Meter lang. Ein Teil des Balkenrostes und ein größeres Stück der Originalmauer wurden bei den Stadtwerken gelagert, später jedoch wieder abgeräumt, da keine Stelle Interesse an diesen Bauteilen hatte und auch der Holzrost vom Landesdenkmalamt nicht dendrochronologisch untersucht wurde, was sicher ein Versäumnis darstellt.

Das gefundene Gebäude verfügte über einige sehr große und weitere kleinere Räume (Abb. 5). In einem kleineren Raum im Südosten des Hauses wurde eine Wendeltreppe freigelegt. Zunächst wurde angenommen, daß die Kornlage auf ein altes Kornhaus hinwies und damit ein Vorgängerbau des 1517 erweiterten, dann 1554 abgebrochenen und 1556 neu erbauten Kornhauses auf der Marktstätte war. Die geringen und nur an einer Stelle konzentrierten Kornfunde, ließen dann jedoch Zweifel aufkommen. Obwohl kein Hinweis auf die Nutzung des Gebäudes vorliegt, darf man doch heute ein Kornhaus ausschließen. Leider geben auch alte Stadtansichten, die für das 13./14. Jahrhundert recht ungenau sind, keine Möglichkeit zur Identifizierung des Gebäudes.

Die Lage des Hauses im Gesamtverlauf der Marktstätte, von Ost nach West auf die Hausflucht des Anbaus zum Südkurierhaus zulaufend, könnte jedoch einen Hinweis auf das Alter des Gebäudes geben. Die Marktstätte wurde beim Bau des Hl. Geist-Spitals aufgefüllt und dieses Auffüllgelände später noch einmal nach Osten erweitert. 1388 wurde dann im Osten das Konzilgebäude als Kaufhaus erbaut und von da an ist sowohl über den Fischmarkt wie über die Marktstätte mit stärkerem Verkehr zu rechnen. Der Durchgang zwischen Spital und dem bei den jetzigen Bauarbeiten entdeckten Gebäude, das sehr langgestreckt war, wäre sehr schmal gewesen, das Haus stellte ein Hindernis für diesen Verkehr dar. Es besteht daher durchaus die Möglichkeit, daß dieses Gebäude bereits vor dem Jahr 1388 oder im Zuge des Baues des Kaufhauses abgebrochen wurde. Leider konnte aus den Keramikfunden aus diesem Bereich keine Erkenntnis gewonnen werden, da die meisten Funde aus Abfallmaterial stammen, die über dem Gebäude lagen.

In diesem Auffüllmaterial wurden 3 Kartons Keramikbruchstücke gesichert, darunter:

| | |
|---|---|
| 2 Glasböden | wahrsch. 19. Jahrhundert |
| 9 Becherkachelstücke | 13. Jahrhundert/1. Hälfte 14. Jahrhundert |
| 14 Gefäßreste | 17./18. Jahrhundert |
| 1 Henkelansatz eines Kruges | 9./10. Jahrhundert |
| 1 Napfkachelstück | 15. Jahrhundert |
| 2 bemalte Kachelscherben (Abb. 6/70) | 17./18. Jahrhundert |
| Bandhenkelscherbe, verziert | ? |
| Gefäßausgußscherbe | ? |
| 1 Knopfdeckel, halbiert (Abb. 8) | 14./15. Jahrhundert |
| 1 Knopfdeckelscherbe | 13./14. Jahrhundert |

Abschließend sei nochmals darauf verwiesen, daß die Baustellenüberwachung an der Marktstätte die Erwartungen weit übertraf, aber auch Fragen aufgeworfen hat, die bis heute nicht beantwortet werden konnten.

Hinsichtlich des unbekannten Gebäudes ergibt sich ein neues Bebauungsbild dieses Platzes. Leider mußten aber auch alle Baubefunde für die neue Fußgängerunterführung abgeräumt werden. So ist das Versäumnis einer frühzeitig angesetzten Flächengrabung nicht mehr zu revidieren. Eine in Ruhe und ohne Zeitdruck durchgeführte Grabung hätte sich dort gelohnt.

Hans Stather, Konstanz

## Rezente Mineralbildungen in Schlacken des ehemaligen Eisenwerkes von Zizenhausen

*Einleitung*

Vor Jahren wurde in einer Mitteilung des SÜDKURIER (1983) auf ein Mineralvorkommen im Bereich der ehemaligen Schmelze in Zizenhausen hingewiesen. Mit diesem Bericht sollen die damals gefundenen Minerale beschrieben und auf die mit ihrer Bildung zusammenhängenden Faktoren hingewiesen werden. Der bereits von Schuler (1964, 1965) in dieser Zeitschrift vorgelegten geschichtlichen Zusammenfassung, folgt hiermit eine naturkundlich-technische Darstellung über die Bohnerze, den Hüttenprozeß und den Eisenschlacken mit ihren rezenten Mineralbildungen.

(Da der Verfasser seine Beobachtungen als Freizeit-Mineraloge vorlegt, sei eine abschließende Bearbeitung des gesamten Komplexes dem Fachmann vorbehalten).

*Bohnerze als Grundlage eines umfangreichen Hüttenbetriebes*

Bohnerze sind nach Murawski (1972) Brauneisenkonkretionen von erbsen- oder bohnenförmiger Gestalt. Sie sind häufig konzentrisch-schalig aufgebaut und kommen in roten oder braunen Tonen (Bohnerzlehm) vor. Die Bohnerzlehme Süddeutschlands und der Schweiz (Kanton Schaffhausen und Jura) sind durch Verwitterung der Jura-Kalksteine in subtropischem Klima entstanden. Dabei wurden die Kalke aufgelöst, ihr illithaltiger Ton in Kaolin umgewandelt, der Kieselsäuregehalt der Kalksteine weggeführt, Tonerde angereichert und die vorhandenen Eisenoxide zu Konkretionen geformt (Schreiner, 1970). Erzansammlungen in Spalten oder Trichtern des noch vorhandenen Kalkes wurden früher als 'Fels- oder Stufenerze', flächenreiche Verbreitungen als 'Lettenerze' bezeichnet. Diese sekundären Erzanreicherungen von Liptingen und Umgebung bildeten die Grundlage der heimischen Eisenproduktion.

Nach einer Analyse von Eicheler (1961) enthalten die Liptinger Erze (in Gewichts%)

| | |
|---|---|
| Eisenoxid | 55,8 % |
| Aluminiumoxid | 15,5 % |
| Quarz | 12,5 % |
| Wasser | 13,8 % |

Die Elemente Titan, Vanadium, Mangan, Kalzium, Phosphor und Magnesium sind in Spuren nachgewiesen worden.

*Verhüttung*

Die von den Gruben angelieferten Bohnerze mußten vor dem Verhütten einem Aufbereitungsprozeß unterzogen werden. Es galt die tonigen Bestandteile der Erze zu entfernen, um sie auf diese Art anzureichern. Die Konsistenz der Bohnerzlehme, sie werden bei Wasserzutritt nur wenig plastisch und schlämmbar, erforderte oft mehrmaliges Waschen (Eicheler, 1961). Eine Röstung war nur zum Zwecke der Trocknung und Auflockerung erforderlich, die Bohnerze gehen dabei von der hydroxidischen in die oxidische Phase über.

Die eigentliche Röstung von Erzen hat die Aufgabe, sulfidische bzw. karbonatische Erze durch Erhitzen unter Luftzutritt in Oxide umzuwandeln.

Bei der Verhüttung der gerösteten Bohnerze ($Fe_2O_3$) wird der Sauerstoff (0) des Eisens (Fe) mit Hilfe von Holzkohle (C) abgespalten, das Eisen somit reduziert und die Verunreinigungen (Ton, Quarz usw.) durch Zugabe von Flußstein (Kalk) als Schlacke abgeleitet. Das dabei entstehende Gas ($CO_2$) entweicht durch die Gicht.

Vereinfacht läuft die Reduktion nach Grothe (1963) folgendermaßen ab:

$$3\,Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2\,Fe_3O_4 + CO_2$$
$$Fe_3O_4 + CO \rightarrow 3\,FeO + CO_2$$
$$FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$$

Dabei kommt es vor, daß das Eisen nicht ganz reduziert wird und als Eisenoxid (Wüstit = FeO) in die Schlacke übergeht.

*Schlacken*

Die Schlacken der ehemaligen Schmelze in Zizenhausen liegen in grauschwarzen, glasigen und scharfkantigen Bruchstücken vor. Sie enthalten gelegentlich kleine Blasenhohlräume mit Eisenkügelchen bis 1 mm Ø und Holzkohlenbruchstücke. Die Schlackenoberfläche zeigt mitunter eine deutliche Fließstruktur (Abb. 1). Das spez. Gewicht liegt bei ca. 2,7. Nach Kirsch (1965) bestehen Eisenhüttenschlacken überwiegend aus Eisen-, Kalzium-, Magnesium- und Mangan-Silikaten. Durch schnelles Abkühlen erhalten Schlacken ein glasiges Aussehen. In dieser Form nehmen sie beim Lagern bis zu 8 % Kohlensäure und bis zu 15 % Wasser auf.

Die hier beschriebenen Mineralien wurden vorwiegend in stark verwitterten rostbraunen Partien der nur noch vereinzelt vorkommenden Schlackenstücke gefunden.

*Rezente Mineralbildungen*

Technische Minerale, die im Zusammenhang mit dem Schmelzprozeß entstanden sind, werden hier nicht berücksichtigt.

Der damalige Stand der Hüttentechnik hat in den Schlacken seine 'Spuren' hinterlassen. Die Restmetallgehalte waren Voraussetzung für die noch heute entstehenden rezenten Mineralbildungen. So konnte z. B. bereits reduziertes Eisen durch Sauerstoffaufnahme wieder oxidieren und liegt somit wieder in seiner ursprünglichen Form vor. Für die Mineralneubildung in diesem Bereich sind allgemein von Bedeutung:

1) die Gehalte der verhütteten Erze
2) die Art der Verhüttung
3) die verwendeten Zuschläge (Flußmittel)
4) atmosphärische Einwirkungen auf Schlackenreste

Abb. 1
Eisenschlacke mit Fließstruktur, chem. Gelände der Eisenhütte Zizenhausen, Länge 7 cm.

Abb. 2
Goethit in pseudohexagonalen Blättchen, Bildausschnitt ca. 4 x 6 mm.

Abb. 3
Aragonit in prismatischen Kristallen, Bildausschnitt ca. 2 x 3 mm.
Fotos und Fundstücke in der Sammlung des Verfassers.

Die nachfolgende Beschreibung der bisher gefundenen Minerale folgt der Systematik nach Klockmann-Strunz (1978).

*Hämatit, $Fe_2O_3$:* bei einem Einzelkristall unter 0,2 mm Größe könnte es sich um das Eisenoxid Hämatit handeln. Der rotbraune Kristall ist lagig-pyramidal aufgebaut und sitzt in einem mit amorphen Brauneisen ausgekleideten Hohlraum.

*Goethit, $\alpha$-Fe OOH:* Pseudohexagonale von 1 mm Größe können als Eisenhydroxid angesprochen werden. Sie sind das Verwitterungsprodukt von Wüstit (?). Nach eigenen Beobachtungen oxidieren dunkelgrüne, blättchenartige Gebilde unter Beibehalt ihrer ursprünglichen Kristallform innerhalb 36–72 Std. zu den vorliegenden goldbraunen Täfelchen (Abb. 2). Gleiche Beobachtungen konnten auch in urzeitlichen Eisenschlacken aus Schleswig-Holstein, in mittelalterlichen Eisenschlacken des Harzes, sowie in Schlakken einer Windofenverhüttung in Kärnten/Österreich gemacht werden (Nieding, 1986).

*Kalzit, Ca $CO_3$:* Dieses häufige Kalzium-Karbonat tritt in mehrfacher Ausbildung auf. Seine Entstehung ist durch den Einsatz kalkiger Zuschläge und Aufnahme von Kohlensäure in den Schlacken möglich. Die Kristalle haben spitzrhomboedrischen Habitus und gelbliche Farbe, ihre Größe erreicht selten 1 mm.

*Aragonit, CA $CO_3$:* Die andere Modifikation des Karbonates tritt selten in leicht rötlich durchscheinenden bis 1,5 mm großen Einzelkristallen, oder häufig in kleinen Nadelbüschelchen auf (Abb. 3). Bei stärkerer Vergrößerung sind deutlich sechsseitige Prismen mit starkem Glasglanz zu erkennen. Weitaus häufiger sind faserige Aggregate, die kleine Blasenhohlräume teilweise oder ganz ausfüllen.

*Gips, CA $SO_4$ 2 $H_2O$:* Dieses wasserhaltige Kalziumsulfat wurde bisher nur einmal entdeckt. Der typisch monoklin-prismatische Kristall mit schrägen Endflächen sitzt in einem kleinen Blasenhohlraum. Begleitmineral ist Goethit in tafeliger Ausbildung.

*Vivianit, $Fe_3$ $PO_4 \cdot 8$ $H_2O$:* Eine Überraschung war das Auftreten dieses wasserhaltigen Eisenphosphates. Die dunkelblauen lattenförmigen Kristalle erreichen selten 0,5 mm Größe und sind büschelförmig verwachsen. Sie können als Erstfund für den Landkreis Konstanz betrachtet werden. Die Entstehung dieses, in den Eisenschlacken von Zizenhausen ganz seltenen Minerals, geht auf den Phosphorgehalt der verhütteten Bohnerze zurück.

*Danksagungen*
Der Verfasser ist der Hegau-Bibliothek in Singen für die freundliche Unterstützung bei der Literaturbeschaffung zu großem Dank verpflichtet. Dank gebührt auch dem Verein der Hegauer Mineralienfreunde und der OMEG, Stockach für die freundliche Genehmigung der Schlackenentnahme auf ihrem Grundstück.

*Literatur*

Eicheler, J. (1961) Mineralogische und geologische Untersuchungen von Bohnerzen in Baden-Württemberg, besonders der Vorkommen bei Liptingen, Krs. Stockach, Neues Jahrbuch der Mineralogie, Jg. 79, S. 51–111, Stuttgart.
Grothe, H. (1963) Lexikon der Hüttentechnik, Stuttgart
Kirsch, H. (1965) Technische Mineralogie, Würzburg
Klockmann, F. (1978) Lehrbuch der Mineralogie, Stuttgart
Murawski, H. (1978) Geologisches Wörterbuch, Stuttgart
Nieding, E. (1986) Pseudohexagonaler Goethit aus einer Schlacke von Lölling/Kärnten, in: Carinthia II, Jg. 176/96, S. 57–59, Klagenfurt
Schreiner, A. (1970) Erläuterungen zur geologischen Karte des Landkreises Konstanz, Stuttgart
Schuler, O. (1964, 1965) Das Eisenwerk Zizenhausen, in: Hegau, Heft 17, S. 17–32, Heft 18, S. 267–288, (1964) Heft 20, S. 277–299, (1965), Singen
Strunz, H. (1982) Mineralogische Tabellen, Leipzig
Südkurier (1983) Auf seltene Kristalle gestoßen, Ausgabe Stockach v. 3. Aug. 1983, Nr. 176

*Fotos*

Abb. 1
Eisenschlacke mit Fließstruktur, ehem. Gelände der Eisenhütte Zizenhausen, Länge 7 cm
Abb. 2
Goethit in pseudohexagonalen Blättchen, Bildausschnitt ca. 4 x 6 mm
Abb. 3
Aragonit in prismatischen Kristallen, Bildausschnitt ca. 2 x 3 mm
Fotos und Fundstücke in der Sammlung des Verfassers.

von Elmar Nieding, Radolfzell