

... ut oleum aquis **Vom Schwimmen des Silbers auf Bleiglätte**

Th. Rehren & L. Klappauf

Das Treiben von Blei zur Gewinnung von Silber ist einer der ältesten chemischen Prozesse in der Geschichte der Metallgewinnung (Nriagu 1985), und sicherlich der am längsten unverändert betriebene überhaupt. Daher verwundert es nicht, daß schon in sehr frühen Schriftquellen die Treibarbeit genannt wird (Bachmann 1977, 620); sei es gleichnishaft in der Bibel oder beschreibend in den Sachtexten der klassischen Antike, wo Bleiglätte als Pharmazeutikum eine Rolle spielt.

Die Kupellation oder Treibarbeit macht sich die Eigenschaft des flüssigen Bleis zunutze, bei der Verhüttung oder dem gemeinsamen Verschmelzen die Edelmetalle Gold und Silber in sich aufzunehmen, die meisten anderen Metalle wie Kupfer, Eisen oder Zink aber weitgehend außen vor zu lassen. Das so entstandene Werk- oder Reichblei wird in einem zweiten Schritt zu Bleiglätte oxidiert (abgetrieben), wobei die Edelmetalle unangegriffen bleiben und daher am Ende nahezu rein vorliegen (Blick- oder Güldisch Silber). Im kleinen Maßstab und mit genau abgewogenen Mengen zur Analyse angewandt, wird es als Probieren bezeichnet; der zugrunde liegende Prozeß ist der gleiche wie bei der Treibarbeit. Die praktische Durchführung der Kupellation ist seit der frühen Neuzeit in zahlreichen detaillierten technischen Schriften erläutert (Ercker 1580, Schiffner 1912); auch die chemischen Prozesse, die dabei ablaufen, sind recht gut untersucht. In archäometallurgischem Kontext sei hier nur exemplarisch auf die Arbeit von Pernicka & Bachmann (1983) verwiesen.

Wenig untersucht sind hingegen die physikalischen Bedingungen, die gleichwohl grundlegende Bedeutung für den Prozeß besitzen; hier will der vorliegende Beitrag am Beispiel eines mittelalterlichen Bleiglättestandes aus dem Harz ansetzen. Zugleich möchten wir den Widerspruch zwischen einer Beschreibung der Treibarbeit bei Plinius und heutigem Wissen als nur scheinbar auflösen und eine mögliche Erklärung geben, die beiden gerecht wird. Wir machen uns dabei den extrem konservativen und geographisch allgemeingültigen Charakter speziell dieses Prozesses zunutze, wenn wir vom Mittelalter auf die klassische Antike und vom Harz auf Südspanien schließen.

Plinius Historia Naturalis, Buch 33, §95

So einfach die Kupellation erscheint, so sehr erfordert sie in der tatsächlichen Durchführung den Meister. Dies spiegelt sich wieder in der metaphorischen Verwendung der „Läuterung im Feuer“ einerseits, die ja auf Allgemeinwissen aufbauen muß, um verstanden zu werden, und den Problemen andererseits, die die Historiographen der Antike haben, wenn sie das Verfahren konkret schildern.

Plinius der Ältere überliefert in seiner „Historia Naturalis“ mit scharfer Beobachtungsgabe viel von dem metallurgischen und chemisch-pharmazeutischen Wissen seiner Zeit. Seine Beschreibung der Silbergewinnung im 33. Buch deckt sich auch weitgehend mit unserem heutigen naturwissenschaftlichen Verständnis; verwirrend bleibt allerdings seine lapidare Feststellung in § 95, daß das Silber auf der Bleiglätte schwimme:

Zu Beginn seiner Ausführungen beschreibt er die Erze nach ihrer Farbe und bemerkt, daß sie nicht allein verschmolzen werden können, sondern nur zusammen mit Blei oder Bleiglanz, der gewöhnlich mit den Silbererzen gemeinsam auftritt. Bei der gemeinsamen Verhüttung dann trennen sich Blei(glätte) und Silber, das aufschwimmt wie Öl auf Wasser:

terra est alias rubra, alias cineracea. excoqui non potest, nisi cum plumbo nigro aut cum vena plumbi - galenam vocant -, quae iuxta argenti venas plerumque reperitur. et eodem opere ignium discedit pars in plumbum, argentum autem innatat superne, ut oleum aquis.

Die rote oder aschgraue Farbe der Silbererze, die Notwendigkeit des verbleienden Schmelzens, auch das gemeinsame Auftreten von Silber- und Bleierzen decken sich völlig mit modernen Erfahrungen; nur das Schwimmen des Silbers auf der Glätte widerspricht unserem Wissen, daß die Dichte von reinem Silber mit 10,5 g/ccm eindeutig über der von Bleiglätte liegt, die nur 9,5 g/ccm beträgt, Silber also schwerer ist als Bleiglätte und daher in ihr versinken muß. Die hierzu bisher publizierten Kommentare und Interpretationen reichen von einem schlichten „extrem obskur“ (Gowland 1912) über die Vermutung von Schreibfehlern bis zu

Versuchen, die Entsilberung des Bleis nach Pattinson in die Antike zu verlegen (Piaskowski 1957), wobei allerdings silberfreie Bleikristalle anfänglich aufschwimmen und der Silbergehalt im Werkblei lediglich auf 2,5 % angehoben wird, ehe dann kupelliert wird.

Die Silberhütte „Johanneser Kurhaus“

Der Fundplatz am Johanneser Kurhaus, wenig westlich der Bergstadt Clausthal-Zellerfeld gelegen (Abb. 1), wurde nach dem Schieben einer Langlaufloipe von ehrenamtlichen Mitarbeitern der Archäologischen Denkmalpflege entdeckt. Nach den ersten Sicherungsmaßnahmen durch den Beauftragten für die Archäologische Denkmalpflege des Landkreises Goslar wurde zur Klärung des Befundes in den Jahren 1987 bis 1991 eine größere Grabung an der Fundstelle durchgeführt (Klappauf & Linke 1989, Heimbruch & Brockner 1989). Verschiedene Pro-

spektionsmaßnahmen und Geländebegehungen bereiteten die eigentliche Grabung vor und vermittelten ein detailliertes Bild der Fundstelle und ihrer näheren Umgebung; zu nennen sind hier die feintopographische Aufnahme der Oberfläche durch das Institut für Markscheidewesen der TU Clausthal (Prof. Pohlmann und Mitarbeiter) und geoelektrische Messungen durch das Niedersächsische Landesamt für Bodenforschung (Südekum 1989). Während der Grabung wurden durch eine botanische Feinkartierung der Krautschicht zusätzliche Informationen über die Untergrundstrukturen sichtbar (Andrae 1989). Erstmals in der Archäologischen Denkmalpflege Niedersachsens wurde bereits während der Grabung EDV eingesetzt, und schließlich wurde hier das Dokumentationssystem TRIGOMAT entwickelt (Balck & Klappauf 1993). Die wissenschaftliche Grabungsauswertung wird von G. Alper an der Universität Bamberg durchgeführt; ohne dem vorzugreifen soll hier nur kurz der momentan faßbare Siedlungsablauf skizziert werden, wie er sich nach der Grabung auf Grund der Befundlage abzeichnet.

Die bisher früheste menschliche Aktivität wird durch mehrere Grubenmeiler im benachbarten Hang der Winterhalbe repräsentiert, die anhand von 14C-Analysen in das 7.-9. Jh. nach Christus datiert und in zwei Phasen unterschieden werden können (Hillebrecht 1989). Verschiedene Holzspäne im Grabungsgebiet als Zeugen der Holznutzung durch die Köhler werden aus dieser Zeit stammen.

Unmittelbar auf diese erste Waldnutzungsschicht folgen die ersten Verhüttungsspuren in Form einfacher Herdmulden (Abb. 2), aufgeschlossen in der Böschung eines kleinen Bachlaufes. Aufgrund von Keramikfunden können sie dem 9./10. Jh. nach Christus zugewiesen werden; eine genauere Datierung der regionalen frühmittelalterlichen Keramik ist trotz der grundlegenden Arbeit von Both (1996) noch nicht möglich. Die analytischen

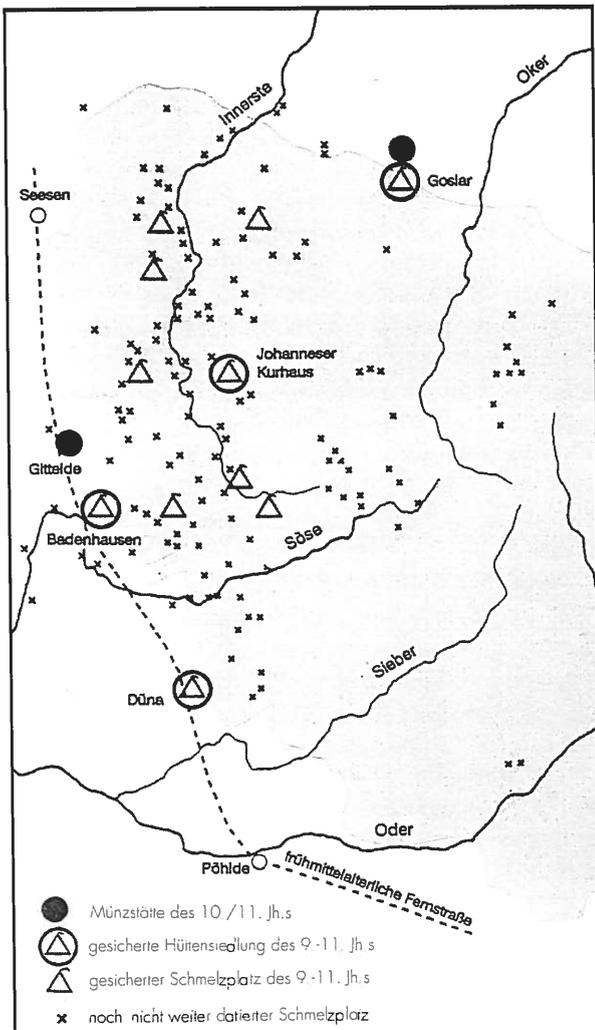


Abb. 1: Lage des Johanneser Kurhauses im westlichen Oberharz zwischen Goslar und Gittelde. Die kartierten Fundstellen repräsentieren den Bearbeitungsstand von 1989. Im Oberharz ist mit ca. 2.000 Fundplätzen zu rechnen, die zeitlich und funktionell differenziert werden müssen.



Abb. 2: In der Böschung eines Bachlaufes ist eine einfache Herdmulde aufgeschlossen. Diese flachen Mulden, in denen wenige Steine, Schlamm und verkohltes Holz gefunden werden, sind die einzigen Überreste, die von der alten Verhüttung des Bleiglanzes nach dem einstufigen Röst-Reaktionsverfahren Zeugnis geben. Inzwischen konnten an anderen Hüttenplätzen im Oberharz ähnliche Öfen nachgewiesen werden, wie hier einer noch halb vom Profil überdeckt wird.



Abb. 3: Das im Laufe von ca. 400 Jahren verfüllte Bachbett spiegelt den gesamten Siedlungsablauf wider. Deutlich sind die aufgrund wechselnder oxidierender und reduzierender Verhältnisse unterschiedlich gefärbter Einschüttungen tauben Gangmaterials zu erkennen, die vermutlich von der Erzaufbereitung stammen. In diese Halden wurden die jüngeren Arbeitsplateaus einplaniert.



Abb. 4: Bergeisen aus der Grabung „Johanneser Kurhaus“, Maßstab ca. 1:3. Das Gerät stammt aus den bis ins 12. Jahrhundert aufgeschütteten Halden und gibt einen Hinweis auf den zeitgenössischen Abbau der Erze auf dem benachbarten Erzgang.

Untersuchungen belegen hier die Verhüttung silberhaltiger Oberharzer Bleierze, vermutlich aus dem unmittelbar benachbarten Zellerfelder Hauptzug (Heimbruch 1990). Angesichts der Überprägung dieses wichtigen Revieres durch jüngeren Bergbau ist es nicht verwunderlich, daß dort bislang keine Relikte gefunden werden konnten, die vor das 13. Jahrhundert datieren.

Die Zeit bis zum 12. Jahrhundert ist in den ausgegrabenen Flächen gekennzeichnet von der Verfüllung des Bachlaufes mit taubem Gangmaterial (Abb. 3), ein Beleg für den aktiven Abbau der Erze des Zellerfelder Hauptzuges. Vereinzelt eingestreute Schlacken lassen eine Verhüttung im benachbarten Gelände vermuten, die allerdings in den Grabungsschnitten nicht direkt erfaßt werden konnte. Gezähfunde (Abb. 4) in den Halden erbrachten die bislang ältesten datierten Funde bergmännischer Werkzeuge im Harz.

Ein deutlicher Einschnitt in den menschlichen Aktivitäten läßt sich am Ende des 12. Jahrhunderts



Abb. 5: Rechteckige Herdanlage des späten 12. Jahrhunderts. Diese Anlagen sind am Johanneser Kurhaus regelmäßig mit Blei- und Bleiglättefunden verknüpft, was ihre Zuordnung zum Treibprozeß wahrscheinlich macht. Kantenlänge der Anlage ca. 100 mal 120 cm.

erkennen. Die aufgeschütteten Halden werden zu plateauartigen Werkplätze planiert, die Böschungen der Plateaus mit Flechtwerk befestigt. Gerinne dienen der kontrollierten Wasserversorgung. Auf den Plateaus dominieren einfache, mit Steinen umkränzte rechteckige Herdanlagen (Abb. 5); eine solche Anlage konnte von F.-A. Linke aufgrund seiner umsichtigen Bergungsarbeiten als Modell nachgebaut und auf der Sonderausstellung des Institutes für Denkmalpflege, Stützpunkt Harzarchäologie, „Schätze des Harzes...“ präsentiert werden. Eine vergleichbare Anlage nach diesem Vorbild ist im Oberharzer Bergwerksmuseum in Clausthal-Zellerfeld zu besichtigen. In der Grabung liegen bis zu drei dieser Herde stratigraphisch übereinander, sie wurden also mehrfach erneuert. Wagenspuren in den Zwischenschichten werden hier zu einer kleinräumigen Feinchronologie führen. Funde von Bleiglätte und Bleirelikte im Nutzungshorizont der Herde deuten auf deren Zusammenhang mit dem Treibprozeß; aus diesem Horizont stammt auch das hier näher untersuchte Fragment. Es lag in einem dünnen Lehmband, das, vielleicht aufgrund des hohen Bleianteils, auffallend weiß gefärbt war. Nicht zu klären ist im Augenblick die Funktion kleiner flacher Mulden, die aber im Zusammenhang mit der metallurgischen Tätigkeit zu stehen scheinen. Daß sich in dieser Zeit auch eine Veränderung in der Nutzung des Areals vollzog, läßt sich aus dem reichhaltigen Fundmaterial, das von rein montanwirtschaftlichen Funktionen der vorherigen Phasen bis in das breite Spektrum regulären Siedlungsniederschlags reicht, ermessen.

In der Mitte des 13. Jahrhunderts befindet sich auf einem der Plateaus eine Schmiede, in der u.a. bergmännische Gezähe repariert wurden. Hinweise auf einen Holzbau sowie das Schmiedefeuere dieser

jüngsten Nutzungsphase des Geländes sind vorhanden. Vermutlich in der Mitte des 13. Jahrhunderts wurde die Siedlung aufgegeben; die Befunde aus der Schmiede könnten auf ein abruptes, nicht geplantes Ende hinweisen.

Die Bleiglätte

Unter den zahlreichen Resten metallurgischer Aktivität aus der Grabung „Johanneser Kurhaus“ befinden sich auch etliche flache, weißlich verwitterte und auffallend schwere Stücke von Bleiglätte. Für die Untersuchung haben wir ein etwa handtellergroßes, konvex-konkav geformtes Stück ausgewählt, das an seiner Oberseite einen parallel zu einem Rand verlaufenden Grat von annähernd dreieckigem Querschnitt aufwies (Abb. 6). Vergleichbare Strukturen sind mehrfach im Zusammenhang mit der Blei-Silber-Gewinnung publiziert worden; so zuletzt von ebenfalls mittelalterlichen Ansiedlercherben aus dem Freiburger Raum (Eckstein, Rehren & Hauptmann 1994) oder in einem Vortrag über die Goldgewinnung der Lyder unter König Kroisos (Meeks et al. 1994). Nachdem auch zahlreiche andere (Bayley & McDonnell 1990), teilweise unpublizierte Bleiglättefunde diese markante Finne erkennen lassen, lag es nahe, dies Phänomen näher zu untersuchen.

Zu diesem Zweck wurde von einem Teil des Bleiglättekuchens je ein polierter An- und Dünnschliff angefertigt und licht- und elektronenmikroskopisch untersucht. Schon beim Sägen des Fundes zeigte sich, daß der Kuchen im Inneren eine deutliche Zweiteilung aufweist; die obere Hälfte ist kräftig rot gefärbt, während der untere Teil mehr lehmfarbig ist. Daher wurden diese beiden Bereiche getrennt chemisch analysiert (Tab.1).

In der Pauschalzusammensetzung dominiert erwartungsgemäß Bleioxid mit rund 85 Gew%;

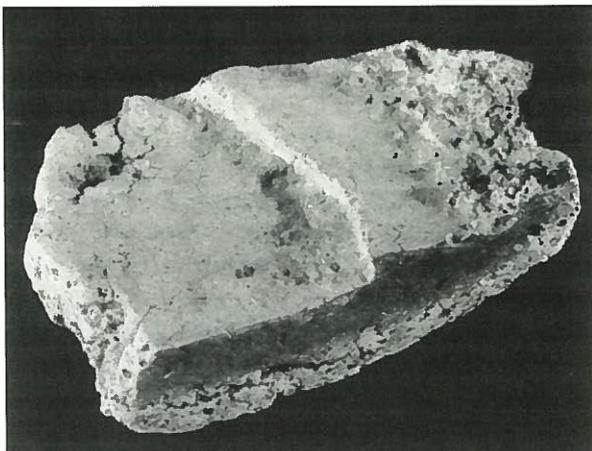


Abb. 6: Bleiglättekuchen vom Johanneser Kurhaus. Deutlich sind in der Schnittfläche die im Original intensiv rot gefärbte obere Hälfte und die Finne zu erkennen, die parallel zum rechten äußeren Rand verläuft.

	Oberer Teil	Unterer Teil
SiO_2	3,61 (32,8)	5,70 (36,1)
TiO_2	0,01 (0,1)	0,06 (0,4)
Al_2O_3	0,46 (4,2)	1,46 (9,3)
Fe_2O_3	0,04 (0,4)	0,33 (2,1)
MnO	0,07 (0,6)	0,19 (1,2)
MgO	0,68 (6,2)	0,59 (3,7)
CaO	3,89 (35,3)	4,43 (28,1)
Na_2O	1,02 (9,3)	1,12 (7,1)
K_2O	0,53 (4,8)	0,60 (3,8)
P_2O_5	0,71 (6,4)	1,29 (8,2)
Cu_2O	0,32	0,26
PbO	86,90	83,60

Tab. 1: Doppelanalyse der Bleiglätteprobe vom Johanneser Kurhaus in Gewichtsprozenten (ICP und AAS). In Klammern sind die Schwermetall-frei normierten Gehalte als Annäherung an die Ausgangszusammensetzung angegeben. Der Silbergehalt beider Proben beträgt 260 ppm, Zink, Nickel, Arsen, Antimon und Zinn liegen jeweils unter 100 ppm.

neben 0,3 Gew% Kupfer und einer Spur Silber repräsentiert dies die Charge, die auf dem Herd abgetrieben wurde. Die ursprüngliche Zusammensetzung der porösen Herdmasse wird durch die beiden nächst wichtigen Komponenten, Kieselsäure und Calciumoxid mit je 4 bis 5 Gew% und Aluminium-, Natrium- und Phosphoroxid um 1 Gew% widergespiegelt. Wenn man die primären Bestandteile auf 100% normiert, ergibt sich ein komplexes, nicht leicht zu interpretierendes Bild. Reine Knochenasche, die „klassische“ Substanz für Kupellen, besteht ungefähr hälftig aus Calcium- und Phosphoroxid und kann somit hier höchstens einen Teil ausmachen, während Pflanzenaschen bei generell stark schwankenden Zusammensetzungen praktisch alle Elemente in den Konzentrationen enthalten können, wie sie hier vorliegen; der hohe Aluminiumgehalt spricht für eine Tonkomponente, die möglicherweise als Bindemittel zugegeben wurde. Bei dem archäologisch nachgewiesenen erheblichen Umfang der Silberproduktion ist eher mit der Verwendung reichlich verfügbarer und durch Verhüttung oder Hausbrand ohnehin anfallender Pflanzenaschen zu rechnen als mit der „Sonderanfertigung“ Knochenasche.

Überraschend ist der geringe Unterschied in der Zusammensetzung der oberen und der unteren Hälfte; unterscheiden sie sich doch optisch durch ihren Farbeindruck und die Textur sehr stark.

Die Schliffbilder zeigen im oberen Bereich ein markantes Gefüge von leuchtend roten Bleioxid-Tafeln in einer porösen, extrem feinkörnigen Grundmasse. Die makroskopisch sichtbare Zweiteilung findet sich dabei auch im Mikroskop, wobei jedoch deutlich wird, daß es sich nicht um primär unterschiedliche Schichten handelt, sondern nur um ein unterschiedliches Eindringen der Bleiglätte



Abb. 7: Mikrophoto eines polierten Dünnschliffes durch die Finne an der Oberseite der Bleiglätte. Durch die Art der Aufnahme (Rückstreuelektronen am Rasterelektronenmikroskop) erscheint ein Material um so heller, je höher seine mittlere Ordnungszahl ist. Die hellen Bereiche sind reine Bleiglätte, während die calcium- und siliziumhaltige Grundmasse grau erscheint. Schwarz sind nicht ausgefüllte Hohlräume.

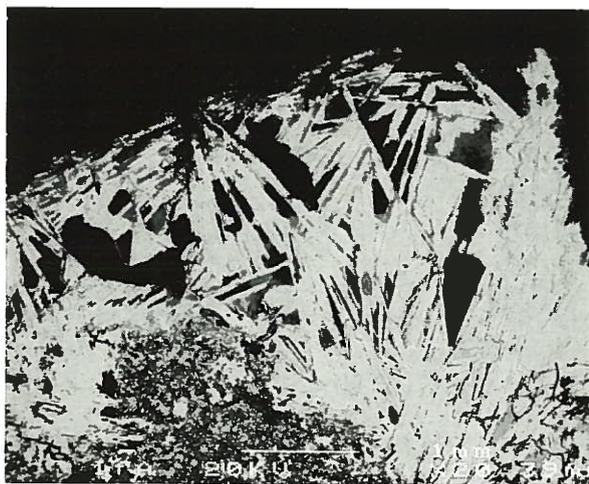


Abb. 8: Detail aus Abb. 7. Deutlich sind die plattigen Bleioxid-Kristalle zu erkennen, die ihr sperriges Gefüge auf der feinkörnigen Grundmasse aufgebaut haben.

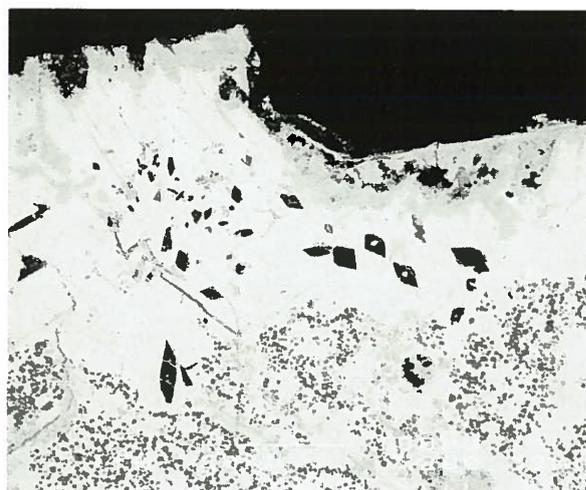


Abb. 9: Frei gewachsene Kristalle eines Calciumsilikatphosphats in der reinen, oberflächennahen Bleiglätte. Die feinkörnige Grundmasse ist mit verschiedenen Silikaten durchsetzt. Der hellgraue Saum am oberen Rand zeigt die beginnende Umsetzung der Bleiglätte zu Blei(hydro)karbonat an; unter normalen Licht entspricht dies dem Farbumschlag von rot nach weiß. Rückstreuelektronenbild, Länge der unteren Bildkante ca. 0,4 mm

	1	2	3	
SiO ₂	14,0	12,7	13,8	Gew%
CaO	56,1	56,1	56,5	Gew%
P ₂ O ₅	29,9	31,2	29,7	Gew%
Si	5,6	5,1	5,5	Atom%
Ca	24,0	24,0	24,2	Atom%
P	10,1	10,5	10,0	Atom%
O	60,4	60,4	60,3	Atom%

Tab. 2: Halbquantitative EDX-Analysen von drei Calciumsilikatphosphat-Kristallen, normiert auf 100 Gew%. Die Atom-% lassen erkennen, daß das Verhältnis Ca:Si:P:O idealisiert etwa 5:1:2:12 beträgt, was sich auf die Formel Ca₂SiO₄Ca₃(PO₄)₂ reduzieren läßt.

in ein ursprünglich gleichmäßiges Gefüge. Im oberen Teil liegt eine fast vollständig geschlossene und nur am Rande verwitterte Grundmasse vor, während in der unteren Hälfte eine weitgehend vernetzte offene Porosität die fast vollständige Umsetzung der roten Bleiglätte in farblose Blei(hydro-)karbonate ermöglicht hat. Die heute sichtbare Grenze zeigt also lediglich an, bis in welche Tiefe die Bleiglätte die Porosität ausgefüllt hat, ehe sie erstarrte. Die untere Hälfte dagegen ist noch immer porös.

Auffallend ist ein dünner Film von reiner Bleiglätte, der mit einer Dicke von weniger als einem halben Millimeter die Oberfläche überzieht; nur an der dreieckigen Finne ist er entsprechend dicker, sie ist Bestandteil dieser obersten Schicht. Ihre asymmetrische Form mit dem steilen Abfall zur Mitte hin und dem flacheren Gefälle nach außen

(Abb. 7 und 8) korrespondiert dabei mit einer durch die Grundmasse ungestörten Entwicklung der tafeligen Kristalle. In diese relativ reine Bleiglätteschicht eingestreut liegen zahlreiche relativ große Calciumsilikatphosphat-Kristalle. Ihre halbquantitativ bestimmte Zusammensetzung ist in Tabelle 2 angegeben; sie entsprechen weitgehend einem Mischkristall Ca₂SiO₄·Ca₃(PO₄)₂. Eine mineralogische Diskussion dieser Phase würde hier zu weit führen; wichtig ist, daß sie belegt, daß die pauschalchemisch gefundenen Phosphorgehalte nicht erst bei der Bodenlagerung des Fundes aufgenommen wurden, wie es von Freestone et al. (1985) für poröse Keramiken beschrieben wurde, sondern tatsächlich aus der Herdauskleidung stammen. Die Hauptmasse des Bleiglätte-Kuchens ist mit extrem feinkörnigen Silikatphasen durchsetzt, die selten

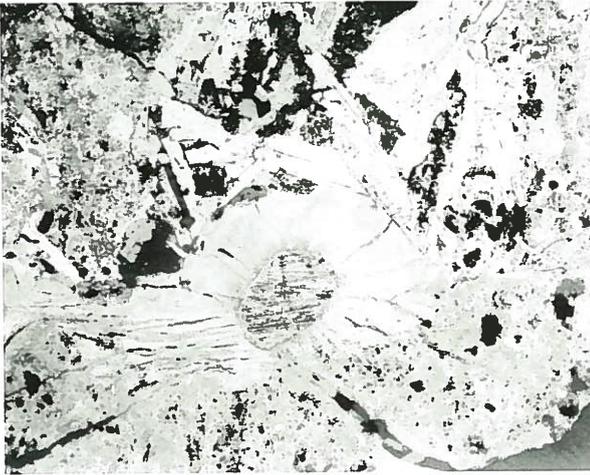


Abb. 10: Bleimetall-Tropfen (Mitte, schlecht poliert) umgeben von sekundären Verwitterungsprodukten. Darüber tafelige Bleioxid-Kristalle, die die primäre Porosität ausfüllen. Auflicht, untere Bildkante ca. 0,5 mm.

größer als ca. 5 Mikrometer werden (vgl. Abb. 6 und 7 unten). Drei Phasen konnten anhand ihrer unterschiedlichen Zusammensetzung und Helligkeit identifiziert werden. Sie sind alle isometrisch und treten meist in Aggregaten auf, die jedoch keine ursprünglichen Strukturen mehr erkennen lassen. Die dunkelste Verbindung besitzt die idealisierte Formel CaMgSiO_4 , sie umschließt oft kleinere, vollständig mit Bleiglätte ausgefüllte Poren. Die verbreitetste Phase läßt sich auf die Formel $(\text{Ca,Pb})_2(\text{Si,P})\text{O}_4$ zurückführen; mit über 70 Gew% PbO sind mehr als die Hälfte der Kationenpositionen mit Blei besetzt. Auch bei dieser Verbindung liegt das Phosphor-Silizium-Verhältnis nahe bei 1. Untergeordnet treten noch ein komplexes Calciumsilikat mit Blei-, Kalium- und Phosphorgehalten im höheren Prozentbereich sowie eine extrem feinnadelige, ihrer geringen Helligkeit nach bleifreie Verbindung auf. Wegen der umgebenden Bleimatrix konnten hiervon keine sauberen Analysen erzielt werden, so daß ihre genaue Charakterisierung noch aussteht.

Im Inneren der Probe finden sich mehrfach rundliche Strukturen mit einem Saum von Korrosionsprodukten und Bleiglätte um einen Kern von metallischem Blei. Es handelt sich hier um basische Bleikarbonate, die durch die Verwitterung von metallischem Blei während der Bodenlagerung der Bleiglätte entstanden sind (Abb. 10). Der umgebende Saum von Bleioxid hingegen hat sich deutlich noch im heißen Zustand gebildet und zeigt an, daß auch im Inneren der Auskleidung oxidierende Bedingungen geherrscht haben.

Gelegentlich sind bei diesen Bleimetalleinschlüssen dendritische Kristalle von Kupfer zu sehen, die sich bei der Abkühlung infolge der geringeren Löslichkeit aus dem Blei ausgeschieden haben. Im Vergleich zu anderen bekannten Bleiglättekekuchen (Gowland 1912, Bachmann

1977, Bayley & McDonnell 1990, Salter & Northover 1992, Rehren 1995, Rehren & Goldenberg im Druck) ist der Kupfergehalt unserer Probe mit nur 0,3 Gew% jedoch sehr gering.

Interpretation

Der untersuchte Fund vom Johanneser Kurhaus ist schon äußerlich durch seine Form, Farbe und Gewicht als Bleiglättekekuchen und damit als Abfall der Treibearbeit zur Silbergewinnung zu erkennen. Durch die naturwissenschaftliche, besonders die mikroskopische Untersuchung einer gezielt entnommenen Probe konnten mehrere wichtige Details dieser ersten pauschalen Fundansprache präzisiert werden.

Vom Gefüge her ist auszuschließen, daß es sich um abgezogene oder abgeflossene Bleiglätte handelt; es sind keinerlei Hinweise auf Fließstrukturen oder von außen induzierte Verformungen zu erkennen. Vielmehr handelt es sich um Bleiglätte, die in einen porösen Untergrund einsickerte, dort mit dem Material reagierte (vgl. Abb. 9) und schließlich erstarrte. Die parallel zum Außenrand verlaufende Finne (vgl. Abb. 6) markiert dabei den Rand des verbleibenden Regulus, dessen genaue Zusammensetzung wir leider nicht mehr ableiten können.

Das nur untergeordnete Auftreten von Kupfer bestätigt die aus dem archäologischen Kontext begründete Vermutung, daß hier ein Fund aus der primären Silbergewinnung vorliegt, bei der frisches, kupferarmes Werkblei entsilbert wurde. Ähnliche Funde mit deutlich höheren Kupfergehalten von bis zu 30 Gew% stammen dagegen meist aus urbanen Kontexten und konnten der Rückgewinnung von Silber aus Altmetall zugewiesen werden (Gowland 1912, Salter & Northover 1992, Rehren 1995).

Die hohen Schwermetallgehalte liegen fast ausschließlich als Oxide vor, nur in wenigen größeren Rissen oder Poren fanden sich Metallrelikte. Da sich bei der Kupellation aber die Metalloxide auf dem Metallbad bilden, die Herdauskleidung jedoch unter dem Metall liegt, erschien es notwendig, die physikalische Trennung von Oxid und Metall näher zu betrachten.

Die Trennung von Bleioxid und Silber

Zu Beginn der Treibearbeit liegen die beiden Metalle Blei und Silber, gegebenenfalls verunreinigt durch weitere Elemente wie Kupfer, Antimon, Wismut etc., als eine einheitliche Schmelze vor, die auf einem porösen Herd aus Mergel, Ton oder Aschen bei Temperaturen von rund 1000°C gehalten wird. Durch das Aufblasen von Luft oxidiert das Blei

mit den Verunreinigungen zu Bleiglätte, die sich als flüssige Haut oder Schicht auf das Metallbad legt. Das Silber bleibt von der Oxidation unangegriffen und reichert sich entsprechend in der Metallschmelze an. Die Trennung von Oxid und Metall erfolgt dann entweder, indem die Oxidschmelze mit Rechen o.ä. abgezogen wird bzw. durch eine Glättgasse abfließt, oder dadurch, daß der saugfähige Untergrund die Bleiglätte absorbiert. Letzteres ist stets der Fall beim Probieren, wo kleine Stoffmengen quantitativ sauber getrennt werden müssen; ersteres spielt vor allem in der großmaßstäblichen Silbergewinnung eine Rolle, aber auch dort werden stets poröse Massen als Herdauskleidung verwendet.

Von besonderem Interesse ist für uns der Mechanismus, der die Trennung von Metall und Oxid mit Hilfe poröser Untergründe vollzieht, kommt doch vor allem hier der Plinius'sche Vergleich zum Tragen. Bei rund 1000°C liegen Metall und Oxid als zwei kaum miteinander mischbare Schmelzen vor, die sich daher entsprechend ihrer unterschiedlichen Dichte bereits von allein trennen: Wie Öl und Wasser. Die Herdauskleidung ist am Rande hochgezogen, das Metallbad entwickelt seiner Oberflächenspannung wegen einen nach unten weisenden Meniskus, so daß die Oxidhaut zum Rand hin abgeführt wird. Die eigentliche Scheidung aber erfolgt dann durch die unterschiedlichen Benetzungseigenschaften der beiden Schmelzen gegenüber nichtmetallischen porösen Materialien: Die Bleiglätte wird als benetzende Flüssigkeit aufgrund von Kapillarkräften eingesogen, während das flüssige Metall als nichtbenetzende Flüssigkeit abgestoßen wird und zum Eindringen einen Mindestdruck benötigt, um die Kapillarkräfte zu überwinden (Häfner 1963). Dieser kritische Infiltrationsdruck ist von einer ganzen Reihe von Parametern abhängig; für uns sind hier vor allem der Porenradius des Untergrundes, die Oberflächenspannung der jeweiligen Flüssigkeit sowie der Berührungswinkel zwischen Flüssigkeit und Untergrund von Bedeutung. Porenradius und Oberflächenspannung sind unabhängige Materialeigenschaften, wobei der Porenradius durch die Wahl feinerkörniger Substanzen günstig beeinflusst werden kann, wie schon von Ercker (1580, 56ff) intuitiv erkannt, während der Berührungswinkel stark von der chemischen Reaktionsfreudigkeit der beiden sich berührenden Substanzen abhängt (Haar & Atterton 1950, 1953): Chemische Reaktivität begünstigt die Benetzung. So wird also die flüssige Bleiglätte als Oxidschmelze von der porösen Herdauskleidung eingesogen, während das Metall obenauf liegenbleibt.

Aufgrund seiner hohen Oberflächenspannung neigt die Metallschmelze dazu, eine flach abgerundete Kugelform anzunehmen: Man denke an einen

Tropfen Quecksilber; dadurch rutscht die an der Oberfläche entstehende Bleiglätte randlich der Schwerkraft folgend nach unten, bis sie von der Auskleidung aufgesogen wird. Die für diese Funde typische dreieckige Finne (Abb. 7) aus reiner Glätte ist so von ihrer Form her zu erklären; da sie frei von Herdmaterial ist, muß sie durch den Prozeß selbst entstanden sein. Wir interpretieren sie als den Saum von Bleiglätte, der den Regulus am Ende des Prozesses umgibt; auch hier wirken Kapillarkräfte, diesmal entgegen der Schwerkraft.

Am Ende bleibt somit ein nahezu reiner Silbertropfen, der auf dem vollgesogenen Untergrund sitzt wie auf einem nasen Schwamm, in den er trotz seiner deutlich höheren Dichte nicht einsinken kann, da das Auflastgewicht des Metalls den notwendigen Infiltrationsdruck zur Überwindung der Kapillarkräfte nicht erreicht. Nur in Rissen oder größeren Poren gelingt Metall in die Auskleidung (vgl. Abb. 10). Eine Quantifizierung dieser Verhältnisse ist nur theoretisch möglich; für Formsande zum Gießen von Stahl wurden entsprechende Berechnungen und Versuche angestellt (Atterton 1958), die zeigten, daß bei einer Partikelgröße von 0,2 mm Auflasthöhen flüssigen Metalls im Bereich von 40 bis 150 cm notwendig waren, um zu einer Infiltration zu kommen: Für moderne Gießereien sicherlich relevante Werte, für die antike und mittelalterliche Gewinnung von Silber eher unrealistische Größen.

Führt man sich jetzt noch einmal das Bild des aufgesägten Bleiglättestückes mit seinen über 80 Gew% Bleioxid und dem leuchtenden Rot reiner Glätte vor Augen, so verwundert die Beschreibung durch Plinius nicht mehr: Glätte und Silber entmischen sich tatsächlich wie Öl und Wasser, und das Silber „schwimmt“ am Ende auf der Glätte. Daß in dieser Glätte in Wirklichkeit ein mehr oder minder stabiles Gerüst von Mergel, Ton und Pflanzenasche, das nur noch mit 10 bis 15 Gew% an der gesamten Menge vertreten ist, die Herdauskleidung stabilisiert, wird erst bei sehr genauem Hinsehen offenbar (vgl. Abb. 9).

Aus dem Gesagten lassen sich auch die besonderen Materialeigenschaften ableiten, die zur Herstellung von Herdauskleidungen und Kupellen notwendig sind: Das Material muß feinkörnig und porös sein, dabei aber standfest und gut formbar, ohne in der Hitze zu reißen, es sollte von Oxiden benetzbar sein, nicht aber von Metallen, es muß dem chemischen Angriff von flüssigem Bleioxid bei rund 1000°C standhalten, und schließlich sollte es weithin verfügbar sein. Von den vorneuzeitlich zur Verfügung stehenden Stoffen scheinen Mischungen aus Ton, fein gemahlene Aschen und Mergel diese Bedingungen optimal zu erfüllen.

Die Grenzen dieser Materialien sind ebenfalls in archäologischen Funden konserviert: Fast immer

enthalten solche Bleiglättefunde Metalltröpfchen, eingedrungen auf Rissen oder größeren Poren: Hier reichte aufgrund der größeren Porenöffnung der aus der Auflast resultierende Druck aus, das Metall in die Unterlage eindringen zu lassen. Es ist auch klar, warum stets Werkblei eingedrungen ist und kaum Silber: Zu Beginn des Prozesses ist die auflastende Metallsäule und daher der wirksame Druck am höchsten, zugleich aber der Silbergehalt des Metallbades noch relativ gering. Reißt das Material jedoch zu einem späteren Zeitpunkt auf, so kann dies zu erheblichen Silberverlusten führen, vor denen noch in modernen Textbüchern gewarnt wird (Tafel und Wagenmann 1951).

Schließlich gibt es aus Sardis einen entsprechenden Bleiglättkekuchen, der in seiner Mitte eine treppenartige Vertiefung erkennen läßt, wo offenbar der verbleibende Regulus so schwer bzw. die Herdauskleidung so weich wurde, daß er tief in den Untergrund eingesunken ist (Craddock, mdl. Mittlg.); es wäre interessant zu erfahren, woraus diese Herdauskleidung ursprünglich bestand.

Zusammenfassung

Am Beispiel eines mittelalterlichen Bleiglättkekuchens wird gezeigt, daß die Trennung von Bleioxid und silberreichem Metall im flüssigen Zustand auf porösen Untergründen anhand unterschiedlich wirkender Kapillarkräfte zu erklären ist; der entscheidende Faktor dabei ist die Oberflächenspannung bzw. das damit in Verbindung stehende Benetzungsverhalten der beiden unmischbaren Schmelzen. Während flüssiges Metall zur Überwindung der Kapillarkräfte einen bestimmten Mindestdruck erreichen muß, werden die Oxide aktiv eingesogen und damit von der Metallschmelze getrennt.

Die analytischen Befunde werden in den bescheidenen Korpus von Vergleichsmaterial eingeordnet, wodurch es möglich ist, die hier auch archäologisch begründete Primärgewinnung von Silber von der Aufarbeitung von Altmetall zu trennen. Die beobachteten Strukturen und Mechanismen erlauben es zudem, die bislang unverständliche Aussage von Plinius, daß am Ende der Kupelation das Silber aufschwimme wie Öl auf Wasser, als phänomenologisch richtig zu interpretieren, da die Herdauskleidung zwar durch rund 15 Gew% Ausgangsmaterial stabilisiert wird, jedoch äußerlich weitgehend roter Bleiglätte gleicht.

Summary

Analytical results from the investigation of a medieval litharge cake from the Harz Mountains are given

and set into relation to the limited number of comparable finds. Due to its low copper content, it is interpreted as a residue from primary production of silver by cupelling a bullion smelted from rich galena ores, instead of the recycling of scrap metal. This is in good agreement with and confirming the archaeological situation.

More generally, the investigation tackled the absorption behaviour of liquid metal and litharge, resp., concluding that capillary forces control the differentiated uptake of the two melts by the hearth lining or cupel. Surface tension and the related wetting behaviour promote the soaking of the liquid oxide, while the metal would need additional pressure to overcome the surface tension and to penetrate the porous fabric.

The observed features are in good agreement with Plini's description of silver floating on top of the litharge. This „litharge“ is stabilized and separated from the metal by a semi-permeable spongy structure, contributing only about 15 wt% to the total cake without affecting its appearance.

Danksagung

Dr. Justine Bayley, English Heritage, ermöglichte uns Zugang zu unpubliziertem Vergleichsmaterial aus römischen und vikingerzeitlichen Fundkomplexen einschließlich der zugehörigen Analyse-daten, wodurch die grundsätzliche Gleichartigkeit bestimmter Phänomene der Bleiglättefunde unabhängig von Zeit und Raum weiter untermauert werden konnte. Hier sei auch ausdrücklich der Beitrag Bayley & McDonnell (1990) erwähnt, auf dem bereits der hier gemachte Interpretationsvorschlag zu Plinius *Naturalis Historia*, Buch 33, § 95 gegeben wurde. Unsere Arbeit erfolgte in Unkenntnis dieses Posters. Kerstin Eckstein verdanken wir weiterführende und aufschlußreiche Diskussionen zu physikochemischen Mechanismen bei der Kupelation. Eine gemeinsame Publikation mit den beiden Vorgenannten zu diesem Themenkomplex ist in Vorbereitung. Dr. Albrecht Locher stellte freundlicherweise das Manuskript der Projektgruppe Plinius über „Silberbergbau und Silberverhüttung in Hispanien nach der *NATURALIS HISTORIA* des Älteren Plinius“ vor dessen Veröffentlichung zur Einsichtnahme zur Verfügung; der dort erfolgenden vollständigen Neubearbeitung der einschlägigen Paragraphen soll hier in keiner Weise vorgegriffen werden. Die optischen Präparate wurden von Andreas Ludwig in der gewohnten hohen Qualität hergestellt, und die chemischen Analysen besorgte Wolfgang Steger. Ihnen allen gilt unser Dank.

Literatur:

- Andrae, Chr. (1989): Johanneser Kurhaus bei Clausthal-Zellerfeld. Pflanzen als Grabungshelfer? - Möglichkeiten der botanischen Prospektion. - Berichte zur Denkmalpflege in Niedersachsen 9, 98-102.
- Atterton (1958): Foundry 86, Jan. 78-83, Feb. 107-111, März 92-95 (zitiert nach Häfner 1963).
- Bachmann, H.-G. (1977): Bleiglätte-Fund aus der Nordeifel. - Bonner Jahrbücher 177, 617-622.
- Balck, F. & Klappauf, L. (1993): Ein universelles Vermessungssystem für die zeichnerische Dokumentation in der Denkmalpflege - TRI-GOMAT. - Zeitschr. f. Vermessungswesen 118, 205-217.
- Bayley, J. & McDonnell, G. (1990): Litharge Cakes as Evidence for Silver Refining. - Intern. Symp. Archaeometry '90, Abstract 131.
- Brockner, W., Kolb, E. & Heimbruch, G. (1989): Eine Silberaffinerhütte des frühen Mittelalters in Badenhausen am Harz. - Nachr. aus Nieders. Urgeschichte 58, 193-206.
- Both, F. (1996): Düna.- II. Die Keramik. - Materialhefte zur Ur- und Frühgeschichte Niedersachsens (im Druck).
- Eckstein, K., Rehren, Th. & Hauptmann, A. (1994): Hochmittelalterliches Montanwesen im sächsischen Erzgebirge und seinem Vorland: Die Gewinnung von Blei und Silber. - Der Anschnitt 46, 122-132.
- Ercker, L. (1580): Beschreibung der allervornehmsten mineralischen Erze und Bergwerksarten vom Jahre 1580. - Freiburger Forschungshefte D 34, Berlin 1960.
- Freestone, I., Meeks, N. & Middleton, A. (1985): Retention of Phosphate in buried Ceramics: An Electron Microbeam Approach. - Archaeometry 27, 161-177.
- Gowland, W. (1912): The Metals in Antiquity. - Journal of the Royal Anthropol. Inst. of GB and Ireland 42, 235-292.
- Haar & Atterton (1950, 1953): J. Iron & Steel Inst. 166, 1ff & 175, 19 (zitiert nach Häfner 1963).
- Häfner, W. (1963): Das Eindringen flüssiger Metalle in die Oberfläche von Formstoffen. In: F. Roll (Hrsg): Handbuch der Gießereitechnik, 2. Band, 2. Teil, S. 358-376.
- Heimbruch, G. (1990): Archäometrie an Verhüttungsrelikten der Harzregion. - Diss. TU Clausthal.
- Heimbruch, G. & Brockner, W. (1989): Johanneser Kurhaus bei Clausthal-Zellerfeld. Archäometrische Untersuchungen an Erz-, Schlacken-, Metall- und Bleiglättefunden der Grabung 1978. - Berichte zur Denkmalpflege in Niedersachsen 9, 103-110.
- Hillebrecht, M.-L. (1989): Energiegewinnung auf Kosten der Umwelt. - Berichte zur Denkmalpflege in Niedersachsen 9, 80-85.
- Klappauf, L. (1991): Zur Bedeutung des Harzes und seiner Rohstoffe in der Reichsgeschichte.- In: H.W. Böhme (Hrsg): Siedlungen und Landausbau zur Salierzeit. Teil 1: In den nördlichen Landschaften des Reiches. RGZM Monographien 27, 211-232.
- Klappauf, L. (1993): Zur Archäologie des Harzes im frühen Mittelalter. Eine Skizze zu Forschungsstand und Aussagemöglichkeiten. - In: M. Brandt & A. Eggebrecht (Hrsg): Bernward von Hildesheim und das Zeitalter der Ottonen. Katalog der Ausstellung Hildesheim 1993, 249-257.
- Klappauf, L. & Linke, F.-A. (1989): Johanneser Kurhaus bei Clausthal-Zellerfeld. Grabungsbefunde des mittelalterlichen Verhüttungsplatzes der Blei- und Silbergewinnung. - Berichte zur Denkmalpflege in Niedersachsen 9, 86-92.
- Meeks, N., Craddock, P., Geckinli, A., Hook, D., Middleton, A. & Ramage, A. (1994): Scientific Study of the Refractory Remains from the Lydian Gold Refinery at Sardis. - Intern. Symp. Archaeometry '94, Ankara, Abstract 215.
- Nriagu, J. (1985): Cupellation: The Oldest Quantitative Chemical Process. - J. Chem. Educ. 62, 668-674.
- Pernicka, E. & Bachmann, H.-G. (1983): Archäometallurgische Untersuchungen zur antiken Silbergewinnung in Laurion. III. Das Verhalten einiger Spurenelemente beim Abtreiben des Bleis. - Erzmetall 36, 592-597.

- Piaskowski, J. (1957): Metalurgia W Histori naturalnej G. Pliniusza Starszego. - Archeologia 9, 99ff.
- Projektgruppe Plinius (im Druck): Silberbergbau und Silberverhüttung in Hispanien nach der NATURALIS HISTORIA des Älteren Plinius.
- Rehren, Th. (1995): Cupel and Crucible, The Xanten Process of Silver Recovery. - PACT 51, im Druck.
- Rehren, Th. & Goldenberg, G. (im Druck): Keltisches Metallhandwerk im Oppidum von Altenburg.
- Salter, Ch. & Northover, P. (1992): Metalworking at Hengistbury Head, Dorset and the Durotrigan Coinage: A Reinterpretation of an Iron Age and Roman Industrial Site. - Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 267, 651-658.
- Schiffner, C. (1912): Einführung in die Probierkunde. Halle, W. Knapp.
- Südekum, W. (1989): Johanneser Kurhaus bei Clausthal-Zellerfeld. Geoelektrische Kartierungen an dem mittelalterlichen Verhüttungsplatz. - Berichte zur Denkmalpflege in Niedersachsen 9, 93-97.
- Tafel, V. & Wagenmann, K. (1951): Lehrbuch der Metallhüttenkunde, Bd. I: Gold, Silber, Platinmetalle, Kupfer, Quecksilber, Wismut. Leipzig, S. Hirzel.