EXPERIMENTELLE ARCHAOLOGIE

in Europa BILANZ 2012







Heft 11



EXPERIMENTELLE ARCHÄOLOGIE IN EUROPA BILANZ 2012 Heft 11

Herausgegeben von Gunter Schöbel und der Europäischen Vereinigung zur Förderung der Experimentellen Archäologie / European Association for the advancement of archaeology by experiment e.V.

in Zusammenarbeit mit dem Pfahlbaumuseum Unteruhldingen, Strandpromenade 6, 88690 Unteruhldingen-Mühlhofen, Deutschland



EXPERIMENTELLE ARCHÄOLOGIE IN EUROPA

BILANZ 2012



Unteruhldingen 2012

Gedruckt mit Mitteln der Europäischen Vereinigung zur Förderung der Experimentellen Archäologie / European Association for the advancement of archaeology by experiment e.V.

Redaktion:	Ulrike Weller, Thomas Lessig-Weller, Erica Hanning, Brigitte Strugalla-Voltz
Textverarbeitung und Layout:	Ulrike Weller, Claudia Merthen Thomas Lessig-Weller
Bildbearbeitung:	Ulrike Weller
Umschlaggestaltung:	Thomas Lessig-Weller, Ulrike Weller

Umschlagbilder: Markus Klek, Frank Trommer, Ute Drews

Bibliographische Information der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliographie, detaillierte bibliographische Daten sind im Internet abrufbar unter: http://dnb.dbb.de

ISBN 978-3-9813625-7-2

© 2012 Europäische Vereinigung zur Förderung der Experimentellen Archäologie / European Association for the advancement of archaeology by experiment e.V. - Alle Rechte vorbehalten

Gedruckt bei: Beltz Bad Langensalza GmbH, 99941 Bad Langensalza, Deutschland

INHALT

Gunter Schöbel Vorwort	8
Experiment und Versuch	
Markus Klek Ahle versus Nadel: Experimente zum Nähen von Fell und Leder während der Urzeit	10
Wolfgang Lage Experimentalarchäologische Untersuchungen zu mesolithischen Techniken der Haselnussröstung	22
Bente Philippsen, Aikaterini Glykou, Harm Paulsen Kochversuche mit spitzbodigen Gefäßen der Ertebøllekultur und der Hartwassereffekt	33
Wulf Hein, Rengert Elburg, Peter Walter, Werner Scharff (†) Dechsel am Altenberg. Ein vorläufiger Bericht	49
Oriol López, Raquel Piqué, Antoni Palomo Woodworking technology and functional experimentation in the Neolithic site of La Draga (Banyoles, Spain)	56
Hans Lässig Schwarze Räder. Beobachtungen zum Nachbau der geschmauchten Räder aus dem Olzreuter Ried bei Bad Schussenried vom Beginn des 3. Jahrtausends v. Chr.	66
<i>Erica Hanning</i> Reconstructing Bronze Age Copper Smelting in the Alps: an ongoing process	75
Ralf Laschimke, Maria Burger Versuche zum Gießen von bronzezeitlichen Ochsenhautbarren aus Kupfer	87

Katharina Schäppi Messerscharf analysiert – Technologische Untersuchungen zur Herstellung spätbronzezeitlicher Messer	100
<i>Tiberius Bader, Frank Trommer, Patrick Geiger</i> Die Herstellung von Bronzelanzenspitzen. Ein wissenschaftliches Experiment im Keltenmuseum Hochdorf/Enz	112
Frank Trommer, Patrick Geiger, Angelika Holdermann, Sabine Hagmann Zweischalennadeln – Versuche zur Herstellung getriebener Bronzeblechformen in der späten Hallstattzeit	124
Anton Englert Reisegeschwindigkeit in der Wikingerzeit – Ergebnisse von Versuchsreisen mit Schiffsnachbauten	136
Michael Neiß, Jakob Sitell Experimenteller Guss von wikingerzeitlichen Barockspangen. Eine Vorstudie	151
Jean Loup Ringot, Geert Vrielmann Bau eines Röhrenbrunnens im Experiment. Ausbrennen eines Eichenstammes	165
Rekonstruierende Archäologie	
<i>Rosemarie Leineweber</i> "Schalkenburg" – Nachbau eines stichbandkeramischen Palisadensystems	173
Anne Reichert Rekonstruktion einer neolithischen Sandale	186
Helga Rösel-Mautendorfer, Karina Grömer, Katrin Kania Farbige Bänder aus dem prähistorischen Bergwerk von Hallstatt. Experimente zur Herstellung von Repliken, Schwerpunkt Faseraufbereitung und Spinnen	190

Franz Georg Rösel Birkenrinde und Leder: Zur Rekonstruktion einer frühawarischen Köchergarnitur	202
Vermittlung und Theorie	
Claudia Merthen Gut angezogen? Wesentliche Punkte zur Rekonstruktion jungpaläolithischer Kleidung	210
Rüdiger Kelm Mehr Steinzeit! Neues aus dem Steinzeitpark Dithmarschen in Albersdorf	226
Jutta Leskovar, Helga Rösel-Mautendorfer "Prunkwagen und Hirsebrei – Ein Leben wie vor 2700 Jahren". Experimente zum Alltagsleben und die Vermittlung von Urgeschichte durch das öffentliche Fernsehen	234
Joachim Schultze Zwischen Experiment und Museumsbau. Verschiedene Stufen der Authentizität bei der Rekonstruktion der Wikinger Häuser Haithabu	246
Ute Drews Zwischen Experiment und Vermittlung. Verschiedene Ebenen im didaktisch- methodischen Konzept der Wikinger Häuser Haithabu	263
Kurzberichte	
Thomas Lessig-Weller Biegen von Horn	272
Jahresbericht	
Ulrike Weller Vereinsbericht der Europäischen Vereinigung zur Förderung der Experimentellen Archäologie e.V. (EXAR) für das Jahr 2011	274

Versuche zum Gießen von bronzezeitlichen Ochsenhautbarren aus Kupfer

Ralf Laschimke, Maria Burger

Summary - The Late Bronze Age oxhide ingots of copper were traded from the eastern Mediterranean as far as Southern Germany. The question of the provenance and the trade routes of these copper ingots have been intensively studied during the last decades. However, there is almost no knowledge about the production technology of oxhide ingots. It is general opinion that the peculiar oxhide shape was created in order to facilitate the transport of the heavy ingots both by sea and over land routes. We oppose that explanation. In our opinion, the shape of the oxhide ingots is in consequence of a special casting process. There is general consensus that oxhide ingots have been produced in open moulds. However, we doubt that permanent moulds of limestone have been used. We have evidenced that moulds of limestone become rapidly cracked due to their thermal instability. Furthermore, oxhide ingots cast in limestone moulds do not exhibit the significant porosity of the Bronze Age oxhide ingots. Thus we don't consider the famous limestone block of Rasi Ibn Hani to be a real foundry tool. It is revealing that Bronze Age oxhide ingots exhibit both extremely high micro- and macro porosity, the porosity appears to be an intended feature. Namely, only porous copper ingots can be broken to fragments, as it is precondition for alloving the copper with tin in smaller furnaces. We evidence that the extraordinary porosity of oxhide ingots is caused by carbon monoxide and hydrogen. These gases develop when water vapour reacts at high temperature with solid carbon, such as charcoal. In our experiments we applied the technology of open sand casting. However, the normal moulding sand we substituted by a mixture of clay and pulverized charcoal containing 15% water. Then, oxygen rich copper has been poured into that kind of moulds. The moulds react intensively with the liquid copper, developing water vapour, carbon monoxide and hydrogen. The generated gases evoke severe macro porosity of the copper ingots. Further, the free hydrogen reacts with the copper oxide dissolved in the copper melt, generating water vapour, which leads to the formation of countless micro bubbles within the melt. These bubbles become frozen during the solidification of the copper melt which results extraordinary micro porosity of the oxhide ingots. All in all, the experimentally produced oxhide ingots exhibited a type of macro- and micro porosity identical to the porosity of the oxhide ingots excavated from the shipwreck of Uluburun.

Die in der späten Bronzezeit im ganzen östlichen Mittelmeerraum verbreiteten Ochsenhautbarren sind der Archäologie seit 1858 bekannt (SPANO 1858). Es handelt sich um rechteckige, bis zu 35 kg schwere Gussplatten aus Kupfer, die an den Ecken zipfelförmige Ausbuchtungen haben und dadurch an eine aufgespannte Ochsenhaut erinnern. Es wird allgemein angenommen, dass die Ochsenhautform den Transport der schweren Kupferbarren erleichtern sollte (Abb. 1). Wir kommen durch unsere Experimente zu einer anderen Erklärung: die Ochsenhautform hatte aießtechnische Gründe.

Die Erforschung der unbekannten Herstellungstechnologie der Ochsenhautbarren erhielt neuen Auftrieb durch die Entdeckung des Schiffswracks von Uluburun im Jahre 1982. In Deutschland erfuhr die breite Öffentlichkeit von diesem sensationellen Fund durch eine Sonderausstellung im Deutschen Bergbau-Museum Bochum im Jahre 2005 (DEUTSCHES BERG-BAU-MUSEUM BOCHUM 2005). Das um 1300 v. Chr. vor der Südküste der heutigen Türkei gesunkene, wahrscheinlich von Zvpern kommende Handelsschiff transportierte 10 Tonnen Kupferbarren, davon 8 Tonnen in Form von Ochsenhautbarren und 2 Tonnen in Form von plankonvexen bun ingots. Hinzu kamen 2 Tonnen Zinnbarren. Dies ist der größte Fund von bronzezeitlichem Rohmetall, der jemals gemacht worden ist. Trotz eingehender Untersuchungen des Fundes von Uluburun konnte eine Aussage über die Gießtechnologie der Ochsenhautbarren nicht gemacht werden (HAUPTMANN, MADDIN, PRANGE 2002). Die Ochsenhautbarren von Uluburun weisen Merkmale auf, die durch keines der bekannten bronzezeitlichen Gießverfahren hervorgerufen werden. Dies gilt insbesondere für die über den



Abb. 1: Transport eines Ochsenhautbarrens. Nach einem Wandbild im Grab des ägyptischen Vesirs Rechmire in Theben. Um 1500 v. Chr.

ganzen Barrenquerschnitt verteilte extreme Mikro- und Makroporosität. Die hochgradige Porosität kann nur durch die Einwirkung von Gas auf die erstarrende Kupferschmelze verursacht worden sein. Auffällig ist auch, dass die Oberfläche der Barren an vielen Stellen blasenartig aufgewölbt ist, während sich auf der Unterseite der Barren zahlreiche Schlauchporen (pinholes) befinden. Ungewöhnlich sind ferner die hohe Reinheit des Kupfers und sein hoher Sauerstoffgehalt. U. Zwicker vermutet, dass der in der Kupferschmelze gelöste Sauerstoff bei der Abkühlung in Gasform ausgeschieden wird (ZWICKER, VIRIDIS, CERUTI 1980). Die Gleichgewichtsverhältnisse im binären System Cu-O (HANSEN, ANDERKO 1985, 604ff.) erlauben eine solche Annahme jedoch nicht.



Abb. 2: Versuchseinrichtung zum Gießen von Ochsenhautbarren aus Kupfer, 10 Minuten nach dem Abguss. Die Kupferschmelze wurde von allen vier Ecken her in eine Form aus Lehm, der mit Holzkohlepulver gemagert worden war, gegossen. In unserem Experiment befindet sich die Gießform in einem neuzeitlichen Gießkasten. In der Bronzezeit waren die Formen vermutlich in den Erdboden eingetieft.

Der Grundgedanke bei unseren Experimenten war, die Entwicklung von Gasen durch eine Formwandreaktion in der Gießform herbeizuführen. In der modernen Gießereitechnik sucht man Formwandreaktionen, die zu einer Vergasung der Schmelze führen, grundsätzlich zu vermeiden. In Umkehrung dieses Grundsatzes haben wir bei unseren Experimenten Herdgussformen aus einem reaktiven, gasabspaltenden Formstoff hergestellt. Dabei haben wir nur solche Materialien verwendet, die auch in der Bronzezeit zur Verfügung standen. Ein brauchbares Rezept fanden wir zu unserem Erstaunen bei Georgius Agricola in dessen 1556 erschienen Hauptwerk "De re metallica". Danach werden 1 Raumteil Lehm und 2 Raumteile Holzkohlepulver trocken gemischt und mit Wasser zu einer formbaren Masse angemacht. Agricola, der selbstverständlich keinerlei Bezug zur Metallurgie der Bronzezeit hatte, nannte diese Mischung "Gestübbe" und empfahl sie zur Auskleidung von Schmelzöfen (AGRICOLA 1556).

Abb. 2 zeigt unsere Versuchsanordnung. Die aus "Gestübbe" hergestellten Ochsenhaut-Herdgussformen wurden 6 Wochen lang an der Luft und in der Sonne getrocknet. Danach hatte der Formstoff noch einen Wassergehalt von ca. 15 %. Der hohe Wassergehalt war notwendig, um die angestrebten, gaserzeugenden Reaktionen mit sauerstoffhaltiger Kupferschmelze herbeizuführen. Den ebenfalls erforderlichen hohen Sauerstoffgehalt der Kupferschmelze erhielten wir. indem schwach voroxidiertes Kupfer in zylindrischen Ton-Graphit-Tiegeln in einem elektrischen Kammerofen unter Luftzutritt geschmolzen wurde. Das dem Formstoff beigemischte Holzkohlepulver erwies sich als guter Magerungsstoff, der die Volumenschwindung beim Trocknen der lehmhaltigen Masse erheblich verringerte. Da der luftgetrocknete Formstoff nur eine geringe Festigkeit besitzt, wird er beim Begießen mit einem senkrecht auftreffenden Gießstrahl stark erodiert. Um dies zu vermeiden, haben wir die Kupferschmelze in fast horizontaler Richtung über die zipfelförmigen Ausbuchtungen an den vier Ecken in die Herdgussformen einfließen lassen. Diese Gießmethode mit seitlichen Einlaufmulden ist bis in die neueste Zeit beim Herdguss für Ofenplatten aus Gusseisen angewendet worden.

Kommt die Kupferschmelze mit der Formwand in Kontakt, so verdampft schlagartig das Wasser aus der obersten Schicht der Formwand. Da die wasserfrei gewordene Schicht wegen des hohen Anteils von poröser Holzkohle eine hohe Gasdurchlässigkeit besitzt, können Gase,



Abb. 3: Horizontales Eingießen von Kupferschmelze an den vier Ecken einer Ochsenhautgießform. Die Schmelzen vermischen sich nicht gleichmäßig. Die durch Formwandreaktion gebildeten Gase entzünden sich an der Oberfläche der Schmelze mit gelbgrüner Flamme.



Abb. 4: Oberfläche eines Ochsenhautbarrens, 8 Minuten nach dem Abguss. Es hat sich eine gasundurchlässige Erstarrungshaut gebildet. Das darunter aufgestaute Gas wölbt die Erstarrungshaut an vielen Stellen auf.

die in tieferen Schichten der Formwand entstehen, leicht nach außen dringen, ohne in der Formwand einen Sprengdruck zu entwickeln. Gleichzeitig mit der Bildung von Wasserdampf kommt es zur Entwicklung von reaktiven Gasen, die an der Oberfläche des Schmelzbades entflammen (*Abb. 3*). Sobald sich auf der



Abb. 5: Experimentell gegossener Ochsenhautbarren im Querschnitt mit schlauchförmigen Poren auf der Barrenunterseite (im Bild oben). Auf der Barrenoberseite (im Bild unten) sind Makroporen zu sehen, über denen sich die Gusshaut aufgewölbt hat.



Abb. 6: Schlauchporen (pinholes) auf der Unterseite eines gewaltsam zerbrochenen Ochsenhautbarrens.

Schmelze eine Erstarrungshaut gebildet hat, können die bis zu 3 cm großen, aufsteigenden Gasblasen nicht mehr in die Atmosphäre entweichen und werden bei der Erstarrung eingefroren (*Abb. 4*). Hierdurch entsteht eine an zahlreichen Stellen blasenartig aufgebeulte Oberfläche mit darunter liegenden Makroporen (*Abb. 5*),



Abb. 7: Gaserzeugende Reaktionen beim Abguss einer sauerstoffhaltigen Kupferschmelze in eine Ochsenhautform aus Lehm und Holzkohlepulver. Die Flammenbildung zeigt an, dass es sich bei dem entweichenden Gas nicht nur um unbrennbaren Wasserdampf handelt, sondern auch um die brennbaren Gase CO und H₂. Das primär innerhalb des Formstoffes entstehende Gas führt zu Makroporosität im Gussteil. Der durch eine sekundäre Reaktion innerhalb der Kupferschmelze gebildete Wasserdampf führt zu Mikroporosität im Gussteil.

wie man sie auch bei echten Ochsenhautbarren findet (HAUPTMANN, MADDIN, PRAN-GE 2002). Parallel zur Erstarrungshaut an der Oberfläche bildet sich mit einiger Verzögerung auch am Boden des Kupferausgusses eine Erstarrungshaut, sodass hier kein Gas mehr aus dem Formstoff in die Schmelze übergehen kann. Das aufgestaute Gas gerät unter Druck und durchbricht die untere Erstarrungshaut an zahlreichen Stellen. Die Durchbruchskanäle erscheinen nach der vollständigen Erstarrung als schlauchförmige Poren (*Abb. 6*), die bei echten Ochsenhautbarren ebenfalls zu finden sind.

Rückschlüsse auf das bronzezeitliche Gießverfahren erlaubt auch die Mikroporosität des Gussgefüges. Wie in *Abb.* 7 dargestellt, kommt es bei beim Gießprozess zu chemischen Reaktionen, die teils im Formstoff, teils in der eingegossenen Kupferschmelze ablaufen. Zuerst verdampft das im Formstoff enthaltene Wasser. Ein Teil des Wasserdampfes reagiert mit dem Kohlenstoff der Formwand unter Bildung von Wassergas, bestehend aus



Abb. 8: Mikrogefüge eines experimentell hergestellten Ochsenhautbarrens. Der Sauerstoffgehalt der Kupferschmelze liegt bei ca. 0,45 %. In der eutektischen Grundmasse aus Cu + Cu₂O liegen primär ausgeschiedene Cu₂O-Kristallite (blau) mit anhaftenden Wasserdampfblasen (schwarz).

Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Ähnlich wie bei der sogenannten Wasserstoffkrankheit von festem Kupfer (DIES 1967, 118ff.) diffundiert der Wasserstoff in die Schmelze und reduziert das darin gelöste Cu₂O unter Bildung von Wasserdampf. Dieser sekundär entstandene Wasserdampf formiert sich zu kleinen Blasen, die an den bei der Abkühlung der Schmelze ausgeschiedenen Cu₂O-Kristalliten anhaften. Bei der eutektischen Resterstarrung der Schmelze werden die winzigen Blasen als Mikroporen eingefroren (*Abb. 8*).

Das massenhafte Auftreten von Mikroporen im Gussgefüge der echten wie auch der experimentell hergestellten Ochsenhautbarren spricht gegen die weitverbreitete Ansicht, dass die bronzezeitlichen Ochsenhautbarren in Dauerformen aus Kalkstein gegossen worden sind. Diese Hypothese beruht auf einem 1983 in Rasi Ibn Hani in Syrien gefundenen Kalksteinblock, in den das Negativ eines Ochsenhautbarrens eingemeißelt ist (LAGARCE 1986). Craddock und Mitarbeiter haben sich bemüht, einen experimentellen Beweis für die aus physikalisch-chemischer Sicht bedenkliche Hypothese zu erbringen. Die von ihnen an einem stark verkleinerten Ochsenhautbarren erhaltenen Versuchsergebnisse waren jedoch fragwürdig (CRADDOCK, FREESTONE, DAWE 1997).

Wir wollten uns ein eigenes Urteil bilden haben sauerstoffhaltige und Kupferschmelze in eine originalgroße Ochsenhautform aus Kalkstein gegossen (LA-SCHIMKE, BURGER 2011). Die Form war 24 Stunden lang auf 300°C erwärmt worden, um Feuchtigkeit aus dem Stein auszutreiben. Beim Kontakt der vorgewärmten Form mit der 1140°C heißen Kupferschmelze kam es sofort zur thermischen Zersetzung des Kalksteins mit heftiger Entwicklung von Kohlendioxid. Im Gegensatz zu der lang anhaltenden Gasentwicklung in reaktiven Lehm/Holzkohle-Formen flaute die Gasentwicklung in der Kalksteinform schnell ab. Dieser wichtige Unterschied erklärt sich folgendermaßen. In der Lehm/Holzkohle-Form verdampft das Wasser auch in den tieferen Schichten, sobald dort eine Temperatur von 100°C erreicht ist. Der aufsteigende Wasserdampf reagiert mit dem hocherhitzten Kohlenstoff der oberen Schichten unter Bildung von Wassergas. Dieser Prozess hält an, solange Wasser in der Tiefe der Formwand verdampft. Die thermische Zersetzung von Kalkstein beginnt hingegen erst, wenn eine Temperatur von ca. 650°C erreicht ist. Die 650°C-Isotherme

dringt langsamer und weniger tief in die Formwand ein als die 100°C-Isotherme. Darum kommt die Gasbildung in der Kalksteinform früher zum Erliegen. Der zeitlich unterschiedliche Verlauf der Gas-



Abb. 9: Unterseite eines experimentell hergestellten Ochsenhautbarrens mit pinholes. Im Querschnitt des Barrens sind die an der Barrenoberseite (im Bild unten) liegenden Makroporen zu erkennen. Der extrem poröse Ochsenhautbarren konnte mühelos zerbrochen werden.

bildung erklärt die auffälligen Unterschiede der Makroporosität der Ochsenhautbarren, die in Lehm/Holzkohle-Formen bzw. Kalksteinformen gegossen worden sind. Für die Entstehung von Mikroporosität gelten andere Gesetzmäßigkeiten.

Der von uns in eine Kalksteinform gegossene Ochsenhautbarren war wie der von Craddock hergestellte Versuchsbarren frei von Mikroporen. Bei dem in Kalksteinformen entstehenden Gas handelt es sich ausschließlich um CO₂. Weil CO₂ nicht mit Cu₂O reagiert, können sich keine Wasserdampfblasen bzw. Mikroporen bilden. Das Fehlen der für bronzezeitliche Ochsenhautbarren charakteristischen Mikroporen betrachten wir als Beweis dafür, dass der Stein von Rasi Ibn Hani keine Dauerform zum Gießen von Ochsenhautbarren war. Ein weiteres Argument, das gegen Dauerformen aus Kalkstein spricht, sind die starken Spannungsrisse, die während des Eingießens der Kupferschmelze in der Form auftreten und diese für weitere Abgüsse unbrauchbar macht. Wahrscheinlich hatte der berühmte Stein von Rasi Ibn Hani nur eine kultische Bedeutung, wie von einigen Archäologen vermutet wird (KARAGEORGHIS, KASSIANI-DOU 1999).

Die extreme Mikro- und Makroporosität der Ochsenhautbarren stellte in der Bronzezeit keinen Qualitätsmangel dar, sondern einen Vorteil. Um das Kupfer der Ochsenhautbarren auch in kleineren Öfen mit Zinn legieren zu können, mussten die auf dem Handelswege erworbenen, sperrigen Gussplatten in ofengerechte Stücke zerbrochen werden. Dicht erstarrte, 3 cm dicke Kupferplatten lassen sich jedoch nicht zerbrechen. Dies gelingt nur, wenn die Kupferplatten extrem porös sind (Abb. 9). Dass in der Bronzezeit das Zerbrechen von Ochsenhautbarren gängige Praxis war, wird durch die vielen, in Form von Bruchstücken aufgefundenen Ochsenhautbarren bezeugt. So fand man auf dem Schiffswrack von Uluburun 48 größere und kleinere Bruchstücke von Ochsenhautbarren (PULAK 2000). In dem 1950 ebenfalls vor der Küste der Türkei entdeckten Schiffswrack von Gelidonya befanden sich neben 34 voll erhaltenen Ochsenhautbarren auch fünf Hälften, 12 Ecken und 75 kg andere Bruchstücke (Bass 1967).

Im Gegensatz zu den zahlreichen Einzelund Sammelfunden von Ochsenhautbarren gibt es keinen einzigen Fund einer Ochsenhautgießform. Selbst auf der Insel Zypern, wo Ochsenhautbarren in sehr großen Stückzahlen gegossen worden sind, wurden keine Relikte von Gießformen gefunden. Wahrscheinlich haben die Ochsenhautgießformen trotz ihrer beachtlichen Größe keine archäologischen Spuren hinterlassen. Auch unsere Versuchsformen aus Lehm und Holzkohlepulver verwitterten schnell zu einer formlosen Masse und waren nach 3 Jahren Lagerung im Freien kaum mehr als Gießformen zu erkennen. Anzumerken ist, dass die beschriebenen Formwandreaktionen in ähnlicher Weise auch mit einem Form-



Abb. 10: Sechs experimentell hergestellte Ochsenhautbarren und zwei bun ingots. Gewicht der einzelnen Ochsenhautbarren: 28-30 kg. Barrenlänge über alles: 65 cm. Die bun ingots konnten ohne zerkleinert werden zu müssen in bronzezeitlichen Flachtiegeln (s. Abb. 11) umgeschmolzen werden.

stoff stattfinden würden, der einen anderen Kohlenstoffträger als Holzkohle enthält, z. B. Pferdemist oder Häcksel. Wir haben Holzkohlepulver verwendet, um definierte und reproduzierbare physikalisch-chemische Bedingungen für die Gaserzeugung in der Gießform zu schaffen. Versuche mit anderen Kohlenstoffträgern sind geplant.

Ein wesentlicher Punkt unserer Experimente ist das Eingießen der Kupferschmelze an den vier Ecken der Ochsenhautform. Dass die bronzezeitlichen Gießer auf diese Weise gegossen haben dürften, zeigt die von A. Hauptmann an den Ochsenhautbarren von Uluburun festgestellte, ungleichmäßige Verteilung der Verunreinigungen des Kupfers innerhalb der einzelnen Barren (HAUPTMANN, MADDIN, PRANGE 2002). Solche Differenzen können nur entstehen, wenn unterschiedliche Schmelzen in eine Gießform gegossen werden, ohne sich dabei vollständig zu vermischen. Letzteres ist be-



Abb. 11: Wandbild im Grabe des Ägypters Rechmire (ca. 1500 V. Chr.): Schmelzen von Kupfer und Zinnbronze im offenen Holzkohlefeuer. Der schalenförmige Schmelztiegel befindet sich zwischen zwei Steinen, die eine nach oben und nach den seitlichen Luftdüsen hin offene Kammer bilden. Vermutlich stand der Tiegel erhöht auf einem dritten, hier nicht zu sehenden Herdstein (s. Abb. 12). Im Hintergrund ein großer Haufen Holzkohlenasche und ein Behälter für frische Holzkohle; beides lässt auf eine lange Schmelzzeit schließen.

sonders dann der Fall, wenn mehrere Schmelzen an den Ecken einer Ochsenhautgießform in horizontaler Richtung eingegossen werden, wie aus *Abb. 3* zu ersehen ist.

Die in *Abb. 10* wiedergegebenen Ochsenhautbarren wurden mit der beschriebenen Technologie gegossen. Sämtliche Barren zeigen die für antike Ochsenhautbarren charakteristischen Merkmale, insbesondere deren extreme Makro- und Mikroporosität. Die wichtigste Voraussetzung für diesen Versuchserfolg war der hohe Sauerstoffgehalt der Kupferschmelze. Bei den Ochsenhautbarren von Uluburun lag der Sauerstoffgehalt bei 0,5 % (HAUPTMANN, MADDIN, PRANGE 2002). Die Forschung konnte bisher nicht klären, wie dieser hohe Sauerstoffgehalt zustande gekommen

ist. Einige Forscher nehmen an, dass nach der im Schachtofen erfolgten Verhüttung des Kupfers ein zusätzlicher Raffinationsprozess in einem zweiten Ofen stattgefunden hat und erst das raffinierte Kupfer zum Gießen der Ochsenhautbarren eingeschmolzen wurde (JONES 2007). Andere Archäometallurgen vermuten. dass der Verhüttungsofen in der Endphase des Prozesses oxidierend gefahren wurde und die Ochsenhautbarren direkt aus dem Verhüttungsofen abgegossen worden sind (MERKEL 1986). Wir halten einen dritten Weg für möglich (Abb. 13). Das Schmelzen von Kupfer in größeren Einsatzgewichten erfolgte im östlichen Mittelmeerraum in schalenförmigen Flachtiegeln. Flachtiegel mit einem Durchmesser bis zu 40 cm sind z. B. für die berühmte Gießwerkstatt des Phidias in Olympia belegt (ZWICKER 1984). Wie aus Abb. 11 hervorgeht, wurde das Metall in diesen Flachtiegeln unter einem freibrennenden Holzkohlehaufen mit seitlicher Luftzufuhr auf Schmelztemperatur gebracht. Trotz der umgebenden, glühenden Holzkohle herrschten an der Oberfläche des Schmelzbades oxidierende Bedingungen. Diese Aussage mag zunächst paradox erscheinen, findet aber eine konsistente physikalisch-chemische Erklärung: Unmittelbar über dem Tiegel (Abb. 12) ist die Holzkohle ausgebrannt und zu Asche und Schlacke geworden. Deshalb ist hier eine Reduktion von Kupferoxydul durch direkten Kontakt von Schmelze und Holzkohle nicht möglich. Dringt das in entfernteren Zonen des Holzkohlehaufens entstandene CO durch Diffusion und Konvektion durch das lockere Haufwerk der Holzkohle hindurch bis an die Badoberfläche vor, so kann es bei der hier herrschenden hohen Temperatur (Schmelzpunkt von Kupfer: 1083°C) auf



Abb. 12: Schematische Darstellung der physikalisch-chemischen Vorgänge beim Schmelzen von Kupfer im Flachtiegel im Holzkohlefeuer. Die in Abb. 11 zu sehenden Begrenzungssteine wurden nicht dargestellt. Der in Abb. 11 nicht zu sehende, von uns angenommene Herdstein unter dem Tiegel erleichtert den Wärmeübergang auf die Schmelze. Auf Grund des Boudouard-Gleichgewichts hat Kohlenmonoxid wegen der an der Oberfläche des Schmelzbades auftretenden hohen Temperatur keine reduzierende Wirkung, sondern der von außen her zugeführte Luftsauerstoff oxidiert die Kupferschmelze.

Grund des Boudouard-Gleichgewichtes nicht zu CO_2 oxidiert werden (HOLLEMANN, WIBERG 1995). Infolgedessen hat das CO auch keine reduzierende Wirkung auf das Cu_2O in der Schmelze. Andererseits gelangt ein Teil der unter Druck von außen zugeführten Luft bis an die Oberfläche der Schmelze vor. Da das Schmelzbad eine große Oberfläche aber nur eine geringe Tiefe hat, werden leicht oxidierbare Verunreinigungen wie Eisen und Schwefel durch den Luftsauerstoff aus der Kupferschmelze weitgehend herausgebrannt. Gleichzeitig wird Kupfer zu Cu₂O oxidiert. Nach Untersuchungen von A. Hauptmann liegen der Eisen- und der Schwefelgehalt des Kupfers von Uluburun bei dem sehr niedrigen Wert von 0,1 Gew. %. Der Sauerstoffgehalt ist hingegen hoch und liegt bei 0,5 Gew. %. (HAUPTMANN, MADDIN,



Umschmelzen und Raffinieren

Abb. 13: Werdegang eines bronzezeitlichen Ochsenhautbarrens: Das durch Verhüttung im Schachtofen gewonnene Rohkupfer wurde in Flachtiegeln unter offen brennenden Holzkohlehaufen wiedereingeschmolzen und durch Oxidation (s. Abb. 12) raffiniert. Um möglichst schwere, jedoch poröse und somit brüchige Barren zu erhalten, wurden die Schmelzen aus mehreren Flachtiegeln in eine gasabgebende nach oben offene Herdgussform gegossen. In der Abbildung sind von den 4 beteiligten Öfen nur 2 wiedergegeben.

PRANGE 2002). Aus diesen Werten und den beim neuzeitlichen Flammraffinieren von Kupfer gemachten Erfahrungen kann man schließen, dass die Kupferschmelze in den bronzezeitlichen Flachtiegeln stundenlang unter oxidierenden Bedingungen flüssig gehalten worden ist. Aus der langen Haltezeit ergab sich für das Gießen der Ochsenhautbarren ein Vorteil: In einem freibrennenden Holzkohlehaufen konnte das Flüssigwerden des Kupfers mit Hilfe eines Sondierungsstabes leicht kontrolliert werden (*Abb. 11*). Mit Hilfe dieses einfachen Kontrollverfahrens konnte die Temperatur von mehreren Öfen durch Änderung der Luftzufuhr und Nachsetzen von frischer Holzkohle so geregelt werden, dass alle Öfen gemeinsam auf Gießtemperatur (1140-1160°C) kamen und dann in eine einzelne Ochsenhautgießform an deren 4 Ecken eingegossen werden konnten. Für das Nachsetzen von Holzkohle waren die kegelförmigen Holzkohlehaufen gut geeignet. Die ausgebrannte Holzkohle konnte in der unteren Hälfte des Haufens seitwärts abgezogen werden und frische Holzkohle an der Spitze des Haufens aufgeschüttet und gleichmäßig nach unten verteilt werden (*Abb. 11*).

Um Wärmeverluste gering zu halten, musste der Transport der Flachtiegel zum Gießplatz möglichst schnell erfolgen. Wie *Abb. 11* zeigt, konnte ein Flachtiegel mit schätzungsweise 7 bis 8 kg Schmelze mit Hilfe einer Rutenzange problemlos transportiert und abgegossen werden. Um Kupferbarren von ca. 30 kg Gewicht zu gießen, mussten 4 Schmelzöfen zusammengefasst werden (*Abb. 13*). Dass durch gleichzeitigen Abguss von mehreren Kupferschmelzen Ochsenhautbarren in reproduzierbarer Qualität hergestellt werden konnten, haben unsere Experimente gezeigt (siehe *Abb. 10*).

Offen geblieben ist bei unseren Experimenten die Frage, wie das Schmelzen von Kupfer nach dem Vorbild des Wandgemäldes im Grabe des Rechmire in der Praxis tatsächlich verläuft. Derartige Experimente sind auch deshalb wichtig, weil sich nur dadurch das in der vorliegenden Untersuchung nicht berührte Problem der Schlackenbildung klären ließe. Nach Untersuchungen von A. Hauptmann enthalten die Ochsenhautbarren von Uluburun außergewöhnlich viel Schlacke (HAUPT-MANN, MADDIN, PRANGE 2002). Eine wichtige Rolle bei der Schlackenbildung dürfte die lange Haltezeit und damit auch lange Reaktionszeit beim Schmelzen im Flachtiegel spielen. Das keramische Material des Schmelzgefäßes ist bekanntlich in starkem Maße an der Schlackenbildung beteiligt. Es wird deshalb die Aufgabe einer nachfolgenden Untersuchung sein, mit möglichst materialgetreuen, an archäologischen Funden orientierten Flachtiegeln und der in *Abb. 11* gezeigten Schmelzweise Ochsenhautbarren mittels reaktiver Herdgussformen zu produzieren. Die Art, die Menge und die Verteilung der gebildeten Schlacke erlauben zweifellos weitere Rückschlüsse auf den bronzezeitlichen Gießprozess, der durch unsere bisherigen Untersuchungen nur teilweise geklärt werden konnte.

Danksagung

Unsere Experimente wurden mit Unterstützung der Zollern GmbH & Co. KG in D-72517 Laucherthal-Sigmaringendorf durchgeführt. Für ihre engagierte Mitarbeit danken wir Herrn Markus Alber und seinen Kollegen im Zentrallabor von Zollern. Für die freundliche Förderung unseres Projektes danken wir dem Geschäftsfeldleiter NE-Metalle Herrn Dipl.-Ing. (FH) Detlef Schmidt, dem Personalleiter von Zollern Herrn Roland Straub und dem Geschäftsführer von Zollern Herrn Dr. K. F. Erkes. Unser besonderer Dank gilt den Gesellschaftern der Firma, S.H. Karl Friedrich Fürst von Hohenzollern und Herrn Ludwig Merkle. Für förderliche Diskussion unserer Versuchsergebnisse danken wir Herrn Prof. Dr. Ernst Pernicka, Archäometriezentrum an der Universität Tübingen, und Herrn Prof. Dr. Martin Bartelheim, Institut für Ur- und Frühgeschichte an der Universität Tübingen.

Literatur

Agricola, G. 1556: De re metallica libri XII " 1556. Deutsche Übersetzung. Berlin 1928.

Bass, G. 1967: Cape Gelidonya: A Bronze Age Shipwreck. Transactions of the American Philosophical Society 52, 1967, 8.

CRADDOCK, P. T., FREESTONE, I. C., DAWE,

C. D. 1997: Casting metals in limestone moulds. Journal of the Historical Metallurgy Society 31(1), 1997, 1-7.

DEUTSCHES BERGBAU-MUSEUM BOCHUM 2005: Das Schiff von Uluburun – Welthandel vor 3000 Jahren. Ausstellungskatalog. Bochum 2005.

DIES, K. 1967: Kupfer und Kupferlegierungen in der Technik. Berlin 1967.

HANSEN, M., ANDERKO, K. 1985: Constitution of Binary Alloys. 2nd Edition. Schenectady NY 1985.

HAUPTMANN, A., MADDIN, R., PRANGE, M. 2002: On the Structure and Composition of Copper and Tin Ingots Excavated from the Shipwreck of Uluburun. Deutsches Bergbau-Museum, Forschungsstelle Archäologie und Materialwissenschaften. Bochum 2002.

HOLLEMANN, A. F., WIBERG, E. 1995: Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Berlin 1995, 864-865.

JONES, M. R. 2007: Oxhide Ingots, Copper Production, and the Mediterranean Trade in Copper and Other Metals in the Bronze Age. A Thesis. Texas A & M University 2007.

KARAGEORGHIS, V., KASSIANNIDOU, V. 1999: Metalworking and Recycling in Late Bronze Age of Cyprus. Oxford Journal of Archeology 8/1999, 171-188.

LAGARCE, J. 1986: Herstellung von Kupferrohbarren in Rasi Ibn Hani (Syrien). Acta Praehistorica et Archaeologica 18, 1986, 85-90.

LASCHIMKE, R., BURGER, M. 2011: Archäometallurgische Experimente zum Gießen von bronzezeitlichen Ochsenhautbarren aus Kupfer. Metall 3, 2011, 86-92.

MERKEL, J. 1986: Ancient smelting and casting of copper for "oxhide ingots". Studies in Sardinian Archeology 2, 1986, 251-271.

PULAK, C. 2000: The Copper and Tin In-

gots from the Late Bronze Age Shipwreck at Uluburun. In: Ünsal Yalçin (Hrsg.), Anatolian Metal I. Der Anschnitt/Beiheft 13. Bochum 2000, 137-157.

SPANO, G. 1858: Stele Ortuarie die Bronza. Bulletino Archeologico Sardo 1858, 11-15.

ZWICKER, U., VIRIDIS, P., CERUTI, M. L. 1980: Investigation on copper ore, prehistoric copper slag and copper ingots from Sardinia. Scientific studies in early mining and extractive metallurgy. British Museum Occasional Paper 20, 1980, 135-163.

ZWICKER, U. 1984: Proben aus den Grabungen der Bronzegießerei in der Phidias-Werkstatt von Olympia und Versuche zum Schmelzen von Bronze in flachen Tiegeln. Berliner Beiträge zur Archäometrie 9/1984, 91-94.

Abbildungsnachweis

Abb. 1: Das Bronzekartell, ZDF 2008 Abb. 2-11: Laschimke, Burger

Autoren

Dr.-Ing. Ralf Laschimke Dipl.-Chem. Maria Burger Zollern GmbH & Co. KG D-72517 Sigmaringendorf laschimke@t-online.de maria.burger@zollern.de ISBN 978-3-9813625-7-2