

## **Analysen saarländischer Gläser.**

Gerhard MÜLLER.

Das Saarland wies bis nach dem 2. Weltkrieg eine durchaus bedeutsame Glasindustrie auf, deren Anfänge bis in die frühe Neuzeit zurückreichen. Aus der Sicht des Verfassers sind diese Anfänge von Interesse, insoweit man damit rechnen kann, dass die Rohstoffe der ersten Glashütten aus der Region stammen dürften.

Der Verfasser hat erstmals 11 Analysen hiesiger Gläser vorliegen. Von einer solch kleinen Zahl kann man kaum etwas erwarten; bei solch geringer Probenzahl Schlüsse zu ziehen ist riskant. Man findet gegebenenfalls markante Unterschiede, die sich später als irrelevant erweisen, wenn man die gesamte Breite der chemischen Zusammensetzungen kennt.

Dennoch diese Analysen hier vorzustellen, hat zwei Gründe:

- Die Analysen zeigen einmal, dass deutliche Unterschiede bei vielen chemischen Elementen vorliegen, sodass die Wahrscheinlichkeit groß ist, wirklich differenzieren zu können.
- Vor allem sollen die Daten auf diese Möglichkeiten hinweisen und hoffentlich zu weiterem Proben-Material führen, an dem es sehr mangelt.

### **Zur Einführung.**

#### **Zustand und Zusammensetzung.**

Gläser besitzen einen eigenen Zustand, der sie zwischen Flüssigkeiten und feste Stoffe mit einem Gitter stellt. Eine Annäherung an diesen Zustand stellt die ältere Vorstellung dar, dass es sich um Flüssigkeiten mit sehr großer Viskosität (Zähigkeit) handelt. Heute weiß man, dass die Gläser durchaus auch Ähnlichkeit mit festen Stoffen haben. Man beschreibt sie daher als Stoffe mit Nahordnung aber fehlender Fernordnung. Das bedeutet, dass auf kleine Entfernungen die Anordnung der Ionen einem Gitter ähnelt, aber bei größeren Entfernungen eine strenge Anordnung nicht mehr nachzuweisen ist.

Dieser eigene Zustand der Gläser bedingt deren technisch interessanten Eigenschaften.

Für die Herstellung eines Glases braucht man Atome mit wenigstens drei Bindungsmöglichkeiten, die nicht in einer Ebene liegen und damit dreidimensionale Gerüste bilden können. Entsprechende Elemente werden als Netzwerkbildner bezeichnet. Das Silicium weist vier solcher Bindungsmöglichkeiten auf. Das Silicium-Atom wird immer von 4 Sauerstoffatomen umgeben, die an den Ecken eines gedachten Tetraeders liegen. Verknüpft man diese Tetraeder, so erhält man raumfüllende Gitter, wie zum Beispiel beim Quarz.

Bei unseren Gläsern wird zwar auch ein großer Teil der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder direkt über die Sauerstoff-Atome verknüpft. Ein Teil der Sauerstoff-Bindungen wird jedoch durch Atome von Calcium sowie von Na und/oder Kalium besetzt. Die Mengenverhältnisse sind dabei so, dass sich kein einheitliches Gitter, also ein fester Stoff ausbilden kann.

Es gibt eine Vielzahl von Möglichkeiten zur Bildung von Gläsern. Historisch gesehen handelt es sich im Prinzip immer um Gläser der beschriebenen Zusammensetzung also um Kalk-Alkali-Silikat-Gläser. Der Grund liegt einfach in der Verfügbarkeit entsprechender Ausgangsstoffe.

## Technologie.

Die Herstellung und Verarbeitung von Glas lässt sich in drei Phasen gliedern:

- Einschmelzen der Rohstoffe ("Rauhschmelze").
- Optimieren der Schmelze ("Läuterung").
- Verarbeiten der Schmelze.

Die Rohstoffe stellen zunächst einmal ein heterogenes Gemisch dar mit sehr unterschiedlichen (und hohen) Schmelztemperaturen, zudem mit luftgefüllten Hohlräumen. Der Schmelzvorgang beginnt an Punkten, an denen die Alkalikarbonate mit Quarz reagieren können. Die erst entstandenen Schmelzen reagieren dann weiter mit den restlichen Feststoffen. Wie schnell das Einschmelzen ablaufen kann, hängt wesentlich auch von den verfügbaren Alkalien ab. Man kann das Einschmelzen auch dadurch erleichtern, dass man Rohglas mit einschmilzt. Das Einschmelzen geschieht bei nicht zu hohen Temperaturen.

Eine so entstandene Schmelze besitzt noch eine heterogene Zusammensetzung, die chemischen Elemente sind noch keineswegs völlig gleichmäßig verteilt. Weiter ist in die Schmelze noch viel an Gasen eingeschlossen, sowohl aus der Luft als auch aus dem Zerfall der Carbonate. Dass eine solche Schmelze noch nicht homogen ist, liegt auch daran, dass bei der herrschenden Temperatur die Viskosität (Zähigkeit) der Schmelze groß ist.

Die zweite Phase dient nun dazu die "Rauhschmelze" zu homogenisieren und soviel an Gasausscheidung zu bewirken, dass die Schmelze möglichst blasenfrei wird. Das kann man einmal dadurch erreichen, dass man die Temperatur stark erhöht und damit die Viskosität erniedrigt. Weiter kann man mit Zusätzen zur Schmelze arbeiten, wie z. B. mit Arsenik ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ), die sich auf die Blasenbildung und Ausscheidung der Gase auswirken. Auch die Zugabe von Stoffen, die sich auf die Farbe des Glases auswirken sollen, kann in diese Phase gehören.

Die Temperatur in der Läuterungsphase liegt für die Verarbeitung der Schmelze zu hoch, die Viskosität ist zu niedrig. Für die Verarbeitung wird in der dritten Phase die Temperatur wieder abgesenkt. Zu beachten ist dann noch, dass es einen Temperaturbereich gibt, in dem die Keimbildungswahrscheinlichkeit groß ist, das heißt, dass aus den vorhandenen Ionen Partikel mit einem Gitter entstehen können. Die Schmelze würde dann entglasen. Die Verarbeitung der Schmelze muss oberhalb dieses Temperaturbereichs erfolgen. Das fertige Produkt muss relativ schnell diesen Temperaturbereich durchlaufen. Bei niedrigeren Temperaturen ist das Produkt dann langsam abzukühlen, um Spannungen zu vermeiden oder auszugleichen.

## Proben.

Untersucht wurden 8 Gläser und ein Schlackenstück, von dem 3 Proben gewonnen wurden.

GLS 01	Wallerfangen	Glas, kleine Scherbe, in dünne Schalen zerfallen
GLS 02	Karlsbrunn, Bachbett	Glas, sehr klar und farblos
GLS 03	Lauterbachtal	Schlacke, feinkörnig, kein Glasglanz, keine glatte Oberfläche
GLS 04	Lauterbachtal	Schlacke, gelbes Glas, z.T. schaumig
GLS 05	Wallerfangen, Pfarrkirche	Fensterglas 2 mm
GLS 06	Wallerfangen, Pfarrkirche	Fensterglas 1,2-1,4 mm, nur Kern, keine Zersetzung.
GLS 07	Lauterbachtal	Schlacke, trüb, entglast, grober Bruch, wirt

GLS 08	Klarenthal	Rohglas, sehr hellgrünlich
GLS 09	Klarenthal	Rohglas, hellgrünlich
GLS 10	Luisenthal	Glasflasche, braun
GLS 11	Luisenthal	Glasflasche, grün
GLS 12	Fenne	Pressglas, klar

Für die Proben bedankt sich der Verfasser bei:

Hannelore DEBUSMANN (8, 9),

Peter NEST (10, 11, 12),

Christiane SCHÖNBERGER (1, 5, 6),

Werner WEITER (2, 3, 4, 7),

sowie generell beim Heimatkundlichen Verein Warndt e.V. und dessen Vorsitzenden Karl Werner DESGRANGES.

Ausgeführt wurden die Analysen bei Actlabs, Ancaster, Ontario, Canada nach dem Programm "4 Litho", also einem Programm, das primär auf Gesteine zugeschnitten ist. Das passt weitgehend gut für die Gläser. Man muss aber beachten, dass manche Elemente dabei fehlen, etwa Bor (moderne Gläser), Schwefel und alle Halogene. Blei wird nur als Spurenelement gemessen, kann in Gläsern aber durchaus auch Hauptelement sein.

### **Erläuterungen zu den Analysen (Tabellen am Ende des Beitrags).**

Es fällt zunächst auf, dass neben den Hauptelementen eine Reihe von Spurenelementen in hohen Konzentrationen auftreten. Diese Konzentrationen überschreiten in einigen Fällen sehr deutlich den Bereich, der durch gleichzeitig mit analysierte Standards gegeben ist. In solchen Fällen fehlt also eine echte zahlenmäßige Aussage, die nur durch eine gesonderte Analyse möglich würde.

Das auffälligste Beispiel ist GLS 02 mit Pb >10.000 ppm. Die Summe der Hauptelemente beträgt grob nur 74 %, sodass 26 % PbO möglich erscheinen. CaO ist dann vollständig durch PbO ersetzt. Weiter liegt ein hoher K<sub>2</sub>O-Gehalt vor. Man kann das Glas als "Bleikristallglas" bezeichnen, was zur Herstellung von Spiegeln passen würde.

Was einzelne Elemente letztlich aussagen können, ist sehr unterschiedlich. Es gibt zwei wesentliche Voraussetzungen für eine mögliche Aussage:

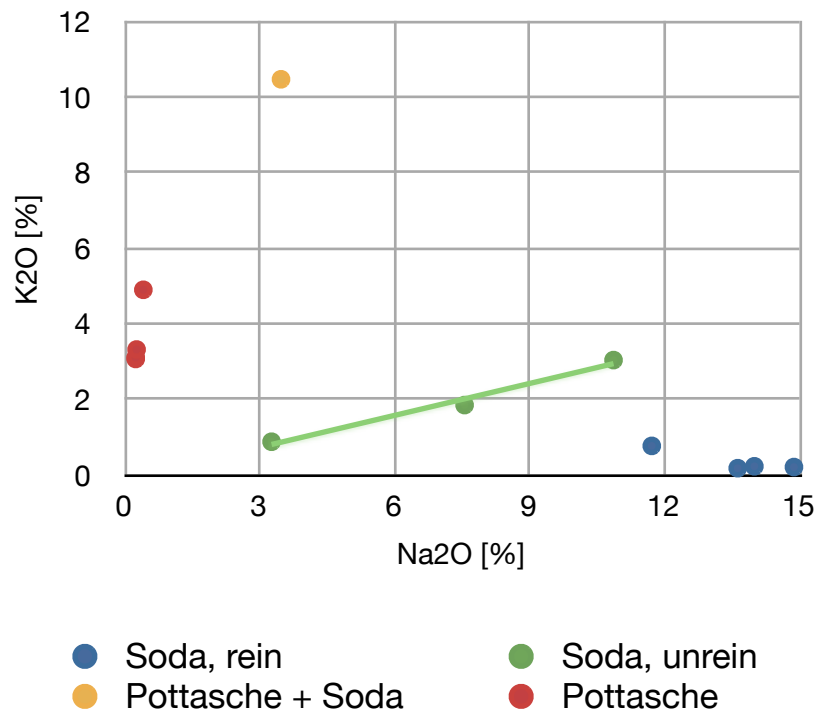
- Die Gehalte müssen deutlich oberhalb der Nachweisgrenzen liegen, damit nicht zufällige analytische Fehler zu Fehldeutungen führen.
- Es muss zu einem betrachteten Element oder zu einem Verhältnis gute Grundlagenkenntnisse geben, die erst eine Deutung ermöglichen.

Von den in den Analysen erfassten Elementen und vor allem den möglichen Verhältnissen und damit Abhängigkeiten von einander können hier zunächst nur ganz wenige genutzt werden.

### **Das Verhältnis Na<sub>2</sub>O / K<sub>2</sub>O.**

Die hier betrachteten Gläser entstehen aus Mischungen von:

- Quarz
- Kalk

— Soda oder Pottasche ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  /  $\text{K}_2\text{CO}_3$ )

	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O
GLS 5	11,71	0,77	0,07
GLS 8	13,99	0,23	0,02
GLS 9	13,62	0,18	0,01
GLS 12	14,87	0,21	0,01
GLS 6	3,26	0,88	0,27
GLS 10	7,55	1,85	0,25
GLS 11	10,86	3,04	0,28
GLS 2	3,47	10,47	3,02
GLS 1	0,41	4,9	11,95
GLS 3	0,26	3,32	12,77
GLS 4	0,24	3,07	12,79
GLS 7	0,24	3,11	12,96

Soda, rein: 5 (Wallerf. Fensterglas) 8, 9 (Klarenthal, Rohglas), 12 (Fenne, Pressglas)  
 Soda, unrein: 6 (Wallerf. Fensterglas) 10,11 (Louisenthal, Flaschenglas)  
 Pottasche + Soda: 2 (Karlsbrunn, Bleikristallglas)  
 Pottasche: 1 (Wallerfangen) 3,4,7 (Lauterbachtal, Schlacke)

Quarz und Kalk sind beliebig verfügbare und daher billige Naturprodukte. Soda, die zwar auch Naturprodukt sein kann, ist im betrachteten Raum ebenso wie Pottasche nicht direkt

aus der Natur verfügbar und im Vergleich zu den beiden erstgenannten Stoffen sehr teuer. Einer der beiden Stoffe ist aber unabdingbar, um beim Schmelzen in einen Temperaturbereich zu gelangen, der mit verhältnismäßig einfachen Mitteln zu erreichen ist.

#### Pottasche

wurde gewonnen aus der Asche von Pflanzen. Der wässrige Auszug der Pflanzenasche enthält zwar in der Hauptsache  $K_2CO_3$ , daneben noch weitere Salze, insbesondere auch  $Na_2CO_3$ . Ganz grob kann man etwa mit einem Zehntel des Gehalts an  $Na_2O$  rechnen im Bezug auf  $K_2O$ .

Das trifft zu auf das Glas aus Wallerfangen, das etwa ins 17. Jahrhundert zu datieren sein dürfte, und auf die Schlacke aus dem Lauterbachtal.

#### Soda, unrein,

entsteht aus der Verbrennung von Meeres- oder Strandpflanzen, im gegebenen Falle von der Atlantikküste. Der Na-Gehalt stammt letztlich aus dem Meerwasser. Da die pflanzliche Substanz durchaus auch ihren K-Gehalt aufweist, enthält diese Soda immer auch einen entsprechenden Anteil an K.

Hierher gehören das dünne Fensterglas aus Wallerfangen, das man, auch wegen der sehr sparsamen Verwendung der Soda wohl noch auf die alte Augustiner-Kirche beziehen kann.

Es gehören auch die Flaschengläser von Louisenthal dazu, obwohl bei einer Betriebszeit dieser Glashütte von 1825 - 1872 durchaus die Verwendung von Soda nach dem Leblanc-Verfahren erwartet werden könnte.

#### Soda, rein,

ist ein Produkt der chemischen Industrie. Da als Ausgangsstoff  $NaCl$  (Steinsalz) Verwendung findet, das in der Natur häufig in hoher Reinheit vorkommt, findet sich in den entsprechenden Endprodukten praktisch kein Kalium. Vorkommende K-Gehalte könnten gegebenenfalls über andere Rohstoffe in die Schmelze gelangt sein.

Das ältere Leblanc-Verfahren stammt von 1791. Es war ein vergleichsweise kostspieliges Verfahren, da es teure Schwefelsäure verbrauchte und diese in ein völlig unbrauchbares Endprodukt umsetzte. Es muss hier offen bleiben, wie schnell dieses Verfahren gegenüber der Soda-Gewinnung aus Pflanzen konkurrenzfähig wurde.

Das Solvay-Verfahren stammt aus dem Jahr 1865. Im Vergleich zum Leblanc-Verfahren ist es ein sehr elegantes Verfahren, das zu wesentlich niedrigeren Kosten arbeiten konnte.

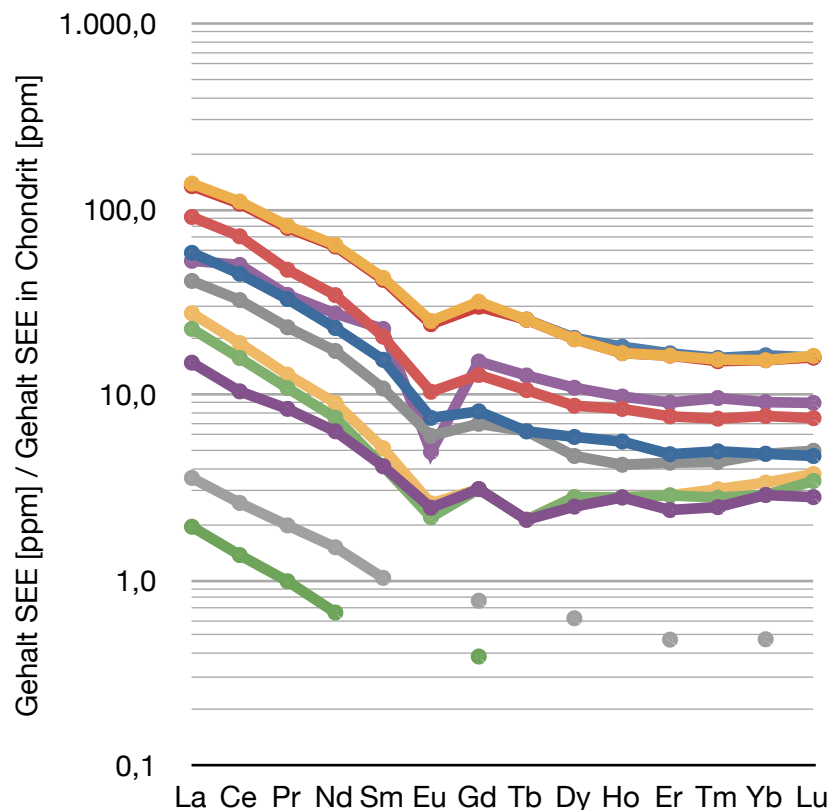
Einer solch industriell hergestellten Soda entsprechen:

- Das dickere Fensterglas aus der Pfarrkirche von Wallerfangen.
- Das Pressglas aus Fenne.
- Die beiden Rohglasstücke aus Klarenthal.

Was nun die beiden letzten Proben anbelangt, so widersprechen diese einer Zuordnung zu Glashütte Klarenthal mit einer Betriebszeit von 1662-1723. Hier wäre am ehesten mit einer Verwendung von Pottasche zu rechnen.

Für die hier aufgeführten Proben gilt, dass sie aus dem 19. oder 20. Jahrhundert stammen müssen.

## Seltene-Erd-Elemente (SEE oder REE im englischen Sprachgebrauch).



Die SEE bilden eine Reihe chemischer Elemente mit sehr ähnlichen Eigenschaften, die daher üblicherweise im Zusammenhang betrachtet werden. Die gängige Darstellungsweise bezieht die gemessenen Gehalte auf entsprechende Gehalte in einem Chondrit, der als Standard dient. Die Darstellung liefert also Verhältniszahlen, die in einem logarithmischen Maßstab dargestellt werden.

Auf Grund ihrer Ionenradien passen die SEE in die Gitter mancher gesteinsbildenden Minerale schlecht hinein und finden sich dort dann nur in sehr geringen Gehalten. Das trifft hier insbesondere zu auf Quarz und Kalk. Wählt man für die Hauptbestandteile des Glases sehr reine Rohstoffe, so werden die SEE-Gehalte entsprechend klein ausfallen. Benutzt man weniger reine Rohstoffe, so kommen über Verunreinigungen höhere SEE-Gehalte zu Stande.

In erster Linie gibt also das obige Diagramm zunächst eine Aussage über die Reinheit der verwendeten Rohstoffe.

Von unten nach oben zeigen sich:

— Als sehr rein die Proben 2 (Karlsbrunn, Bleikristallglas für Spiegel) und 12 (Fenne, Pressglas). Die Gehalte liegen teilweise unter den Nachweisgrenzen.

— Weniger rein und gut zusammen passend die Proben 5 (Wallerfangen, dickeres Fensterglas), 8 und 9 (Klarenthal, Rohglas).

Bemerkenswert ist hier, dass neben der negativen Europium-Anomalie, die häufig auftritt, noch eine deutliche negative Anomalie bei Terbium auftritt. Man kann dies so deuten, dass ein bestimmter Rohstoff bei allen drei Produkten eingesetzt wurde.

— Deutlich weniger rein die Proben 6 (Wallerfangen, dünnes Fensterglas), 1 (Wallerfangen (zerfallene Scherbe) sowie 11 und 10 (Louisenthal, Flaschenglas).

— Die höchsten SEE-Gehalte liegen in der Schlacke aus dem Lauterbachtal vor

### Die Gehalte an As, Sb und Bi, sowie an Pb und Mn.

	As	Sb	Bi	Pb	MnO
Nachweisgrenze	5 ppm	0,5 ppm	0,4 ppm	5 ppm	0,001 %
GLS 01	58	1,1	42,1	76	0,899
GLS 05	820	4,3	< 0.4	262	0,033
GLS 06	9	0,9	< 0.4	30	0,23
GLS 02	15	> 200	40,5	> 10000	0,002
GLS 08	> 2000	60,8	< 0.4	20	0,033
GLS 09	> 2000	74,4	< 0.4	23	0,014
GLS 12	> 2000	198	< 0.4	2030	0,021
GLS 10	57	4,5	1,7	111	4,558
GLS 11	17	4,7	< 0.4	58	0,728
GLS 04	< 5	1,3	< 0.4	< 5	0,749
GLS 07	< 5	< 0.5	< 0.4	< 5	0,767
GLS 03	< 5	8,6	< 0.4	18	0,778

Arsen, Antimon und Bismut sind chemisch eng verwandt. Je nachdem, aus welchen Erzen diese gewonnen werden, können Spuren der jeweils anderen mit auftreten. Es ist daher fraglich ob die Gehalte an Bi im Glas von Wallerfangen und im Bleiglas von Karlsbrunn als gewollte Zugaben anzusehen sind.

Bewusste Zugaben stellen dagegen die As-Gehalte dar, die bei der Läuterung der Glasmelzen eingesetzt werden. Obwohl die Verwendung von Arsenik zur Läuterung schon sehr lange bekannt ist, findet sich diese bei den analysierten Gläsern nur bei den jüngsten, die mit Soda aus chemischer Produktion hergestellt wurden (2, 5, 8 und 9), also aus dem 19. oder 20. Jahrhundert. Alle anderen Gläser besitzen nur Gehalte, die als natürliche Verunreinigungen deutbar sind.

Antimon kann ebenso wie Arsen zum Läutern eingesetzt werden. Allerdings gehen hier die auftretenden stärkeren Sb-Gehalte einher mit einerseits hohen As-, andererseits hohen Pb-Gehalten. Im Falle des Bleikristallglases (2) kann man sicher davon ausgehen, dass der Sb-Gehalt an das Blei geknüpft ist. Gleiches gilt hier für den Bi-Gehalt.

Die Pb-Gehalte beim Bleikristallglas für Spiegel von Karlsbrunn (2) und beim Pressglas von Fenne (12) verstehen sich aus dem Verwendungszweck der Gläser. Der Gehalt im dickeren Fensterglas von Wallerfangen liegt schon etwas erhöht, eine bewusste Zugabe ist unwahrscheinlich, ein messbarer Effekt wahrscheinlich auch nicht zu erwarten.

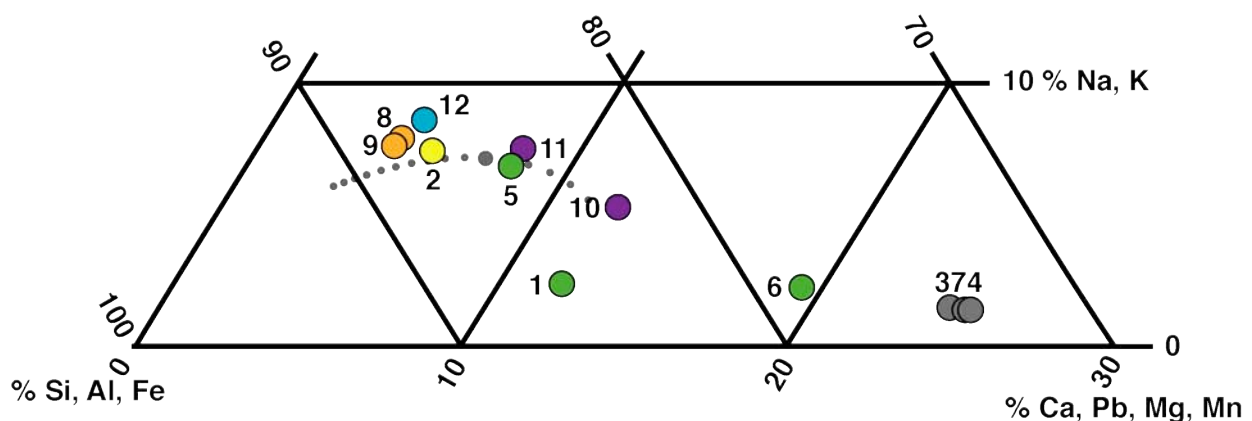
Geht man davon aus, dass gelegentlich auch Altglas wieder eingeschmolzen wurde, dann sind sehr unterschiedliche Gehalte möglich; gleichzeitig wird eine Ausdeutung auch schwieriger oder unmöglich.

Das braune Flaschenglas von Luisenthal (10) zeigt einen hohen Mangan-Gehalt. Dieser dient hier zum Färben des Glases. Im Falle des Glases aus Wallerfangen hat der erhöhte Mn-Gehalt wohl die Funktion die durch Eisen verursachte Färbung zu beseitigen.

### Die Zusammensetzung der Gläser.

Im einfachen Fall eines Natron-Kalk-Silikatglases kann man das Glas durch die Massenverhältnisse zwischen  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{Na}_2\text{O}$  darstellen. Dies geht bequem in einem Dreistoffdiagramm. Wird allerdings ein Teil des  $\text{Na}_2\text{O}$  durch  $\text{K}_2\text{O}$  ersetzt oder  $\text{CaO}$  durch  $\text{PbO}$ , so muss man entsprechend molare Verhältnisse wählen, also nicht auf die Massen sondern auf die Mengen beziehen. Das geht noch problemlos, da man Na und K sowie Ca und Pb zusammenfassen kann, die jeweils gleiche Wertigkeiten besitzen und sich im Verhältnis 1:1 ersetzen können.

Problematisch wird der Ersatz des vierwertigen Si durch Al oder dreiwertiges Fe, da dann positive Ladungen fehlen, die an anderer Stelle ausgeglichen werden müssen. Um Probleme in der Darstellung zu vermeiden, wird untenstehend zwar auch ein Dreiecksdiagramm verwendet, das aber nicht die Mengenverhältnisse der Atome sondern die Mengenverhältnisse der positiven Ladungen darstellt.



Es werden dazu also die molaren Mengen der jeweiligen Elemente mit ihren Wertigkeiten multipliziert, die Teilsummen gebildet und deren Summe auf 100 normiert.

Um einen einfachen Vergleich mit üblichen Glaszusammensetzungen zu ermöglichen, erscheint im Diagramm eine Reihe von grauen Punkten, von denen einer größer dargestellt ist. Diese Reihe entspricht einer Bedingung für gute Natron-Kalk-Gläser, nämlich  $s = 3(n^2 + 1)$ .



$s = \text{mol SiO}_2$ ,  $n = \text{mol Na}_2\text{O} / \text{mol CaO}$ . Das heißt in Abhängigkeit vom Mengenverhältnis Na / Ca benötigt man unterschiedlich hohe Gehalte an Si.  
(Darstellung nach HOLLEMAN-WIBERG, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 57.-70. Auflage, S.340; Berlin 1964).

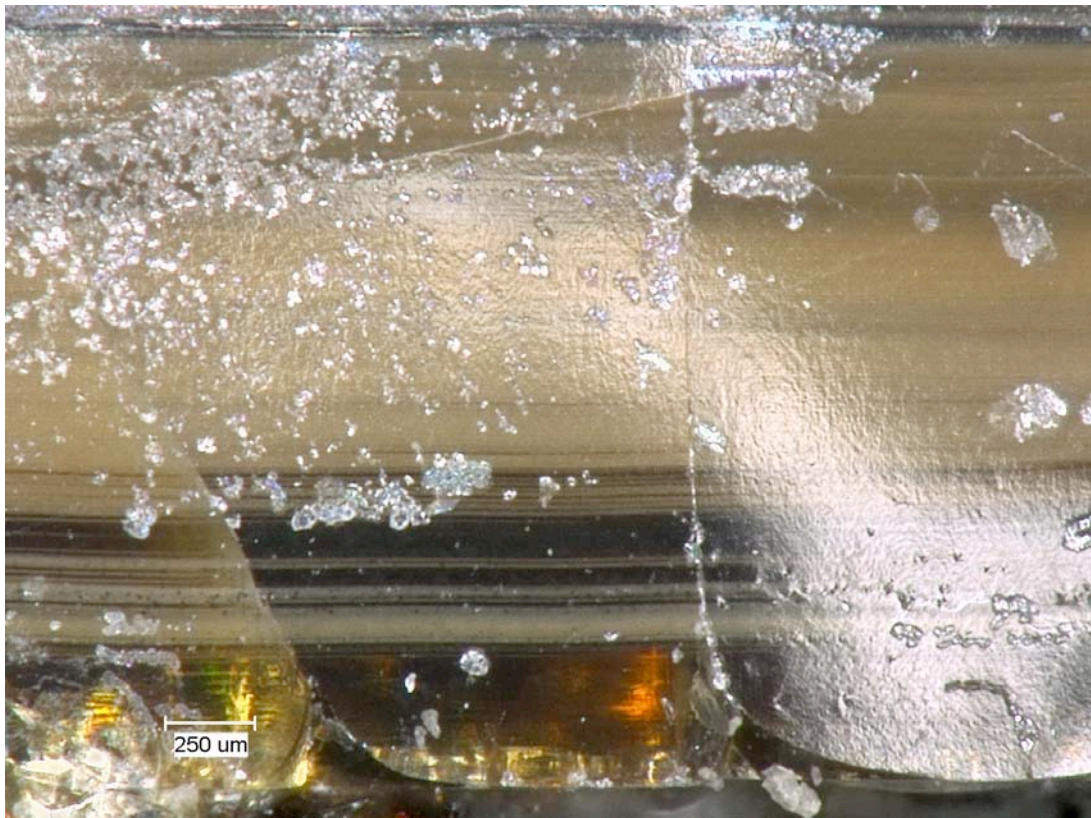
Der verdickte Punkt entspricht einem "Normalglas" mit einer Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ . Die Punktreihe ist dargestellt für  $n = 0,5$  bis  $2,0$  mit einer Differenz von jeweils  $0,1$  (übliche Grenzen  $0,6$  bis  $1,8$ ).

Sieben Gläser entsprechen durchaus den Bedingungen eines guten Natron-Kalk-Silikatglases. Zwei Gläser und die Schlacke weichen davon sehr deutlich ab.

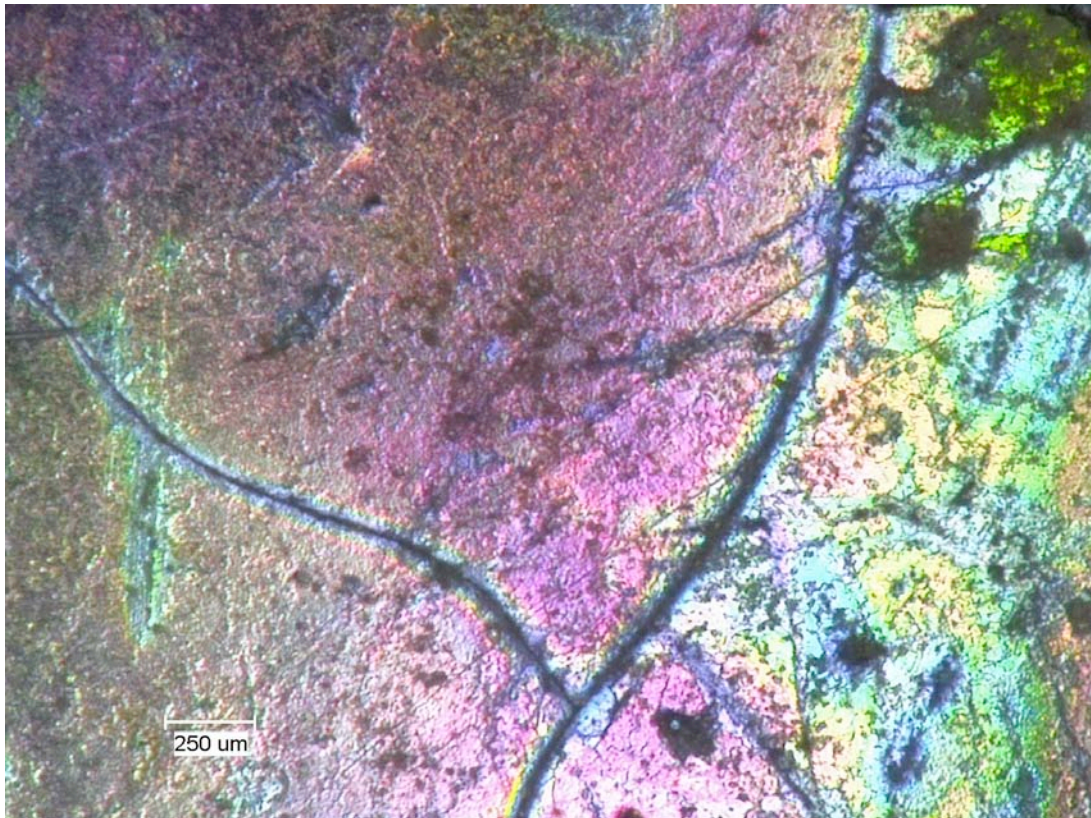
Alkali-reich und Ca-arm sind die Rohgläser aus Klarenthal (8, 9), das Spiegelglas aus Karlsbrunn (2) und das Pressglas aus Fenne (12). Für das Spiegelglas wurde die Differenz der Analysensumme zu 100 % als PbO gerechnet.

Ca-reicher sind die Flaschengläser aus Luisenthal (10, 11) und das dickere Fensterglas aus Wallerfangen (5).

Das in dünne Scherben zerfallene Glas von Wallerfangen (1) zeigt sowohl niedrige Alkali- wie Ca-Gehalte auf. Es ist dies ein Glas mit hohem Glühverlust ( $10,18\%$ ), sodass man hier einen Verlust an Alkalien vermuten kann. Das dünne Fensterglas von Wallerfangen besitzt im Ausgleich für einen niedrigen Alkali-Gehalt einen hohen Ca-Gehalt und einen normalen Glühverlust. Hier liegt vermutlich noch die ursprüngliche Zusammensetzung vor. Es handelt sich im Vergleich mit den anderen Gläsern um eine vermutlich frühe Produktion.



Glas aus Wallerfangen (GLS 01) im Bruch. Das Stück ist relativ dick. Stark aufgeblätterte Stücke sind so dünn, dass sie kaum noch Masse besitzen.



Interferenzfarben an einer sehr feinen Ablösungsfläche.

### Die Schlacke aus dem Lauterbachtal.

Das handtellergroße Schlackenstück aus dem Lauterbachtal stammt von einer Stelle für die punktbezogen keine schriftliche Erwähnung vorliegt. Die Ansprache als Glasschlacke ist zunächst einmal keine gesicherte Feststellung. Allerdings ist von der Örtlichkeit und dem Chemismus her auch keine bessere Deutung zu machen.

Am Schlackenstück lassen sich verschiedene Zonen unterscheiden, doch zeigen die drei Analysen, dass diese praktisch die gleiche Zusammensetzung aufweisen. Das bedeutet, dass die unterschiedliche Entwicklung der ursprünglich einheitlichen Masse schon in einem Zustand stattgefunden hat, in dem keine chemische Differenzierung mehr stattfinden konnte.

Die Zusammensetzung der Schlacke weist Merkmale auf, die nicht zu einem normalen Glas passen:

— Mit grob 47 % ist der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt niedrig, dafür treten etwa 13,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 5 %  $\text{MgO}$  auf, die nicht in ein normales Glas gehören. Diese Zusammensetzung deutet allerdings auf Glimmer/Illite hin, letztlich also auf Ton/Silt/Lehm, der gegebenenfalls als Auskleidung oder Material des Glashafens diente.

— Der  $\text{CaO}$ -Gehalt ist mit 29 % deutlich höher als in normalen Gläsern.

— Der Gehalt an Gallium liegt unter der Nachweisgrenze. Ga vertritt immer Al in kleinen Gehalten. Bezogen auf den Al-Gehalt sollten Ga-Gehalte in der Größenordnung von 10 ppm vorliegen. Das Fehlen von Ga ließe sich nur so erklären, dass dieses beim Aufschmelzen in einer verbleibenden Al-Phase sich konzentriert hat.

— Die Schlacke weist an der Unterfläche Holzkohlepartikel auf. Es lässt sich an einer Stelle zeigen, dass aus einer solchen Holzkohle eine Bitumenblase hervorgeht. Das be-

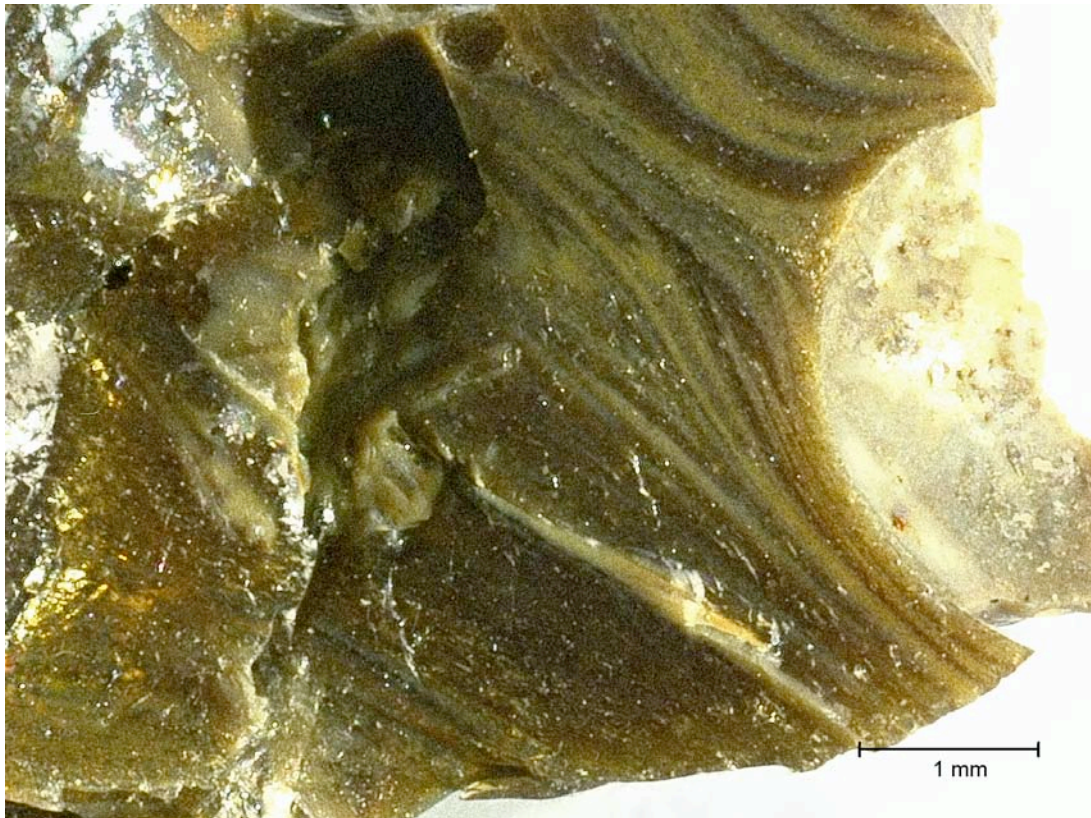
deutet, dass ursprünglich frisches Holz vorlag, das im Kontakt mit der Schmelze zunächst verschwelte und dann verkohlt wurde. Da die Holzkohle sich weitgehend an der Unterfläche der Schlacke findet, sollte der Prozess direkt nach dem Auswerfen der Schmelze abgelaufen sein.

— Gasblasen in der körnigen Schlackenmasse enthalten kleine Kugeln von Eisen. Das kann bei den recht kleinen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalten von 0,6 % nicht dazu führen an eine Eisenverhüttung zu denken. Es erscheint eher möglich, dass die Verschmelzung über die Bildung von CO zur Bildung von Fe geführt hat.

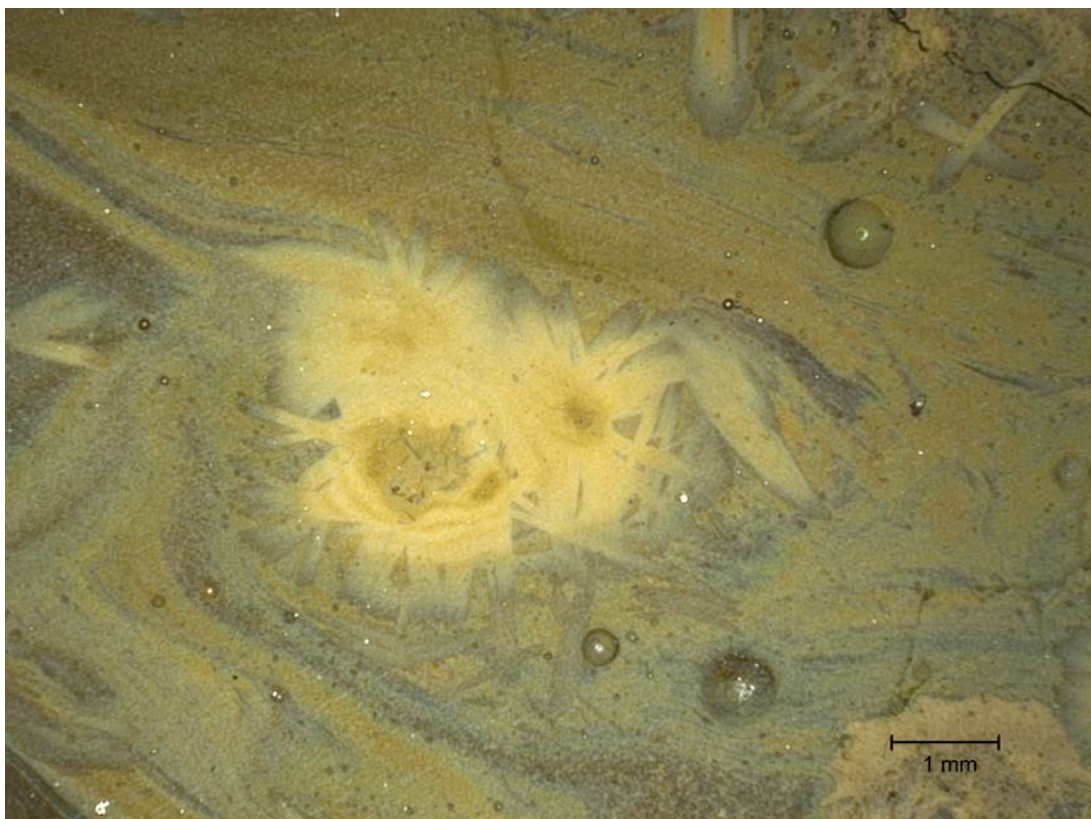
— Die röntgendiffraktometrische Untersuchung der Schlacke leidet darunter, dass einerseits auch kristallin erscheinende Partien noch hohen Glasanteil aufweisen und andererseits die Teilchengröße der kristallinen Phasen ziemlich klein ist. Wollastonit erscheint neben anderen Phasen als ziemlich sicher.



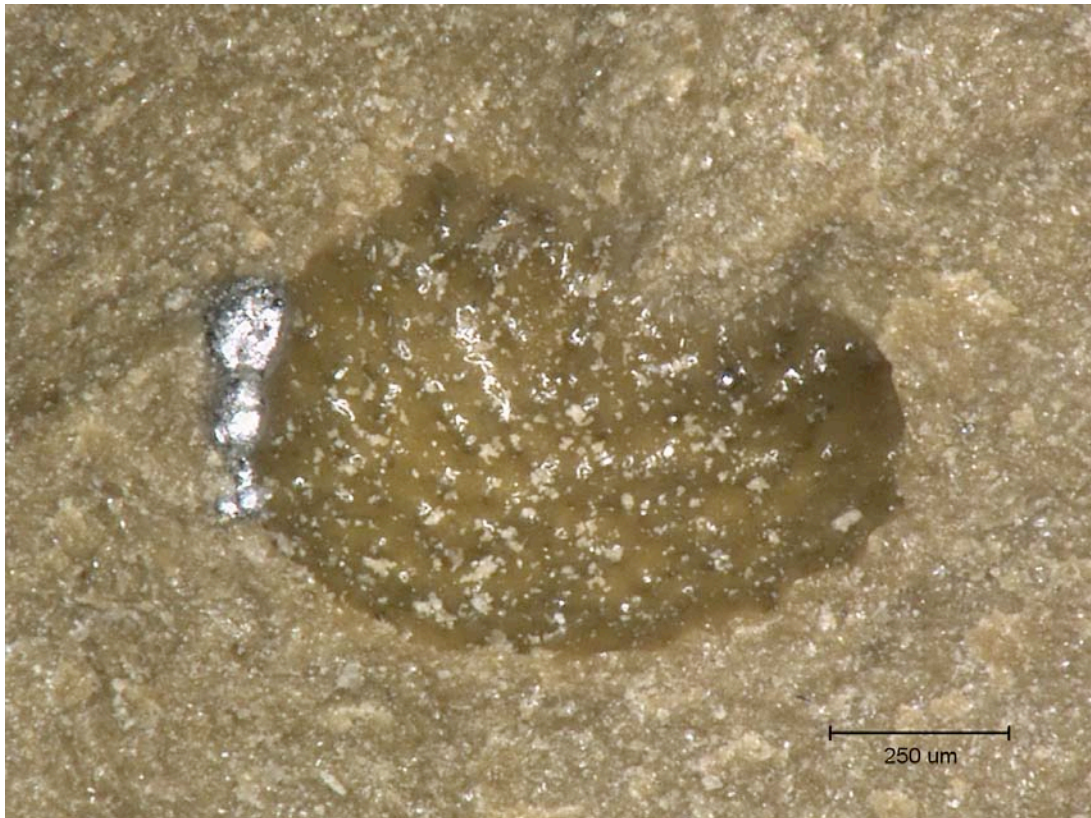
Schaumige Partie der Glasschlacke aus dem Lauterbachtal.



Stark schlieriges Glas aus der Glasschlacke.



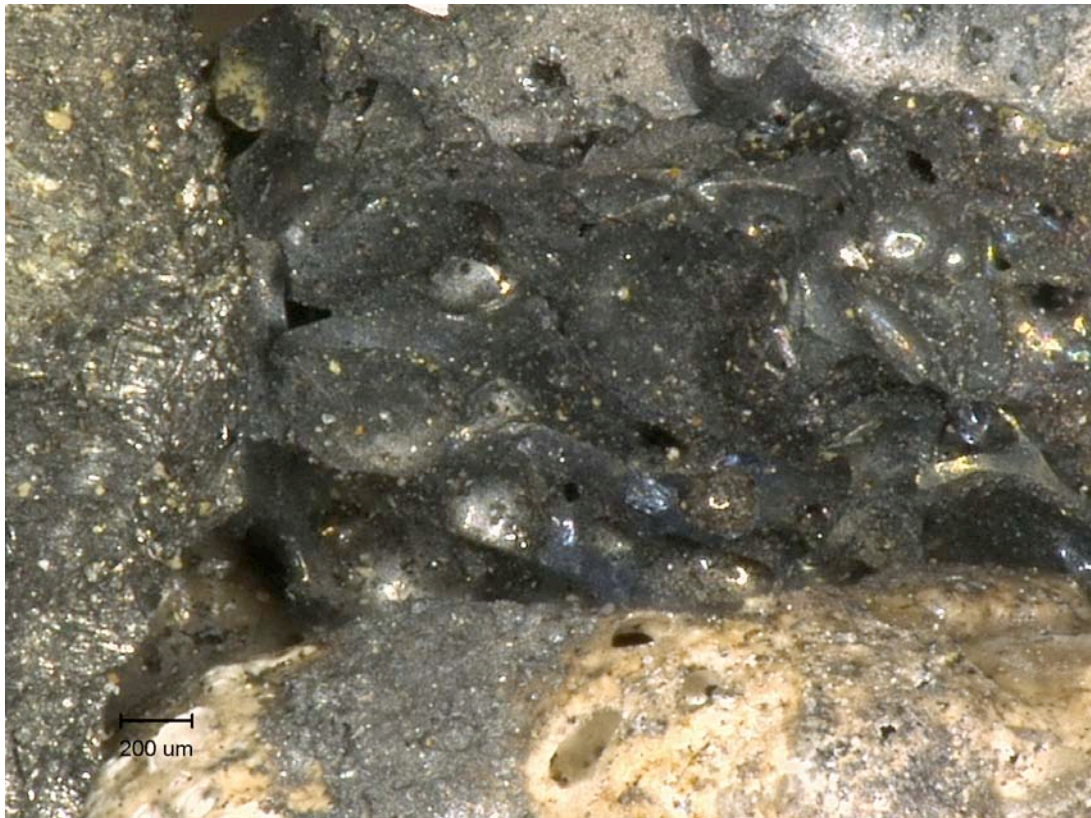
Kristallbildung, die schon im Glashafen eingesetzt haben muss.



Eisenpartikel am Rand einer Gasblase in stärker kristalliner Schlacke.



Verkohltes Holz in stärker kristalliner Schlacke.



Bitumenblase (rechts) an Holzkohle (links) in der Glasschlacke.



Blasiges Bitumen um Holzkohle in der Glasschlacke.

## Analysen.

Die Analysenwerte der Hauptelemente sind als % gegeben, für die Spurenelemente erfolgen die Angaben als ppm (1:1.000.000, mg/kg).

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Glühv.	Summe
Nachweisgrenze	0.01	0.01	0.01	0.001	0.01	0.01	0.01	0.01	0.001	0.01		
GLS 01	58,29	6,3	1,19	0,899	2,04	13,17	0,41	4,9	0,307	1,48	10,18	99,15
GLS 05	72,58	1,24	0,18	0,033	0,15	12,89	11,71	0,77	0,081	0,02	0,63	100,30
GLS 06	61,38	4,2	1,05	0,23	4,7	23,51	3,26	0,88	0,201	0,86	0,45	100,70
GLS 02	59,48	0,1	0,03	0,002	< 0.01	0,02	3,47	10,47	0,018	< 0.01	0,43	74,02
GLS 08	74,41	2,28	0,25	0,033	0,11	6,76	13,99	0,23	0,223	0,02	0,53	98,84
GLS 09	75,43	2,83	0,26	0,014	0,1	6,78	13,62	0,18	0,282	< 0.01	0,51	100,00
GLS 12	74,17	0,17	0,05	0,021	0,07	7,29	14,87	0,21	0,026	< 0.01	0,72	97,60
GLS 10	58,45	8,64	1,85	4,558	0,45	14,25	7,55	1,85	0,133	0,08	0,56	98,39
GLS 11	63,94	6,67	1,68	0,728	1,64	9,98	10,86	3,04	0,125	0,09	0,19	98,93
GLS 04	46,78	13,22	0,57	0,749	5,04	29,42	0,24	3,07	0,702	0,04	-0,56	99,26
GLS 07	47,14	13,55	0,57	0,767	5,07	29,64	0,24	3,11	0,713	< 0.01	0,17	101,00
GLS 03	47,43	13,84	0,64	0,778	5,08	28,81	0,26	3,32	0,722	0,02	0,02	100,90

	Rb	Cs	Be	Sr	Ba	Ga	In	Tl	Ge	Sn	Pb	As	Sb	Bi	Sc	Y
Nachweisgrenze	2	0.5	1	2	3	1	0.2	0.1	1	1	5	5	0.5	0.4	1	2
GLS 01	66	1,4	1	543	402	4	< 0.2	0,2	< 1	11	76	58	1,1	42,1	3	11
GLS 05	19	0,8	< 1	94	204	2	< 0.2	< 0.1	< 1	9	262	820	4,3	< 0.4	< 1	5
GLS 06	19	0,8	< 1	324	777	4	< 0.2	< 0.1	1	7	30	9	0,9	< 0.4	2	8
GLS 02	10	< 0.5	< 1	2	15	< 1	< 0.2	0,4	< 1	< 1	> 10000	15	200	40,5	< 1	< 2
GLS 08	12	1,4	< 1	41	76	6	< 0.2	< 0.1	2	1	20	> 2000	61	< 0.4	2	4
GLS 09	11	1,4	< 1	46	77	7	< 0.2	< 0.1	2	1	23	> 2000	74	< 0.4	2	6
GLS 12	5	< 0.5	< 1	39	26	< 1	< 0.2	< 0.1	< 1	11	2030	> 2000	198	< 0.4	< 1	< 2
GLS 10	134	47	2	449	808	10	< 0.2	0,3	1	7	111	57	4,5	1,7	2	18
GLS 11	127	7,1	2	114	400	9	< 0.2	0,2	1	5	58	17	4,7	< 0.4	4	20
GLS 04	138	18	6	241	748	< 1	< 0.2	< 0.1	< 1	< 1	< 5	< 5	1,3	< 0.4	20	35
GLS 07	144	19	6	247	744	< 1	< 0.2	< 0.1	< 1	< 1	< 5	< 5	< 0.5	< 0.4	20	35
GLS 03	149	20	6	245	757	< 1	< 0.2	< 0.1	< 1	3	18	< 5	8,6	< 0.4	20	35

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Nachweisgrenze	0.1	0.1	0.05	0.1	0.1	0.05	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05	0.1	0.04
GLS 01	18	36,2	3,99	13,7	3	0,55	2,1	0,3	1,9	0,4	1	0,16	1	0,15
GLS 05	4,6	8,4	1,02	3,8	0,8	0,18	0,8	0,1	0,8	0,2	0,5	0,08	0,6	0,09
GLS 06	12,7	26,1	2,81	10,3	2,1	0,44	1,8	0,3	1,5	0,3	0,9	0,14	1	0,16
GLS 02	0,6	1,1	0,12	0,4	< 0.1	< 0.05	0,1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.05	< 0.1	< 0.04
GLS 08	7	12,7	1,32	4,5	0,8	0,16	0,8	0,1	0,9	0,2	0,6	0,09	0,6	0,11
GLS 09	8,5	15,3	1,56	5,4	1	0,19	0,8	0,1	0,9	0,2	0,6	0,1	0,7	0,12
GLS 12	1,1	2,1	0,24	0,9	0,2	< 0.05	0,2	< 0.1	0,2	< 0.1	0,1	< 0.05	0,1	< 0.04
GLS 10	28,1	57,6	5,74	20,6	4	0,76	3,3	0,5	2,8	0,6	1,6	0,24	1,6	0,24
GLS 11	16,3	40,4	4,2	16,4	4,4	0,36	3,9	0,6	3,5	0,7	1,9	0,31	1,9	0,29
GLS 04	41,2	86,4	9,65	37,8	8,1	1,76	7,7	1,2	6,4	1,2	3,4	0,49	3,2	0,51
GLS 07	41,7	87,5	9,85	37,8	8,2	1,81	8	1,2	6,5	1,3	3,5	0,51	3,4	0,51
GLS 03	42,5	88,7	9,9	38,5	8,3	1,83	8,2	1,2	6,4	1,2	3,4	0,5	3,2	0,52

	Zr	Hf	V	Nb	Ta	Cr	Mo	W	Co	Ni	Cu	Ag	Zn	Th	U
Nachweisgrenze	4	0.2	5	1	0.1	20	2	1	1	20	10	0.5	30	0.1	0.1
GLS 01	140	3,5	11	4	0,6	< 20	< 2	< 1	53	80	90	0,7	210	5,6	1,7
GLS 05	96	2,3	13	2	0,1	< 20	< 2	2	< 1	< 20	10	0,5	< 30	1,5	0,9
GLS 06	140	3,3	26	4	0,3	< 20	< 2	< 1	3	20	20	0,7	170	3,7	1,7
GLS 02	19	0,4	6	< 1	< 0.1	< 20	8	< 1	< 1	< 20	< 10	0,6	< 30	0,2	0,1
GLS 08	119	2,7	20	5	0,4	< 20	< 2	< 1	2	< 20	10	0,5	50	2,3	0,8
GLS 09	135	3,1	25	6	0,5	20	< 2	< 1	2	< 20	10	0,6	60	2,5	1
GLS 12	33	0,8	7	< 1	< 0.1	< 20	< 2	< 1	< 1	< 20	< 10	< 0.5	< 30	0,4	0,3
GLS 10	74	2,3	18	11	1,2	40	3	4	9	30	60	< 0.5	110	14,9	4,7
GLS 11	82	2,3	22	13	0,9	< 20	< 2	2	6	< 20	70	0,8	190	12,8	2,4
GLS 04	177	4,1	39	4	0,6	< 20	< 2	< 1	< 1	< 20	20	0,9	< 30	10,4	5,9
GLS 07	178	4,2	40	4	0,7	< 20	< 2	< 1	< 1	< 20	20	1	< 30	10,5	6
GLS 03	179	4,3	42	5	0,7	< 20	< 2	< 1	< 1	< 20	120	1	70	10,7	5,9

Die Tabellen enthalten die vollständigen Datensätze.

[Veröffentlicht: Juli 2012 ([www.geosaarmueller.de](http://www.geosaarmueller.de))]