Berliner Beiträge zur Archäometrie	Band 21	Seite 207-226	2008

Recycling von Alteisen

ROLAND SCHWAB[1], MARIANNE SENN[2]

[1] Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie gGmbH, D-68159 Mannheim
[2] Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt,
Zentrum für Kulturgüteranalytik, Überlandstraße 129, CH - 8600 Dübendorf

Abstract

The recycling of scrap metal in ancient periods is an important but mostly oversimplified factor in archaeological research. Especially the reuse of iron implements is still in dispute. This paper reviews some different interpretations of structures observed in ancient iron objects and discusses some verified cases exemplary.

Einleitung

Gegenstände aus Eisen gehören seit der jüngeren Eisenzeit zum häufigsten archäologischen Fundgut. Neben Grabbeigaben handelt es sich dabei vor allem um Verlustfunde, Schmiedeabfälle oder defekte Altwaren in Abfallgruben von Siedlungen. Depots enthalten je nach Deponierungsmotiv vor allem Barren, Halbfabrikate, Waffen oder Werkzeugensembles, und seltener, Eisenschrott (GEIßLINGER 1984, 333). In der archäologischen Literatur für die römische Zeit wird Recycling von Eisen anhand von Depotfunden bestehend aus Eisenobjekten diskutiert. Dabei wird zwischen Depots bestehend aus Fertigobjekten und solchen, die aus Schrottmetall zusammengesetzt sind unterschieden (FISCHER 1991, 169-175). Viele von ihnen stehen in Zusammenhang mit dem Limesfall im 3. Jh. n. Chr. Diejenigen, die aus Schrottmetall zusammengesetzt sind werden dabei eher plündernden Germanen zugeordnet.

Die Weiter- oder Wiederverwendung von Alteisen lässt sich manchmal archäologisch durch noch vorhandene Merkmale des ursprünglichen Gegenstandes identifizieren. So wird als latènezeitliches Beispiel eine zu einem Messer umgeschmiedete Sense von der Steinsburg in Thüringen gemeldet (SPEHR 1992, 12), aus Danebury in Südengland liegt ein zu einer Speerspitze verarbeitetes Sägeblatt vor (SALTER, EHRENREICH 1984, 153), während ein kurzes Schwert aus Alésia in Frankreich als sekundär verwendet angesprochen wird, da es noch Form und Dekoration einer Lanzenspitze zeigt (SIEVERS 2001, 151). Man wird in erster Linie die Wiederverwendung defekter Altwaren durch Reparaturen und durch das Umarbeiten zu kleineren Stücken in Betracht ziehen müssen. Das wiederholte Abschroten gebrochener Stücke führt letztendlich zu den kleinteiligen Schmiedeabfällen, wie sie von den verschiedensten Fundorten unterschiedlicher Zeitstufen bekannt sind (CREW 1995; DUNIKOWSKI et al.

1996; MANGIN et al. 2000; DUVAUCHELLE, AGUSTONI 2002, MANGIN 2004). Diese Form von Recycling ist ein grundsätzlich ökonomisch sinnvolles und sicher ein vollkommen gängiges Verfahren vor- und frühgeschichtlicher Schmiede gewesen.

Kontrovers wird dagegen bis heute die metallographische Identifizierung von Alteisen als Rohmaterial in der Schmiede diskutiert, wobei es immer wieder Interpretationen in diese Richtung gibt. Robert THOMSON (1966, 907) hat eingeschweißte ferritische Partien einer frühmittelalterlichen Axt als möglicherweise wiederverwendetes Alteisen gedeutet, und ein latènezeitlicher Tüllenmeißel aus Liptovská Mara ist mit Recycling in Verbindung gebracht worden, da die Tülle gehärtet, die Schneide jedoch geglüht ist (MIHOK et al. 2000, 121-122).

Radomír Pleiner definiert Recycling von Eisenschrott durch Paketschweißen, etwa in seinen Untersuchungen slawischer Funde des ausgehenden Früh- und beginnenden Hochmittelalters oder römischer Eisenfunde aus Bayern (PLEINER 1967; 1970). Nach PLEINER (1967, 108; 1970, 135) hängt das Paketieren immer mit der Wiederverwendung von Schrottmetall zusammen. Paketieren geht vom Verschweißen von Blechen, Barren oder Drähten zu Bündeln oder eben Paketen aus und sei in älteren technologischen Handbüchern noch beschrieben (PLEINER 1970, 134). Als ein seltenes Beispiel aus einem archäologischen Kontext sei hier ein unfertiges Barrenfragment aus Puy-de-Dôme (2.-1. Jh. v. Chr.) genannt, welches ganz offensichtlich aus zusammengefalteten Blechen besteht (MANGIN 2004, 167). PLEINER (1962, 281) hatte die Vermutung geäußert, die metallographisch festgestellten Zeilengefüge in frühmittelalterlichen slawischen Axtbarren könnten im Zusammenhang mit dem Wiederverschweißen von Altmetall stehen. In einer späteren Publikation über die slawische Schmiedetechnologie wurde dies nicht mehr vermutet, sondern als sicher angenommen (PLEINER 1967, 108).

Jerzy PIASKOWSKI (1969; 1971; 1984) widersprach dieser Definition und wies darauf hin, dass solche Gefüge auch durch Zeilenseigerung entstehen können. PIASKOWSKI (1971, 152 Anm. 36; 1984, 158-159) lehnte die Möglichkeit, Alteisen wieder zu verschweißen grundsätzlich ab und reduzierte das Auftreten von Zeilenstrukturen auf die Präsenz der zu Seigerung neigenden Elemente wie Nickel, Phosphor oder Arsen.

Zeilengefüge entstehen durch Warmverformung von Metallen mit inhomogener Elementverteilung, da das Diffusionsvermögen der substituierenden Elemente zu gering ist, um beim Schmieden einen Konzentrationsausgleich herbeizuführen. Da Nickel z. B. die Stabilisierung austenitischer Gefüge (γ-Eisen) begünstigt, während sich die Phasengrenze des α-Eisens mit zunehmenden Phosphor- oder Arsengehalten zu höheren Temperaturen hin verschiebt, sind diese Elemente jeweils in den perlitischen oder ferritischen Bereichen angereichert (TYLECOTE 1990; USTOHAL et al. 2001). Die unterschiedliche Oxidierbarkeit, entsprechend der freien Bildungsenthalphien dieser Elemente führt zur Anreicherung von Spurenelementen an den Oberflächen und damit an den Schweißnähten (TYLECOTE 1990). Seigerungen können deshalb in Verbindung mit Schlackenzeilen auch als Indikatoren für Schweißnähte betrachtet werden (PLEINER 1971; 1973; 1984; MCDONNELL 1984). Die Kernfrage dieser Diskussion zwischen Pleiner und Piaskowski ist jedoch, ob primäre und sekundäre

Schweißungen eindeutig differenziert werden können. Die zusätzlich diskutierte Frage von primärer und sekundärer Aufkohlung (PIASKOWSKI 1971, 131-135) resultiert aus dieser Kernfrage. Die angeführten Argumente widersprechen sich nicht grundsätzlich, sondern ergänzen sich teilweise. Letztlich ist es also nur eine Frage - und genau das ist wiederum die Kernfrage - der Interpretation.

Da das Auftreten solcher Zeilengefüge nicht zwangsläufig auf das Zusammenschweißen vieler verschiedener Bleche zurückzuführen ist, sondern viel schlichter als eine Folge der Raffination der Rohmaterialien anzusehen ist (s. CREW 1995, 281), sind Pleiners Interpretationen problematisch für eine weitgehend zweifelsfreie Identifizierung von recyceltem Altmaterial.

Man kann bereits an den ausgeschmiedeten Enden von eisenzeitlichen Spitzbarren (z. B. ZWICKER 1967, 282) erkennen, wie sich das Zeilengefüge auszuformen beginnt. Während die kleineren Schwertbarren anscheinend aus einer einzigen Luppe gefertigt worden sind (DIEUDONNÉ-GLAD et al. 2001, 72), geht man davon aus, dass die großen Spitzbarren aus mehreren zusammengeschweißten Luppen bestehen, die in sich oder durch das Verschweißen eine sehr heterogene Verteilung der Elemente aufweisen (RÄDEKER, NAUMANN 1961, 593 u. 589). Es gibt aber auch solche, die aus nur einer Luppe zu bestehen (z. B. FRANCE-LANORD 1963; MANGIN 2004, 165).

Dass das Verschweißen von Eisenbändern in Form von Paketen grundsätzlich möglich ist, steht außer Zweifel, zumal es neben dem experimentellen Nachvollzug (z.B. HERDITS 2000) noch reale archäologische Beispiele, wie das genannte Barrenfragment aus Puy-de-Dôme gibt (MANGIN 2004, 167). Fraglich ist nur das tatsächliche Auftreten dieser Technik in prähistorischen Eisenfunden und die zweifelsfreie Identifizierung derselben. Denn auf der Basis dieser hier angeführten Überlegungen wäre es kaum möglich zweifelsfrei recyceltes Material zu identifizieren, da es stets auf die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials zurückgeführt werden könnte bzw. umgekehrt die Zeilengefüge als Beleg für Recycling angesehen werden müssten.

In den nachfolgenden drei Beispielen unterschiedlicher Zeitstufen belegen naturwissenschaftliche Untersuchungen in Ergänzung zu den Befunden der archäologischen Ausgrabungen das Recycling von Altmaterial.

1. Recycling im spätkeltischen Oppidum von Manching (Bayern)

Das Oppidum von Manching bei Ingolstadt liegt östlich der heutigen Gemeinde Manching und wird teilweise von dieser überlagert. Die frühesten Belege keltischer Besiedlung sind indirekt aus Gräbern des ausgehenden 4. Jahrhunderts zu beziehen, wobei das Siedlungsgebiet im 2. Jahrhundert mit 380 Hektar seine größte Ausdehnung erreicht hatte und im Übergang zum 1. Jahrhundert von einer Mauer, einem „murus gallicus", begrenzt worden ist. Manching gehört mit den Oppida Alkimoennis bei Kelheim (Bayern) mit 600 Hektar und „Heidengraben" bei Grabenstetten (Baden-Württemberg) mit etwa 1662 Hektar zu den flächenmäßig größten Oppida in Europa. Der Druck germanischer Volksstämme und schließlich die Auswirkungen der galli-

schen Kriege werden heute als wesentliche Faktoren für den allmählichen Niedergang und die endgültige Aufgabe des Oppidums um 40/30 v. Chr. angenommen (s. SIEVERS 2003).

Bei den in der Siedlung verwendeten Kupferlegierungen wird mehr oder weniger davon ausgegangen, dass es sich um sekundäre Nutzung von importierten Münzen und Geschirr handelt. In dem 1998 und 1999 ausgegrabenen sog. Handwerkerviertel sind größere Mengen Bronzeabfälle und andere Reste der Bronzeverarbeitung mit dem Recycling von Altmetall in Verbindung zu bringen (SIEVERS, LEICHT 1999). Während zerschnittene Blechreste recht einheitlich aus zinnreichen Bronzelegierungen bestehen, handelt es sich bei den Gussresten um unterschiedliche Legierungen mit hohen Bleigehalten.

Die Hinweise auf Reparaturen und auch auf eine mögliche Verarbeitung von Eisenschrott sind vielfältig. GEBHARD (1991, 49-50) hat mehrere Beispiele von Reparaturen an Fibeln aus Manching zeigen können und merkt an, dass der tatsächliche Anteil reparierter Fibeln in keltischer Zeit größer gewesen sein dürfte. Das wiederholte Abschroten gebrochener Stücke und das Zerlegen von Waffen und Kesseln führte letztendlich zu den kleinteiligen Abfällen, wie sie bereits die Grabungen 1984-1987 und die Grabungsjahre 1998/99 im sog. Handwerkerviertel erbrachten (SIEVERS 1992, 204; SIEVERS et al. 2000, 377). Problematisch ist die Überlegung von SIEVERS (1992, 196) entsprechend der Vorstellungen von Pleiner, die zahlreichen zusammengefalteten Bleche von Schwertscheiden, Kesseln, Eimerreifen oder Radreifen und zusammengesteckten Ortbänder könnten erneut zu Barren verschweißt worden sein. Die Untersuchungen von 70 verschieden Eisenfunden aus dem Oppidum (SCHWAB 2002) zeigen, dass sich solche im Fundmaterial beobachtete, gefaltete Strukturen auch tatsächlich metallographisch nachweisen lassen.

Sehr verbreitet scheint die Technik von eingerollten oder verdrehten und abschließend verschweißten Blechen zu sein. Bereits die Radiographie (Abb. 1) und der Querschnitt (Abb. 2) eines Zugmessers (Pr. 67) zeigen, dass das Stück Blech, aus dem die Klinge

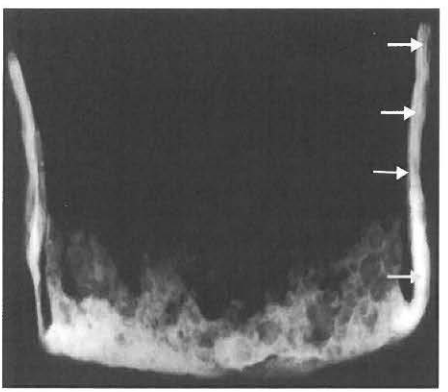

Abb. 1: Röntgengrobstrukturanalyse eines Zugmessers aus dem Oppidum von Manching.

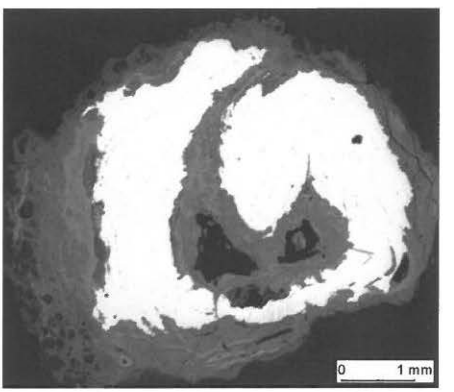

Abb. 2: Querschliff eines der beiden Enden des Zieheisens (ungeätzt).

hergestellt ist, an den Enden verdreht wurde und so jeweils zwei vermeintlich massive Enden bildet. Als Ausgangsmaterial hat vermutlich ein Rad- oder Eimerreifen gedient. Das Blech musste nur noch zur Schneide verdünnt werden.

Die Technik dieses Zugmessers ist eine Vorstufe vor dem vollständigen Einrollen oder Verdrehen von Blechen und dem anschließenden Versuch, diese zu verschweißen, wie es bei einer Pfeilspitze zu sehen ist. Die Radiographie (s. SCHWAB 2002, 11) und die metallographischen Untersuchungen (Abb. 3-6) der Pfeilspitze zeigen, dass das ganze Stück aus zwei schlecht verschweißten Blechen besteht, die abschließend eingerollt worden waren.

Dass dies keine spezifische Herstellungstechnik von Pfeilspitzen ist, wird durch eine andere, ebenfalls untersuchte Pfeilspitze deutlich, die aus einem massiven Stück gearbeitet ist. Gleichwohl ist ein Lanzenschuh aus Gournay-sur-Aronde publiziert, dessen Technik diesem Einrollen von Eisenblechen entspricht, und es wird weiterhin berichtet, dass dies eine verbreitete Technik bei gallischen Lanzenschuhen sei (FLUZIN et al. 1983, 190).

Das Verdrehen oder Einrollen von Eisenblechen führte zwangsläufig zur Bildung von Hohlsäumen im Zentrum der Geräte, die durch das Eindringen von Feuchtigkeit zu breiten Korrosionsbändern erweitert wurden und so bereits in der Radiographie deutlich sichtbar sind. Die große Oberfläche der Bleche hat wahrscheinlich den Zutritt von Sauerstoff begünstigt, und bereits im Auflicht ist erkennbar (Abb. 4), dass sich zwischen den Eisenblechen der Pfeilspitze verschiedene Oxidschichten ausgebildet haben – sog. Zunder oder Hammerschlag. Da sich diese Schweißflächen innerhalb der Geräte befinden, können sie nicht mit Flussmitteln abgedeckt werden. Die beim Schweißen verwendeten Schweiß- oder Flussmittel haben die Aufgabe, die schwerflüssigen Eisenoxide in leichter flüssige Schlacke zu überführen. Anders als bei

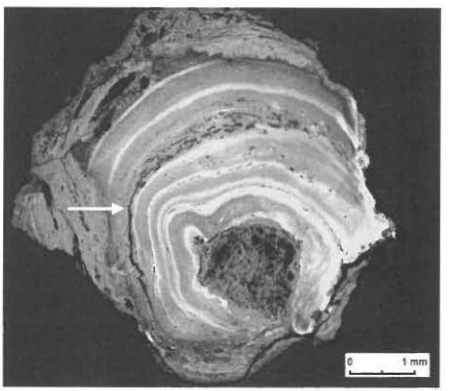

Abb. 3: Der nach Oberhoffer geätzte Querschliff einer Pfeilspitze aus Manching (Pr. 51) zeigt die Anreicherung (helle Zeilen) von Spurenelementen entlang der primären Schweißnähte der Bleche und der sekundären Schweißnaht (Pfeil) zwischen den beiden Blechen.

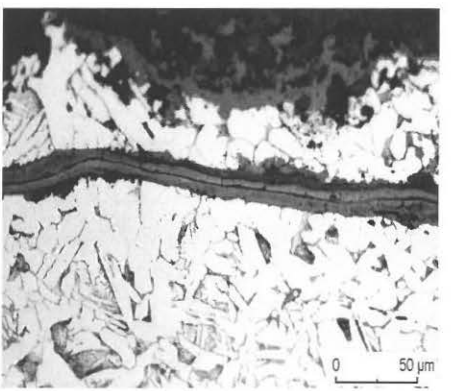

Abb. 4: Den mit alkoholischer Salpetersäure (Nital) geätzten Längsschliff durchzieht die in Abbildung 3 gekennzeichnete verzunderte Schweißnaht

Schweißnähten, die mit Flussmitteln abgedeckt wurden, sind in den Spektren der Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) mit energiedispersiven Spektrometer (EDS) lediglich die Elemente Eisen, Sauerstoff und das durch die Feuchtigkeit eingebrachte Chlor erkennbar. Durch den Vergleich der quantitativen Messung der Eisen- und der Sauerstoffanteile (Abb. 5) mit einer Mikrosonde mit einem wellenlängendispersiven Spektrometer (WDS) mit dem Zustandsschaubild für Eisen und Sauerstoff (z.B. SAMUELS 1999, 364) lassen sich die einzelnen Komponenten der Zunderschichten weitgehend ermitteln. In der Kombination mit dem Ordnungszahlkontrast im Rückstreuelektronenbild (RE) des Rasterelektronenmikroskops (REM) sowie dem Elementverteilungsbild der ESMA/WDS für Sauerstoff (Abb. 6) zeigt die Analyse, dass es sich um zwei abgeplatzte Schichten von Hammerschlag, bestehend aus einer Restschicht Wüstit (FeO) im Kern, übergehend zu Magnetit (Fe_3O_4) und Hämatit (Fe_2O_3) an den Rändern handelt. In umgekehrter Reihenfolge hat sich jeweils eine identische Zunderschicht auf den Eisenoberflächen gebildet. Dazwischen liegen verschiedene Eisenoxide bzw. Eisenhydroxide.

Der Aufbau und die Entstehung solcher thermisch erzeugten Zunderschichten wurden mehrfach ausführlich beschrieben. So bei CORNELL und SCHWERTMANN (1996, 448-460), oder bei SAMUELS (1999, 361-373). Die Bildungsbedingungen beim Schmieden entsprechen den Konditionen bei Temperaturen über 600° C, während die Schweißtemperaturen den Bildungskonditionen um 1000° C entsprechen. So bildet sich bei hohen Temperaturen fast ausschließlich FeO, das bei langsamer Abkühlung unterhalb 567° C zerfällt, bei schnellerer Abkühlung jedoch erhalten bleiben kann (CORNELL, SCHWERTMANN 1996, 32). Ein Beispiel eines Schmiedeabfalls, der noch Reste einer schnell abgekühlten Zunderschicht in den Korrosionsprodukten enthält, findet sich im unten vorgestellten Material der Schmieden im römischen Gutshof von Neftenbach (GROLIMUND et al. 2004, SENN BISCHOFBERGER 2005, Kat. 36). Dagegen enthalten Korrosionsschichten archäologischer eiserner Bodenfunde den wesentlichen Bestandteil thermisch gebildeter Zunderschichten, Wüstit, nicht. Sie bestehen vorwiegend aus Magnetit/Maghemit und Goethit, sowie verschieden anderen Eisenhydroxidverbindungen mit ihren unterschiedlichen Nebenbestandteilen (TURGOOSE 1982, 1; NORTH 1987, 212; NEFF et al. 2003).

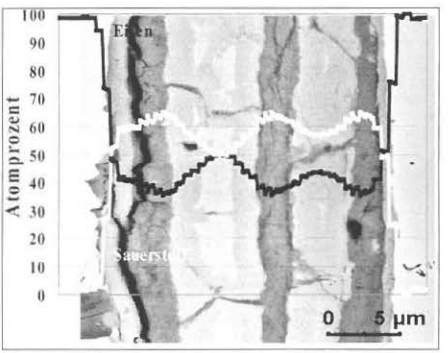

Abb. 5: Detail aus Abbildung 4 um 90° gedreht. Ordnungszahlkontrast und linescan-Analyse (ESM/WDS) der Elemente Eisen und Sauerstoff.

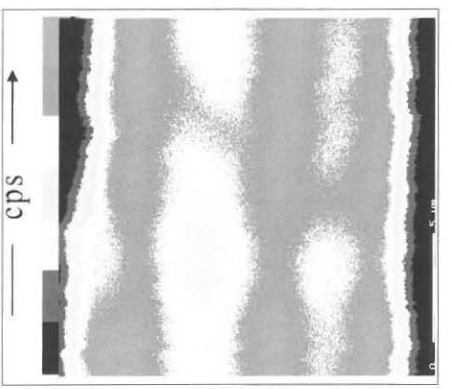

Abb. 6: Elementverteilungsbild der K_α Strahlung von Sauerstoff (ESMA/WDS).

Wie aber verschiedene Untersuchungen von Hammerschlag aus archäologischem Kontext zeigen, entsprechen die Oxidschichten in seltenen Fällen dem oben beschriebenen mehr oder weniger geordneten, schichtartigen Aufbau. Wie auch im Querschliff eines Meißels (Abb. 7-8) zu sehen, liegt Wüstit vorwiegend in globularer oder gar dendritischer Form vor (Dunikowski et al. 1996, 101-104). Der Meißel illustriert ein weiter fortgeschrittenes Stadium in der Verarbeitung von gefalteten Blechen. Der Versuch, diese zu einem massiven Stück zu verarbeiten, ist durch die ausgeprägte Zunderbildung (Abb. 8) unterbunden worden. Die Schliffe an unterschiedlichen Schnittstellen des Meißels zeigen aber auch, dass sich die Deutlichkeit erheblich verändert und sich die Faltung in der Mitte des Meißels wahrscheinlich gar nicht mehr nachweisen ließe.

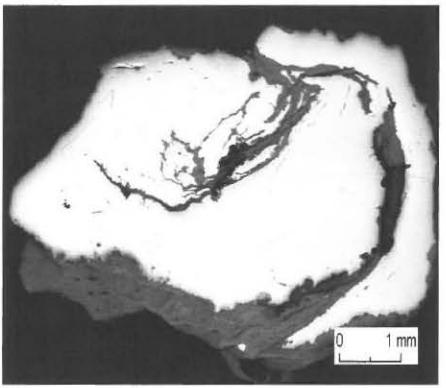

Abb. 7: Ungeätzter Querschliff eines Meißels aus Manching (Pr. 68).

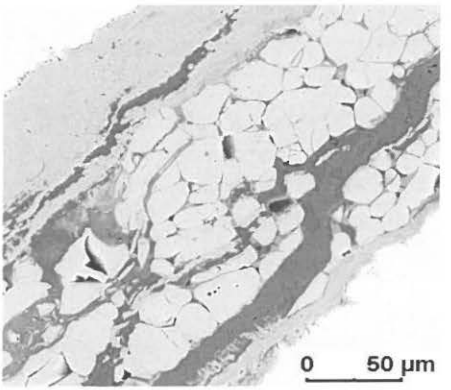

Abb. 8: Zunderschichten mit globularem Wüstit und Magnetit zwischen den Blechen des Meißels (Abb. 7); REM/RE.

Während die beim Schmieden anfallenden äußeren Zunderschichten in Form von Plättchen oder Kügelchen abplatzen, bleiben die in den Schmiedestücken eingeschlossenen Oxidschichten mechanischer Beanspruchung und weiteren schwankenden thermischen Behandlungen ausgesetzt. Als Folge davon entsprechen die in den meisten Fällen bei den Funden aus Manching beobachteten Zundereinschlüsse dem regellosen Aufbau moderner heiß bearbeiteter Stähle (Garber 1959, 155).

Durch die ESMA lassen sich Zundereinschlüsse sekundärer Schweißnähte von primären, raffinationsbedingten Einschlüssen weitgehend unterscheiden. Für die eindeutige Identifizierung von recyceltem Material sollten aber weitere Kriterien erfüllt sein, da durch die Präsenz von Zundereinschlüssen lediglich das Verschweißen von zwei weitgehend raffinierten Eisenstücken angezeigt wird. Der Übergang zwischen Recycling und möglicherweise üblichen Schmiedetechniken ist fließend, was eine Quantifizierung des recycelten Materials schwierig macht. Als zwei Beispiele für solche Grenzfälle sollen ein Hohleisen und eine Tüllenhacke gezeigt werden. Beide sind durch das Einschlagen eines Bleches und das anschließende Verschweißen entstanden (Abb. 9-12).

Der vordere Bereich des Hohleisens ist so aus drei Lagen gebildet worden. Die Tüllenhacke ist nur durch das Umschlagen des Bleches am Rand verstärkt. Im Längs-

schliff des Hohleisens allein wäre diese Technik bereits nicht mehr nachvollziehbar, da die Bleche sehr gut verschweißt sind und sich die Schlacke nur noch in Form von regellos verteilten runden Einschlüssen erkennen lässt. Die verzunderte Schweißnaht in der Tüllenhacke hingegen zieht sich gut sichtbar durch die ganze Probe (Abb. 12).

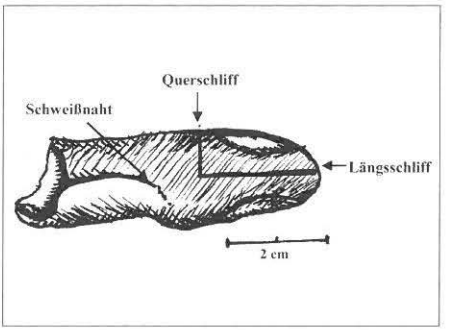

Abb. 9: Skizze eines Hohleisens (Pr. 57) mit der Stelle der Probeentnahme und des oberflächlich noch wahrnehmbaren Einschlagens der Bleche.

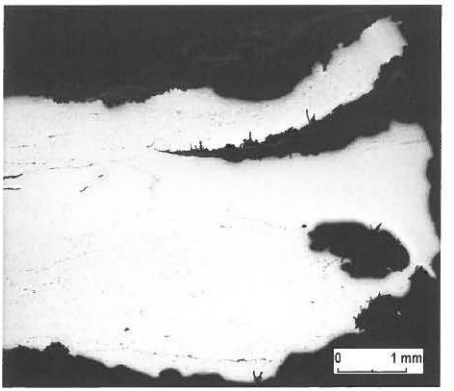

Abb. 10: Ungeätzter Querschliff des Hohleisens. Das von dieser Seite eingeschlagene Blech ist noch an der unvollständig verschweißten Naht zu erkennen.

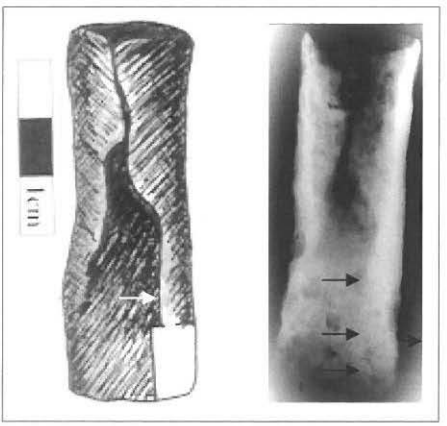

Abb. 11: Skizze und Radiographie einer kleinen Tüllenhacke (Pr. 34) mit der Probeentnahmestelle. Die Pfeile kennzeichnen das umgeschlagene Blech.

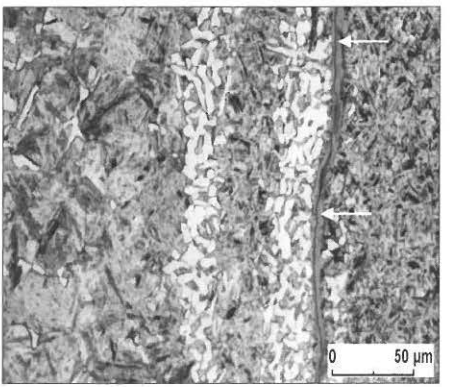

Abb. 12: Verzunderte Schweißnaht (Pfeile) in der gehärteten Hackenschneide (Nital).

Als eine weitere Besonderheit fallen einige sekundär aufgekohlte Werkzeuge auf, welche im Beispiel der Eisenfunde von Manching mit der sekundären Nutzung von Altmetall in Verbindung gebracht werden können. Die theoretischen Erörterungen von SCHÜRMANN (1958) sind ein wichtiger Grundpfeiler der Mitte des 20. Jahrhunderts entwickelten Meinung, kohlenstoffhaltiger Stahl könne nicht im Rennofen produziert werden und müsse grundsätzlich sekundär aufgekohlt werden. Daraus resultiert auch die bereits besprochene Interpretation vieler zusammengeschweißter,

sekundär zementierter Bleche, die weiterhin angeführt wird (z.B. GODFREY, VAN NIE 2004, 1123) und deshalb sicherlich weiter diskutiert werden wird. Allerdings ist man sich heute durchaus bewusst, dass auch Stahl im Rennofen hergestellt wurde. Das bekannteste Beispiel dafür ist der norische Stahl aus frührömischer Zeit (s. PLEINER 2000, 42). Ein sicherer Indikator für die primäre Aufkohlung im Rennofen sind die Schlackeneinschlüsse. Die Korrelation der Metallgefüge mit den Einschlüssen haben BUCHWALD und WIVEL (1998, 74-77) erläutert. So nehmen in Gefügen mit höherem Kohlenstoffgehalt die Glasanteile zu, während mit zunehmendem Ferritanteil auch der Anteil an Fayalit größer wird und in ferritischem Eisen vermehrt Wüstit auftritt. Gleichzeitig nimmt die Häufigkeit von nichtmetallischen Einschlüssen mit abnehmenden Kohlenstoffgehalten zu bzw. umgekehrt mit zunehmenden Kohlenstoffgehalten ab, da sich die Schlacken von höher aufgekohlten Luppen besser vom Metall trennen (LYSCHATZ, JANKE 2000, 302).

Bereits PIASKOWSKI (1971, 131) hatte mehrfach Kriterien zur Identifizierung sekundärer Aufkohlung formuliert:

- der Gradient des Kohlenstoffgehaltes ist vertikal zur Oberfläche
- die Gradientgröße ist von den Diffusionsgesetzen abhängig
- die aufgekohlte Stelle ist technologisch bedingt

Piaskowski betont, dass der dritte Punkt dabei lediglich als Hilfskriterium anzusehen sei. Dazu ist aber weiterhin zu bemerken, dass Punkt 1 eine Voraussetzung für Punkt 2 ist.

Für die Gültigkeit des ersten Fickschen Diffusionsgesetzes $J = D \frac{\Delta c}{\Delta x}$ muss vorausgesetzt werden, dass die Diffusion in einer Richtung, nämlich senkrecht zur Bezugsfläche, verläuft. D. h. der Diffusionsstrom J, definiert als die senkrecht durch eine Flächeneinheit x strömende Konzentration c eines Stoffes, ist proportional dem negativen Konzentrationsgradienten.

Der Konzentrationsgradient von Kohlenstoff im Eisen erreicht eine endliche Tiefe, die sich makroskopisch bestimmen lässt, sodass die Aufkohlung des Eisens als unendliches System aufgefasst werden kann. Die mittlere Eindringtiefe x(t) des Kohlenstoffs, der in das Eisen eindiffundiert, folgt somit in Abhängigkeit der Zeit einem Wurzelgesetz $x = \sqrt{2\,Dt}$, welches als parabolisches Wachstumsgesetz oder parabolisches Zeitgesetz bezeichnet wird. Die Diffusionskonstante oder auch der Diffusionskoeffizient D ist neben gegebenen Konstanten besonders von der Aufkohlungstemperatur T in K abhängig, wobei sich diese Abhängigkeit durch einen Boltzmann-Faktor

$D = D_0\, e^{-\frac{Q}{RT}}$ darstellen lässt.

Die Gaskonstante R = 8,314 J/Kmol ist eine Naturkonstante, während die Diffusionskonstante D_0 und die Aktivierungsenergie der Diffusion Q experimentell ermittelte Daten sind und somit Streuungen aufweisen. So wird hier die Diffusionskonstante $D_0 = 70 \times 10^{-6}$ m²/s für Kohlenstoff im γ-Eisen und die Aktivierungsenergie Q = 134 kJ/mol verwendet (SCHUMANN 1991, 277).

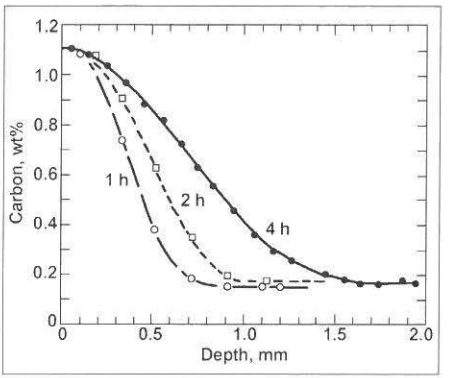

Abb. 13: Die Abhängigkeiten der Konzentration und der Schichtdicke von der Zeit bei einer konstanten Temperatur T von 940° C (SAMUELS 1999).

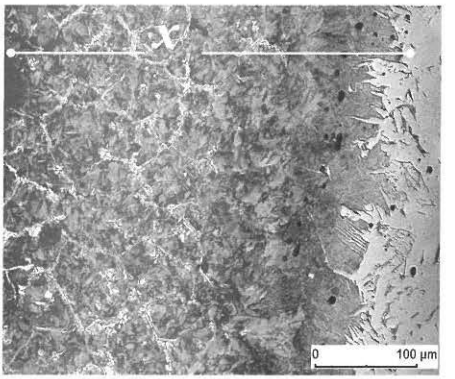

Abb. 14: Ermittlung der Eindringtiefe x im aufgekohlten Rand einer Punze (Pr. 63).

Unter diesen Voraussetzungen ist es möglich, den zeitlichen Rahmen des Aufkohlens zu simulieren – allerdings ohne diesen konkret nachweisen zu können, da die benutzten Gleichungen von jeweils konstanten Bedingungen ausgehen. Aus Abbildung 14 ist stellvertretend für alle anderen Beispiele aus Manching zu ersehen, dass die Einsatztiefe und damit die Schichtdicke selbst unter Einbeziehung der korrodierten Bereiche 500 µm nicht überschreitet. Die mittlere Eindringtiefe x(t) kann also als bekannte Größe mit Werten zwischen 0 mm bis 0,5 mm eingesetzt werden.

Schmiedetemperaturen liegen je nach Kohlenstoffgehalt zwischen 700° und 1000° C, während die Schweißtemperaturen beim Feuerverschweißen zwischen 1200° und 1400° C anzusetzen sind. In einem Schmiedefeuer mit einem manuell betriebenen Blasebalg als Gebläse sind diese Temperaturen mühelos zu erreichen, aber nicht konstant und nur zeitlich begrenzt zu halten. So setzt die Aufkohlung der vorgefundenen rein ferritischen Grundmaterialien Temperaturen von über 900° C voraus. Als hypothetische Aufkohlungstemperaturen sind hier 950° bis 1100° C gewählt.

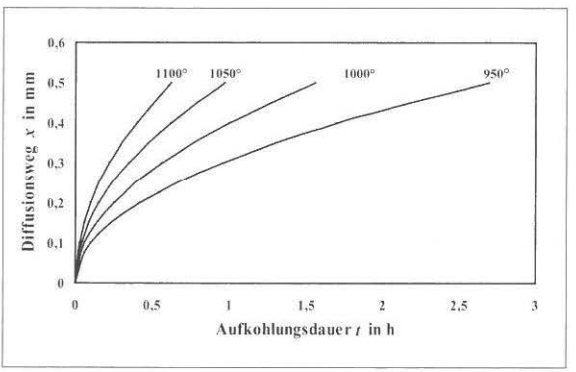

Abb. 15: Graphische Darstellung der errechneten Aufkohlungszeiten für die Einsatztiefen zwischen 0,1 bis 0,5 mm bei Temperaturen zwischen 950° bis 1100° C.

Bei der als maximal angenommenen Eindringtiefe von 0,5 mm und den angenommenen Temperaturen lassen sich Aufkohlungszeiten von 37 Minuten bis 2,7 Stunden errechnen, wobei eine für die Vorgeschichte realistische Aufkohlungsdauer aber sicherlich mit weniger als einer Stunde anzusetzen ist.

Es gibt eine Reihe von Hinweisen auf hohe Temperaturen und kurze Einsatzzeiten, die praktisch alle negativen Kriterien aufweisen und damit alle Gründe bestätigen, warum in der modernen Metallurgie bevorzugt niedrige Temperaturen (850°-1000°C) und lange Glühzeiten gewählt werden:

- die Übergänge zwischen den aufgekohlten Randschichten und den kohlenstoffarmen Kernen sind sehr schroff
- Grobkornbildung (ASTM 1-6) des Grundmaterials, Widmannstättensche Anordnung des Ferrits im Grundmaterial und des Zementits in der aufgekohlten Schicht durch Überhitzung
- partielle Entartung des Perlits durch Überkohlung

Die endliche Geometrie der Spitze führt jedoch zu einer Abweichung vom parabolischen Gesetz für (zweifach) unendliche Systeme (RAFAJA, LENGAUER 1998, 148). Dies führt in der Konsequenz zu einer doppelten Beeinflussung und schließlich zu einer schnelleren Aufkohlung gegenüber dem Restkörper. Für die Spitzen, die an fast allen untersuchten Beispielen fehlen, ist dies anzunehmen.

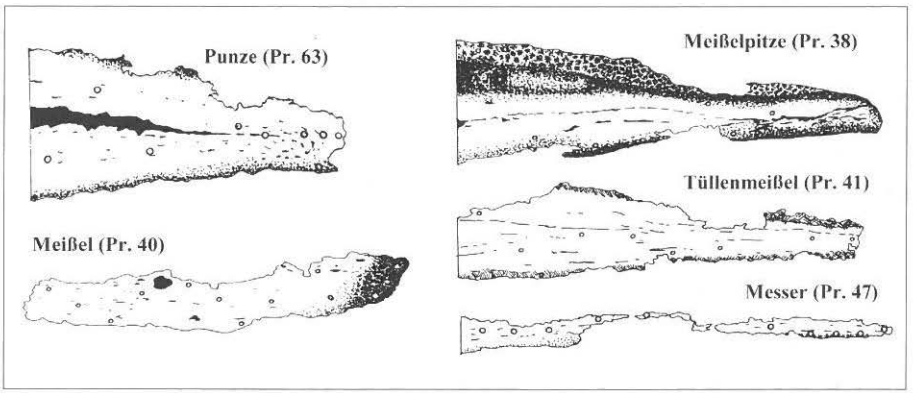

Abb. 16: Zusammenstellung einiger Längsschliffe von sekundär aufgekohlten und teilweise gehärteten Werkzeugen. Die Aufkohlung des Messers (Pr. 47) ist nur noch auf einer Seite zu belegen. Es ist jedoch relativ sicher anzunehmen, daß auf der korrodierten Seite entsprechende Gefüge (Martensit und Perlit) gewesen sind, so daß die Umzeichnung denjenigen von Probe 41 und Probe 63 entsprechen würde.

Aus den dargelegten Befunden lassen sich für die spätlatènezeitlichen Funde aus dem Oppidum von Manching folgende drei Kriterien für die Identifizierung für recyceltes Altmaterial formulieren:

- auffällige Faltungen und Einrollungen ohne für die Funktionalität erkennbaren Hintergrund
- erkennbare Schweißnähte durch Zunderbildung und daraus resultierende Korrosion
- sekundäre Zementation (an den Arbeitskanten)

2. Recyceltes Eisen aus dem römischen Gutshof bei Neftenbach (ZH)

Der Gutshof bei Neftenbach liegt im Kanton Zürich (Nordostschweiz). Es handelt sich um eine römische, landwirtschaftliche Siedlung aus dem 1. bis 4. Jh. n. Chr. (RYCHENER 1999). Zu seiner Einrichtung gehörten auch verschiedene, metallverarbeitende Werkplätze, in denen Eisen geschmiedet und Buntmetall gegossen wurde (SENN-LUDER 1995). Diese Werkplätze datieren jedoch nicht gleichzeitig sondern über den gesamten Besiedlungszeitraum. In Zusammenhang mit einem dieser Werkplätze wurde auch ein Depot aus Eisenfunden vorgefunden, das aus Schrottmetall, wie gebrauchten Beschlägen, Schlüsseln und Schlossbestandteilen, zusammengesetzt war (RYCHENER 1999, 385 u. 389). Dreißig Schmiedeabfälle, unter denen sich nur wenige Fertigprodukte fanden wurden metallographisch und chemisch untersucht (SENN BISCHOFBERGER 2005).

Die Schmiedeabfälle bestehen vorwiegend aus formlosen oder stangenförmigen, teilweise abgeschroteten Metallstücken. Nur selten handelt es sich um Schlacken mit großen Metalleinschlüssen. Zwei der Schmiedeabfälle (Abb. 17 und 18) sind paketgeschweißt (SENN BISCHOFBERGER 2005, Kat. 16 und 23). Die zahlreichen Lagen werden durch die Oberhofferätzung besonders gut sichtbar gemacht. Beide Objekte enthalten Schweißnähte von schlechter Qualität mit großen Zundereinschlüssen (Abb. 18). Es ist daher anzunehmen, dass sie aus Altmetall hergestellt wurden.

Sowohl das Schrottdepot als auch die Schmiedeabfälle aus recyceltem Metall stammen aus der Hauptbetriebszeit des Gutshofes, den Steinbauphasen 1 und vor allem 2, die von 80 n. Chr. bis Mitte des 3. Jh. n. Chr. andauerten. Aus baulicher wie auch aus ökonomischer Sicht ist dies die Blütezeit des Gutshofes, in der keine Mangelwirtschaft bestand. Trotzdem wurde Eisen in dieser Zeit teilweise so sparsam verwendet, dass einerseits Altmetall eingesammelt und aufbewahrt wurde und andererseits auch

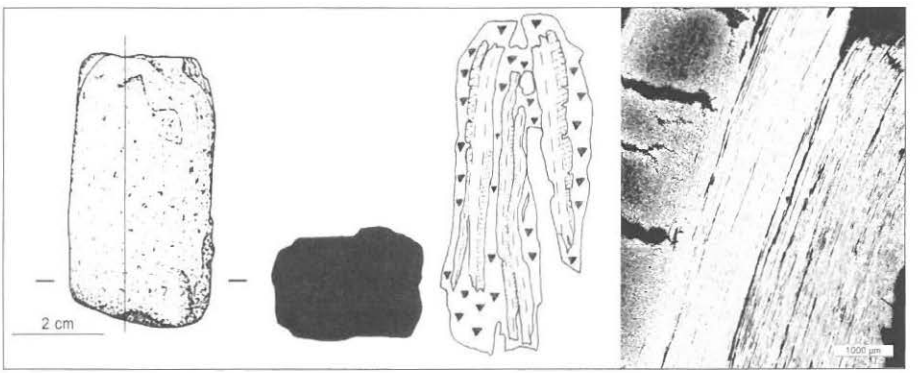

Abb. 17: Missratenes Halbfabrikat aus ferritischem Eisen und untereutektoidem Stahl. Die Umzeichnung des Anschliffes (Mitte) zeigt, dass das Objekt aus mehreren Lagen verschweißt und anschließend gefaltet wurde.
Die Faltung wurde bei überhöhter Temperatur ausgeführt, was zur Rissbildung an der Oberfläche (rechtes Bild) führte (Nital).

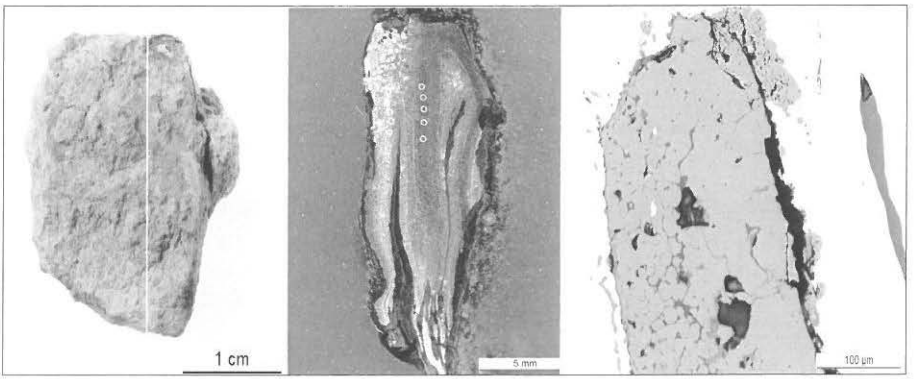

Abb.18: Gefaltetes und geschweißtes Halbfabrikat aus untereutektoidem Stahl (Nital). Die Schweißnähte sind aufgerissen und enthalten große Zundereinschlüsse (rechtes Bild). Die missratenen Schweißungen führten zur Aufgabe des Objektes.

Gegenstände aus Altmetall hergestellt wurden, wie die beiden Schmiedeabfälle aus Altmetall belegen.

3. Recyceltes Eisen aus dem frühmittelalterlichen Weiler Develier-Courtételle (JU)

Im frühmittelalterlichen Weiler der Fundstelle Develier-Courtételle im Kanton Jura (Nordwestschweiz) fanden sich mehrere Tonnen Schmiedeabfälle, vorwiegend in Form von Kalottenschlacken, und die zugehörigen Werkplätze. Abfälle und Werkplätze datieren in das 6. und die erste Hälfte des 7. Jh. n. Chr. Es wurde in der Region verhüttetes Eisen ausgeheizt und zu Fertigprodukten weiterverarbeitet (Eschenlohr et al. 2007). Wie Schätzungen ergaben, produzierten die Werkstätten so viele Eisengegenstände, dass sie den regionalen Verbrauch an bestimmten Objekten decken konnten.

Von dieser Fundstelle wurden zahlreiche Kalottenschlacken, Abfallstücke aus Metall und Eisenobjekte metallographisch, mineralogisch und chemisch untersucht (Senn Bischofberger 2005; Eschenlohr et al. 2007). Die Abfallstücke aus Metall waren meist unförmig und enthielten zahlreiche unverformte Hohlräume und Schlackeneinschlüsse. Dies lässt den Schluss zu, dass es sich um Fragmente von Eisenschwämmen handelt.

Vier der untersuchten Fertigprodukte werden wegen des metallographischen Befundes als recyceltes Metall interpretiert (Eschenlohr et al. 2007). Es handelt sich um zwei gefaltete Bleche, die sich durch dieses Falten, das dem Verkleinern dient, als Altmetall zu erkennen geben.

Die Bleche könnten eine ähnliche Praxis belegen, wie an den Beispielen einer Pfeilspitze oder eines Meißels aus den Oppidum von Manching aufzeigt wurde. Diese Technik (s. oben) führt zwangsläufig zu Schweißnähten von schlechter Qualität, die

noch Zundereinschlüsse enthalten können. Die beiden Bleche wurden durch Falten verschweißt. Eines enthält vollständig verschweißte Partien im Anschliff (Abb. 19), obwohl in der seitlichen Ansicht des Bleches noch deutlich einzelne, unverschweißte Faltungen des Bleches erkennbar sind. Das Blech in Abbildung 20 ist nur gefaltet, nicht verschweißt.

Aus verschiedenen Lagen paketiert ist hingegen ein Schmiedeabfall (Abb. 21). Die Lagen unterscheiden sich sowohl in ihrer chemischen Zusammensetzung als auch in ihrem Verarbeitungsgrad: es wurde unvollständig ausgeheiztes und bereits fertig verschmiedetes Metall verwendet (Abb. 21 rechts).

Ebenfalls paketiert ist ein weiterer Schmiedeabfall, er verfügt zusätzlich über unsaubere Schweißnähte (Abb. 22).

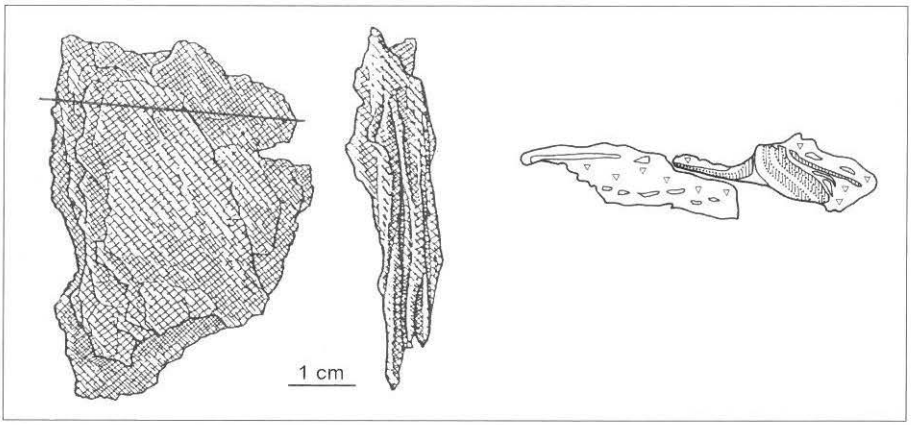

Abb. 19: Gefaltete und verschweißte Bleche aus untereutektoidem Stahl und ferritischem Eisen. Rechts der umgezeichnete Querschliff (Zeichnung OC/SAR). DEV 996/1890 PR.

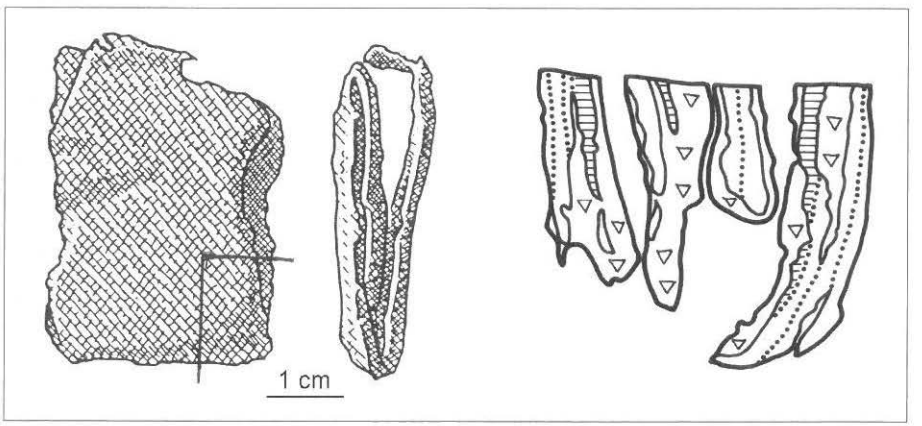

Abb. 20: Gefaltetes und verschweißtes Blech aus untereutektoidem Stahl und ferritischem Eisen. Rechts der umgezeichnete Längsschliff (Zeichnung OC/SAR). DEV 995/1015 PR.

Die chemische Zusammensetzung des recycelten Metalls weicht von der der örtlich verarbeiteten Eisenschwämme durch hohe Kupfer- und Arsengehalte ab (Abb. 23). Möglicherweise haben die hohen Kupfergehalte im Eisen einen Zusammenhang mit der Wiederverwendung von mit Buntmetall verunreinigtem Eisen. Kleinere Eisenteile wie Schlossbestandteile oder Glocken sind oft mit Kupfer oder Kupferlegierungen flächig überfangen (s. CORFIELD 1993). Dazu gibt es sowohl im römischen Gutshof von Neftenbach wie auch im frühmittelalterlichen Weiler von Develier-Courtételle Beispiele. Nur das gefaltete Blech DEV 996/1890 PR hat weder hohe Arsen- noch hohe Kupfergehalte. Das in den recycelten Objekten verwendete Metall hat also keine Ähnlichkeit in der chemischen Zusammensetzung mit dem in den Eisenschwammfragmenten festgestellten, örtlichen Ausgangsmaterial.

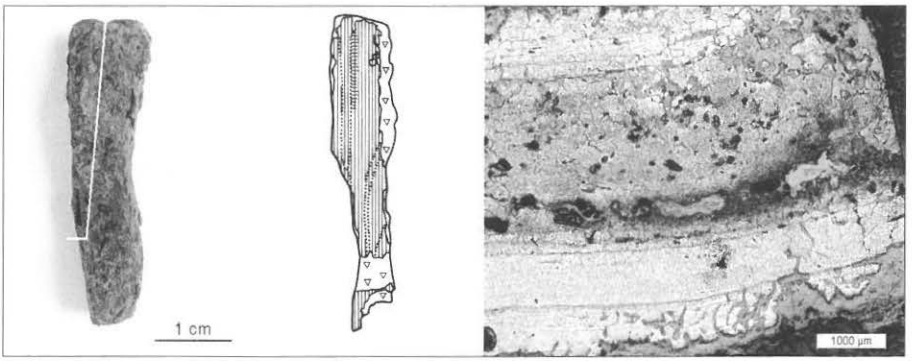

Abb. 21: Schmiedeabfall aus untereutektoidem Stahl. Der umgezeichnete Anschliff (Mitte) zeigt einen paketierten, mehrlagigen Aufbau. Die Schichten im inneren des Stabes (rechts Nital geätzt) enthalten zahlreiche Einschlüsse, währen die äußeren Schichten besser gereinigten Stahl enthalten (Foto links und Zeichnung OC/SAR). CTT 994/2206 TI.

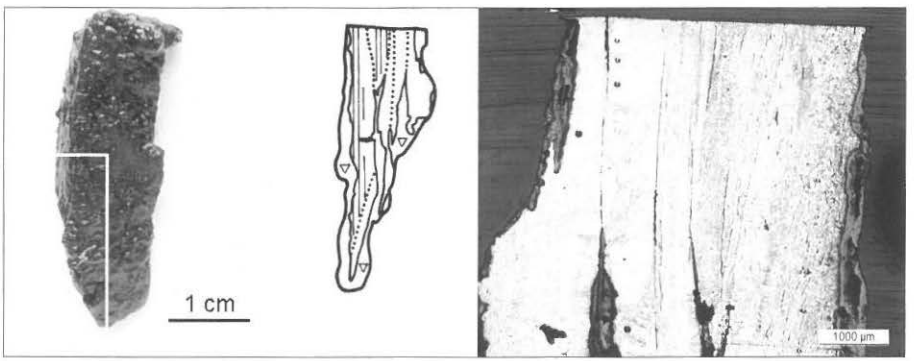

Abb. 22: Schmiedeabfall vorwiegend aus ferritischem Eisen. Der umgezeichnete Längsschliff (Mitte) zeigt den paketierten, mehrlagigen Aufbau. Die Linien und dunklen Einschlüsse im Bild rechts (Nital) zeigen die schlechte Qualität der Schweißnähte (Foto links und Zeichnung OC/SAR). CTT 996/4303 TI.

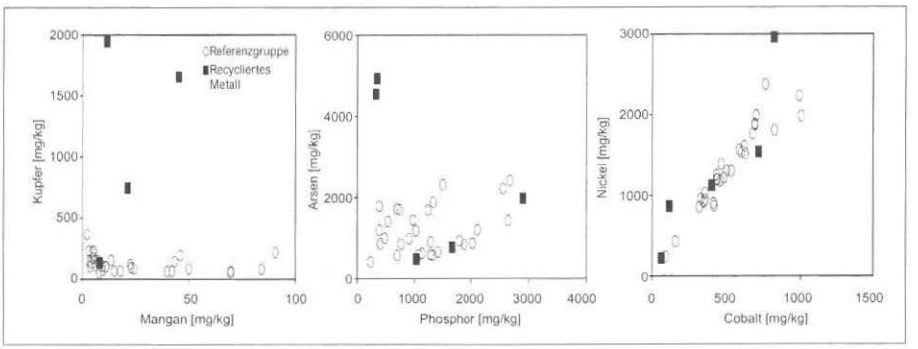

Abb. 23: Die vier Eisenobjekte aus recyceltem Metall der Fundstelle Develier-Courtételle weichen in ihrer chemischen Zusammensetzung von der aus Eisenschwammfragmenten bestehenden örtlichen Referenzgruppe ab. Teilweise haben sie ein höheres Nickel-Cobalt-Verhältnis, sehr hohe Arsengehalte oder hohe Kupfergehalte. Die Grafiken enthalten jeweils fünf Metallzusammensetzungen, da in einem Objekt zwei Metallschichten mit unterschiedlicher Zusammensetzung mittels LA-ICP-MS analysiert wurden.

Etwas unklar bleibt, ob die recycelten Objekte wirklich gleichzeitig mit der Hauptproduktionszeit der Schmiede von Develier-Courtételle (JU) sind. Da die Siedlung nach Ende der Schmiedetätigkeit noch bis ins 9. Jh. n. Chr. weiter bestand, ist eine spätere Datierung dieser Objekte und damit der Gebrauch dieser Technik in einer Mangelsituation nicht ganz auszuschließen.

Zusammenfassung

Prähistorisches Recycling ist eine bekannte, jedoch kaum untersuchte und deshalb nicht immer identifizierbare Erscheinung. Die gezeigten Beispiele zeigen auf, dass es durchaus möglich ist, das sich das im archäologischen Befund angezeigte Recycling von Alteisen auch analytisch belegen lässt. Weitaus schwieriger ist es, den tatsächlichen Umfang dieser Tätigkeiten und deren Bedeutung für die jeweiligen Wirtschaftskreisläufe zu bestimmen. Ein bewusster Umgang mit Ressourcen kann nicht zwangsläufig als Beleg für Mangelwirtschaften gelten.

Für das Oppidum von Manching nahm man stets die Raseneisenerzvorkommen der beiden Niedermoore Feilen- und Donaumoos als Grundlage für die Eisenproduktion der Siedlung an (s. Sievers 2003). Die Untersuchungen der Eisenfunde zeigen, dass zumindest eines der vorwiegend im Mittelalter ausgebeuteten Vorkommen tatsächlich auch während der Latènezeit genutzt worden ist (Schwab et al. 20046). Nun erscheint die beschriebene Form des Recyclings von Alteisen angesichts der schlechten Qualität der erzeugten Produkte und der Verfügbarkeit von neuem Metall für den gesamten Siedlungszeitraum als unwahrscheinlich. Die archäologische Befundsituation verweist entsprechend darauf, dass der Schwerpunkt der bisher nachgewiesenen Recyclingtätigkeit für Eisen, ebenso wie für Bronze, in die ausgehende jüngere

Latènezeit und somit in die Endphase des Oppidums zu datieren ist. Damit zeugt dieser Befund von einer weiteren lokalen Auswirkung auf das zwischen römischen und germanischen Expansionsdruck kollabierende ostkeltische Wirtschaftssystem.

Im Falle des Gutshofs von Neftenbach ZH verweist das Recycling von Alteisen nicht auf eine Mangelwirtschaft, sondern belegt einen äußerst sparsamen Umgang mit dem Rohstoff Eisen. Ähnliches könnte für den frühmittelalterlichen Weiler Develier-Courtételle gelten. Hier drängt sich der Gedanke auf, dass das Recycling von Alteisen in der Vergangenheit in Kleinwerkstätten selbstverständlich war. Die praktizierten Techniken, sowie der Umfang der Wiederverwendung von Altmetall und speziell von Eisenschrott scheinen jedoch sehr unterschiedlich gewesen zu sein und bedürfen der individuellen Überprüfung.

Literatur

BUCHWALD, V. F., WIVEL, H., 1998, Slag analysis as a method for characterization and provenancing of iron objects, *Materials Characterization*, **40**, 73-96.

CORFIELD, M., 1993, Copper plating on iron, in *Metal Plating and Patination* (eds. P. T. Craddock, S. LaNiece), London, 276-283.

CORNELL, R. M., SCHWERTMANN, U., 1996, *The Iron Oxides*, Weinheim.

CREW, P., 1995, Aspects of the iron supply, in *Danebury, an Iron Age hillfort community in Hampshire Vol. 6* (ed. B. Cunliffe), CBA Research report 102, 276-284.

DEGEN, R. (ed.), 1999, *Mittelalterliche Siedlungen im Jura*, Helvetia archaeologica 118/119.

DIEUDONNÉ-GLAD, N., PARISOT, J., DUPONT, E., RONCHAIL, F., GAUTTIER, W., WISSLER, D., 2001, Metallography of five flat iron bars with socket from the river Saône (France), *Historical Metallurgy*, **35**, 67-73

DUNIKOWSKI, C., LEROY, M., MERLUZZO, P., PLOQUIN, A., 1996, L'atelier de forge gallo-romain de Nailly (Yonne): contribution à l'étude des déchets de production, *Revue archéologique de l'Est et du Centre - Est*, **47**, 97-121.

DUVAUCHELLE, A, AGUSTONI, C., 2002, Couper du fer: outils et gestes des forgerons d'hier et d'aujourd'hui, *Jahrbuch der Schweizerischen Gesellschaft für Ur- und Frühgeschichte*, **85**, 261-266.

ESCHENLOHR, L., FRIEDLI, V., ROBERT-CHARRUE, C., SENN, M., 2007, Develier-Courtételle. *La Métallurgie du fer et mobilier métallique*, Cahier d'archéologie jurassienne 14, Porrentruy (in Vorbereitung).

FISCHER, T., 1991, Zwei neue Metallsammelfunde aus Künzing / Quintana (Lkr. Deggendorf, Niederbayern), in *Spurensuche: Festschrift für Hans-Jörg Kellner zum 70. Geburtstag*, Kataloge der Prähistorischen Staatssammlung Beiheft 3, Kallmünz, 125-175.

FLUZIN, P. URAN, L., BERANGER, G., CODDET, C., 1983, Structures et mise en forme d'armes gauloises, *Revue Archéologique de Picardie*, **1**, 181-194.

FRANCE-LANORD, A., 1963, Les lingots du fer protohistoriques, *Revue d'histoire de la sidérurgie*, **4**, 166-177.

GARBER, S., 1959, Fundamental aspects of scale on midsteel strip, *Journal of the Iron and Steel Institute*, **192**, 153-160.

GEBHARD, R., 1991, *Die Fibeln aus dem Oppidum von Manching*, Die Ausgrabungen in Manching 14, Stuttgart.

GEIßLINGER, H., 1984, Depotfund, in *Reallexikon der germanischen Altertumskunde*, **5**, 320-338.

GODFREY, E., VAN NIE, M., 2004, A Germanic ultrahigh carbon steel punch of the Late Roman-Iron Age, *Journal of Archaeological Science*, **31**, 1117-1125.

GROLIMUND, D., SENN, M., TROTTMANN, M., JANOUSCH; M., BONHOURE; I., SCHEIDEGGER, A. M., MARCUS, M., 2004, Shedding new light on historical metal samples using micro-focused synchrotron X-ray fluorescence and spectroscopy, *Spectrochimica Acta*, **B 59**, 1627-1635.

HERDITS, H., 2000, Schweißeisen - seine Herstellung, Verarbeitung und Veredelung im archäologischen Experiment, in *Metallgewinnung und -verarbeitung in der Antike (Schwerpunkt Eisen)* (eds. H. Friesinger, K. Pieta, J. Rajtár), Nitra, 66-72.

LYSCHATZ, B., JANKE, D., 2000, Experimentelle Simulation der frühen Eisenverhüttung, *Arbeits- und Forschungsberichte zur Sächsischen Bodendenkmalpflege*, **42**, 287-306.

MANGIN, M. (dir.), 2004, *Le fer*, Collection «Archéologiques», Paris.

MANGIN , M., FLUZIN, P., COURTADON, J. L., FONTAINE, M. J., 2000, *Forgerons et paysans des campagnes d'Alésia: (Haut-Auxois, Côte-d'Or); la terre, le fer, la route en pays mandubien; Ier siècle avant - VIIIe siècle après J. C.*, CNRS Éd., Paris.

MCDONNEL, J. G., 1984, The metallurgy of Anglo-Scandinavian Knives. in *The Crafts of the Blacksmith* (eds. H.F. Cleere and B.G. Scott), UISPP Comité pour la Sidérurgie Ancienne/ Ulster Museum Belfast, Belfast,, 87-89.

MIHOK, L., PRIBULOVA, A., PIETA, K., 2000, Metallographic analysis of the Latène iron objects from Liptovská Mara, in *Metallgewinnung und -verarbeitung in der Antike (Schwerpunkt Eisen)* (eds. H. Friesinger, K. Pieta, J. Rajtár), Nitra, 119-130.

NEFF, D., REGUER, S., BELLOT-GURLET, L., DILLMANN, P., BERTHOLON, R., 2004, Structural characterisation of corrosion products on archeological iron. An integrated analytical approach to establish corrosion forms, *Journal of Raman spectroscopy*, **35**, 739-745.

NORTH. N. A., 1987, Conservation of metals, in *Conservation of Marine Archaeological Objects* (ed. C. Pearson), Butterworth London, 207-252.

PIASKOWSKI, J., 1969, Technologie der Eisenherstellung im Grossmährischen Reiche (Folgerungen aus den Forschungen R. Pleiners), *Acta Archaeologica Carpathica*, **11** (1), 111-126.

PIASKOWSKI, J., 1971, Über die Kennzeichen der Zementation und des Schweißens an den frühmittelalterlichen eisernen Gegenständen (Disskussion mit R. Pleiner), *Acta Archaeologica Carpathica*, **12** (1-2), 127-159.

PIASKOWSKI, J., 1984, Proposal for a Standarization of the Criteria for Determining Technological Processes in Early Iron and Steel Metallurgy, in *The Crafts of the Blacksmith* (eds. H.F. Cleere and B.G. Scott), UISPP Comité pour la Sidérurgie Ancienne/ Ulster Museum Belfast, Belfast, 157-168.

PLEINER, R., 1962, *Staré evropské kovárstvi*, Prag.

PLEINER, R., 1967, Die Technologie des Schmiedes in der Großmährischen Kultur, *Slovenská Archeológia*, **15** (1), 77-188.

PLEINER, R., 1970, Zur Schmiedetechnik im römerzeitlichen Bayern, *Bayerische Vorgeschichtsblätter*, **35**, 113-141.

PLEINER, R., 1971, Zur Schmiedetechnik des grossmährischen Reiches (Jerzy Piaskowski und die Deutung der metallographischen Befunde von Eisenfundstücken), *Acta Archaeologica Carpathica*, **12** (1-2), 107-123.

PLEINER, R., 1973, Metallography of Early Artifacts: The Problems of Welding Together Iron and Steel, *Early Medival Studies*, **6**, *Antikvariskt arkiv*, **53**, 17-28.

PLEINER, R., 1984, Problems in the Standardisation of Metallographic Investigations of Archaeological Iron Objects, in *The Crafts of the Blacksmith* (eds. H.F. Cleere and B.G. Scott), UISPP Comité pour la Sidérurgie Ancienne/ Ulster Museum Belfast, Belfast, 179-180.

PLEINER, R., 2000, *Iron in Archeology. The European bloomery smelters*, Praha.

RAFAJA, D., LENGAUER, W., 1998, Simulation of diffusion - controlled layer growth using the FFD method, *Modelling and simulation in materials science and engineering*, **6**, 141-152.

RÄDEKER, W., NAUMANN, K. F., 1961, Untersuchung vor- oder frühgeschichtlicher Spitzbarren, *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, **32** (9), 587-595.

RYCHENER, J., 1999, *Der römische Gutshof in Neftenbach*, Monographien der Kantonsarchäologie Zürich 31/1.

SAMUELS, L. E., 1999, *Light Microscopy of Carbon Steels*, ASM International, Ohio.

SALTER, C., EHRENBACH, R. M., 1984, Iron Age iron metallurgy in central southern Britain, in *Aspects of the Iron Age in Central Southern Britain* (eds. B. Cunliffe and D. Miles), Oxford University Committee for Archaeology Monograph 2, Oxford, 146-161.

SCHÜRMANN, E., 1958, Die Reduktion des Eisens im Rennofen, *Stahl und Eisen*, **78** (19), 1297-1308.

SCHUMANN, H., 1991, *Metallographie*, 13. neu bearbeitete Auflage, Stuttgart.

SCHWAB, R., 2002, Evidence for carburized steel and quench-hardening in the ‚Celtic'oppidum of Manching, *Historical Metallurgy*, 36 (1), 6-16.

SCHWAB, R., HÖPPNER, B., PERNICKA, E., 2004, Provenance of Iron Artefacts from the Celtic Oppidum of Manching (Bavaria), in *Proceedings of the 34th International Symposium on Archaeometry 2004* (223-229), Zaragoza (Spain), 48.

SENN-LUDER, M., 1995, Apports à la définition des scories de forge, in *La farga catalana en el marc de l'arqueologia siderúrgica* (ed. E.T. Morera), Andorra la Vella, 455-465.

SENN, M., 2002, Wurden diese Nägel in Develier-Courtételle JU geschmiedet? *Helvetia Archaeologica*, **131/132**, 120-125.

SENN BISCHOFBERGER, M, 2005, *Das Schmiedehandwerk in der nordalpinen Schweiz von der Eisenzeit bis ins Frühmittelalter*, Internationale Archäologie - Naturwissenschaft und Technologie 5, Rahden.

SENN, M., DEVOS, W., 2003, Some news about the chemical composition of bloomery iron materials, in *Archaeometallurgy in Europe Vol. 1* (ed. AIM), Milan, 17-26.

SIEVERS, S., 1992, Die Kleinfunde, in *Ergebnisse der Ausgrabungen 1984-1987 in Manching* (F. Maier, U. Geilenbrügge, E. Hahn, H.-J. Köhler, S. Sievers), Die Ausgrabungen in Manching 15, Stuttgart, 137-213.

SIEVERS, S., 2001, Les Armes d'Alésia, in *Alésia: fouilles et recherches Franco-Allemandes sur les travaux militaires Romains autour du Mont-Auxois (1991-1997)*, **2**, (dir. M. Reddé et S. v. Schnurbein), Mémoires de l'Académie des Inscriptions et Belles-Lettres 22, 121-291.

SIEVERS, S., 2003, *Manching - Die Keltenstadt*, Führer zu archäologischen Denkmälern in Bayern. Oberbayern 3, Theiss Stuttgart.

SIEVERS, S., LEICHT, M., 1999, Recycling im Oppidum von Manching? *Das Archäologische Jahr in Bayern*, **1998**, 60-62.

SIEVERS, S., GEBHARD, R., LEICHT, M., SCHWAB, R., VÖLKEL, J., WEBER, B., ZIEGAUS, B., 2000, Vorbericht über die Ausgrabungen 1998-1999 im Oppidum von Manching, *Germania*, **78**, 355-394.

SPEHR, R., 1992, Die Eisenverarbeitung der Kelten des Steinsburg-Oppidums, in Eisen, *Werkzeuge und Waffen in Thüringen* (ed. Verein Deutscher Eisenhüttenleute), Fachausschussbericht 9.011; Düsseldorf, 1-38.

THOMSEN, R., 1966, Metallographic studies of an axe from the Migration Age, *Journal of the Iron and Steel Institute*, **204**, 905-909.

TURGOOSE, S., 1982, The Nature of Surviving Iron Objects, in *Conservation of Iron* (eds. R. W. Clarke and S. M. Blackshaw), Maritime Monographs and Reports 53, 1-7.

TYLECOTE, R. F., 1990, Oxidation enrichment bands in wrought iron, *Journal of the Historical Metallurgy Society*, **24** (1), 33-38.

USTOHAL, V., VÍT, J., PTÁČKOVÁ, M., 2001, The band-like structure in iron articles from archaeological finds, in *Archaeometallurgy in Central Europe* III, Acta Metallurgica Slovaca 7, special issue 2, 209-213.

ZWICKER, U., 1967, Untersuchungen an einem Eisenbarren aus dem Depotfund von Renningen (Kr. Leonberg), *Fundberichte aus Schwaben*, **18** (19), 282-283.