mit dem Durchlichtmikroskop konnte jedoch Kalzit identifiziert werden (Kap. 5.2.2.4).

Das in den Sedimentgesteins-Proben nachgewiesene Fahlerz Tetraedrit ist in relativ hohen Konzentrationen nur im Sedimentgestein zu finden. In den Ofenwandungen erscheint Tetraedrit nur akzessorisch, in einigen Verhüttungsschlacken ebenfalls akzessorisch und in den Zuschlagsstoffen gar nicht. Ein ähnliches Ergebnis erbrachte auch die EDX-Analyse (Kap. 5.3.5). Auch mit dem Polarisationsmikroskop und der RFA konnten in den Verhüttungsschlacken keine Fahlerze festgestellt werden bzw. wurde kein Arsen oder Antimon bestimmt. Das deutet darauf hin, dass Tetraedrit reliktsch in den Sedimentgesteinen erhalten wurde oder in nur sehr geringen Mengen aus der Ofenfüllung stammt. Die Kupfer- und Magnesiumoxide, sowie die Kupferspinelle in den Sedimentgesteinen stammen möglicherweise aus der Ofenfüllung. In Thüringen besteht die Gangart der meisten in Frage kommenden Lagerstätten aus Baryt und Karbonaten. Da der Fundort der Sedimente unbekannt ist, kann auch zur Herkunft des Baryts keine Aussage getroffen werden.

7 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die chemische Zusammensetzung der Verhüttungsschlacken ist das Ergebnis der Zusammensetzung des Ofenansatzes, der pyrometallurgischen Reaktionen in der Ofenfüllung sowie der Erstarrungsbedingungen nach Abschluss des Verfahrens (HEZARKHANI & KEESMANN 1996). Im System $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (f-A-S) lassen sich die Verhüttungsschlacken grob geochemisch charakterisieren. Weil damit aber nur 80 % der gesamtchemischen Zusammensetzung erfasst werden kann, ist diese Darstellung für das komplexe Schmelzsystem unzureichend. Zur Abgrenzung der verschiedenen Untersuchungsmaterialien (Abb. 7.1) ist das System f-A-S allerdings zur vorläufigen Orientierung geeignet (KRONZ 1998).

Die Streubreiten innerhalb der Verhüttungsschlacken weisen auf folgende Ursachen hin:

1. SiO_2 -reiche Proben können manchmal auf eine Kontamination der Verhüttungsschlacke mit Ofenwandfragmenten zurückgeführt werden. Diese Gesamtchemie gibt dann nicht mehr das eigentliche Schmelzsystem wieder (KRONZ 1998).
2. MnO und MgO können in den fayalitreichen Schmelzen das Eisen ersetzen. Das reine System f-A-S ist hier nicht anwendbar.

Der überwiegende Teil der Verhüttungsschlacken plottet im Stabilitätsfeld des Fayalits, was die mikroskopischen Untersuchungen (Kap. 5.2 und 5.3) und die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie (Kap. 6) bestätigten.

In Abb. 7.1 ist eine deutliche Unterteilung in silikatische Ofenwandungen und Sedimentgesteine, in eisen-silikatische Verhüttungsschlacken mit bzw. ohne Ofenwandung und in eisenreiche Zuschlagstoffe zu erkennen.

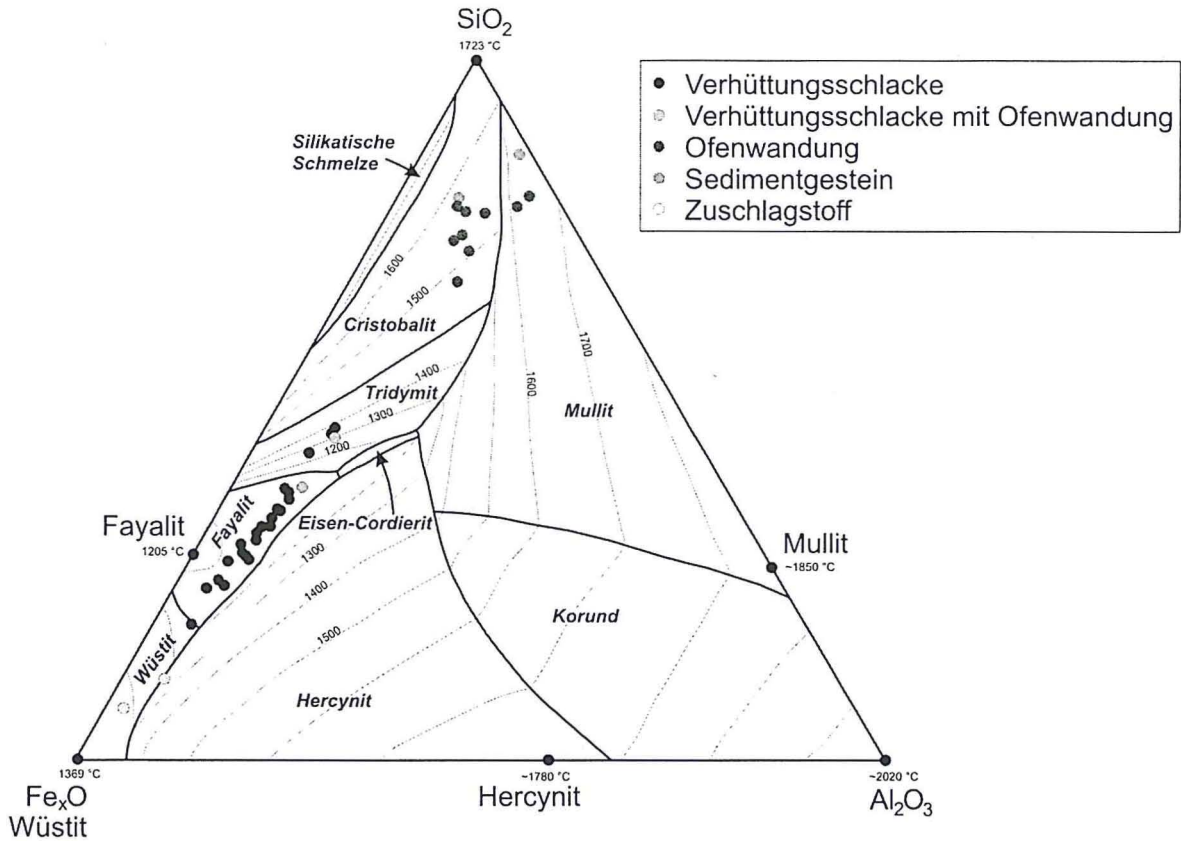


Abb. 7.1: Projektion der gesamtchemischen Zusammensetzung in das System FeO-Al₂O₃-SiO₂ (f-A-S) (modifiziert nach KRONZ 1998). Kotektische Linien und Isothermen nach OSBORN & MUAN (1960) in LEVIN et al. (1985).

Ein ähnliches Verteilungsmuster ergibt sich in der Abb. 7.2, in der die Probenstücke zur Übersicht und groben Unterteilung dargestellt sind. Das linke Cluster in der Abb. 7.2 stellt die silikatarmen, aber eisenreichen Zuschlagstoffe dar. Im mittleren Cluster sind die Verhüttungsschlacken mit bzw. ohne Ofenwandung enthalten, die einen mittleren Gehalt an FeO und SiO₂ aufweisen. Die silikatischen, aber eisenarmen Ofenwandungen und Sedimentgesteine liegen im rechten Cluster.

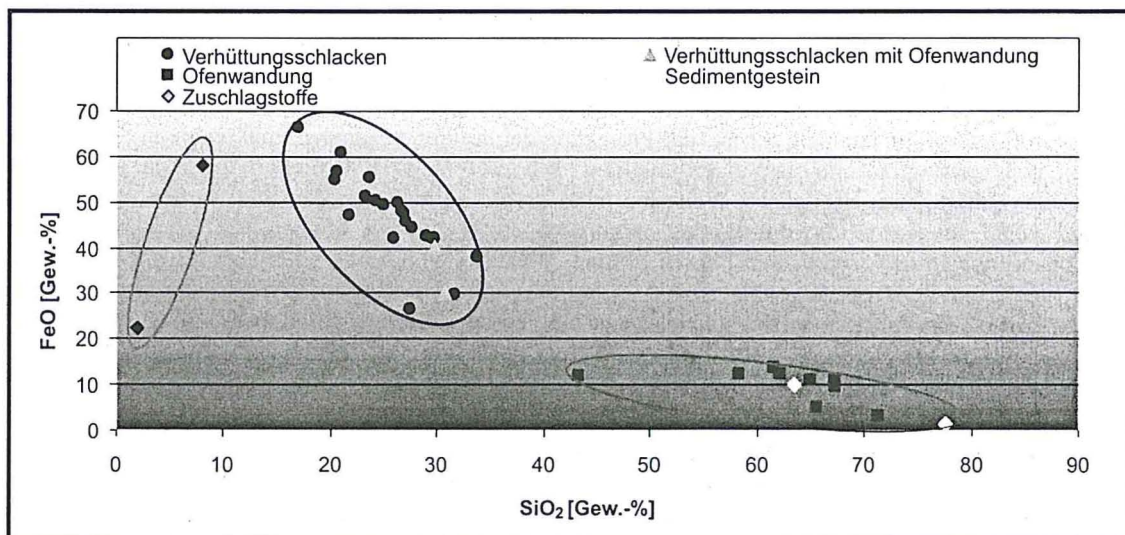


Abb. 7.2: Im Diagramm FeO-SiO₂ ist die Trennung der Proben nach dem FeO- ebenso wie nach dem SiO₂-Gehalt deutlich zu erkennen.

Es stellte sich heraus, dass die Probenstücke anhand der FeO- und SiO₂-Gehalte deutlich unterschieden werden können. Im Diagramm CaO-Al₂O₃ (Abb. 7.3) sollte geprüft werden, ob sich die verschiedenen Fundstücke auch im CaO- und Al₂O₃-Gehalt unterscheiden. CaO und Al₂O₃ stellen neben FeO und SiO₂ die Hauptbestandteile der Verhüttungsschlacken dar. Aufgrund vorheriger makroskopischer und mikroskopischer Unterteilung der Proben in Ofenwandung und Verhüttungsschlacken kann man auch im Diagramm CaO-Al₂O₃ eine grobe Unterteilung in diese zwei Proben typen erkennen. Man kann aber auch den fließenden Übergang im Al₂O₃-Gehalt von der Ofenwandung zur Verhüttungsschlacke erkennen, der einen Einflussfaktor der Ofenwand auf die geochemische Zusammensetzung der Verhüttungsschlacken kennzeichnet. Das Al₂O₃ gelangte aus Mineralen der Ofenwand, wie z.B. Orthoklas, in die Schmelze. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Verhüttungsschlacken mit Ofenwandungsresten genau im Trennbereich zwischen den Ofenwandungen und den Verhüttungsschlacken liegen. Diese Feststellung verstärkt die Aussage, dass die Ofenwandung einen Einfluss auf die Verhüttungsschlacken, besonders im ofenwandnahen Bereich der Ofenfüllung, hat. Anhand des CaO-Gehaltes lassen sich die verschiedenen Proben typen nicht trennen, da die Ofenwandungen ähnliche CaO-Gehalte haben wie die Verhüttungsschlacken. Einige sehr CaO-reiche Verhüttungsschlacken fallen aus diesem Muster heraus. Darauf wird später noch eingegangen.

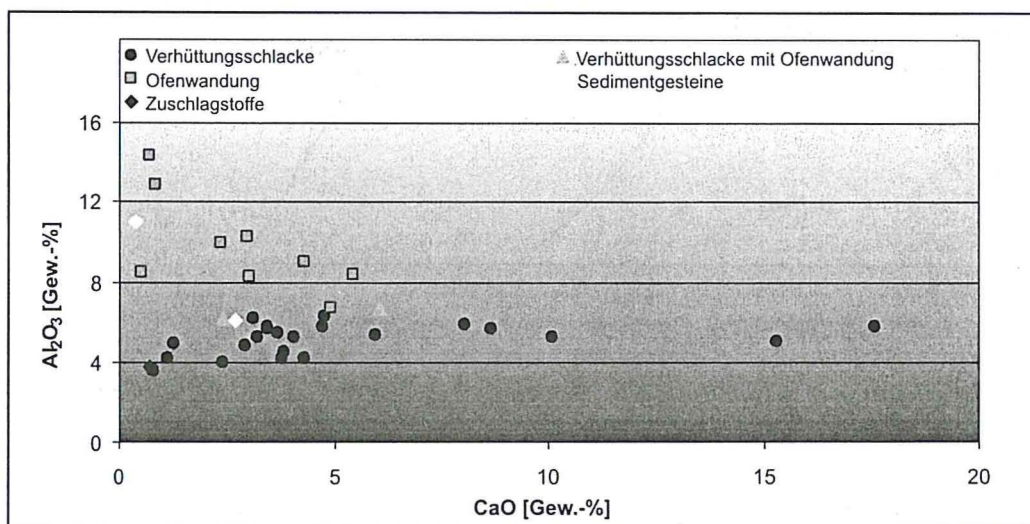


Abb. 7.3: Das Diagramm CaO-Al₂O₃ deutet die Trennung in Ofenwandung und Verhüttungsschlacken an, zeigt aber auch den fließenden Übergang im Gehalt an Al₂O₃. Der CaO-Gehalt ist in den Verhüttungsschlacken und in den Ofenwandungen ähnlich.

In einer farbigen Graphik (Taf. 2, B - S. 45) wird das quartäre System CaO+K₂O+Na₂O – FeO+MgO+MnO – Al₂O₃ – SiO₂ (CKN-fm-A-S) dargestellt. Es zeigt sich im dreidimensionalen Teil des Tetraeders, dass die Proben nach FeO+MnO+MgO- und SiO₂-Gehalt in die selben Gruppen eingeteilt werden können, die in der Abb. 7.2 schon genannt wurden. Der zweidimensionale „Boden“ des Tetraeders, das ternäre System CKN-fm-A, das dieselben Probenwerte darstellt, die aus der Projektion der dreidimensionalen Punktwerte in die Bodenebene entstanden sind, weist darauf hin, dass eine Einteilung nach CaO+Na₂O+K₂O nicht möglich ist, aber der Gehalt an Al₂O₃ eine Unterteilung ermöglicht. Weiterhin muss darauf aufmerksam gemacht werden, dass zwar FeO, MnO und MgO in eine Projektionsgruppe zusammengefasst werden können, da bei ihnen isomorphe Ersatzmechanismen in den wichtigsten Phasen (Olivin, Wüstit) anzunehmen sind, aber die Zusammenfassung von CaO, Na₂O und K₂O ist als problematisch zu bewerten (KRONZ 1998). Für feldspat-dominierte Systeme trüfe dies zwar zu, in den behandelten Schmelzsystemen ist eine derartige Zusammenfassung aber abzulehnen (KRONZ 1998). Während sich Kalium fast ausschließlich in Leucit konzentriert, ist Calcium sowohl in Olivin, als auch in Pyroxenen enthalten.

7.1 Gesamtchemie der Verhüttungsschlacken

Wie dem Anhang 5.1 zu entnehmen ist, setzen sich die Schlacken hauptsächlich aus FeO und SiO₂ zusammen, die gemeinsam überwiegend mehr als 80 Gew.-% der Gesamtchemie darstellen. Hinzu kommen Al₂O₃ und CaO, die jeweils mit weniger als 6 Gew.-% vertreten sind. CaO kann vereinzelt bis zu 17 Gew.-% erreichen. Außerdem treten geringe Anteile von K₂O, MnO und MgO mit zumeist weniger als 3 Gew.-%, Spuren von TiO₂, Na₂O und P₂O₅ sowie die Spurenelemente Kupfer, Barium, Schwefel und vereinzelt Strontium auf.

Aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzungen lassen sich die Verhüttungsschlacken trotz geringer Unterschiede unterteilen. So kann man die Schlacken in MnO-arme und MnO-reiche trennen (Abb. 7.4), wobei

sich diese Gruppierung auf Unterschiede von 1 Gew.-% bezieht. Weiterhin ist eine Unterteilung nach dem CaO-Gehalt möglich, die in der Abb. 7.5 dargestellt ist. Alle Verhüttungsschlacken mit CaO-Gehalten größer als 8 Gew.-% werden zu den CaO-reichen Schlacken gezählt. Auffällig ist, dass in Abb. 7.4 und 7.5 die MnO- bzw. CaO-armen Verhüttungsschlacken eine positive Korrelation mit SiO₂ aufweisen, während die MnO- bzw. CaO-reichen Verhüttungsschlacken keinen Zusammenhang mit SiO₂ zeigen. Diese Tatsache deutet darauf hin, dass sich entweder MnO- bzw. CaO-reiche Silikate gebildet haben (Kirschsteinit, Tephroit), oder dass Mangan bzw. Kalzium in nichtsilikatischen Verbindungen eingebaut wurden. Da mit der XRD (Kap. 6.1) Kalzium- und Manganreiche Olivine bestimmt wurden, ist anzunehmen, dass die hohen Gehalte von CaO und MnO aus diesen Olivinen stammen.

Wird FeO gegen SiO₂ aufgetragen (Abb. 7.6), erhält man eine negative Korrelation. Da Eisen zum großen Teil in fayalitischen Olivinen und in Eisenoxiden, wie Wüstit oder Magnetit, eingebaut wird, kann man davon ausgehen, dass die SiO₂-reicheren Verhüttungsschlacken einer Kontamination durch die Ofenwandung ausgesetzt waren, was den FeO-Gehalt passiv verringert hat.

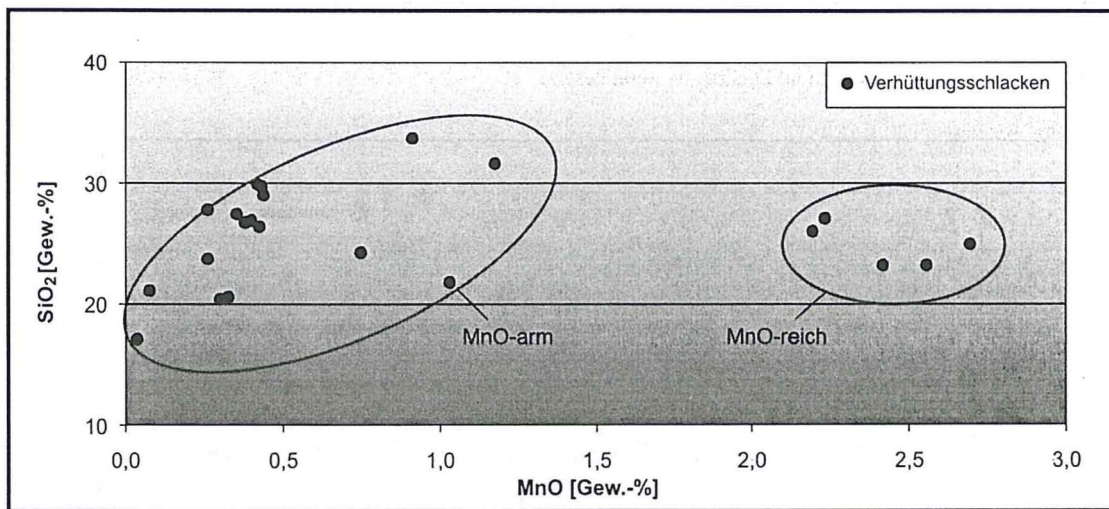


Abb. 7.4: Das Diagramm MnO-SiO₂ zeigt deutlich die chemische Unterteilung der Verhüttungsschlacken in MnO-arm und MnO-reich. Der MnO-Gehalt liegt überwiegend unter 0,5 Gew.-%, während SiO₂ vorwiegend konstante Gehalte zwischen 20 und 30 Gew.-% aufweist.

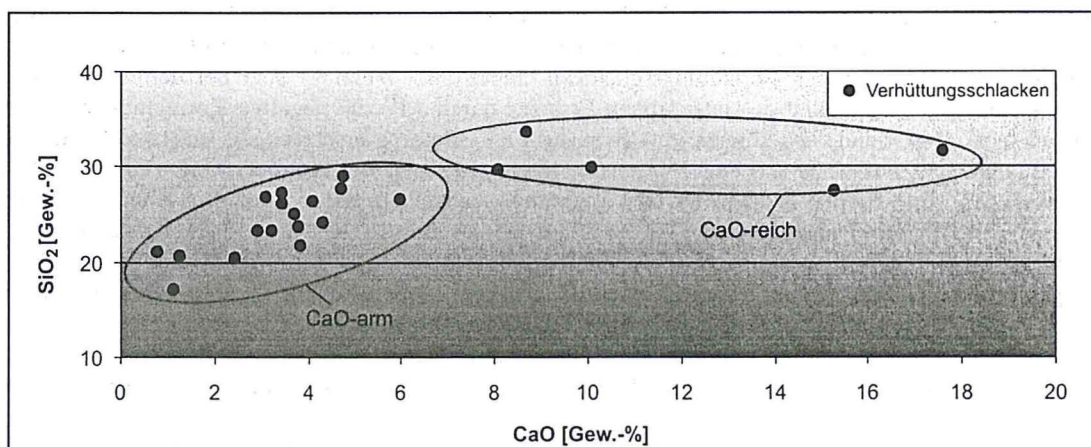


Abb. 7.5: Im Diagramm CaO-SiO₂ ist eine Unterteilung der Verhüttungsschlacken nach dem CaO-Gehalt dargestellt. Ab einem CaO-Gehalt von über 8 Gew.-% kann bei diesen Proben von CaO-reichen Verhüttungsschlacken gesprochen werden.

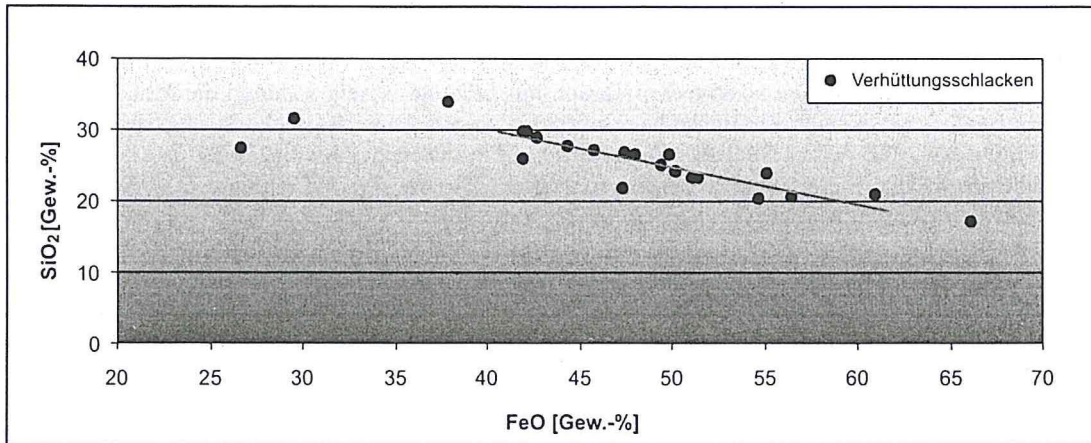


Abb. 7.6: Das Diagramm FeO-SiO₂ stellt eine negative Korrelation zwischen FeO und SiO₂ dar. Durch Eintrag silikatischen Materials wird der Gehalt an FeO passiv herabgesetzt.

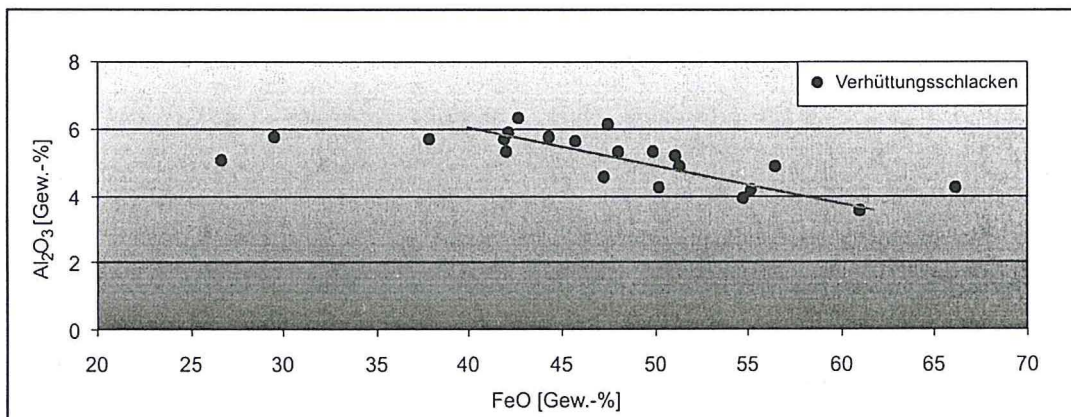


Abb. 7.7: Im Diagramm FeO-Al₂O₃ wird die negative Korrelation zwischen FeO und Al₂O₃ deutlich, die auf eine Kontamination der Verhüttungsschlacken durch Ofenwandmaterial hindeutet.

Eine ähnliche Verteilung wie in der Abb. 7.6 ist im Diagramm FeO-Al₂O₃ (Abb. 7.7) zu erkennen, was die Annahme der Kontamination durch silikatisches Material noch verstärkt. Andererseits tritt Eisen auch zusammen mit Aluminium in Mineralen der Verhüttungsschlacken-Matrix auf. Wenn es sich bei dem Eisen um Fe³⁺ handelt, so könnte die Möglichkeit des isomorphen Ersatzes durch Al³⁺ die negative Korrelation verursachen. Die Elemente Mn²⁺, Mg²⁺ und Ca²⁺ können im Olivin das Fe²⁺ isomorph ersetzen. Das macht sich auch in den Diagrammen FeO-MgO, FeO-CaO und FeO-MnO bemerkbar (Abb. 7.8). Der Plot FeO-MnO zeigt außerdem die Trennung zwischen MnO-reichen und MnO-armen Verhüttungsschlacken, wie sie schon in Abb. 7.4 dargestellt ist. Die negative Korrelation und somit der Hinweis auf isomorphen Ersatz für Fe²⁺ im Kristallgitter ist im Diagramm FeO-MnO im unteren Bereich zu erkennen. Im oberen Bereich des Diagramms sind die MnO-reichen Verhüttungsschlacken dargestellt, in denen mit der EDX erhöhte MnO-Gehalte in den Olivinen festgestellt wurden, aber auch mit der XRD der Mangan-Olivin Tephroit erkannt wurde.

Der TiO₂-Gehalt der Verhüttungsschlacken ist gleichbleibend unter 0,2 Gew.-%. (Anhang 5.1). TiO₂ stammt mit sehr großer Wahrscheinlichkeit aus der Ofenwandung und kann als Kontamination betrachtet werden (BÖHME 1997).

Die Elemente Kupfer und Schwefel lassen im Diagramm Cu-S in der Abb. 7.9 eine positive, stark streuende Korrelation erkennen. Die Tatsache, dass Schwefel überwiegend in kupferbetonten Sulfiden zu finden ist, belegt die positive Korrelation zu Kupfer. Da Kupfer auch in gediegener Form in den Verhüttungsschlacken enthalten ist, ist ein gewisser Streubereich zwischen dem Schwefel- und Kupfergehalt zu erwarten. Das Verhältnis S/Cu der gängigsten Kupfer-Eisen-Sulfide liegt zwischen 0,01 und 0,7. Vereinzelt werden Werte bis 8,2 erreicht, wobei es sich dann um kupferführende Eisensulfide handelt. Damit wird die starke Streuung der Werte, wie sie in Abb. 7.9 auftritt, bestätigt und verständlich.

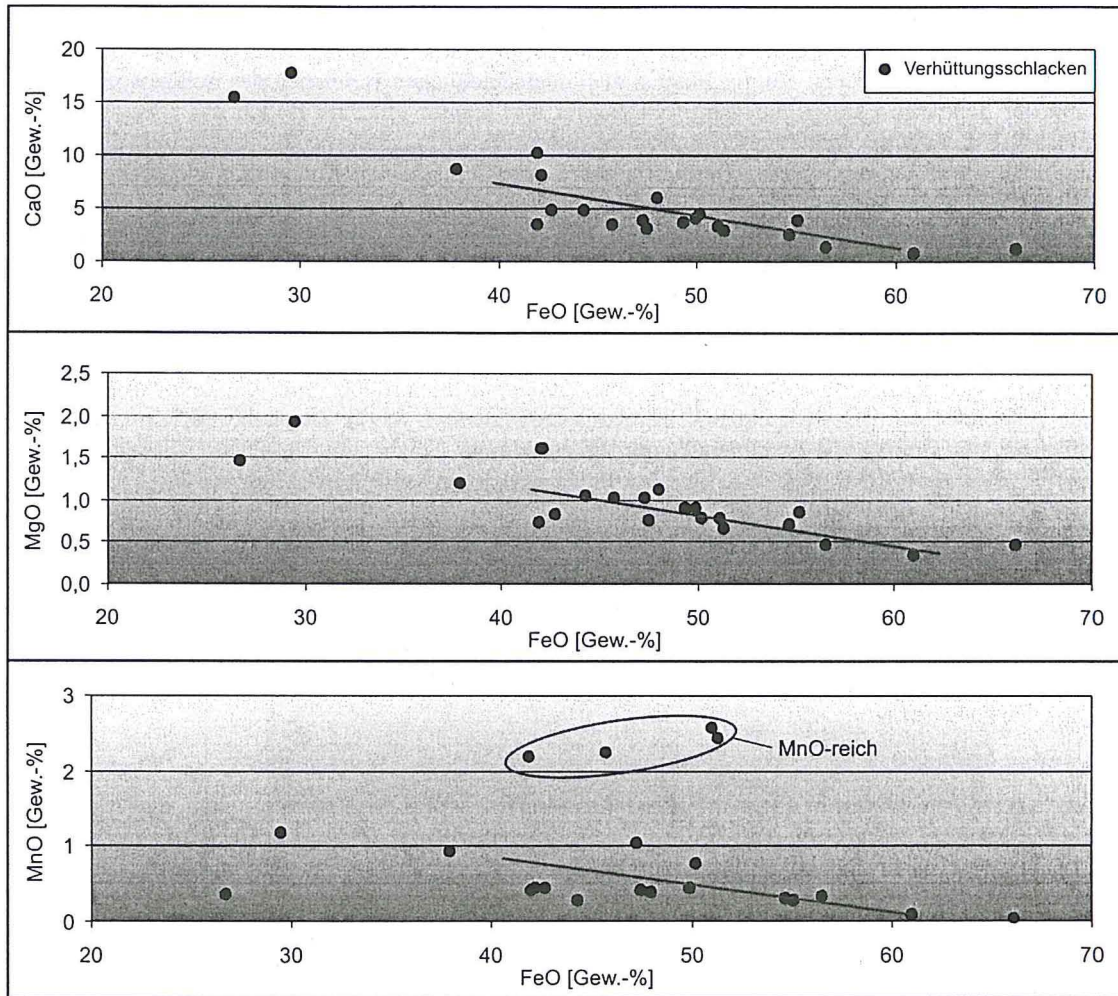


Abb. 7.8: In den Diagrammen wurde FeO gegen MnO, MgO und CaO aufgetragen. In allen drei Fällen zeigen sich negative Korrelationen, welche auf isomorphen Ersatz des Fe^{2+} durch Mn^{2+} , Mg^{2+} und/oder Ca^{2+} hinweisen. Mangan deutet wie in der Abb. 7.4 eine Unterteilung nach MnO-reichen und MnO-armen Schlacken an.

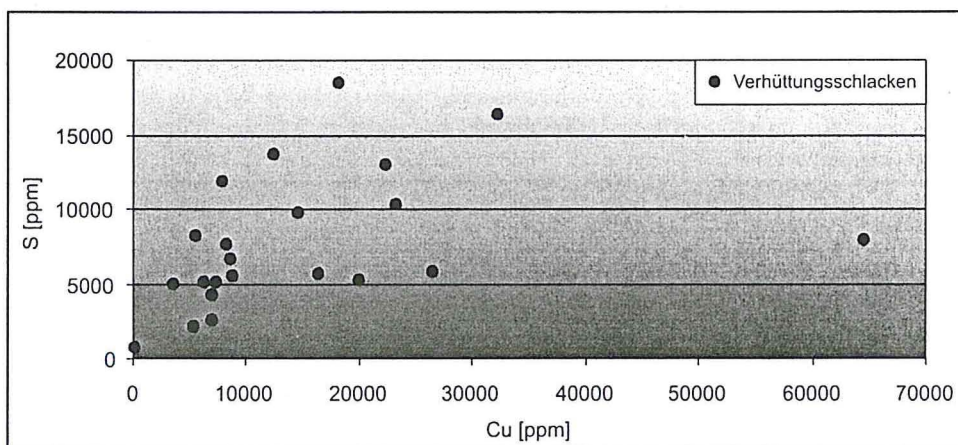


Abb. 7.9: Das Diagramm Cu-S zeigt eine positive, stark streuende Korrelation zwischen Kupfer und Schwefel, was darauf hinweist, dass Kupfer vorwiegend zusammen mit Schwefel auftritt.

Die starken Schwankungen im Kupfergehalt sind in Abb. 7.10 erkennbar. Die Kupfergehalte nehmen Werte zwischen 215 ppm und 64600 ppm (6,5 Gew.-%) an. Anhand der Kupfergehalte können die Schlacken in eine kupferreiche und eine kupferarme Gruppe unterteilt werden. Es liegt die Vermutung nahe, dass die Verhüttungsschlacken mit stark unterschiedlichen Kupfergehalten aus unterschiedlichen Bereichen des Schmelzofens stammen. Aufgrund des Schmelzprozesses, bei dem sich Kupfer und Kupfersulfid am Boden des Ofens absaugt, kann vermutet werden, dass die kupferarmen Schlacken aus oberen Bereichen der Schmelze und die kupferreichen Verhüttungsschmelzen aus unteren Bereichen der Schmelze stammen. Mit großer Wahrscheinlichkeit handelte es sich um eine Schmelze mit nicht ausreichend niedriger Viskosität (BÖHME 1997), in der sich die Kupfer- bzw. Kupfersulfidtropfen nicht vollständig absaugern konnten und sich im unteren Bereich der Schlacke sammeln, so dass sie zum Teil mit der Schlacke ausgegossen wurden. Da die Probenahme am Grabungsort nicht unter geochemischen Gesichtspunkten durchgeführt wurde (Kap. 4.1), kann nicht eindeutig gesagt werden, ob die Schlacken aus dem selben Prozess und dem selben Ofen oder ob die Schlacken aus verschiedenen Prozessen und/oder verschiedenen Öfen stammen.

In den Verhüttungsschlacken sind BaO-Gehalte von 4500 ppm bis 110000 ppm (11 Gew.-%) zu finden. Barium wurde verwendet, um den Schmelzpunkt herabzusetzen (BÖHME 1997). Der hohe Barium-Gehalt lässt sich durch einen direkten Eintrag von Erzmineralen mit Baryt erklären.

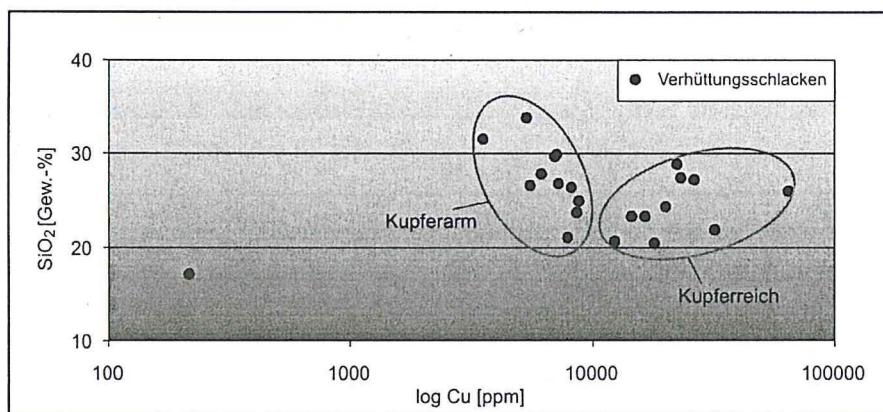


Abb. 7.10: Im Diagramm Cu-SiO₂ ist eine Unterteilung der Verhüttungsschlacken in kupferreiche und kupferarme Schlacken zu erkennen. Die Ursache liegt wahrscheinlich in der Absaugung von Kupfer und Kupfersulfiden in der Schmelze, wobei die Kupfersulfide und das Kupfer im unteren Bereich des Schmelzofens angereichert worden sind.

7.2 Gesamtchemie der Ofenwandungen

SiO₂ ist in den Ofenwandungen der dominierende Bestandteil, was den silikatischen Charakter der Ofenwandung aus vorherigen Analysen unterstreicht. Weiterhin sind Al₂O₃ und FeO bis jeweils 15 Gew.-% enthalten. Die Ofenwandungen weisen deutlich höhere Gehalte an TiO₂ auf als die Verhüttungsschlacken, was die Annahme bestätigt, dass das TiO₂ aus der Ofenwandung stammt und als Kontamination in die Verhüttungsschlacken gelangt ist. Erstaunlicherweise werden in den Ofenwandungen vereinzelt höhere Werte von Kupfer und Schwefel erreicht als in den Verhüttungsschlacken (Anhang 5.2). In der Abb. 7.11 ist eine generelle positive Korrelation zwischen Kupfer und Schwefel zu erkennen, was durch das Auftreten von Kupfer in sulfidischer Form bestätigt wird.

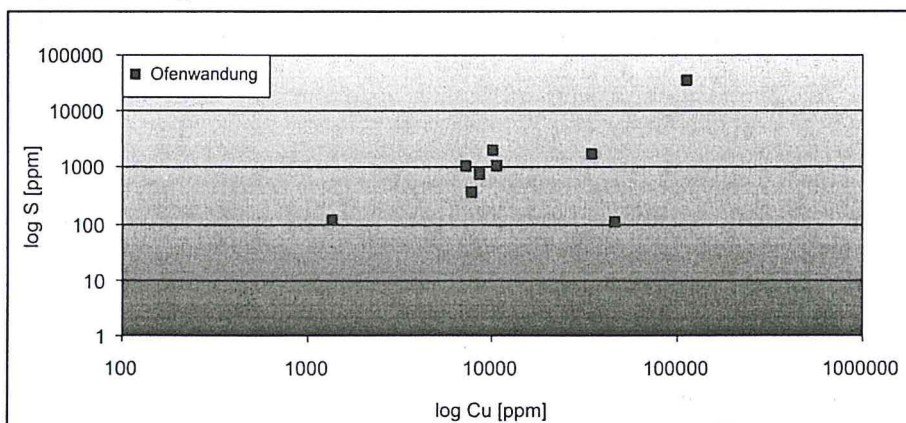
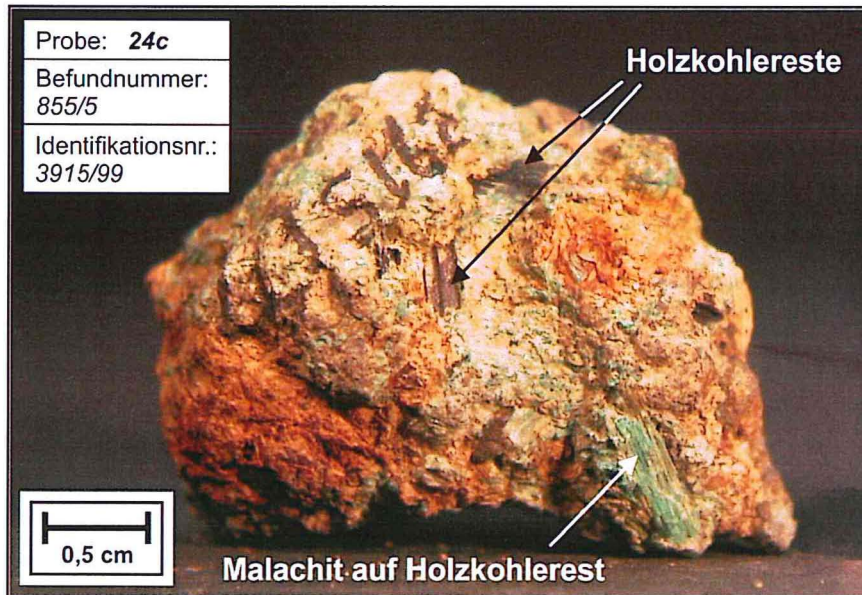
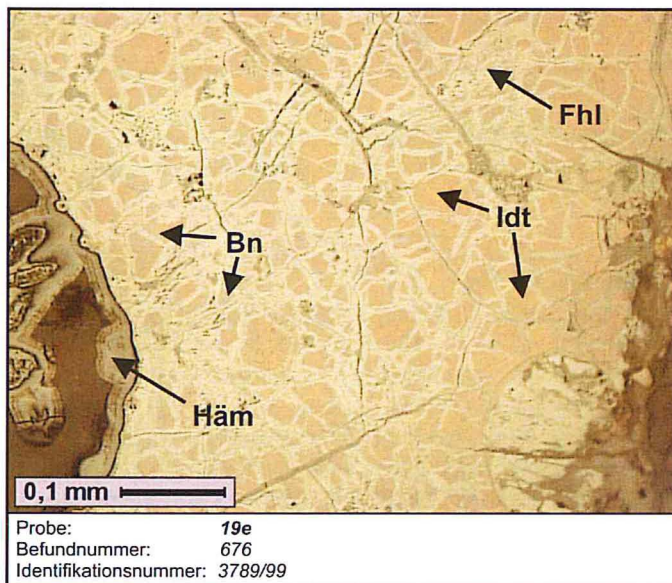


Abb. 7.11: Die doppelt-logarithmische Darstellung im Diagramm Cu-S macht die positive Korrelation zwischen Kupfer und Schwefel deutlich.

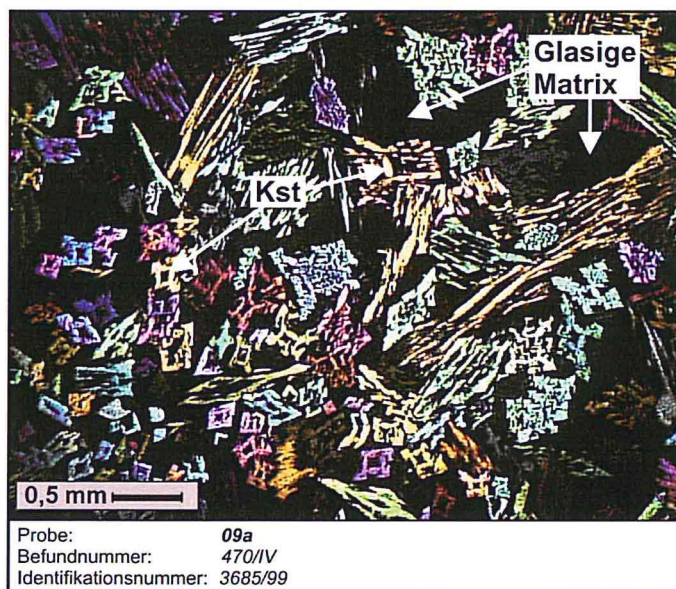
Tafel 1



A: Sedimentfragment mit Malachit und reliktsichen Holzkohleresten.



B: Bornitaggregat [Bn] mit Idait [Idt]. In den Rissen tritt tetraedritisches Fahlerz [Fhl] auf. Hämatit [Häm] ist in Blasen Hohlräumen schalig ausgebildet. (RL; || Nic.)



C: Skelettartig ausgebildete Kirschsteinit-Kristalle [Kst] in einer glasiger Matrix mit den typischen bunten Interferenzfarben der 2. Ordnung. (⊗ Nic.)

Generell sind die Ofenwandungen gegenüber den Verhüttungsschlacken an Eisen stark verarmt. Die Gehalte an Al_2O_3 in der Ofenwandung sind dagegen höher, was auf Kontamination von Al_2O_3 in den Verhüttungsschlacken hindeutet. Al_2O_3 tritt in Form von Kalifeldspäten und Na-Plagioklasen in den Ofenwandungen auf, was durch eine positive Korrelation zwischen Al_2O_3 und K_2O bzw. Na_2O bzw. zwischen Al_2O_3 und SiO_2 belegt wird und mit der XRD (Kap. 6.2) analysiert wurde. FeO zeigt eine positive Korrelation zu CaO (Abb. 7.12). Das führt zu der Annahme, dass beide Elemente zusammen auftreten. Tatsächlich wurden mit der XRD in den Ofenwandungen Ca-Fe-Pyroxene (Hedenbergit) festgestellt.

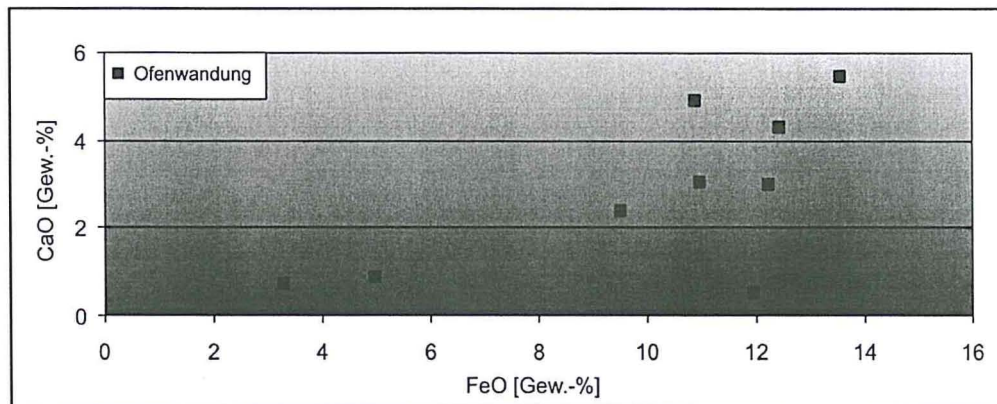


Abb. 7.12: Das Diagramm FeO-CaO gibt die positive Korrelation zwischen FeO und CaO wieder, was ein gemeinsames Auftreten von CaO mit FeO, z.B. in Kirschsteinit, bestätigt.

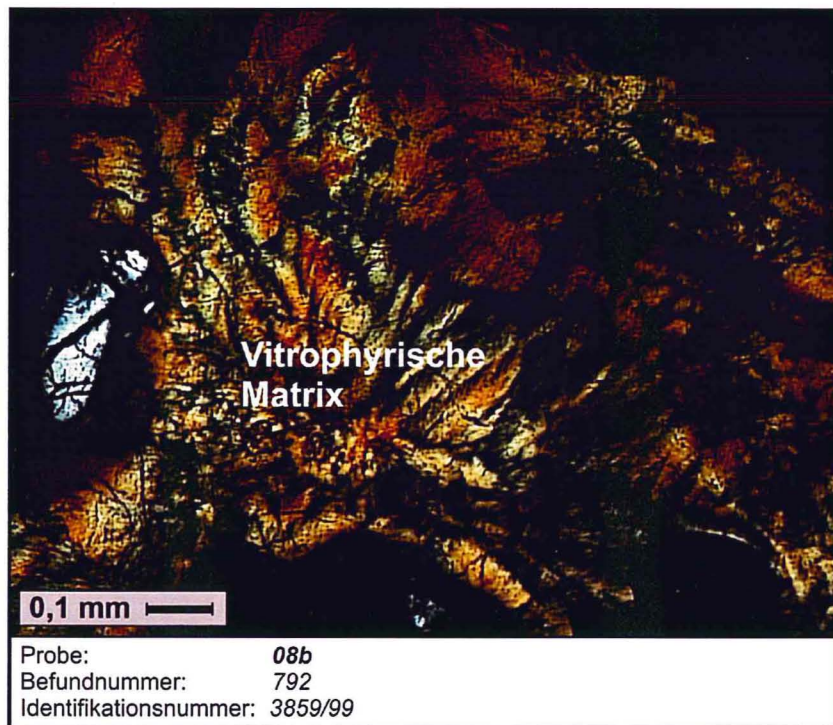
7.3 Gesamtchemie der Zuschlagstoffe

Es wurden zwei verschiedene Zuschlagstoffe beprobt. Zuschlagstoff 1 beinhaltet überwiegend FeO (> 57 Gew.-%). Der SiO_2 -Gehalt liegt unter 10 Gew.-%. Der P_2O_5 -Gehalt übertrifft 14000 ppm. Das eisentragende Mineral wurde als Hämatit identifiziert, der vermutlich als Zuschlagstoff verwendet wurde. Dadurch konnten eisenreiche Schmelzen mit herabgesetztem Schmelzpunkt erzeugt werden, die auch Verunreinigungen, wie die Gangart, binden konnten (BÖHME 1997). Den Zweck der Schmelzpunkterniedrigung erfüllte wohl auch der 2. Zuschlagstoff. Dieser beinhaltet fast 50 Gew.-% CaO, das nach der XRD und der polarisationsmikroskopischen Analyse an Kalzit gebunden ist. CaO führt wie FeO bei Zugabe zur Ofenfüllung zur Herabsetzung der Schmelztemperatur (BÖHME 1997). Das FeO im Zuschlagstoff 2 erreicht 22 Gew.-%.

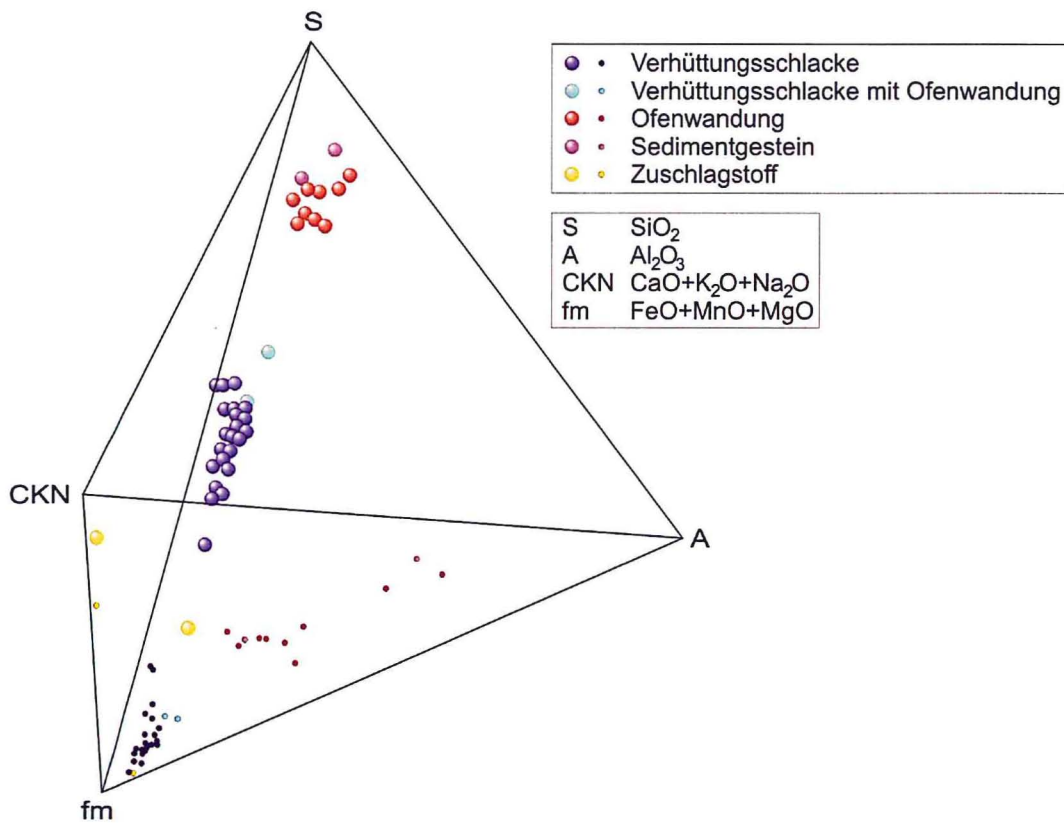
7.4 Gesamtchemie der sedimentären Proben

Die sedimentären Proben besitzen chemisch einen stark silikatischen Charakter. Sie enthalten generell mehr als 60 Gew.-% SiO_2 und bis 11 Gew.-% Al_2O_3 , das zusammen mit K_2O im Orthoklas zu finden ist. Die Gehalte an CaO und Na_2O liegen unter 2 Gew.-% und sind als akzessorisch zu bewerten. In den Sedimentgesteinen sind keine erhöhten Bariumgehalte zu verzeichnen. Da Barium ebenso wie CaO die Schmelztemperatur herabsetzt (BÖHME 1997), deutet der Mangel an Barium und CaO darauf hin, dass die Sedimentgesteine nicht als Zuschlagstoffe verwendet worden sind. Vereinzelt sind sehr hohe Kupfer- bzw. Schwefelgehalte, begleitet von erhöhten FeO-Gehalten, bestimmt worden, was darauf hinweist, dass während des Abstiches der Schlacke aus dem Ofen das Sedimentgestein teilweise aufgeschmolzen wurde und sulfidische Bestandteile in das quarzhaltige Sedimentgestein eindringen konnten.

Tafel 2



A: Vitrophyrische Matrix unter gekreuzten Nicols: es sind dunkel-graubraune bis mittelgraue, feinstfaserig-nadelige Devitrifikationen zu erkennen.



B: Das quartäre System CaO+K₂O+Na₂O-FeO+MgO+MnO-Al₂O₃-SiO₂ (CKN-fm-A-S) zeigt, dass eine Trennung der verschiedenen Probenmaterialien nach SiO₂, FeO+MnO+MgO und Al₂O₃, jedoch nicht nach CaO-Na₂O-K₂O möglich ist. Die kleinen Punkte stellen die Lage der Probenwerte im System CKN-fm-A dar und sind aus der Projektion der dreidimensionalen großen Punkte in die Bodenebene des quartären Systems entstanden. (erstellt mit Mathematica 4.1; Tetraederprojektion wurde programmiert von ALEXANDER HEIDE)

8 Diskussion

8.1 Anmerkungen zum Verhüttungsprozess

Die Zusammensetzung der Verhüttungsschlacke mit ihren spezifischen Mineralbildungen und Einschlüssen müsste alle Informationen über den Verlauf des Verhüttungsprozesses beinhalten (BÖHME 1997). Die Schlacke ist ein Produkt aus einer Vielzahl von möglichen Ausgangsgrößen (Ausgangsstoffe) und technischen Parametern (Ofenklima). Das Problem besteht darin, dass es stets mehrere Möglichkeiten gibt, bei einer unterschiedlichen Kombination der Ausgangsgrößen und/oder Veränderung der Reihenfolge, ein Endprodukt gleicher Zusammensetzung, in diesem Falle die Verhüttungsschlacke, zu erhalten. Es kann also keine sichere Aussage über den individuellen Ablauf der Verhüttung gegeben werden.

Nach allgemeiner Auffassung wurden in der Latènezeit sulfidische Erze in einem mehrstufigen Prozess verarbeitet (BÖHME 1997). Bei ihrer Verhüttung müssen hauptsächlich zwei Dinge geschehen: Zum einen sollen sulfidische Erze ihren Schwefel verlieren, der als Gas (SO_2) entweicht, und zum anderen muss das Eisen aus den Sulfiden als Schlacke abgeführt werden (BÖHME 1997). Eisen hat dabei gleichzeitig die Funktion, bei möglichst niedriger Temperatur Schlacke zu bilden und darin Verunreinigungen (Gangart) zu binden. Deshalb wurden oft eisenhaltige Zuschlagstoffe, wie Hämatit oder Goethit, zusätzlich in die Ofenfüllung eingebracht (Kap. 7.3). Aber auch der Schwefel erfüllte einen praktischen Zweck, denn das Kupfer lässt sich in Form von Kupfersulfid von der silikatischen Schlacke besser abscheiden (Kap. 5.2.1).

Generell wurden folgende Arbeitsschritte zur Gewinnung von Kupfer durchgeführt: Zuerst wurde das sulfidische Erz einer sogenannten Rohschmelze unterzogen, bei der sich die silikatische, eisenreiche Verhüttungsschlacke von der sulfidischen, kupferreichen Schmelze (Kupferstein) trennte. Dieser Vorgang wird auch als Anreicherung durch Trennung flüssiger Phasen bezeichnet (HEZARKHANI & KEESMANN 1996). Es entstehen dabei die in Kap. 5.2.1 beschriebenen rundlichen Sulfid- bzw. Kupferaggregate. Wichtig für die Effektivität dieses Verfahrensschrittes ist die möglichst vollständige Trennung der sulfidischen bzw. metallischen von der silikatischen Schmelze. Dafür ist eine niedrige Viskosität der Silikatschmelze eine wichtige Voraussetzung (BÖHME 1997). Eine solch niedrige Viskosität wurde bei den latènezeitlichen Schlacken zum Teil erreicht, was durch die geringe Dicke, die starke Stukturierung (Kap. 5.1, Abb. 5.12, Taf. 1, C) und den Mangel an Kupfer und Schwefel in einigen Fließschlacken bestätigt wurde. Beim Schmelzvorgang waren Temperaturen von mindestens 1150 °C nötig, da bei fayalitischen Schmelzen die Schmelzbildung erst ab dieser Temperatur einsetzt. Wenn sich der Kupferstein am Boden des Ofens abgesaugert hatte, konnte die Schlacke abgestochen werden. Beim Ausfluss aus dem Ofen kühlte die Verhüttungsschlacke sehr schnell ab, so dass sich Olivin spinifexartig und Wüstit dendritisch ausbildete. Die Ausbildung kotektischer Verwachsungen zwischen Leucit und Fayalit deutet darauf hin, dass die Verhüttungsschlacke nach dem Abstich zwar rasch abgekühlte, aber dennoch als niedrigtemperierte Schmelze vorlag (Kap. 5.2.2.1).

Der am Boden befindliche Kupferstein wurde in einem weiteren Verfahren geröstet. Mit diesem Verfahren wurden die Kupfersulfide (z.B. Chalkosin) teilweise oxidiert (Gleichung 8), so dass einige Kupfersulfide danach als Kupferoxide vorlagen (HEZARKHANI & KEESMANN 1996). Das hatte den Zweck, dass bei einer weiteren Schmelze des Kupfersteins (Feinschmelze) die Kupfersulfide mit den Kupferoxiden reagieren und dabei gediegenes Kupfer und Schwefeldioxid (SO_2) bilden konnte (Gleichung 9). Das Feinschmelzen stellt den letzten Arbeitsschritt zur Gewinnung von Kupfer durch Verhüttung dar (HEZARKHANI & KEESMANN 1996).



Um den genauen Hergang der Verhüttung rekonstruieren zu können, wäre es wünschenswert gewesen, wenn die Probenahme unter den Gesichtspunkten der Verhüttung stattgefunden hätte. Das heißt, die Proben sollten vom geochemischen Bearbeiter am Grabungsort selbst genommen werden, um eine Zuordnung der Verhüttungsschlacken zu den Öfen bzw. eine Anordnung innerhalb eines Ofens treffen zu können. Weiterhin wären Proben der verschiedenen Arbeitsschritte sinnvoll gewesen, um die Reihenfolge der Verhüttung rekonstruieren zu können. Eine solche Probenahme gestaltet sich allerdings schwierig, da die Herkunft der noch vorhandenen Erzreste häufig unbekannt ist, das gewonnene Metall gleich entfernt und verarbeitet wurde und die Verhüttungsschlacken makroskopisch nicht erkennen lassen, aus welchem Teilprozess sie stammen.

8.2 Zuordnung der Erze zu den potentiellen Lagerstätten

Mit den Ergebnissen der vorangegangenen Untersuchungen (Kap. 5 bis 7) konnten unter Vorbehalt die Lagerstätten, die für die Herkunft der Erze in Frage kommen, eingegrenzt werden.

Bei einer solchen Zuordnung treten verschiedene Probleme auf. So kann zum einen die Ofenfüllung aus Erzen verschiedener Lagerstätten bestehen, da wahrscheinlich kupfererzarme Gesteine aus der unmittelbaren

Umgebung mit kupfererzreichen Gesteinen aus anderen Gegenden vermischt wurden, um ein effektiveres Ergebnis bei der Verhüttung zu erhalten (freundl. mündl. Mitt. DR. MARKUS SCHADE). Zum anderen wurden Altmetalle, z.B. aus Bronze, bzw. noch relativ sulfidreiche Verhüttungsschlacken im Sinne eines Recyclings eingebracht, was zu einer weiteren Kontamination der ursprünglichen Zusammensetzung führt. Weiterhin ist durch teilweises Aufschmelzen der Ofenwand fremdes Material in die Schmelze gelangt, wobei dieser Anteil der Kontamination nur bei den Verhüttungsschlacken von Bedeutung ist, die sich während der Verhüttung nahe der Ofenwand befunden haben. Zusätzlich wurden Zuschlagstoffe, wie Hämatit, Goethit, Kalzit oder Baryt, zur Herabsetzung der Schmelztemperatur hinzugefügt.

Dennoch konnte eine Eingrenzung der potentiellen Lagerstätten vorgenommen werden, da die genannten Probleme berücksichtigt wurden. Für die Ermittlung der Lagerstätten war es wichtig, die geochemische Zusammensetzung der Produkte, in diesem Falle der Verhüttungsschlacken, zu kennen. Generell sind die Verhüttungsschlacken sehr eisenreich und weisen überdurchschnittlich hohe Gehalte an Kupfer, Schwefel und Barium auf (Kap. 7). Zum Teil sind hohe Gehalte an CaO zu verzeichnen. Die Spurenelemente Nickel, Chrom und Kobalt treten in den Verhüttungsschlacken gar nicht, in der Ofenwandung oder den Zuschlagstoffen nur vereinzelt auf. Zink ist bis 200 ppm in den Verhüttungsschlacken enthalten. Mittels REM und XRD wurden tetraedritische Fahlerze erkannt, die Spuren von Arsen und größere Gehalte von Antimon enthalten. Tetraedritische Fahlerze sind in Verhüttungsschlacken selten bestimmt worden, in den metallischen Verhüttungsprodukten aber häufig zu finden. Weiterhin ist es wichtig zu wissen, dass der Verhüttungsplatz Pöbneck in einer Zechsteinsenke mit karbonatischen Gesteinen gelegen ist (Kap. 3.1). Diese Tatsache erklärt vermutlich die Herkunft der karbonatischen Einträge in die Ofenfüllung.

Die verschiedenen kupfererzführenden Lagerstätten wurden bereits in Kap. 3.2 geologisch und petrologisch beschrieben. Sie werden nun aufgrund der beschriebenen Eigenschaften und Mineralisationen im Vergleich mit der Geochemie der Verhüttungsschlacken gestellt, um potentielle Lagerstätten eingrenzen zu können.

1. **Kamsdorfer Eisenerzrevier östlich von Saalfeld** (Lagerstätte-Nr. 10, s. Abb. 3.1-3.8)

Im Kamsdorfer Eisenerzrevier bildeten sich Eisenerzlager mit geringen Mengen an Chalkopyrit und Karbonaten. Die Erze sind sehr kupferarm, könnten aber zum einen als Eisenlieferant gedient haben, da Eisen für die Erniedrigung der Schmelztemperatur wichtig war, und zum anderen könnte das Erz mit kupferreichen Erzen versetzt worden sein, um das kupferarme Erz aufzuwerten. Als weiterer Punkt für diese Lagerstätte als Erzlieferant spricht die Nähe der Lagerstätte zum Verhüttungsort Pöbneck.

2. **Lobensteiner Revier** (Lagerstätte-Nr. 11-34)

Für das Lobensteiner Revier als potentielle Lagerstätte spricht der Reichtum an Kupfererzen. Dagegen steht die Entfernung von rund 30 km nach Pöbneck. Es könnte aber auch durchaus möglich gewesen sein, dass die Erze dieser Lagerstätte verwendet worden sind, um kupferarme Erze in ihrer Qualität aufzuwerten. Im Lobensteiner Revier sind zusätzlich Nickelerze zu finden, die diese Lagerstätte als Erzlieferant wiederum in Frage stellen. Da Nickel früh aus der silikatischen Schmelze entweicht (Kap. 5.2.1), kann es aber durchaus sein, dass die silikatischen Verhüttungsschlacken dann kein Nickel enthalten, obwohl Nickelhaltige Erze des Lobensteiner Reviers verhüttet wurden.

3. **Co-Ni-Erz-Lagerstätte von Schweina** (Lagerstätte-Nr. 2)

Diese Lagerstätte fällt allein schon wegen der großen Entfernung von über 60 km zum Verhüttungsplatz Pöbneck aus der Liste der potentiellen Lagerstätten heraus. Sie befindet sich im NW des Thüringer Waldes und bei den Erzen dieser Lagerstätte handelt es sich um Co-Ni-Erze, die zusammen mit eisendominierten Sulfiden vorkommen. Wären diese kobalt- und nickelreichen Erze verhüttet worden, hätte ein geringer Kobalt- und Nickelgehalt in den Verhüttungsschlacken verblieben müssen und es hätten sich nickel- und kobaltreiche Sulfide bzw. Metalle abgesaugert.

4. **Westlicher Bereich des Kamsdorfer Reviers am Roten Berg bei Saalfeld** (Lagerstätte-Nr. 9)

Der westliche Bereich des Kamsdorfer Reviers ist nur rund 10 km von Pöbneck entfernt. Neben der Gangart Baryt und Karbonat enthält diese Lagerstätte als Hauptminerale Chalkopyrit und Chalkosin, aber auch Asbolan (Kobalthaltiger Manganomelan, Kap. 3.2), Fahlerze und Nickelin. Wären diese Erze in Pöbneck verhüttet worden, so hätte in den Verhüttungsschlacken ein geringer Gehalt an Kobalt, Nickel, Arsen und Antimon nachgewiesen werden müssen. Des weiteren besitzen die Minerale in dieser Lagerstätte einen hohen Silbergehalt, der ebenfalls in den Analysen der Verhüttungsschlacken und der metallischen Verhüttungsprodukte hätte erfasst werden müssen.

5. **Haussachsener Gangzug 3 km westlich von Saalfeld** (Lagerstätte-Nr. 8)

Der Haussachsener Gangzug beinhaltet hauptsächlich Karbonat, Quarz, Kupfer-Eisen- und Eisensulfide sowie Tetraedrit. Da Tetraedrit in Sedimentgesteinsfragmenten gefunden wurde, könnten diese Gesteinsfragmente möglicherweise von dieser Lagerstätte mitgebracht worden sein. Der Haussachsener Gangzug kommt als potentielle Herkunfts-Lagerstätte in Frage, da er mit ca. 15 km Entfernung noch relativ nahe bei Pöbneck liegt. Des weiteren sind in den Schlacken Kupfer-Eisen- und Eisensulfide sowie vereinzelt Tetraedrit erfasst worden, was eine Verwendung des Erzes aus dem Haussachsener Gangzug nicht ausschließt.

6. **Lagerstätten mit geringer Sulfidmineralisation** (Lagerstätte-Nr. 3-5, 7)

Für diese Lagerstätten, wie z.B. die Baryt-Lagerstätte von Allendorf (Lagerstätte-Nr. 7), kann aufgrund mangelnder Informationen zu den sulfidischen Erzen keine Einschätzung getroffen werden.

7. **Brattendorf** (Lagerstätte-Nr. 6)

Die Lagerstätte NW von Brattendorf ist über 50 km von Pößneck entfernt. Der Kupfergehalt bis zu 0,8 % und Erze, bei denen es sich um Eisen-, Kupfer-Eisen- und Kupferminerale handelt, sprechen für diese Lagerstätte als potentieller Abbauort der verhütteten Erze von Pößneck. Die große Entfernung zu Pößneck steht dieser Vermutung jedoch entgegen. Möglicherweise wurden die kupferreichen Erze der Lagerstätte bei Brattendorf trotzdem abgebaut, um sie mit kupferarmen Erzen aus der Umgebung von Pößneck zu vermischen und diese qualitativ aufzuwerten.

8. **Kupferschiefer**

Der Kupferschiefer enthält in feinsten Verteilung Kupfer- und Kupfer-Eisen-Sulfide mit Kupfergehalten bis zu 1,5 %. Wie der Kupferschiefer ist lokal auch der obere Bereich des liegenden Zechsteinkonglomerats vererzt. Er erreicht sogar Kupfergehalte bis zu 5 %. Kupferschiefer tritt in Udersleben (Lagerstätte-Nr. 1) rund 70 km von Pößneck entfernt zu Tage. Er ist auch oberflächlich an der gesamten NE-Flanke des Thüringer Waldes verbreitet, wo er möglicherweise aufgrund der auffälligen Sekundärminerale Malachit und Azurit gefunden und abgebaut wurde.

9. **Die wenigen Kupfermineralisationen jüngerer Schichten**, wie z.B. im Mittleren Gipskeuper der Trias, treten gelegentlich im Thüringer Becken und in Süd-Thüringen auf. Sie sind jedoch heute ohne wirtschaftliche Bedeutung (REH & SCHRÖDER 1974). Während der Latènezeit könnten diese Lagerstätten abgebaut worden sein, aber aufgrund mangelnder Informationen über den mineralogischen Inhalt dieser Lagerstätten konnten keine weiteren Vermutungen angestellt werden.

Für eine weitere Eingrenzung der Lagerstätten wäre es sinnvoll, die Verhüttungsschlacken, die metallischen Verhüttungsprodukte sowie Erzproben aus den potentiellen Lagerstätten auf ihren Spurenelementgehalt hin zu untersuchen, um die geochemische Signaturen der potentiellen Ausgangsstoffe mit denen der Verhüttungsprodukte zu vergleichen.

Dank

Mein Dank gilt:

Prof. Dr. Gregor Borg und Dr. Christoph Gauert für die Vergabe und Betreuung dieser Diplomarbeit,
 Prof. Dr. François Bertemes und Torsten Montag für die Anregung zu diesem Thema und für die freundliche Unterstützung im Bereich der archäologischen Kupferverhüttung,
 Dr. Markus Schade, Goldmuseum Theuern, für die freundliche Unterstützung im Bereich der Lagerstättenkunde Thüringens und Dr. Andreas Kronz, Institut für Archäometallurgie, Universität Mainz, für die freundlichen Hilfestellungen bei der Bearbeitung der geochemischen Analysen,
 meinen Kommilitonen und Freunden, besonders Dr. Stefan Stöber, Dr. Christian A. Hecht, Dipl. Geol. Peter Radtke und Dipl. Geol. René von der Heyde, für die zahlreichen Diskussionen und Kritiken,
 den Mitarbeitern des Instituts für Geologische Wissenschaften und Geiseltalmuseum für labortechnische Hilfestellungen,
 meinem Mitbewohner Alexander Heide für die Programmierung von Mathematica 4.1
 und meiner Familie für die Unterstützung während des Studiums.

Literatur

- BÖHME, M. (1997): Kupferverhüttung auf latènezeitlichen Siedlungen Ostthüringens.- *Alt-Thüringen*, **31**: 85-188; Stuttgart.
- EHRHARDT, H. (1989): Röntgenfluoreszenzanalyse: Anwendung in den Betriebslaboratorien.- 317 S.; Berlin (Springer-Verlag).
- GRIBBLE, C. D. & HALL, A. J. (1994): *A Practical Introduction to Optical Mineralogy*.- 249 S.; London (Chapman & Hall).
- HAHN-WEINHEIMER, P., HIRNER, A. & WEBER-DIEFENBACH, K. (1995): Röntgenfluoreszenzanalytische Methoden.- 283 S.; Wiesbaden (Verlag Vierweg).
- HEZARKHANI, Z. & KEESMANN, I. (1996): Archäometallurgische Untersuchungen im Gebiet von Saghand-Posht-e-Badam (Zentraliran).- *Metalla (Forschungsberichte des Deutschen Bergbau-Museums)*, **3** (2): 101-125; Bochum.
- HORST, F. & KRÜGER, B. (1985): Produktivkräfte und Produktionsverhältnisse in ur- und frühgeschichtlicher Zeit.- 356 S.; Berlin (Akademie-Verlag).
- HUGHES, C. J. (1982): *Igneous Petrology*.- 551 S.; Amsterdam (Elsevier).
- KRONZ, A. (1998): Phasenbeziehungen und Kristallisationsmechanismen in fayalitischen Schmelzsystemen – Untersuchungen an Eisen- und Buntmetallschlacken.- 272 S.; Friedland (Klaus Bielefeld Verl.).
- MATTHES, S. (1990): *Mineralogie*.- 448 S.; Berlin (Springer-Verlag).
- OSBORN, E. F. & MUAN, A. (1960): Fig. 696 System "FeO"-Al₂O₃-SiO₂; composite.- In: LEVIN, E. M., ROBBINS, C. R. & MCMURDIE, H. F. (1985): *Phase Diagrams for Ceramists*. Vol. I.- 5. Aufl., 601 S.; Columbus Ohio (The American Ceramic Society).
- RAMDOHR, P. (1955): *Die Erzminerale und ihre Verwachsungen*.- 875 S.; Berlin (Akademie-Verlag).
- REH, H. & SCHRÖDER, N. (1974): Erze.- In: HOPPE, W. & SEIDEL, G. [eds.]: *Geologie von Thüringen*.- 867-898; Gotha/Leipzig (VEB Hermann Haack).
- RÖSLER, H. J. & LANGE, H. (1975): *Geochemische Tabellen*.- 674 S.; Leipzig (Deutscher Verlag für Grundstoff-industrie).
- SCHRÖCKE, H. & WEINER, K. L. (1981): *Mineralogie*.- 951 S.; Berlin (Walter de Gruyter Verlag).
- SCHROLL, E. (1975): *Analytische Geochemie*. Band I – Methodik.- 292 S.; Stuttgart (Ferdinand Enke).
- SEIDEL, G. (1995): *Geologie von Thüringen*.- 556 S.; Stuttgart (E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung).
- SKOOG, D. A. & LEARY, J. J. (1996): *Instrumentelle Analytik*.- 898 S.; Berlin Heidelberg New York (Springer Verlag).
- SPEL, G. (1980): Über die Typologie urzeitlicher, frühgeschichtlicher und mittelalterlicher Eisenhütten-schlacken.- 68 S.; Wien (Verlag der österreichischen Akademie der Wissenschaften).

Internetseiten:

<http://www.webmineral.com/Alphabetical Index.shtml>

Verwendete PC-Programme:

MS Encarta Weltatlas 2000

Mathematica 4.1

Anschrift der Autorin:

Nicola Koglin

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Institut für Geologische Wissenschaften und Geiseltalmuseum

Domstrasse 5

D-06108 Halle (Saale)

e-mail: nicola_koglin@gmx.net

Anhang 1

Verwendete Abkürzungen und Mineralformeln

Az	Azurit	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$
Bn	Bornit	Cu_5FeS_4
Bt	Biotit	$\text{K}(\text{Mg,Fe})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2]$
Cc	Kalzit	CaCO_3
Cls	Celsian	$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
Cov	Covellin	CuS
Cp	Cuprit	Cu_2O
Cpy	Chalkopyrit	CuFeS_2
Csn	Chalkosin	Cu_2S
Cu	Gediegenes Kupfer	Cu
Dig	Digenit	Cu_9S_5
Fa	Fayalit	Fe_2SiO_4
Fhl	Fahlerz allg.	$\text{Cu}_{12}(\text{Sb,As})_3\text{S}_{13}$
Fsl	Ferrosilit	FeSiO_3
Goe	Goethit	FeOOH
Häm	Hämatit	Fe_2O_3
Hed	Hedenbergit	$\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$
Idt	Idait	Cu_3FeS_4
Kst	Kirschsteinit	CaFeSiO_4
Lc	Leucit	KAlSi_2O_6
Mal	Malachit	$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$
Mt	Magnetit	Fe_3O_4
Pyh	Pyrrhotin	FeS
Py	Pyrit	FeS_2
Qz	Quarz	SiO_2
Tn	Tenorit	CuO
Wü	Wüstit	Fe_xO

Chemische Formeln weiterer angeführter Minerale

Andradit	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$
Ankerit	$\text{Ca}(\text{Fe,Mg,Mn})(\text{CO}_3)_2$
Asbolan	$(\text{Co,Ni})_{1-y}(\text{MnO}_2)_{2-x}(\text{OH})_{2-2y+2x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Augit	$\text{Ca}(\text{Fe,Mg})\text{Si}_2\text{O}_6$
Baryt	BaSO_4
Cristobalit	SiO_2
Cuprospinell	CuFe_2O_4
Delafossit	CuFeO_2
Dolomit	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
Enstatit	$(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$
Fluorit	CaF_2
Forsterit	Mg_2SiO_4
Glaucochroit	CaMnSiO_4
Grossular	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$
Hillebrandit	$\text{Ca}_2(\text{SiO}_3)(\text{OH})_2$
Jadeit	$\text{NaAl}(\text{SiO}_3)_2$
Larnit	Ca_2SiO_4
Monticellit	CaMgSiO_4
Markasit	FeS_2
Nickelin	NiAs
Olivin allg.	$(\text{Fe,Mg,Mn,Ca})_2\text{SiO}_4$
Orthoklas	KAlSi_3O_8
Safflorite	$(\text{Co,Fe})\text{As}_2$
Siderit	FeCO_3
Smaltin	$(\text{Co,Ni})\text{As}_{3-x}$

Spessartin	$\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$
Stishovit	SiO_2
Sylvin	KCl
Tephroit	Mn_2SiO_4
Tennantit	$\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$
Tetraedrit	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$

Abkürzungen in der Methodik

⊗ Nic.	Gekreuzte Polarisatoren
Nic.	Parallel polarisiertes Licht
BS	Backscatieraufnahme
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RL	Reflektiertes Licht = Auflicht- mikroskopische Aufnahme
SE	Sekundärelektronenaufnahme
XRD	Röntgendiffraktometrie
ppm	parts per million (10000 ppm = 1 %)
Gew.-%	Gewichtsprozent
n	Anzahl der Proben

Anhang 2

Geochemische Tabellen zum Kap. 5.3 (REM)

Tab. A 1: Ideale geochemische Zusammensetzung bekannter Kupfersulfide (RÖSLER & LANGE 1975; webmineral.com).

Element	Kupfer Cu	Chalkosin Cu ₂ S	Covellin CuS	Digenit Cu ₉ S ₅
Cu (Gew.-%)	100	79,8	66,5	78,1
Fe (Gew.-%)	--	--	--	--
S (Gew.-%)	--	20,2	33,5	21,9

Tab. A 2: Ideale geochemische Zusammensetzung bekannter Kupfer-Eisen-Sulfide und Eisensulfide (RÖSLER & LANGE 1975; webmineral.com).

Element	Bornit Cu ₅ FeS ₄	Idait Cu ₃ FeS ₄	Chalkopyrit CuFeS ₂	Pyrit FeS ₂	Pyrrhotin FeS
Cu (Gew.-%)	63,3	50,9	34,6	--	--
Fe (Gew.-%)	11,2	14,9	30,5	46,6	63,6
S (Gew.-%)	25,5	34,4	34,9	53,4	36,4

Tab. A 3: Ideale geochemische Zusammensetzung bekannter Eisen- und Kupferoxide (RÖSLER & LANGE 1975).

Element	Hämatit Fe ₂ O ₃	Magnetit Fe ₃ O ₄	Wüstit Fe _x O	Cuprit Cu ₂ O	Tenorit CuO
Cu (Gew.-%)	--	--	--	88,8	79,9
Fe (Gew.-%)	69,8	74,3	77,4	--	--
O (Gew.-%)	30,2	25,7	22,6	11,2	20,1

Tab. A 4: Geochemische Zusammensetzung des Klinopyroxens Hedenbergit in den analysierten Proben. (n = 11)

Hedenbergit	
CaO	21,1 ... 22,6 Gew.-%
FeO	31,6 ... 33,0 Gew.-%
SiO ₂	44,5 ... 46,8 Gew.-%

Tab. A 5: Geochemische Zusammensetzung des Orthopyroxens Ferrosilit in den analysierten Proben. (n = 12)

Ferrosilit	
FeO	36,6 ... 54,2 Gew.-%
SiO ₂	43,4 ... 50,8 Gew.-%

Tab. A 6: Geochemische Zusammensetzung der Minerale aus der Matrix der Verhüttungsschlacken.

	Ba-Fe-Al-Silikat (n = 4)	Ba-Fe-Silikat (n = 3)	K-Al-Fe-Silikat (n = 5)	Fe-Cu-Silikat (n = 5)
SiO ₂ (Gew.-%)	28,9 ... 38,4	25,3 ... 39,5	41,0 ... 50,9	37,3 ... 38,5
Al ₂ O ₃ (Gew.-%)	13,8 ... 20,1	--	16,8 ... 18,6	--
FeO (Gew.-%)	12,9 ... 21,6	20,2 ... 32,9	12,3 ... 24,8	41,6 ... 48,5
K ₂ O (Gew.-%)	0 5,0	0 7,6	11,7 ... 14,8	--
BaO (Gew.-%)	20,1 ... 29,4	20,4 ... 46,3	--	--
CaO (Gew.-%)	0 7,7	0 7,8	0 5,6	--
CuO (Gew.-%)	--	--	--	10,9 ... 17,5

Tab. A 7: Geochemische Zusammensetzung der Matrix der metallischen Verhüttungsprodukte. (n = 14)

Matrix der metallischen Verhüttungsprodukte	
SiO ₂	46,6 ... 71,5 Gew.-%
FeO	5,4 ... 37,2 Gew.-%
CaO	0 ... 12,4 Gew.-%
Al ₂ O ₃	0 ... 27,7 Gew.-%
K ₂ O	1,9 ... 9,3 Gew.-%
BaO	0 ... 3,4 Gew.-%
MnO	0 ... 2,2 Gew.-%

Tab. A 8: Geochemische Zusammensetzung der Matrix der Ofenwandungen. (n = 27)

Matrix der Ofenwandung	
SiO ₂	23,0 ... 77,5 Gew.-%
FeO	2,3 ... 62,8 Gew.-%
CaO	0 ... 11,0 Gew.-%
Al ₂ O ₃	0 ... 27,7 Gew.-%
K ₂ O	0 ... 8,8 Gew.-%

Tab. A 9: Geochemische Zusammensetzung der silikatischen Verbindungen in den Sedimentgesteinen.

	K-Silikat (n = 2)	Fe-Mg-Al-Silikat (n = 4)	Al-Silikat mit Ca, K, Fe (n = 8)
SiO ₂ (Gew.-%)	74,5 ... 77,5	38,2 ... 39,5	46,9 ... 81,5
K ₂ O (Gew.-%)	22,5 ... 25,5	--	0 ... 7,5
Al ₂ O ₃ (Gew.-%)	--	13,2 ... 14,9	14,2 ... 29,5
FeO (Gew.-%)	--	14,3 ... 16,7	0 ... 5,9
CaO (Gew.-%)	--	--	0 ... 19,5
MgO (Gew.-%)	--	12,6 ... 15,2	--

Anhang 3

EDX-Analyse der Olivine aller Proben.

Schliff-Nr.	Gew.-% SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cu	S	Ba
	<i>Fayalit Fe₂SiO₄ (FeO 70.51%; SiO₂ 29.49%)</i>											
04a1-4	31.35	n.n.	n.n.	57.79	2,65	6,37	1,83	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
04a3-5	30,27	n.n.	n.n.	59,31	2,82	3,96	3,64	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
04b1-1	30,61	n.n.	n.n.	65,62	n.n.	1,92	1,84	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
04b1-2	31,52	n.n.	n.n.	66,71	n.n.	n.n.	1,76	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
04b2-1	30,82	n.n.	n.n.	67,46	n.n.	n.n.	1,72	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
04b2-2	31,8	n.n.	n.n.	61,67	n.n.	n.n.	6,53	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
04b3-2	30,11	n.n.	n.n.	66,05	n.n.	1,93	1,91	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
04b3a-3	29,88	n.n.	n.n.	62,35	n.n.	n.n.	7,76	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
05-1	32,14	n.n.	n.n.	53,77	1,44	3,95	8,71	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
05-5	33,79	n.n.	n.n.	54,09	n.n.	4,68	7,45	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
05-7	32,8	n.n.	n.n.	54,29	1,64	4,41	6,87	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
06a1-2	31,86	n.n.	n.n.	62,37	n.n.	n.n.	5,77	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
06a5-2	32,7	n.n.	n.n.	63	n.n.	4,3	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
06a5-7	30,93	n.n.	n.n.	63,02	n.n.	3,45	2,6	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
06b1-1	29,96	n.n.	n.n.	64,52	1,25	3,14	1,12	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
06b2-1	31,65	n.n.	n.n.	68,35	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
06b2-2	31,26	n.n.	n.n.	68,74	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
09b2-a3	29,81	n.n.	n.n.	63,67	n.n.	4,73	1,79	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
09c1-b3	31,25	n.n.	2,37	58,58	1,47	n.n.	4,19	2,14	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
09cOlivin-1	31,44	n.n.	n.n.	56,64	2,8	3,12	5,99	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
09cOlivin-2	30,77	n.n.	n.n.	56,59	2,94	4,2	5,5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
09cOlivin-3	30,66	n.n.	n.n.	55,33	2,67	6,28	5,06	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
10c1-1	29,37	n.n.	n.n.	70,63	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
10c2-1	31,24	n.n.	n.n.	68,76	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
10c2-4	28,75	n.n.	n.n.	68,76	n.n.	n.n.	2,46	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
10c3-1	29,42	n.n.	n.n.	70,58	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
10c4-1	33,53	n.n.	n.n.	63,71	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1,11	n.n.
10c4-2	30,08	n.n.	n.n.	69,92	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
131-1	32,18	n.n.	n.n.	52,56	1,4	2,69	9,98	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1,07
132-1	30,57	n.n.	n.n.	59,45	2	4,46	3,52	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
132-3	30,52	n.n.	n.n.	58,95	2	4,82	3,71	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
133-1	30,11	n.n.	n.n.	58,41	1,97	3,04	6,47	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
133-5	30,77	n.n.	n.n.	58,94	2,2	4,24	3,85	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
133-7	30,72	n.n.	n.n.	57,77	2,94	6	2,57	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
133-8	31,19	n.n.	n.n.	58,84	1,76	4,52	3,69	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
142-4	33,78	n.n.	n.n.	54,47	n.n.	n.n.	4,99	1,46	n.n.	n.n.	n.n.	4,75
142-5	30,93	n.n.	n.n.	60,46	n.n.	n.n.	3,32	0,93	n.n.	n.n.	n.n.	3,9
14Olivine	30,87	n.n.	n.n.	66,52	n.n.	n.n.	2,61	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
161-1	30,21	n.n.	n.n.	62,67	5,05	n.n.	2,08	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
162-1	30,21	n.n.	n.n.	60,23	5,18	3,03	1,35	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
16d1-3	29,35	n.n.	n.n.	56,11	6,22	n.n.	8,32	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
16d2-3	30,24	n.n.	n.n.	61,51	4,97	n.n.	3,27	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
16dOli-1	30,59	n.n.	n.n.	61,13	5,07	n.n.	3,21	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
16dOli-2	30,43	n.n.	n.n.	55,72	5,73	n.n.	8,12	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
16dOli-4	30,09	n.n.	n.n.	56,72	5,61	n.n.	7,59	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
16Ol-1	29,89	n.n.	n.n.	62,14	5,17	n.n.	2,81	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
18b2-5	29,91	n.n.	n.n.	60,22	5,21	3,11	1,56	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
18bOli-1	31,79	n.n.	n.n.	62,06	4,05	n.n.	2,09	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
18bOli-2	31,4	n.n.	n.n.	61,77	5,55	n.n.	1,28	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
18bOli-3	29,9	n.n.	n.n.	62,15	5,56	n.n.	2,4	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
19c2-5	35,03	n.n.	n.n.	56,38	n.n.	n.n.	5,19	3,4	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
19e5-1	32,1	n.n.	n.n.	58,58	n.n.	7,15	2,17	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
20b1-2	30,02	n.n.	n.n.	57,69	1,03	3,19	4,3	n.n.	n.n.	3,02	n.n.	n.n.
22a3-4	34,46	n.n.	n.n.	58,7	n.n.	n.n.	2,54	2,63	n.n.	n.n.	n.n.	1,5
24a-7	32,12	n.n.	n.n.	56,76	n.n.	7,37	3,75	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
24d-2-2	30,66	n.n.	n.n.	66,5	n.n.	n.n.	2,83	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
24d-4 (E)	31,71	n.n.	n.n.	65,99	n.n.	n.n.	2,31	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
24d-4 (W)	30,89	n.n.	n.n.	61,08	n.n.	5,5	2,53	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
282-5	32,36	n.n.	n.n.	58,58	n.n.	n.n.	n.n.	9,06	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
32b-3	33,35	n.n.	n.n.	63,31	n.n.	3,34	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
32b-4	29,85	n.n.	n.n.	65,83	n.n.	4,32	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
32d-7a	28,9	n.n.	n.n.	71,1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
36c-1	31,19	n.n.	n.n.	68,81	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
36c1-2	29,97	n.n.	n.n.	65,83	n.n.	2,75	1,45	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
36c-2	29,42	n.n.	n.n.	70,58	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
37-1a	30,23	n.n.	n.n.	67,97	n.n.	n.n.	1,8	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
37-2a	30,19	n.n.	n.n.	66,82	n.n.	n.n.	2,99	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
37-3	30,46	n.n.	n.n.	64,98	n.n.	3,1	1,46	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
37-4	29,87	n.n.	n.n.	66,06	n.n.	2,37	1,7	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
37-5	30,58	n.n.	n.n.	65,78	n.n.	n.n.	3,65	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
37-6a	29,37	n.n.	n.n.	65,58	n.n.	3,5	1,55	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

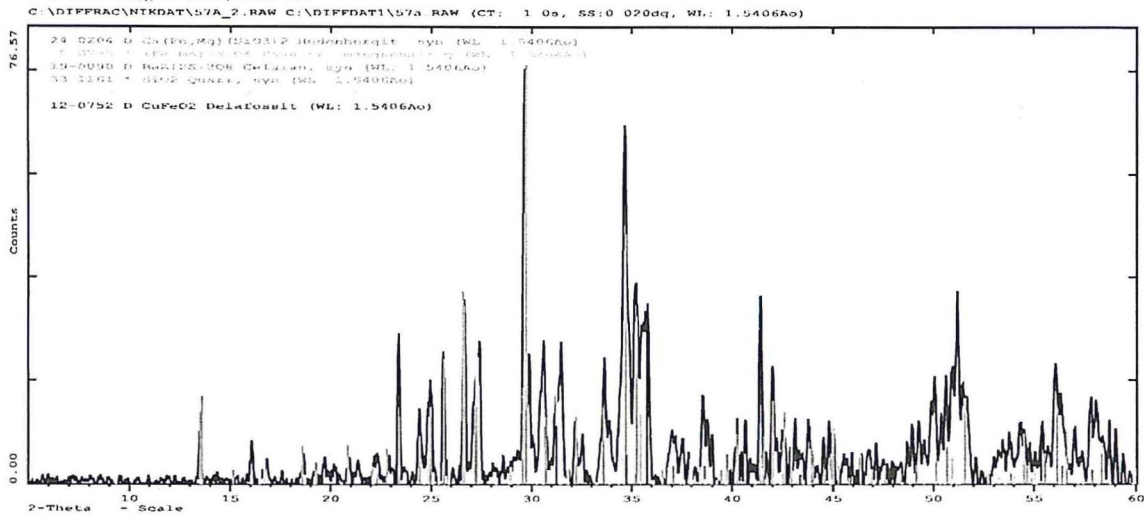
Schliff-Nr.	Gew.-%											
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cu	S	Ba
	<i>Fayalit Fe₂SiO₄ (FeO 70.51%; SiO₂ 29.49%)</i>											
38a-1	31,62	n.n.	n.n.	60,67	n.n.	2,86	4,85	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
38a-2a	29,41	n.n.	n.n.	61,85	5,84	n.n.	2,9	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
38a-3	29,68	n.n.	n.n.	61,29	5,59	n.n.	3,45	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
38a-4	29,48	n.n.	n.n.	60,02	5,67	2,96	1,87	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
38a-5	28,99	n.n.	n.n.	62,35	5,55	n.n.	3,11	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
38b-2a	29,97	n.n.	n.n.	55	1,72	4,48	8,83	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
40-1	29,64	n.n.	n.n.	63,23	n.n.	3,3	3,82	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
40-2	31,09	n.n.	n.n.	64,79	n.n.	n.n.	4,11	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
40-3	30,32	n.n.	n.n.	66,35	n.n.	n.n.	3,33	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
40-5	29,7	n.n.	n.n.	66,14	n.n.	n.n.	4,15	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
40-6	30,69	n.n.	n.n.	66,42	n.n.	n.n.	2,89	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
40-8-4	32,12	n.n.	n.n.	61,78	n.n.	n.n.	6,11	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
40-9	30,04	n.n.	n.n.	63,22	n.n.	4,14	2,6	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
42a-6 (Rand rötlich)	42,4	n.n.	4,23	59,75	n.n.	n.n.	3,62	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
43b1-3	30,93	n.n.	n.n.	61,5	5,58	n.n.	1,99	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
43b-2	31,6	n.n.	n.n.	62,54	5,86	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
43b2Cu-4	29,56	n.n.	n.n.	62,7	5,29	n.n.	2,44	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
43b-3	30,27	n.n.	n.n.	58,35	4,75	n.n.	6,62	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
43b-4	30,77	n.n.	n.n.	62,28	5,34	n.n.	1,61	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
43b-5	29,58	n.n.	n.n.	60,43	5,52	3,01	1,46	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
43b-6	31,07	n.n.	n.n.	62,88	6,05	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
43b-7	30,19	n.n.	n.n.	61,79	4,99	n.n.	3,03	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
44-4	31,1	n.n.	n.n.	64,69	n.n.	n.n.	4,21	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
44-5	30,61	n.n.	n.n.	62,66	n.n.	3,7	3,03	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
44-6	29,47	n.n.	n.n.	63,23	1,93	2,1	3,28	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
51-1	34,15	n.n.	n.n.	65,85	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
511-1	31,16	n.n.	n.n.	58,79	n.n.	5,23	4,82	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
51-4	30,58	n.n.	n.n.	58,12	n.n.	6,96	4,34	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
51-5	31,27	n.n.	n.n.	58,9	n.n.	4,72	5,12	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
51-6	31,22	n.n.	n.n.	58,98	n.n.	4,2	5,6	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
51-7	30,24	n.n.	n.n.	59,42	n.n.	7,12	3,22	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
531-1	29,13	n.n.	n.n.	65,23	n.n.	n.n.	5,63	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
53-Oli	32,29	n.n.	n.n.	67,71	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
53-Oli2	29,43	n.n.	n.n.	66,28	n.n.	n.n.	4,29	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
53-Oli3	30,82	n.n.	n.n.	60,29	n.n.	n.n.	8,89	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
53-Oli4	33,27	n.n.	n.n.	66,73	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
54-Oli1	31,27	n.n.	n.n.	65,28	n.n.	n.n.	3,46	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
54-Oli2	32,07	n.n.	n.n.	63,12	n.n.	n.n.	4,81	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
54-Oli3	29,41	n.n.	n.n.	60,43	2,28	4,99	2,89	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
54-Olia1	30,08	n.n.	n.n.	59,53	n.n.	4,2	6,19	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
54-Olia2	30,2	n.n.	n.n.	58,83	n.n.	5,53	5,44	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
551-3	30,98	n.n.	n.n.	69,02	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
55-Nord1	32,95	n.n.	n.n.	67,05	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
55-Nord3	33,74	n.n.	n.n.	66,26	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
55-Sued3	29,71	n.n.	n.n.	64,81	n.n.	n.n.	5,48	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
56-???	30,51	n.n.	n.n.	69,49	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
561-2	30,98	n.n.	n.n.	69,02	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
561-3	31,55	n.n.	n.n.	64,26	n.n.	n.n.	4,19	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
561-7	30,89	n.n.	n.n.	69,11	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
56-Mitte	31,94	n.n.	n.n.	68,06	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
56-Sued	30,32	n.n.	n.n.	69,68	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
56-Sued3	32,93	n.n.	n.n.	67,07	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
57a1-1	31,14	n.n.	n.n.	57,62	n.n.	8,94	2,3	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
57a2-2	32,63	n.n.	n.n.	67,37	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
57a-Oli	33,31	n.n.	n.n.	58,3	n.n.	8,39	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
59e-Oli1	29,13	n.n.	n.n.	68,45	n.n.	n.n.	2,42	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
59e-Oli2	30,77	n.n.	n.n.	69,23	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
59d-Oli-1	31,29	n.n.	n.n.	65,06	n.n.	n.n.	3,65	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
59d-Oli-2	30,86	n.n.	n.n.	69,14	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
59d-Oli-4	31,28	n.n.	n.n.	68,72	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
59d-Oli-5	31,04	n.n.	n.n.	66,19	n.n.	n.n.	2,77	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
60a-Oli-1	30,37	n.n.	n.n.	66,01	n.n.	n.n.	3,62	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
60a-Oli-2	30,11	n.n.	n.n.	65,97	n.n.	n.n.	3,92	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
60a-Oli-4	29,96	n.n.	n.n.	60,82	1,26	3,75	4,21	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
60a-Oli-5	30,22	n.n.	n.n.	66,39	n.n.	n.n.	3,39	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
61a-Matrix I	29,4	0,77	n.n.	63,97	n.n.	n.n.	3,59	2,27	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
60a-Oli-3	29,7	n.n.	n.n.	51,09	n.n.	n.n.	19,21	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
61a-Oli1-lang	32	n.n.	n.n.	53,41	n.n.	n.n.	14,6	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
61a-Oli2-zwischen lang	32,98	n.n.	n.n.	48,88	n.n.	n.n.	18,14	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
61a-Oli3	32,29	n.n.	n.n.	52,56	n.n.	n.n.	15,15	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
61a-Oli4-gedrungen	33,12	n.n.	n.n.	48,49	n.n.	n.n.	18,39	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

Schliff-Nr.	Gew.-%											
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cu	S	Ba
	<i>Mischkristall [Fa-Kst] (Ca,Fe)2SiO4 (Ca < Fe)</i>											
05-3	36,85	n.n.	1,65	47,88	n.n.	n.n.	10,77	2,84	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
05-6	32,32	n.n.	n.n.	51,97	1,48	3,33	10,91	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
06a1-3	32,75	n.n.	n.n.	56,7	n.n.	n.n.	10,55	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
09b1-a1	32,42	n.n.	n.n.	52,14	n.n.	n.n.	10,44	1,18	n.n.	n.n.	n.n.	3,42
09b1-a5	31,77	n.n.	n.n.	54,62	n.n.	n.n.	13,61	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
09b2-4	31,01	n.n.	n.n.	52,51	n.n.	n.n.	16,48	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
09b3-4	30,95	n.n.	n.n.	58,84	n.n.	n.n.	10,22	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
16dOli-3	30,75	n.n.	n.n.	46,64	4,71	n.n.	17,9	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
24d-5-6	30,02	n.n.	n.n.	50,89	n.n.	n.n.	19,09	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
24d-5-7	32,14	n.n.	n.n.	48,96	n.n.	n.n.	18,9	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
37-6b	35,05	n.n.	n.n.	46,57	n.n.	n.n.	15,65	2,73	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
38b-1	31,07	n.n.	n.n.	53,56	1,67	3,3	10,41	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
38b-3a	31,92	n.n.	n.n.	51,8	n.n.	2,42	13,87	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
38b-4	32,84	n.n.	n.n.	50,24	n.n.	n.n.	16,93	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
38b-5	31,38	n.n.	n.n.	50,12	n.n.	n.n.	18,5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
38b-6	31,09	n.n.	n.n.	51,67	n.n.	n.n.	17,25	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
40-4	29,29	n.n.	n.n.	55,49	n.n.	n.n.	15,22	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
40-7	33,06	n.n.	n.n.	51,65	n.n.	n.n.	15,29	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
40-8-5	32,49	n.n.	n.n.	47,72	n.n.	n.n.	19,79	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
51-3	37,15	n.n.	n.n.	46,53	n.n.	n.n.	16,32	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
54-Oli4-Rand	33,62	n.n.	n.n.	56,72	n.n.	n.n.	9,66	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	<i>Kirschsteinit Ca2SiO4 (CaO 29,83%; FeO 38,21%; SiO2 31,96%)</i>											
09a-1	32,62	n.n.	n.n.	32,37	1,71	4,98	28,32	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
09a-12	32,52	n.n.	n.n.	32,81	1,84	4,89	27,94	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
09a-2	32,28	n.n.	n.n.	32,28	1,92	5,06	28,46	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
09a-22	32,24	n.n.	n.n.	34,24	1,92	3,85	27,75	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
09a-3	32,51	n.n.	n.n.	32,73	1,79	4,64	28,33	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
121-2	33,53	n.n.	n.n.	35,41	n.n.	n.n.	31,06	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
121-5	33,03	n.n.	n.n.	35,95	n.n.	n.n.	31,02	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
122-1	33,83	n.n.	n.n.	29,55	n.n.	5,6	31,01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
122-2	34,13	n.n.	n.n.	29,05	n.n.	5,64	31,18	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
123-1	32,88	n.n.	n.n.	31,15	n.n.	5,01	30,96	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
123-2	33,32	n.n.	n.n.	29,59	n.n.	4,89	32,2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
123-3	33,48	n.n.	n.n.	31,65	n.n.	4,82	30,05	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
124-1	33,69	n.n.	n.n.	29,83	n.n.	5,48	31	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
124Olivin-1	33,41	n.n.	n.n.	30,08	n.n.	5,36	31,16	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
124Olivin-2	32,98	n.n.	n.n.	31,39	n.n.	4,26	31,37	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
531-2	35,69	n.n.	n.n.	31,84	n.n.	n.n.	32,46	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	<i>Tephroit Mn2SiO4 (MnO 70,25%; SiO2 29,75%)</i>											
09b2-a5	32,74	n.n.	n.n.	n.n.	48,35	n.n.	14,03	0,97	n.n.	n.n.	n.n.	3,49
	<i>Mischkristall [Te-Glc] (Ca,Mn)SiO4 (Ca < Mn)</i>											
32-1	33,99	n.n.	n.n.	n.n.	60,77	3,23	n.n.	n.n.	n.n.	1,6	n.n.	n.n.

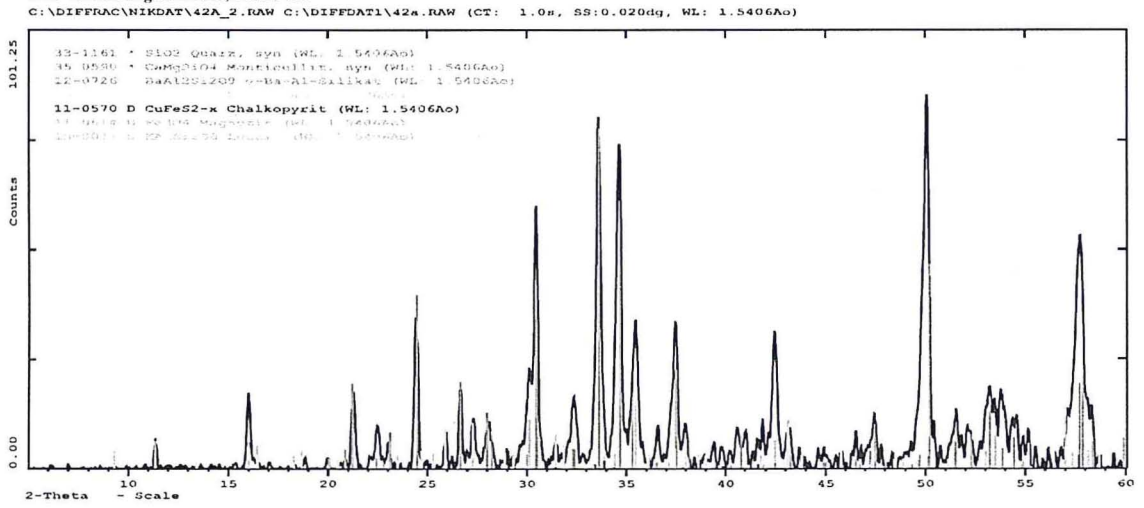
Anhang 4

Röntgendiffraktometrie (XRD)

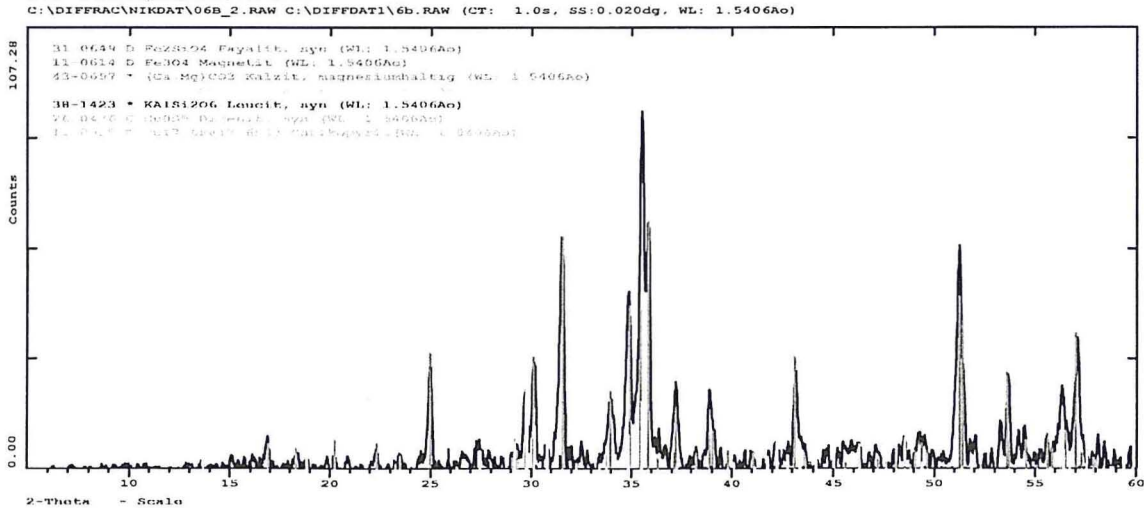
D-1: Verhüttungsschlacke; Probe 57a



D-2: Verhüttungsschlacke; Probe 42a

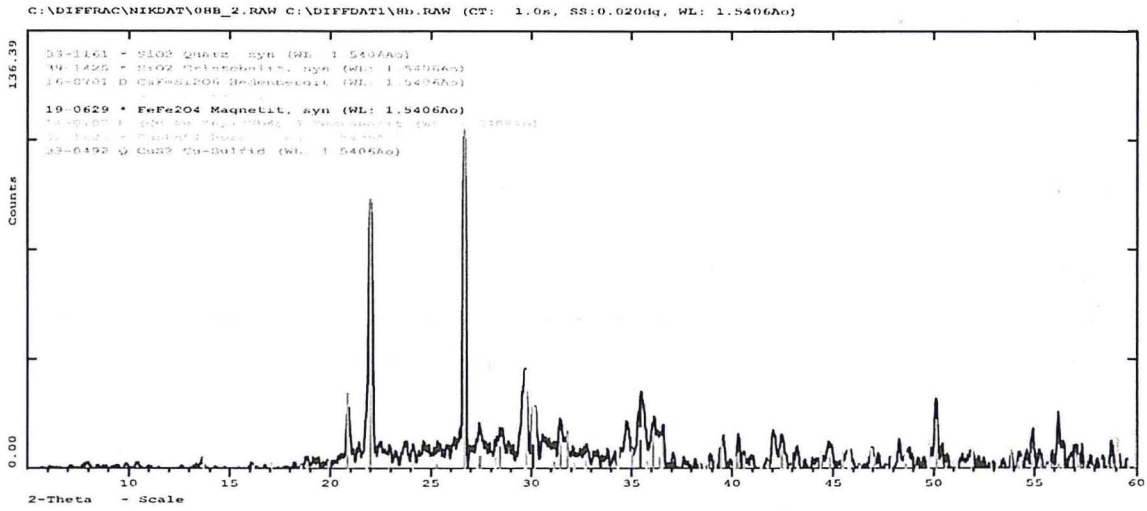


D-3: Verhüttungsschlacke; Probe 06b

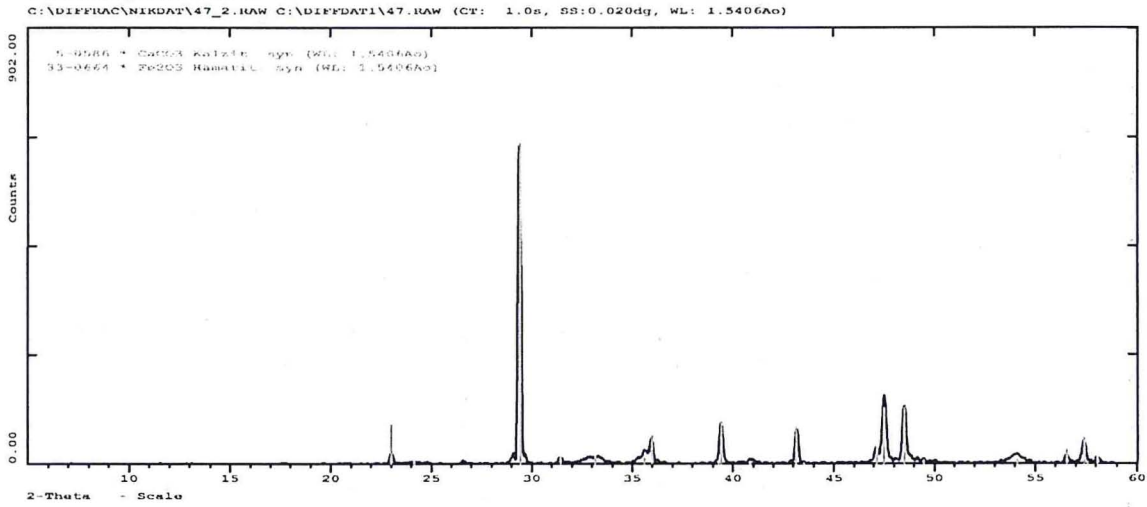


Röntgendiffraktometrie (XRD)

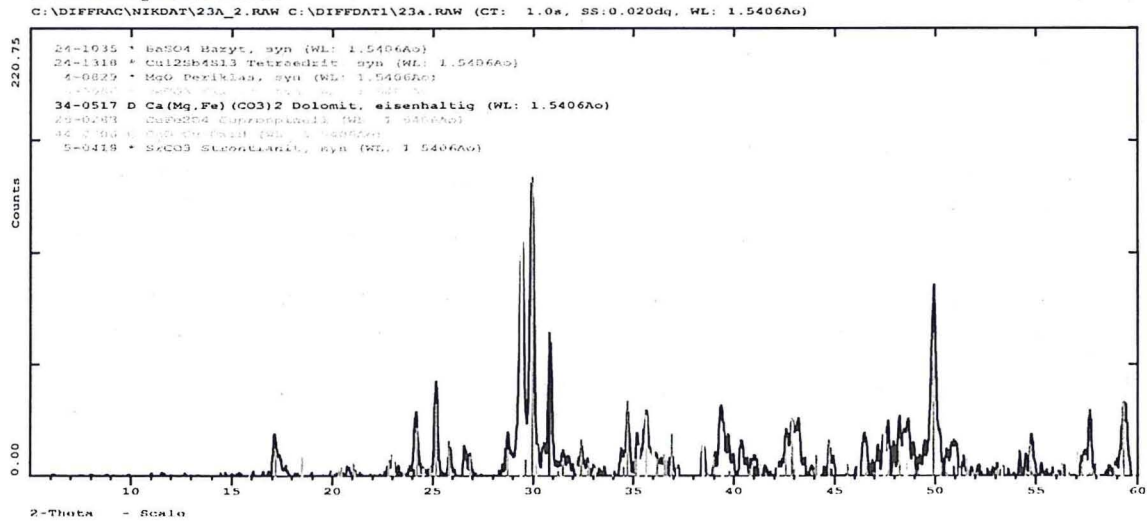
D-4: Ofenwandung; Probe 08b



D-5: Zuschlagstoffe; Probe 47



D-6: Sedimentgestein; Probe 23a



Anhang 5

Röntgenfluoreszenzanalyse

Anhang 5.1

Hauptelemente (Gesamtchemische Zusammensetzung aller Proben)

Proben-Nr.	Gew.-%										Summe
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	K ₂ O	
	<i>Verhüttungsschlacke</i>										
02	17,00	0,12	4,20	66,14	0,04	0,45	1,12	0,00	0,89	1,47	91,42
04a	21,70	0,11	4,53	47,33	1,03	1,02	3,84	0,00	0,54	0,87	80,98
04b	26,40	0,16	5,26	49,94	0,43	0,90	4,09	0,30	0,30	1,84	89,61
09a	31,60	0,18	5,73	29,51	1,18	1,91	17,60	0,22	0,26	2,08	90,27
09b	27,70	0,25	5,75	44,36	0,27	1,05	4,72	0,27	0,22	1,49	86,07
12	27,40	0,17	5,06	26,72	0,35	1,45	15,30	0,00	0,25	1,10	77,80
13	33,70	0,16	5,68	37,88	0,92	1,19	8,69	0,34	0,38	3,48	92,42
16d	26,00	0,15	5,70	41,93	2,19	0,73	3,44	0,00	0,46	1,51	82,11
16e	23,20	0,15	4,85	51,38	2,42	0,65	2,92	0,00	0,22	1,25	87,04
18b	27,10	0,19	5,63	45,80	2,24	1,01	3,46	0,00	0,23	1,56	87,21
37	23,70	0,13	4,18	55,16	0,26	0,86	3,80	0,00	0,17	1,47	89,74
38a	24,90	0,16	5,46	49,40	2,70	0,89	3,70	0,00	0,25	1,50	88,95
40	26,60	0,19	5,31	48,05	0,38	1,11	5,97	0,25	0,20	1,76	89,81
43b	23,20	0,15	5,18	51,11	2,56	0,76	3,21	0,00	0,22	1,42	87,81
44	24,20	0,10	4,21	50,21	0,75	0,77	4,33	0,00	0,28	1,29	86,15
51	29,60	0,18	5,85	42,20	0,43	1,59	8,06	0,23	0,24	1,81	90,20
53	28,90	0,20	6,27	42,74	0,44	0,81	4,78	0,25	0,41	2,30	87,11
55	26,80	0,17	6,13	47,51	0,40	0,76	3,12	0,00	0,27	1,41	86,57
59c	20,40	0,12	3,93	54,71	0,30	0,71	2,43	0,00	0,96	1,11	84,66
60a	20,50	0,13	4,88	56,51	0,33	0,46	1,27	0,00	0,55	1,30	85,92
61a	29,80	0,19	5,28	42,02	0,42	1,61	10,10	0,33	0,23	1,40	91,38
10c	21,00	0,09	3,53	61,01	0,08	0,34	0,79	0,00	0,47	1,00	88,30
	<i>Verhüttungsschlacke + Ofenwandung</i>										
06a	30,70	0,22	6,14	30,05	0,21	0,68	2,44	0,00	0,81	2,93	74,18
24d	29,80	0,18	6,74	40,40	0,42	0,95	6,06	0,49	0,52	2,40	87,95
	<i>Ofenwandung</i>										
08b	65,00	0,19	6,65	10,89	0,29	1,14	4,91	0,25	0,33	4,67	94,31
09c	58,40	0,38	10,20	12,24	0,50	1,35	2,97	0,25	0,18	3,79	90,25
22	67,40	0,32	8,23	10,98	0,15	1,09	3,01	0,35	0,41	3,85	95,78
24a	62,20	0,44	8,95	12,42	0,22	1,31	4,30	0,45	0,45	3,92	94,66
28	71,30	0,80	14,30	3,29	0,03	1,16	0,72	0,47	0,11	4,00	96,18
30g	65,60	0,50	12,90	4,99	0,05	1,34	0,84	0,34	0,14	5,26	91,97
32	43,20	0,31	8,48	11,97	0,06	0,77	0,52	0,00	0,21	2,89	68,42
39	61,60	0,37	8,38	13,59	0,36	1,96	5,44	0,55	0,24	3,36	95,85
48	67,30	0,40	9,92	9,54	0,15	1,22	2,39	0,30	0,24	4,20	95,66
	<i>Sedimentgestein</i>										
29b	77,70	0,19	11,00	1,38	0,03	1,40	0,39	0,24	0,23	5,40	97,96
36c	63,50	0,14	6,07	9,90	0,09	0,55	2,71	0,32	0,47	3,64	87,40
	<i>Zuschlagstoffe</i>										
47	1,89	0,03	0,56	22,41	3,68	0,88	45,70	0,00	0,78	0,10	76,03
49	8,04	0,09	3,72	57,95	2,83	0,72	0,71	0,00	1,43	0,67	76,17

Anhang 5.2

Spurenelemente (Gesamtchemische Zusammensetzung aller Proben)

Proben-Nr.	ppm											
	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Ba	S	Cl	Cr
	<i>Verhüttungsschlacke</i>											
02	n.n.	n.n.	215	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	401	709	732	n.n.
04a	n.n.	n.n.	32300	161	n.n.	674	n.n.	105	39400	16300	135	n.n.
04b	n.n.	n.n.	8220	142	n.n.	89	n.n.	75	6960	7620	148	n.n.
09a	n.n.	n.n.	3540	n.n.	n.n.	642	n.n.	126	32400	4930	129	n.n.
09b	n.n.	n.n.	6230	112	n.n.	1360	n.n.	176	51000	5020	97	n.n.
12	n.n.	n.n.	7990	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	507	11800	119	n.n.
13	n.n.	n.n.	23200	n.n.	n.n.	3380	n.n.	n.n.	110000	10300	184	n.n.
16d	n.n.	n.n.	5360	n.n.	102	380	n.n.	103	8580	2100	113	n.n.
16e	n.n.	n.n.	64600	154	n.n.	230	n.n.	n.n.	16900	7950	240	n.n.
18b	n.n.	n.n.	14600	n.n.	n.n.	207	n.n.	67	15200	9740	142	n.n.
37	n.n.	n.n.	26500	135	n.n.	258	n.n.	69	14400	5770	159	n.n.
38a	n.n.	n.n.	8720	91	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	3670	6670	143	n.n.
40	n.n.	n.n.	8900	122	n.n.	257	n.n.	68	16000	5490	108	n.n.
43b	n.n.	n.n.	5570	149	n.n.	104	n.n.	79	9870	8160	165	n.n.
44	n.n.	n.n.	16500	139	n.n.	169	n.n.	n.n.	14900	5660	114	n.n.
51	n.n.	n.n.	20100	192	n.n.	714	n.n.	93	29800	5190	111	n.n.
53	n.n.	n.n.	7030	143	n.n.	714	n.n.	124	21400	2600	159	n.n.
55	n.n.	n.n.	22400	153	n.n.	182	n.n.	93	8710	12900	193	n.n.
59c	n.n.	n.n.	7340	n.n.	n.n.	1180	n.n.	149	41800	5120	133	n.n.
60a	n.n.	n.n.	18200	200	n.n.	76	n.n.	67	4550	18400	145	n.n.
61a	n.n.	n.n.	12500	217	n.n.	82	n.n.	n.n.	5940	13600	216	n.n.
10c	n.n.	n.n.	7110	126	n.n.	250	n.n.	115	7840	4240	173	n.n.
	<i>Verhüttungsschlacke + Ofenwandung</i>											
06a	n.n.	n.n.	136000	114	n.n.	146	n.n.	149	3790	13700	264	n.n.
24d	n.n.	n.n.	24400	143	n.n.	202	n.n.	104	11100	9130	177	n.n.
	<i>Ofenwandung</i>											
08b	n.n.	n.n.	7300	n.n.	138	172	n.n.	152	2510	1040	107	n.n.
09c	n.n.	n.n.	35300	101	165	177	n.n.	184	5110	1740	117	n.n.
22	n.n.	n.n.	10800	n.n.	141	150	n.n.	164	2460	1010	96	n.n.
24a	n.n.	n.n.	10200	108	147	362	n.n.	226	8610	2060	122	n.n.
28	n.n.	n.n.	1380	73	171	98	n.n.	416	681	118	102	115
30g	89	n.n.	47300	87	190	107	n.n.	332	686	106	78	n.n.
32	n.n.	n.n.	114000	98	103	n.n.	n.n.	196	1230	34700	170	n.n.
39	n.n.	n.n.	8630	69	132	101	n.n.	228	1440	749	121	n.n.
48	n.n.	n.n.	7860	n.n.	165	295	n.n.	200	7900	355	160	n.n.
	<i>Sedimentgestein</i>											
29b	n.n.	n.n.	114	n.n.	169	77	n.n.	146	590	113	138	n.n.
36c	n.n.	n.n.	49500	149	117	100	n.n.	121	2780	11500	111	n.n.
	<i>Zuschlagstoffe</i>											
47	n.n.	n.n.	292	103	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	2800	201	n.n.	n.n.
49	n.n.	270	257	527	n.n.	n.n.	90	87	730	232	73	n.n.

Anhang 5.3**Glühverlust**

Berechnung des Glühverlustes:

$$G = m_A - m_G$$

$$G\% = G / m_A * 100$$

G Glühverlust [mg]

G% Glühverlust [%]

m_A Ausgangsgewicht [mg]m_G Gewicht nach dem Glühen [mg]

Proben-Nr.	Gewicht vor Glühverlust [mg]	Gewicht nach Glühverlust [mg]	Glühverlust [mg]	Glühverlust [%]
2	1817,3	1840,3	-23,0	-1,27
4a	7823,0	7929,7	-106,7	-1,36
4b	6047,5	6342,6	-295,1	-4,88
6a	5022,1	4997,0	25,1	0,50
8b	4474,4	4382,4	92,0	2,06
9a	5186,5	5292,1	-105,6	-2,04
9b	3756,5	3897,7	-141,2	-3,76
9c	3392,9	3332,2	60,7	1,79
10c	5202,0	5349,5	-147,5	-2,84
12	5600,5	5810,2	-209,7	-3,74
13	5698,3	5800,8	-102,5	-1,80
16d	4854,1	4930,1	-76,0	-1,57
16e	6935,3	7175,8	-240,5	-3,47
18b	6347,6	6667,1	-319,5	-5,03
22	2286,2	2288,9	-2,7	-0,12
24a	3920,0	3934,3	-14,3	-0,36
24d	6332,4	6594,9	-262,5	-4,15
28	1896,3	1859,7	36,6	1,93
29b	2861,2	2842,7	18,5	0,65

Fortsetzung Anhang 5.3

Proben-Nr.	Gewicht vor Glü hverlust [mg]	Gewicht nach Glü hverlust [mg]	Glü hverlust [mg]	Glü hverlust [%]
30g	4681,3	4664,3	17,0	0,36
32	3247,4	3051,9	195,5	6,02
36c	4151,0	4112,4	38,6	0,93
37	5980,4	6225,8	-245,4	-4,10
38a	6622,3	6884,3	-262,0	-3,96
39	3790,7	3786,8	3,9	0,10
40	5954,3	6153,2	-198,9	-3,34
43b	8218,7	8497,7	-279,0	-3,39
44	4636,8	4842,7	-205,9	-4,44
47	7565,7	6082,9	1482,8	19,60
48	5042,7	5033,7	9,0	0,18
49	4655,7	3917,3	738,4	15,86
51	12541,4	12741,3	-199,9	-1,59
53	4000,0	4004,6	-4,6	-0,12
55	5973,2	6156,2	-183,0	-3,06
59c	9020,6	8940,4	80,2	0,89
60a	5746,1	5679,5	66,6	1,16
61a	5311,3	5431,4	-120,1	-2,26

Anhang 5.4**Relative Standardabweichung und Reproduzierbarkeit der Proben**

60a - Verhüttungsschlacke und

29b - Sedimentgestein

Berechnung des arithmetischen Mittelwertes \bar{x} (SCHROLL 1975):

$$(1) \quad \bar{x} = \sum x_i / n$$

 x_i Messwerte n Anzahl der MessungenBerechnung der Standardabweichung s (SCHROLL 1975):

$$(2) \quad s = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

 x_i Messwerte \bar{x} arithmetischer Mittelwert aus allen Messwerten n Anzahl der MessungenBerechnung der Relativen Standardabweichung C (SCHROLL 1975):

$$(3) \quad C = s / \bar{x} * 100$$

 s Standardabweichung \bar{x} arithmetischer Mittelwert aus allen Messwerten

Relative Standardabweichung und Reproduzierbarkeit; Probe 60a (Verhüttungsschlacke).

	60a	60a_1	60a_2	60a_3	60a_4	60a_5	Mittelwert (\bar{x})	Standard- abweichung (s)	Relative Standard- abweichung (C) in %
MgO (Gew.-%)	0,50	0,47	0,44	0,50	0,47	0,44	0,47	± 0,02	5,20
Al ₂ O ₃ (Gew.-%)	4,90	4,96	4,89	4,86	4,95	4,88	4,91	± 0,04	0,81
SiO ₂ (Gew.-%)	20,40	20,70	20,80	20,80	20,60	20,70	20,67	± 0,15	0,73
P ₂ O ₅ (Gew.-%)	0,55	0,54	0,55	0,54	0,54	0,53	0,54	± 0,01	1,66
K ₂ O (Gew.-%)	1,31	1,32	1,31	1,31	1,30	1,31	1,31	± 0,01	0,48
CaO (Gew.-%)	1,26	1,28	1,26	1,28	1,27	1,27	1,27	± 0,01	0,70
TiO ₂ (Gew.-%)	0,13	0,13	0,14	0,13	0,13	0,13	0,13	± 0,004	2,79
MnO (Gew.-%)	0,36	0,36	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	± 0,005	1,27
Fe ₂ O ₃ (Gew.-%)	62,40	62,50	62,50	62,20	62,60	62,20	62,40	± 0,17	0,27
FeO (Gew.-%)	56,15	56,24	56,24	55,97	56,33	55,97	56,15	± 0,15	0,27
Cu (Gew.-%)	1,24	1,25	1,24	1,24	1,26	1,23	1,24	± 0,01	0,83
Zn (ppm)	245	271	252	232	221	219	240	± 20	8,32
Sr (ppm)	84	73	80	73	76	81	78	± 5	5,83
Zr (ppm)	54	72	52	62	65	70	63	± 8	13,11
Ba (ppm)	5890	5820	5900	5900	5790	5940	5873	± 56	0,96
S (Gew.-%)	1,35	1,36	1,37	1,35	1,35	1,37	1,36	± 0,01	0,72
Cl (ppm)	217	202	223	200	221	216	213	± 10	4,59

Relative Standardabweichung und Reproduzierbarkeit; Probe 29b (Sedimentgestein).

	29b	29b_1	29b_2	29b_3	29b_4	Mittelwert (\bar{x})	Standard- abweichung (s)	Relative Standard- abweichung (C) in %
Na ₂ O (Gew.-%)	0,237	0,239	0,28	0,269	0,271	0,26	± 0,02	7,64
MgO (Gew.-%)	1,4	1,36	1,42	1,42	1,4	1,40	± 0,02	1,75
Al ₂ O ₃ (Gew.-%)	11	11,1	11	11	11	11,02	± 0,04	0,41
SiO ₂ (Gew.-%)	77,7	77,6	77,6	77,6	77,6	77,62	± 0,04	0,06
P ₂ O ₅ (Gew.-%)	0,228	0,231	0,232	0,237	0,223	0,23	± 0,01	2,24
K ₂ O (Gew.-%)	5,4	5,39	5,4	5,4	5,41	5,40	± 0,01	0,13
CaO (Gew.-%)	0,388	0,405	0,394	0,401	0,397	0,40	± 0,01	1,64
TiO ₂ (Gew.-%)	0,191	0,194	0,197	0,191	0,191	0,19	± 0,003	1,39
MnO (Gew.-%)	0,0378	0,0352	0,0373	0,0369	0,0379	0,04	± 0,001	2,96
Fe ₂ O ₃ (Gew.-%)	1,53	1,55	1,53	1,52	1,52	1,53	± 0,01	0,80
FeO (Gew.-%)	1,38	1,39	1,38	1,37	1,37	1,38	± 0,01	0,80
Co (ppm)	74	67	71	76	67	71	± 4	5,72
Cu (ppm)	114	119	119	121	127	120	± 5	3,91
Zn (ppm)	33	0	30	32	30	25	± 14	56,14
Rb (ppm)	169	172	171	165	168	169	± 3	1,62
Sr (ppm)	77	80	70	77	78	76	± 4	4,95
Y (ppm)	24	20	22	23	22	22	± 1	6,68
Zr (ppm)	146	146	154	148	149	149	± 3	2,21
Ba (ppm)	589	578	583	592	570	582	± 9	1,51
S (ppm)	113	151	160	151	197	154	± 30	19,38
Cl (ppm)	138	103	110	119	109	116	± 14	11,80