



DIPLOMARBEIT

Vom Kupfererz zum Metall - Archäometallurgische Untersuchungen

Ausgeführt am
Institut für chemische Technologien und Analytik - TU Wien
Getreidemarkt 9/164-CT
1060 Wien

unter Anleitung von Ao. Prof. DI Dr. Roland Haubner

durch
Florian Ertl
0827192

Wien, am _____

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen jenen bedanken, die mich während meines Studiums und vor allem bei der Durchführung dieser Diplom- bzw. Masterarbeit unterstützt haben.

Besonderer Dank gilt dabei Ao. Prof. Roland Haubner für die Bereitstellung dieses interessanten Themas und dafür, dass er mir bei der Durchführung der Arbeit viel Freiraum ließ und mir dennoch bei Fragen und Problemstellungen mit Rat und Tat Unterstützung bot.

Herzlich bedanken möchte ich mich auch bei Dr. Susanne Strobl die mit mir viel Zeit in die Probenpräparation investierte und mir viele nützliche Vorgehensweisen in der Metallographie näherbrachte.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Dipl.-Ing.(FH) Seyed Ahmad Hashemi Gerdehi, der etliche Stunden mit mir am Rasterelektronenmikroskop verbrachte, sowie bei Ass.Prof. Dr. Erich Halwax und den Mitarbeitern des Röntgenzentrums für die durchgeführten Beugungsanalysen.

Dank gilt Dr. Peter Trebsche für die Erlaubnis auf den Aushubhalden der Grabung in Gasteil Erzstücke einzusammeln. Dr. Susanne Klemm für die Bereitstellung von Musterproben vom Schmelzplatz S1, sowie Herrn Wolfgang Scheiblechner für die Bereitstellung des Gusskuchens.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken die mich nicht nur während des Studiums finanziell und moralisch unterstützt haben, sondern mir auch beibrachten, dass mit etwas Fleiß und einer guten Portion Beharrlichkeit alles erreichbar ist was man sich in den Kopf setzt.

Kurzfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden archäometallurgische Untersuchungen an kupferhaltigen Erzen aus Gasteil bei Prigglitz, an Schlacken aus dem Kupferschmelzplatz S1 in der Eisenerzer Ramsau und an einem Kupfer-Gusskuchen unbekanntes Alter und Herkunft durchgeführt.

Die Erze wurden mittels Digitalmikroskop-Aufnahmen ausführlich dokumentiert. Weiters erfolgte eine Betrachtung im REM, sowie die Aufklärung der elementaren Zusammensetzung mittels EDX-Analysen. Primäre sowie sekundäre Kupferminerale wurden auf beinahe allen untersuchten Proben gefunden und XRD-Analysen bestätigten Chalkopyrit, Malachit und Cuprit. Chalkopyrit liegt in kleineren Aggregaten vor, Malachit überwiegend als krustenartiger Überzug. Zusätzlich sind nadelige, radialstrahlige und büschelartige Malachit-Formationen vorhanden. Eisenhaltige Verwitterungsprodukte wurden in Form von Pseudomorphosen von Goethit nach Pyrit identifiziert. Eine Probe mit schlackenartigem Überzug konnte als Ofenausmauerung identifiziert werden. Der Überzug wurde als tonhaltige Feldspatschicht charakterisiert.

Die Schlackenproben wurden mit Lichtmikroskop und REM-EDX-Analyse untersucht. Es wurde darauf geachtet, dass eine Zuordnung zwischen den Gefügebildern und den EDX-Analysen möglich ist. Bei allen untersuchten Proben wurden Olivine, Wüstit und eine glasartige, teilweise kristallisierte Matrix identifiziert. Olivin liegt dabei in isometrischen und nadelartig bis dendritischen Strukturen vor. Wüstit bildet kleinere Körner und ist überwiegend fein im Gefüge bzw. der Matrix verteilt. Vereinzelt werden jedoch auch größere Aggregate ausgebildet. Sulfidische Einschlüsse mit variierenden Gehalten an Kupfer und Eisen wurden identifiziert, wobei die analysierten Proben vermutlich aus einem frühen Schmelzprozess der Kupfergewinnung stammen.

Der Kupfer-Gusskuchen wurde vorab mittels RFA untersucht, wobei ca. 4 wt% Arsen auf eine Arsenbronze hindeuten. Der Gusskuchen zeigt ein Mischkristallgefüge mit starken Seigerungeffekten. Intermetallische Cu-As-Phasen sind vor allem an den Korngrenzen vorhanden, bilden zum Teil aber auch größere Aggregate. Es wurde gefolgert, dass der Gusskuchen direkt aus dem Erz entstanden ist und Raffinationsschritte noch nicht durchgeführt wurden. Fehlerze dienten vermutlich als primäre Erzgrundlage.

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung	1
1.1.	Vom Erz zum Kupfer	1
1.2.	Zielsetzung der Arbeit.....	2
2.	Theoretischer Hintergrund	3
2.1.	Geschichte des Kupfers	3
2.1.1.	Kupferzeit	3
2.1.2.	Bronzezeit	3
2.1.3.	Kupfererzabbau und Verhüttung in der Bronzezeit (Fokus auf Ostalpenraum)	5
2.1.4.	Chemische Reaktionen während der Verhüttung aus sulfidischen Erzen	7
2.1.5.	Kupfergewinnung aus oxidischen Erzen	8
2.2.	Mineralogie und Lagerstättenkunde	9
2.2.1.	Arten von Kupfererzlagerstätten	11
2.3.	Untersuchungsmethoden	15
2.3.1.	Lichtmikroskopie	15
2.3.2.	Röntgenfluoreszenzanalyse - RFA	19
2.3.3.	Rasterelektronenmikroskopie - REM	20
2.3.4.	Röntgenstrukturanalyse - XRD	24
2.4.	Metallographie	27
2.4.1.	Probenahme und Einbettung	27
2.4.2.	Schleifen und Polieren	28
2.4.3.	Chemisches Ätzen	31
2.5.	Phasendiagramme	33
3.	Versuchsdurchführungen	39
3.1.	Probenbeschreibung und -präparation	39
3.1.1.	Erzproben	39
3.1.2.	Schlackenproben	40
3.1.3.	Kupfer-Gusskuchen	40
3.2.	Analytik	43
3.2.1.	Lichtmikroskopie	43
3.2.2.	Digitalmikroskopie	43
3.2.3.	Rasterelektronenmikroskopie und EDX-Analyse	43
3.2.4.	Röntgenfluoreszenzanalyse	44
3.2.5.	Röntgenbeugungsanalyse	44

3.3. Berechnungen	45
3.3.1. Schlackenproben	45
3.3.2. Erzproben	45
4. Resultate.....	46
4.1. Erzproben.....	46
4.1.1. Erze - Digitalmikroskopie	46
4.1.2. Erze - REM	51
4.1.3. Erze - XRD	57
4.2. Schlackenproben.....	66
4.2.1. Schlacken - Lichtmikroskopie	66
4.2.2. Schlacken - REM - EDX-Analysen von Bereichen einheitlicher Gefügestruktur	70
4.2.3. Schlacken - REM - Punkt- und Flächenanalysen	80
4.2.4. Schlacken - REM - Elementverteilungsanalyse	85
4.3. Kupfer-Gusskuchen	87
4.3.1. Gusskuchen - Röntgenfluoreszenzanalyse	87
4.3.2. Gusskuchen - Lichtmikroskopie	89
4.3.3. Gusskuchen - REM	93
5. Diskussion	98
5.1. Erzproben aus Gasteil bei Prigglitz	98
5.1.1. Aufbau von Malachit	98
5.1.2. Verwitterung des sulfidischen Primärerzkörpers	101
5.1.4. Schlackenschicht	103
5.2. Schlackenproben vom Eisenerzer Schmelzplatz S1	106
5.2.1. Erstarrungsvorgänge im Schlackengefüge	107
5.2.2. Vergleich der durchgeführten Flächenanalysen	109
5.2.3. Mapping - Probe S1-03	110
5.3. Kupfer-Gusskuchen	111
5.3.1. Röntgenfluoreszenzanalyse	114
5.3.2. Struktur der intermetallischen Ausscheidungen	114
5.3.3. Struktur der Randbereiche	115
6. Zusammenfassung und Ausblick.....	118
6.1. Erze aus Gasteil, Prigglitz.....	118
6.2. Schlackenproben der bronzezeitlichen Kupferverhüttung	119
6.3. Gusskuchen einer Arsen-Kupferbronze.....	120
7. Literaturverzeichnis.....	122

1. EINLEITUNG

1.1. Vom Erz zum Kupfer

Kupfer fand bereits im Neolithikum vor ca. 10.000 Jahren Verwendung und ist somit eines der ältesten, der Menschheit bekannten Metalle. Das natürlich vorkommende, gediegene und relativ weiche Metall wurde zu Beginn überwiegend zu Ziergegenständen verarbeitet. Später, in der Bronzezeit, ist die Experimentierfreudigkeit bei der Metallherstellung und -verarbeitung deutlich gestiegen und kupferhaltige Erze wurden durch dauerhaften Bergwerkbetrieb abgebaut und verhüttet. [1, 2]

Vom Erzabbau bis zum Gießen war nicht nur ein großes Maß an Wissen erforderlich, sondern auch eine geeignete geographische Lage für die Produktion selbst. Entlang der Grauwackenzone wurde diese Bedingung erfüllt und es gab bereits in der Bronzezeit viele Abbau- und Verhüttungsplätze. Der Abbau der überwiegend sulfidischen Erze erfolgte durch bergmännische Methoden. Am Verhüttungsplatz wurde das aufbereitete Erz pyrometallurgisch zu metallischem Kupfer weiterverarbeitet. Der Prozess setzte sich aus mehreren Schritten zusammen, wobei neben größeren Mengen an eisenhaltiger Silikatschlacke, welche überwiegend auf Halden entsorgt wurde, metallisches Kupfer in Form von Gusskuchen entstand. [3, 4]

Das Kupfer wurde unter anderem zu Legierungen mit Arsen, Antimon und Zinn weiterverarbeitet. Dadurch konnte die Härte und Strapazierfähigkeit des Metalls gesteigert werden. Dies führte schließlich dazu, dass diese Bronzen auch für Gebrauchsgegenstände und Waffen Verwendung fanden. Kupfer bzw. Bronze wurde aus diesem Grund eine immer wichtiger werdende Handelsware und es entwickelte sich ein ganzes Gewerbe rund um die Metallherstellung. [2, 5, 6]

Durch die interdisziplinäre Forschungsdisziplin der Archäometallurgie wird ein Einblick in die frühzeitlichen Abläufe bei der Kupfer- bzw. Bronzeherstellung möglich. Sie liefert dabei nicht nur wichtige Erkenntnisse über die Verhüttungsprozesse selbst, sondern auch Informationen über kulturelle Entwicklungen und die Bedeutung von Metallen in dieser Zeit. [7]

Mineralogische Untersuchungen von Erzen liefern Aufschluss über den Mineralienbestand der bronzezeitlichen Bergbauhalden. Zusätzlich können Informationen über geologische Vorgänge wie Verwitterung und Sekundärerzbildung gewonnen werden.

Untersuchungen von Schlacken verschaffen einen Einblick in die Struktur, das Gefüge sowie die chemische Zusammensetzung, woraus Rückschlüsse über die Bedingungen in den Schmelzöfen gezogen werden können.

Durch die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung sowie durch metallographische Untersuchungen von Gusskuchen können Aussagen über die Herstellung des Rohmetalls getroffen werden. Zusätzlich können dadurch bedingt Informationen über das Alter der Funde gewonnen werden.

1.2. Zielsetzung der Arbeit

Als generelles Ziel dieser Arbeit kann die Charakterisierung von Kupfererzen und bronzezeitlichen Kupferschlacken, sowie die Analyse eines Kupfer-Gusskuchens mit unbekanntem Alter und Herkunft angesehen werden.

Im Vordergrund steht dabei die Auswahl geeigneter Analyseverfahren und Methoden zur Probenpräparation mit dem Ziel Informationen über die Struktur und die Zusammensetzung der Proben zu erlangen. Weiters kann anhand der erarbeiteten Ergebnisse eine Interpretation in Bezug auf frühzeitlichem Berg- und Hüttenwesen erfolgen.

2. THEORETISCHER HINTERGRUND

2.1. Geschichte des Kupfers

2.1.1. Kupferzeit

Kupfer ist eines der ältesten, der Menschheit bekannten Metalle. Es wurde bereits im Neolithikum vor ca. 10.000 Jahren eingesetzt. Der Zeitraum in dem Kupfer genutzt und bearbeitet wurde wird auch als Kupferzeit bezeichnet. Im Laufe dieser Epoche wurden Techniken entwickelt um Kupfer als natürlich vorkommendes Metall zu bearbeiten, zu schmelzen und sogar kupferhaltige Erze zu verhütten. Jedoch war der Zugang zum Rohmaterial vom örtlichen Vorkommen abhängig. Genauere Zeitangaben für die Nutzung von Kupfer sind demnach geographisch bedingt und somit schwer festlegbar. [1]

Zu Beginn wurde Kupfer meist zu Ziergegenständen verarbeitet. Die Techniken Stein- und Keramikwerkzeuge bzw. -waffen herzustellen und zu bearbeiten war in der Übergangszeit zwischen Neolithikum und Kupferzeit bereits sehr fortgeschritten. Kupfer ist relativ weich und wurde deshalb eher selten für Gebrauchsgegenstände verwendet. Jedoch hatte Ötzi, die berühmte Mumie die in den Öztaler Alpen gefunden wurde, bereits ein Kupferbeil bei sich. Die Klinge dieses Beils ist aus einem ca. 9.5 cm langem, trapezförmigen Stück Kupfer gearbeitet und zeigt, dass ca. 3100 v.Chr. Kupfer im Alpenraum gegossen und bearbeitet wurde. [1]

2.1.2. Bronzezeit

Zu Beginn der Bronzezeit ist die Verhüttung von Kupfer bereits gut etabliert und kupferhaltige Erze werden vermehrt und teils durch dauerhaften Bergwerksbetrieb abgebaut. Legierungen mit Arsen und Antimon sind bereits verbreitet. Diese Legierungen sind jedoch vermutlich aufgrund der Zusammensetzung der verhütteten Erze (komplexe sulfidische Mineralien - Fahlerze) entstanden und nicht durch absichtliche Beimengung von Arsen oder Antimon. Dennoch legen sie den Grundstein für die Zinnbronze. Man stellte fest, dass gewisse "Verunreinigungen" die Eigenschaften von Kupfer positiv beeinflussen. Es liegt nahe, dass aufgrund dieser Tatsache die Experimentierfreudigkeit gestiegen ist. Das Wissen, dass Zinn als Legierungselement den Schmelzpunkt senkt aber die Härte erhöht hat sich aber vermutlich nur langsam verbreitet. Eines der größten Probleme dabei könnte das Zinn selbst sein.

Zinnhaltige Erze sind kaum in Verbindung mit Kupfer zu finden und im Vergleich zu Kupferlagerstätten sind Zinnlagerstätten selten. Zinn bzw. Kassiterit (SnO_2) musste also absichtlich, separat abgebaut und aufbereitet werden. Die Verbreitung folgte anschließend durch Handel. [2, 6]

Ein möglicher Ausgangspunkt für die Verbreitung der Bronzezeit ist Vorderasien. Von dort aus gelangte das neue Material und auch das Wissen Richtung Nord-Westen. So kann beispielsweise die Bronzeherstellung in Palästina bereits um 3300 v. Chr. nachgewiesen werden, in Ägypten um 2700 v. Chr., in Mittel- bzw. Nordeuropa erst um 2200 v. Chr. bis 1800 v. Chr. Der Beginn der Bronzezeit ist demnach ebenso schwer festzulegen wie jener der Kupferzeit und ist ebenfalls geographisch bedingt. Im Allgemeinen lässt sich die Epoche in eine frühe, mittlere und späte Bronzezeit unterteilen, die aber wieder regional stark in ihrem Zeitraum schwanken. [8]

Da der Handel immer wichtiger wurde, nahm auch die Anhäufung von Wertgegenständen mehr an Bedeutung zu. Bronze, Zinn und Kupfer, ob unbearbeitet oder als fertige Produkte, waren wichtige Handelswaren. Ebenso beispielsweise Salz oder Bernstein. Dadurch gelangten die Metalle bzw. Bronze auch in Gebiete in denen keine Erzlagerstätten vorhanden waren. Im Laufe der Zeit entwickelte sich so um die Bronze ein ganzes Gewerbe. Ein hohes Maß an Wissen sowie technischem Verständnis war erforderlich um aus den Rohmaterialien fertige Produkte herzustellen. Mehrere Berufsfelder wie Erzsucher, Berg- und Hüttenfachleute sowie Schmiede wurden notwendig. Dadurch musste auch die landwirtschaftliche Produktivität gesteigert werden, denn auch diese Berufsgruppen mussten mit Nahrung versorgt werden. Dies wurde vor allem durch die Entwicklung von neuen Werkzeugen wie z.B. die Bronzesichel gewährleistet. Zusätzlich kommt die Domestizierung des Pferdes hinzu, welches als Last- und Arbeitstier, aber auch als Reittier eingesetzt wurde. Die Art des Zusammenlebens änderte sich im Laufe der Bronzezeit ebenfalls. Siedlungen sowie Siedlungsverbände wurden immer häufiger gegründet. Einerseits um sich besser gegenseitig schützen zu können (durch den steigenden Wert der Handelswaren und der gefertigten Gegenstände wurden gewaltsame Übergriffe immer häufiger) und andererseits um eine gewisse Nahversorgung sicherzustellen. Es entwickelte sich eine hierarchische Gesellschaft und der Übergang in die Eisenzeit folgte erneut schleichend. Im Bereich von Schmuck bzw. modischen Gebrauchsgegenständen blieben Bronze und Kupfer auch in der Eisenzeit und darüber hinaus weiterhin gefragte Materialien. Hinsichtlich Waffen und Werkzeugen stellte sich jedoch das Eisen letztendlich als praktikabler heraus. [2, 5, 9]

2.1.3. Kupfererzabbau und Verhüttung in der Bronzezeit (Fokus auf Ostalpenraum)

Für die Erzeugung eines Metallproduktes aus Kupfererzen waren in der Bronzezeit viele Prozessschritte notwendig. Vom Abbau der Erze bis zur Formgebung durch Gießen oder Schmieden waren nicht nur Wissen in den einzelnen Fachgebieten notwendig, sondern auch eine geeignete geographische Lage. Neben den essentiellen Erzquellen selbst, musste dabei auch die Versorgung mit anderen Rohstoffen und Nahrung berücksichtigt werden.

Verteilt im gesamten Ostalpenraum, vor allem entlang der Grauwackenzone, wurden diese Bedingungen erfüllt und es gab bereits in der Bronzezeit viele Abbau- und Verhüttungsplätze. Die Gewinnung der Erze erfolgte mittels bergmännischen Mitteln. Eine der ältesten Methoden das Gestein abzubauen ist das sogenannte Feuersetzen. Dabei wurde Holz in die schräg nach unten verlaufenden Schächte gebracht und dort abgebrannt. Durch gezieltes Aufschichten der Holzstapel konnte das Feuer optimal auf das Gestein gelenkt werden bzw. auch von gewissen Stellen ferngehalten werden. Durch die Hitze bildeten sich im Gestein Spannungsrisse welche gegebenenfalls mit kaltem Wasser verstärkt werden konnten. Anschließend wurden die Schächte ausgezimmert und die bereits brüchigen Gesteinsbereiche mit Schlägel aus Bronze oder Stein abgebaut und zu Tage gefördert. [3, 10, 11]

Durch das Einsetzen dieser Technik wurden beträchtliche Mengen an Holz verbraucht. Nicht nur für die Verfeuerung sondern auch als Grubenholz für die Verzimmerung und für Arbeitsbühnen. Eine effektive Holzwirtschaft in der Umgebung der Abbaustätte war also unumgänglich. Da Erz oft fein verteilt vorliegt, war bevor es zu den Verhüttungsplätzen transportiert wurde meist eine Aufbereitung notwendig. Zuerst erfolgte eine Handscheidung von verhüttungsfähigem Erz (Derberz) und taubem Gestein. Anschließend eine grob- und feinmechanische Zerkleinerung des Derberzes auf eine Korngröße kleiner ein Millimeter. Letztendlich erfolgte eine nassmechanische Anreicherung ähnlich der Goldwäscherei durch Schwerentrennung. Oft wurde das so angereicherte Erzmehl mit Kuhmist vermengt und zu kleinen Kugeln geformt. In dieser Form konnte es gut transportiert werden und es war in den Verhüttungsanlagen direkt einsetzbar. [3, 12]

Die Verhüttungsanlagen selbst wiesen in den Ostalpen grundsätzlich die selbe Bauweise auf. Wie in Abb. 1 ersichtlich wurden Terrassen am Berghang angelegt und dadurch Arbeitspodien geschaffen. Diese wurden mit gestampftem Lehm planiert. Auf dem oberen Podium wurde das Röstbett angelegt und mit Gesteinsblöcken eingefasst.

Neben dem Rösten der Erze erfolgte auf diesem Podium auch die Beschickung der Schachtöfen mit dem bereits geröstetem Erz sowie Holzkohle und Zuschlägen wie Quarz und Schlacke. Die Schachtöfen selbst wurden auf der tiefer gelegenen Terrasse errichtet. Die benötigten Materialien für den Bau wurden wissentlich nach Kriterien der Feuerfestigkeit ausgewählt. Vor Allem wurden dabei Gesteinsblöcke aus Grünschiefer verwendet welche mit tongebundenem Mörtel fixiert und abgedichtet wurden. Auf diesem unteren Arbeitspodium erfolgte auch das Einbringen von Luft in den Ofenraum. Die verwendeten Winddüsen wurden aus Lehm und verschiedenen Magerungsmitteln hergestellt und in die Ofenwand integriert. Die Luft wurde dabei mittels Blasebälgen eingeblasen. Das Abstechen der Schlacke sowie das Ziehen des Gusskuchens erfolgte ebenfalls auf dieser Terrasse, wobei die Schlacke nach dem Erstarren gebrochen wurde und entweder auf einer Halde entsorgt oder als Sekundärrohstoff wiederverwendet wurde. [12–15]

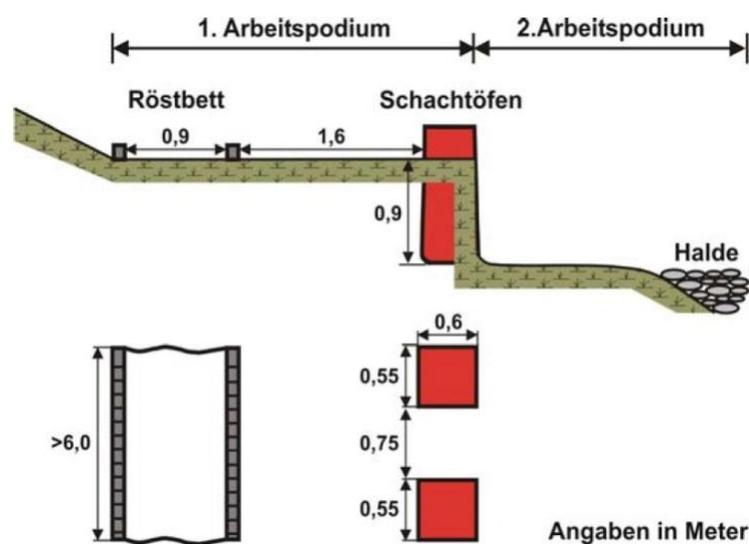
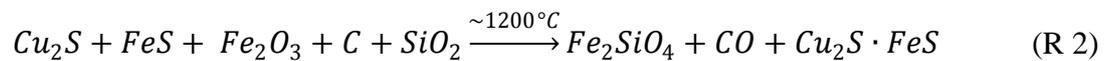


Abb. 1: Schematische Anordnung von Röstbetten und Schachtöfen an einem Verhüttungsplatz [12]

Durch den Aufbau der Verhüttungsanlage ist anzunehmen, dass im Ostalpenraum Großteils sulfidische Erze (Kupferkies, Fahlerze,...) abgebaut und verhüttet wurden. Neben Kupfer und anderen Elementen (z.B. Eisen, Arsen, Antimon, Silber,...) enthalten diese Erze Schwefel als Hauptbestandteil. Vor allem dieser muss abgetrennt werden um metallisches Kupfer herzustellen zu können. Dazu ist prinzipiell ein mehrstufiger Prozess notwendig, der sich aus dem Rösten des Erzes und der anschließenden Reduktion zum Metall zusammensetzt. [16]

2.1.4. Chemische Reaktionen während der Verhüttung aus sulfidischen Erzen

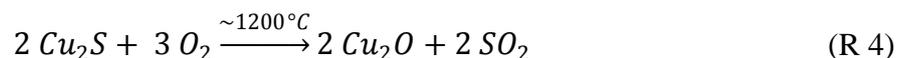
Im Röstbett wurde das von der Abbaustätte angelieferte Erz mit Holz bzw. Holzkohle geröstet. Bei diesem Vorgang wird wie in Reaktion (R 1) ersichtlich dem Erz Schwefel entzogen und als Schwefeldioxid (SO_2) freigesetzt. Als Zwischenprodukte entstehen dabei Kupfer- und Eisensulfid sowie Eisen(III)oxid. Diese wurden anschließend zusammen mit Holzkohle und Schlackenbildnern (Quarzsand, zerkleinerte Schlacke) in den vorgewärmten Schachtofen chargiert. Ab einer Temperatur von 1200°C bildet sich, wie in Reaktion (R 2) zu sehen ist, eine Eisensilikatschlacke (Fe_2SiO_4) und Kupferstein (Cu_2S mit variablen Gehalten an FeS).



Beide Produkte sind bei dieser Temperatur schmelzflüssig. Sie sind jedoch nicht miteinander mischbar und bilden so zwei Phasen. Da die Schlacke eine geringere Dichte aufweist schwimmt sie auf dem Kupferstein auf und kann abgezogen werden. Zurück bleibt der flüssige Kupferstein.

Mit Luft reagiert das im Stein enthaltene Eisensulfid mit dem vorhandenen Quarz erneut zu Silikatschlacke (Siehe Reaktion (R 3)). Diese Reaktion könnte in einem zweiten Röstprozess stattgefunden haben.

Das verbleibende Kupfersulfid (auch als Spurstein bezeichnet) reagiert, vermutlich in einem zweiten Ofenprozess, teilweise mit Sauerstoff zu Kupferoxid. Dieses Oxid setzt sich anschließend mit dem verbleibenden Sulfid zu metallischem Kupfer (auch als Schwarzkupfer bezeichnet) und Schwefeldioxid um (Siehe Reaktionen (R 4) und (R 5)). [4, 16]

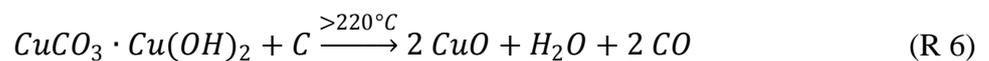


Im Ostalpenraum wurde das Schwarzkupfer vor allem in Form von Ösenring- oder Spangenbarren abgegossen. Es hatte dabei einen Kupfergehalt von 90 % bis zu 96 %, je nach verwendetem Einsatzmaterial und unter Umständen durchgeführten Raffinationsschritten (z.B. wiederholtem Aufschmelzen des Gusskuchens unter stark oxidierenden Bedingungen). Die so hergestellten Kupferbarren konnten nun entweder durch Handel vertrieben oder weiterverarbeitet werden. [3]

2.1.5. Kupfergewinnung aus oxidischen Erzen

Es ist natürlich nicht auszuschließen, dass auch nichtsulfidische Kupfererze (z.B. Malachit) im Ostalpenraum verarbeitet wurden. Der gesamte Prozess für die Gewinnung von metallischem Kupfer hätte sich durch die Verwendung dieser Erze entscheidend vereinfacht. Es ist also durchaus möglich, dass die Verhüttung von oxidischen Erzen jener der sulfidischen Erze vorausgegangen ist. [3]

Wie in den Reaktionen (R 6) und (R 7) dargestellt, reicht bei der Verwendung von Kupferhydroxidcarbonat eine Befeuerung mit Holzkohle aus um Wasser abzuspalten und Kupferoxid zu gewinnen. Durch eine reduzierende Atmosphäre im Ofenraum wäre auch die Reduktion zu metallischem Kupfer möglich gewesen.



2.2. Mineralogie und Lagerstättenkunde

Mineralogie bedeutet wörtlich "Lehre vom Mineral". Mineralien sind natürliche Bestandteile der Erde sowie anderer Himmelskörper und sind überwiegend durch anorganische Vorgänge gebildet worden. Darüber hinaus gibt es einige Ausnahmen bei denen biogene Prozess an der Entstehung beteiligt sind. Beispiele dafür sind unter anderem Calcit oder Apatit. [17]

Mineralien bilden die Gemengteile von Gesteinen und sind chemisch sowie physikalisch homogene Festkörper. Theoretisch lässt sich demnach ein Mineral mechanisch in beliebig viele Teile zerlegen, welche alle die gleichen chemischen und physikalischen Eigenschaften aufweisen. Weiters besteht die chemische Homogenität darin, dass jedes Mineral eine, in bestimmten festgelegten Grenzen variierende stoffliche Zusammensetzung aufweist. [17]

Die Forderung der Homogenität erweist sich bei der Bestimmung von Mineralien als problematisch, da die Entscheidung darüber immer von einer Bezugsskala abhängt. Eine makroskopisch betrachtet homogen Probe kann unter Umständen aus einem Verwachsungsaggregat mit mikroskopisch kleinen Mineralkörner oder Mineralfasern bestehen. Wie bereits erwähnt sind Mineralien, mit Ausnahme von gediegenem Quecksilber, Festkörper. Meist befinden sie sich in kristallisiertem Zustand. Ihre Bausteine (Atome, Ionen oder Moleküle) sind also, ungeachtet von Unregelmäßigkeiten und Baufehlern dreidimensional periodisch geordnet. Nur wenige Mineralien sind in amorphem Zustand und demnach mit geometrisch ungeordnetem Feinbau. Die bekanntesten Vertreter der amorphen Mineralien sind der Opal oder das durch Blitzschlag entstehende Glas Lechatelierit. [17]

Weitere Beispiele sowie eine Einteilung nach Mineralart bzw. Mineralklasse sind in Tabelle 1 zu sehen.

Tabelle 1: Chemische Einteilung von Mineralien [17]

Klasse	Art	Beispiele	Zusammensetzung
Silikate	Inselsilikate	Olivin	$(\text{Mg,Fe,Mn})_2[\text{SiO}_4]$
	Schichtsilikate	Glimmer	-
	Gerüstsilikate	Feldspate	-
	Gruppensilikate	Gehlenit	$\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$
	Ringsilikate	Dioptas	$\text{Cu}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	Kettensilikate	Pyroxene	-
Halogenide		Steinsalz, Fluorit	NaCl , CaF_2
Sulfide		Chalkopyrit, Pyrit	CuFeS_2 , FeS_2
Oxide		Quarz, Hämatit	SiO_2 , Fe_2O_3
Hydroxide		Manganit, Goethit	$\text{MnO}(\text{OH})$, $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$
Karbonate		Malachit	$\text{Cu}_2[(\text{OH})_2\text{CO}_3]$
Nitrate		Nitratin	$\text{Na}[\text{NO}_3]$
Sulfate		Baryt, Gips	$\text{Ba}[\text{SO}_4]$, $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Phosphate		Hydroxylapatit	$\text{Ca}_5[\text{OH}(\text{PO}_4)_3]$
Chromate		Krokoit	$\text{Pb}[\text{CrO}_4]$
Borate		Borax	$\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$
Molybdate		Wulfenit	$\text{Pb}[\text{MoO}_4]$
Wolframate		Wolframit	$(\text{Fe,Mn})[\text{WO}_4]$
Arsenate		Mimetit	$\text{Pb}_5[\text{Cl}](\text{AsO}_4)_3]$
Vanadate		Vanadinit	$\text{Pb}_5[\text{Cl}](\text{VO}_4)_3]$
Selenide		Naumannit	$\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$
Telluride		Hessit	$\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$
Arsenide		Domeykit	Cu_3As
Antimonide		Cuprostibit	Cu_2Sb
Bismutide		Froodit	PbBi_2
Organische Mineralien		Whewellit	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Elemente	Ged. Metalle	Kupfer, Silber, Gold, Platinmetalle, Quecksilber	
	Halbmetalle	Arsen, Antimon, Bismut	
	Nichtmetalle	Graphit, Diamant, Schwefel, Selen, Tellur	

2.2.1. Arten von Kupfererzlagerstätten

Etwa die Hälfte aller geförderten Kupfererze weltweit kommen aus **hydrothermalen Imprägnationslagerstätten**. Diese Art von Lagerstätten entstehen durch die Einwirkung von hydrothermalen Lösungen in prävulkanischem Grundgesteinen. Dabei bilden sich verschiedene Mineralien bevorzugt in gewissen Zonen um den magmatischen Tiefengesteinskörper aus. Das Kupfer konzentriert sich dabei vor allem in den Kalifeldspat-Zonen. Die Erze beinhalten verschiedenste, meist sehr fein verteilte primäre und sekundäre Kupferminerale (Siehe Tabelle 2 bzw. Tabelle 3). Die Kupfergehalte betragen dabei meist nur 0.5 % - 1.5 %. Für die wirtschaftliche Gewinnung ist dies jedoch heutzutage ausreichend. [16, 17]

In leicht reaktionsfähigen Gesteinen wie Kalksteinen oder Dolomiten entstehen **hydrothermale Verdrängungslagerstätten**. Dabei erfolgt ein Stoffaustausch zwischen dem Karbonatgestein und der hydrothermalen Lösung. Calcit oder Dolomit werden entsprechend Reaktion (R 8) durch Erzminerale von Zinn, Kupfer, Blei, Eisen, Silber und etlichen anderen ersetzt. [17]

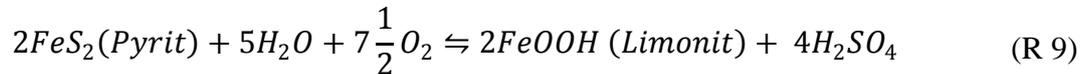


Solche Verdrängungen können große Ausmaße erreichen sind jedoch meist ungleichmäßig verteilt. Dies liegt vor allem daran, dass für die Entstehung von hydrothermalen Erzgängen tektonische Spalten, Verwerfungen oder Spannungsrisse vorhanden sein müssen. Die hydrothermalen Lösungen dringen so in das Gestein ein und es bilden sich meist kompakte Aggregate aus Erzminerale und Gangart. Zu den Gangarten gehören im wesentlichen Calcit, Dolomit und andere Karbonate sowie Quarz, Baryt und Fluorit, wobei letztere auch als Industriemineralien effektiv gewonnen werden. Aus der großen Anzahl an Erzminerale ergeben sich zum Teil auch persistente Mineralparagenesen, welche weltweit vorkommen und immer gleich bleiben. [17]

Imprägnations- oder Verdrängungslagerstätten (insbesondere sulfidische Erzgänge) können generell in drei Tiefenzonen eingeteilt werden:

Die **Oxidationszone** liegt oberhalb des Grundwasserspiegels. Niederschläge können als Sickerwasser eindringen und transportieren so Sauerstoff und Kohlensäure in tiefere Schichten.

Durch den transportierten Sauerstoff können verschiedenste Metallionen niedriger Oxidationsstufe aufoxidiert werden. Besonders Erzminerale mit Fe^{2+} -Ionen werden somit überwiegend in Limonit umgewandelt. Zusätzlich erfolgt die Oxidation von S^{2-} zu SO_4^{2-} . (Siehe Reaktion (R 9)). [17]



Während Pyrit als Oxidationsprodukt lediglich Brauneisenerz (Limonit) liefert, gehen sulfidische Kupfererze wie Chalkopyrit in ein komplexes Verwitterungsgemenge über, welches als Kupferpecherz bezeichnet wird. Es besteht hauptsächlich aus Kupferoxiden wie Cuprit und Tenorit, sowie Limonit und Resten von Chalkopyrit. Kohlensäurehaltige Sickerwässer oder Verwachsungen mit Kalkstein führen schließlich zur Bildung und Anreicherung von Kupferkarbonaten wie Malachit oder Azurit. [17]

Unterhalb der Oxidationszone, im Bereich des Grundwasserspiegels befindet sich die **Zementationszone**. In dieser Tiefenschicht beeinflussen sich die in Lösung gegangenen Metalle gegenseitig entsprechend ihrer Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe. Kupfer scheidet sich demnach bevorzugt als Sulfid ab, während unedlere Metalle als Metallsulfat in Lösung gehen bzw. verbleiben. Mit Pyrit und Chalkopyrit als Primärerze werden dadurch in der Zementationszone vor allem neue Kupferminerale mit höheren Cu-Gehalten gebildet (Siehe Reaktionen (R 10) bis (R 12)). [17]



Auch edlere Metalle werden vor allem in der Zementationszone angereichert. Beispielsweise Silber welches in der Oxidationszone als Sulfat in Lösung gegangen ist, wird unter den vorherrschenden reduzierenden Bedingungen überwiegend als Akanthit (Ag_2S) oder zum Teil als gediegenes Silber ausgefällt. [17]

Unterhalb der Zementationszone befindet sich die **Primärerzzone**. Dort verbleiben die Erze weitgehend unbeeinflusst. Die Zementationszonen schwanken in ihrer Größe sehr stark. Je größer die Schwankung im Grundwasserspiegel, desto mächtiger die Zonen. Bei sehr kleinen Schwankungen sind dadurch auch unausgeprägte Übergänge zwischen der Oxidationszone und den unverwitterten Sulfiden der Primärerzzone möglich. [17]

Tabelle 2: Primäre Kupferminerale [16, 18]

Mineral	Chemische Zusammensetzung	Anmerkung
Chalkopyrit (Kupferkies)	CuFeS_2	Weit verbreitet und bergbaulich wichtigstes Cu-Mineral. Eines der häufigsten Erzminerale überhaupt.
Bornit (Buntkupferkies)	Cu_5FeS_4	Bergbaulich ebenfalls wichtig aber weniger bedeutend als Kupferkies.
Tennantit (Arsenfahlerz)	$(\text{Cu,Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$	Tennantit und Tetraedrit treten oft vergesellschaftet auf (Paragenese). Mischformen sind ebenso möglich wie Substitutionen durch Silber und Zink auf der Kupferposition im Kristallgitter.
Tetraedrit (Antimonfahlerz)	$(\text{Cu,Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	
Enargit	Cu_3AsS_4	Tritt oft in Verwachsungen mit anderen kupferhaltigen Erzen auf. Ist im Allgemeinen jedoch eher selten.
Chalkosin (Kupferglanz)	Cu_2S	Verwittert leicht zu Malachit oder Azurit. Tritt auch als Sekundärmineral auf (Verwitterungsprodukt von Kupfersulfid-haltigen Erzen wie Bornit oder Chalkopyrit)
Covellin (Kupferindig)	CuS	Meist vergesellschaftet mit Chalkosin. Kommt in geringen Mengen auch als Sekundärmineral von kupfersulfidischen Erzen vor.

Tabelle 3: Sekundäre Kupferminerale [16, 18–22]

Mineral	Chemische Zusammensetzung	Anmerkung
Malachit	$\text{Cu}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	Häufigstes oxidisches Kupfererz. Leitmineral in Oxidationszonen von Kupfererzlagern.
Azurit (Kupferblau)	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	Ebenfalls häufiges Vorkommen und dabei meist verwachsen mit Malachit. Wandelt sich unter Wasseraufnahme in Malachit um.
Pseudomalachit	$\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$	Ebenfalls zu finden in Oxidationszonen von Kupfererzlagern. Meist vergesellschaftet mit Malachit oder Cuprit.
Cuprit (Rotkupfererz)	Cu_2O	Oxidationsprodukt von sulfidischen Kupfererzen sowie gediegenem Kupfer.
Tenorit (Kupferschwärze)	CuO	Ebenfalls Oxidationsprodukt von sulfidischem Kupfererz. Vergesellschaftet mit Cuprit, Malachit und weiteren Sekundärmineralien.
Chrysokoll (Kupfergrün)	$(\text{Cu},\text{Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Oft vergesellschaftet mit anderen sekundären Kupfermineralien.
Brochantit	$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$	Zu finden in Oxidationszonen von Kupfererzlagern. Meist vergesellschaftet mit Malachit oder Azurit.

2.3. Untersuchungsmethoden

2.3.1. Lichtmikroskopie

Die Lichtmikroskopie dient dazu Einzelheiten eines Objekts möglichst weitgehend voneinander zu trennen und somit Strukturen darzustellen deren Größe unterhalb des Auflösungsvermögens des menschlichen Auges liegt. Das Prinzip eines zusammengesetzten Mikroskops hat sich seit seiner Erfindung zu Beginn des 17. Jahrhunderts kaum verändert. Die Herstellung von präzisen und optimal geschliffenen Linsen war zur dieser Zeit jedoch noch nicht möglich und so sind die heute erreichbaren Leistungsparameter mit den damaligen nicht mehr zu vergleichen. [23]

In Abb. 2 ist der prinzipielle Strahlengang bzw. der Aufbau eines zusammengesetzten Mikroskops dargestellt. Das Objektiv erzeugt ein reelles, vergrößertes, objektähnliches Bild des betrachteten Gegenstands. Dieses Zwischenbild wird mithilfe des Okulars weiter vergrößert (meist 10 - 20fache Vergrößerung). Das so erzeugte vergrößerte Bild ist virtuell. Die Augenlinse dient bei visueller Betrachtung als abbildendes Element. Nur dadurch wird ein reelles Bild auf der Netzhaut des Auges erzeugt. Um das virtuelle Bild auf einem Bildschirm darzustellen bzw. um es fotografisch festhalten zu können muss das Linsensystem in Abb. 2 angepasst werden. Dabei wird ein Objektiv mit unendlicher Bildweite verwendet. Somit bilden alle Strahlen die vom betrachteten Objekt ausgehen nach dem Objektiv Parallelstrahlen. Um letztendlich wieder eine Objektabbildung im endlichen zu erhalten wird eine Tubuslinse eingefügt, welche ein sekundäres Zwischenbild erzeugt. Dieses wird anschließend wieder über die Okularlinse vergrößert. Ein Objektiv mit unendlicher Bildweite und eine Tubuslinse wirken demnach wie ein Objektiv mit endlicher Bildweite. Die Kombination aus Tubuslinse und Okular kann als ein Fernrohrsystem angesehen werden, mit dem das im Unendlichen liegende Bild letztendlich betrachtet wird. [23]

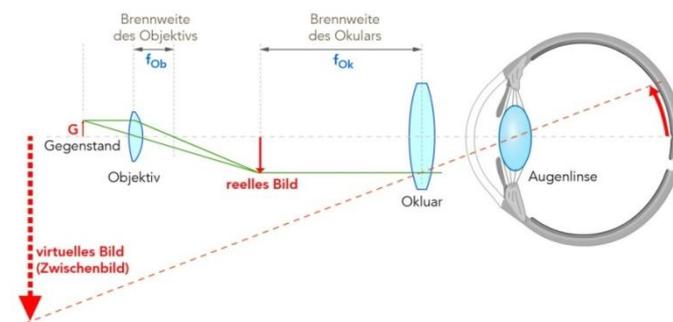


Abb. 2: Prinzipieller Strahlengang in einem Mikroskop [24]

Das sekundäre Zwischenbild ist jedoch nie ein unverfälschtes, objekttreues Bild. Dies beruht auf der Tatsache, dass der Winkel, unter dem die vom Objekt gestreuten Strahlen in das Objektiv eintreten können begrenzt ist. Der maximale Winkel σ_{\max} unter dem ein Strahl in das Objektiv gelangen kann beträgt ca. 72° (fabrikatorische Gründe). Damit sind bei jeder mikroskopischen Abbildung gewisse Anteile an Objektstrahlen von der Bildentstehung ausgeschlossen und es wird nur ein objektähnliches Bild erzeugt. Wesentlich für die Qualität der Abbildung ist demnach der Öffnungswinkels des Objektivsystems. Auf Objektiven wird meist die numerische Apertur A angegeben. Diese setzt sich nach Gleichung (E 1) aus dem Öffnungswinkel σ und dem optischen Brechungsindex n_{Medium} des Mediums zwischen Linse und Objekt zusammen. Durch Erhöhung der Apertur verbessert sich das Auflösungsvermögen. Entsprechend der Theorie von Abbe ergibt sich bei zentraler (senkrechter) Beleuchtung eine Auflösungsgrenze d_{gr} laut Gleichung (E 2). Zwei nebeneinander liegende Punkte müssen demnach einen Minimalabstand von d_{gr} einhalten um getrennt voneinander wahrgenommen werden zu können. Bei Trockenobjektiven (Luft zwischen Objekt und Frontlinse - $n_{\text{Medium}}=1$) ergibt sich bei einem maximalen Öffnungswinkel von 72° und der Verwendung von Licht mit 450 nm eine Auflösungsgrenze von ca. 0.5 μm . Durch Verwendung von Immersionsflüssigkeiten zwischen Objekt und Frontlinse wie Zedernholzöl ($n=1.52$) oder Monobromnaphthalin ($n=1.66$) und angepasster Beleuchtung lässt sich die Auflösungsgrenze auf ca. 0.2 μm - 0.3 μm senken. Das menschliche Auge ist in der Lage Einzelheiten zu unterscheiden die etwa 0.2 - 0.3mm voneinander entfernt liegen. Dies entspricht demnach in etwa der Auflösungsgrenze von Immersionssystemen bei einer sinnvollen Gesamtvergrößerung von 1000. Zusätzlich besagt die Abbesche Regel, dass die Gesamtvergrößerung nicht über dem 500 - 1000fachen der Apertur des Objektivs liegen soll. Bei Verwendung eines anderen Okulars (z.B. 20fach anstatt 10fach) wäre unter Umständen ein höherer Vergrößerungsfaktor erreichbar, jedoch würde man dadurch nur ein detailarmes Bild weiter vergrößern. [23, 25]

$$A = n_{\text{Medium}} * \sin \sigma \quad (\text{E 1})$$

$$d_{\text{gr}} = \frac{\lambda}{A} \quad (\text{E 2})$$

Wesentlich für die Mikroskopie ist eine stabile, erschütterungsarme Optik. Die Beleuchtung und die Optik sind deshalb meist feststehend und nur der Probenträger samt Probe wird bewegt. Prinzipiell unterscheidet man bezüglich der Beleuchtung zwischen zwei Mikroskopiearten.

Bei der **Durchlichtmikroskopie** wird Licht durch das betrachtete Präparat durchgeleitet bevor es ins Objektiv gelangt. Die Präparate müssen deshalb sehr dünn bzw. transparent sein. In den Materialwissenschaften wird meist die **Auflichtmikroskopie** benutzt, bei der die Beleuchtung i.A. durch das Objektiv erfolgt. Die Beleuchtungseinrichtung sind in beiden Arten jedoch gleich und entsprechen dem Köhlerschen Prinzip (Abb. 3). Dabei wird durch eine Kombination aus Linsen und Blenden der betrachtete Objektbereich bei jeder Vergrößerung optimal ausgeleuchtet ohne dabei das Präparat unnötig zu erwärmen. Entsprechend der Komplexität der Wechselwirkungen des Lichts mit der Probe sind verschiedene Beleuchtungsarten entwickelt worden, bei denen verschiedene Wechselwirkungseffekte ausgenutzt werden. [23]

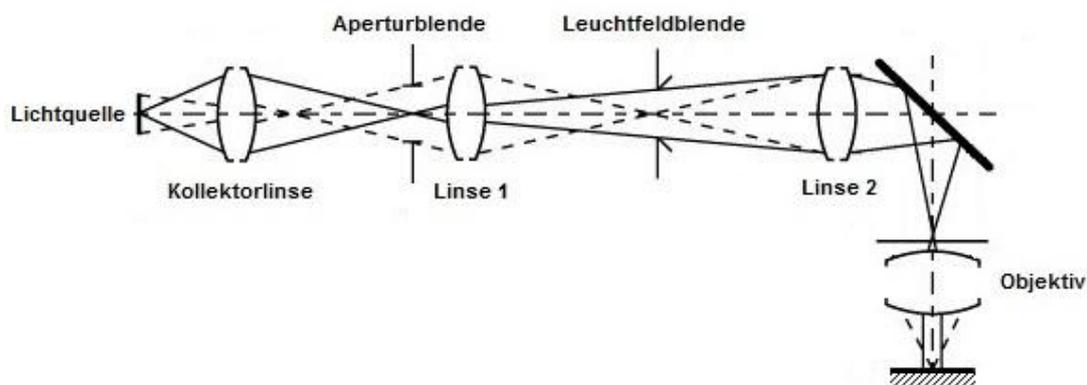


Abb. 3: Köhlersches Prinzip [26]

a) Hellfeldabbildung

Bei der Hellfelduntersuchung wird das regulär reflektierte Licht sowie das innerhalb des Öffnungsbereichs des Objektivs gebeugte Licht (diffus reflektiertes Licht) zur Abbildung genutzt. Die Kontraste im mikroskopischen Bild resultieren dabei aus den Intensitätsverminderungen des Lichts aufgrund diffuser Reflexion bzw. aufgrund Lichtstreuung welche nicht mehr vom Objektiv aufgenommen werden kann und Differenzen der Brechzahlen und Absorptionskoeffizienten, welche den Reflexionsgrad beeinflussen. Vor allem bei metallischen Werkstoffen entstehen zunächst oft nur schwache Kontraste, da sich der Reflexionsgrad kaum unterscheidet. Im Allgemeinen werden durch Maßnahmen wie elektrochemisches Ätzen (Korngrenzen- oder Kornflächenätzung sowie anodisches Ätzen), oder physikalisches Ätzen (Aufsputtern dünner Schichten oder thermischer Nachbehandlung) ausreichende Kontraste erzeugt. Die Hellfeldbetrachtung stellt i.A. die Standardmethode in der Mikroskopie dar. [23]

b) Dunkelfeldabbildung

Wird der beleuchtende Strahlengang so geführt, dass die regulär reflektierten Strahlen nicht mehr in das Objektiv gelangen, so spricht man von einer Dunkelfeldabbildung. Es tragen also nur die vom Objekt gebeugten, diffus reflektierten Strahlen zur Bildentstehung bei. Damit ergeben sich zum Teil komplementäre Kontraste zur Hellfeldbetrachtung. Durch die Dunkelfeldabbildung können vor allem mechanische Oberflächenstörungen wie Kratzer, Risse oder Poren noch vor einem Kontrastierungsverfahren untersucht werden. [23]

c) Weitere Abbildungsverfahren

Wird hinter der Brennebene des Objektivs ein Phasenring eingefügt welcher die Phase des ungebeugten Lichts gegenüber der des gebeugten Lichts um 90° verschiebt, so wird ein **Phasenkontrast** erzeugt. Diese Phasendifferenz tritt bei Brechzahlunterschieden sowie Höhenunterschieden im betrachteten Objektbereich auf. Das Phasenkontrastverfahren eignet sich somit besonders gut zur Untersuchung von Einschlüssen, intermetallischen Phasen sowie Oberflächenunebenheiten bei ungeätzten Schlifffen. [23, 27]

Werden zwei Polfilter in den Strahlengang eines Mikroskops eingebracht, so spricht man von **Polarisationsmikroskopie**. Der erste Polarisationsfilter (Polarisator) erzeugt linear polarisiertes Licht. Es wird also nur Licht einer bestimmten Schwingungsebene zum Objekt geleitet. Der Sekundärfilter (Analysator) steht in Kreuzrichtung zum Polarisator und lässt ebenfalls nur Licht einer Schwingungsebene passieren. Bei der Untersuchung von optisch anisotropen Objekten kommt es zur Doppelbrechung. Dabei wird der einfallende Lichtstrahl in zwei senkrecht zueinander polarisierten Teilbündel aufgetrennt. Ein gewisser Anteil dieser Teilstrahlen können aufgrund der veränderten Schwingungsebene den Analysator passieren und interferieren. Durch die Polarisationsmikroskopie können somit anisotrope Objekte wie Graphit oder auch verschiedenste Polymere ohne Kontrastierungsmaßnahmen wie Ätzen betrachtet und analysiert werden. [23, 27]

2.3.2. Röntgenfluoreszenzanalyse - RFA

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ist eine qualitative und quantitative Analyseverfahren für Festkörper, Pulver oder Flüssigkeiten. Die RFA dient zur Analyse von Haupt- und Nebenbestandteilen. Die Erfassungsgrenze reicht dabei von einigen ppm bis hin zu 100 %. Die Methode basiert auf der Tatsache, dass Materialien welche mit kurzwelliger Röntgenstrahlung beschossen werden eine Ionisation erfahren (vgl. 2.3.3). Kernnahe Elektronen werden dabei herausgeschlagen und durch interne Elektronenübergänge werden die entstandenen Fehlstellen nachbesetzt. Die nachrückenden Elektronen geben dabei Energie in Form einer, für das entsprechende Atom charakteristischen Fluoreszenzstrahlung ab (Siehe Abb. 4). Der Begriff Fluoreszenz bezieht sich auf das Phänomen, dass die Anregung eines Materials (Absorption von Energie) eine Reemission von Energie zur Folge hat. [28]

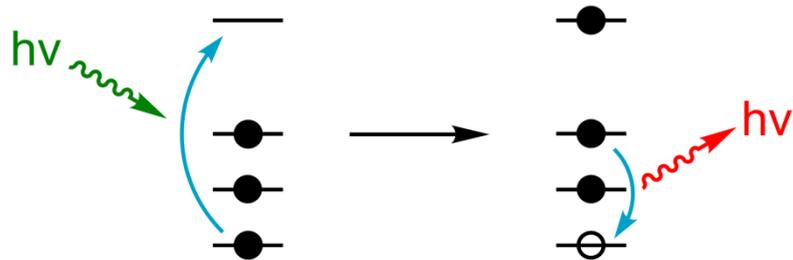


Abb. 4: RFA - Prinzip [28]

Es gibt nur eine bestimmte Anzahl an erlaubten Übergängen bei einer elektronischen Anregung, wobei die Hauptübergänge bestimmte Bezeichnungen erhalten. Ein Übergang von der L- auf die K-Schale wird als K_{α} bezeichnet. Ein Übergang von M auf K als K_{β} . Übergänge auf die L-Schale werden dementsprechend mit L_{α} , L_{β} bezeichnet und so weiter. Jede dieser Übergänge erzeugt ein fluoreszierendes Photon mit einer charakteristischen Energie, welche der Energiedifferenz zwischen den Übergangorbitale entspricht. Die Wellenlänge der Fluoreszenzstrahlung kann über das Plancksche Strahlungsgesetz (E 3) ausgedrückt werden. E bezeichnet dabei die Energie des Photons, h das Plancksche Wirkungsquantum, λ die Wellenlänge und c die Lichtgeschwindigkeit. [28]

$$E = h * f = \frac{h * c}{\lambda} \quad (\text{E 3})$$

Die Fluoreszenzstrahlung kann prinzipiell auf zwei verschiedene Arten analysiert werden. Entweder werden die Energien der Photonen aufgetrennt (energiedispersive Spektrometrie - EDS), oder es werden die Wellenlängen der Strahlung separiert (wellenlängendispersive Spektrometrie - WDS). Energiedispersive Geräte verwenden im Allgemeinen Halbleiterdetektoren welche die simultane Aufnahme des gesamten Spektrums erlauben. Die Analyse erfolgt dadurch sehr schnell. Wellenlängendispersive Spektrometer arbeiten um ein vielfaches langsamer, da jede Wellenlänge einzeln vermessen wird. Die Nachweisempfindlichkeit und die spektrale Auflösung sind jedoch um etwa eine Größenordnung besser bzw. höher. Die emittierte Fluoreszenzstrahlung wird dabei durch einen Kollimator parallelisiert und durch einen Analysatorkristall geschickt. Durch Variation von Einfalls- und Ausfallswinkel am Kristall kommt es zu einer Beugung des Spektrums und die polychromatische Strahlung wird nach Wellenlängen aufgespalten. Die erhaltenen Wellenlängen folgen dabei der Bragg-Bedingung (E 4). Diese gibt an, dass einfallende Röntgenstrahlen nur dann reflektierte Strahlungspeaks liefern, wenn der Gangunterschied einem ganzzahligen Vielfachen von λ entspricht. d bezeichnet dabei den Abstand zwischen den Gitterebenen im Kristall und θ den Winkel zwischen Röntgenstrahl und Gitterebene. [28, 29]

$$n * \lambda = 2d * \sin \theta \quad (\text{E } 4)$$

2.3.3. Rasterelektronenmikroskopie - REM

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist eine physikalische Abbildungs- und Analysetechnik. Das Prinzip beruht darauf, dass ein fokussierter und beschleunigter Elektronenstrahl über eine Probe geführt (gerastert) wird und durch Wechselwirkungen zwischen den Elektronen und der Probe Informationen über deren Beschaffenheit gewonnen werden können. [30]

Die REM nutzt dabei die Tatsache, dass schnellbeweglichen Teilchen wie z.B. Elektronen eine Wellenlänge zugeordnet werden kann. Dies wird auch als Welle-Teilchen-Dualismus bezeichnet und kann durch die De-Broglie-Gleichung (E 5) dargestellt werden. λ bezeichnet dabei die Wellenlänge, h das Plancksche Wirkungsquantum und p den relativistischen Impuls des Teilchens. Geht man von Geschwindigkeiten aus die sehr viel kleiner als die Lichtgeschwindigkeit sind, so lässt sich der relativistische Impuls p nach Gleichung (E 6) berechnen, wobei m_0 die Ruhemasse eines Elektrons bezeichnet.

Die Geschwindigkeit v wird über die kinetische Energie E_{kin} ausgedrückt, welche durch die Elektronenladung e und die verwendete Beschleunigungsspannung U beschrieben werden kann. Geht man beispielsweise von einer Beschleunigungsspannung von 10 kV aus, so ergibt sich nach Gleichung (E 7) eine Wellenlänge von ca. 0.012 nm. Diese kleinen Wellenlängen sind die Grundlage für das hohe Auflösungsvermögen und die starken Vergrößerungen eines Rasterelektronenmikroskops. [23, 30]

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (\text{E } 5)$$

$$p = m_0 * v = m_0 * \sqrt{\frac{2 * E_{kin}}{m_0}} = \sqrt{2 * m_0 * e * U} \quad (\text{E } 6)$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{U}} * \frac{1}{10} \quad [\text{nm}] \quad (\text{E } 7)$$

Die Elektronenstrahlerzeugung erfolgt in Vakuum in einem Triodensystem bestehend aus einer Kathode, einem Wehnelt-Zylinder und einer Anode (Siehe Abb. 5a). Die Elektronen werden im Allgemeinen thermisch generiert und durch Anlegen einer Spannung Richtung Anode beschleunigt. Die Elektronen passieren dabei den Wehnelt-Zylinder der sie bündelt und zu einem Strahl fokussiert. Die Anode selbst ist mittig durchbrochen. So gelangt der Primärstrahl zu einem magnetischen Linsensystem, welches zur weiteren Fokussierung sowie zur Einstellung des Strahlstroms dient. [23, 31]

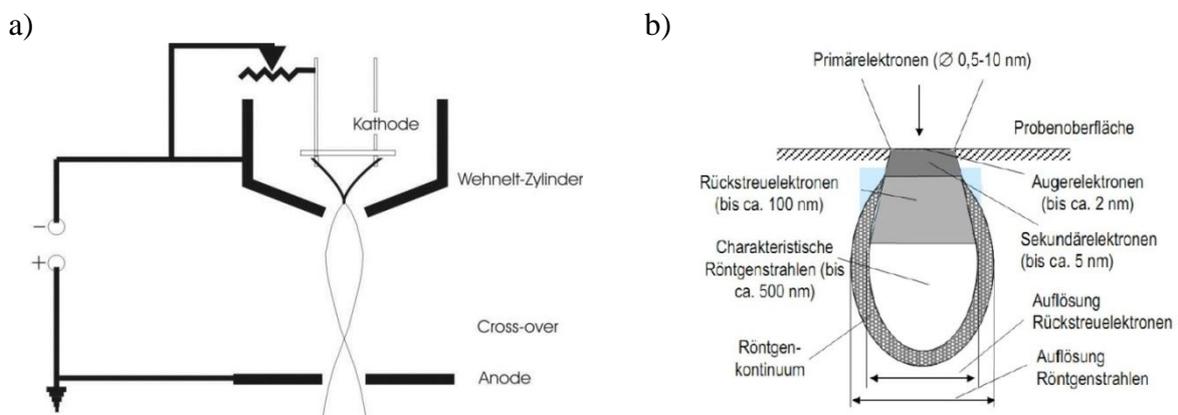


Abb. 5: a) Schema einer Elektronenquelle [32],
b) Wechselwirkungen von beschleunigten Elektronen mit einer Probe [33]

Als Kathodenmaterial können mehrere Materialien eingesetzt werden. Filamente aus Wolframdraht sind relativ günstig, jedoch beschränkt sich die Lebensdauer auf einige hundert Stunden. Lanthanhexaborid-Kathoden verringern den Durchmesser des Primärstrahls und sorgen so für bessere Bildqualität. Auch die Lebensdauer ist höher als bei Wolframkathoden. LaB₆-Filamente fordern jedoch ein höheres Vakuum. In besonders teuren und leistungsfähigen Geräten sind Schottky-Feldemissionskathoden verbaut. Diese erzeugen einen besonders feinen Elektronenstrahl bei einer hohen Elektronenausbeute. Diese Kombination erlaubt sehr hohe Auflösungen und gute Analysefähigkeiten. [34]

Trifft der generierte Primärstrahl auf die Probe, so treten die Elektronen mit den Atomen bzw. Ionen des Probenmaterials in Wechselwirkung. Dadurch entstehen Folgestrahlungen aus denen Informationen über die Beschaffenheit des Probenmaterials gewonnen werden können (Siehe Abb. 5b). [23]

Für die REM sind dabei folgende Wechselwirkungen von größerer Bedeutung:

a) Wechselwirkung mit Valenzelektronen

Durch inelastische Wechselwirkung der Primärelektronen mit Elektronen aus Valenzorbitalen werden Sekundärelektronen (SE) freigesetzt. Die Energie dieser SE ist relativ klein. Sie stammen deshalb nur aus geringen Tiefen der Probe und dadurch ist das Volumen aus dem die SE erfasst werden um ein vielfaches kleiner als das Volumen welches vom Primärelektronenstrahl angeregt wird. Dadurch lassen sich hohe Auflösungen und eine hohe Tiefenschärfe erzielen. Detektiert werden die SE im allgemeinen von einem Everhart-Thornley-Detektor (Szintillationszähler). Die Anzahl der aus der Probe austretenden SE bzw. der zu detektierenden SE ist dabei stark vom Winkel zwischen Primärstrahl und Flächennormale der Probe abhängig. Je geringer der Neigungswinkel desto höher ist die Anzahl der SE. Dadurch lässt sich mit SE die Oberflächentopographie besonders kontrastreich darstellen (SE-Kontrastbilder). [30, 33]

b) Wechselwirkung mit Atomkernen

Die Primärelektronen können auch an den Atomkernen (quasi)elastisch gestreut werden und treten dadurch wieder aus der Probe aus. Demnach werden sie als Rückstreuielektronen (BSE) bezeichnet. Die BSE erleiden durch die Streuung nur geringe Energieverluste und haben deshalb weit höhere Energien als SE. Wie in Abb. 5b zu sehen ist, stammen die BSE aus größeren Tiefen.

Die Auflösungsgrenze ist dadurch schlechter als bei SE-Kontrastbildern, jedoch lassen sich Bereiche mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung besonders gut sichtbar machen. Da der Ablenkwinkel mit der Ordnungszahl zunimmt, werden mit zunehmender Ordnungszahl auch mehr Elektronen rückgestreut. Die Anzahl an detektierten BSE (i.A. erfasst von Halbleiterdetektoren) ist also abhängig von der mittleren Ordnungszahl des betrachteten Materials. BSE liefern demnach ein Materialkontrastbild, wobei helleren Bereichen rein qualitativ schwerere Atome zugeordnet werden können. [23, 30, 33]

c) Wechselwirkung mit kernnahen Elektronen

Ähnlich dem Prinzip der Röntgenfluoreszenzanalyse (Siehe 2.3.2) kann auch ein Elektronenstrahl eine Probe ionisieren und kernnahe Elektronen herausschlagen. Beim Besetzen der Fehlstellen durch Elektronen aus höheren Schalen kann eine charakteristische Röntgenstrahlung abgegeben werden, welche über das Moseley'sche Gesetz (E 8) mit der Ordnungszahl Z des entsprechenden Elements zusammenhängt. Dabei bezeichnet h das Plancksche Wirkungsquantum, λ die Wellenlänge und c die Lichtgeschwindigkeit. K und σ sind Konstanten die von den Übergangsniveaus (Siehe 2.3) abhängig sind. Der Übergang in den Grundzustand kann aber auch strahlungslos erfolgen. Dabei wird die Energie auf ein anderes Elektron übertragen welches als Auger-Elektron freigesetzt wird. Neben der charakteristischen Strahlung entsteht zusätzlich eine Untergrundstrahlung die auch als Bremsstrahlung bezeichnet wird. Diese wird durch das Abbremsen der Elektronen im Feld des Atomkerns hervorgerufen. Bei Rasterelektronenmikroskopen wird die charakteristische Strahlung zusammen mit der Bremsstrahlung meist über einen energiedispersiven Detektor (EDX - Detektor) erfasst. Dies wird auch als Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) bezeichnet.

[23, 30]

$$\frac{h * c}{\lambda} = K * (Z - \sigma)^2 \quad (\text{E 8})$$

Wie bereits in 2.3 erwähnt arbeiten EDX-Systeme im Vergleich zu wellenlängendispersiven Geräten sehr rasch und sind mit geringeren Gerätekosten verbunden. Nachteilig ist das geringere Energieauflösungsvermögen, wodurch Elemente mit Ordnungszahlen < 10 nur noch schlecht erfassbar sind. Durch die energiedispersive Detektion erhält man ein Energiespektrum der von der Probe emittierten Röntgenstrahlung. Aus den Maxima dieser Spektren lässt sich die Ordnungszahl der betrachteten Atome bestimmen.

Die Intensitäten dieser Peaks werden mit Intensitäten der entsprechenden Spektrallinien von Standardproben verglichen. Aus diesen Verhältnissen kann dadurch die Konzentration der entsprechenden Elemente sehr genau berechnet werden. Durch die Gerätetechnik der REM ist es möglich qualitative und quantitative Analysen auf verschiedene Arten durchzuführen. Punktanalysen eignen sich um Einschlüsse, Ausscheidungen oder einzelne Körner zu untersuchen. Durch Führung des Primärelektronenstrahls ist ein Linienscan möglich, welcher vor allem für die Analyse von Diffusionsbereichen von entscheidender Bedeutung ist. Um Informationen über die genaue Verteilung einzelner Elemente in einem Bereich zu erhalten, sind Elementverteilungsanalysen möglich (Mapping). Die Homogenität eines Bereichs lässt sich auch über eine Analyse eines gesamten Bereiches beurteilen. Dies wird dementsprechend als Flächenanalyse bezeichnet. [23]

2.3.4. Röntgenstrukturanalyse - XRD

Strukturen lassen sich mit Hilfe von Beugungsmethoden beschreiben, wenn der Abstand der Atome in einem Kristall in der selben Größenordnung liegt wie die Wellenlänge der verwendeten Primärstrahlung. Beugungsmethoden wie die Röntgenstrukturanalyse (XRD) liefern Aussagen über die Anordnung, Abstände und Winkel in der Struktur von kristallinen Stoffen. [29]

Beim Auftreffen von monochromatischer Röntgenstrahlung auf Materie werden die Elektronen der Atome angeregt und in Schwingung versetzt. Es wird Strahlung nach allen Richtungen ausgesandt, wobei die Frequenz dieser Streustrahlung jener der Primärstrahlung entspricht. Es liegt also eine elastische Streuung (Diffraktion) vor. Bei dieser Wechselwirkung werden die einfallenden Röntgenstrahlen jedoch aufgrund des gitterhaften Aufbaus von Kristallen in diskrete Raumrichtungen gebeugt. Es entstehen Interferenzen und die Streustrahlung wird entweder ausgelöscht oder kann nur in bestimmten Richtungen auftreten. Die Lage einer Beugungsrichtung hängt dabei von der Orientierung des Gitters zum Primärstrahl, den Gitterdimensionen und der Wellenlänge der Röntgenstrahlung ab (Siehe Abb. 6). Es gilt also, wie bereits in Kapitel 2.3.2 erwähnt die Braggsche Gleichung (E 4). Maxima der Röntgeninterferenzen (Röntgen- oder Bragg-Reflexe) treten nur auf wenn die zwei Teilstrahlen in Phase schwingen bzw. ihr Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist. [28, 29]

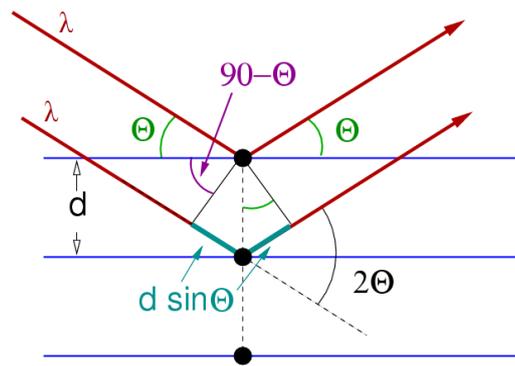


Abb. 6: Reflexion an den Netzebenen in einem Kristall [35]

In einem Raumgitter können beliebig viele Scharen paralleler Ebenen gelegt werden die jeweils mit Atomen besetzt sind. Diese Ebenen werden als Netzebenen bezeichnet und weisen alle den gleichen Abstand d auf (Siehe Abb. 6). In einem Kristallsystem, welches durch die Kantenlängen a , b und c sowie die von diesen eingeschlossenen Winkeln α , β und γ (Gitterparameter der Elementarzelle) charakterisiert wird, ist die Lage einer Netzebene durch die Millerschen Indizes h , k und l festgelegt. Je größer der Netzebenenabstand, desto kleiner die Millerschen Indizes und umso dichter sind die Netzebenen mit Atomen besetzt. [29]

Durch die Braggsche Gleichung (E 4) lässt sich bei der XRD der Netzebenenabstand d berechnen, da die Wellenlänge λ der monochromatischen Röntgenstrahlung bekannt ist und der Beugungswinkel θ bestimmt wird. Daraus lassen sich schließlich die Gitterkonstanten der Elementarzelle berechnen (Gleichung (E 9) für orthorhombisches System) und somit auch die Position einzelner Atome im Gitter sowie deren Bindungsverhältnisse zu ihren Nachbaratomen. [36]

$$\frac{1}{d} = \sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2} \quad (\text{E 9})$$

Die zur Analyse erforderliche Primärstrahlung wird, ähnlich der Röntgenfluoreszenzanalyse (Kapitel 2.3.2) in einer Röntgenröhre durch Beschuss einer Anode mit Elektronen erhalten. Dabei entsteht Bremsstrahlung und eine vom Anodenmaterial abhängige charakteristische Strahlung. Im Gegensatz zur RFA bei der ein möglichst hoher Anteil an Bremsstrahlung zur Analyse benötigt wird, wird bei der Röntgenstrukturanalyse genau diese durch einen geeigneten Monochromator (Filter) absorbiert um rein monochromatische Primärstrahlung zu erhalten.

Als Filter kommen Elemente zum Einsatz, deren Absorptionskante knapp an der charakteristischen Strahlung liegt. Bei einer Cu-Anode wird beispielsweise ein Na-Plättchen als Monochromator eingesetzt. [36]

Seit der Erfindung der ersten Beugungsmethoden haben sich viele weitere Verfahren entwickelt. Je nach dem zu untersuchenden Material lässt sich prinzipiell eine Einteilung in Pulverdiffraktometer und Einkristalldiffraktometer vornehmen. [29]

Das moderne **Pulverdiffraktometer** basiert im wesentlichen auf dem Debye-Scherrer-Verfahren. Dabei wird eine pulverförmige Probe mit monochromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt bzw. durchstrahlt. Die Kristalle der Probe erfüllen dabei in ihrer Lage die Braggsche Gleichung und die Gesamtheit der reflektierten Strahlen einer Netzebenenserie liegt damit auf einem Kegelmantel mit einem bestimmten Öffnungswinkel. Beim Debye-Scherrer-Verfahren werden diese Beugungskegel auf einem Röntgenfilm dargestellt und ausgewertet. Bei modernen Pulverdiffraktometern erfolgt die Erfassung der gebeugten Röntgenstrahlen über einen Szintillationszähler. Die Intensität kann dadurch mit hoher Genauigkeit direkt bestimmt werden und die Auswertung kann digital erfolgen. [29, 36]

Bei einem **Einkristalldiffraktometer** werden die Intensitäten und die Beugungswinkel der Röntgenstrahlung an Kristallen gemessen. Da die Bragg-Reflexe abhängig von der Anordnung der Netzebenen des Kristalls zum Primärstrahl sind und somit in allen Richtungen des Raumes auftreten können, muss der mit Primärstrahlung beschossene Einkristall gedreht werden. Um diese Drehungen zu ermöglichen werden Goniostate eingesetzt. Bei einem Vierkreis-Diffraktometer (Goniostat mit vier Kreisen) fällt der Primärstrahl senkrecht zur Ebene des Detektors ein und durch die Drehung des Kristalls ist es möglich die Position und die Intensität jedes einzelnen Reflexes zu messen. Als Detektoren kommen wie bei Pulverdiffraktometern Szintillationszähler oder auch Flächendetektoren (CCD-Detektoren) zum Einsatz. [29]

2.4. Metallographie

Die Metallographie umfasst die optische Untersuchung des Gefüges von (metallischen) Werkstoffen und dessen qualitative und quantitative Beschreibung. Aufgrund der zunehmenden Anzahl an nichtmetallischen Werkstoffen bzw. Verbundwerkstoffen ist der Ausdruck Materialographie besser geeignet, allerdings setzt sich diese Bezeichnung nur langsam durch. Als optische Methoden kommen in der metallographischen Praxis vor allem die Licht- bzw. Elektronenmikroskopie zur Anwendung. Eine entscheidende Voraussetzung für die Untersuchung ist eine repräsentative sowie einwandfrei präparierte Probe. Dies schließt eine kratzerfreie, ebene Schliifffläche ein, welche das Gefüge eindeutig erkennen lässt und dabei keine von der Herstellung verursachten Veränderungen wie Verformungen, Ausbrüche oder Verschmierungen aufweist. [37]

2.4.1. Probenahme und Einbettung

Die Probenahme sollte so erfolgen, dass eine Trennfläche der Proben zur Weiterverarbeitung als Schliifffläche geeignet ist und dass Materialveränderungen, welche beispielsweise durch Hitzeeinwirkung hervorgerufen werden, minimiert werden. Universell bei einer Probenahme anwendbar sind motorgetriebene Trennschneider. Der Zeitaufwand ist dabei relativ gering und durch Auswahl einer geeigneten Trennscheibe sowie der Verwendung von Kühlmitteln sind Materialveränderungen weitgehend ausgeschlossen. Die Trennscheiben bestehen im Allgemeinen aus einem Schneidmittel (Al_2O_3 , SiC, Diamant,...) welches in einem Bindemittel (Kunststoff, Metall,...) dispergiert ist. Bei harten Probenmaterialien werden die Schneidkörner der Trennscheibe schnell abgenutzt und müssen durch darunterliegende Körner wieder ersetzt werden. Aus diesem Grund wird ein weiches Bindemittel verwendet aus dem die Schneidkörner leicht herausbrechen. Bei weichen Materialien hingegen werden härtere Bindemittel verwendet, da ein schneller Austausch nicht notwendig ist. [37]

Nach der Probenahme folgt meist das Einbetten der erhaltenen Probe. Dies ist vor allem dann erforderlich, wenn diese kompliziert geformt, sehr klein, brüchig oder sehr porös ist. Prinzipiell wird zwischen Kalteinbetten und Warmeinbetten unterschieden. Bei der Kalteinbettung kommen überwiegend Epoxidharze sowie Polyester- und Acrylharze zum Einsatz. Durch den Polymerisationsprozess wird Reaktionswärme freigesetzt, eine Temperatur von 50°C wird jedoch meist nicht überschritten. [37, 38]

Bei einer Warmeinbettung wird die Probe mit dem Einbettmittel auf ca. 180°C erwärmt. Durch Anlegen eines Überdrucks wird die Haftung zwischen den Materialien verbessert. Als Einbettmittel werden verschiedene Kunstharze verwendet. Dabei wird zwischen Duroplasten wie Phenol- oder Epoxidharzen, welche bei erhöhter Temperatur aushärten und Thermoplasten wie Acrylharzen, welche erst während der Abkühlphase aushärten unterschieden. Allgemein gilt für Einbettmaterialien, dass sie hohe chemische Beständigkeit, geringen Erstarrungsschwund sowie gute Bindungskraft zur Probe aufweisen sollten. [37, 38]

Poröse sowie brüchige Proben neigen dazu, dass Material bei Schleif- und Poliervorgängen ausbricht und so eine fehlerfreie Präparation erschwert wird. Durch eine Infiltration der Hohlräume, Poren und Risse wird die anschließende Bearbeitung enorm erleichtert. Diese wird durch Anlegen eines Vakuums erreicht. Als Einbettmittel wird meist ein Epoxidharz verwendet, wobei dieses mit ca. 10 % mehr Härter als bei normalem Kalteinbetten angesetzt werden muss, da dieser durch den Unterdruck schneller verdampft. Unhandliche oder unregelmäßig geformte Probenstücke wie beispielsweise Bruchstücke werden gegebenenfalls vor der eigentlichen Zerkleinerung und Probenahme infiltriert und eingebettet um das Fixieren der Probe in der Spanneinrichtung der Trennmaschine zu erleichtern. [37]

2.4.2. Schleifen und Polieren

Die Erstellung der eigentlichen Schlifffläche beginnt dem Schleifvorgang welcher anschließend vom Poliervorgang abgelöst wird. Die Oberflächenrauigkeit wird dabei stufenweise herabgesetzt, wobei im Allgemeinen mit Nassschleifen bei Körnungen um P180 (82 µm Teilchengröße des Schleifmittels) begonnen wird und erst bei Fein- oder Endpolieren mit Kolloidsuspensionen (Teilchengröße um 0.04 µm) die nötige Oberflächenqualität erreicht ist. Eine eindeutige Abgrenzung zwischen Schleifen und Polieren ist dabei nicht möglich. Die feineren Schleifstufen überlappen sich mit den gröberen Polierstufen. Ab einer Korngröße des Schleif- bzw. Poliermittels $\leq 10 \mu\text{m}$ kann jedoch von Polieren gesprochen werden. Die gebräuchlichsten Methoden sind mechanisch und sowohl von Hand auf rotierenden oder feststehenden Unterlagen oder auch auf automatischen Schleif- und Poliermaschinen möglich. Die Art der Unterlagen sind dabei sehr unterschiedlich und reichen von keramischen Körpern, Scheiben aus Kunstharzen oder Metall über Papierunterlagen bis hin zu Tüchern aus Kunstfasern, Samt oder Wolle. In Tabelle 4 sind einige, dabei oft verwendete Schleif- und Poliermittel aufgelistet. [37]

Tabelle 4: Häufig verwendete Schleif- bzw. Poliermittel [37]

Schleif- bzw. Poliermittel	Bemerkung
Siliziumcarbid (SiC)	Universell Einsetzbar Nassschleifpapier mit Körnungen zw. P80 und P4000 (200 μm - 5 μm)
Diamant	Universell Einsetzbar bzw. auch für Keramiken, Gläser,... Schleifscheiben, Pasten oder Suspensionen (45 μm - 1 μm)
Tonerde (Al_2O_3)	Preisgünstiges, universell einsetzbares Poliermittel Pulver oder Pasten (5 μm - 0,05 μm)
Quarz (SiO_2)	Feinstpoliermittel für sehr duktile Materialien Basische Suspension (0,04 μm)

Eine weitere Methode zur Erstellung einer hochqualitativen Oberfläche ist das **Elektropolieren**. Die Einebnung erfolgt dabei durch anodische Auflösung der Schlißfläche. Die Probe ist demnach als Anode geschaltet. Die Kathode muss aus einem, im Elektrolyt beständigen Material bestehen, während der Elektrolyt selbst eine Mischung aus verschiedensten Säuren (z.B. Phosphor-, oder Schwefelsäure) mit ionisierenden Flüssigkeiten wie Wasser oder Alkohol ist. Der Poliervorgang wird von mehreren Faktoren beeinflusst. Neben Stromdichte, Spannung und Polierzeit spielen auch der Elektrodenabstand, Elektrolyttemperatur und-konzentration sowie der Ausgangszustand der Anodenfläche eine entscheidende Rolle. Bei geeigneter Verschaltung liefert eine elektrolytische Zelle, wie in Abb. 7 idealisiert dargestellt, die Abhängigkeit der Stromdichte von der angelegten Spannung. [37]

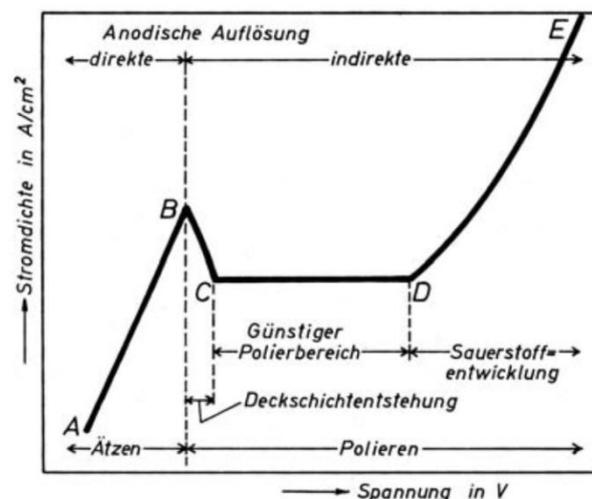
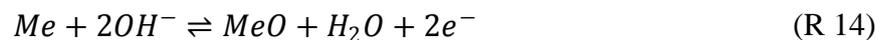


Abb. 7: Stromdichte-Spannungs-Kurve [37]

Die Stromdichte-Spannungs-Kurve kann dabei in vier Abschnitte unterteilt werden:

Zwischen den Punkten A und B geht das Anodenmaterial entsprechend (R 13) direkt unter Abgabe von Elektronen in Lösung. Dies wird auch als elektrolytisches Ätzen bezeichnet. Zwischen B und C wird die Probe mit einer Passivschicht überzogen (R 14), da bei Punkt B das Abscheidepotential eines Reaktionsproduktes (in diesem Fall ein Metalloxid) erreicht wird. [37]



Ein geeigneter Elektrolyt muss in der Lage sein diese Schicht entsprechend (R 15) abzutragen. Zwischen C und D stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Bildung und Auflösung der Passivschicht ein. Die Stromdichte bleibt aus diesem Grund über einen gewissen Bereich konstant. Dieser Bereich ist für das elektrolytische Polieren am besten geeignet. Am Punkt D wird schließlich das Potential für die Sauerstoffentwicklung erreicht (R 16). Zu Beginn ist die Bildungsgeschwindigkeit noch gering. Somit ist die Verweilzeit der Gasblasen an der Anodenfläche relativ hoch. Dadurch wird der Poliervorgang gestört und es kommt zu einer Grübchenbildung (pitting). [37]



Mit steigender Spannung wird die Bildungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs größer und die Verweilzeit geringer. Im Bereich des Kurvenast D-E wird in der industriellen Fertigung das anodische Glänzen durchgeführt. Beim elektrolytischen Polieren konzentriert man sich jedoch auf den horizontalen Bereich C-D. Dieser muss in Realkurven keineswegs deutlich ausgeprägt sein. Eine Differenzierung der einzelnen Abschnitte ist oft nur sehr schwer möglich. Vor allem heterogene Legierungen sind infolge der elektrochemischen Potentialunterschiede zwischen den Phasen oft für anodisches Polieren ungeeignet. [37]

2.4.3. Chemisches Ätzen

Eine gut präparierte und ausreichend glatte Probenoberfläche muss im Allgemeinen zur Sichtbarmachung des Gefüges kontrastiert werden. Wie in Kapitel 2.3.1 bereits erwähnt, kommen dabei optische, physikalische oder elektrochemische Methoden zum Einsatz. [37]

Beim (klassischen) chemischen Ätzen muss von den Auflösungsreaktionen des Metalls mit einer Ätzlösung ausgegangen werden. Das Metall geht unter Elektronenabgabe in Lösung (anodische Teilreaktion) während die zugehörige Elektronenaufnahme (kathodische Teilreaktion) in der Ätzlösung stattfindet. Ein Ätzvorgang ist demnach ein Redoxprozess, wobei das Bestreben des Metalls in den ionisierten Zustand überzugehen in der elektrochemischen Spannungsreihe festgelegt ist. [23]

Alle Elemente die gegenüber Wasserstoff unedel sind (negatives Normalelektrodenpotential), werden von Säuren unter H_2 -Entwicklung angegriffen bzw. oxidiert. Elemente mit positivem Normalpotential sind gegenüber Wasserstoff edel und können nur durch Säuren mit starken Oxidationsmitteln angegriffen werden. Die Potentialunterschiede der Gefügebestandteile bewirken eine Aufteilung der Oberfläche in mikroskopisch kleine Lokalelemente. Diese können nicht nur durch eine unterschiedliche Phasenzusammensetzung zustande kommen, sondern auch durch Unregelmäßigkeiten im strukturellen Aufbau (z.B. an Korngrenzen), durch Inhomogenitäten in der Versetzungsdichte (Verformungsinhomogenitäten) oder auch durch Schwankungen im Ätzmittel (Konzentration, Sauerstoffgehalt,...). Aufgrund dieser Potentialunterschiede erfolgt ein unterschiedlich starker Materialabtrag von der Probenoberfläche und somit eine unterschiedlich starke Kontrastierung (**Lösungsätzen**). [37]

Ein Kontrast kann aber auch entstehen, wenn die in Lösung gegangenen Metallionen mit dem Ätzmittel zu unlöslichen Verbindungen reagieren und sich auf der Oberfläche absetzen. Dies wird auch als **Niederschlags- oder Farbätzen** bezeichnet. [37]

Als Ätzmittel kommen eine große Anzahl an Säuren, Basen, neutralen Lösungen und Salzschmelzen zum Einsatz. Einige gängige Ätzmittel für Kupfer und Kupferlegierungen sind in Tabelle 5 aufgelistet. Die meisten Ätzmittelrezepturen sind empirisch erarbeitet und sind in ihrer Zusammensetzung variabel. Dadurch lassen sie sich auch an verschiedene Metalle und Legierungen anpassen.

Die Ätzzeiten (ebenfalls empirisch gefunden) liegen im Allgemeinen in Bereichen von Sekunden bis Minuten wobei die Ätzung durch Abspülen des Schliffes mit destilliertem Wasser beendet wird. [37]

Tabelle 5: Ätzmittel für Kupfer und Kupferlegierungen [23, 37]

Zusammensetzung	Bemerkungen
5 g Kaliumdisulfit 100 ml Klemm Stammlösung (Natriumthiosulfat + dest. Wasser)	Verwendet für Kupfer und Kupferlegierungen, Löt- und Schweißnähte Farbätzung nach Klemm II
9 g Kupferammoniumchlorid 100 ml dest. Wasser	Lösungsätzung nach Heyn
200 g Eisen(III)chlorid 60 ml konz. Salzsäure 940 ml dest. Wasser	Verwendet für Kupfer, Messinge und Bronzen
250 ml Phosphorsäure 250 ml Ethanol 2 ml Vogels Sparbeize 5 g Harnstoff 500 ml dest. Wasser	Verwendet für Kupfer und Messinge Elektrolyt für anodisches Ätzen bzw. Polieren (Elektrolyt D2 von Struers)
20 ml konz. Salpetersäure 80 ml dest. Wasser	Verwendet für Kupfer, Messinge und Bronzen, Gussgefüge und Schweißnähte
50 ml Salpetersäure 20 g Chromsäure 30 ml dest. Wasser	Verwendet für Aluminiumbronzen

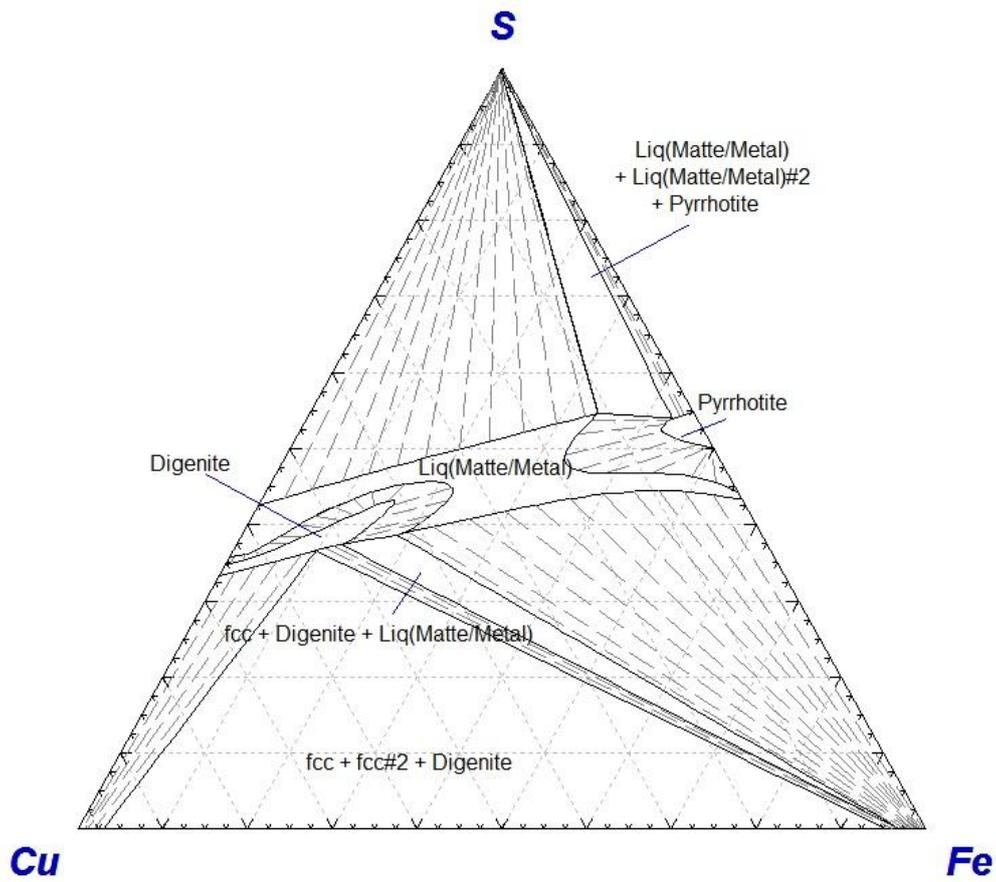


Abb. 9: Phasendiagramm Cu-Fe-S (1000°C, 1 atm) [40]

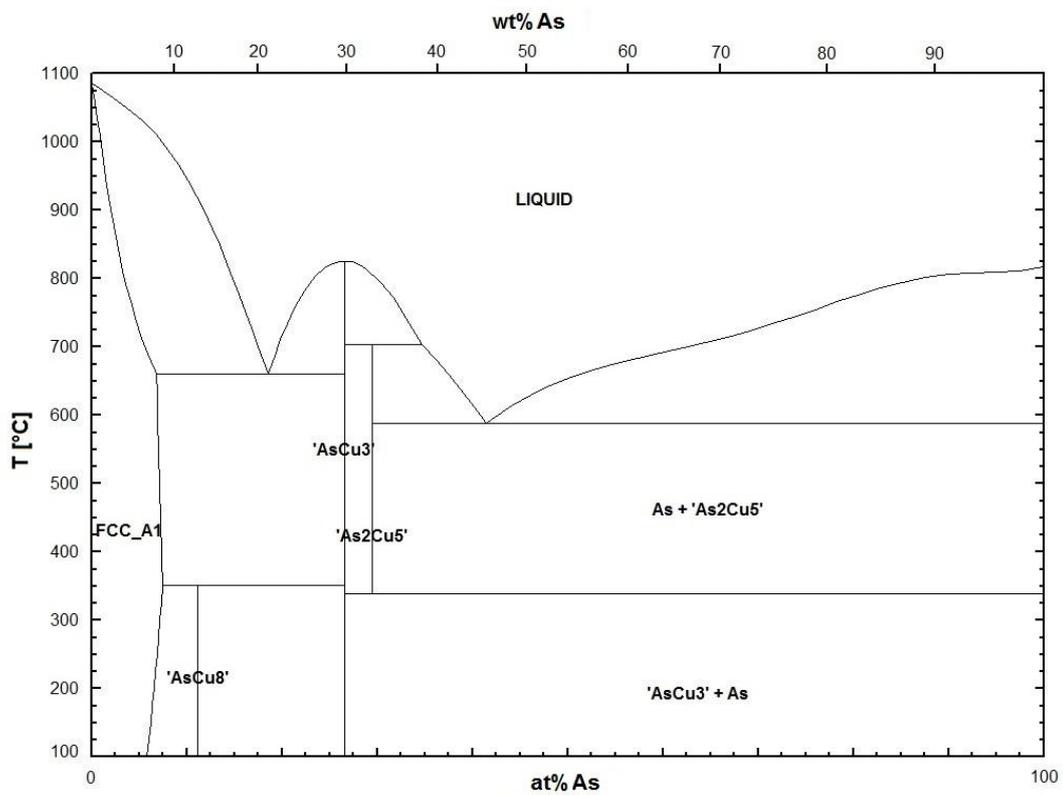


Abb. 10: Phasendiagramm Cu-As [40]

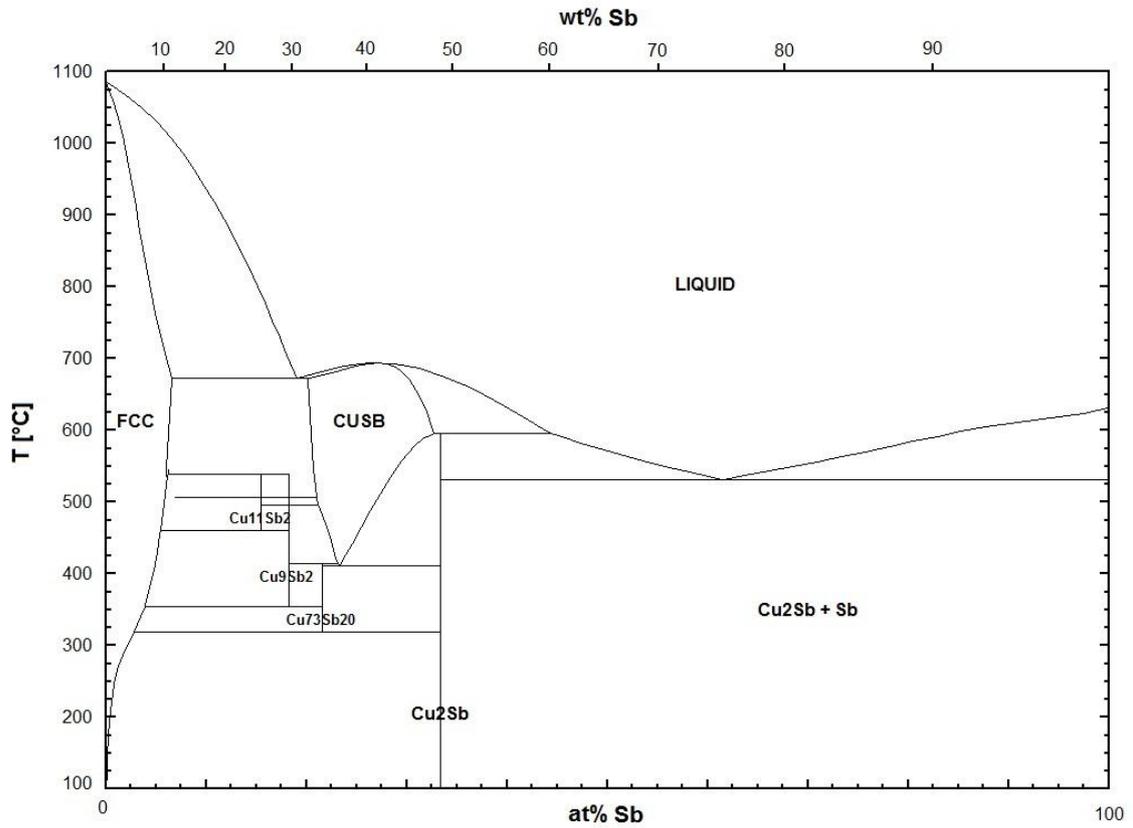


Abb. 11: Phasendiagramm Cu-Sb [40]

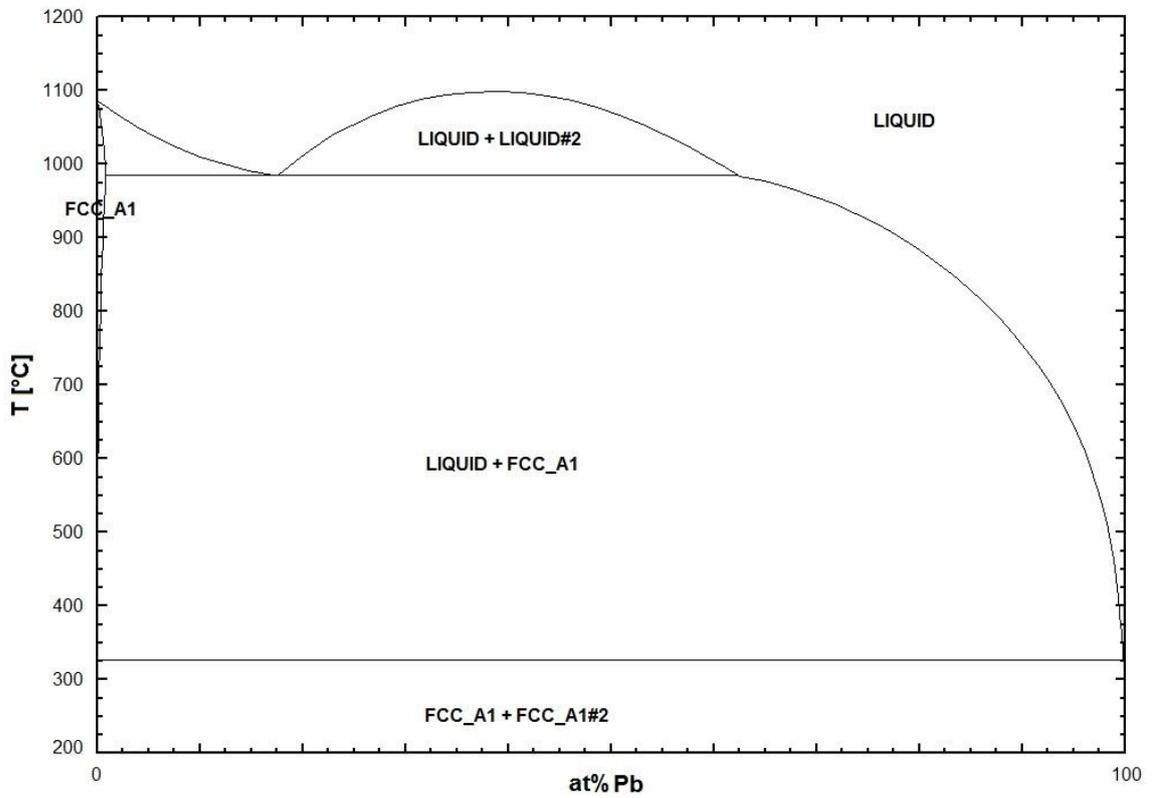


Abb. 12: Phasendiagramm Cu-Pb [40]

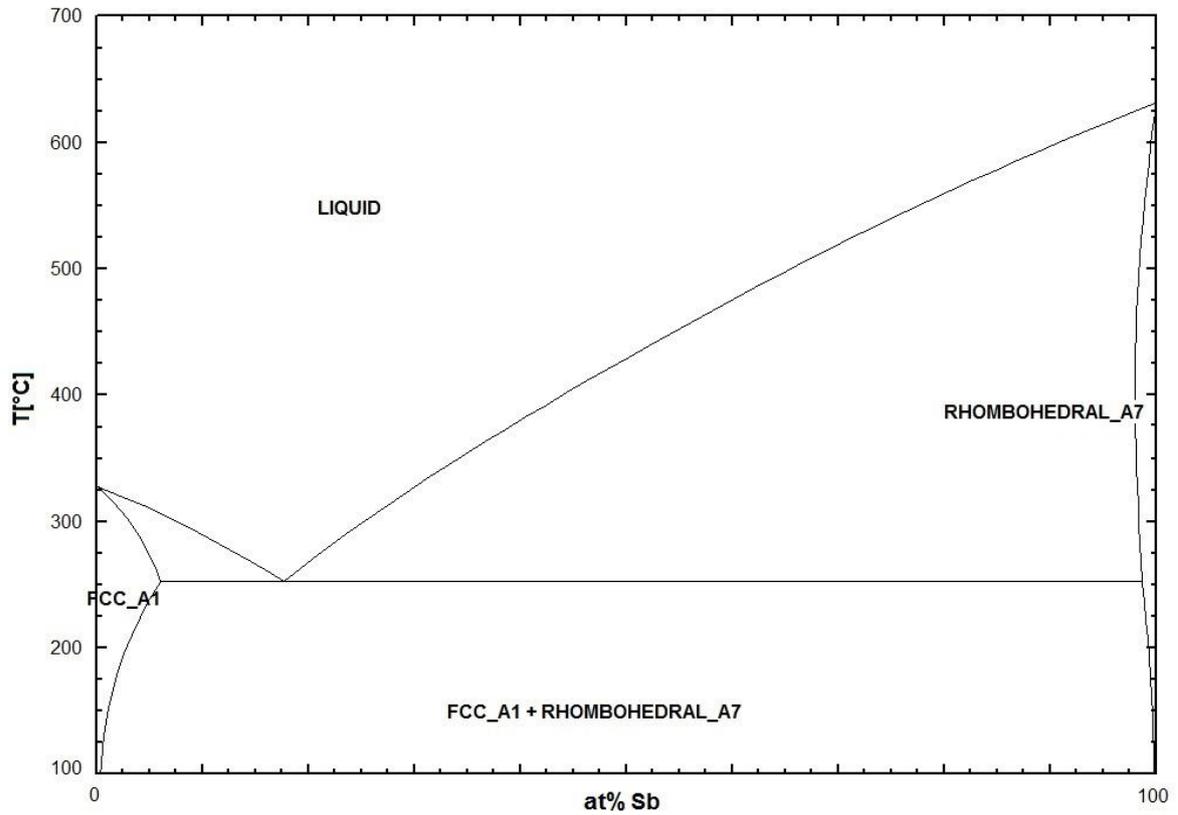


Abb. 13: Phasendiagramm Pb-Sb [40]

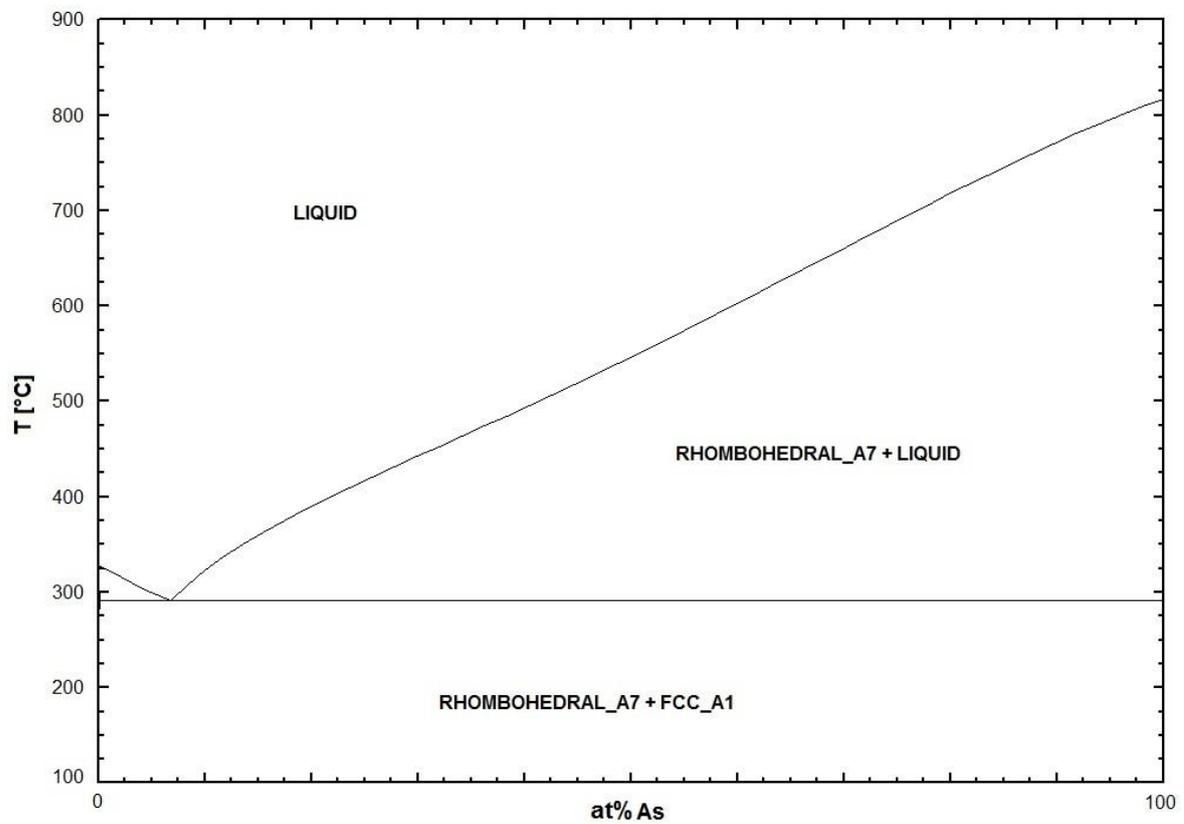


Abb. 14: Phasendiagramm Pb-As [40]

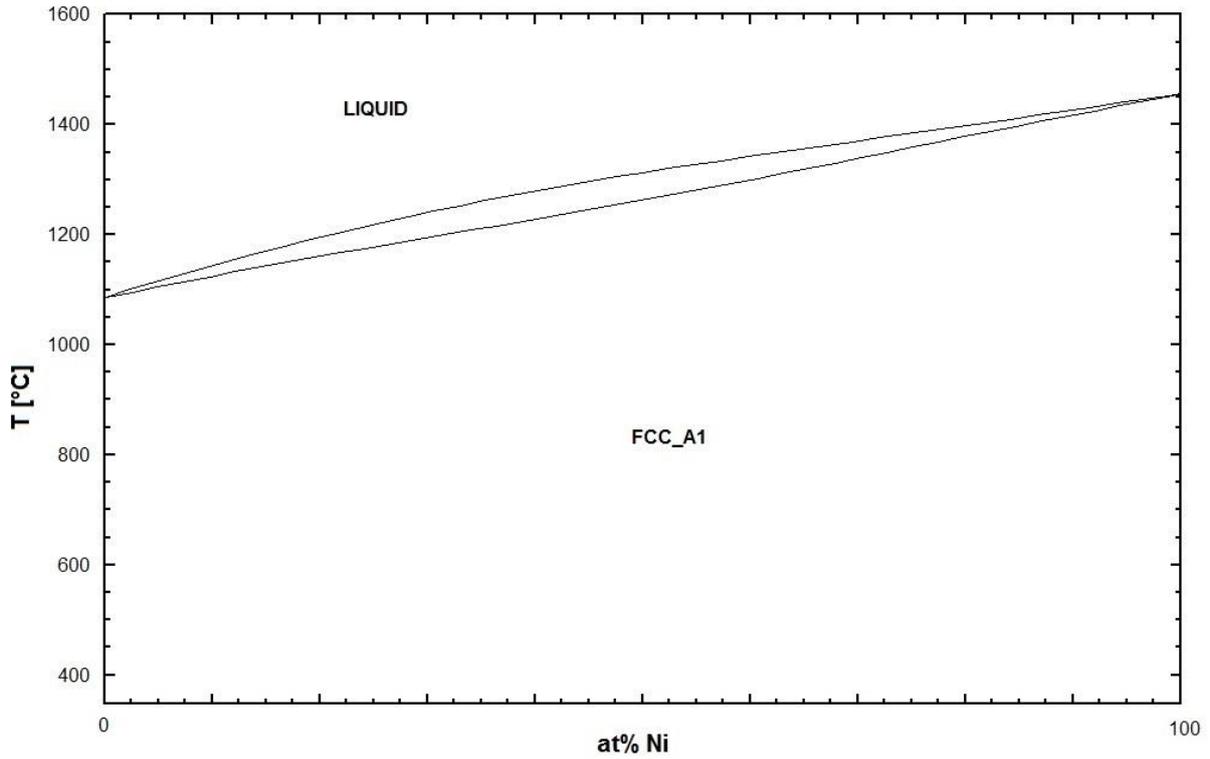


Abb. 15: Phasendiagramm Cu-Ni [40]

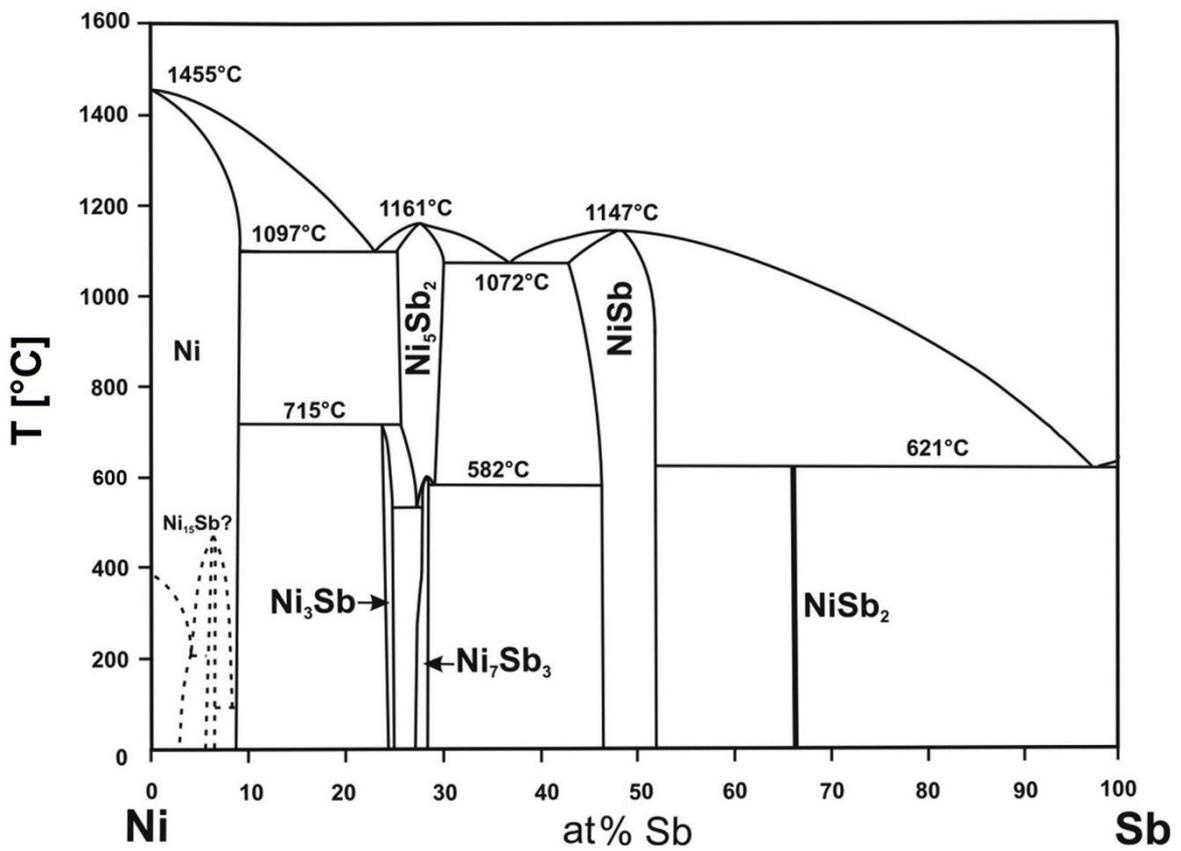


Abb. 16: Phasendiagramm Ni-Sb [41]

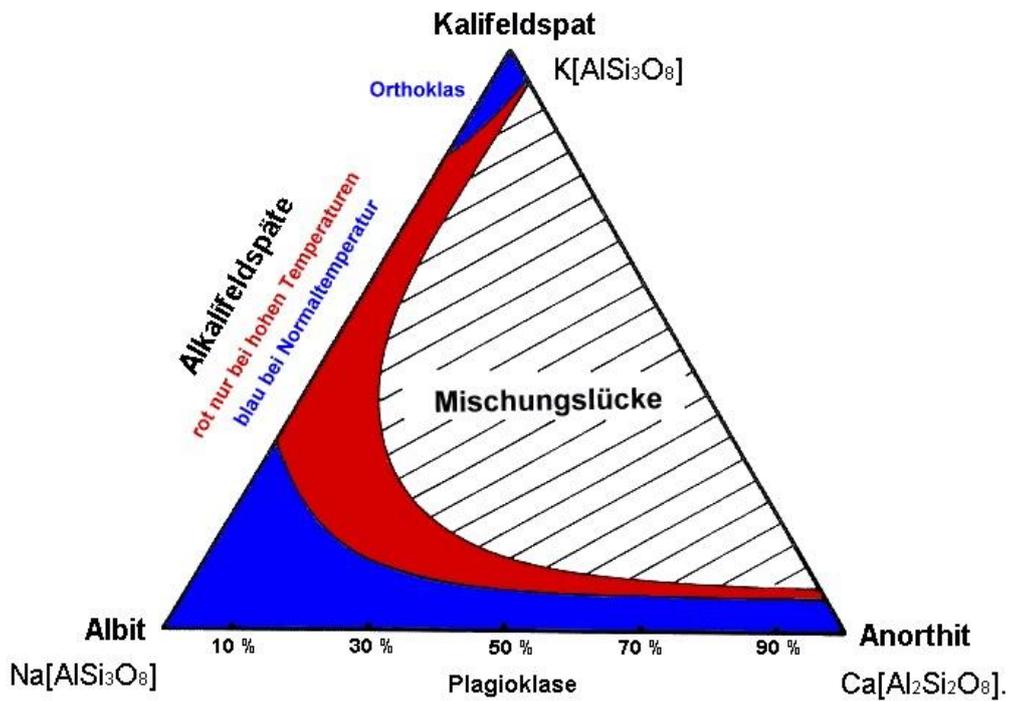


Abb. 17: Phasendiagramm Feldspate [42]

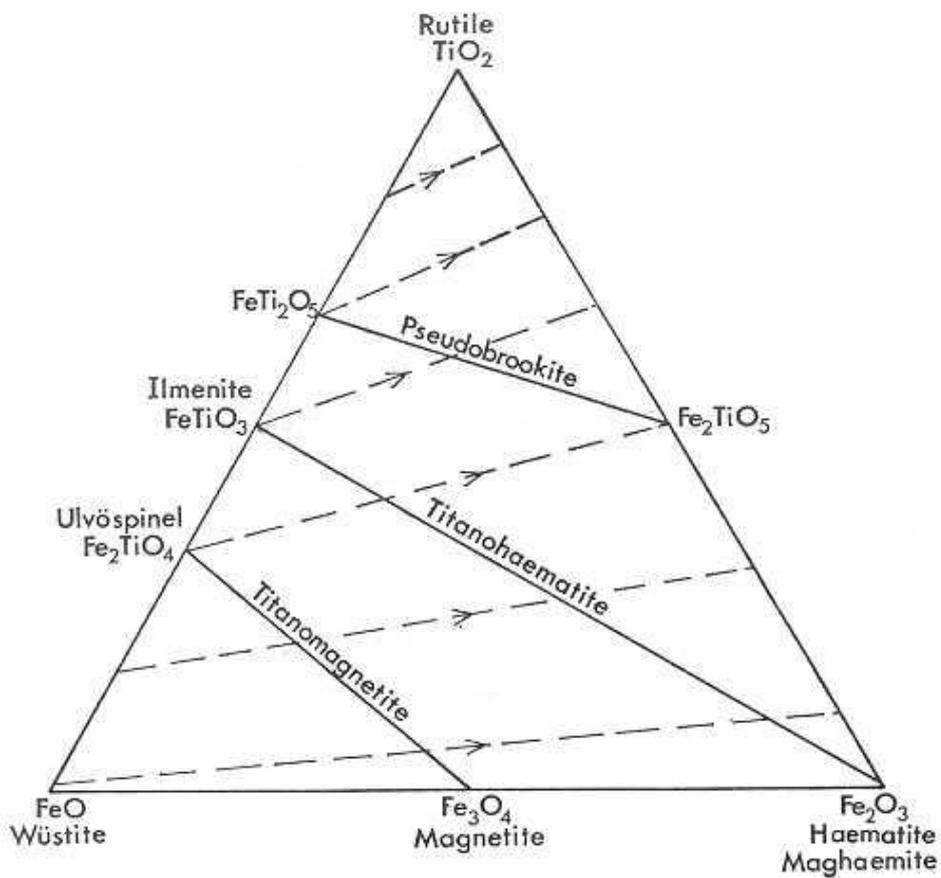


Abb. 18: Phasendiagramm Eisen-Titan-Oxide [43]

3. VERSUCHSDURCHFÜHRUNGEN

3.1. Probenbeschreibung und -präparation

3.1.1. Erzproben

Die Proben stammen aus Gasteil bei Priggitz aus dem Bezirk Neunkirchen in Niederösterreich. Seit 2010 wird dort von Dr. Peter Trebsche das Forschungsprojekt „Priggitz-Gasteil - eine urnenfelderzeitliche Bergbausiedlung im südöstlichen Niederösterreich“ durchgeführt [44–47]. 22 Gesteinsproben wurden 2014 von Roland Haubner auf den Aushubhalden der Ausgrabung eingesammelt und im Rahmen dieser Arbeit analysiert. Zunächst erfolgte eine Einteilung der Proben nach ihrem äußeren Erscheinungsbild. Somit konnten die Proben in vier Kategorien (braun, braun-grün, weiß-grün und Schlackenschicht) unterteilt werden, wobei aus jeder Kategorie mehrere Proben präpariert und untersucht wurden.

Aus der Probe mit der Bezeichnung Schlackenschicht wurden mit einer Diamanttrennscheibe bzw. mit der Trennmaschine der Firma Uniprec mehrere Stücke herausgeschnitten. Dabei wurde darauf geachtet, dass der Gesteinsanteil unter der Schlackenschicht möglichst gering bleibt, da das relativ brüchige Gestein ein sauberes Schleifen bzw. Polieren der Schicht erschwert. Die erhaltenen Stücke wurden mit Phenolharz (MultiFast) entsprechend Tabelle 7 warmeingebettet und per Hand bis auf eine Körnung von P1200 (15 μm) geschliffen. Anschließend erfolgte das Polieren der Probe mit 9 μm -, 3 μm - und 1 μm - Diamantsuspension laut Tabelle 6. Der Anpressdruck wurde jedoch auf 20 N (bzw. bei der 1 μm - Suspension auf 15 N) reduziert, da diese Probe im Vergleich zu den Schlackenproben einen kleineren Durchmesser aufweist. Zusätzlich wurden für die Röntgenbeugungsanalyse einige, auf der Oberfläche der Probe vorhandene, Kristalle herausgebrochen und bestmöglich vom Untergestein separiert.

Die Präparation der übrigen Erzproben belief sich Großteils auf Zerkleinerung durch Schlagbeanspruchung. Es wurde darauf geachtet, neben größeren Proben für die Betrachtung im Digitalmikroskop, auch Proben zu erhalten, die sich für eine Analyse im Rasterelektronenmikroskop eignen. Bruchstücke in einem Größenbereich von einigen mm bis zu ca. 2 cm wurden dabei auf einem Metallplättchen fixiert und so in das REM eingeschleust.

3.1.2. Schlackenproben

Die Proben stammen aus der prähistorischen Verhüttungsanlage "Kupferschmelzplatz S1" [48] in der Eisenerzer Ramsau und wurden von Dr. Susanne Klemm zur Verfügung gestellt. Diese Proben wurden willkürlich ausgewählt und sind daher nicht im archäologischen Kontext zu sehen. Sie wurden mit S1-01 bis S1-10 bezeichnet. Da die Proben bereits infiltriert und in Epoxidharz eingebettet übernommen wurden, entfielen die metallographischen Präparationsschritte. Um das Gefüge jedoch betrachten zu können wurden die Proben auf der automatischen Schleifmaschine Tegra Pol-31 der Firma Struers noch geschliffen und poliert.

Der grobe Abtrag erfolgte mit einer Diamantschleifscheibe mit Körnung P80 und Wasser. Darauf folgten die Körnungen P120 sowie P220. Das Polieren erfolgte mit 9 µm - Diamantsuspension und einer Wabenscheibe, sowie 3 µm - und 1 µm - Diamantsuspension auf Poliertuchscheiben. Die Dosierung der Suspensionen erfolgte dabei mit der Dosiereinheit TegraDoser-5. Der zeitliche Ablauf sowie die verwendeten Schleif- und Polierscheiben sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Tabelle 6: Schleif- bzw. Polierabfolge für Schlackenproben

Körnung/Suspension	Zeit	Anpressdruck	Scheibenbezeichnung
P80 (201 µm)	3 x 2 min	30 N	Struers MD Piano 80
P120 (125 µm)	2 x 2 min		Struers MD Piano 120
P220 (68 µm)			Struers MD Piano 220
9 µm - Diamant	5 min	25 N	Struers Allegro
3 µm - Diamant			Struers MD-Dac
1 µm - Diamant			Struers MD-Nap

3.1.3. Kupfer-Gusskuchen

Der Kupfer-Gusskuchen mit unbekanntem Alter und unbekannter Herkunft wurde freundlicherweise von Herrn Wolfgang Scheiblechner zur Verfügung gestellt. Die Vorgehensweise bei der Probenpräparation wurde in Anlehnung an die Präparation von Graglach-Eisenproben [49, 50] durchgeführt. Es wurde eine ca. 1 cm dicke Scheibe mit der Trennmaschine Labotom-5 der Firma Struers abgetrennt. Diese wurde anschließend an verschiedenen Stellen erneut zerschnitten.

Die so erhaltenen Stücke wurden mittels der Präzisionstrennmaschine Minitom der Firma Struers an den in Abb. 50b markierten Stellen (gelb-strichlierte Linien) getrennt um für die Einbettung möglichst saubere und gerade Schnitte zu gewährleisten.

Die Proben P1 und P2 wurden für elektrolytisches Polieren vorbereitet. Dazu wurde ein nicht-leitfähiges Acrylharz (Struers ClaroFast) zusammen mit einem leitfähigen Acrylharz mit Eisenfüllstoff (Struers ConduFast) verwendet. Die Anwendung dieser Warmeinbettmaterialien erfolgte dabei in der Weise, dass zuerst eine Menge von 5 ml ClaroFast auf die bereits im Einbettzylinder platzierte Probe gegeben wurde. Anschließend wurde ca. 15 ml ConduFast aufgebracht. Dabei wurde darauf geachtet, dass keine Vermischung der beiden Materialien erfolgte. Nach dem Einbettprozess (Betriebsparameter der Einbettpresse siehe Tabelle 7) entsteht dadurch ein elektrisch leitender Körper mit einer nichtleitenden, umgebenden Präparationsoberfläche. Beide Proben wurden händisch bis zu einer Körnung von P4000 geschliffen. Das elektrolytische Polieren erfolgte anschließend auf dem Polier- und Ätzgerät LectroPol-5 der Firma Struers. Als Elektrolyt wurde dabei der Elektrolyt D2 von Struers verwendet (Zusammensetzung siehe Tabelle 5).

Tabelle 7: Betriebsparameter der Einbettpresse Citopress - 1

Einbettmittel		Heizung			Kühlung	
Typ	Menge [ml]	Temp. [°C]	Zeit [min]	Druck [bar]	Kühlrate [-]	Zeit [min]
ClaroFast	5	180	6	300	Mittel	6.5
ConduFast	15 - 20					
MultiFast	20 - 25	180	6	250	Mittel	4

Die Proben P3 bis P6 wurden mit Bakelit (Struers MultiFast) eingebettet. Die verwendeten Betriebsparameter für die Warmeinbettung sind in Tabelle 7 aufgelistet. Die Proben wurden per Hand bis zur Körnung P4000 geschliffen. Vor dem Fein- und Endpolieren mussten die Proben jedoch aufgrund ihrer Porosität infiltriert werden. Dazu wurden diese in einem Ultraschallbad mit Isopropanol gereinigt und anschließend gründlich getrocknet. Die Proben wurden einzeln in 120 °C heißes Paraffinwachs gegeben, wobei das Infiltrieren je nach Beschaffenheit der Probe eine Zeit von 15 bis 30 Minuten beanspruchte. Die Proben wurden abgekühlt und das überschüssige Wachs in noch leicht teigigem Zustand mit einem Poliertuch entfernt.

Im Anschluss daran erfolgte das Polieren mit der automatischen Schleifmaschine Tegra Pol-31 und der Dosiereinheit TegraDoser-5. Der zeitliche Ablauf sowie die verwendeten Polierscheiben und Suspensionen sind in Tabelle 8 aufgelistet.

Nach der Betrachtung und Analyse der Proben im Auflicht- bzw. Rasterelektronenmikroskop wurden die Proben chemisch kontrastiert. Die dabei verwendeten Ätzmittel sind in Tabelle 9 aufgelistet (die Zusammensetzungen der Ätzmittel sind in Tabelle 5 einzusehen). Die für die Proben am besten geeignete Ätzzeit bzw. -art wurde durch mehrere Versuche festgestellt.

Tabelle 8: Polierabfolge für Kupfer-Gußkuchen Proben

Suspension	Zeit	Anpressdruck	Scheibenbezeichnung
3 µm - Diamant	3 min	20 N	Struers MD-Dac
1 µm - Diamant		15 N	Struers MD-Mol
0.04 µm - Siliziumdioxid		10 N	Struers MD-Chem

Tabelle 9: Ätzmittel für Gusskuchen-Proben

Ätzmittel	Ätzzeit / Ätzart
Klemm II	50 Sekunden / aufgetropft
Heyn	15 Sekunden / aufgetropft
Eisen(III)chlorid	3 - 10 Sekunden / gewischt bzw. gewischt und poliert

Bei den Ätzungen nach Klemm bzw. Heyn stellte sich einfaches Auftropfen des Ätzmittels durch eine Pipette als beste Variante heraus. Bei der Kontrastierung mit Eisen(III)chlorid wurde das Ätzmittel mit Hilfe eines Wattestäbchens aufgetragen und durch sanftes Wischen über die Probe verteilt. Dabei wurden Versuche mit verschiedenen Ätzzeiten, verschiedenen Konzentrationen der Eisen(III)chlorid-Lösung (unverdünnt entsprechend Tabelle 5 bzw. 2:1 und 1:1 mit dest. Wasser verdünnt) sowie Kombinationen aus Ätz- und Poliervorgängen durchgeführt.

Durch die Anzahl an durchgeführten Ätzungen mussten die Proben mehrmals neu poliert werden. Dies erfolgte händisch auf Poliertüchern sowie mit 3 µm - und 1 µm - Diamantpaste bzw. 0,05 µm - Al₂O₃ Suspension. Da bei einer Ätzung feine Kratzer verstärkt hervorgehoben werden, wurde auf eine besonders sorgfältige Präparation der Schliffflächen geachtet. Insbesondere waren dabei Betrachtungen im Dunkelfeld zur Überprüfung der Proben hinsichtlich Präparationsfehler hilfreich.

3.2. Analytik

3.2.1. Lichtmikroskopie

Die präparierten Schlackenproben sowie die Proben P1 bis P6 des Kupfer-Gusskuchens wurden mit dem Auflichtmikroskop GX51 von Olympus betrachtet. Von allen Proben wurden dabei Fotos aufgenommen. Bei den Schlackenproben wurde speziell auf sulfidische Einschlüsse, Poren, sowie auf unterschiedliche Gefügestrukturen und Übergänge geachtet. Die Gusskuchenproben wurden hingegen in erster Linie auf Unregelmäßigkeiten im Gefüge hin untersucht. Dies beinhaltete die Betrachtung von Bereichen mit intermetallischen und oxydischen bzw. sulfidischen Einschlüssen und Strukturen. Weiters wurden die Randzonen der Proben detailliert untersucht um Überlegungen über Erstarrungsvorgänge beim Guss anstellen zu können. Die Vergrößerungen wurden bei allen Proben zwischen 50x und 1000x gewählt.

3.2.2. Digitalmikroskopie

Die Erzproben wurden mit dem Digitalmikroskop VHX-5000 von Keyence betrachtet bzw. fotografiert. Dabei wurde das Universal-Zoomobjektiv VH-Z20T verwendet, welches Vergrößerungen zwischen 20x und 200x ermöglicht. Das System erlaubt es Objekte abzubilden, welche unterschiedliche Höhenverteilungen aufweisen. Bilder der verschiedenen Fokusebenen werden automatisch zusammengesetzt und somit Gesamtbilder mit sehr hoher Tiefenschärfe erzeugt. Dadurch konnten die Gemengteile der Proben sehr gut betrachtet werden und Überlegungen über die Bildung von Sekundärmineralien durch Verwitterung bzw. Oxidation angestellt werden. Speziell wurde auf Erzeinlagerungen im Gestein und gut ausgebildete Kristalle geachtet.

3.2.3. Rasterelektronenmikroskopie und EDX-Analyse

Die Oberflächenbeschaffenheit sowie die elementare Zusammensetzung der Proben wurden in einem REM der Marke FEI untersucht. Die Vergrößerungen wurden dabei vergleichbar mit jenen der Lichtmikroskopie gewählt. In einigen Fällen wurde jedoch auch auf Vergrößerungen im Bereich zwischen 2000x und 10000x zurückgegriffen. Im Allgemeinen wurde der BSE-Detektor verwendet um Materialkontrastbilder (BSE-Bilder) zu erstellen. Unterschiedliche Grautöne entsprechen dabei unterschiedlichen elementaren Zusammensetzungen. Durch Detektion von charakteristischer Röntgenstrahlung mittels EDX-Detektor (Firma EDAX) konnte die elementare Zusammensetzung zusätzlich qualitativ und quantitativ erfasst werden.

Wie in Kapitel 3.1.1 bereits erwähnt, wurden für die Analyse der Erzproben Probenstücke auf einem Metallplättchen befestigt und so in das Rasterelektronenmikroskop eingeschleust. Es wurde darauf geachtet, dass diese ähnliche Größe bzw. Höhe aufwiesen. Der Arbeitsabstand zwischen Probe und Objektivlinse bleibt somit gleich und die Analyse wird erleichtert. Durch die Verwendung des BSE-Detektors konnten Unterschiede in der Zusammensetzung betrachtet werden. Elementverteilungsanalysen wurden in Bereichen durchgeführt in denen (für die Fundstelle) untypische Elemente aufschienen.

Bei der Schlackenschichtprobe wurde in erster Linie die auf der Oberfläche anhaftende Schicht mittels Punkt- und Flächenanalysen untersucht. Zusätzlich wurden Punktanalysen an verschiedenen Stellen im Untergestein durchgeführt.

Bei den Schlackenproben wurden neben Punktanalysen der einzelnen Phasen auch Flächenanalysen durchgeführt. Für diese wurden Bereiche mit einheitlicher Struktur gewählt. Somit wurde es möglich die Homogenität innerhalb einer Probe selbst zu beurteilen sowie direkte Vergleiche der unterschiedlichen Proben anzustellen. Zusätzlich wurde an besonders interessanten Stellen ein Mapping (Elementverteilung) der Bestandteile durchgeführt um lokale Unterschiede in der Zusammensetzung festzustellen.

Die Analysen der Kupfer-Gusskuchen-Proben verliefen analog zu jenen der Schlackenproben mit überwiegend Punktanalysen bei bis zu 10000facher Vergrößerung. Speziell wurden die Randzonen und intermetallische sowie oxidische Einschlüsse und Strukturen analysiert.

3.2.4. Röntgenfluoreszenzanalyse

Um die elementare Zusammensetzung des Kupfer-Gußkuchens zu bestimmen, wurden die in Abb. 50b mit A, B und C bezeichneten Proben mittels Röntgenfluoreszenzmethode analysiert.

3.2.5. Röntgenbeugungsanalyse

Röntgenbeugungsanalysen wurden an Erzproben durchgeführt. Die Auswahlkriterien dafür lieferten vor allem die Analyseergebnisse des REM (für die Fundstelle untypische Elementverteilung) bzw. die Untersuchungsergebnisse der Digitalmikroskopie (besonders ausgeprägte Kristalle und Strukturen im Gestein). Die Proben wurden dabei mit dem Röntgendiffraktionssystem X'Pert Pro von PANalytical analysiert.

Aufgrund ihrer sehr unterschiedlichen Beschaffenheit wurden einige Proben zusätzlich mit dem Analysesystem D8 Discover der Firma Bruker untersucht. Im Vergleich zum X'Pert Pro System, bei dem eine Röntgenstrahlbreite von 10 mm verwendet wird, kommt hierbei ein Strahldurchmesser von 0.1 mm zustande. Die Beugungsreflexe werden demnach aus einem sehr viel kleinerem Probenvolumen gewonnen und kleinste Kristallformationen können somit anvisiert und analysiert werden.

3.3. Berechnungen

3.3.1. Schlackenproben

Bei der Elementanalyse durch den EDX-Detektor werden die Ergebnisse in Form von Gewichts- und Atomprozent bereitgestellt. Um diese Daten in dem ternären Phasendiagramm SiO_2 - FeO - CaO darstellen zu können, wurden wie in Gleichung (E 10) zu sehen, die Anteile der entsprechenden Oxide in Massenprozent berechnet und diese anschließend durch Gleichung (E 11) ins Verhältnis gesetzt. Dadurch können größere Bereiche aus den Flächenanalysen sowie einzelne, kleinere Körner aus den Punktanalysen bestimmten Konzentrationsverhältnissen zugeordnet werden. Überlegungen über Erstarrungsvorgänge der Schlacken sowie direkte Vergleiche der Proben werden so ebenfalls möglich.

$$wt\%_{iOxid} = \frac{at\%_i * M_{iOxid}}{\sum_i (at\%_i * M_{iOxid})} * 100 \quad (\text{E } 10)$$

$$wt\%_{iOxid \text{ in Phasendiagramm}} = \frac{wt\%_{iOxid}}{\sum_i wt\%_{iOxid \text{ in Phasendiagramm}}} * 100 \quad (\text{E } 11)$$

3.3.2. Erzproben

Der Berechnungsansatz aus Kapitel 3.3.1 wurde auf die gleiche Art für die Probe mit der Bezeichnung Schlackenschicht verwendet. Die Einteilung erfolgte dabei in der Feldspatserie mit den Endgliedern KAlSi_3O_8 und $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$.

4. RESULTATE

4.1. Erzproben

Die Probe mit der Bezeichnung Schlackenschicht wurde im Digitalmikroskop betrachtet und anschließend wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben präpariert und im Rasterelektronenmikroskop analysiert. Zusätzlich wurden 15 Erzproben mittels Digitalmikroskop photographisch dokumentiert. Kleinere Proben (u.a. Probe w-g 10) sowie zerkleinerte Probestücke (z.B. Probe w-g 13-2, 13-a, 13-c,...) welche ausgeprägte Kristallformen, sulfidische Einschlüsse oder kupferhaltige Bereiche aufwiesen wurden daraufhin im Rasterelektronenmikroskop betrachtet und analysiert. An Bereichen, an denen für den Fundort untypische Elemente aufschienen, wurden Elementverteilungsanalysen durchgeführt. Darüber hinaus wurde bei mehreren Proben eine Röntgenbeugungsanalyse durchgeführt, um die betrachteten Mineralien eindeutig zu identifizieren.

4.1.1. Erze - Digitalmikroskopie

Bei Abb. 19a und Abb. 19b handelt es sich um Digitalmikroskopaufnahmen der Schlackenschicht. Es ist gut zu erkennen, dass das Grundgestein mit einer feinkörnigen grauen Schicht überzogen ist. Zusätzlich sind in dieser Schicht würfelförmige Kristalle eingeschlossen welche eine intensiv dunkelrote Farbe aufweisen.

Abb. 19c zeigt ein Bruchstück der Probe weiß-grün 4. Es sind größere sulfidische Erzeinschlüsse vorhanden die, wie in Abb. 19d zu sehen, von nichtglänzendem, grau-braunem bis schwarzem Gestein umrandet bzw. durchzogen werden.

In Abb. 19e ist ein Bruchstück der Probe braun 2 zu sehen. Sulfidische Erzeinlagerungen sind nur vereinzelt zu finden und weisen eine maximale Größe von ca. 200 µm auf. Im rechten Bildbereich ist jedoch zu erkennen, dass größere Kristalle im Gestein vorhanden sind. Der Habitus und die Farbe ähnelt dabei stark den Kristallen in der Schlackenschicht in Abb. 19b.

Abb. 20 zeigt die Probe weiß-grün 10 bei der das gesamte Untergestein mit einer kupferhaltigen Schicht überzogen ist. Im rechten, oberen Bildbereich in Abb. 20d ist zu erkennen, dass das Erz in feinen Adern das Gestein durchdringt und an der Oberfläche ungehindert aufgewachsen ist. Die Schichtdicke lässt sich gut durch Abb. 20e abschätzen und beträgt ca. 200 µm.

Bei Abb. 21 handelt es sich um Bruchstücke der Probe weiß-grün 13. Wie in Abb. 21a zu sehen, weist Probe 13-2 keine sulfidischen Erzeinschlüsse auf. Es sind jedoch größere Bereiche von kupferhaltigen Sekundärmineralien durchdrungen, die wie in Abb. 21c eine tiefgrüne Farbe aufweisen. In Abb. 21b ist zusätzlich ein Bergkristall an der Unterseite des braun-schwarzen Einschlusses zu erkennen.

Abb. 21d zeigt, dass auch auf Probe weiß-grün 13-a keine größeren kupferhaltigen Primärerzminerale vorhanden sind. In Abb. 21e ist jedoch ein größerer Bereich erkennbar, der sich deutlich vom quarzartigen Untergestein abhebt. Dieser Einschluss weist braune, faserige Kristallstrukturen auf, welche sich zu einem schwammartigen Aggregat zusammenlagern. In Abb. 21f ist ein kleinerer sulfidischer Erzeinschluss im rechten Bildbereich vorhanden. Zusätzlich ist ein Kristall mit würfeligem Habitus zu erkennen.

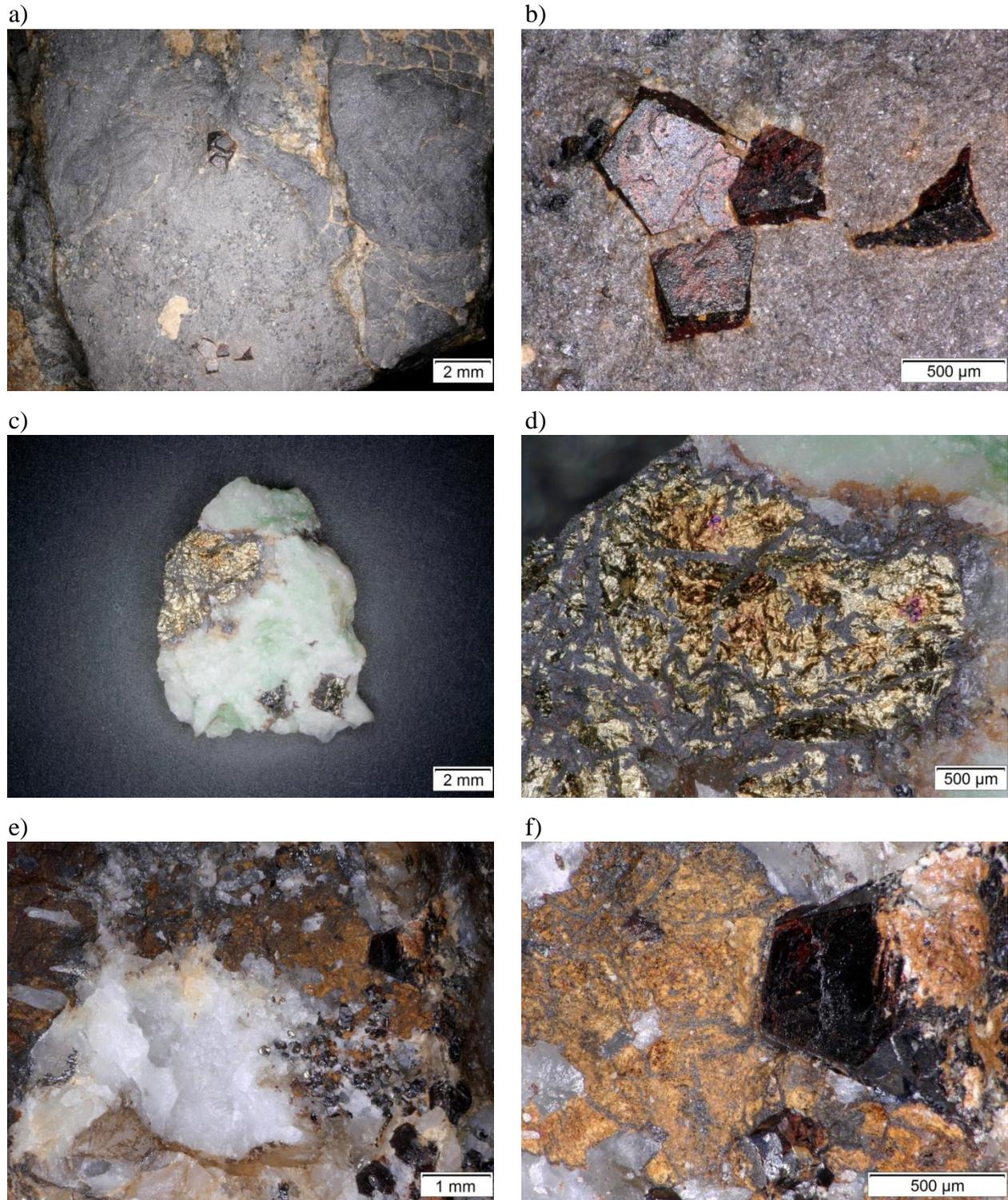


Abb. 19: Digitalmikroskop-Aufnahmen - Erze
a) Schlackenschicht, b) Schlackenschicht Kristall
c) Gasteil w-g 4-b, d) Gasteil w-g 4-b sulfidischer Bereich
e) Gasteil braun 2-1-b, f) Gasteil braun 2-1 Kristall

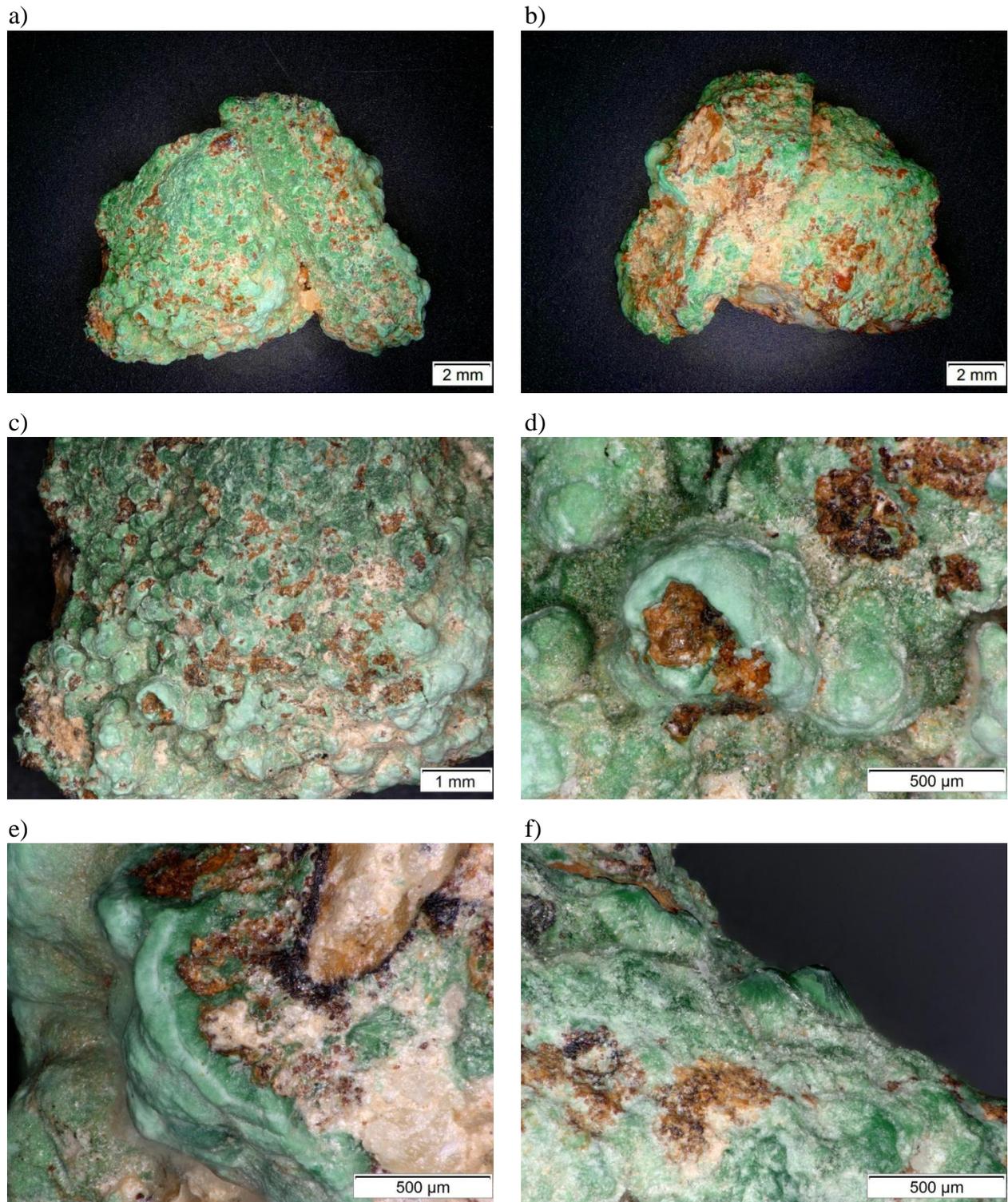


Abb. 20: Digitalmikroskop-Aufnahmen - Erze
a) Gasteil w-g 10 Vorderseite, b) Gasteil w-g 10 Rückseite
c,d) Gasteil w-g 10 Vorderseite Detail
e,f) Gasteil w-g 10 Rückseite Detail



Abb. 21: Digitalmikroskop-Aufnahmen - Erze

- a) Gasteil w-g 13-2, b) Gasteil w-g 13-2 Bergkristall
c) Gasteil w-g 13-2 Kupferhaltiger Bereich d) Gasteil w-g 13-a
e) Gasteil w-g 13-a Detail, f) Gasteil w-g 13-a Kristall und sulfidischer Einschluss

4.1.2. Erze - REM

Abb. 22a zeigt ein BSE-Bild eines Bereiches mit Primärerz. Die Ergebnisse der EDX-Analyse zeigen, dass es sich um eine sulfidische Kupfer-Eisen Verbindung handelt. Durchzogen wird dieses Primärerz von oxidischen Bereichen welche weniger Kupfer enthalten. Zusätzlich sind kleinere Einschlüsse vorhanden die überwiegend aus Eisensulfid bestehen und beinahe vollständig an Kupfer verarmt sind.

In Abb. 22b ist das BSE-Bild von Probe braun 2-1-b zu sehen. Dieses ist mit der Digitalmikroskopaufnahme in Abb. 19f vergleichbar. Entsprechend den Analyseergebnissen handelt es sich bei dem kubischen Kristall ebenso wie bei dem umliegenden Mineral um Eisenoxid-Verbindungen mit geringen Anteilen an Kupfer, Silizium und Magnesium. Im Bereich um den Kristall ist zusätzlich Mangan vorhanden.

Abb. 22c beinhaltet drei Analysebereiche. Das Grundmaterial besteht dabei hauptsächlich aus Silizium und Sauerstoff. Der hellgraue, ringförmige Bereich im oberen Bildabschnitt beinhaltet zusätzlich größere Mengen Mangan. Die weißgrauen Bereiche bestehen aus einer sauerstoff- bzw. kohlenstoffhaltigen Verbindung mit geringen Anteilen Silizium, Aluminium und Eisen.

Abb. 23a zeigt eine krustenartig, amorphe, eisenoxidhaltige Schicht auf quarzreichem Untergestein. Zusätzlich sind mehrere kupferhaltige, nadelförmige Aggregate zu sehen, welche größere Mengen Sauerstoff und Kohlenstoff beinhalten.

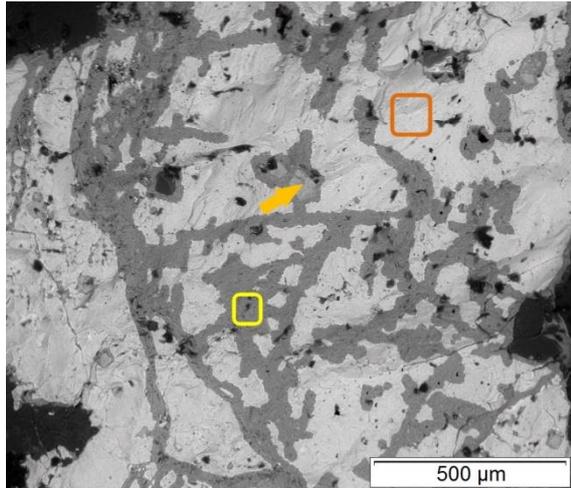
Abb. 23b zeigt ein BSE-Bild der Schlackenschicht-Probe. Das Analyseergebnis zeigt dass die Schicht hauptsächlich aus Kalium, Aluminium, Silizium und Sauerstoff besteht. Zusätzlich sind kleinere Mengen Magnesium und Natrium vorhanden sowie Eisen und Titan. Der eingeschlossene kubische Kristall besteht aus Eisen und Sauerstoff, wobei auch geringe Anteile jener Elemente detektiert wurden die in der Schicht vorkommen.

Abb. 23c zeigt ein Schliffbild der Schlackenschicht. Das Ergebnis der Flächenanalyse dieses Bereichs bestätigt das Analyseergebnis aus Abb. 23b. In Abb. 24 wurde die Zusammensetzung der Schicht sowie der Grenzbereich zum Untergestein genauer betrachtet. Es ist gut zu erkennen, dass in der gesamten Schicht kleinere Körner aus Eisen-Titanoxid relativ gleichmäßig verteilt vorliegen. In Abb. 24a ist ein ca. 200 µm großer Einschluss zu erkennen der im Kern aus Eisensulfid besteht und von Eisenoxid umgeben ist.

In Abb. 24b sind im Untergestein größere Körner aus Eisen-Titanoxid und Zirkoniumsilikat vorhanden. Das Untergestein selbst besteht aus Silizium und Sauerstoff, wobei an einigen Analysestellen zusätzlich Natrium und Aluminium vorliegen. Darüber hinaus bestehen größere Bereiche überwiegend aus Kalziumoxid, wobei auch Eisen, Kohlenstoff und Spuren von Silizium vorhanden sind.

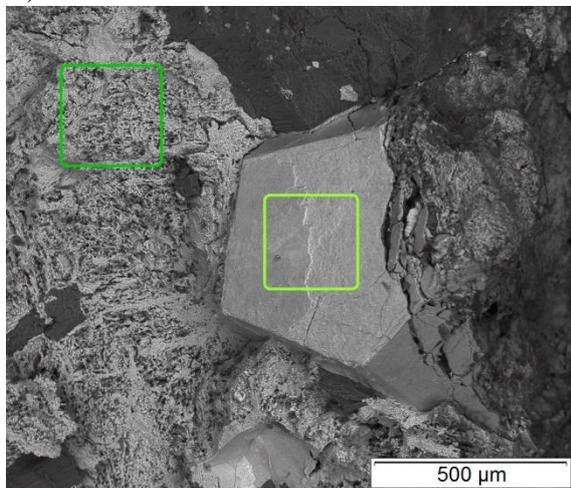
Eine Analyse des Bereichs um den Bergkristall in Abb. 21b bzw. Abb. 25a zeigte, dass der Anteil an Quecksilber mit bis zu 14.6 wt% sehr hoch ist. Aus diesem Grund wurde in dem Bereich in Abb. 25b eine Elementverteilungsanalyse durchgeführt. Abb. 26 zeigt die Ergebnisse des Mappings, wobei das BSE-Bild, durch entsprechende Bildbearbeitung, zur Verdeutlichung über die Elementverteilungen gelegt wurde. Es ist gut zu erkennen, dass Quecksilber und Schwefel beinahe deckungsgleich an den selben Stellen im Gestein liegen. In diesem Bereich und darüber hinaus liegt auch Eisen konzentriert vor. Sauerstoff ist, mit Ausnahme der sulfidischen Stellen, im gesamten Analysebereich verteilt. Kupfer beschränkt sich auf kleinere Bereiche im oberen Bildabschnitt. In Abb. 21b bzw. Abb. 25a sind dies jene Stellen, welche eine tiefgrüne Farbe aufweisen. Siliziumhaltige Mineralien umrahmen die eisenreichen Stellen. Dies schließt, wie zu erwarten, auch den Bergkristall selbst mit ein.

a)



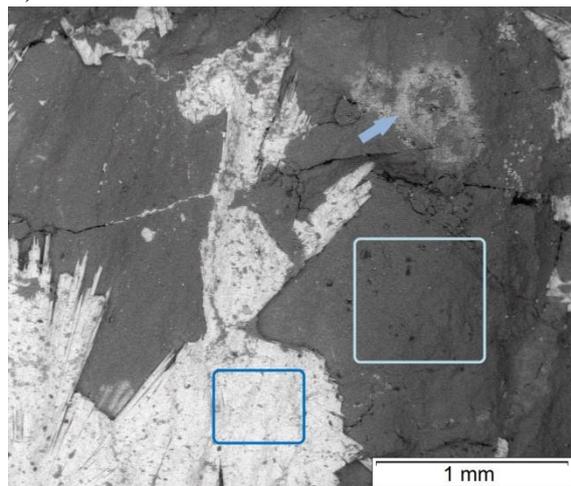
Element	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%
C	5.61	13.11	5.43	15.08	5.76	17.61
O	29.92	52.51	7.91	16.49	5.16	11.84
Si	2.70	2.70	0.92	1.10	1.02	1.33
S	4.60	4.03	37.62	39.15	28.17	32.26
Fe	39.27	19.74	40.27	24.06	29.58	19.44
Cu	17.91	7.91	7.85	4.12	30.31	17.51

b)



Element	wt%	at%	wt%	at%
C	0.00	0.00	4.05	11.33
O	16.46	40.33	20.07	42.17
Si	1.64	2.29	1.57	1.88
Ca	0.50	0.49	0.00	0.00
Mn	0.00	0.00	1.35	0.83
Fe	78.39	55.04	71.30	42.91
Cu	3.01	1.86	1.66	0.88

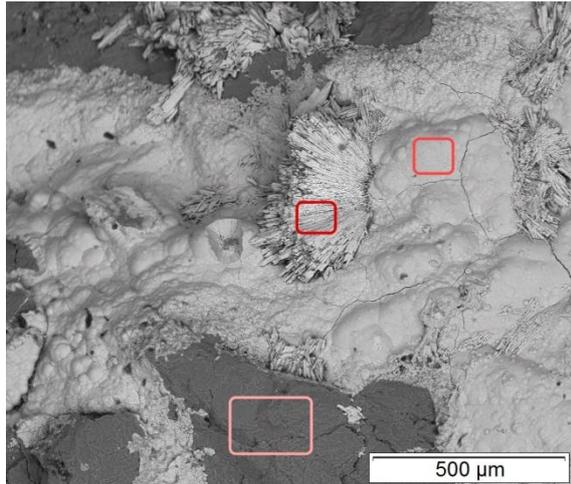
c)



Element	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%
C	0.00	0.00	6.35	12.31	9.51	19.86
O	43.52	59.36	35.35	51.43	34.00	53.32
Mg	0.45	0.41	0.44	0.42	0.00	0.00
Al	3.61	2.92	4.38	3.78	1.33	1.23
Si	43.56	33.84	22.57	18.70	7.36	6.57
K	1.70	0.95	2.09	1.24	0.28	0.18
Ca	0.00	0.00	1.72	1.00	0.00	0.00
Mn	0.00	0.00	18.64	7.90	0.00	0.00
Fe	1.41	0.55	2.42	1.01	1.07	0.48
Cu	5.73	1.97	6.04	2.21	46.47	18.35

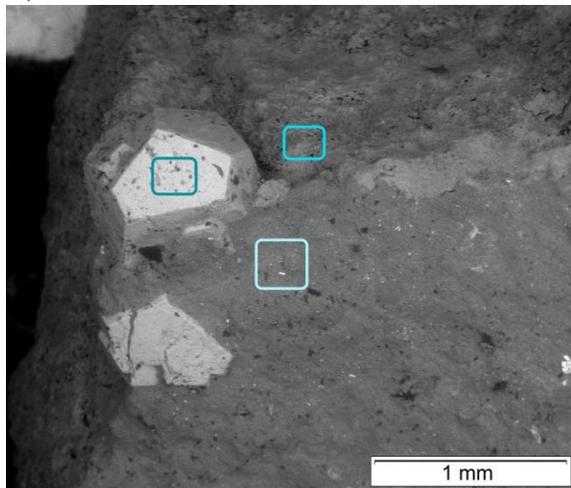
Abb. 22: REM-Aufnahmen - Erze - EDX Punkt- und Flächenanalysen an farblich markierten Stellen a) Gasteil w-g 13-d, b) Gasteil braun 2-1-b, c) Gasteil w-g 13-c

a)



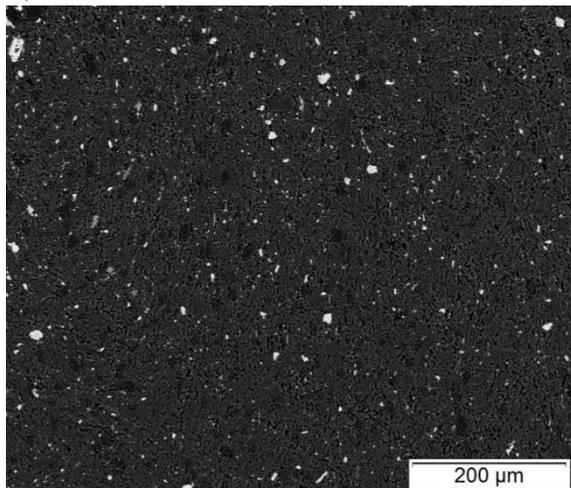
Element	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%
C	0.00	0.00	4.21	10.17	15.18	23.85
O	48.82	62.61	30.51	55.28	56.70	66.87
Al	0.00	0.00	0.00	0.00	0.90	0.63
Si	51.18	37.39	1.88	1.94	1.52	1.02
Fe	0.00	0.00	58.51	30.37	0.00	0.00
Cu	0.00	0.00	4.89	2.23	25.70	7.63

b)



Element	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%
C	8.45	14.99	7.23	12.69	6.44	15.49
O	36.61	48.74	41.78	55.09	26.17	47.30
Na	0.25	0.23	1.37	1.26	0.00	0.00
Mg	1.12	0.99	1.53	1.32	0.75	0.90
Al	13.11	10.35	11.30	8.84	1.01	1.08
Si	20.71	15.71	16.37	12.30	2.05	2.11
K	8.33	4.54	4.68	2.52	0.41	0.30
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.57	0.41
Ti	1.53	0.68	0.45	0.20	0.00	0.00
Fe	9.89	3.77	15.29	5.78	62.60	32.41

c)



Element	wt%	at%
O	39.47	55.43
Na	1.22	1.19
Mg	1.82	1.69
Al	16.62	13.84
Si	24.62	19.70
K	8.90	5.11
Ti	1.11	0.52
Fe	6.24	2.51

Abb. 23: REM-Aufnahmen - Erze - EDX Punkt- und Flächenanalysen

a) Gasteil w-g 11 (farblich markierte Stellen),

b) Schlackenschicht 1 (farblich markierte Stellen), c) Schlackenschicht S2 (Flächenanalyse)

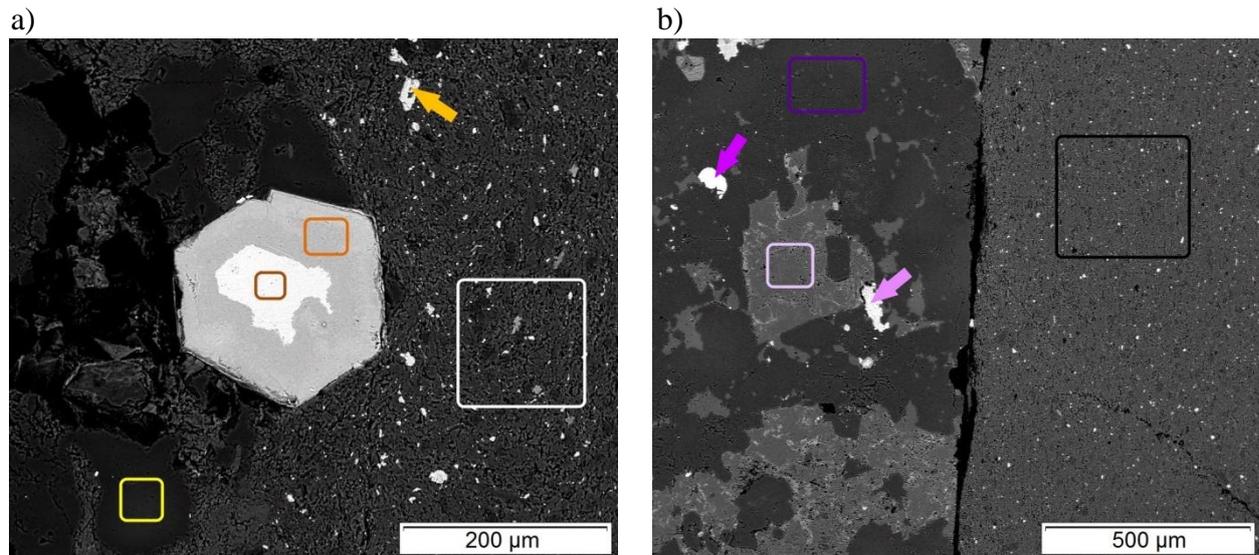


Abb. 24: REM-Aufnahmen - Erze - EDX Punkt- und Flächenanalysen an farblich markierten Stellen a) Schlackenschicht S2 Schicht und Einschluss
b) Schlackenschicht S2 Schicht und Untergestein

Tabelle 10: Analyseergebnisse der farblich gekennzeichneten Stellen in Abb. 24

Analyse		O	Na	Mg	Al	Si	K	Ti	Fe	andere	
a)	A1	wt%	39.62	1.99	1.79	16.27	24.69	8.11	1.47	6.07	-
		at%	55.46	1.94	1.65	13.51	19.69	4.64	0.69	2.43	-
	A2	wt%	47.21	0.00	0.00	0.00	52.79	0.00	0.00	0.00	-
		at%	61.09	0.00	0.00	0.00	38.91	0.00	0.00	0.00	-
	S1	wt%	20.66	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.11	73.23	-
		at%	47.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.67	48.03	-
	A3	wt%	30.31	0.00	0.00	0.00	0.98	0.00	0.00	66.06	2.15 C, 0.15 S
		at%	57.33	0.00	0.00	0.00	1.06	0.00	0.00	35.8	5.41 C, 0.14 S
	A4	wt%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	43.96	52.73 S, 3.30 Co
		at%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	31.64	66.11 S, 2.25 Co
b)	A1	wt%	42.00	0.00	0.00	0.00	0.86	0.00	0.00	5.48	9.35 C, 42.31 Ca
		at%	57.22	0.00	0.00	0.00	0.67	0.00	0.00	2.14	16.96 C, 23.01 Ca
	S1	wt%	20.31	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.40	77.28	-
		at%	46.96	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.86	51.18	-
	S2	wt%	36.00	0.00	0.00	0.00	17.92	0.00	0.00	0.00	46.08 Zr
		at%	66.31	0.00	0.00	0.00	18.80	0.00	0.00	0.00	14.89 Zr
	A3	wt%	41.74	7.41	0.00	8.19	42.66	0.00	0.00	0.00	-
		at%	54.88	6.78	0.00	6.39	31.95	0.00	0.00	0.00	-
	A4	wt%	39.97	1.01	2.03	17.04	24.68	8.75	0.99	5.53	-
		at%	55.77	0.98	1.86	14.10	19.62	4.99	0.46	2.21	-

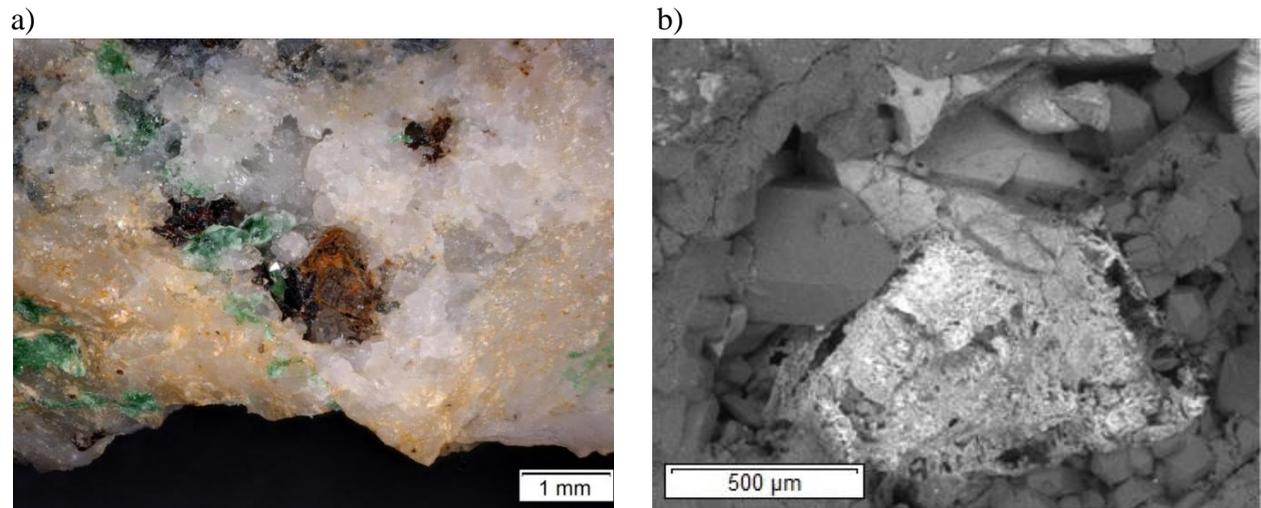


Abb. 25: REM-Aufnahmen - Erze - Mapping Gasteil w-g 13-2 - Übersicht

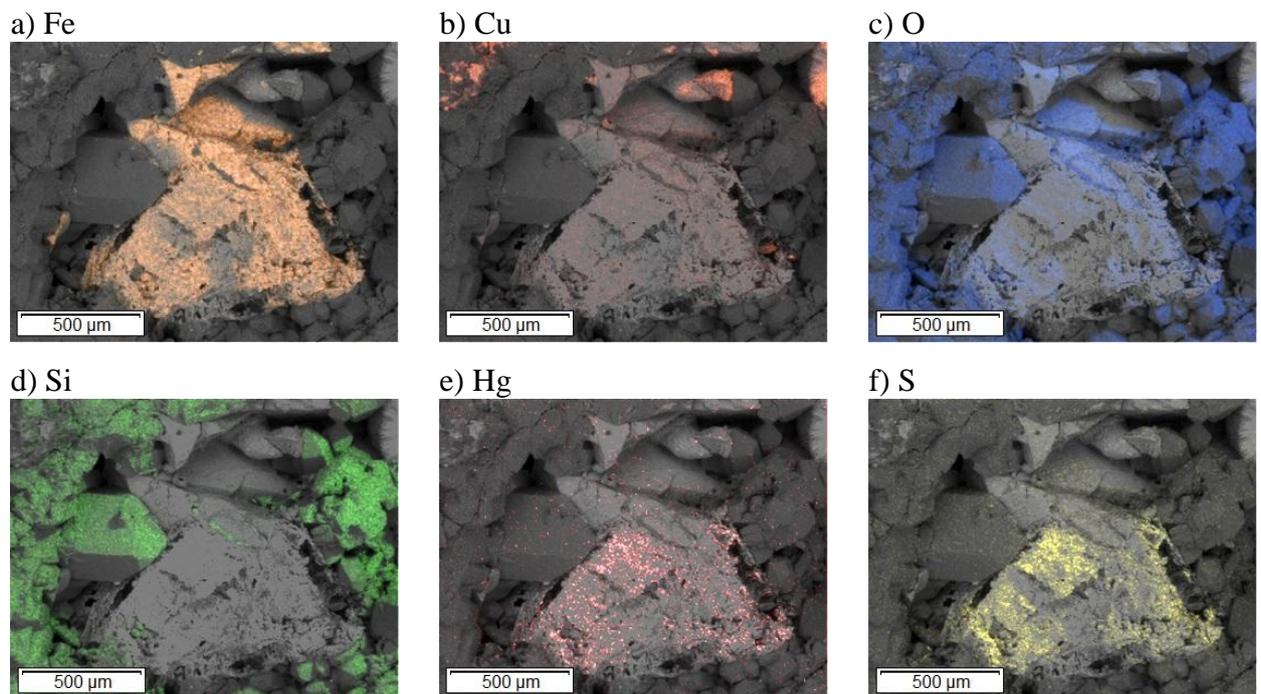


Abb. 26: REM-Aufnahmen - Erze - Mapping Gasteil w-g 13-2

4.1.3. Erze - XRD

In Tabelle 11 sind die untersuchten Proben sowie die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse zusammengefasst aufgeführt. Die Probe w-g 13-2 wurde vor allem aufgrund des hohen Quecksilbergehalts im Bereich des Bergkristalls analysiert. Dem Beugungsdiagramm in Abb. 27 ist jedoch zu entnehmen dass die Reflexe des vermuteten Quecksilbersulfids Cinnabarit (Zinnober) nicht mit dem Beugungsbild des Analysebereichs übereinstimmen. Zu den tatsächlich identifizierte Phasen zählen Quarz und das Kupferoxid Cuprit.

Auch bei Probe w-g 13-a wurden ungeachtet der, per EDX-Analyse detektierten Quecksilber- und Arsengehalte weder Cinnabarit noch Tennantit identifiziert. Im Beugungsdiagramm (Abb. 28) ist jedoch im Winkelbereich zwischen 13° und 23° eine amorphe Phase vorhanden.

Bei Probe w-g 10 wurde das sekundäre Kupfererz Malachit festgestellt. Überdies wurde neben Quarz auch β -Cristobalit identifiziert, eine Hochtemperaturmodifikation von SiO_2 . Die Probe wurde zusätzlich mit dem System D8 Discover analysiert. Dabei wurden ebenfalls Malachit und Quarz als stabile Phasen identifiziert. Cristobalit scheint in diesem Beugungsdiagramm (siehe Abb. 30) jedoch nicht auf.

Im Primärerzsbereich von Probe w-g 4-b wurde ein kupferhaltiges Mineral in Form von Chalkopyrit bestimmt. Zusätzlich ist neben Quarz auch Dolomit vorhanden. Die EDX-Analysen bestätigen, dass vor allem Kohlenstoff und Sauerstoff im Primärerzsbereich vorhanden sind. Das Vorkommen eines gesteinsbildenden Carbonats ist demnach potentiell möglich.

Bei der Schlackenschicht wurde die Röntgenstrukturanalyse an kubischen Kristallen, wie sie in Abb. 19a und Abb. 19b bzw. Abb. 23b zu sehen sind, durchgeführt. Entsprechend dem Beugungsdiagramm in Abb. 32 wurden Pyrit und Goethit als stabile Phasen identifiziert. Aufgrund der Präparationsmethode ist es sehr wahrscheinlich, dass ein kleiner Anteil des Untergesteins mitanalysiert wurde. Dies lässt sich durch das Vorhandensein von Calcit bestätigen. Zusätzlich wurde die Oberfläche der Schlackenschicht-Probe analysiert. Dabei wurden Calcit, das Eisenoxid Hämatit, die Schichtsilikate Chrysotil und Muskovit, sowie Quarz bestimmt. Es sind jedoch viele weitere Reflexe vorhanden, die durch die identifizierten Phasen nicht abgedeckt wurden.

Tabelle 11: Röntgenstrukturanalyse - Ergebnisse

Probe	Analysebereich	identifizierte Phasen	Beugungsdiagramm
Gasteil w-g 13-2	Bereich über Bergkristall Abb. 21b bzw. Abb. 25	Quarz Cuprit	Abb. 27
Gasteil w-g 13-a	Schwammartiges Aggregat Abb. 21e	Quarz	Abb. 28
Gasteil w-g 10	krustenartige, kupferhaltige Schicht Abb. 20	Malachit Quarz β -Cristobalit	Abb. 29, Abb. 30
Gasteil w-g 4-b	Primärerz-Bereich Abb. 19d	Quarz Chalkopyrit Dolomit	Abb. 31
Gasteil Schlackenschicht	Kristall Abb. 19b, Abb. 23b	Pyrit Goethit Calcit	Abb. 32
	Schicht Abb. 23b	Calcit Hämatit Quarz Chrysotil Muscovit	Abb. 33

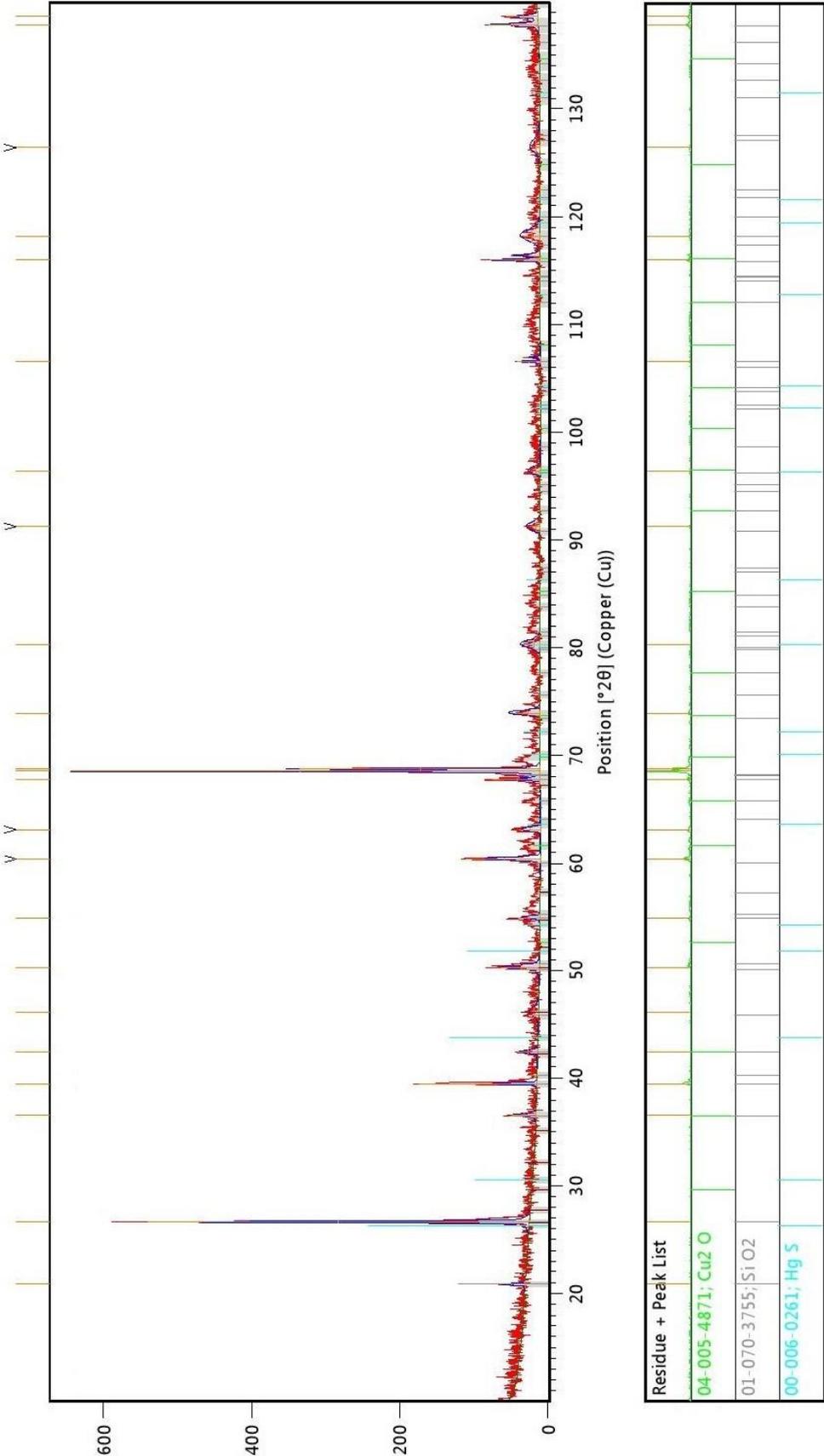


Abb. 27: Beugungsdiagramm - Probe w-g 13-2 - X'Pert Pro

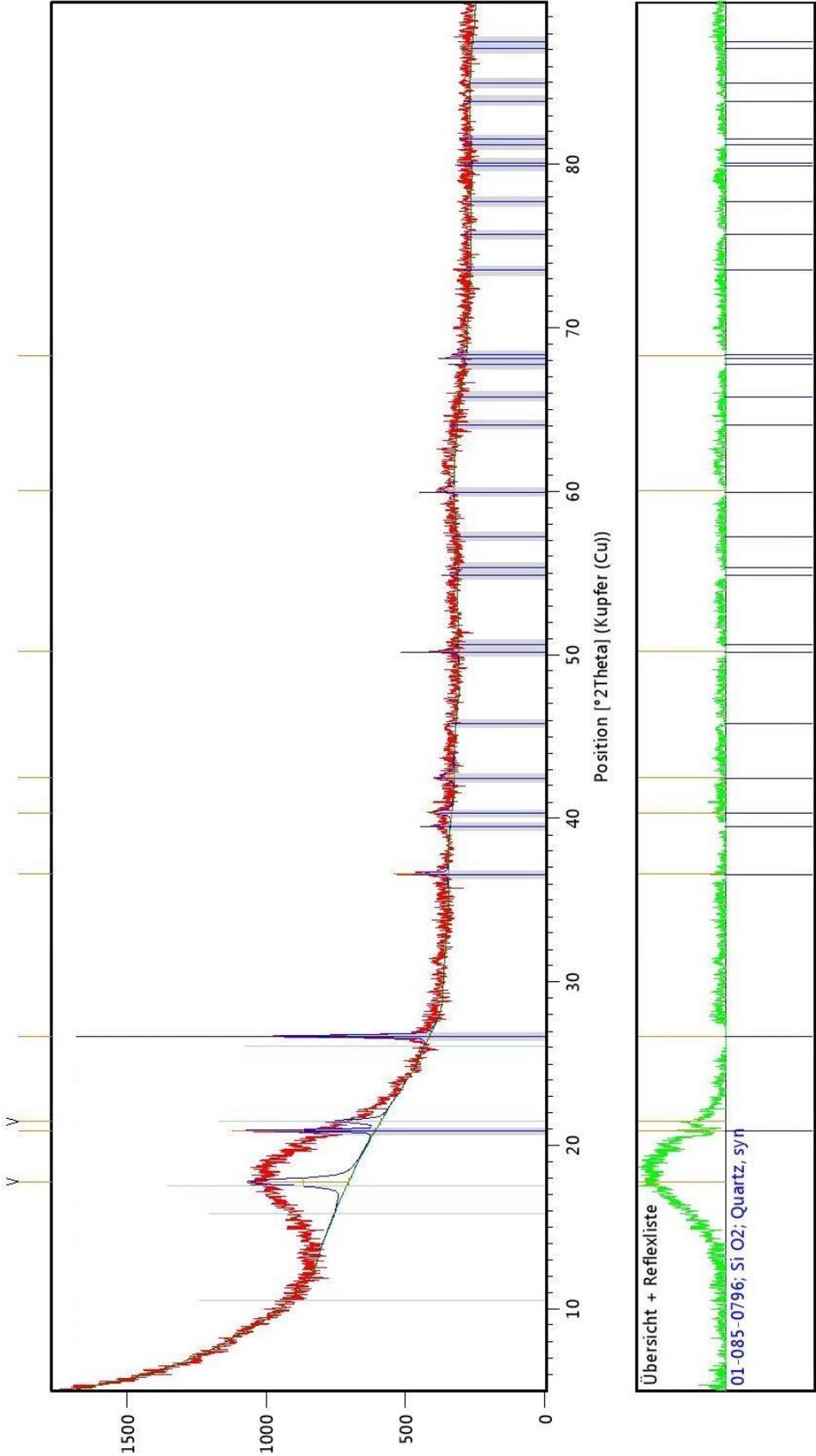


Abb. 28: Beugungsdiagramm - Probe w-g 13-a - X'Pert Pro

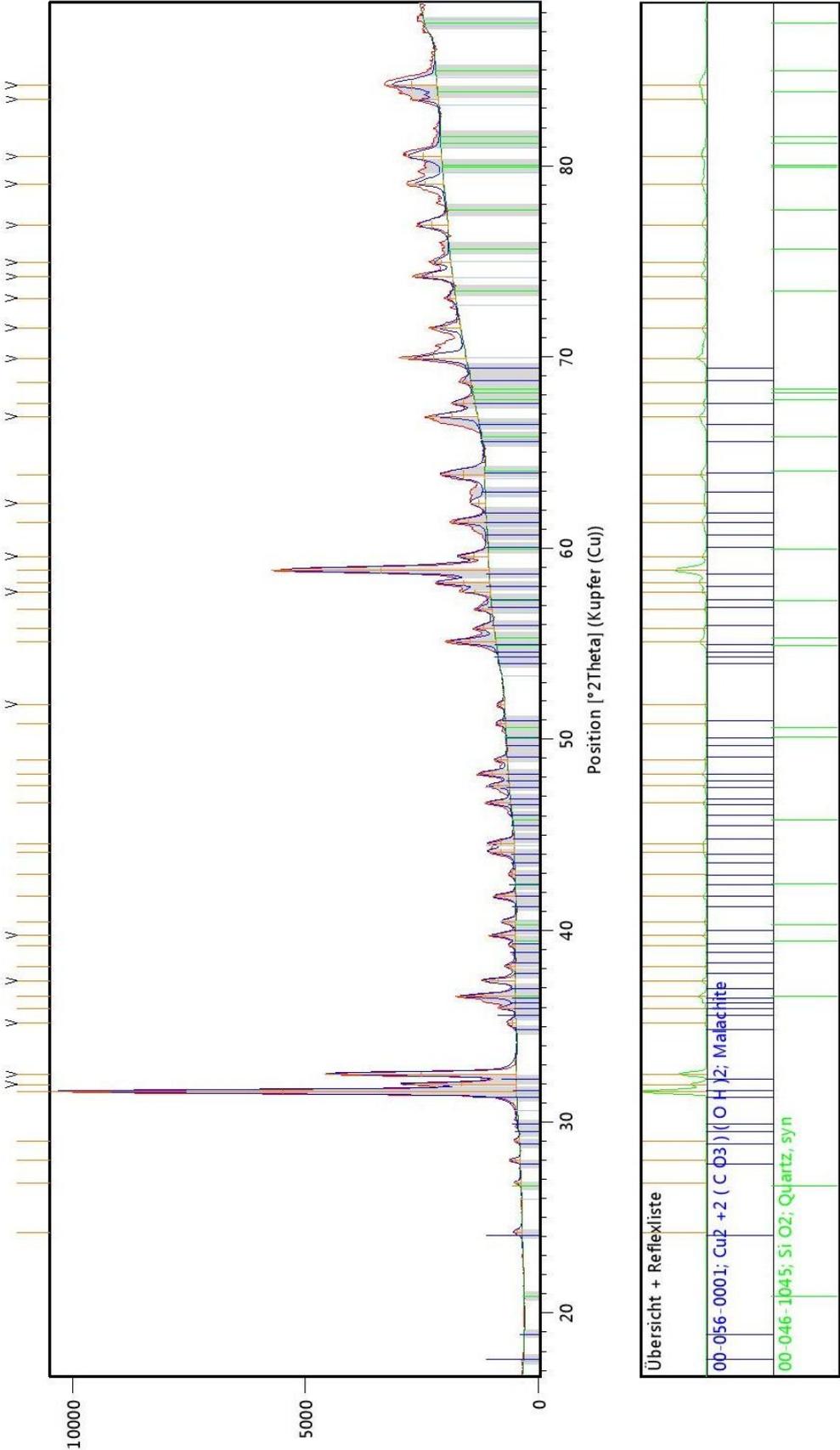


Abb. 30: Beugungsdiagramm - Probe w-g 10 - D8 Discover

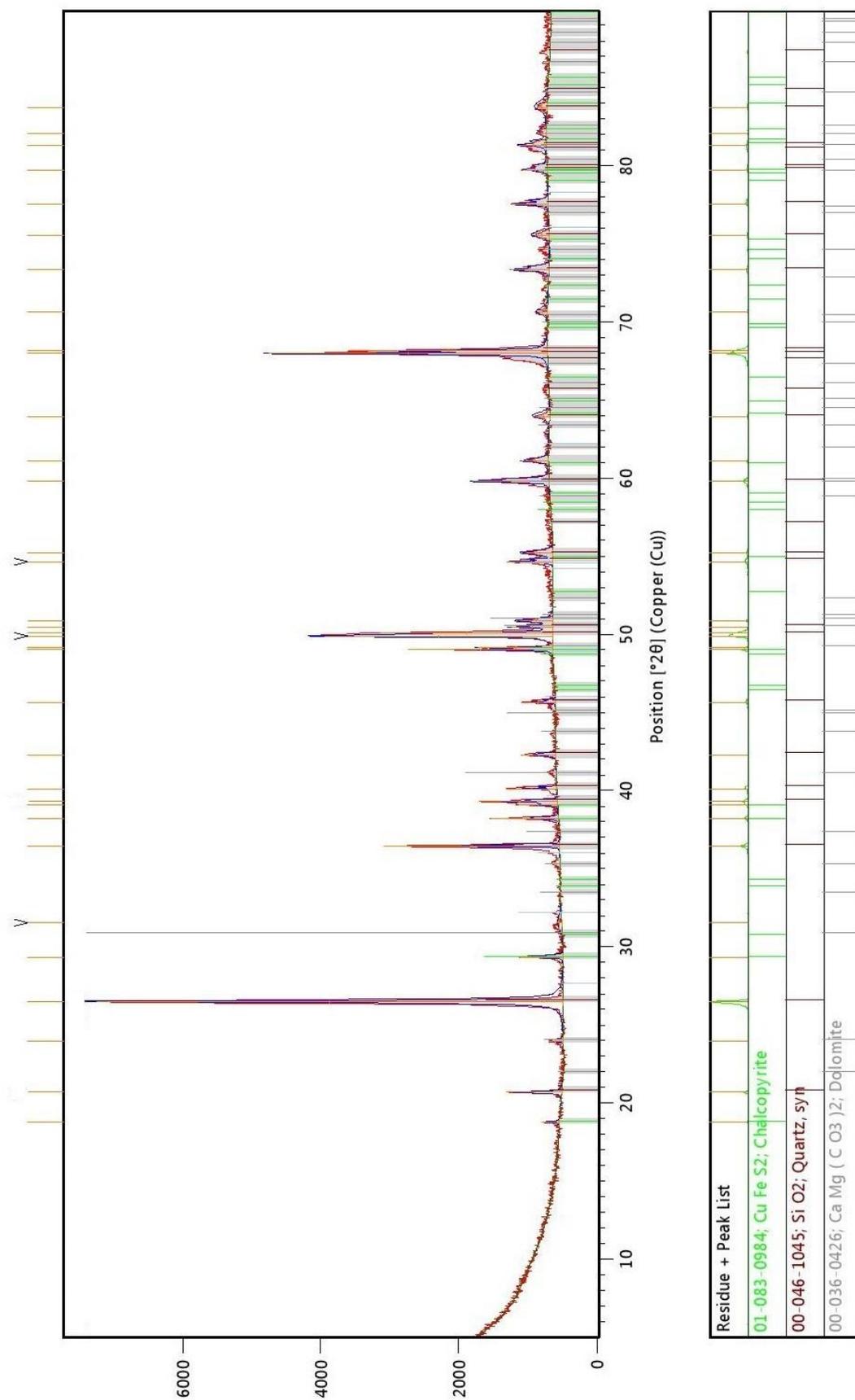


Abb. 31: Beugungsdiagramm - Probe w-g 4-b - X'Pert Pro

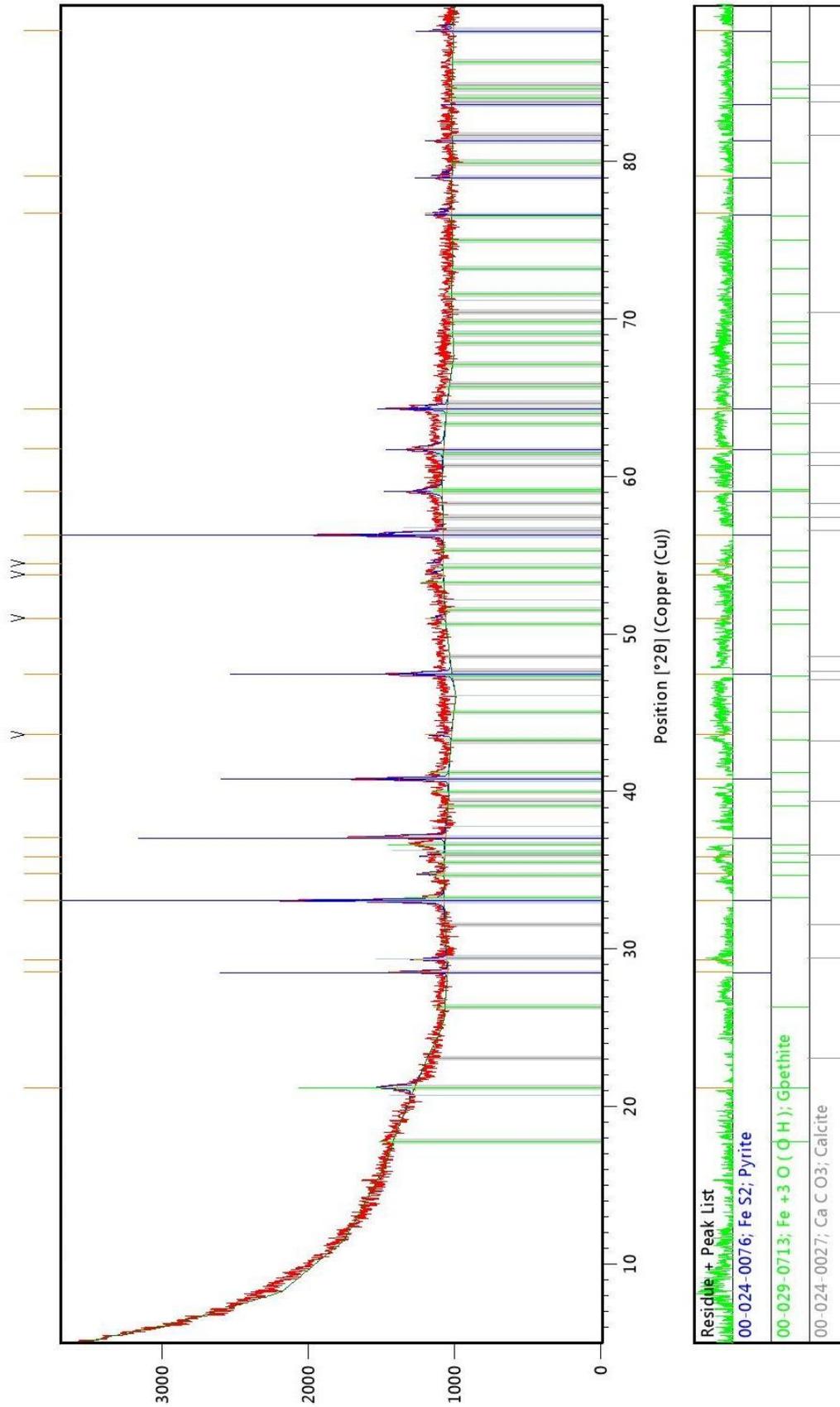


Abb. 32: Beugungsdiagramm - Probe Schlackenschicht Kristall - X'Pert Pro

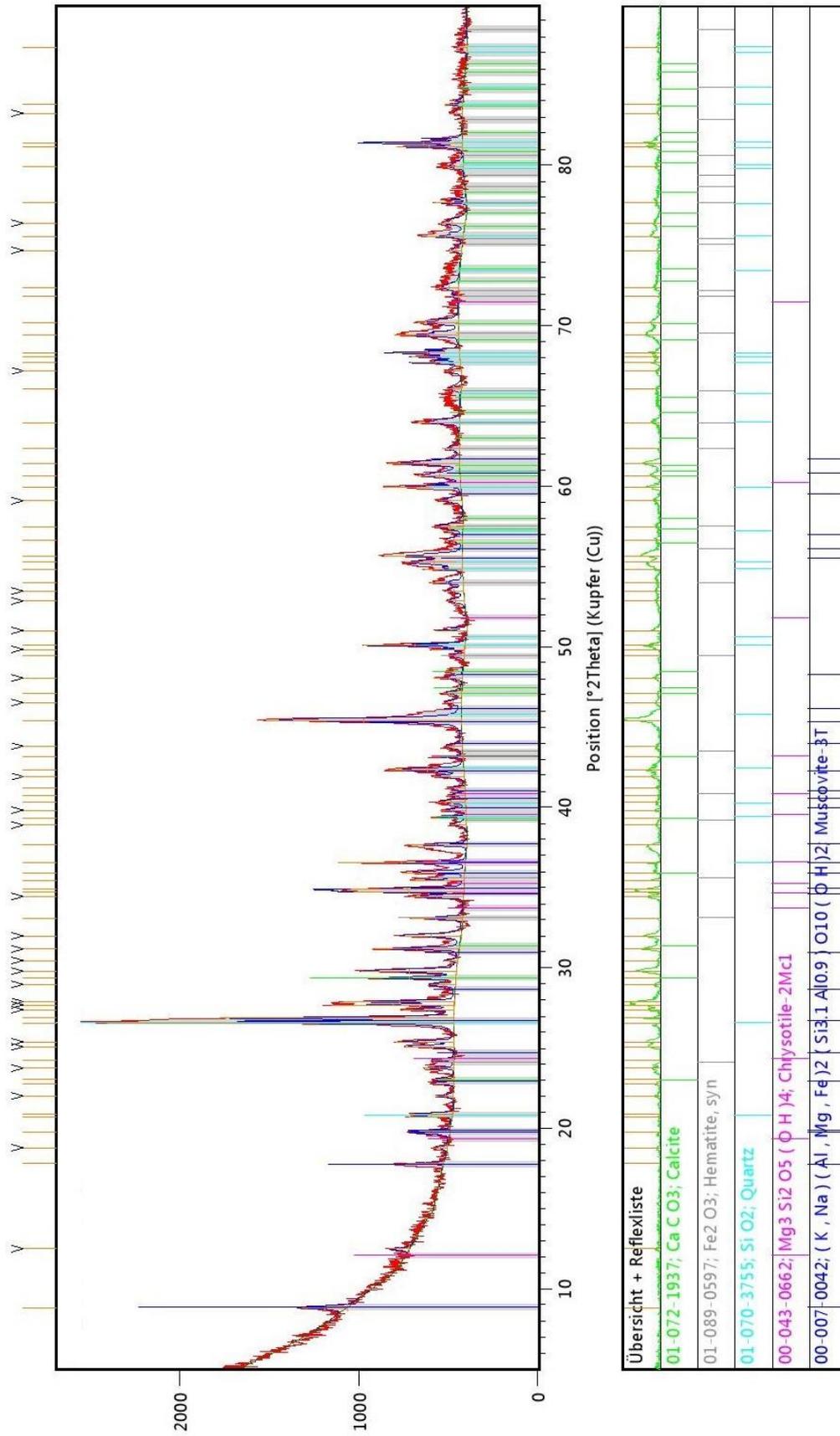


Abb. 33: Beugungsdiagramm - Probe Schlackenschicht - X'Pert Pro

4.2. Schlackenproben

Insgesamt wurden 10 Proben sowohl im Lichtmikroskop als auch im Rasterelektronenmikroskop betrachtet, fotografiert und analysiert. Durch die Betrachtung im Lichtmikroskop konnten erste Überlegungen über die Zusammensetzung der Proben angestellt werden sowie Bereiche festgelegt werden welche für Flächenanalysen bzw. Punktanalysen im REM in Frage kommen. Das Rasterelektronenmikroskop lieferte anschließend BSE-Bilder, die elementare Zusammensetzung, sowie Elementverteilungen der betrachteten Gefüge.

4.2.1. Schlacken - Lichtmikroskopie

Als repräsentativ für mehrere Proben stellte sich die Probe S1-01 heraus. Es handelt sich um eine sehr inhomogene, poröse und rissige Probe mit großen Quarzeinschlüssen sowie sulfidischen Einschlüssen. In Abb. 34a sind im oberen Bildbereich Poren mit typischen Durchmessern von ca. 100 μm bis 500 μm erkennbar. Schräg über den Bildbereich verlaufend ist ein Quarzkristall erkennbar. Diese Kristalle erreichen zum Teil Größen von mehreren Millimetern und sind auf der gesamten Probe zu finden. Größere sulfidische Einschlüsse, wie in Abb. 34c treten vereinzelt auf, jedoch sind kleinere Körner ($\leq 20 \mu\text{m}$) relativ gleichmäßig im Schlackengefüge verteilt.

In Abb. 34d ist ein Bereich erkennbar in dem die Schlacke feine Körner enthält, welche größere Strukturen bilden. Dabei handelt es sich um Wüstit. Die Strukturen sind in einem Größenbereich von mehreren Millimetern und vereinzelt auf der gesamten Probe zu finden.

Wie in Abb. 34e und Abb. 34f zu sehen ist, bildete die Schlacke sowohl ein isometrisches, als auch ein nadelförmiges Gefüge aus. Diese Gefügestrukturen sind annähernd zu gleichen Teilen auf der gesamten Probe vorzufinden. In Abb. 34b ist jedoch erkennbar, dass an den Grenzen zu Quarzeinschlüssen bevorzugt nadelige Strukturen auftreten. Generell handelt es sich in beiden Fällen um Olivin umgeben von einer glasartigen Matrix. In Abb. 34e sind zusätzlich neben kleineren Wüstitkörnern auch vereinzelt sulfidische Einschlüsse zu erkennen.

Probe S1-02 ist im Gegensatz zu S1-01 überwiegend homogen. Quarzeinschlüsse sind kaum vorhanden und größere Poren sind nur vereinzelt zu finden. Probe S1-02 ist dadurch ebenfalls sehr repräsentativ für einige analysierte Proben. Wie in Abb. 35 zu sehen weisen die Poren in der Schlacke weitgehend Größen zwischen ca. 20 μm und 100 μm auf.

In Abb. 35a und Abb. 35b ist erkennbar, dass sulfidische Einschlüsse relativ gleichmäßig über die gesamte Probe verteilt sind und sich in einem Größenbereich kleiner 10 μm befinden. Eine Größe von ca. 50 μm wie in Abb. 35c ist eine Einzelercheinung.

In Abb. 35a ist gut zu erkennen, dass in dieser Probe bevorzugt nadelige Gefügestrukturen ausgebildet wurden. Auch sternförmige, dendritische Strukturen wie in Abb. 35e bzw. Abb. 35f sind häufig zu finden. Abb. 35f zeigt zusätzlich, dass in der glasartigen Umgebung zwischen den aus Olivin bestehenden Nadeln, relativ gleichmäßig verteilt, feine Körner vorliegen. Dabei handelt es sich um Wüstit. Größere Strukturen wie bei Probe S1-01 in Abb. 34d sind jedoch nicht vorhanden.

Abb. 35b zeigt, dass die Olivinkristalle in einigen Bereichen der Probe auch isometrischen Habitus aufweisen. Diese Bereiche sind jedoch nur vereinzelt zu finden und werden zum Teil abrupt durch nadelförmige Strukturen oder wie in Abb. 35d zu sehen, durch amorphe, glasartige Bereiche abgelöst.

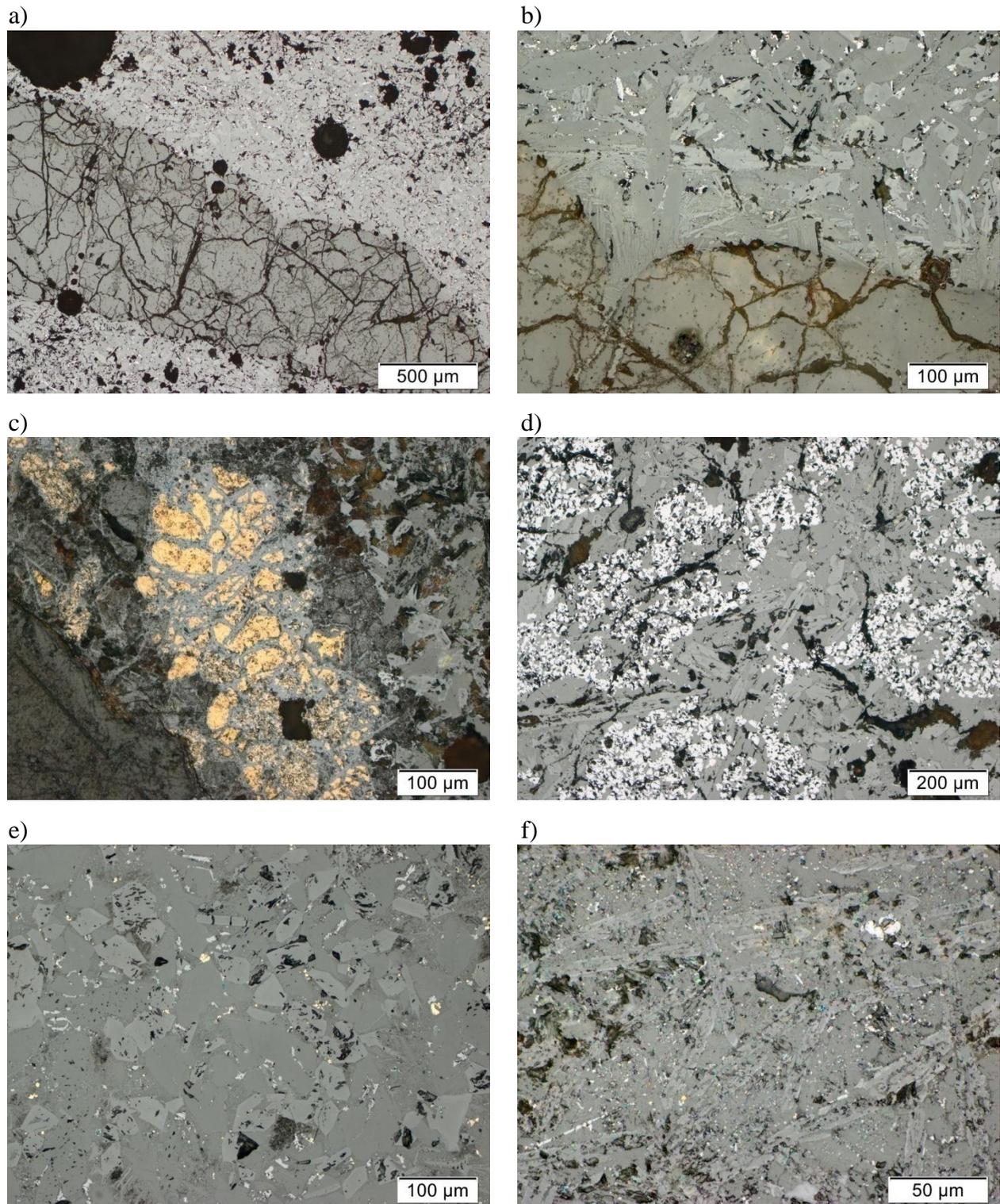


Abb. 34: Lichtmikroskop-Aufnahmen - Schlacken - Probe S1-01
a) Quarzeinschluss, b) Übergang Quarzeinschluss zu Schlacke
c) Sulfidischer Einschluss, d) Schlackengefüge mit Wüstitkörnern
e) Schlacke mit isometrischem Habitus, f) Schlackengefüge mit nadeliger Struktur

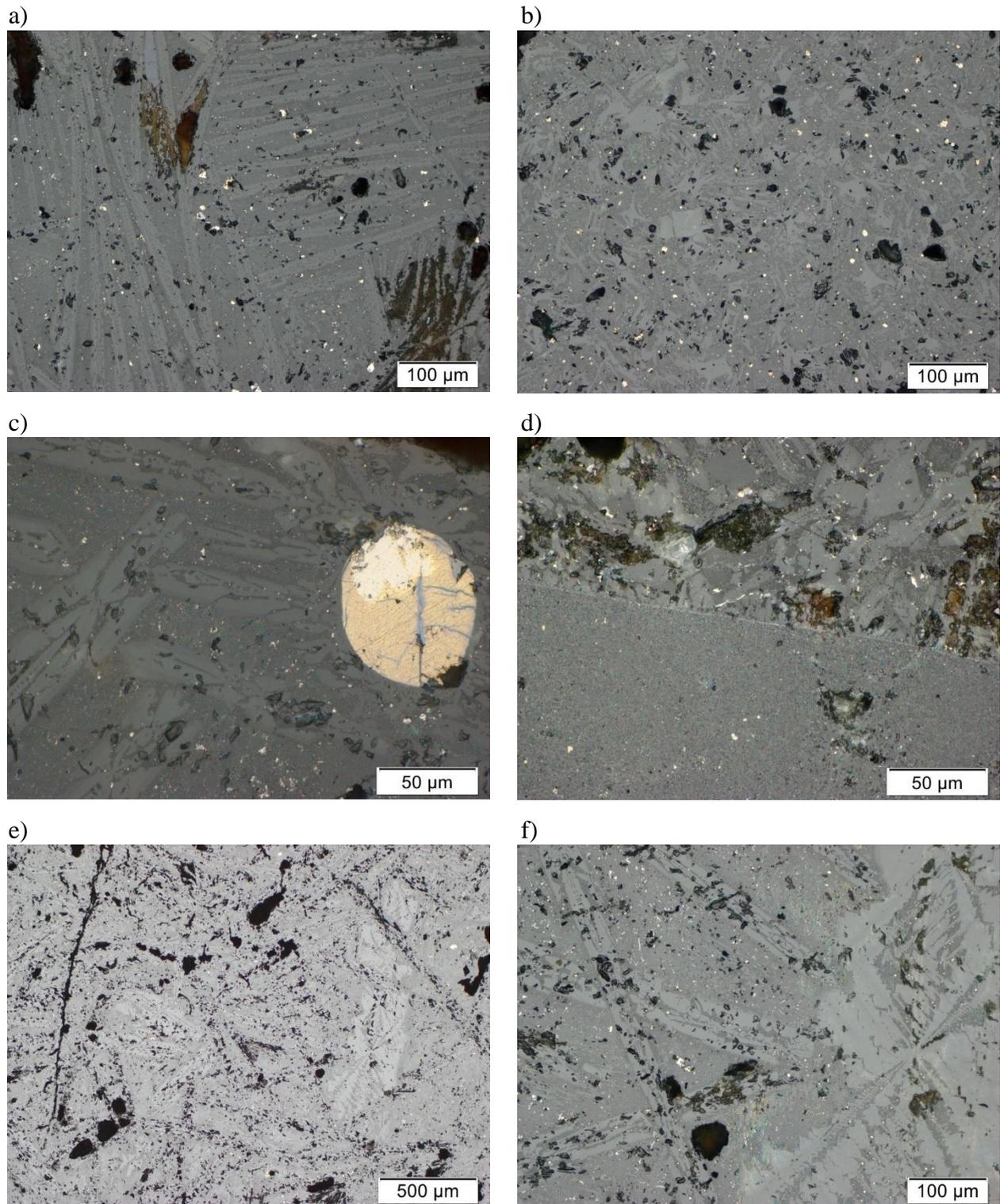


Abb. 35: Lichtmikroskop-Aufnahmen - Schlacken - Probe S1-02
a) Schlackengefüge mit nadeliger Struktur, b) Schlacke mit blockartiger Struktur
c) Sulfidischer Einschluss, d) Übergang Schlacke zu amorphen Bereich
e), f) Schlackengefüge mit nadeliger Struktur und sternförmigen Dendriten

4.2.2. Schlacken - REM - EDX-Analysen von Bereichen einheitlicher Gefügestruktur

Die BSE-Bilder in Abb. 36 zeigen deutlich den Unterschied der Gefügestrukturen in Probe S1-01. Während in Abb. 36a stark ausgeprägte, nadelförmige Kristalle vorliegen, sind in Abb. 36b isometrische Formen ausgebildet worden. Die durchgeführten Flächenanalysen zeigen jedoch, dass die Massen- bzw. Stoffmengenanteile der detektierten Elemente relativ ähnliche Werte aufweisen.

Abb. 37 zeigt BSE-Bilder der Probe S1-02. In Abb. 37a sind deutlich nadelförmige Strukturen erkennbar. Ebenfalls gut zu erkennen ist eine sternförmige Struktur, sowie der Übergang zu isometrischen Formen auf der linken Seite des Bildes. Neben einigen kleineren Poren ist in Abb. 37b blockartiges Gefüge zu sehen. Die Massen- bzw. Stoffmengenanteile der beiden Flächenanalysen sind wieder relativ ähnlich. Wobei bei der Analyse zu Abb. 37b zusätzlich Kohlenstoff detektiert wurde. Hervorgerufen wird dieser sehr wahrscheinlich durch das Einbettmaterial innerhalb der Poren.

In Abb. 38 sind die Ergebnisse der Flächenanalysen sowie die BSE-Bilder der Probe S1-03 einzusehen. Besonders interessant ist hierbei das Vorhandensein von vollständig amorphen Bereichen. Wie in Abb. 38b zu erkennen, gehen diese durch Bildung von relativ feinem, nadelförmigem Olivin in eine geordnetere Gefügestruktur über. Wie in Abb. 38c zu erkennen sind zusätzlich auch Bereiche mit isometrischen Formen vorhanden.

Wie in Abb. 39 zu sehen, sind bei Probe S1-05 drei Gefügestrukturen vorhanden. Abb. 39a zeigt vereinzelte Olivinnadeln in glasartiger Matrix. Der Eisengehalt ist dabei relativ gering. In Abb. 39b sind Olivine mit isometrischem Habitus ausgebildet. Der Eisengehalt ist deutlich höher, da der Olivinanteil deutlich höher ist als bei Abb. 39a. In Abb. 39c bilden sich in der glasartigen Matrix zusätzlich feine Nadeln aus.

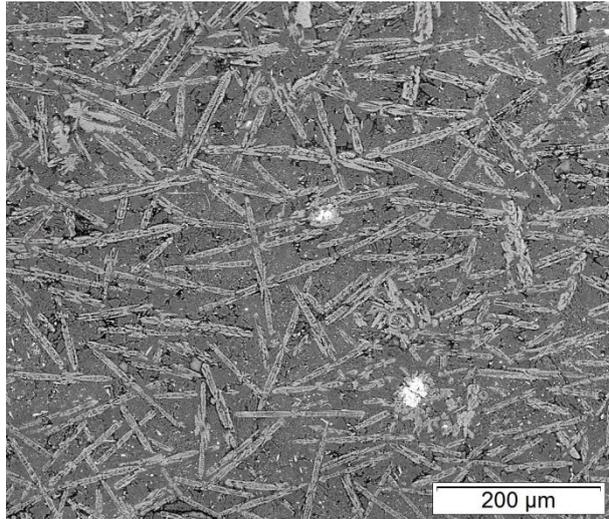
Probe S1-04 (Abb. 40a) weist eine sehr einheitliches Gefüge auf. Olivin liegt dabei durchgehend in isometrischer Form vor. Zusätzlich sind Poren nur sehr vereinzelt vorhanden. Das Gefüge weist demnach eine sehr dichte Struktur auf. In Abb. 40b bzw. Abb. 40c sind BSE-Bilder der Probe S1-06 abgebildet. Isometrische Formen wechseln sich mit nadelartigen Formen ab. Zusätzlich ist bei den isometrischen Bereichen eine teilweise Rekristallisation der glasartigen Matrix erkennbar.

Abb. 41 zeigt Gefügebilder der Probe S1-07. Der Eisen- und Kalziumgehalt sind bei Abb. 41a geringfügig höher als bei Abb. 41b. Die übrigen Massen- bzw. Stoffmengenanteile sind jedoch annähernd gleich. Es sind wieder nadelige und isometrische Olivinstrukturen vorhanden. Anhand der Vergrößerungsfaktoren (500x bei Abb. 41a bzw. 50x bei Abb. 41b) lässt sich erkennen, dass nadelige Olivine bevorzugt gebildet werden und somit größere Bereiche mit dieser Gefügestruktur auftreten.

BSE-Bilder der Probe S1-08 sind in Abb. 42a bzw. Abb. 42b zu sehen. Neben den überwiegend auftretenden isometrischen Strukturen sind auch kleinere Bereiche mit feinen Olivinnadeln vorhanden. Die EDX-Flächenanalysen zeigen, dass die Massen- bzw. Stoffmengenanteile der detektierten Elemente ähnliche Werte aufweisen. Abb. 42c zeigt ein BSE-Bild der Probe S1-09. Der Bereich ist Großteils amorph. Es sind jedoch zapfenförmige bis blockartige Strukturen erkennbar, die sich leicht vom amorphen Untergrund abheben. Die EDX-Flächenanalyse weist relativ hohe Kalzium- und Magnesiumgehalte auf.

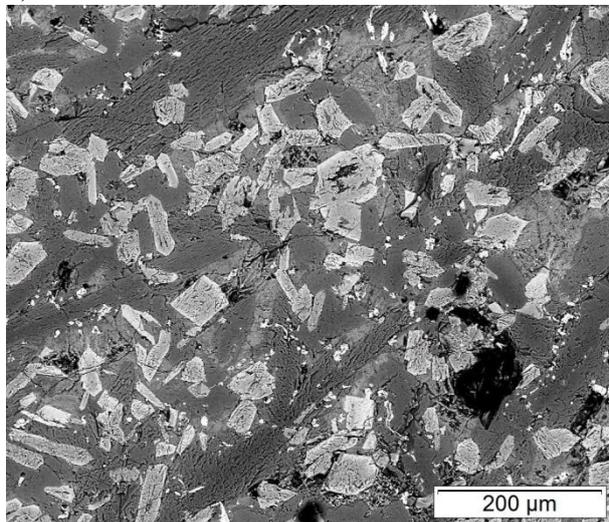
In Abb. 43 sind BSE-Bilder der Probe S1-10 zu sehen. Abb. 43a zeigt das Gefügebild bei 50facher Vergrößerung. Olivin liegt überwiegend in nadeliger Form vor, wobei teilweise auch größere blockartige Habitus auftreten. Abb. 43b und Abb. 43c zeigen kleinere Bereiche in denen nur isometrische bzw. nadelige Strukturen auftreten. Die Eisengehalte sind dabei relativ hoch, da durch die höheren Vergrößerungsfaktoren das Verhältnis von Olivin zu glasartiger Matrix geändert wird.

a)



Element	wt%	at%
O	33.02	54.87
Mg	1.85	2.03
Al	1.81	1.78
Si	19.31	18.28
K	0.85	0.58
Ca	10.22	6.78
Fe	32.93	15.68

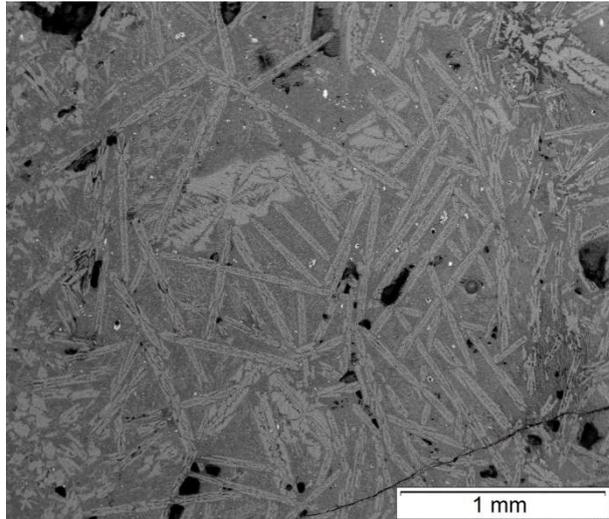
b)



Element	wt%	at%
O	31.85	53.35
Mg	2.10	2.32
Al	1.99	1.98
Si	19.41	18.52
S	0.45	0.37
K	1.41	0.97
Ca	10.38	6.94
Fe	32.40	15.55

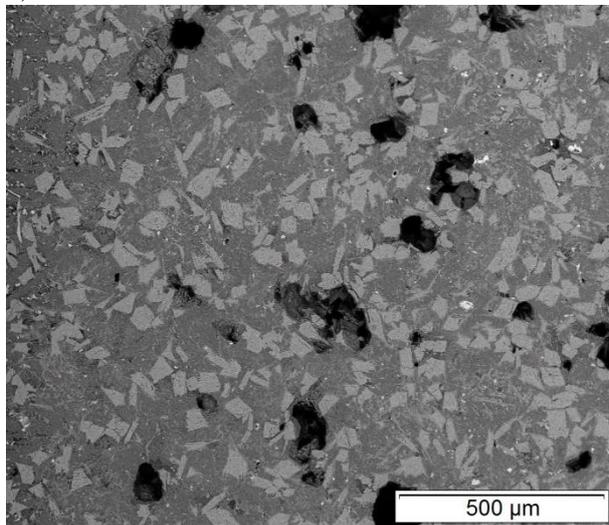
Abb. 36: REM-Aufnahmen - Schlacken - EDX Flächenanalysen - Probe S1-01

a)



Element	wt%	at%
O	30.02	52.66
Mg	0.46	0.53
Al	1.71	1.78
Si	17.58	17.56
S	0.45	0.39
K	1.26	0.90
Ca	9.10	6.37
Fe	39.42	19.81

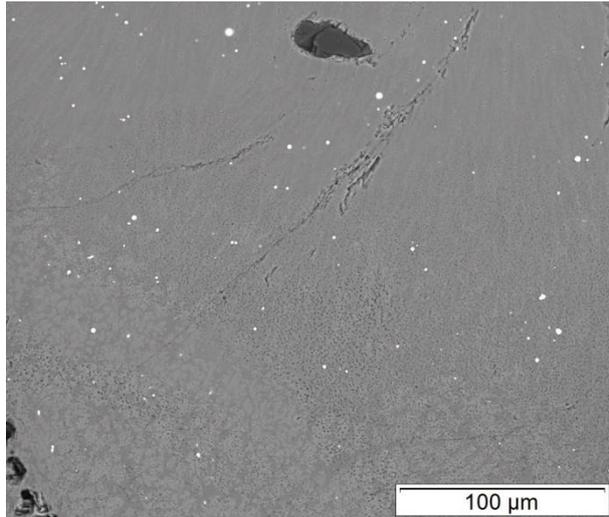
b)



Element	wt%	at%
C	4.51	9.80
O	29.93	48.81
Mg	0.82	0.88
Al	1.70	1.64
Si	15.86	14.73
S	0.78	0.64
K	1.09	0.73
Ca	8.76	5.70
Fe	36.54	17.07

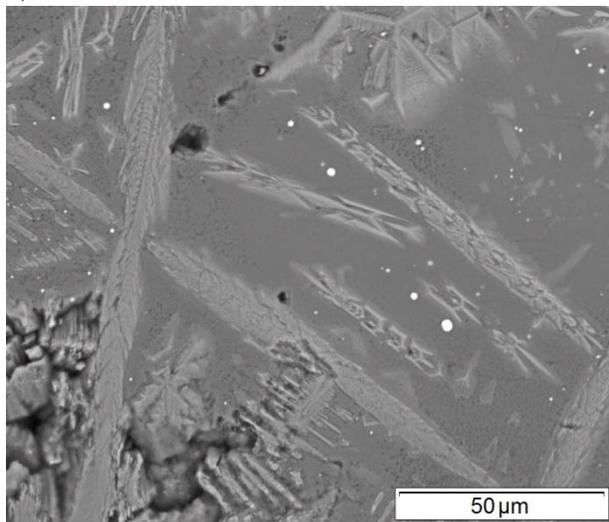
Abb. 37: REM-Aufnahmen - Schlacken - EDX Flächenanalysen - Probe S1-02

a)



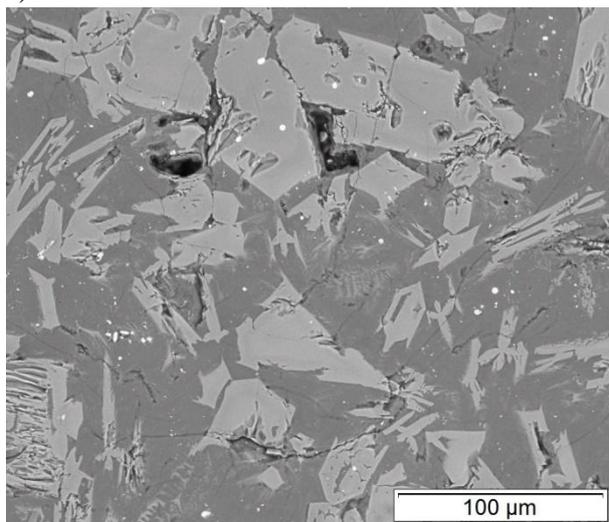
Element	wt%	at%
O	33.31	53.86
Mg	1.48	1.58
Al	1.48	1.42
Si	25.85	23.81
K	1.26	0.84
Ca	8.43	5.44
Fe	28.19	13.06

b)



Element	wt%	at%
O	33.10	54.30
Mg	1.41	1.52
Al	1.66	1.62
Si	22.97	21.46
K	1.43	0.96
Ca	8.70	5.70
Fe	30.73	14.44

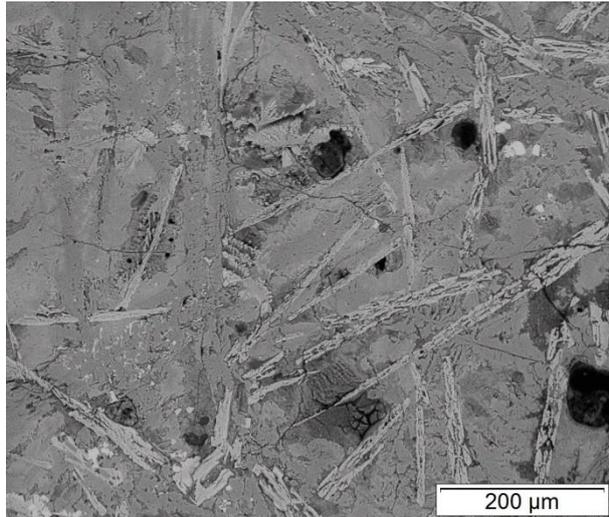
c)



Element	wt%	at%
O	30.59	52.33
Mg	2.24	2.53
Al	1.68	1.71
Si	19.04	18.56
S	0.49	0.42
K	1.20	0.84
Ca	8.70	5.94
Fe	36.05	17.67

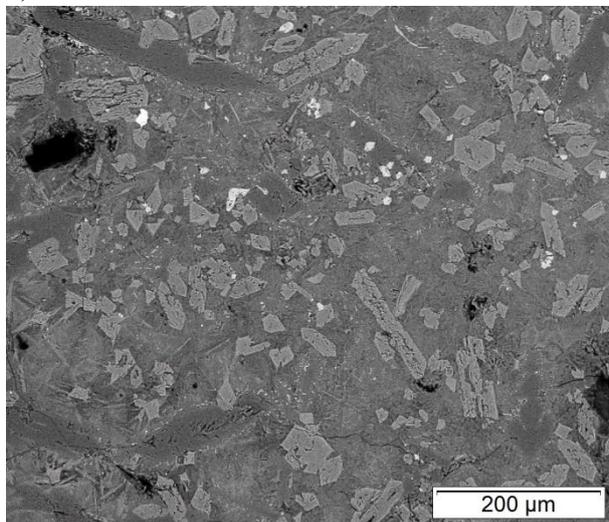
Abb. 38: REM-Aufnahmen - Schlacken - EDX Flächenanalysen - Probe S1-03

a)



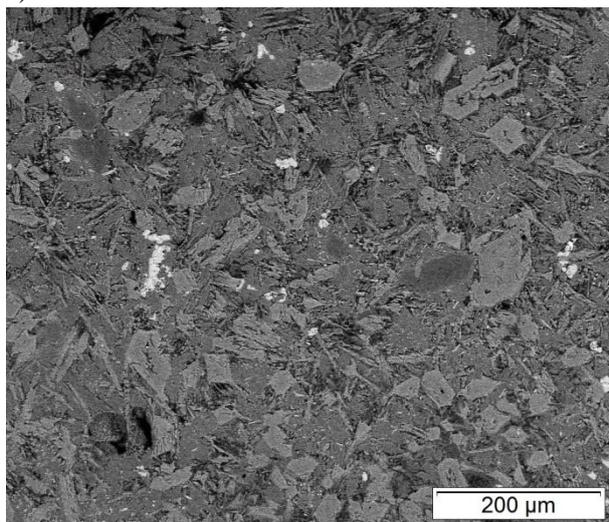
Element	wt%	at%
C	11.91	22.46
O	32.07	45.40
Cu	1.98	0.71
Mg	2.01	1.87
Al	2.74	2.30
Si	15.05	12.13
K	1.02	0.59
Ca	6.66	3.77
Fe	26.55	10.77

b)



Element	wt%	at%
O	32.93	55.41
Mg	3.09	3.42
Al	2.61	2.60
Si	16.04	15.37
K	0.43	0.29
Ca	6.57	4.42
Fe	38.34	18.48

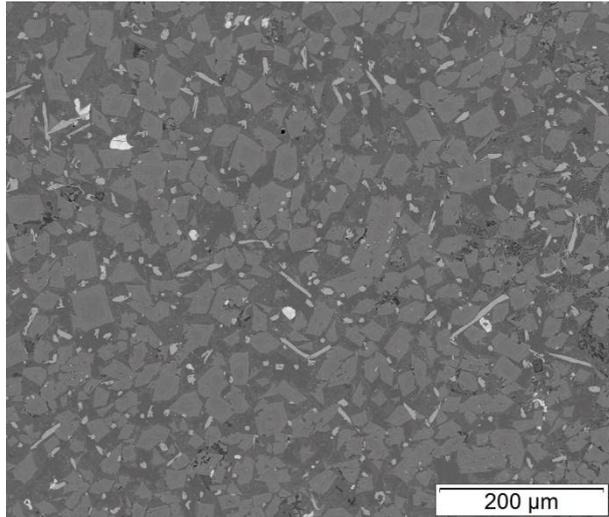
c)



Element	wt%	at%
C	9.13	18.17
O	32.04	47.89
Mg	1.90	1.86
Al	1.82	1.62
Si	13.2	11.23
Ca	7.65	4.56
Fe	34.26	14.67

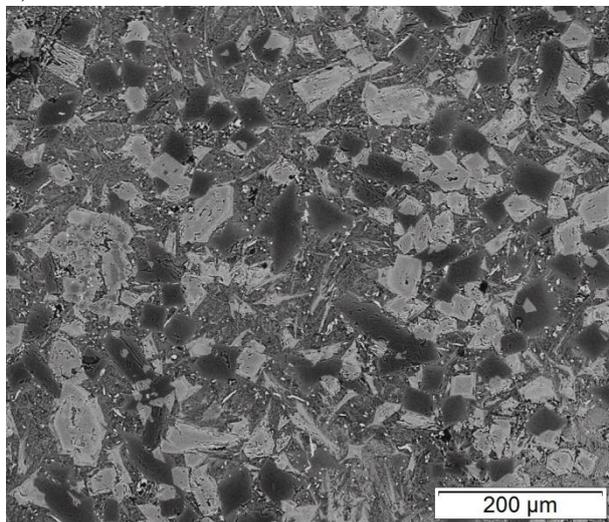
Abb. 39: REM-Aufnahmen - Schlacken - EDX Flächenanalysen - Probe S1-05

a)



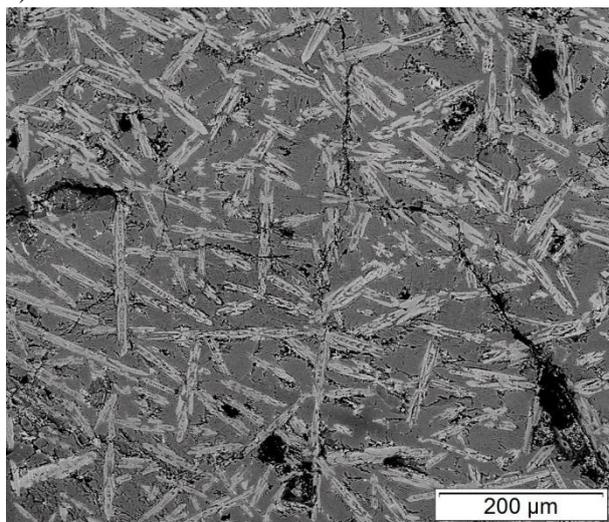
Element	wt%	at%
C	12.06	23.65
O	27.15	39.97
Mg	1.77	1.72
Al	2.28	1.99
Si	15.39	12.91
S	0.56	0.41
K	1.96	1.18
Ca	10.8	6.35
Fe	28.02	11.82

b)



Element	wt%	at%
O	33.18	55.72
Mg	2.56	2.83
Al	2.08	2.07
Si	16.60	15.88
Ca	8.36	5.60
Fe	36.91	17.76
Cu	0.32	0.14

c)



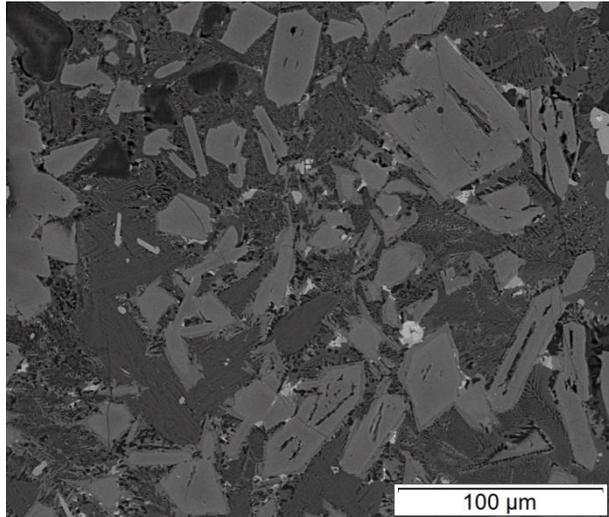
Element	wt%	at%
O	33.72	55.86
Mg	2.21	2.41
Al	1.77	1.74
Si	18.42	17.38
Ca	9.53	6.31
Fe	34.34	16.30

Abb. 40: REM-Aufnahmen - Schlacken - EDX Flächenanalysen

a) Probe S1-04

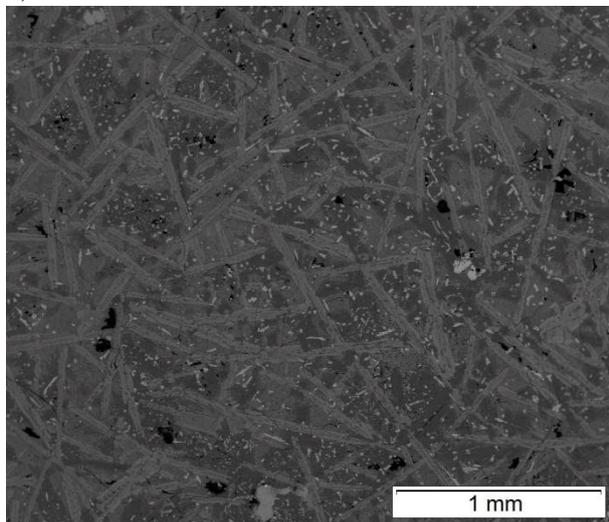
b),c) Probe S1-06

a)



Element	wt%	at%
O	32.27	54.52
Mn	0.01	0.01
Mg	1.63	1.82
Al	2.12	2.12
Si	17.77	17.10
S	0.29	0.25
K	1.28	0.88
Ca	8.92	6.02
Fe	35.71	17.29

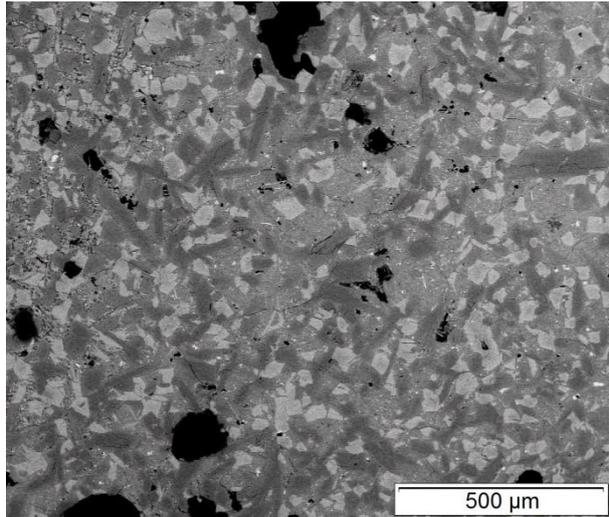
b)



Element	wt%	at%
C	2.82	6.05
O	30.93	49.87
Mg	2.53	2.68
Al	2.43	2.33
Si	18.43	16.93
K	2.15	1.42
Ca	10.51	6.77
Fe	30.20	13.95

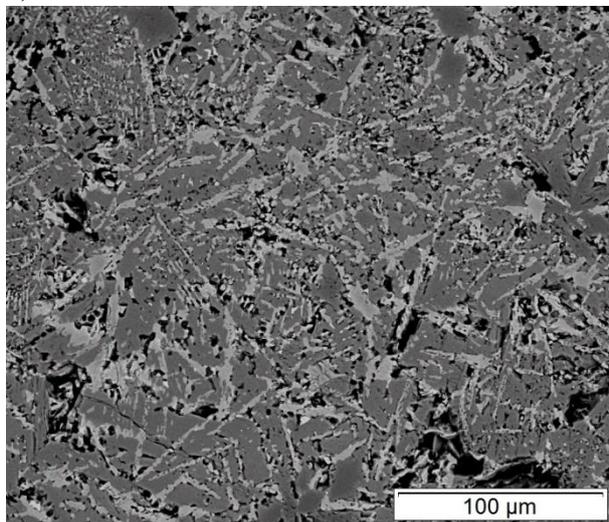
Abb. 41: REM-Aufnahmen - Schlacken - EDX Flächenanalysen - Probe S1-07

a)



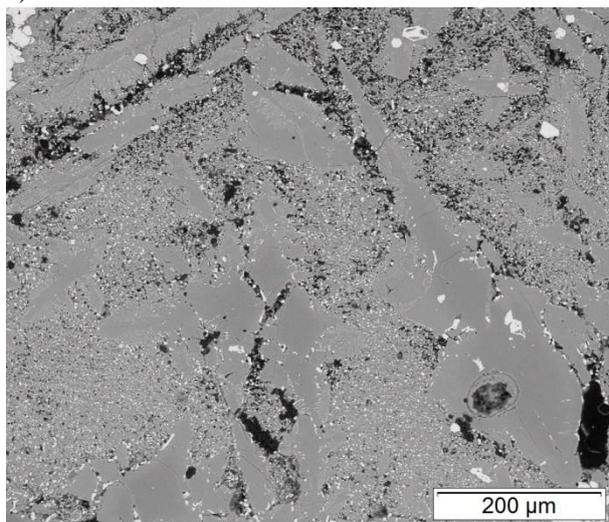
Element	wt%	at%
O	31.01	52.08
Mg	2.37	2.62
Al	1.73	1.72
Si	20.05	19.18
S	0.58	0.49
K	1.65	1.13
Ca	11.99	8.04
Fe	30.62	14.74

b)



Element	wt%	at%
C	11.37	21.77
O	30.95	44.50
Mg	1.91	1.80
Al	0.96	0.82
Si	16.51	13.52
Ca	11.17	6.41
Fe	27.15	11.18

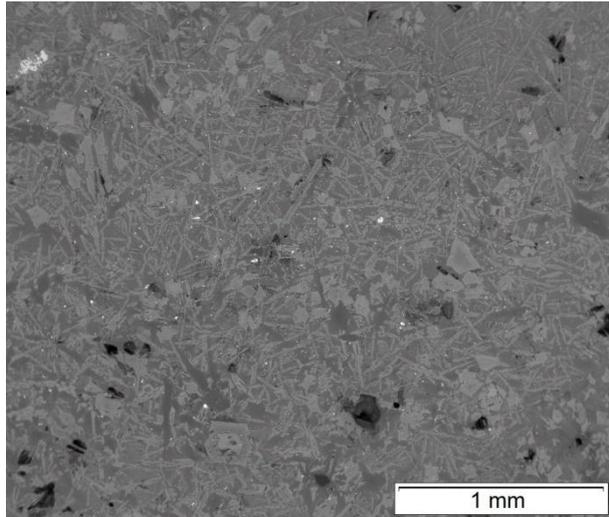
c)



Element	wt%	at%
C	19.35	33.63
O	29.23	38.14
Mg	2.66	2.28
Al	1.43	1.11
Si	14.55	10.81
Ca	12.05	6.28
Fe	20.73	7.75

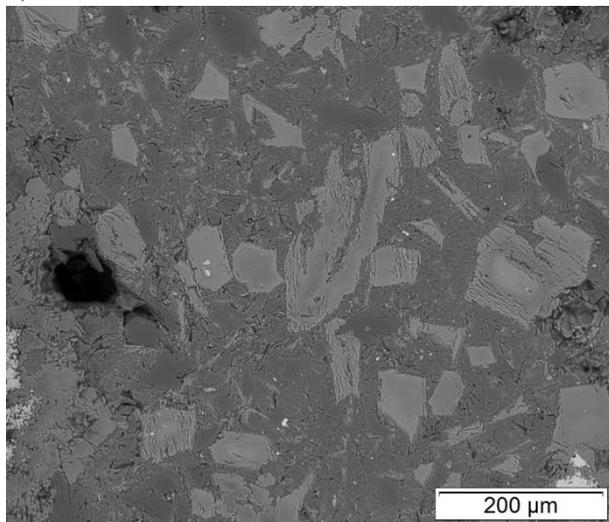
Abb. 42: REM-Aufnahmen - Schlacken - EDX Flächenanalysen
 a),b) Probe S1-08
 c) Probe S1-09

a)



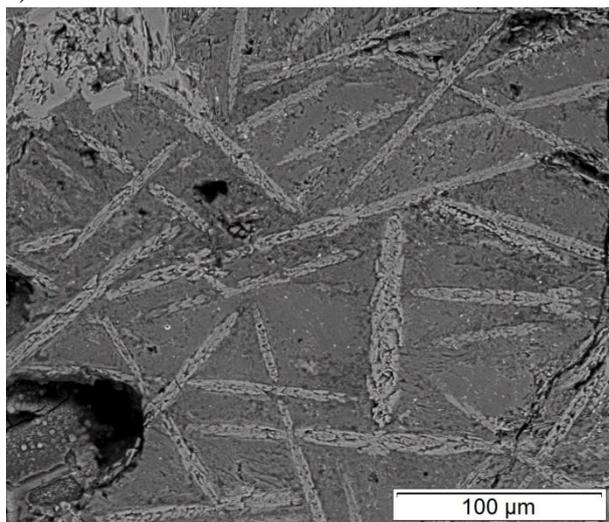
Element	wt%	at%
O	31.21	52.79
Mg	2.06	2.29
Al	1.78	1.78
Si	19.01	18.32
S	0.45	0.38
K	1.46	1.01
Ca	10.9	7.36
Fe	33.14	16.06

b)



Element	wt%	at%
C	5.25	11.14
O	32.22	51.36
Mg	2.57	2.69
Al	1.88	1.78
Si	12.16	11.04
P	0.25	0.21
S	0.20	0.16
Ca	4.81	3.06
Fe	40.67	18.57

c)



Element	wt%	at%
C	9.57	19.36
O	31.17	47.35
Mg	1.38	1.38
Al	1.22	1.10
Si	11.37	9.84
P	0.24	0.19
S	0.11	0.08
Ca	6.70	4.06
Fe	38.25	16.64

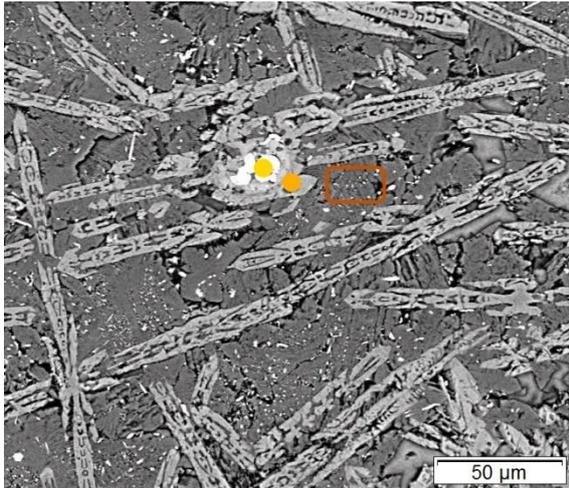
Abb. 43: REM-Aufnahmen - Schlacken - EDX Flächenanalysen - Probe S1-10

4.2.3. Schlacken - REM - Punkt- und Flächenanalysen

Abb. 44 und Abb. 45 zeigen BSE-Bilder bzw. Punkt- und Flächenanalysen der Proben S1-01 und S1-02. In Abb. 44a ist ein vergrößerter Ausschnitt mit nadelartigem Gefüge der Flächenanalyse aus Abb. 36a zu sehen. Der Eisengehalt steigt von ca. 30 wt% in der glasartigen Matrix auf ca. 60 wt% im Einschluss an. Die Silizium- und Kalziumgehalte verhalten sich genau gegensätzlich dazu. In Abb. 44b ist ein sulfidischer Einschluss, ähnlich dem Aggregat in Abb. 34c zu sehen. Der Schwefelgehalt beträgt ca. 25 wt% wobei es sich überwiegend um ein Eisensulfid handelt, da der Eisengehalt ca. 16 mal höher ist als der Kupfergehalt. Abb. 44c zeigt den Rand eines größeren Quarzeinschlusses wobei auch Analysepunkte im Schlackengefüge gesetzt wurden. Abb. 45a und Abb. 45b zeigen BSE-Kontraste des nadeligen und des isometrischen Gefüges. Die Analysepunkte wurden dabei in der Matrix, den Ausscheidungen sowie den Einschlüssen gesetzt. In Abb. 45c wurde zusätzlich der sulfidische Einschluss aus Abb. 35c analysiert. Anders als im sulfidischen Aggregat aus Probe S1-01 ist in diesem Falls der Kupfergehalt mit ca. 42 wt% beinahe doppelt so hoch wie der Eisengehalt.

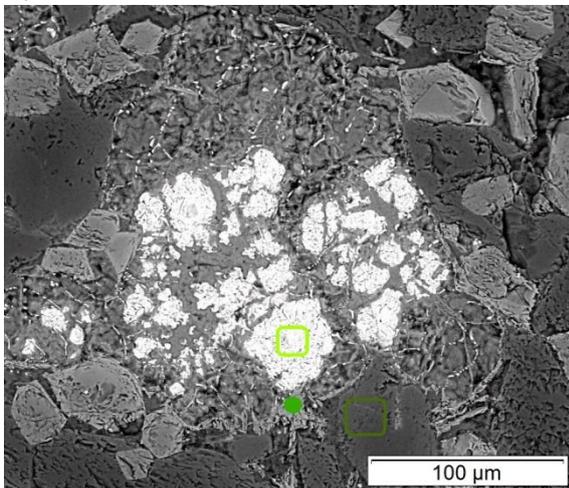
In Abb. 46 und Abb. 47 sind die Phasendiagramme mit eingetragenen Analysepunkten aus den Flächen- sowie den Punktanalysen zu sehen. Die Berechnung der Oxidgehalte (Tabelle 12 bzw. Tabelle 13) erfolgte durch die Gleichungen (E 10) und (E 11) aus Kapitel 3.3.1. In beiden Abbildungen ist zu erkennen, dass die Flächenanalysen, trotz unterschiedlicher Gefügestruktur, beinahe deckungsgleich im gleichen Phasengebiet liegen. Die Konzentrationsverhältnisse entsprechen dabei der Olivin- bzw. Wollastonitphase. Wie bereits erwähnt, steigen die Eisengehalte bei den Punktanalysen in Abb. 44a zum Einschluss hin an, während die Kalzium- und Siliziumgehalte abnehmen. Dies ist auch im Phasendiagramm deutlich zu erkennen. Beim Einschluss handelt es sich um ein Wüstitkorn. Die Nadeln sowie das Gebiet um das Korn besteht aus Olivin und die umgebende Matrix ist glasartig. Der Quarzeinschluss in Abb. 44c konnte aufgrund der elementaren Zusammensetzung nicht im Phasendiagramm eingetragen werden. Das nadelige Gefüge aus Probe S1-02 lässt sich wieder in Wüstit-, Olivin- und Wollastonitphase gliedern. Das Wüstitkörner im isometrischen Gefügebereich haben dabei beinahe dieselbe Zusammensetzung wie jene aus dem nadeligen Bereich. Der Quarzanteil ist in den Olivinnadeln um 2 wt% höher als in den isometrischen Ausscheidungen. Die glasartigen Bereiche unterscheiden sich vor allem in ihrem Kalziumgehalt. Die schwefelhaltigen Einschlüsse in Abb. 44b bzw. Abb. 45c können in einem Cu-Fe-S - Phasendiagramm entsprechend Abb. 9 betrachtet werden. Aus diesem Grund wurden in Tabelle 12 und Tabelle 13 die Stoffmengenanteile dieser Elemente angegeben.

a)



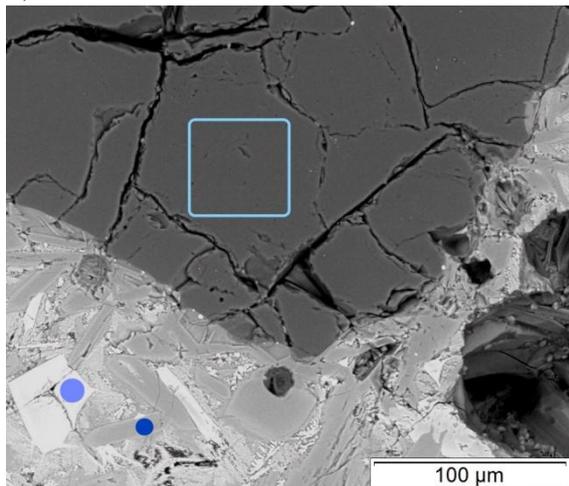
Element	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%
C	2.49	6.33	2.26	5.04	0.00	0.00
O	25.08	47.83	29.74	49.78	32.59	54.11
Mg	1.61	2.02	5.03	5.54	1.25	1.36
Al	0.75	0.85	0.72	0.72	1.85	1.82
Si	7.40	8.04	16.90	16.12	20.40	19.29
K	0.31	0.24	0.57	0.39	1.35	0.92
Ca	2.89	2.20	4.98	3.33	12.01	7.96
Fe	59.47	32.49	39.80	19.09	30.55	14.53

b)



Element	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%
O	12.11	27.49	27.17	50.17	33.60	53.92
Cu	3.25	1.86	1.48	0.69	0.00	0.00
Mg	0.47	0.71	2.23	2.71	3.29	3.48
Al	0.38	0.51	0.90	0.98	1.29	1.23
Si	3.92	5.06	14.96	15.73	21.96	20.07
S	24.83	28.12	1.63	1.51	0.74	0.60
Ca	1.81	1.64	4.37	3.22	15.06	9.65
Fe	53.23	34.61	47.25	24.99	24.06	11.06

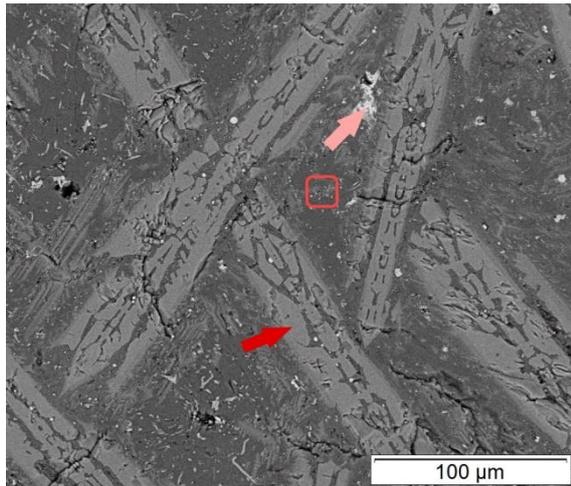
c)



Element	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%
C	9.72	15.84	0.00	0.00	0.00	0.00
O	42.78	52.36	28.49	50.82	34.32	53.78
Mg	0.00	0.00	2.58	3.03	4.10	4.23
Al	0.00	0.00	0.72	0.76	0.93	0.87
Si	43.24	30.15	19.33	19.64	25.49	22.76
K	0.00	0.00	0.48	0.35	0.39	0.25
Ca	1.07	0.52	3.37	2.40	14.15	8.85
Fe	3.18	1.12	45.03	23.01	20.61	9.25

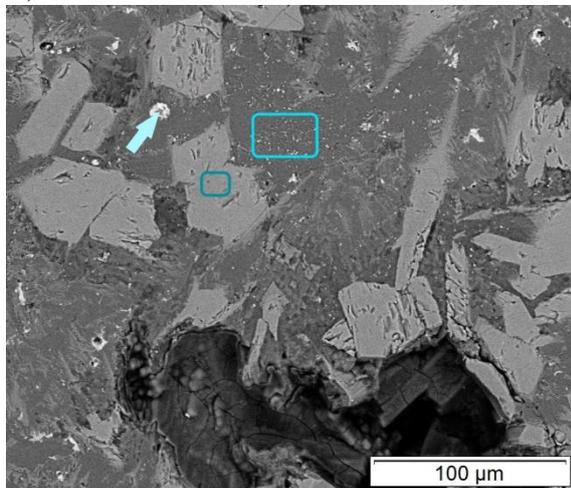
Abb. 44: REM-Aufnahmen - Schlacken - EDX Punkt- und Flächenanalysen an farblich markierten Stellen - Probe S1-01

a)



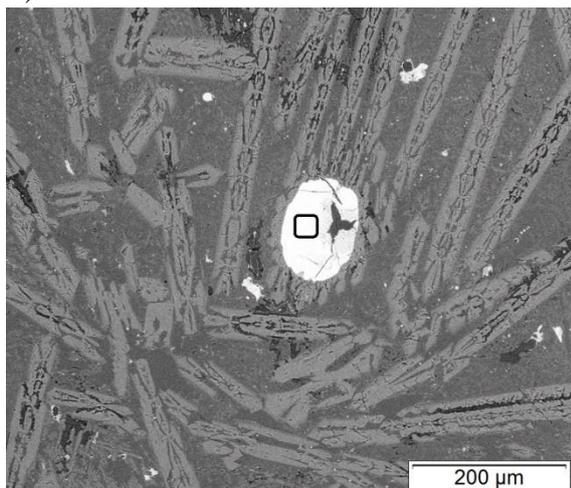
Element	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%
O	24.33	48.81	32.10	53.72	27.52	50.63
Cu	0.00	0.00	0.00	0.00	1.77	0.82
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	1.42	1.72
Al	1.05	1.25	1.61	1.60	0.41	0.45
Si	8.41	9.61	21.48	20.48	16.66	17.46
S	2.38	2.38	0.08	0.07	0.00	0.00
K	0.90	0.74	1.00	0.68	0.00	0.00
Ca	4.64	3.71	13.12	8.77	6.78	4.98
Fe	58.29	33.49	30.62	14.68	45.43	23.94

b)



Element	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%
O	16.10	35.13	38.36	60.20	28.21	51.19
Cu	10.84	5.96	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	2.93	3.50
Al	0.88	1.14	2.77	2.58	0.72	0.78
Si	6.59	8.19	20.27	18.12	15.84	16.38
S	16.28	17.73	0.00	0.00	0.00	0.00
K	0.81	0.73	2.08	1.33	0.00	0.00
Ca	3.27	2.85	7.67	4.80	4.71	3.41
Fe	45.22	28.27	28.84	12.97	47.59	24.74

c)



Element	wt%	at%
O	4.72	12.69
Si	3.53	5.40
S	25.53	34.21
Ca	2.05	2.20
Fe	22.60	17.39
Cu	41.56	28.11

Abb. 45: REM-Aufnahmen - Schlacken - EDX Punkt- und Flächenanalysen an farblich markierten Stellen - Probe S1-02

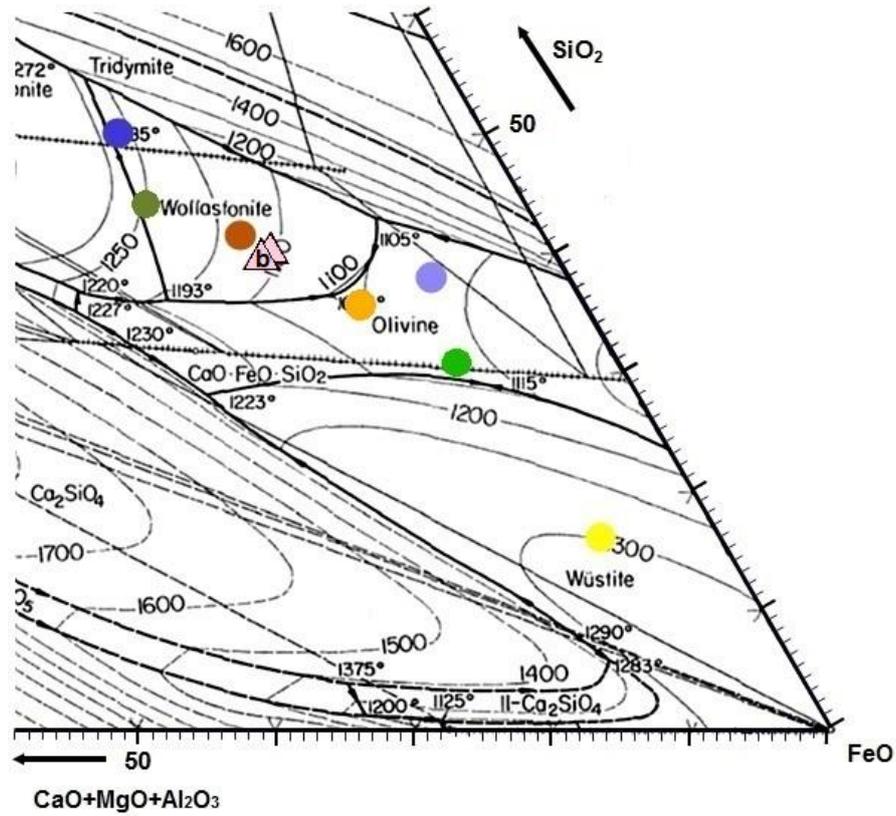


Abb. 46: Phasendiagramm - Probe S1-01

Tabelle 12: Berechnungsergebnisse Phasendiagramm - Probe S1-01

Probe	Analyse		FeO	SiO ₂	CaO+MgO+Al ₂ O ₃
			[wt%]	[wt%]	[wt%]
S1-01	Abb. 36a	△	40.6	39.5	19.9
	Abb. 36b	△	39.8	39.5	20.7
	Abb. 44a	●	78.8	15.8	5.4
		●	49.2	34.8	16.0
		●	37.3	41.4	21.3
	Abb. 44b	●	2.9 at% Cu	53.6 at% Fe	43.5 at% S
		●	58.3	30.7	11.0
		●	29.0	43.9	27.1
	Abb. 44c	●	4.2	94.3	1.5
		●	52.9	37.7	9.4
●		24.3	49.8	25.9	

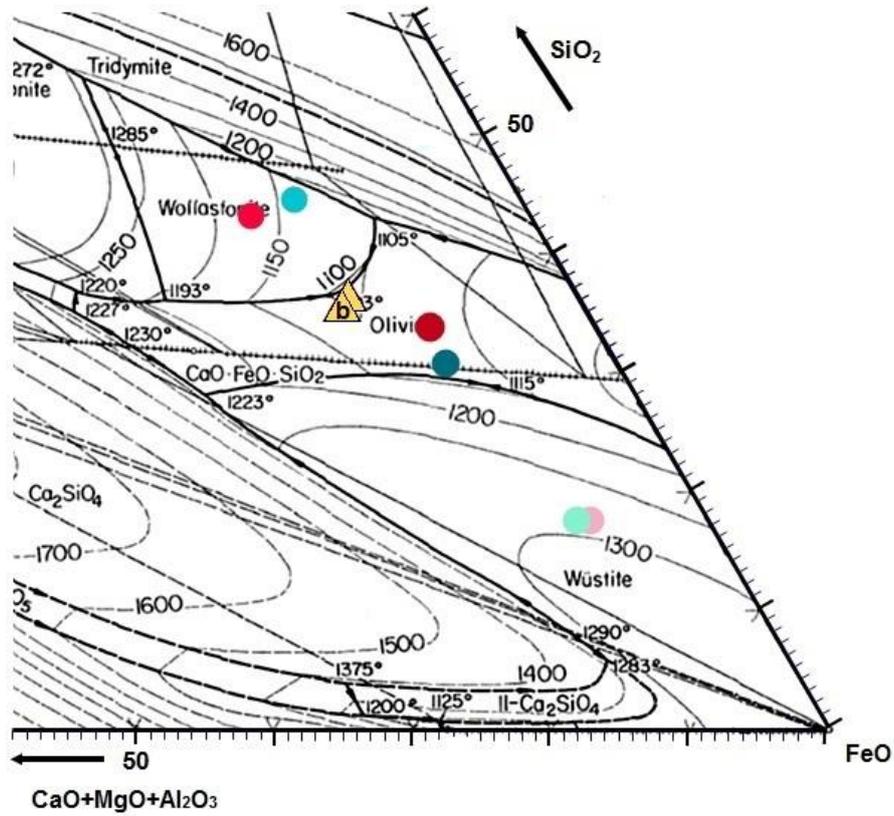


Abb. 47: Phasendiagramm - Probe S1-02

Tabelle 13: Berechnungsergebnisse Phasendiagramm - Probe S1-02

Probe	Analyse		FeO	SiO ₂	CaO+MgO+Al ₂ O ₃
			[wt%]	[wt%]	[wt%]
S1-02	Abb. 37a	▲	48.3	35.8	15.9
	Abb. 37b	▲	48.1	34.7	17.2
	Abb. 45a	■	74.1	18.0	7.9
		■	36.9	43.0	20.1
		■	54.8	33.4	11.8
	Abb. 45b	■	73.9	17.7	8.4
		■	38.5	45.0	16.5
	Abb. 45c	■	56.7	31.4	11.9
			35.3 at% Cu	21.8 at% Fe	42.9 at% S

4.2.4. Schlacken - REM - Elementverteilungsanalyse

In Abb. 48 ist ein BSE-Bild eines außergewöhnlichen Bereichs der Probe S1-03 zu sehen. Gut zu erkennen ist, dass sich dieser am Rand einer großen Pore befindet und deutlich von der umliegenden Schlacke abgrenzt. Eine Flächenanalyse des Bereichs ergab einen relativ hohen Anteil an Phosphor (1.4 wt%) woraufhin eine Elementverteilungsanalyse durchgeführt wurde. Abb. 48b zeigt den dabei analysierten Ausschnitt.

In Abb. 49 sind die Verteilungen der Elemente dargestellt, wobei in einigen Fällen das BSE-Bild, durch entsprechende Bildbearbeitung, zur Verdeutlichung über die Elementverteilungen gelegt wurde.

Kohlenstoff ist vor allem in den Rissen und Poren zu finden. Dies ist auf die Zusammensetzung des Einbettmaterials zurückzuführen. Silizium, Calcium und Magnesium sind überwiegend in der linken oberen Ecke von Abb. 48b anzutreffen, da in diesem Bereich bereits Schlacke vorhanden ist. Besonders interessant ist die Verteilung von Phosphor. Dieser befindet sich ausschließlich in dem abgegrenzten Bereich, wobei er konzentrierter an den kreisförmig bzw. ovalen Strukturen im oberen Bildbereich anzutreffen ist. Sauerstoff ist ebenso wie Eisen und Kupfer im gesamten Analysebereich verteilt (mit Ausnahme von Rissen und Poren). Eisen ist dabei verstärkt an Stellen zu finden an denen auch Schwefel auftritt. Das Kupfer ist hingegen an Randbereichen stärker konzentriert.

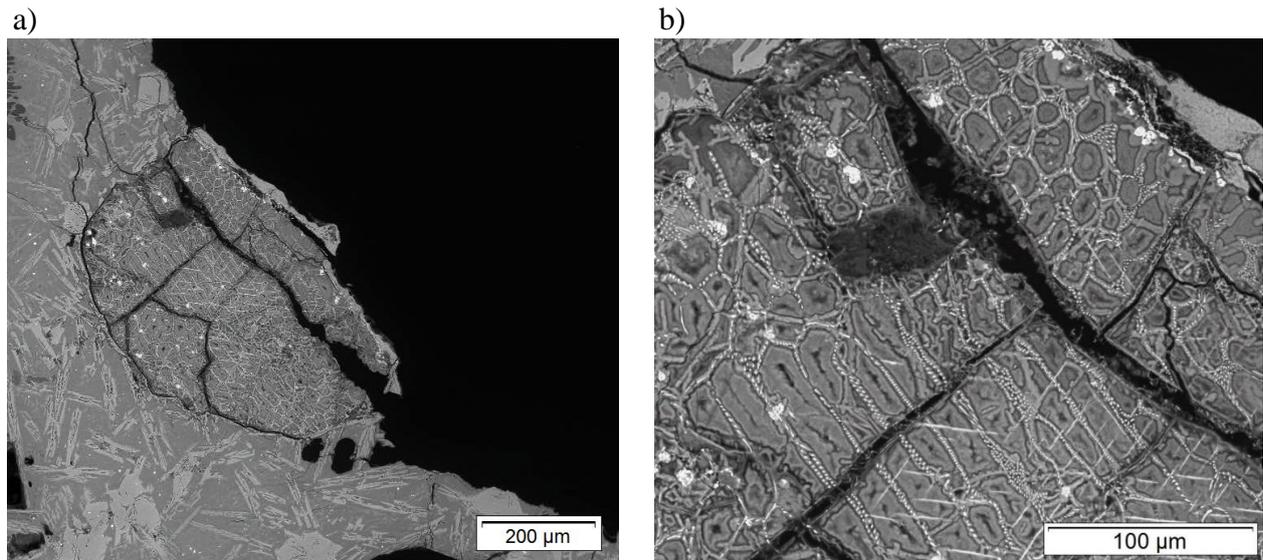


Abb. 48: REM-Aufnahmen - Schlacken - Mapping Übersicht - Probe S1-03

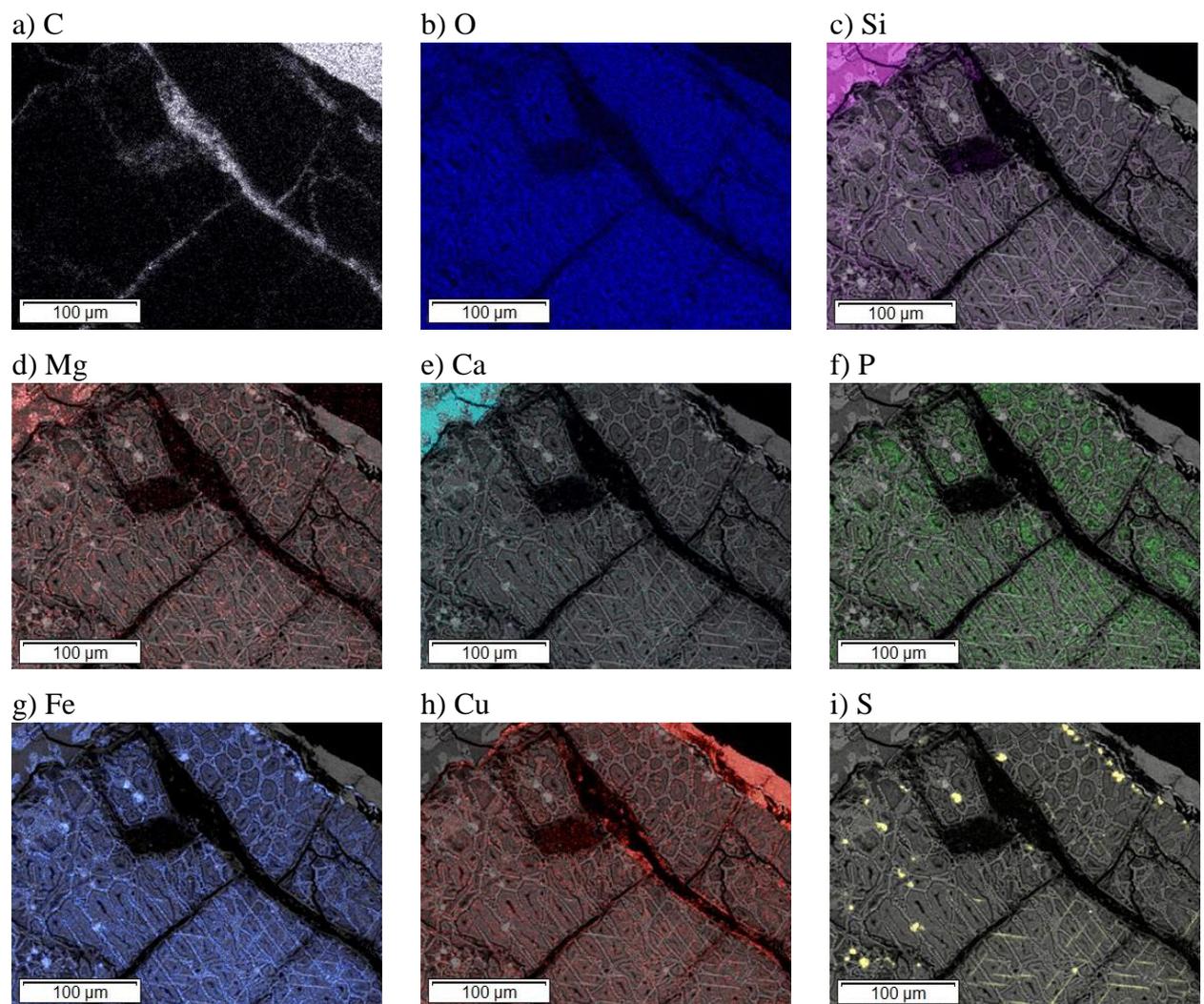


Abb. 49: REM-Aufnahmen - Schlacken - Mapping - Probe S1-03

4.3. Kupfer-Gusskuchen

Insgesamt wurde an 3 Proben (Stücke A, B und C in Abb. 50b) des Kupfer-Gusskuchens eine Röntgenfluoreszenzanalyse durchgeführt und weitere 6 Proben (P1 bis P6) mittels Auflichtmikroskop und Rasterelektronenmikroskop betrachtet, fotografiert und analysiert. Die Präparation der Proben wurde dabei wie in Kapitel 3.1.3 beschrieben durchgeführt. Das elektrolytische Polieren erwies sich aufgrund der chemischen Zusammensetzung des Gusskuchens als ungeeignet. Alle Proben wurden deshalb mittels mechanischer Methoden poliert. Durch die Analyse mittels Röntgenfluoreszenzmethode konnte vorab festgestellt werden, ob es sich bei dem Gusskuchen potentiell um einen archäologischen Fund aus der Kupfer- bzw. Bronzezeit handelt. Analog zur Vorgehensweise bei den Schlackenproben konnten durch die Untersuchungen im Lichtmikroskop Überlegungen über die Zusammensetzung der Proben angestellt werden. Das Rasterelektronenmikroskop lieferte anschließend BSE-Bilder und die elementare Zusammensetzung der betrachteten Proben.

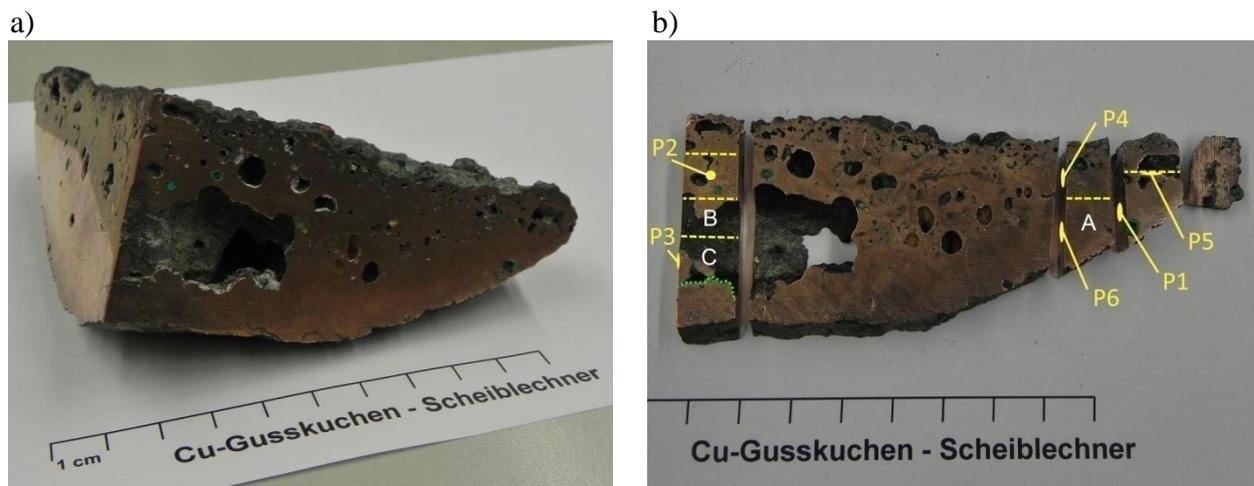


Abb. 50: Kupfer - Gusskuchen

a) Originalprobe, b) abgetrennte Scheibe mit Probenbeschriftungen

4.3.1. Gusskuchen - Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Analyseergebnisse der mit A, B und C bezeichneten Probestücke sind in Abb. 51 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass Probe B einen deutlich höheren Zinkgehalt aufweist als die Proben A und B (Differenz ca. 4.5 wt%). Bei den übrigen Elementen (mit Ausnahme von Kupfer) sind die Abweichungen deutlich geringer und betragen nicht mehr als 0.9 wt%. Der Arsengehalt beträgt in allen analysierten Proben ca. 4 wt%. Entsprechend dem Phasendiagramm für Kupfer-Arsen (Siehe Abb. 10) bildet sich bei dieser Zusammensetzung ein Mischkristall aus.

Tabelle 14: Ergebnisse Röntgenfluoreszenzanalyse

Element	Probe A	Probe B	Probe C
	[wt%]	[wt%]	[wt%]
Al	0.04	0.59	0.92
Si	0.03	0.07	0.05
P	0.04	0.03	0.04
S	1.67	2.46	1.86
Cl	0.32	0.14	0.34
K	0.05	0.00	0.09
Ca	0.05	0.00	0.12
Cr	0.00	0.00	0.02
Fe	0.18	0.42	0.22
Co	0.05	0.14	0.08
Ni	0.87	0.74	0.91
Zn	0.12	4.60	0.12
As	4.16	3.83	4.00
Ag	0.17	0.10	0.22
Sb	0.41	0.35	0.39
Pb	0.14	0.15	0.17
Cu	91.70	86.37	90.47

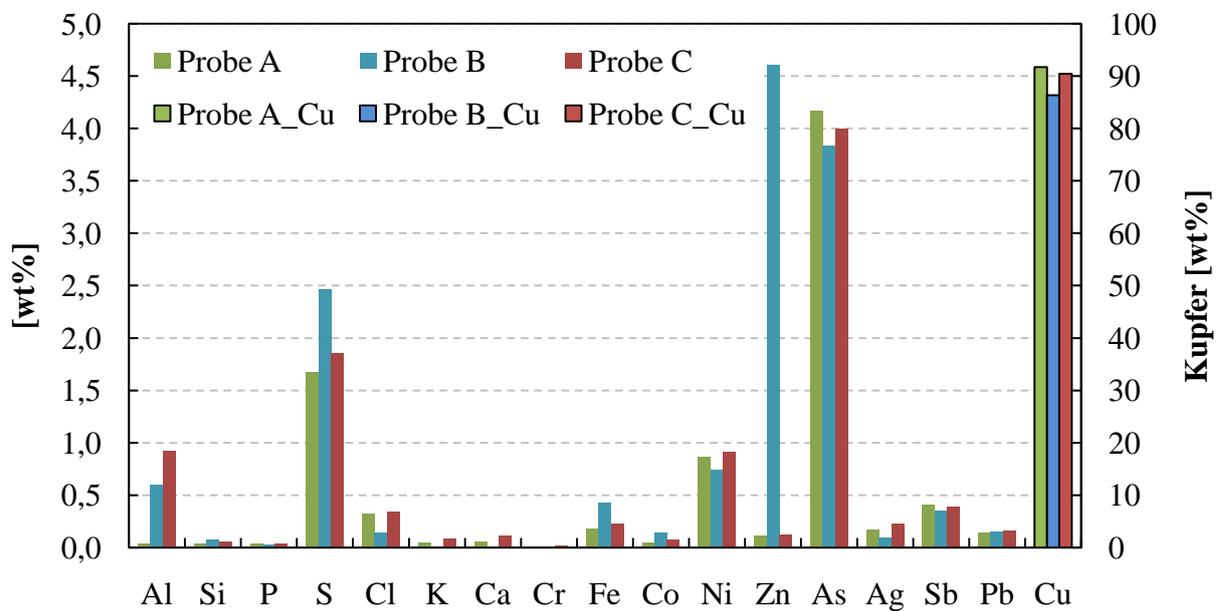


Abb. 51: Ergebnisse Röntgenfluoreszenzanalyse

4.3.2. Gusskuchen - Lichtmikroskopie

In Abb. 52 und Abb. 53 sind Lichtmikroskopaufnahmen der Gusskuchen-Proben abgebildet. In Abb. 52a und Abb. 52b ist deutlich zu erkennen, dass das Gefüge in größeren Bereichen relativ inhomogen und mit Poren und sulfidischen Einschlüssen durchsetzt ist. Dieses Gefügebild wechselt sich mit jenem in Abb. 52c ab. Sulfidische Einschlüsse sind hier deutlich weniger vorhanden, dafür sind intermetallische Strukturen erkennbar. Abb. 52d zeigt deutlich, dass sich diese bevorzugt netzartig ausbilden. Es sind jedoch auch größere Aggregate wie in Abb. 52e vereinzelt zu finden. Hier sind intermetallische Phasen mit sulfidischen Einschlüssen durchsetzt, wobei die Mischkristallphase stärker verdrängt wird. Der farbliche Kontrast (vor allem in Abb. 52e bzw. Abb. 52f) wird dabei von einer 3 %igen Wasserstoffperoxid- und einer 25 %igen Ammoniaklösung hervorgerufen, welche dem Poliermittel zugesetzt wurden. Auf diese Weise erfolgt ein chemisches/mechanisches Polieren und damit gleichzeitig eine Kontrastierung.

In Abb. 53 liegt der Fokus auf den Randbereichen der Proben. Vor allem in Abb. 53a und Abb. 53d sind oxidierte Phasen zu erkennen. Zusätzlich sind balkenförmige Einschlüsse vorhanden, welche vor allem in den oxidischen Bereichen zu finden sind. Wie in Abb. 53c zu sehen liegen diese aber auch ohne korrodierter Umgebung in der Mischkristallphase vor. Sehr interessant ist auch der oxidische Bereich in Abb. 53e. Hier ist eine deutliche Kornvergrößerung hin zur metallischen Umgebung feststellbar.

In Abb. 54 sind durch 3 verschiedene Ätzmittel kontrastierete Proben dargestellt. Bei Abb. 54a und Abb. 54b erfolgte die Kontrastierung durch das Ätzmittel nach Heyn. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Mischkristallphase stark angegriffen wurde. Dadurch wird das Gefügebild gut dargestellt. In Abb. 54a ist ein dendritisches Kornwachstum erkennbar. Durch die höhere chemische Beständigkeit von intermetallischen Phasen sowie von sulfidischen Einschlüssen werden diese nicht vom Ätzmittel angegriffen. Dies ist in Abb. 54b besonders deutlich zu sehen. In Abb. 54c erfolgte die Ätzung mit einer Eisen(III)chlorid-Lösung welche mit destilliertem Wasser im Verhältnis 2:1 gemischt wurde. Die Kontrastierung ist dabei besonders stark ausgeprägt. Aus diesem Grund wurde im Anschluss an den Ätzvorgang ein Polierschritt durchgeführt. Wie in Abb. 54d zu sehen wird dadurch das Gefüge deutlicher dargestellt. Abb. 54e zeigt den Effekt einer Farbätzung nach Klemm direkt nach dem Ätzvorgang. Kupferärmere Bereiche werden, ebenso wie sulfidische Einschlüsse weniger angegriffen wodurch das Gefügebild gut dargestellt wird. Abb. 54f zeigt den selben Probenabschnitt nach einer Einwirkzeit des Klemmreagens von 24 h.

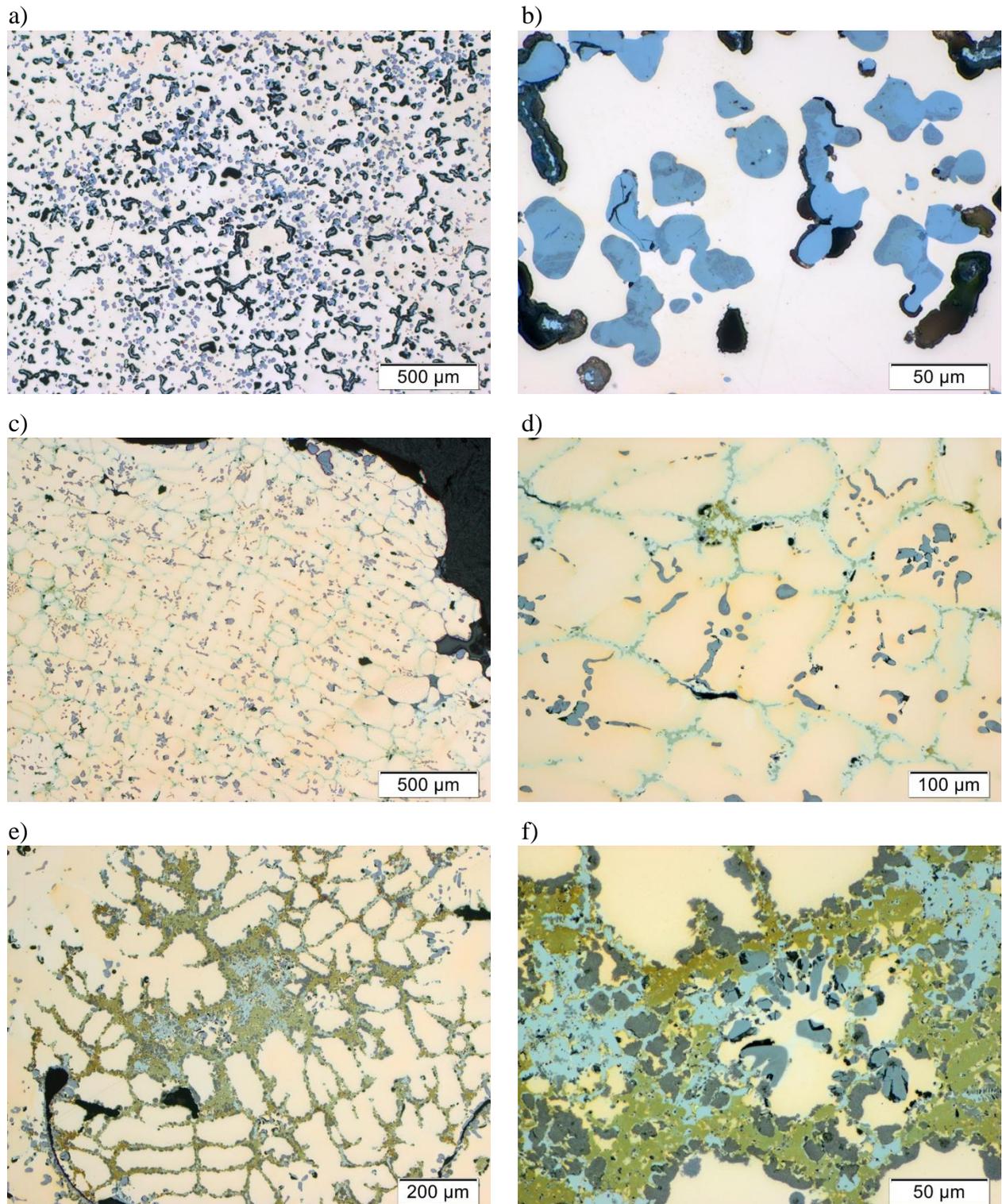


Abb. 52: Lichtmikroskop-Aufnahmen - Kupfer-Gusskuchen
a) P1 Übersicht, b) P1 nichtmetallische Einschlüsse
c) P3 Übersicht, d) P3 intermetallische Strukturen und kleine Einschlüsse
e) P4 intermetallische Struktur, f) P4 Detail

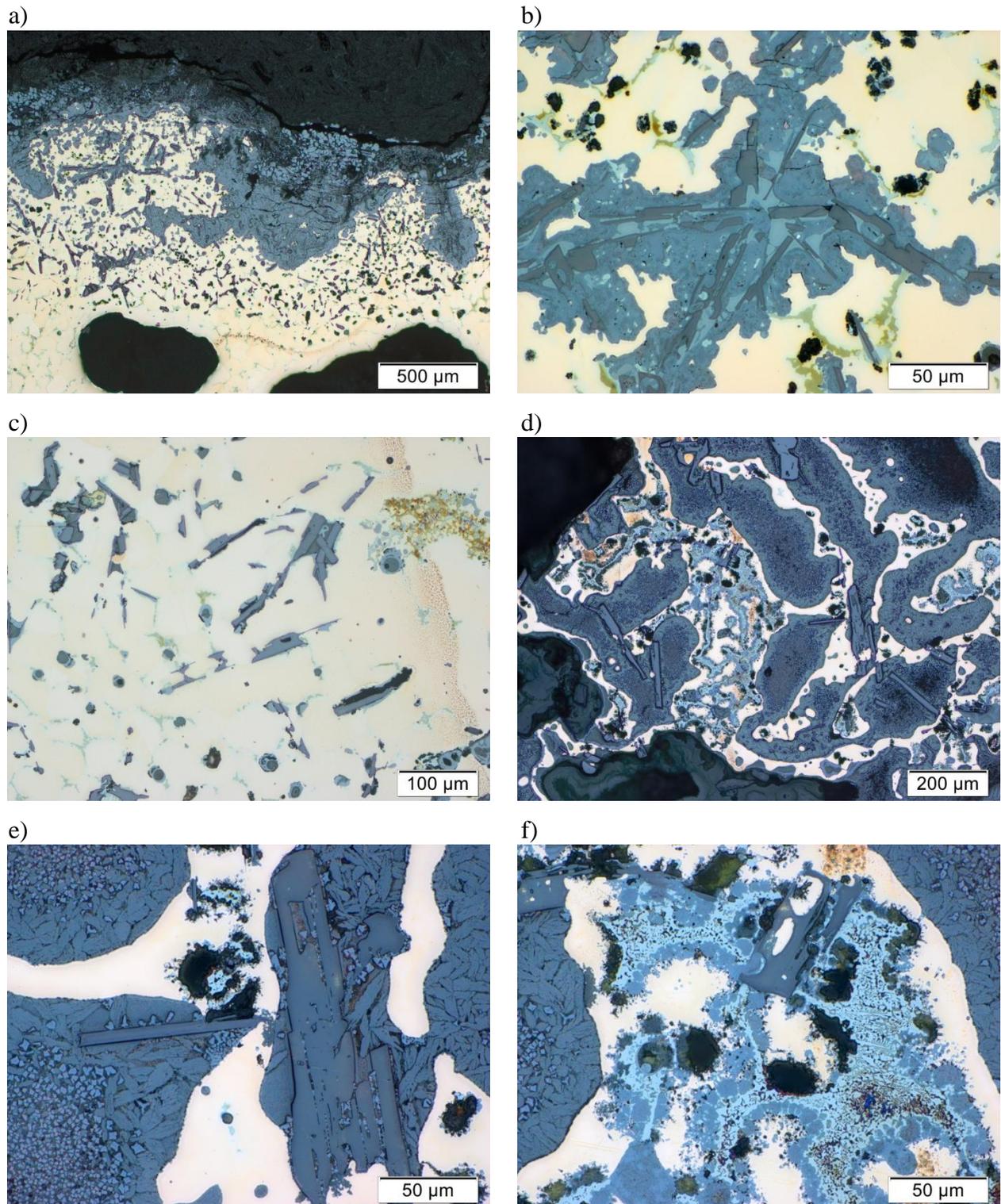


Abb. 53: Lichtmikroskop-Aufnahmen - Kupfer-Gusskuchen
a) P4 oxidischer Randbereich, b) P4 Balkenförmige Strukturen in oxidischem Bereich
c) P4 Balkenförmige Strukturen, d) P5 Randbereich
e) P5 oxidische Strukturen, f) P5 intermetallische Strukturen

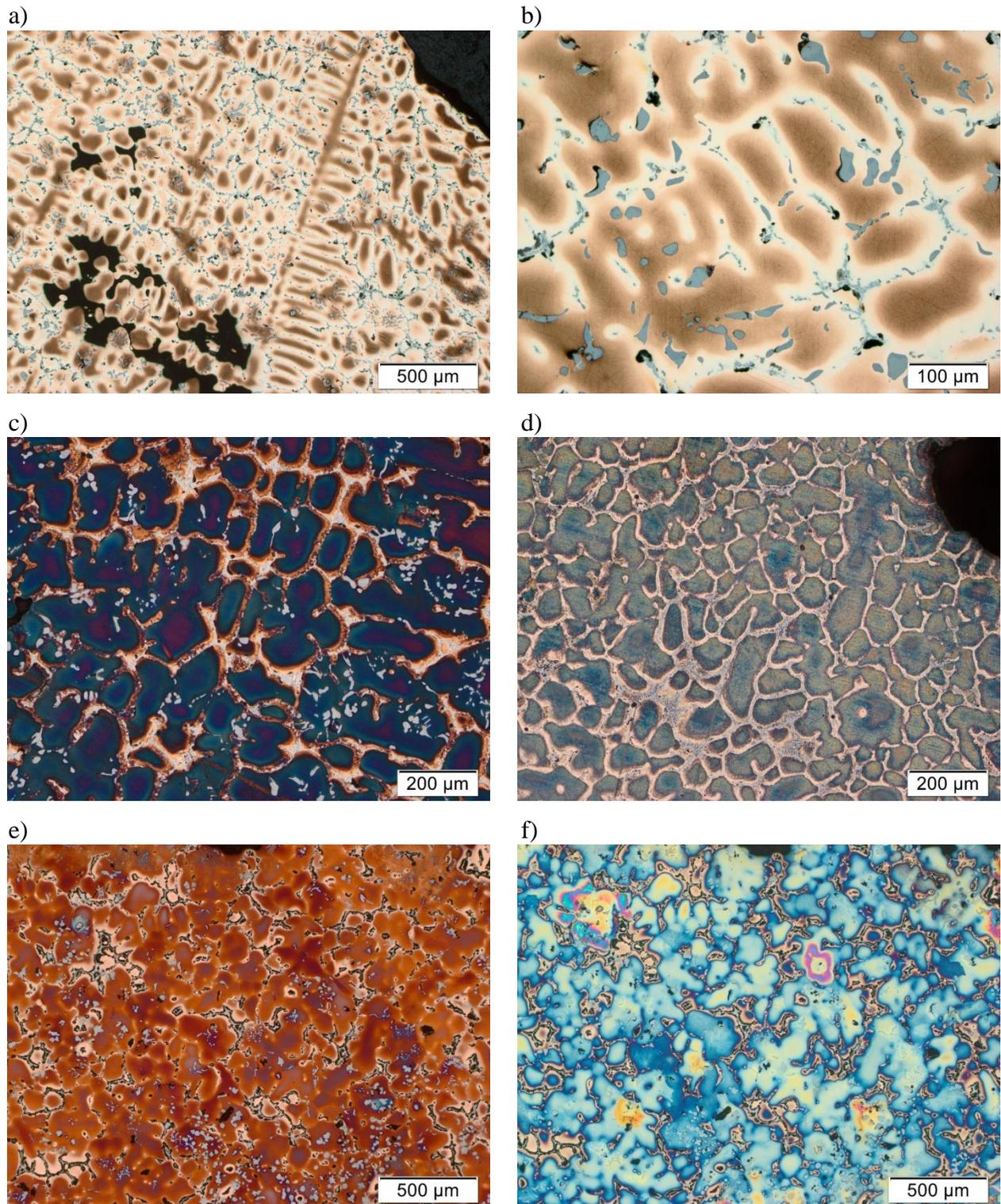


Abb. 54: Lichtmikroskop-Aufnahmen - Kupfer-Gusskuchen - geätzt
a) P3 dendritische Gefügestruktur (Heyn), b) P3 Detail (Heyn)
c) P3 geätzt mit Eisen(III)chlorid (2:1), d) P4 geätzt mit Eisen(III)chlorid (2:1 & poliert)
e) P6 Klemm II Ätzung, f) P6 Klemm II Ätzung (nach 24h)

4.3.3. Gusskuchen - REM

Abb. 55 zeigt REM-Aufnahmen der Kupfer-Gusskuchen Proben. Abb. 55a beinhaltet dabei mehrere sulfidische Einschlüsse ähnlich dem Lichtmikroskopiebild in Abb. 52b, sowie einem größeren intermetallischen Einschluss im rechten unteren Bildbereich. Den Analyseergebnissen aus Tabelle 15 ist zu entnehmen, dass es sich bei dem sulfidischen Einschluss um ein Kupfersulfid handelt (A2). Die dunkleren Bereiche im Einschluss (A3) beinhalten zusätzlich geringe Mengen an Eisen. Im Vergleich zur Mischkristallphase (A1) nimmt der Arsengehalt am Analysepunkt S1 auf über 18 wt% zu. Nach dem Phasendiagramm in Abb. 10 entspricht dies einer intermetallischen Kupfer-Arsen Verbindung. Der erhöhte Kohlenstoffgehalt lässt sich auf die Verwendung von Paraffinwachs zur Infiltrierung der Poren und Risse zurückführen.

In Abb. 55b wurde am Analysepunkt S2 hohe Werte für Blei, Antimon, Arsen und Sauerstoff detektiert. Der Kupfergehalt ist mit ca. 6.8 wt% sehr gering, da Blei in Kupfer entsprechend Abb. 12 praktisch unlöslich ist. Bei den dunkelgrauen Einschlüssen handelt es sich um reines Kupfersulfid (S1). Der Arsengehalt in den intermetallischen Strukturen (A1) ist mit ca. 25 wt% etwas höher als im Analysepunkt S1 in Abb. 55a. Die unterschiedlichen Grauschattierungen in der Mischkristallphase sind nicht auf eine variierende Zusammensetzung zurückzuführen, sondern auf leichte Unebenheiten der Oberfläche. Eine Topographiebetrachtung durch SE-Kontrast konnte dies bestätigen.

Die BSE-Bilder in Abb. 56a bzw. Abb. 56b sind mit den Lichtmikroskopieaufnahmen in Abb. 53e bzw. Abb. 53f zu vergleichen. Bei den balkenförmigen Einschlüssen in Abb. 56a handelt es sich entsprechend den Analyseergebnissen in Tabelle 16 um sauerstoffhaltige Kupfer-Nickel-Antimon Verbindung (S1). Die Mischkristallphase (A1) weist einen Arsengehalt von ca. 3.5 wt% auf. Die Analyseflächen A2, A3 und A4 zeigen oxidierte Kupfer-Arsen Verbindungen mit geringen Mengen an Blei und Antimon. Zusätzlich erkennbar ist, dass der Arsengehalt mit steigender Korngröße zunimmt

In Abb. 56b beträgt der Arsengehalt in der Mischkristallphase ca. 4.7 wt% (A3). Die intermetallische Struktur mit ca. 26.5 wt% Arsen (A2) wird dabei von einer sauerstoffhaltigen Kupfer-Arsen-Antimon Zone umrandet.

Abb. 57a weist einige kleinere Kupfersulfid-Einschlüsse (S1) im rechten Bildbereich auf. Auffällig ist die ca. 20 µm große globulare Bleiausscheidung (S2) in der, ähnlich dem Analysepunkt (S2) in Abb. 55b, hohe Anteile an Arsen, Antimon und Sauerstoff detektiert wurden. Die balkenförmigen Ausscheidungen (A1) gleichen in ihrer elementaren Zusammensetzung den Ausscheidungen in Abb. 56a. Auch die intermetallischen Strukturen kongruieren mit den bereits betrachteten Bereichen in Abb. 55 und Abb. 56.

In Abb. 57b ist ein korrodierter Bereich der Gusskuchenprobe P2 abgebildet. Den Analyseergebnissen in Tabelle 17 ist zu entnehmen, dass es sich bei den hellgrauen, globularen Einschlüssen (A1) um Kupfersulfid handelt. Die grauen Bereiche (A2) enthalten reines Kupferoxid, während der direkt umliegende Bereich um die sulfidischen Einschlüsse (A3) zusätzlich Arsen, Antimon und Spuren von Eisen enthält. Der dunklere Randbereich (A4) ist in der elementaren Zusammensetzung sehr ähnlich, enthält jedoch mehr Eisen und weniger Arsen.

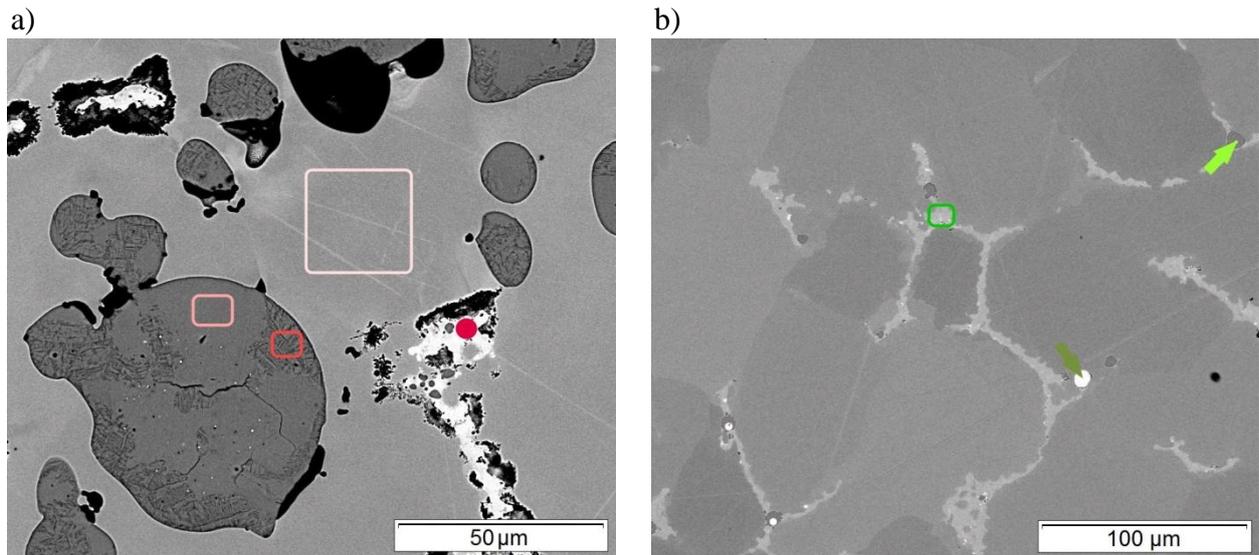


Abb. 55: REM-Aufnahmen - Kupfer-Gusskuchen - EDX Punkt- und Flächenanalysen an farblich markierten Stellen a) Probe P6, b) Probe P4

Tabelle 15: Analyseergebnisse der farblich gekennzeichneten Stellen in Abb. 55

Analyse		C	O	S	Pb	Sb	Fe	Ni	Cu	As	
a)	A1	wt%	1.57	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	96.07	2.36	
		at%	7.81	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	90.31	1.88
	A2	wt%	3.36	0.25	19.89	0.00	0.00	0.00	0.00	76.51	0.00
		at%	13.19	0.74	29.26	0.00	0.00	0.00	0.00	56.81	0.00
	A3	wt%	4.93	0.44	21.2	0.00	0.00	2.89	0.00	70.54	0.00
		at%	18.17	1.21	29.24	0.00	0.00	2.29	0.00	49.09	0.00
S1	wt%	10.98	0.00	0.00	0.38	3.88	0.00	0.67	65.35	18.74	
	at%	40.85	0.00	0.00	0.08	1.42	0.00	0.51	45.95	11.18	
b)	S1	wt%	0.00	0.00	19.97	0.00	0.00	0.00	0.00	80.03	0.00
		at%	0.00	0.00	33.09	0.00	0.00	0.00	0.00	66.91	0.00
	A1	wt%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	74.76	25.24
		at%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	77.74	22.26
	S2	wt%	9.00	11.72	0.00	30.6	16.41	0.00	0.00	6.79	25.47
		at%	33.89	33.14	0.00	6.68	6.09	0.00	0.00	4.83	15.37

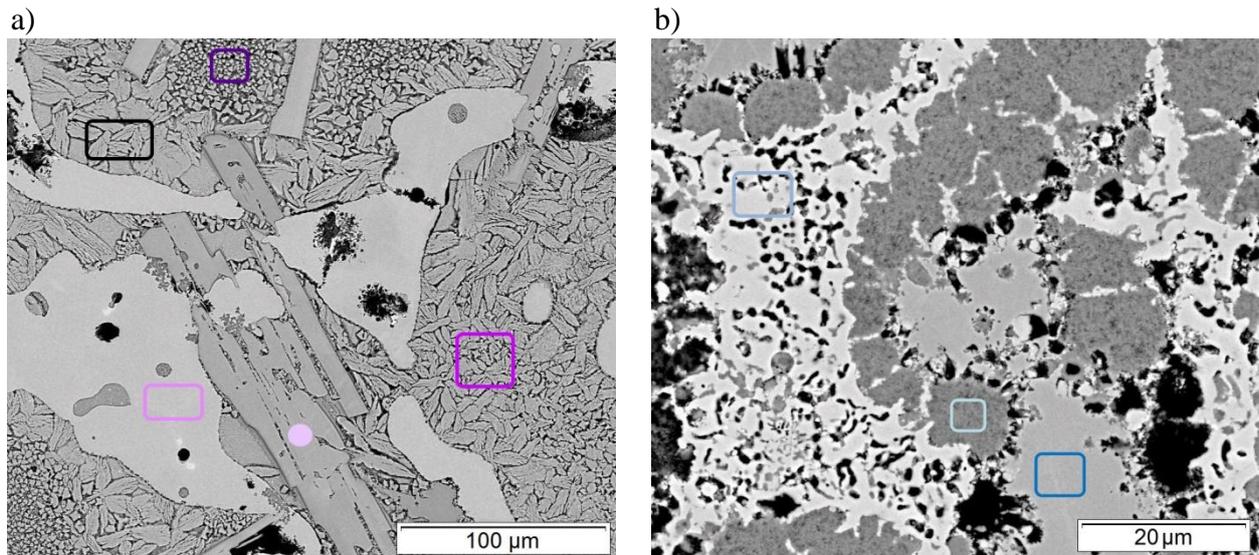


Abb. 56: REM-Aufnahmen - Kupfer-Gusskuchen - EDX Punkt- und Flächenanalysen an farblich markierten Stellen a) Probe P5, b) Probe P5

Tabelle 16: Analyseergebnisse der farblich gekennzeichneten Stellen in Abb. 56

Analyse		C	O	S	Pb	Sb	Ni	Cu	As	
a)	S1	wt%	4.04	13.62	0.00	0.00	21.83	22.6	37.9	0.00
		at%	14.33	36.25	0.00	0.00	7.64	16.39	25.39	0.00
	A1	wt%	2.71	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	93.82	3.48
		at%	12.89	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	84.46	2.66
	A2	wt%	4.56	10.23	0.55	2.39	1.51	0.00	60.9	19.19
		at%	16.63	28.03	0.76	0.51	0.54	0.00	42.01	11.22
	A3	wt%	6.76	9.73	1.04	3.43	1.5	0.00	67.13	10.31
		at%	23.19	25.04	1.34	0.68	0.51	0.00	43.53	5.67
A4	wt%	4.07	10.96	0.53	2.64	1.44	0.00	58.42	20.63	
	at%	14.9	30.13	0.72	0.56	0.52	0.00	40.45	12.12	
b)	A1	wt%	6.4	11.48	0.00	0.00	5.25	0.00	70.12	6.74
		at%	21.42	28.86	0.00	0.00	1.74	0.00	44.37	3.62
	A2	wt%	4.48	1.86	0.00	0.00	0.00	0.00	67.18	26.48
		at%	19.62	6.13	0.00	0.00	0.00	0.00	55.65	18.6
	A3	wt%	4.51	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	90.83	4.66
		at%	20.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	76.55	3.33

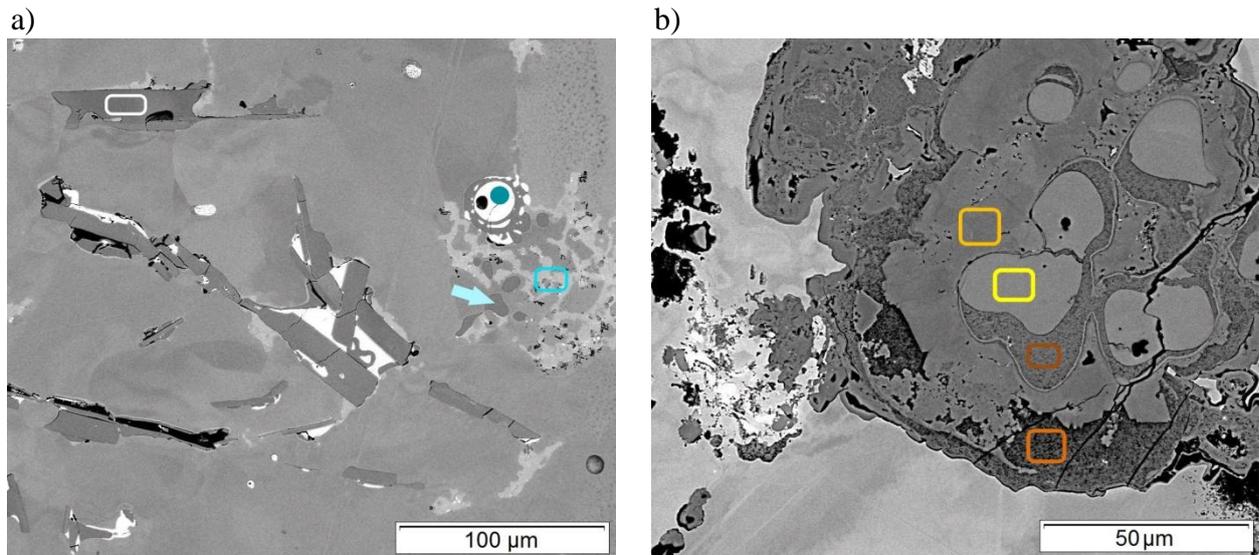


Abb. 57: REM-Aufnahmen - Kupfer-Gusskuchen - EDX Punkt- und Flächenanalysen an farblich markierten Stellen a) Probe P4 b) Probe P2

Tabelle 17: Analyseergebnisse der farblich gekennzeichneten Stellen in Abb. 57

Analyse		C	O	S	Pb	Sb	Fe	Ni	Cu	As	
a)	A1	wt%	6.92	13.8	0.00	0.00	20.46	0.00	21.72	37.1	0.00
		at%	22.49	33.69	0.00	0.00	6.56	0.00	14.45	22.81	0.00
	S1	wt%	6.73	0.00	16.43	0.00	0.00	0.00	0.00	76.84	0.00
		at%	47.1	0.00	17.33	0.00	0.00	0.00	0.00	35.57	0.00
	A2	wt%	6.35	0.00	0.00	0.00	1.82	0.00	0.00	67.54	24.29
		at%	42.23	0.00	0.00	0.00	0.57	0.00	0.00	44.75	12.44
S2	wt%	17.77	12.43	0.00	39.3	8.14	0.00	0.00	0.00	22.37	
	at%	52.62	27.63	0.00	6.75	2.38	0.00	0.00	0.00	10.62	
b)	A1	wt%	3.29	0.00	19.74	0.00	0.00	0.00	0.00	76.97	0.00
		at%	13.05	0.00	29.3	0.00	0.00	0.00	0.00	57.65	0.00
	A2	wt%	2.31	7.78	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	89.92	0.00
		at%	9.18	23.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	67.6	0.00
	A3	wt%	4.86	11.34	0.00	0.78	1.35	0.58	0.00	73.74	7.35
		at%	16.89	29.56	0.00	0.16	0.46	0.44	0.00	48.41	4.09
	A4	wt%	3.26	9.37	0.00	0.55	0.98	1.06	0.00	80.41	4.37
		at%	12.27	26.5	0.00	0.12	0.36	0.86	0.00	57.25	2.64

5. DISKUSSION

Es werden die einzelnen Probentypen diskutiert um danach Schlüsse über die prähistorische Kupfergewinnung zu ziehen.

5.1. Erzproben aus Gasteil bei Prigglitz

Anhand der EDX-Analysen im Rasterelektronenmikroskop sowie der Digitalmikroskop-Aufnahmen lässt sich feststellen, dass in beinahe jeder Probe primäres bzw. sekundäres Kupfererz vorhanden ist. Durch Röntgenbeugungsanalysen wurden Chalkopyrit, Cuprit und Malachit eindeutig identifiziert. Abb. 19c zeigt exemplarisch, dass das Primärerz in kleineren Aggregaten in einer Größenordnung von wenigen Millimetern vorliegt. Diese sulfidischen Aggregate sind in taubem Gestein eingeschlossen. Erst durch die Zerkleinerung der größeren Proben kommt das Erz zum Vorschein. Durch diese Abschottung konnte das Erz nicht mit seiner Umgebung reagieren und liegt noch im Originalzustand vor. Abb. 20 zeigt, dass bei freiliegenden Oberflächen die Entstehung von sekundären Verwitterungsprodukten stark begünstigt wird. Generell ist der hohe Anteil an Sekundärmineralien in den Proben ein Indiz für eine ausgeprägte Oxidationszone bzw. eine oberflächennahe Lagerstätte. Im vorliegenden Fall ist auch die ca. 3000 jährige Lagerung auf der Aushubhalde zu berücksichtigen.

Weitere Beispiele der Verwitterung sind in Abb. 19e und Abb. 19f zu sehen. Die EDX-Analysen dieses Bereichs weisen darauf hin, dass sich vermutlich krustenartiger Limonit als Sekundärprodukt gebildet hat. Der vorliegende Kristall ähnelt in Form und Farbe jenen auf der Schlackenschicht-Probe (Abb. 19b). Die Vermutung liegt nahe, dass es sich um die gleiche Mineralart handelt. Goethit wäre in diesem Fall plausibel, da er nicht nur Verwitterungsprodukt von Pyrit ist, sondern auch ein Hauptbestandteil von Limonit.

5.1.1. Aufbau von Malachit

Es sei an dieser Stelle anzumerken, dass nicht an allen Proben eine Röntgenbeugungsanalyse durchgeführt wurde und sich somit die Vermutung, dass es sich in allen Fällen um Malachit handelt, nur auf den durchgeführten EDX-Analysen beruht.

In den Digitalmikroskop-Aufnahmen (Abb. 20, Abb. 22 und Abb. 58) sind die unterschiedlichen Habitus ausgezeichnet zu erkennen. Die XRD-Analysen der Probe weiß-grün 10 bestätigen, dass in Abb. 20 Malachit in traubiger, krustenartiger Ausbildung zu sehen ist. Eine ähnliche Kristallgestalt ist auf mehreren Proben zu finden, wie beispielsweise auf Probe weiß-grün 2 in Abb. 58a. Eine weitere krustenartige Struktur ist in Abb. 58b zu sehen. Hier beschränkt sich diese jedoch auf Spalten bzw. Vertiefungen im tauben Gestein. Da es sich bei Malachit um ein Sekundärmineral handelt liegt die Vermutung nahe, dass in diesen Vertiefungen Primärerzadern vorhanden waren, die durch Verwitterung krustenartig überzogen worden sind.

Eine gänzlich andere Kristallgestalt weisen die Aggregate in Abb. 21c und Abb. 58c auf. Während in Abb. 21c ein eher isometrischer Habitus anzutreffen ist, bildete sich auf Abb. 58c ein dünnplattiges bis radialstrahliges Aggregat aus. Besonders stark ausgeprägte nadelige Kristalle sind in Abb. 58d zu erkennen. Die Nadeln erreichen hier eine Länge über 500 µm, wachsen jedoch nur an der Oberfläche entlang. Die rosettenartigen Aggregate in Abb. 58e bilden vermehrt dreidimensionale Strukturen aus. Dies ist besonders gut in der REM-Aufnahme in Abb. 58f zu erkennen. Ein ähnliches, aber eher büscheliges Aggregat mit beinahe identer elementarer Zusammensetzung ist in Abb. 23a zu sehen. Auch hier ist die dreidimensionale Gestalt des Aggregats gut zu erkennen. Nach [17] wird in Gesteinen das Kristallwachstum durch das umliegende Gestein behindert bzw. beeinflusst. Die Aggregate in Abb. 58c bzw. Abb. 58d weisen demnach darauf hin, dass für eine dreidimensionale Ausbildung die erforderliche Wachstumsrichtung nicht zur Verfügung stand und somit nur planare Aggregate gebildet werden konnten.

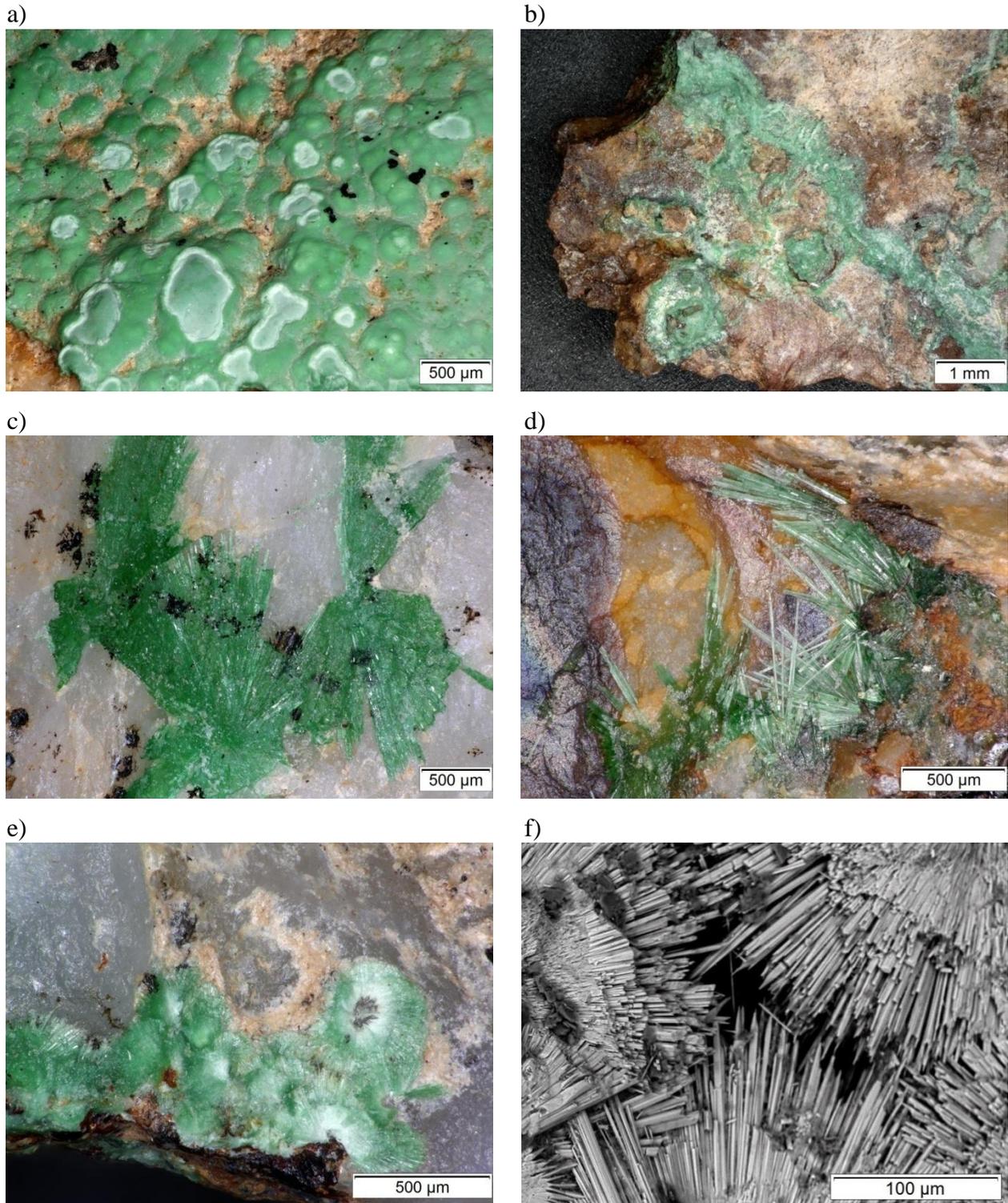


Abb. 58: Kristallhabitus von Malachit-Aggregaten
a) Gasteil weiß-grün 2, b) Gasteil braun-grün 4-5
c) Gasteil w-g 13-c, d) Gasteil braun 3-1,
e) Gasteil w-g 13-c, f) Gasteil w-g 13-c - REM-Aufnahme

5.1.2. Verwitterung des sulfidischen Primärerzkörpers

In Abb. 59 ist eine Gegenüberstellung einer Digitalmikroskop-Aufnahme mit einer REM-Aufnahme zu sehen. Anhand dieser Abbildung ist der mögliche Ablauf der Verwitterung des sulfidischen Erzkörpers erkennbar. Entsprechend der EDX-Analysen (siehe Tabelle 18) handelt es sich bei den weiß-grauen Bereichen in Abb. 59b (S2), bzw. metallisch glänzenden Bereichen in Abb. 59a um eine schwefelhaltige Kupfer-Eisen Verbindung. Die grauen Bereiche (A2) bestehen aus sauerstoffhaltigen Kupfer- und Eisenmineralien, während der dunkelgraue Bereich (A1) ausschließlich Silizium und Sauerstoff enthält.

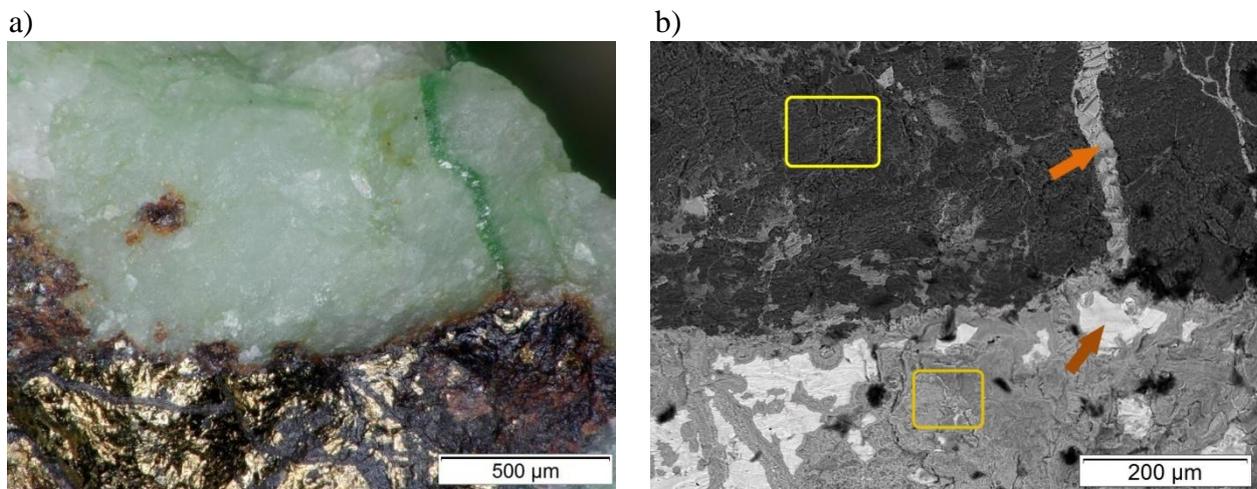


Abb. 59: Gasteil braun 1-1-c Übergang sulfidischer Bereich
a) Digitalmikroskop-Aufnahme, b) REM-Aufnahme

Tabelle 18: Analyseergebnisse der farblich gekennzeichneten Stellen in Abb. 59b

Analyse		C	O	Si	S	Fe	Cu	
Abb. 59b	A1	wt%	0.00	52.15	47.85	0.00	0.00	
		at%	0.00	65.67	34.33	0.00	0.00	
	A2	wt%	6.77	20.90	1.02	0.74	30.89	39.68
		at%	18.15	42.04	1.17	0.74	17.80	20.10
	S1	wt%	9.03	32.09	0.83	0.00	0.00	58.06
		at%	20.31	54.20	0.80	0.00	0.00	24.69
	S2	wt%	0.00	0.00	0.00	36.92	30.69	32.39
		at%	0.00	0.00	0.00	52.09	24.86	23.05

Eine durchgeführte Röntgenbeugungsanalyse (siehe Abb. 31) bestätigt Chalkopyrit als Primärerz. Wie bereits in 2.2.1 erwähnt, geht dieses in der Oxidationszone zum Teil in ein komplexes Verwitterungsgemenge über, welches als Kupferpecherz bezeichnet wird. Dieses Gemenge besteht hauptsächlich aus schwarzem Tenorit, rotbraunem Cuprit und Limonit.

Die schwarzen bzw. zum Teil bräunlichen, oxidischen Bereiche in Abb. 59a dürften demnach das Verwitterungsprodukt darstellen. Bei der XRD-Analyse des Primärerzbereichs (siehe Abb. 31) wurde zusätzlich Dolomit als stabile Phase identifiziert. Laut [17] ist Dolomit ein gesteinsbildendes Mineral in Kalksteinen und kommt häufig als Gangart in Erzgängen vor. Durch den Verband des Erzes mit Kalkstein entsteht eine kohlenstoffhaltige Verwitterungslösung die zur Entstehung und Anreicherung von Malachit bzw. Azurit führt. Dies ist ebenfalls in Abb. 59a erkennbar. Die grüne Ader, welche aus dem Primärerz bzw. dem Kupferpecherz herauswächst besteht laut EDX-Analyse (Siehe Tabelle 18 S1) aus Kupfer, Sauerstoff, Kohlenstoff sowie Spuren von Silizium. Potentiell wäre demnach ein Kupfer-Hydroxycarbonat wie Malachit durchaus plausibel, wobei das Silizium vermutlich dem daneben vorliegenden Quarz zuzuordnen ist.

5.1.3. Röntgenbeugungsanalyse

Wie bereits in Kapitel 4.1.3 erwähnt, wurde die Probe weiß-grün 13-a aufgrund der mittels EDX detektierten Quecksilber- und Arsengehalte analysiert. Es konnte mit XRD jedoch lediglich Quarz identifiziert werden. Dem Beugungsdiagramm (Abb. 28) ist jedoch zu entnehmen, dass eine amorphe Phase im Winkelbereich um 20° vorhanden ist. Zusätzlich sind in diesem Bereich zwei unidentifizierte Peaks zu sehen. Da dieser Bereich entsprechend den EDX-Analysen hohe Gehalte an Eisen und Sauerstoff aufweist, liegt die Vermutung nahe, dass es sich um amorphen Limonit handelt, wobei die beiden unidentifizierten Peaks bei ca. 18° und 21° in diesem Fall von Goethit stammen könnten.

In Probe weiß-grün 10 wurde neben Malachit und Quarz auch die Hochtemperaturmodifikation von Quarz, β -Cristobalit identifiziert. Laut [17] findet eine Phasenumwandlung von Quarz zu Cristobalit bei einer Temperaturen von 1470°C statt (auch im Phasendiagramm in Abb. 8 einzusehen). Einflussfaktoren für das Ausmaß der Umwandlung sind dabei die Korngröße des Quarzes und die Dauer der Wärmebehandlung. Ob bei einem Ofenprozess der Bronzezeit Bedingungen für eine Phasenumwandlung dieser Art vorherrschen ist fraglich. Die Vermutung liegt nahe, dass Cristobalit auf natürlichem Weg durch geologische Bedingungen gebildet wurde.

Die analysierten Kristalle der Schlackenschicht-Probe bestehen aus Pyrit und Goethit (siehe Kapitel 4.1.3). Eisen und Sauerstoff wurden bei den EDX-Analysen als Hauptbestandteile detektiert. Goethit als stabile Phase ist somit bestätigt. Schwefel wurde bei den Analysen nicht gefunden.

Goethit ist Verwitterungsprodukt von eisenhaltigen Mineralien, bildet jedoch bevorzugt nadelige bis radialstrahlige Kristalle aus [17]. Es wäre aber durchaus möglich, dass eine Pseudomorphose von Goethit nach Pyrit stattgefunden hat. Die würfelige Struktur des Pyrit bleibt in diesem Fall erhalten, jedoch könnte Schwefel so weit verdrängt worden sein, dass dieser bei einer EDX-Analyse nicht mehr aufscheint. Dies könnte unter Umständen auch bei Probe braun 2-1-b der Fall sein. In Abb. 19e und Abb. 19f sind ähnliche Kristalle mit gleicher Farbe vorhanden. Die EDX-Analysen (Abb. 22b) zeigen hier ebenfalls hohe Sauerstoff und Eisengehalte jedoch keinen Schwefel.

5.1.4. Schlackenschicht

Entsprechend der EDX-Analyseergebnisse der BSE-Bilder in Abb. 23c sowie Abb. 24 handelt es sich bei der Schlackenschicht um ein Gemenge aus Sauerstoff, Silizium, Aluminium, Kalium und Natrium, sowie Eisen und Titan. Diese Ergebnisse lassen die Annahme zu, dass es sich um keine Schlackenschicht, sondern um eine Feldspatschicht handelt in der titan- und eisenhaltige Oxide vorhanden sind. Dem Phasendiagramm der Feldspatserie (Abb. 17) ist zu entnehmen, dass eine ausgedehnte Mischungslücke zwischen den Endgliedern Orthoklas und Anorthit vorhanden ist. Demnach lassen sich die Feldspate weiter unterteilen in Alkalifeldspate, welche die Mischungsreihe zwischen Orthoklas und Albit darstellen und Plagioklase, welche zwischen Albit und Anorthit liegen. Wie in Abb. 60b zu sehen, ist Kalzium in den analysierten Schichten nicht vorhanden. Es sollte sich folglich um eine reine Alkalifeldspat-Schicht handeln. Laut [17] kommt es in diesem Zweistoffsystem zu Entmischungsvorgängen, sofern die Abkühlrate niedrig ist. Entsprechend dem Phasendiagramm in Abb. 61 setzt die **perthitische Entmischung** bei einer Temperatur von ca. 650°C ein. Unterhalb von 200°C liegen die Endglieder praktisch vollkommen entmischt nebeneinander vor. Betrachtet man die Schicht genauer (Abb. 60), lässt sich die Entmischung in kaliumreiches Silikat und natriumreiches Silikat bestätigen. Zusätzlich sind kleinere Körner aus Eisenoxid mit geringem Titangehalt vorhanden.

Erfolgt zudem die Berechnung der Oxidbestandteile entsprechend Kapitel 3.3.2, so lassen sich die Ergebnisse der Analysen im Phasendiagramm (Abb. 61) genau zuordnen. Der Flächenanalyse aus Abb. 23c zufolge handelt es sich bei der Schicht um Kalifeldspat mit Einlagerungen aus Na-reichem Plagioklas. Da die Einlagerungen eine Größe von ca. 10 µm kaum überschreiten und somit nur mikroskopisch sichtbar sind, kann man nach [17] von Mikroperthit sprechen.

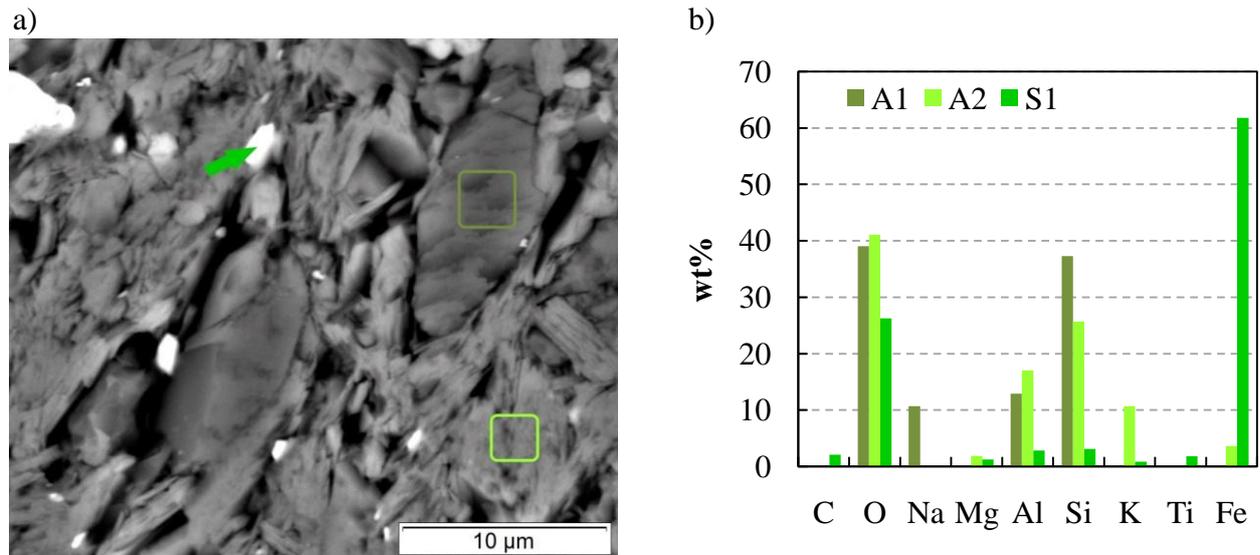
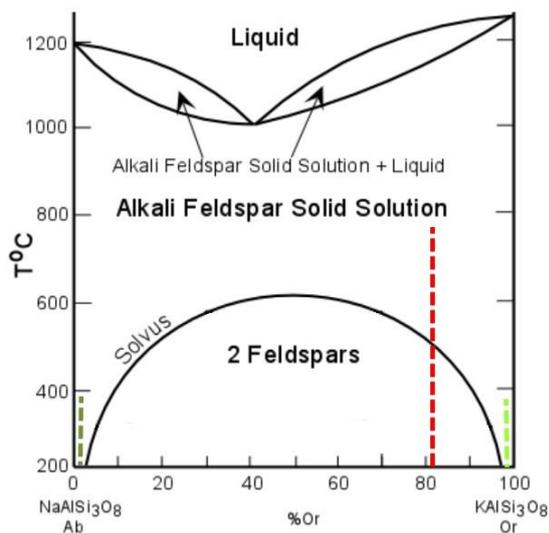


Abb. 60: a) REM-Aufnahme Schlackenschicht S2, b) EDX Analyseergebnisse



	Fläche	A1	A2	S1
	Abb. 23c	Abb. 60a		
	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]
NaAlSi ₃ O ₈	17.82	99.33	0.00	0.00
KAlSi ₃ O ₈	81.25	0.00	99.13	19.67
Fe(Fe,Ti) _x O _y	0.14	0.00	0.06	72.67
Rest	0.79	0.67	0.80	7.66

Abb. 61: Phasendiagramm Alkalifeldspate [51]

Die Schicht weist zusätzlich eine leichte Magnetisierung auf. Folglich ist es möglich, dass es sich bei den oxidischen Körnern um titanhaltigen Magnetit im Mischungssystem Rutil-Wüstit-Hämatit handelt (Phasendiagramm siehe Abb. 18). Zuzufolge [52] treten Magnetit bzw. Ilmenit in vielen metamorphen- und magmatischen Gesteinen sowie Rutil in Sedimentgesteinen als Nebengemengteile auf. Feldspate finden sich laut [17] in allen genannten Gesteinstypen wieder. Somit wären die vorhandenen eisen- bzw. titanhaltigen Oxide in der Schicht als Akzessorien plausibel.

Den Analyseergebnissen in Tabelle 10 ist zu entnehmen, dass das Gestein unter der Schicht aus einer Vielzahl an Elementen besteht und somit etliche Mineralien vorliegen können.

Der Analysebereich A1 in Abb. 24a enthält lediglich Sauerstoff und Silizium. Voraussichtlich handelt es sich um Quarz. In den Analysebereichen in Abb. 24b sind neben den oxidischen Körnern (S1 bzw. S2), die vermutlich aus titanhaltigem Magnetit bzw. Zirkon bestehen, auch Karbonat-Bereiche mit feinen eisenhaltigen Adern (A1), sowie größere Formationen aus natriumhaltigem Plagioklas vorhanden. Diese vermeintlich vorhandenen Mineralien bzw. Mineraliengruppen, sowie die Struktur des Gesteins lässt den Schluss zu, dass es sich bei dem Gestein um eine Grauwacke handelt. Nach [17] versteht man unter dem Begriff Grauwacken Sedimentgesteine, welche aus Quarz, Karbonaten, Tonmineralien, Chloriten, Glimmer, natriumreichen Feldspäten sowie akzessorischen Mineralien bestehen. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, dass es sich bei dem Gestein um Schiefer handelt. Die Gemengteile sind ähnlich, jedoch ist Schiefer ein metamorphes Gestein bei dem eine Umwandlung von Tonmineralien in neue Schichtsilikate stattgefunden hat [53].

Wie in der Literatur beschrieben (siehe Kapitel 2.1.3), wurden als Baumaterial für bronzezeitliche Ofenanlagen vorzugsweise Grünschiefer-Steine verwendet, welche mit tonhaltigem Material abgedichtet wurden. Grünschiefer weist, neben seiner namensgebenden grünen Färbung, eine ausgeprägte Schieferung auf [17]. Diese Eigenschaften treffen auf das analysierte Probenmaterial jedoch nicht zu. Prinzipiell kämen jedoch auch Gesteinsarten wie Grauwacken oder feinkörniger Tonschiefer als Baumaterial in Frage. Die (Alkalifeldspat-) Schicht auf dem Gestein könnte absichtlich als Dichtstoff aufgebracht worden sein. Aufgrund der hohen Temperaturen im Ofen und dadurch dass die Abkühlung der Wandung langsam erfolgte, wäre auch die perthitische Entmischung des Feldspats erklärbar. Da jedoch keine schlackenartigen Rückstände gefunden wurden, müsste es sich um Baumaterial aus dem oberen Teil eines Schachtofens handeln, welches mit der Schmelze nicht in Kontakt gekommen ist.

Betrachtet man die XRD-Analysen der Schlackenschicht-Probe (siehe Abb. 32 und Abb. 33), so kann die Behauptung, dass es sich um eine reine Feldspatschicht handelt nicht eindeutig bestätigt werden. Neben Quarz und Calcit wurden die Schichtsilikate Chrysotil und Muskovit als stabile Phasen identifiziert. Feldspäte wie Orthoklas oder Albit wurden nicht gefunden. Schichtsilikate (vor allem Muskovit) liegen jedoch oft vergesellschaftet mit Alkalifeldspäten vor. Die als Serizit bezeichnete feinschuppige Modifikation von Muskovit ist zusätzlich ein sekundäres Umwandlungsprodukt von Feldspäten [17].

Die identifizierten Mineralien sind, ebenso wie Feldspäte, als assoziierte Bestandteile in Ton vorhanden. Jedoch wurden Tonmineralien wie Kaolinit oder Illit nicht gefunden. Diese Fakten und die Tatsache, dass das Beugungsdiagramm (Abb. 33) der Schlackenschichtprobe viele Reflexe aufweist, welche nicht eindeutig zugeordnet werden konnten, lässt die Vermutung zu dass es sich um eine tonartige Schicht handelt in der der Feldspatanteil überwiegt.

5.2. Schlackenproben vom Eisenerzer Schmelzplatz S1

Anhand der Betrachtungen im Lichtmikroskop sowie im REM lassen sich die untersuchten Proben generell in zwei bzw. drei Kategorien einteilen:

- Stark poröse Proben mit vielen, teilweise sehr großen Quarzeinschlüssen
- Dichte Proben mit homogenerem Gefüge
- Mischformen, welche beide Charakteristika aufweisen

Laut [48] und [54] werden poröse, quarzreiche Schlackentypen als Blasenschlacken oder Schlackenkuchen bezeichnet. Homogenere Typen als Plattenschlacken bzw. Laufschlacken.

Bei allen untersuchten Schlackenproben konnten anhand der Bestimmung der Konzentrationsverhältnisse in den Phasendiagrammen (Abb. 46 und Abb. 47) mehrere Gefügebestandteile identifiziert werden. Olivin, Wüstit und eine glasartige, zum Teil rekristallisierte Matrix. Olivin mit hohen Eisenkonzentrationen entspricht dabei Fayalit. Weiters sind sulfidische Einschlüsse (Abb. 44b und Abb. 45c) und zusätzlich, wie bereits erwähnt, Einschlüsse in Form unaufgeschmolzener Quarzfragmente (Abb. 44c) vorhanden. Die sulfidischen Einschlüsse weisen teilweise einen hohen Kupfergehalt auf (siehe Abb. 45c), sind aber auch zum Teil an Kupfer verarmt (Abb. 44b). Als Erzgrundlage kommt somit Chalkopyrit in Frage, wobei Paragenesen mit Pyrit sehr wahrscheinlich sind. Die sulfidischen Einschlüsse sind Indiz dafür, dass das Primärerz in einem ersten Schritt zu Kupferstein geschmolzen wurde. Ein Teil des Eisens wird dabei im Silikat in Form von Olivin oder Wüstit gebunden. Zusätzlich entstehen dadurch relativ kupferreiche, sulfidische Einschlüsse in der Schlacke selbst. Der entstandene Kupferstein wird anschließend in einem zweiten Schritt zu metallischem Kupfer umgeschmolzen. Die Vermutung liegt nahe, dass Schlacken aus diesem Prozessschritt wenig sulfidische Einschlüsse enthalten, aber metallisches Kupfer in Form kleinerer Tröpfchen. Da reines, metallisches Kupfer in den Proben nicht identifiziert wurde können die untersuchten Schlacken sehr wahrscheinlich dem ersten Prozessschritt zugeordnet werden.

Die Morphologie von Olivin (Fayalit) ist bei allen analysierten Proben vielgestaltig. Es werden lange, nadelartige Strukturen, isometrische, blockartige Habitus sowie sternförmige bis dendritische Strukturen gebildet. Bereiche mit nadelförmigem Olivin wechseln sich im Allgemeinen mit Zonen in denen isometrischer Habitus überwiegt ab. Dies lässt die Vermutung zu, dass innerhalb der Proben unterschiedliche Abkühlgeschwindigkeiten vorliegen, da definierte, blockartige Flächenelemente auf kleine Abkühlraten bzw. geringe Unterkühlung hinweisen, während nadelige und vor allem dendritische Strukturen bevorzugt bei starker Unterkühlung ausgebildet werden.

5.2.1. Erstarrungsvorgänge im Schlackengefüge

Das Gefügebild in Abb. 62a der Probe S1-04 wurde gewählt um die Erstarrungsvorgänge genauer zu betrachten. Die umgerechneten Daten der Punkt- und Flächenanalysen wurden in das Phasendiagramm (Abb. 62b) eingetragen und sind zusätzlich in Tabelle 19 einzusehen. Ähnliche Überlegungen können auch bei den Punkt- und Flächenanalysen von Probe S1-01 in Abb. 44 und Probe S1-02 in Abb. 45 angestellt werden. Da bei dem Gefügebild in Probe S1-04 jedoch beinahe alle erhaltenen Punkte im Phasendiagramm auf Schmelzisoothermen liegen, lässt sich das Erstarrungsverhalten der Schlacke besonders gut beschreiben.

Das analysierte Wüstitkorn liegt auf der 1300°C - Isotherme. Es ist also anzunehmen, dass diese eisenhaltige Phase als erstes aus der Schmelze erstarren. Da eine Temperatur von 1300°C unter Umständen beim Schmelzprozess nicht erreicht wurde, wäre es auch möglich, dass es sich bei den Wüstitphasen um nicht geschmolzene Fragmente handelt. Den Lichtmikroskop-Aufnahmen (Abb. 34 und Abb. 35) sowie den REM-Aufnahmen (Abb. 36 - Abb. 45) ist zu entnehmen, dass Wüstit meist in Form feiner isometrischer Körner vorliegt. Probe S1-04 (Abb. 40a bzw. Abb. 62a) zeigt zusätzlich stängeligen Habitus. Die unterschiedlichen Ausbildungsformen kommen vermutlich aufgrund lokaler Konzentrationsunterschiede in der Schmelze zustande.

Im Phasendiagramm in Abb. 62b ist die unterschiedliche Zusammensetzung der blockartig, isometrischen Olivin-Ausscheidungen bei Probe S1-04 deutlich zu sehen. Der Kalziumgehalt nimmt zum Rand hin von 6.17 wt% auf 14.8 wt% zu. Magnesium verhält sich im Vergleich dazu genau umgekehrt mit 2.0 wt% im Randbereich und 5.38 wt% im Kern. Laut [17] hat reiner Forsterit (Mg-Olivin) einen sehr hohen Schmelzpunkt (1890°C). Es ist also anzunehmen, dass der magnesiumreiche Kern zuerst erstarrt.

Ca- bzw. Fe-Olivine besitzen einen niedrigeren Schmelzpunkt als Forsterit. Entsprechend dem Phasendiagramm kristallisiert der Olivinkern bei einer Temperatur von ca. 1150°C, der Rand etwas darunter. Diese Magnesiumzonierung ist jedoch nicht bei allen analysierten Schlacken ausgebildet.

Der sulfidische Einschluss lässt sich anhand des Cu-Fe-S - Phasendiagramms (siehe Abb. 9) als Kupferstein identifizieren. Bei einer Temperatur von 1000°C und der entsprechenden Zusammensetzung ist dieser noch geschmolzen. Der sulfidische Einschluss dürfte demnach relativ lange schmelzflüssig bleiben und wird von der bereits erstarrten Silikatschlacke eingeschlossen.

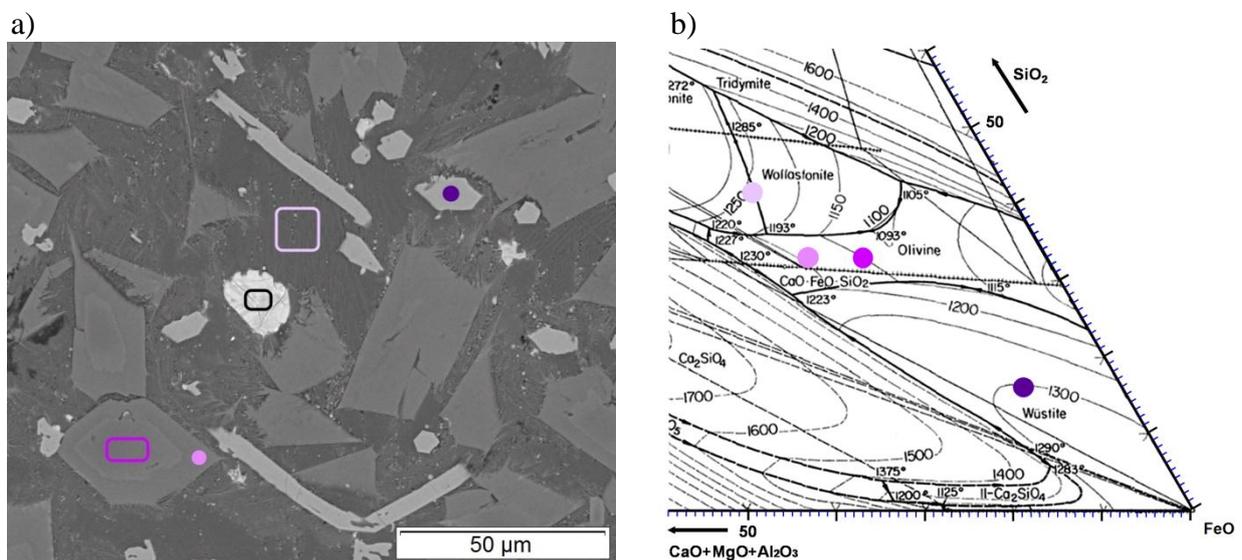


Abb. 62: EDX-Analysen Probe S1-04

a) BSE-Bild mit Positionen der EDX-Analysen

b) Phasendiagramm $\text{CaO}(\text{+MgO+Al}_2\text{O}_3)\text{-FeO-SiO}_2$ zur Abschätzung der Schmelzbereiche

Tabelle 19: Analyseergebnisse der farblich gekennzeichneten Stellen in Abb. 62a

Analyse		FeO	SiO ₂	CaO+MgO+Al ₂ O ₃
		[wt%]	[wt%]	[wt%]
S1-04 Abb. 62a	A1	31.1	41.1	27.8
	S1	40.4	32.9	26.7
	A2	46.9	32.7	20.4
	S3	73.2	15.9	10.9
	A3	24.2 at% Cu	34.6 at% Fe	41.2 at% S

5.2.2. Vergleich der durchgeführten Flächenanalysen

Abb. 63 zeigt das Phasendiagramm des Systems CaO-FeO-SiO₂, wobei alle durchgeführten Flächenanalysen (siehe Abb. 36 bis Abb. 43) eingetragen sind. Um eine realistische Darstellung zu erhalten wurden die Gehalte an MgO und Al₂O₃ zu CaO hinzuaddiert.

Im Phasendiagramm ist deutlich zu erkennen, dass bis auf wenige Ausnahmen die Zusammensetzung der analysierten Bereiche sehr ähnlich ist und die Zustandspunkte sich an der Grenze zwischen Olivin und Wollastonit befinden. Die Gehalte an CaO, MgO und Al₂O₃ sind mit insgesamt ca. 20 wt% ± 5 wt% relativ konstant. Einzige Ausnahme dabei ist S1-09 (Abb. 42c) mit 30 wt%. Die FeO Gehalte schwanken zwischen 33 wt% und 58 wt%, wobei der Großteil der analysierten Bereiche bei einem Gehalt von 43 wt% ± 6 wt% liegt. Die SiO₂ Gehalte liegen grundsätzlich bei ca. 28 wt% bis 40 wt% wobei Probe S1-03 (Abb. 38) Bereiche mit auffällig hohen SiO₂ Gehalten aufweist. Der Zustandspunkt der Analysefläche (a) befindet sich hier bei über 50 wt% Quarz. Das zugehörige BSE-Bild (siehe Abb. 38a) zeigt, dass das Material vollständig homogen vorliegt. Diese Bereiche sind vermutlich amorph und werden auch als Glasphase bezeichnet. Die Analysefläche (b) (Abb. 38b) weist einen etwas geringeren SiO₂ Gehalt auf. Hier sind in der amorphen Phase bereits nadelförmige Olivine vorhanden. Der Quarzgehalt wird dadurch auf ca. 45 wt% herabgesetzt.

Die Analysebereiche (b) und (c) der Probe S1-10 (Abb. 43) weisen hingegen sehr geringe Gehalte an SiO₂ auf. Der Anteil an Olivin ist bei den zugehörigen Gefügebildern sehr hoch. Zusätzlich sind vereinzelt kleinere Wüstitkörner vorhanden. Dadurch ergibt sich insgesamt ein Konzentrationsverhältnis mit hohem FeO Anteil.

Es ist zu erkennen, dass zumindest eine Analysefläche jeder Probe an der Grenze zwischen Olivin und Wollastonit einzuordnen ist. Die Schlacken weisen demnach trotz großer makroskopischer und mikroskopischer Unterschiede, relativ ähnliche Zusammensetzungen auf. Hier zeigt sich der Vorteil der EDX-Analysen im Rasterelektronenmikroskop. Die Gefügebilder können im Phasendiagramm bestimmten Konzentrationsverhältnissen zugeordnet werden. Bei einer Analyse mittels Röntgenfluoreszenzmethode werden große Probenvolumina analysiert wodurch keinerlei Zuordnung möglich ist und der Gefügebau der Proben unbetrachtet bleibt. Im Vergleich zu den von S. Kraus [48] publizierten Resultaten liegen meine Ergebnisse näher beisammen.

Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei S. Kraus die Berechnungsmethoden nicht angegeben wurden und keine lokalen Analyseergebnisse vorliegen. Probenstücke wurden gemahlen und die chemische Zusammensetzung mittels WD-RFA ermittelt.

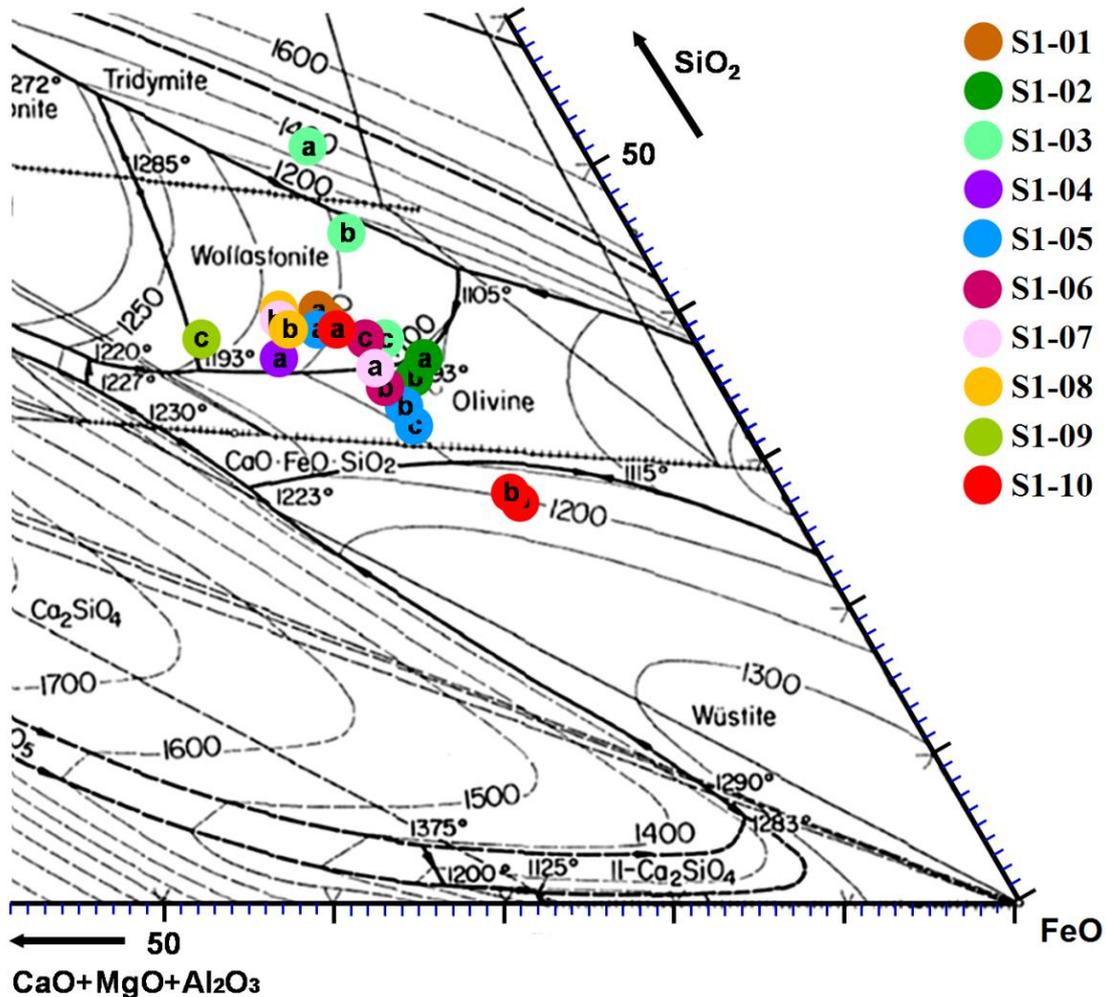


Abb. 63: Phasendiagramm $\text{CaO}(\text{+MgO+Al}_2\text{O}_3)\text{-FeO-SiO}_2$
EDX-Flächenanalysen einzelner Ausschnitte der Schlackenproben

5.2.3. Mapping - Probe S1-03

Das Vorhandensein von Phosphor im BSE-Bild in Abb. 48 lässt die Vermutung zu, dass ein Phosphat im Ofenprozess vorhanden sein musste. Möglich hierfür wäre Apatit. Laut [17] ist diese Mineralgruppe als akzessorisches Gemengteil sehr verbreitet.

Zusätzlich wäre denkbar, dass Hydroxylapatit, in Form von Knochengewebe in den Prozess gelangt ist. Dies würde auch den Aufbau dieses Einschlusses erklären. Es wäre denkbar, dass es sich bei den runden, zellenartigen Strukturen um mineralisierte Knochenlamellen handelt [55].

Phosphor liegt in diesen Zellen in höheren Konzentrationen vor. Da jedoch Kalzium dort nur in Spuren vorhanden ist, scheint die Option dass es sich um reinen Bio-Apatit handelt wenig plausibel. Da Eisen eher in den Lamellen vorliegt, wäre es jedoch möglich, dass sich ein Fe-Phosphat gebildet hat. Das Eisen(II)-phosphat Vivianit tritt laut [56] in den Hohlräumen fossiler Knochen auf und würde eine Erklärung für die lokalen Phosphorgehalte liefern.

Die Verteilung von Schwefel (Abb. 49i) zeigt, dass dieser konzentriert in Form von kleineren Körnern (vor allem am oberen Rand) und in Form von netzartigen Strukturen (im unteren Bildbereich) vorhanden ist. Zusätzlich lässt sich durch die Verteilung von Eisen und Kupfer die Vermutung aufstellen, dass es sich bei diesen sulfidischen Ausscheidungen um reines Eisensulfid handelt. Kupfer ist an den Schwefelstellen nicht anwesend und ist voraussichtlich in Form von Kupferoxiden (vor allem im rechten oberen Bildbereich) vorhanden.

5.3. Kupfer-Gusskuchen

Die Lichtmikroskopiebilder in Abb. 52a bis Abb. 52d, sowie die BSE-Bilder in Abb. 55 zeigen die vorherrschenden Gefügebilder des Gusskuchens sehr deutlich. Inhomogene Bereiche mit vielen Poren und sulfidischen Einschlüssen wechseln sich mit Bereichen in denen überwiegend zellenartiges Gefüge vorliegt ab. Durch das absichtliche Überätzen der Proben mit Eisen(III)chlorid-Lösung (Abb. 64) wird diese Inhomogenität zusätzlich gut verdeutlicht.

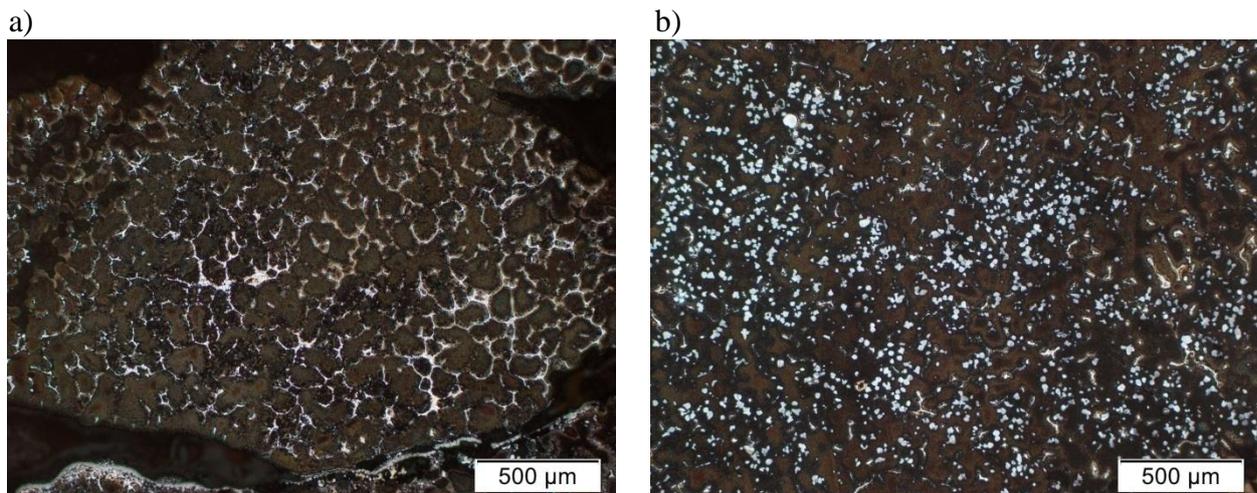


Abb. 64: Lichtmikroskop-Aufnahmen - Überätzung mit Eisen(III)chlorid
a) Gusskuchen Probe P4, b) Gusskuchen Probe P1

Das zellenartige Gefüge lässt sich anhand des Cu-As Phasendiagramms (Siehe Abb. 10) relativ gut erklären. Geht man von einem Arsengehalt von ca. 4 wt% (entsprechend RFA) aus, beginnt die Bildung der Mischkristallphase bei ca. 1050°C. Bei langsamer Abkühlung wachsen die Mischkristalle, während die Löslichkeit von Arsen im Mischkristall auf 7.5 wt% zunimmt. In der Schmelze steigt der Arsengehalt an. Anhand des Hebelgesetzes lässt sich die Menge an Restschmelze bzw. die Menge an bereits erstarrter Legierung bestimmen. Bei einer Temperatur von ca. 900°C ist noch ca. 14 % Restschmelze vorhanden. Bei ca. 770°C ist das Gefüge vollständig erstarrt. Da Phasendiagramme Gleichgewichtsdiagramme sind, gelten die vorhandenen Gleichgewichtslinien nur bei kleinen Abkühlgeschwindigkeiten ($v \rightarrow 0 \text{ K s}^{-1}$). Die Erstarrung eines realen Gusses erfolgt deutlich schneller. Es entstehen keine homogenen Mischkristalle, da die erforderlichen Diffusionszeiten nicht zur Verfügung stehen und sich kein Gleichgewichtszustand einstellen kann. Der entstehende Mischkristall kann durch die hohe Abkühlgeschwindigkeit weniger Arsen aufnehmen und die Restschmelze enthält dementsprechend mehr Arsen. Die Solidus- und Liquiduslinien verschieben sich und die Erstarrungstemperatur wird kleiner. Bei einer Temperatur von 770°C ist demnach immer noch Restschmelze vorhanden und die Erstarrung läuft weiter bis eine mittlere Zusammensetzung von 4 wt% Arsen erreicht ist. Wird dabei die eutektische Temperatur (ca. 660°C) unterschritten, wird die intermetallische Phase AsCu_3 gebildet.

Da in vielen EDX-Analyseergebnissen der Arsengehalt an den Korngrenzen deutlich über 18 wt% liegt (siehe z.B. Tabelle 15 S1 bzw. S2) und in einigen Kristallkernen nur Spuren von Arsen vorhanden sind, ist die Annahme, dass eine ausgeprägte Seigerung stattgefunden hat berechtigt. Zusätzlich deutet vor allem die Ätzung nach Heyn (Abb. 54a und Abb. 54b) den schalenartigen Aufbau der Körner an, da das Zentrum mit beinahe reinem Kupfer etwas stärker angegriffen wurde. In [57] wird ebenfalls auf Seigerungseffekte und AsCu_3 -Phasen an Korngrenzen hingewiesen. Zusätzlich wird erwähnt, dass laut [58] eine Anreicherung von Arsen an Korngrenzen durch Langzeiteffekte hervorgerufen werden kann.

Das dendritische Kornwachstum in Abb. 54a deutet ebenfalls auf eine hohe Abkühlgeschwindigkeit hin, wobei in diesem Fall zusätzlich ein Temperaturgradient in der Schmelze selbst vorhanden sein musste. Die Inhomogenität sowie die hohe Anzahl an sulfidischen Einschlüssen in den Proben lassen die Vermutung zu, dass es sich bei dem Gusskuchen um ein Rohprodukt bzw. eine Erstschnmelze handelt.

Raffinationsschritte, wie wiederholtes aufschmelzen (Garen), würden den Schwefelgehalt senken und Verunreinigungen entfernen. Das Gefügebild eines aufbereiteten Gusskuchens wäre vermutlich sehr viel homogener. Diese Vermutung wird durch die von M. Junk [59] analysierten Ösenring- bzw. Spangenbarren bestätigt. Einige der von Junk untersuchten Arsenbronzen weisen überwiegend homogene Gefüge auf. Zusätzlich ist in diesen Fällen die Anzahl an sulfidischen Einschlüssen im Vergleich zu oxidischen Einschlüssen gering. Laut Junk wurde diese Barrenart aus spezifischen Kupferlegierungen hergestellt bzw. umgeschmolzen.

Die EDX-Analyseergebnisse in Tabelle 15 zeigen, dass es sich bei den sulfidischen Einschlüssen um Kupferstein handelt. Da Eisen im sulfidischen Material vorhanden ist, muss auch ein eisenhaltiges Erz verhüttet worden sein. Das Arsenfahlerz Tennantit liegt häufig zusammen mit eisenhaltigen Fahlerztypen, wie z.B. Freibergit vor [17]. Zusätzlich treten Erzparagenesen mit Pyrit, Chalkopyrit und Bornit häufig auf.

Für einen Vergleich der sulfidischen Einschlüsse wurden die elementaren Zusammensetzungen aller analysierten, sulfidischen Einschlüsse innerhalb einer Probe gemittelt. Die einzelnen Proben können dadurch einfach und sehr übersichtlich miteinander verglichen werden. Abb. 65 zeigt das entsprechende Balkendiagramm. Es ist zu erkennen, dass bei Probe P5 Arsen in den Einschlüssen vorhanden ist. In derselben Probe ist auch Antimon zu finden. Dies bestätigt die Vermutung, dass Fahlerze wie Tennantit und Tetraedrit als primäre Erzgrundlage dienten.

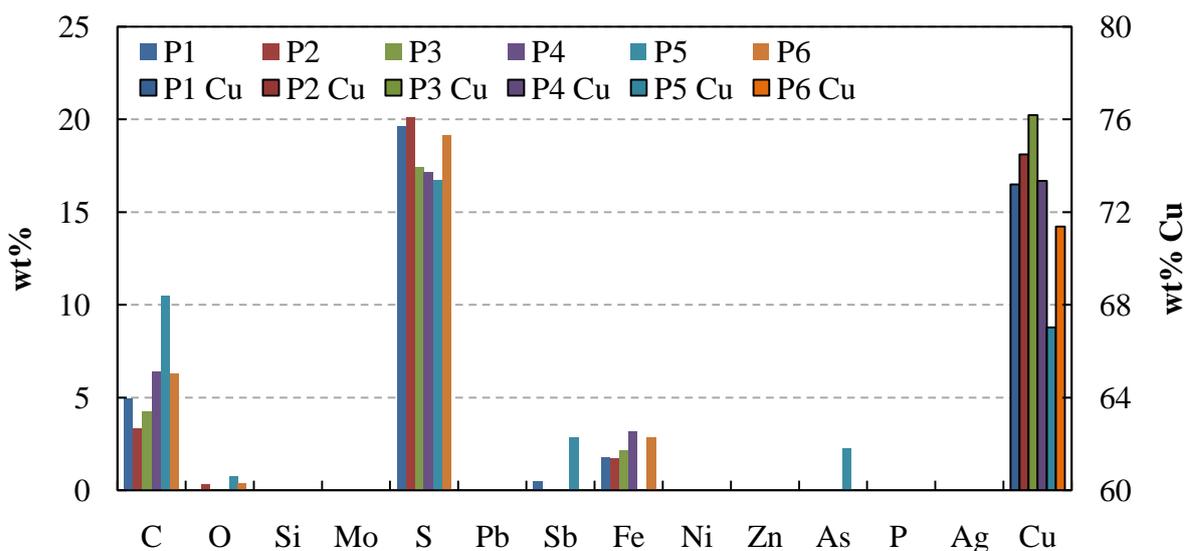


Abb. 65: Vergleich sulfidische Einschlüsse - Proben P1 bis P6

5.3.1. Röntgenfluoreszenzanalyse

Wie in Tabelle 14 und Abb. 51 zu sehen ist, liegen die Kupfergehalte der Proben in einem Bereich zw. 86 wt% und 91 wt% und die Arsengehalte zwischen 3.8 wt% und 4.2 wt%. Zusätzlich ist eine große Anzahl an Nebenelementen vorhanden. Es handelt sich demnach um eine stark verunreinigte Arsenbronze. Dies ist ein wichtiges Indiz dafür, dass es sich um einen Fund aus einer frühzeitlichen Epoche handelt. Die in [57] analysierten Artefakte weisen ähnliche Arsengehalte auf und wurden auf das 2. Jahrtausend v. Chr. datiert.

Der detektierte Arsengehalt weist bei Betrachtung des Cu-As - Phasendiagramms auf einen homogenen Mischkristall hin. Nur weitere metallographische Untersuchungen zeigen, dass neben einer Mischkristallphase zusätzlich intermetallische Strukturen vorliegen. Die RFA liefert somit nur eine gute Übersichtsanalyse.

5.3.2. Struktur der intermetallischen Ausscheidungen

In Abb. 66a ist ein Ausschnitt des Gefügebilds der Gusskuchenprobe P1 zu sehen. Den Analyseergebnissen in Abb. 66b ist zu entnehmen, dass in diesem Fall reines Kupfersulfid (A1) in kleineren, globularen Einschlüssen vorliegt. Der Arsengehalt in der Mischkristallphase (A2) liegt bei ca. 3 wt%. Der Fokus liegt jedoch in diesem Gefügebild im intermetallischen Bereich (A3). Der Arsengehalt nimmt auf beinahe 20 wt% zu. Es sind jedoch auch größere Mengen an Antimon, Nickel und Blei vorhanden. Den Phasendiagrammen in Abb. 12 bzw. Abb. 14 ist zu entnehmen, dass Blei mit Kupfer bzw. Arsen praktisch nicht mischbar ist. Es gibt jedoch eine begrenzte Löslichkeit zwischen Blei und Antimon. Die weißen Punkte bzw. Körner innerhalb der intermetallischen Phase in A3 sind demnach Ausscheidungen aus Blei und Antimon. Durch eine EDX-Analyse (durchgeführt bei 4000facher Vergrößerung) lässt sich dies bestätigen.

Entsprechend der Analyse ist in den Körnern auch vermehrt Nickel vorhanden. In Blei ist Nickel praktisch unlöslich. Da Nickel und Antimon jedoch intermetallische Phasen bilden (siehe Abb. 16), wäre es durchaus möglich, dass durch eine Affinität zwischen Blei und der Nickel-Antimon Verbindung eine Konzentrierung zu feinen Körnern erfolgt. Nickel bildet jedoch mit Kupfer ein Stoffsystem mit vollständiger Löslichkeit im festen Zustand (Abb. 15). Zu erwägen ist demnach, dass bei einer Analyse der Körner aufgrund der Wechselwirkungen der Probe mit dem Elektronenstrahl der Untergrund in Form eines Kupfer-Nickel Mischkristalls mitanalysiert wurde.

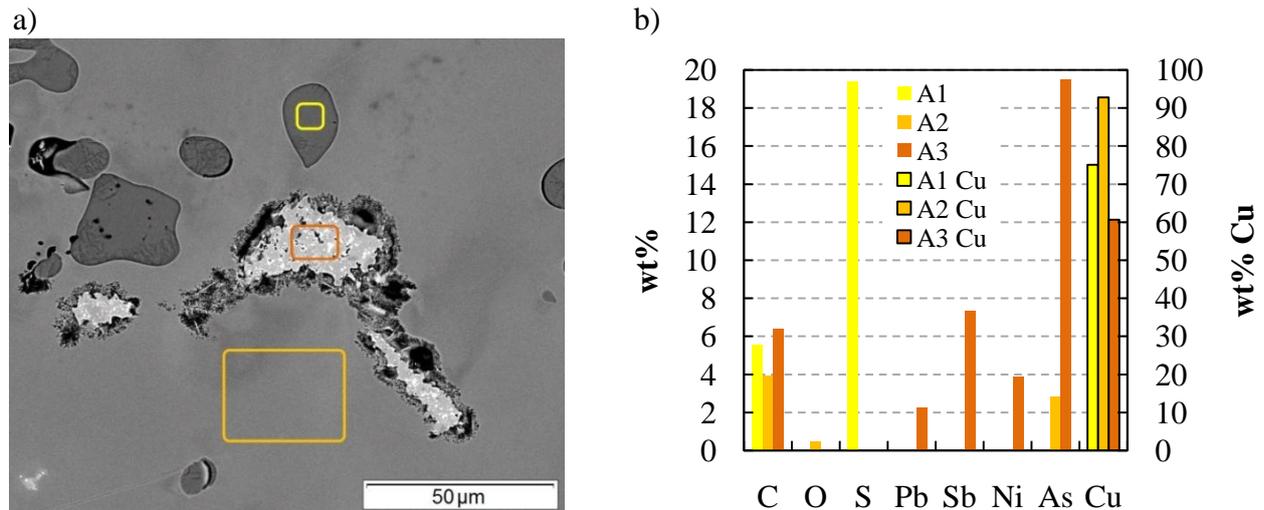


Abb. 66: a) REM-Aufnahme Gusskuchen Probe P1, b) EDX Analyseergebnisse

5.3.3. Struktur der Randbereiche

In Abb. 67a ist ein korrodiertes Randbereich der Probe P5 zu sehen. Abb. 67b zeigt dabei die zugehörige REM-Aufnahme mit 1000facher Vergrößerung. Die durchgeführten EDX-Analysen (siehe Tabelle 20) ergaben, dass die größeren balkenförmigen Einschlüsse (A2) aus einer sauerstoffhaltigen Kupfer-Nickel-Antimon Verbindung bestehen. Die baumartigen Strukturen (S1) weisen mit ca. 23 wt% sehr hohe Kohlenstoffgehalte auf und bestehen zusätzlich überwiegend aus Kupfer und Sauerstoff. Die umgebenden, feinstrukturierten Bereiche (A1) bestehen aus einer sauerstoffhaltigen Kupfer-Arsen - Verbindung, wobei auch kleinere Mengen Blei und Antimon vorhanden sind. Der Kohlenstoffgehalt ist ebenfalls gering. Diese Analysen zeigen, dass sich innerhalb des korrodierten Kupfer-Arsen Mischkristalls feine Kupfercarbonat-Ausscheidungen gebildet haben könnten. Da der betrachtete Bereich am Rand der Probe bzw. direkt an einer großen Pore liegt ist es durchaus möglich, dass sich im Laufe der Zeit, durch Einwirkung von Luftsauerstoff und CO_2 eine Patina aus basischem Kupfer(II)carbonat gebildet hat.

Die sauerstoffhaltigen Cu-Ni-Sb - Verbindungen bilden sich bevorzugt an den Randbereichen der Proben. Diese Eigenheit ist bei Probe P4 (Siehe Abb. 68) besonders gut zu beobachten. Die Einschlüsse sind ca. 1 mm unterhalb der Oberfläche des Gusskuchens bereits nicht mehr vorhanden. Dies ist sehr wahrscheinlich auf den Erstarrungsprozess zurückzuführen. Die Liquiduslinien im System Nickel-Antimon liegen bei höheren Temperaturen als im System Kupfer-Arsen (Vergleich Abb. 16 mit Abb. 10).

Dadurch würden sich zuerst Ni-Sb - Phasen ausbilden bevor die Cu-As Mischkristallbildung einsetzt. Da die Erstarrung eines Gusses von außen nach innen verläuft wäre die Beschränkung auf den Randbereich erklärbar. Da in diesem Fall jedoch auch bei Probe P1 oder Probe P6 im Randbereich vermehrt diese Verbindungen auftreten müssten, liegt die Vermutung nahe, dass sich die Beschränkung aufgrund von Dichteunterschieden in den Legierungsbestandteilen ergibt. Weisen Ni-Sb - Verbindungen im Vergleich zu Kupfer und Arsen eine geringere Dichte auf, so würden diese in der Schmelze nach dem Erstarren in den oberen Randbereich aufsteigen. Geht man davon aus, dass die flache Seite des Gusskuchens (Siehe Abb. 50) die Oberseite bildet, wäre diese Annahme schlüssig.

Der hohe Anteil an Kupfer weist auf eine Cu-Ni-Sb - Verbindung hin. Zusätzlich scheint eine hohe Affinität zu Sauerstoff vorhanden zu sein. Abb. 69 ist zu entnehmen, dass der Sauerstoffgehalt bei allen durchgeführten Analysen nur geringfügig schwankt. Es wäre möglich, dass die Korrosion bei allen vorhandenen Einschlüssen gleich weit fortgeschritten ist. Denkbar wäre jedoch auch, dass nicht (inter-)metallische Einschlüsse gebildet wurden welche im Laufe der Zeit korrodierten, sondern oxidische Verbindungen direkt bei der Erstarrung. Diese oxidischen Verbindungen könnten, ähnlich einer Schlacke, durch den vorherrschenden Dichteunterschied an die Oberfläche transportiert worden sein.

In [59] wurde bei einigen Bronzen auf Kupferarsenate und -antimonate hingewiesen. Es wäre demnach durchaus denkbar, dass sich beim Schmelzprozess ein Kupfer-Nickel-Antimonat gebildet hat, welches durch den vorherrschenden Dichteunterschied in oberflächennahen Zonen transportiert wurde. In [60] wird ein Antimonat der Form $5\text{CuO}\cdot 9\text{NiO}\cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ erwähnt. Es entsteht bei der Verhüttung von Cu-Erzen und liegt als verunreinigende Beimengung im Metall vor. Dies stützt die Vermutung, dass es sich bei den balken- bzw. nadelartigen Ausscheidungen um ein Antimonat handelt.

Tabelle 20: Analyseergebnisse der farblich gekennzeichneten Stellen in Abb. 67

Analyse		C	O	S	Pb	Sb	Fe	Ni	Cu	As	
b)	A1	wt%	6.79	15.03	0.21	8.05	5.34	1.53	1.58	46.48	14.84
		at%	21.88	36.36	0.25	1.50	1.70	1.06	1.04	28.32	7.67
	S1	wt%	23.32	8.83	0.25	0.30	0.00	0.00	0.00	67.30	0.00
		at%	54.51	15.49	0.22	0.04	0.00	0.00	0.00	29.74	0.00
	A2	wt%	2.46	13.56	0.00	0.00	22.19	0.00	22.95	38.84	0.00
		at%	9.17	37.89	0.00	0.00	8.15	0.00	17.47	27.32	0.00

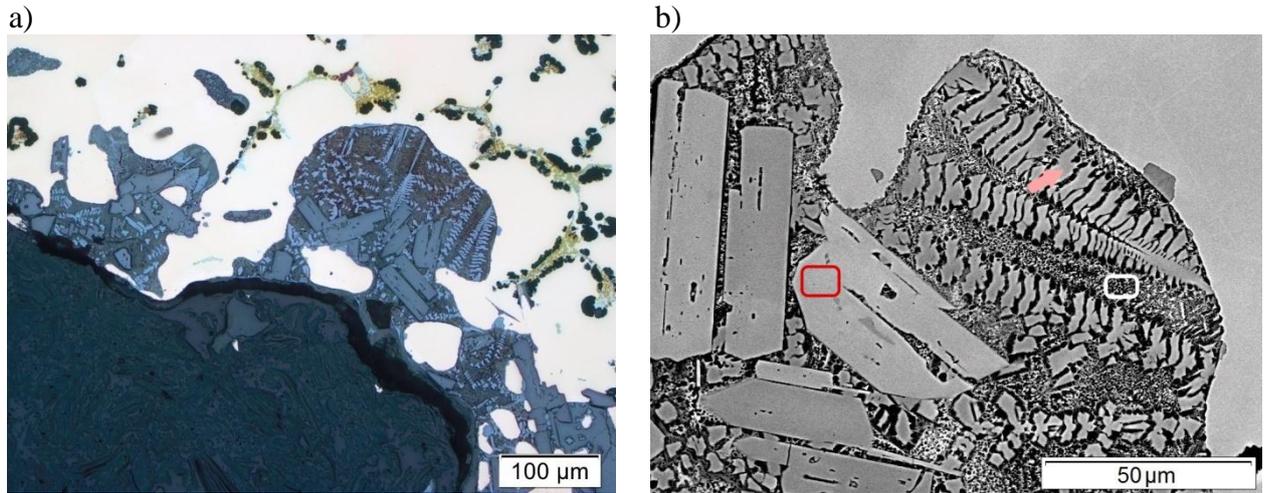


Abb. 67: Gusskuchen Probe P5 - Korrodierter Randbereich
 a) Lichtmikroskopaufnahme, b) REM-Aufnahme

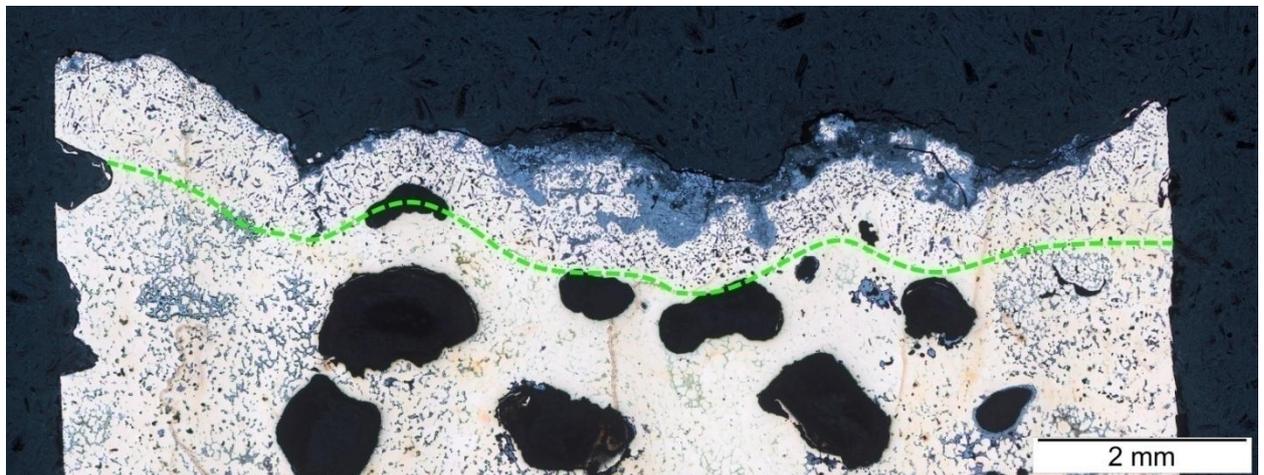


Abb. 68: Lichtmikroskop-Aufnahme Gusskuchen Probe P4 - Randbereich

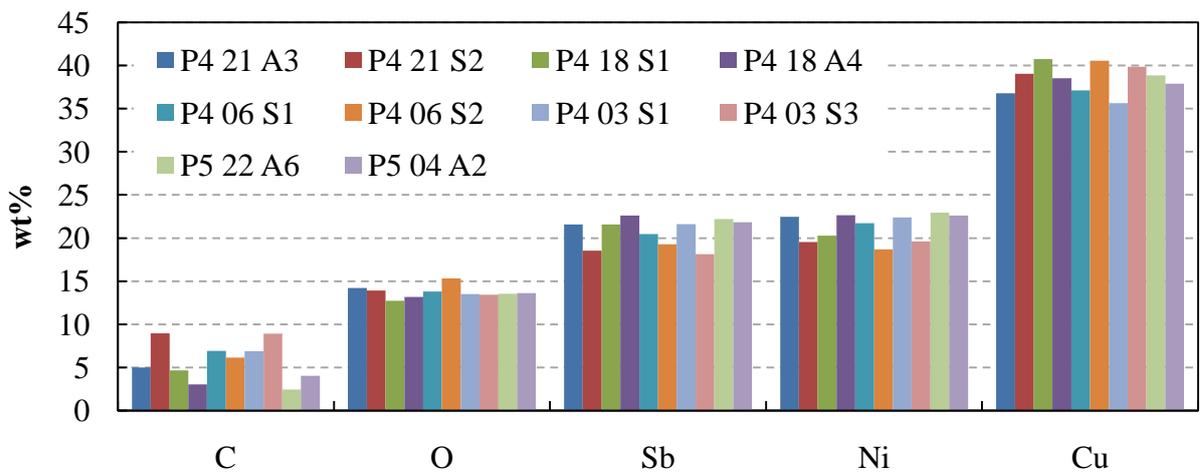


Abb. 69: Vergleich (Cu-)Ni-Sb-Phasen - Proben P4 und P5

6. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die untersuchten Proben stehen zwar in keinem zeitlichem und örtlichem Zusammenhang, repräsentieren aber trotzdem die bronzezeitliche Kupfergewinnung.

6.1. Erze aus Gasteil, Prigglitz

Die durchgeführten Analysen sowie die Untersuchungen der Proben im Digitalmikroskop ergaben, dass in beinahe jeder Probe primäres bzw. sekundäres Kupfererz vorhanden ist. Durch Röntgenbeugungsanalysen konnten Chalkopyrit, Malachit und Cuprit eindeutig identifiziert werden. Als Begleitminerale wurden Dolomit und Quarz sowie die Hochtemperaturmodifikation β -Cristobalit gefunden. Das Primärerz liegt in kleineren Aggregaten in einer Größenordnung von wenigen Millimetern vor. Die kupferhaltigen Verwitterungsprodukte bilden Großteils flächendeckende, traubige Krusten von Malachit aus. Weiters werden zum Teil krustenartige Strukturen ausgebildet, die vermehrt in Spalten oder Rissen im Nebengestein vorliegen. Vereinzelt sind auch nadelige, radialstrahlige und rosettenartige Malachit-Aggregate zu finden. Zusätzlich wurden eisenhaltige Verwitterungsprodukte in Form von krustenartigen bis schwammartigen Aggregaten gefunden. Es dürfte sich dabei um Limonit handeln der vergesellschaftet mit Goethit vorliegt. Der hohe Anteil an Cu-Sekundärmineralien innerhalb aller Proben weist auf eine ausgeprägte Oxidation hin, welche auch durch die Lagerung in der Abraumhalde zurückgeführt werden kann. Durchgeführte EDX-Analysen zeigen geringe Mengen an Fahlerzen sowie HgS. Diese konnten jedoch nicht mit XRD identifiziert werden. Durch die Analyse einer "Schlackenschicht" lässt sich mit einiger Sicherheit behaupten, dass diese Probe Teil einer Ofenausmauerung war. Die tonartige Schicht mit hohem Feldspatanteil dient dabei der Isolierung. Weiters wurden auf der Schicht mehrere würfelige Einkristalle mit intensiver, dunkelroter Färbung gefunden. Es handelt sich dabei um eine Pseudomorphose von Goethit nach Pyrit.

Die Kombination aus Digital-, Rasterelektronenmikroskopie und Röntgendiffraktometer stellt eine ausgezeichnete Methode zur Charakterisierung von Erzproben dar. Durch die Digitalmikroskopie können hochwertige Aufnahmen und 3D - Modelle erstellt werden. Vergrößerungen im Bereich zwischen 20x und 200x sind dabei völlig ausreichend.

Die in [44] beschriebene Mineralienzusammensetzung der bronzezeitlichen Kupferbergbausiedlung bei Gasteil konnte bestätigt werden. Es wurde zusätzlich HgS nachgewiesen, welches in der Region bereits identifiziert wurde.

6.2. Schlackenproben der bronzezeitlichen Kupferverhüttung

Anhand der Unterschiede in der Beschaffenheit der Proben können zwei bzw. drei verschiedene Schlackentypen identifiziert werden. Poröse Proben mit vielen, teilweise sehr großen Quarzeinschlüssen, homogene Proben mit dichter Struktur und Mischformen. Olivin liegt in langen, nadelartigen sowie sternförmigen bis dendritischen Strukturen vor. Zusätzlich werden isometrische, blockartige Habitus ausgebildet. Die verschiedenen Ausbildungsformen kommen in allen Proben vor, wobei sich die Bereiche mit nadelförmigem Olivin mit Zonen in denen isometrischer Habitus vorliegt abwechseln. Dies weist auf unterschiedliche Abkühlraten innerhalb der Proben selbst hin. Die durchgeführten Flächenanalysen (EDX-Analysen bei einheitlicher Gefügestruktur) weisen einen relativ hohen Quarzanteil auf. Die zugehörigen Zustandspunkte im Phasendiagramm kommen somit an der Grenze zwischen Olivin und Wollastonit zu liegen. Die makroskopischen sowie mikroskopischen Unterschiede in der Beschaffenheit haben nur einen geringen Einfluss auf die chemische Zusammensetzung. Im Schlackengefüge sind überwiegend sulfidische Kupfereinschlüsse vorhanden, in denen der Eisengehalt stark schwankt. Chalkopyrit dürfte somit die Erzgrundlage bilden, wobei Paragenesen mit Pyrit sehr wahrscheinlich sind. Quarz liegt voraussichtlich in größeren Mengen als Gangart vor. Zusätzlich lässt sich schließen, dass das verwendete Primärerz Chalkopyrit mindestens in zwei Prozessschritten, erst zu Kupferstein und anschließend zu metallischem Kupfer verarbeitet wurde.

Als Anomalie in einer der analysierten Proben lässt sich ein knorpelgewebeartiger Einschluss bezeichnen. Ob es sich dabei tatsächlich um ein Knochenfragment handelt bzw. wie dieser Einschluss in den Prozess gelangen konnte, bleibt ungeklärt.

Die mittels Rasterelektronenmikroskop bzw. EDX-Detektor durchgeführten Analysen von Bereichen mit einheitlicher Struktur zeigen, dass Proben trotz unterschiedlicher Beschaffenheit gleiche chemische Zusammensetzung aufweisen können. Diese Methode hat demnach einen entscheidenden Vorteil gegenüber anderen Analysemethoden. Bei einer Elementaranalyse mittels Röntgenfluoreszenzmethode bleibt das Schlackengefüge selbst unbeachtet.

Durch Eintragen von Analysewerten in ein $\text{CaO}(\text{+MgO+Al}_2\text{O}_3)\text{-FeO-SiO}_2$ - Phasendiagramm können Rückschlüsse auf die Erstarrung der Schlacken gezogen werden. Abweichungen zu Literaturdaten sind auf unterschiedliche Mess- und Berechnungsmethoden zurückzuführen.

6.3. Gusskuchen einer Arsen-Kupferbronze

Durch die Röntgenfluoreszenzanalyse des Gusskuchens konnte festgestellt werden, dass es sich um eine Arsenbronze handelt, wobei vor allem Schwefel, Nickel, Eisen, Antimon und Blei als Nebenelemente vorhanden sind. Diese Verunreinigungen sind ein Indiz dafür, dass der Gusskuchen aus einer frühzeitlichen Epoche stammt. Durch die metallographischen Untersuchungen der Proben konnte festgestellt werden, dass der gesamte Gusskuchen relativ inhomogen ist. Bereiche mit Mischkristallphasen und feinen intermetallischen Cu-As - Phasen an den Korngrenzen wechseln sich mit Bereichen in denen im Mischkristall viele Poren sowie sulfidische Einschlüsse vorliegen ab. Zusätzlich sind vereinzelt Bereiche mit größeren intermetallischen Aggregaten zu finden. Das Vorhandensein von intermetallischen Phasen weist dabei auf eine ausgeprägte Kristallseigerung bzw. Unterkühlung hin. An den Randzonen und an größeren Poren ist die Korrosion des Metalls bereits weit fortgeschritten. Teilweise ist hierbei auch Karbonatbildung feststellbar. Zusätzlich wurden balkenförmige, oxidische, Ni-Sb-Cu-Ausscheidungen identifiziert, die bevorzugt lokal an Randgebieten auftreten. Die große Anzahl an sulfidischen Einschlüssen lässt die Vermutung zu, dass der Gusskuchen nicht raffiniert wurde. Die Analysen weisen auf Fahlerze als Erzgrundlage hin, wobei Paragenesen mit Chalkopyrit sehr wahrscheinlich sind. Weiters lässt sich die Vermutung aufstellen, dass das Erz nur schwach geröstet wurde und so zu einem relativ schwefelreichen Kupferstein geschmolzen wurde.

In der Literatur [57, 59] wurden bereits Artefakte und Ösenring- bzw. Spangenbarren aus Arsenbronze analysiert. Die Gefügestruktur des Gusskuchens ist zwar mit jener der Literatur vergleichbar, es sind jedoch vergleichsweise viel sulfidische Einschlüsse und Verunreinigungen vorhanden.

Die Röntgenfluoreszenzmethode liefert einen guten qualitativen sowie quantitativen Überblick der elementaren Zusammensetzung. Der Arsengehalt liegt bei der RFA bei ca. 4 wt%. Zusätzlich wurden zahlreiche Nebenelemente detektiert. Diese Ergebnisse weisen bereits auf einen frühzeitlichen Fund hin.

Metallographische Untersuchungen sind in diesem Fall jedoch unerlässlich. Die Probenpräparation gestaltet sich aufgrund der Beschaffenheit des Gusskuchens als schwierig. Elektrochemisches Polieren ist aufgrund der Inhomogenität im Gefüge ungeeignet.

Die Infiltrierung der eingebetteten Proben mit Paraffinwachs stellt eine sehr zeitsparende Methode dar. Bei EDX-Analysen im Rasterelektronenmikroskop muss jedoch mit schwankenden Kohlenstoffgehalten im Bereich von Poren gerechnet werden. Das Ätzmittel nach Heyn liefert aussagekräftige Gefügebilder durch Kornflächenätzung. Durch Anpassung der Ätzdauer können Seigerungseffekte sichtbar gemacht werden. Eine Ätzung mit Eisen(III)chlorid ist ebenfalls möglich, liefert jedoch sehr starke Kontraste und neigt selbst bei sehr kurzen Ätzdauern zur Überätzung. Die Niederschlags- bzw. Farbätzung nach Klemm erzeugt besonders eindrucksvolle Gefügebilder deren Interpretation jedoch schwierig ist.

7. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Copper Alliance, *Geschichte des Kupfers*, <http://copperalliance.de/%C3%BCber-kupfer/geschichte> (03 2015).
- [2] R.F. Tylecote, *A history of metallurgy*, Metals Society, London (1976).
- [3] G. Trnka, *Einführung in die Bronzezeit*, Institut für Urgeschichte und Historische Archäologie - Uni Wien (2008).
- [4] *Mineralienportrait / Kupfer / Verhüttung*,
<https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/Mineralienportrait/Kupfer/Verh%C3%9Ctung#Vom.24R.24sten.24des.24Erzes.24bis.24zum.24Rohkupfer> (03 2015).
- [5] Zeitreise-Ruhr, *Chronik - Bronzezeit*, <http://www.zeitreise-ruhr.de/chronik/060-bronzezeit.html> (03 2015).
- [6] E. Pernicka, *Gewinnung und Verbreitung der Metalle in prahistorischer Zeit*, Jahrbuch des Römisch-Germanisches Zentralmuseum Mainz 37 (1990) 21–129.
- [7] Wikipedia, *Archäometallurgie*, <https://de.wikipedia.org/w/index.php?oldid=147665735> (10 2015).
- [8] Mineralienatlas Lexikon, *Mineralienportrait / Kupfer / Geschichte*,
<https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/Mineralienportrait/Kupfer/Geschichte#Kupfer.24im.24Neolithikum.24.2411.24000.24-.245.24500.24v.24Chr.24.24> (03 2015).
- [9] Wikipedia, *Bronzezeit (Mitteleuropa)*,
<http://de.wikipedia.org/w/index.php?oldid=137581799> (03 2015).
- [10] B.M. Rebrik, *Geologie und Bergbau in der Antike*, first. Aufl., Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, Leipzig (1987).
- [11] C. Frank, E. Pernicka, *Copper artefacts of the Mondsee Group and their possible sources*, in: M.S. Midgley, J. Sanders (Eds.), *Lake Dwellings after Robert Munro.: Proceedings from the Munro International Seminar: The Lake Dwellings of Europe 22nd and 23rd October 2010*, University of Edinburgh. (2012) 113–138.
- [12] *Industrieregion der Bronzezeit: die Alpen*, <http://www.uni-heidelberg.de/presse/ruca/ruca03-2/bronze.html> (03 2015).
- [13] H. Preßlinger, *Der Bau metallurgischer Anlagen in der Spätbronzezeit*, *res montanarum*, Heft 28 (2002).

- [14] H. Preßlinger, C. Eibner, *Montanarchäologie im Paltental (Steiermark) - Bergbau, Verhüttung, Verarbeitung und Siedlungstätigkeit in der Bronzezeit*, Der Anschnitt, Beiheft 17 (2004).
- [15] H. Preßlinger, G.K. Walach, C. Eibner, *Bronzezeitliche Verhüttungsanlagen zur Kupfererzeugung in den Ostalpen*, BHM 133, Heft 7 (1988).
- [16] K. Winnacker, L. Küchler, *Chemische Technik: Prozesse und Produkte*, fifth. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim (2004-2006).
- [17] M. Okrusch, S. Matthes, *Mineralogie: Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde*, eighth., vollst. überarb. und aktualisierte Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg (2009).
- [18] Mineralienatlas Lexikon, *Mineralienportrait / Kupfer / Kupfererze*, <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/Mineralienportrait/Kupfer/Kupfererze?lang=de&language=german> (06 2015).
- [19] Mineralienatlas Lexikon, *Mineralienatlas Lexikon - Azurit*, <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Azurit> (06 2015).
- [20] Mineralienatlas Lexikon, *Mineralienatlas Lexikon - Brochantit*, <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Brochantit> (06 2015).
- [21] Mineralienatlas Lexikon, *Mineralienatlas Lexikon - Chrysokoll*, <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Chrysokoll> (06 2015).
- [22] Mineralienatlas Lexikon, *Mineralienatlas Lexikon - Pseudomalachit*, <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Pseudomalachit> (06 2015).
- [23] H. Oettel, H. Schumann, *Metallografie* (2005).
- [24] *Vergrößerung eines Mikroskops*, <http://www.lichtmikroskop.net/funktionsweise/mikroskop-vergroesserung.php> (05 2015).
- [25] *Mikroskopie, Numerische Apertur und Auflösung in der Mikroskopie*, <http://www.mikroskopie.de/kurse/apertur.htm> (05 2015).
- [26] Spektrum, *Mikroskopbeleuchtung - Lexikon der Optik*, <http://www.spektrum.de/lexikon/optik/mikroskopbeleuchtung/2056> (05 2015).
- [27] *Metals Handbook, Vol. 9 Metallography and Microstructures*, American Society for Metals (1985).

- [28] Wikipedia, *X-ray fluorescence*, <http://en.wikipedia.org/w/index.php?oldid=645449097> (**03 2015**).
- [29] G. Schwedt, *Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis*, second., vollst. überarb. Aufl., Wiley-VCH-Verl., Weinheim (**2008**).
- [30] M. Otto, *Analytische Chemie*, Dritte, vollständig überarbeitete und erw. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim (**2006**).
- [31] Bethge H., Heydenreich J., *Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik*, VEB Berlin (**1983**).
- [32] Technische Universität Kaiserslautern, *Elektronenquelle*, http://www.physik.uni-kl.de/schmoranzer/pages/projekte/nano/pronano_zus6.html (**03 2015**).
- [33] Physikalisches Institut der Universität Bayreuth, *Rasterelektronenmikroskop und Röntgenmikroanalyse*, <http://www.praktika.physik.uni-bayreuth.de/REM.pdf> (**08 2015**).
- [34] Wikipedia, *Rasterelektronenmikroskop*, <http://de.wikipedia.org/w/index.php?oldid=138878991> (**03 2015**).
- [35] Uni Freiburg, *Methoden AC, Beugung: Theorie*, http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/methoden_II_3.xhtml (**06 2015**).
- [36] A.G. Guy, *Metallkunde für Ingenieure*, Vierte Aufl., unveränd. Nachdr. d. first. Aufl., Akad. Verlagsges, Wiesbaden (**1983**).
- [37] G. Petzow, *Metallographisches, keramographisches, plastographisches Ätzen*, Nachdr. der sixth., vollst. überarb. Aufl., Borntraeger, Berlin [u.a.] (**2006**).
- [38] L. Bjerregaard, *Metalog Guide*, Struers, Rødovre Denmark (**1992**).
- [39] M. Allibert, *Slag atlas*, secondnd ed., Verlag Stahleisen, Düsseldorf (**1995**).
- [40] *FACT - Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics*, <http://www.crct.polymtl.ca/fact/> (**09 2015**).
- [41] *Sb Ni phase diagram*, https://www.google.at/search?q=Sb+Ni+phase+diagram&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0CAcQ_AUoAWoVChMI_Ln8xf-HyQIVBjsUCh3-MQzi&biw=1366&bih=624#imgrc=CTk69cyYgrl87M%3A (**11 2015**).
- [42] *Quarz, Alkalifeldspat und Plagioklas.*, <http://www.kristallin.de/gesteine/minerale2.htm> (**09 2015**).
- [43] *Magnetic Mineralogy*, <http://www.geo.mtu.edu/~jdiehl/magnotes.html> (**10 2015**).
- [44] G. Niedermayr, C. Auer, A. Berger, F. Bernhard, H.-P. Bojar, F. Brandstätter, R. Fink, C.E. Hollerer, U. Kolitsch, J. Mörtl, W. Postl, H. Prasník, H. Schabereiter, H. Schillhammer, C.

- Steinwender, M. Strobl, J. Taucher, F. Walter, *Neue Mineralfunde aus Österreich LXIII, Carinthia II* (2014) 65–146.
- [45] P. Trebsche, *Die Wiederaufnahme der Forschungen in der urnenfelderzeitlichen Bergbausiedlung Prigglitz-Gasteil*, *Archäologie Österreichs* 21/2 (2010) 18–19.
- [46] P. Trebsche, E. Pucher, *Urnenfelderzeitliche Kupfergewinnung am Rande der Ostalpen*, *Praehistorische Zeitschrift* 1-2 88 (2013) 114–151.
- [47] P. Trebsche, *Zur Absolutdatierung der urnenfeldzeitlichen Kupfergewinnung im südöstlichen Niederösterreich*, *Archäologisches Korrespondenzblatt* 45 (2015) 41–60.
- [48] S. Kraus, S. Klemm, E. Pernicka, *Untersuchungen zur bronzezeitlichen Kupfergewinnung in der Eisenerzer Ramsau, Steiermark: Erste schlackenkundliche Ergebnisse*, Tagungsband zum Zweiten Österreichischen Archäometrikongreß (2010) 115–118.
- [49] S. Strobl, R. Haubner, S. Klemm, *Metallographische Untersuchungen an historischen Graglach-Eisenproben*, in: *Sonderbände der Praktischen Metallurgie* 41 (2009) 325–330.
- [50] S. Klemm, S. Strobl, R. Haubner, *Graglach von der Dreimärkte-Eisenstraße, Steiermark.: Metallographische Untersuchungen archäologischer Eisenfunde und historischer Betrachtungen zur Technologie der Eisengewinnung in der Neuzeit*, *res montanarum* 50 (2012) 89–98.
- [51] *2 Component Phase Diagrams*,
<http://www.tulane.edu/~sanelson/eens211/2compphasdiag.html> (09 2015).
- [52] *Akzessorische Minerale - Lexikon der Geowissenschaften*,
<http://www.spektrum.de/lexikon/geowissenschaften/akzessorische-minerale/435> (10 2015).
- [53] Wikipedia, *Schiefer*, <https://de.wikipedia.org/w/index.php?oldid=146570334> (10 2015).
- [54] M. Krismer, J. Chiamonte, T. Koch Waldner, G. Goldenberg, P. Tropper, *Mineralogische und chemische Untersuchungen an metallurgischen Verhüttungsprodukten von der Wagstättalm bei Jochberg (Kizbüheler Alpen, Tirol)*, *Geo.Alp* Vol. 9 (2012) 100–109.
- [55] *Histologie: Binde- und Stützgewebe – Wikibooks, Sammlung freier Lehr-, Sach- und Fachbücher*, https://de.wikibooks.org/wiki/Histologie:_Binde-_und_St%C3%BCtzgewebe (10 2015).
- [56] F. Angel, R. Scharizer, *Grundriß der Mineralparagenese*, Springer, Wien (1932).
- [57] P. Valério, A.M. Monge Soares, M. Fátima Araújo, R.J. Silva, E. Porfírio, M. Serra, *Arsenical copper and bronze in Middle Bronze Age burial sites of southern Portugal: The first bronzes in Southwestern Iberia*, *Journal of Archaeological Science* 42 (2014) 68–80.

- [58] P. Budd, B.S. Ottaway, *Eneolithic arsenical copper: chance or choice?*, Jovanovic, B. (Ed.), International Symposium Ancient Mining and Metallurgy in Southeast Europe. Archaeological Institute, Donji Milanovac (1995) 95–102.
- [59] M. Junk, *Material properties of copper alloys containing arsenic, antimony, and bismuth: The material of Early Bronze Age ingot torques*. Dissertation, Technische Universität Bergakademie Freiberg (2003).
- [60] G. Grenzg, *Kupfer: Teil B — Lieferung 3: Verbindungen Kupfer-Lithium bis Kupfer-Eisen Reaktionen der Kupfer-Ionen*, Springer Berlin Heidelberg (2013).