

THILO REHREN UND ANDREAS HAUPTMANN

Silberraffinations-Schlacken aus der CUT (Xanten), Insula 39: Mineralogische Untersuchung und archäometallurgische Interpretation

Herrn Professor Dr. H.-G. Bachmann zum 65. Geburtstag gewidmet

ZUSAMMENFASSUNG

Bei Grabungen in der Insula 39 im Archäologischen Park Xanten wurden in den Jahren 1989 bis 1992 neben zahlreichen Schmiedeschlacken auch Überreste der Silberraffination gefunden. Neben einem Fragment eines Kupellationsbodens sind es verschiedene Tiegel und Tiegelschlacken, die sich der Verarbeitung von Silber sowie der Aufarbeitung der Kupellationsböden zuordnen lassen. Die archäometallurgische Interpretation der Funde ergänzt das bekannte Kupellationsverfahren um ein Recycling von Kupellationsresten, um darin enthaltenes Silber auszubringen. Für dieses Recycling wird ein Aufschmelzen der Abfälle unter Zuschlag von Sand postuliert, bei dem sich die Wertmetalle in einem Regulus sammeln, während die Verunreinigungen in einer Bleisilikatschlacke abgetrennt werden. Die geringe Menge der Rückstände, ihre Gehalte an Kupfer, Zink und Zinn sowie die Fundsituation in der Siedlung sprechen für eine kleinmaßstäbliche Verarbeitung von Altmetall in einem Handwerksbetrieb.

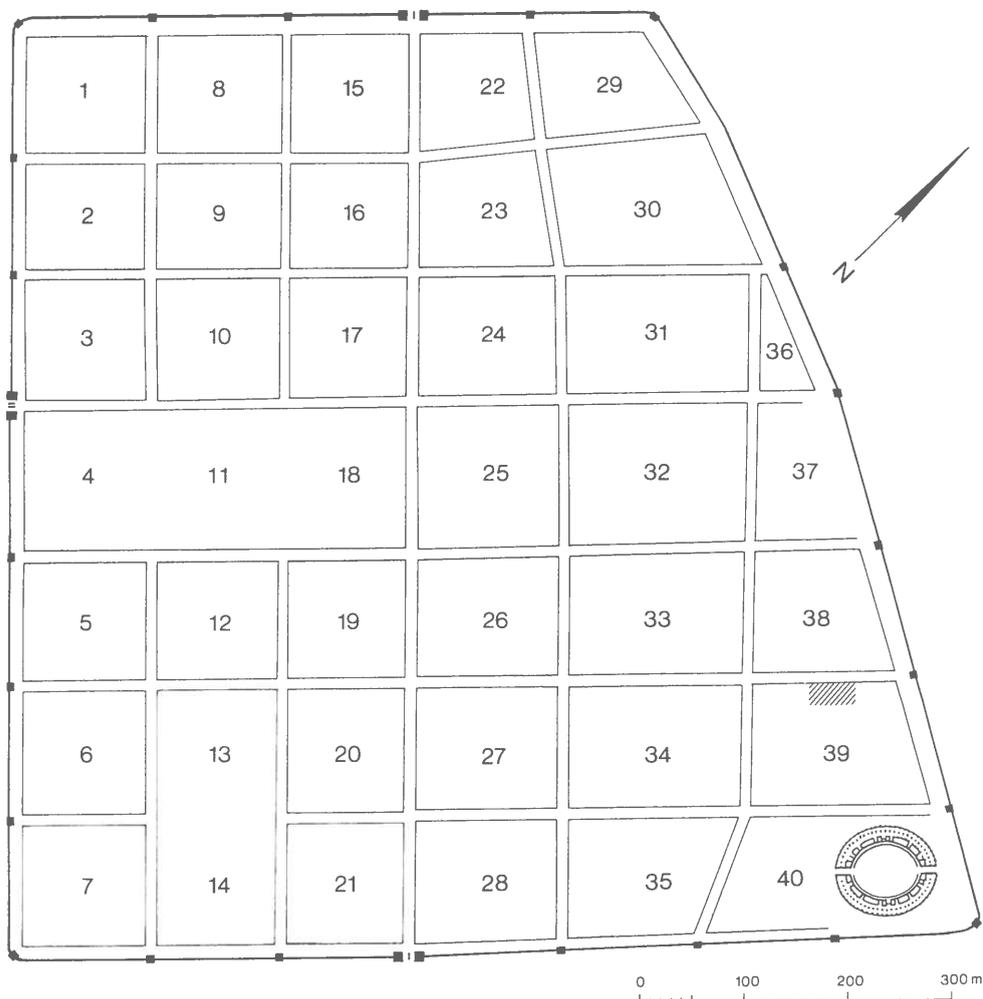
FUNDSITUATION DER SILBERSCHLACKEN

Im Rahmen der kontinuierlichen Grabungstätigkeit im Archäologischen Park Xanten wurde in den Jahren 1989 bis 1992 ein vermutlich handwerklich genutzter Bereich der Insula 39 aufgedeckt (VOLLMER-KÖNIG in diesem Band 9ff.). Die ergrabenen Schichten reichen vom Ende der Colonia Ulpia Traiana (CUT) im späten dritten Jh. n. Chr. bis zu vorcoloniazeitlichen Spuren der Besiedlung. Über das gesamte Grabungsareal verstreut wurden zahlreiche Schlacken geborgen, die anhand äußerer Merkmale, chemischer und mineralogischer Analysen als Schmiedeschlacken identifiziert wurden, wie sie aus römischen Zusammenhängen regelmäßig und in großem Umfang bekannt werden und auch aus der CUT bereits publiziert sind (HAUPTMANN und MAI 1989). Im Schnitt 90/17 (Abb. 1) lagen zwischen diesen Eisenschlacken mehrere archäometallurgische Funde, die sich deutlich von den Schmiedeschlacken unterscheiden (Tab. 1). Sie stammen aus dem obersten, durch landwirtschaftliche Aktivitäten gestörten Bereich, der an Hand der begleitenden Keramik auf die 1. Hälfte des 3. Jhs. datiert wird¹.

Die hier vorzustellenden Funde gehören nicht zur Weiterverarbeitung des Eisens, obwohl sie gemeinsam mit zahlreichen Schmiedeschlacken gefunden wurden. Sie wurden eingehend untersucht, da sie einen neuen Aspekt in die bislang bekannten handwerklichen Tätigkeiten der CUT zu bringen versprochen. Zwar liegen aus den Gra-

¹ Mündl. Mitteilung von K. Kraus.

COLONIA ULPIA TRAIANA



1 Lage der Insula 39 in der Colonia Ulpia Traiana (CUT).
Der Bereich, aus dem die hier untersuchten Schlacken stammen, ist schraffiert dargestellt.

Probennummer Rehren/Hauptmann	Fundnummer Arch. Park Xanten	Objektbezeichnung Rehren/Hauptmann
D 7/27b	90/16 30.201	Tiegelschlacke
D 7/28	90/17 30.203	Kupellationsboden
D 7/32	90/16 30.201/36	Tiegelschlacke
D 7/34	90/17 30.203/22	Tiegelschlacke
D 7/37	92/16 33.302	Tiegelschlacke
D 7/38	92/16 33.302 BS1	Reaktionstiegel
D 7/40	92/16 HA 2. Planum	Tiegelschlacke
D 7/43	92/14 33.330 bs1	Gußstiegel

Tabelle 1 Archäometallurgisch untersuchte Proben.

bungen im Archäologischen Park sowie dem nahegelegenen Bereich von Vetera Castra zahlreiche Metallgegenstände und Belege für Bunt- und Edelmetallverarbeitung vor (RIECHE und SCHALLES 1987), eine umfassendere naturwissenschaftliche Untersuchung dieser Funde mit dem Ziel der Rekonstruktion römischer Arbeitstechniken und -verhältnisse steht bislang jedoch noch aus. Als besonderer Glücksfall darf es angesehen werden, daß neben den Tiegeln und Tiegelschlacken auch ein Teil eines Kupellationsbodens vorliegt, der eine schlüssige Prozeßrekonstruktion der Funde zur Silberraffination erlaubt.

Die früheste archäometallurgische Untersuchung von Überresten römischer Silberraffination stammt von GOWLAND (1900). Anhand der Analysen von Material, das 1894 in Silchester in England gefunden wurde, kann er zeigen, daß es sich dabei um die Herde von Kupellationsöfen handelt; an den hohen Calcium- und Phosphorgehalten identifiziert er Knochenasche als ursprünglichen Hauptbestandteil, und aus dem hohen Anteil an Kupfer leitet er eine Raffination von Silber ab.

Ähnlich detaillierte analytische Arbeiten zu diesem Thema sind unseres Wissens seither nicht veröffentlicht; NORTHOVER (1987) gibt einige Hinweise auf römische Silberraffinationsreste aus Hengistbury Head, Dorset, und ÉLUÈRE u. a. (1989) berichten über mittelalterliche Kupellation aus der Bretagne. Da in den letzten Jahren eine Zunahme an archäologischen Fundmeldungen von Kupellen zu beobachten ist (vgl. BAYLEY 1992 für weiterführende Angaben), erschien eine nähere Untersuchung der vorliegenden Funde angezeigt, um die Charakteristika dieser wichtigen Fundart weiter herauszuarbeiten.

MAKROSKOPISCHE BESCHREIBUNG DER FUNDE

Der Kupellationsboden

Die Farbe des Fundes ist stumpf grauweiß, z. T. schwarz gefleckt und mit leicht grünlichen Anflügen (Abb. 2). Er ist konvex-konkav geformt und wiegt knapp 80 g. Die konkave Außenfläche wird als Oberseite angesprochen. In der Schnittfläche zeigt sich ein dunkel gefärbter, leicht porösen Kernbereich sowie eine 1 bis 2 mm starke Verwitterungsschicht.



2 Fragment eines Kupellationsbodens aus der Insula 39, CUT.

Die rauhe, konkave Fläche wird als Oberseite angesprochen. Links oben in der Schnittfläche ist ein Silberkorn (hell glänzend) zu erkennen. Die kleineren hellen Partikel in der Mitte der Fläche sind Kupfer. Probe D 7/28.

Die Tiegel und Tiegelschlacken

Hier lassen sich zwei Typen unterscheiden: Guß- oder Schmelztiegel, in denen Metall verflüssigt wurde mit nur geringer Beeinflussung des Tiegelininneren, und Reaktionstiegel mit massiver Schlackenfüllung, in denen das Wertmetall von seinen Verunreinigungen getrennt wurde.

Der am besten erhaltene Gußtiegel (Abb. 3) ist annähernd kugelförmig. Sein Außendurchmesser beträgt etwa 5 cm, der Innendurchmesser knapp 3 cm; das Gußvolumen kann also nicht viel über 10 ccm betragen haben, was immerhin gut 100 g Silber entspricht. Die Öffnung des Tiegels ist tropfenförmig ausgelängt, 2,5 cm breit und 3 cm lang. Seitlich unterhalb der Gießöffnung hat er ein rundes Loch von 13 mm Durchmesser, von der Oberkante des Tiegels nur durch einen 6 mm breiten Steg getrennt. Der zweischalige Aufbau des Tiegels, d. h. der Überzug des eigentlichen Tiegelkörpers durch eine zweite Tonschicht, deutet auf ein Gießen im Wachsausschmelzverfahren hin (ECKERT 1990); die Funktion der seitlichen Öffnung ist unklar.

Die Keramik des Tiegels besteht aus dunklem Ton mit einer Magerung aus feinem Quarzsand. Die Wandstärke beträgt oben 6 mm und nimmt nach unten hin auf etwa das Doppelte zu, so daß der Innenraum keine ausgeprägt kugelige Form zeigt. Die äußere, stark verschlackte Tonlage, mit der die Gußform auf dem Schmelztiegel fixiert worden ist, ist ungleichmäßig aufgebracht; ihre größte Dicke (5 mm) und zugleich auch den höchsten Verschlackungsgrad hat sie an der hinteren Seite des Tiegels, d. h. gegenüber dem ausgelängten Teil der Gußöffnung, während sie nach vorne und zu den Seiten hin kontinuierlich dünner wird bis zum völligen Fehlen im vorderen Teil.



3 Gußtiegel aus der Insula 39, CUT. M. 1:1.

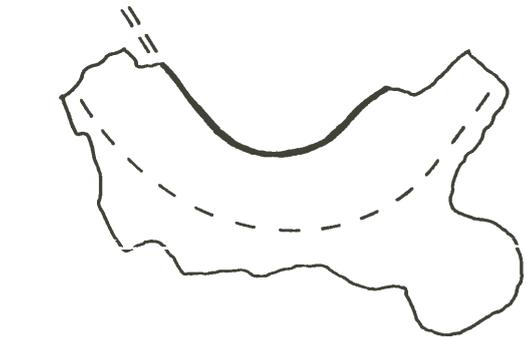
Im Gegensatz zum kugeligen Äußeren ist der Innenraum eher zylindrisch geformt. Hinten ist der Tiegel von einer zweiten, stark verglasten Tonschicht überzogen, die nach vorn hin dünner wird und am Ausguß ganz fehlt.

4 Fragment einer Schlackenfüllung eines Reaktionstiegels aus der Insula 39, CUT. M. 1:1.

Die Schlacke ist im Tiegel erstarrt, der anschließend zerschlagen wurde, um den Regulus aus seinem Boden zu bergen. Zu erkennen ist die ursprüngliche Oberfläche der Schlackenfüllung (oben), der Abdruck des Regulus (unten) sowie ein Teil der Tiegelkeramik (unten links). Im unteren Bereich der Schnittfläche sind als helle Tropfen nicht abgesetzte Metalleinschlüsse zu erkennen. Die Porosität nimmt nach oben hin zu. – Probe D 7/37.

Die Reaktionstiegel liegen nur in Fragmenten vor, meist anhaftend an Tiegelschlacken. Soweit rekonstruierbar, handelt es sich um knapp faustgroße, nur wenig gebauchte Formen (Abb. 4) mit konischem Boden (Abb. 5). Sie bestehen aus hell grau bis leicht rötlich gefärbter und kräftig mit Quarz gemagerter Keramik mit einer Wandstärke von 4–10 mm. Die Tiegel sind an der Außenseite durch die Befeuerung verglast und von einer schlierig rot-schwarzen Schlackenschicht überzogen. Dickere Partien sind durch zahllose Gasbläschen wie aufgeschäumt. Im Bodenbereich steigt die Wandstärke auf bis zu 20 mm an.

Die Schlacken in diesen Tiegeln sind äußerlich weißlich grün verwittert. Im frischen Bruch sind die Schlacken orange-rot mit Glasglanz. Ihre Konsistenz ist glasig dicht (Abb. 6) mit wechselnden Gehalten an Gasblasen. Alle Schlacken enthalten Metalltröpfchen mit Durchmessern bis zu 1 mm.



5 Boden eines Reaktionstiegels aus der Insula 39, CUT. M. 1:1.

Der spitz zulaufende konische Querschnitt wird auf der Schnittzeichnung deutlich, ebenso der scharfe Übergang zwischen der Tiegelkeramik und dem äußeren, schwarz verglasten Bereich. Im Innern ist der Boden von einer gelblichen Haut aus Bleisilikatglas überzogen. – Probe D 7/38.

6 Fragment einer glasig-dichten Tiegelschlacke aus der Insula 39, CUT. M. 1:1.

Links Tiegelwandung mit äußerem verglasten Bereich. Unten zeichnet sich der Abdruck eines Regulus ab. Deutlich heller ist die dünne Verwitterungshaut zu erkennen, die das Glas umgibt. – Probe D 7/40.

CHEMISCHE UNTERSUCHUNG DER FUNDE

Die chemische Untersuchung der Proben erfolgte nach einem Säureaufschluß von jeweils rund 50 bis 100 mg Pulver mit dem Atomabsorptionsspektrometer PE 3030 auf die Elemente Silizium, Aluminium, Eisen, Magnesium, Calcium, Kalium, Kupfer, Zink, Blei, Zinn und Silber; Phosphor wurde photometrisch bestimmt. Es wurden Proben aus sechs verschiedenen Tiegelschlacken sowie vom oberen und unteren Teil des Kupellationsbodens analysiert; die Werte sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Alle analysierten Elemente mit Ausnahme von Silber sind als Oxide berechnet.

Der Kupellationsboden

Der Kupellationsboden besteht hauptsächlich aus Blei- und Kupferoxid, Nebenelemente sind Silizium, Calcium und Phosphor; die übrigen Elemente liegen alle unter 1%. Von den Spurenelementen ist besonders das Vorkommen von Silber und Zinn zu beachten; beide liegen im 1/10%-Bereich. Die ersten sieben Elemente in der Tabelle, also Silizium bis Phosphor, repräsentieren in etwa das Material, aus dem der Kupellationsboden ursprünglich hergestellt worden war; Kupfer, Zink, Blei, Zinn und Silber stammen dagegen von der Beschickung der Kupelle. Deutlich erkennbar sind die unterschiedlichen Gehalte an Phosphor, Kupfer und Silber in der oberen und der unteren Hälfte des Kupellationsbodens; Kupfer und Silber sind in der oberen Hälfte angereichert, Phosphor in der unteren Hälfte.

Die zum Vergleich angegebenen Analysenwerte der von Gowland untersuchten römischen Kupellationsherde aus Silchester sind deutlich ärmer an Silizium, Aluminium und Eisen, während Calcium und Phosphor stärker vertreten sind. KASSIANIDOU (1992) berichtet dagegen von Kupellationsböden mit 80% Bleioxid aus dem 7. Jh. v. Chr., die phosphorfrei sind. Offensichtlich gab es einen breiten Spielraum für die Zusammensetzung der Kupellationsherde und Kupellen von reiner Knochenasche bis zu reinem Ton oder Mergel.

Die Tiegelschlacken

Die Zusammensetzung der Tiegelschlacken ist recht homogen; Hauptkomponenten sind PbO und SiO₂, weiterhin CaO und Cu₂O. Besonders ist auf die ungewöhnlich hohen Gehalte an Phosphor, Zinn und Silber hinzuweisen, die in vergleichbaren bekannten Bleisilikatschlacken (REHREN u. a. 1993) eine nur untergeordnete Rolle spielen. Die hohen Gehalte dieser Elemente in den Tiegelschlacken weisen ebenso wie der archäologische Fundzusammenhang mit dem Kupellationsboden darauf hin, daß diese Objekte in einem verfahrenstechnischen Zusammenhang miteinander stehen. Auf die Unterschiede in den Hauptelementgehalten wird weiter unten eingegangen.

MINERALOGISCHE UNTERSUCHUNG DER FUNDE

Von mehreren Tiegelschlacken und dem Kupellationsboden wurden Anschliffe zur mikroskopischen Untersuchung hergestellt, um das Gefüge und den Phasenbestand bestimmen zu können. Die Identifizierung der beobachteten Phasen erfolgte mit einem Elektronenmikroskop Typ 6400 von JEOL mit einem EDX-System von NORAN. Die in den vorliegenden Funden beobachteten Mineralphasen sind z. T. – zumindest in der Archäometallurgie – noch nicht beschrieben worden; ihre detaillierte mineralogische Darstellung ist in Vorbereitung.

Der Kupellationsboden

Der Kupellationsboden ist fast vollständig kristallin. In einer mikrokristallinen bis dichten Grundmasse dominieren Oxidphasen, in die gelegentlich Silikate eingestreut sind. Nahe der Oberseite tritt metallisches Silber auf (Abb. 2), etwas darunter metallisches Kupfer. Der Randbereich ist etwa 1 mm tief korrodiert und in sekundäre Phasen umgewandelt.

Die mit Abstand verbreitetsten Verbindungen in dieser Probe sind Bleioxide. Sie bilden ein sperriges Gefüge aus überwiegend länglichen Kristallen (Abb. 7), in die die übrigen Verbindungen eingelagert sind. Weiterhin treten rundliche Aggregate von Kupfer-Blei-Oxid ($\sim\text{CuPbO}_2$) auf. Dieses Oxid füllt den Raum zwischen den Bleioxid-Kristallen vollständig aus, die hier deutlich größer gewachsen sind als in der feinkörnigeren Grundmasse.

Tenorit² (CuO) bildet mit bis zu 1 mm die größten Kristalle im Kupellationsboden, vor allem in der Nähe der Oberseite. Die starke Anisotropie und leicht erkennbare Bireflexion lassen die Verzwilligung der Kristalle deutlich hervortreten. In der Mitte der Probe umschließt Tenorit vielfach metallisches Kupfer (Abb. 8).

Calcium-Stannat (Calcium-Zinn-Oxid, CaSnO_3 , mit teilweiser Blei-Substitution für Calcium) tritt in idiomorphen Kristallen unmittelbar unter der Oberfläche des Kupellationsbodens auf (Abb. 9a). Einige in der Mitte angeschnittene Kristalle zeigen einen Kern von reinem Zinnoxid (Abb. 9b, c), das vermutlich als Kristallisationskeim diente. Größere Kristalle (bis zu 0,05 mm) weisen Zonarbau mit höheren Bleigehalten in der Mitte als im Randbereich auf.

In der Grundmasse treten Nester von rundlichen Calcium-Blei-Silikaten auf (Abb. 10) ($\sim\text{Ca}_5\text{PbSi}_3\text{O}_{12}$ oder $(\text{Ca,Pb})_2\text{SiO}_4$). Sie stehen eventuell mit Calcium-Olivin in strukturellem Zusammenhang. Bemerkenswert ist der

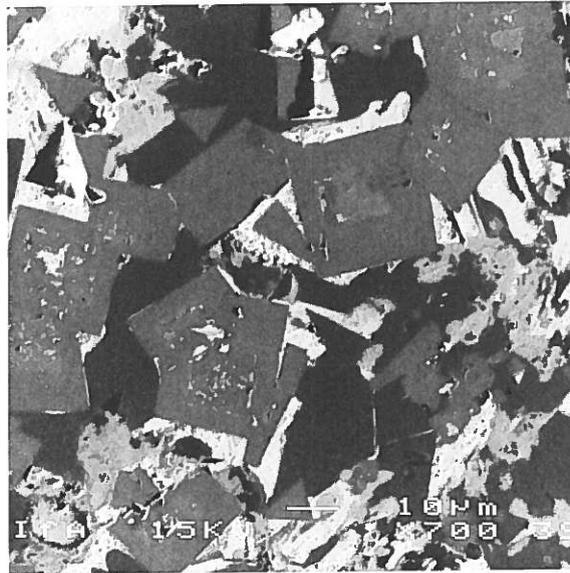


7 Sperriges Gefüge von Bleioxid (weiß) neben Blei-Kupfer-Oxid (grau), Tenorit (links und unten, schwarz) und feinkristallinen Silikaten (oben und rechts, schwarz) im oberen Bereich des Kupellationsbodens. – Probe D 7/28, REM-Aufnahme. Untere Bildkante = 0,25 mm.

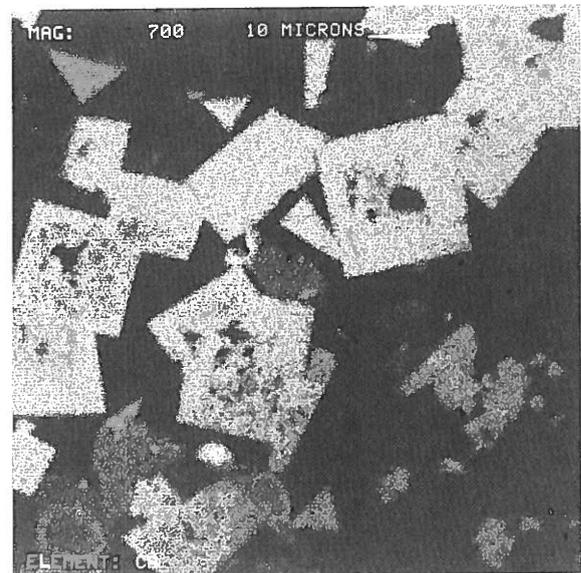
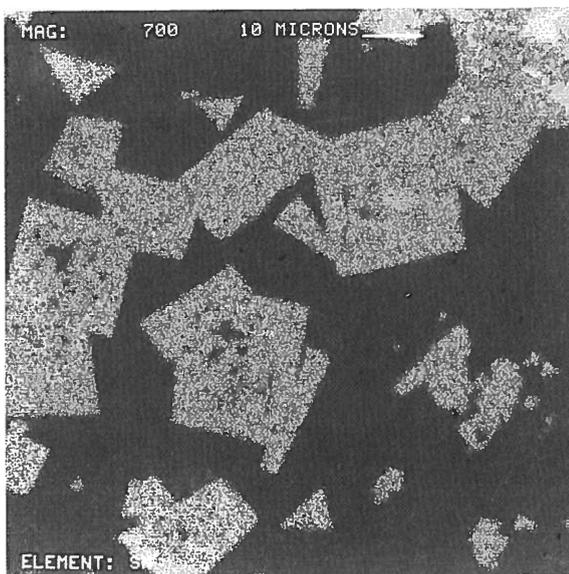
8 Kupfer (hell gelb-orange) umgeben von Tenorit (CuO) (hellgrau) in einer Matrix aus bleidominierten Phasen des Kupellationsbodens aus der Insula 39, CUT. – Mitte der Probe D 7/28, Auflicht. Maßstab = 0,2 mm.

² Bei allen hier diskutierten Phasen handelt es sich um künstliche Verbindungen; trotzdem werden, soweit natürliche Minerale entsprechender Zusammensetzungen

existieren, hier und im folgenden die Mineralnamen verwendet.

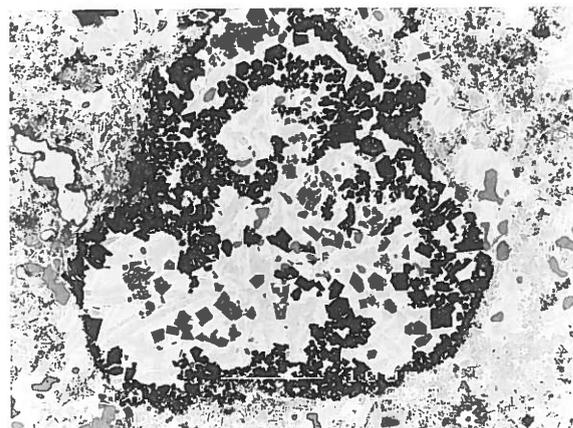
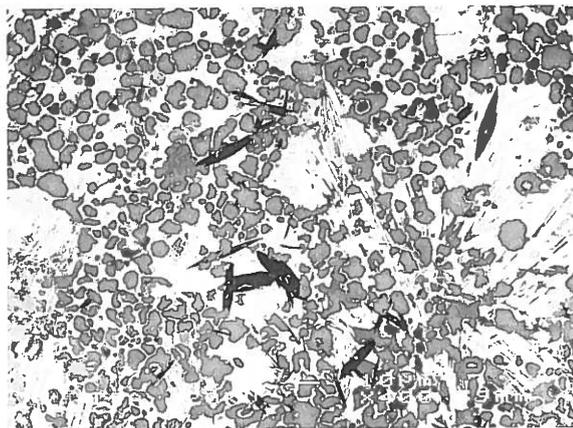


9a Calcium-Stannat (Mitte grau) mit Zinnoxid-Kernen (heller, oben rechts) im Kupellationsboden der Insula 39, CUT. Daneben Kupferoxid (dunkel). Weiß und hellgrau erscheinen verschiedene Bleiphasen, z. T. auch als Einschlüsse im Calcium-Stannat (Mitte, mitte links). – Oberkante der Probe D 7/28, REM-Aufnahme. Bildkante = 0,1 mm.



9b Elementverteilungsbild der Abb. 9a für Zinn. Die beiden Zinnoxid-Keime der Calcium-Stannat-Kristalle (oben rechts) sind deutlich heller als ihre Umgebung, da sie zinnreicher sind. – Oberkante der Probe D 7/28, REM-Aufnahme. Bildkante = 0,1 mm.

9c Elementverteilungsbild der Abb. 9a für Calcium. Die beiden Zinnoxid-Keime der Calcium-Stannat-Kristalle (oben rechts) erscheinen schwarz, sie sind calciumfrei. Unten rechts ist ein Calcium-Blei-Silikat zu erkennen, dessen gegenüber dem Calcium-Stannat geringerer Calciumgehalt in dieser Abbildung als dunkleres Grau erscheint. – Oberkante der Probe D 7/28, REM-Aufnahme. Bildkante = 0,1 mm.



10 Nester von rundlichen Calcium-Blei-Silikaten (grau) in einer Matrix von stengeligen Blei- und Blei-Kupfer-Oxiden (weiß bzw. hellgrau). Schwarz erscheinen Kristalle von Calcium-Magnesium-Silikat. Oberer Bereich des Kupellationsbodens.
– Probe D 7/28, REM-Aufnahme. Untere Bildkante = 0,25 mm.

11 Aggregat von Kalsilit (schwarz) in tafeligem Bleioxid (weiße Stengel) und instabilem Kupfersilikat (graue Bereiche zwischen dem Bleioxid) im Kupellationsboden aus der Insula 39 der CUT. Rechts oben feinste Nadeln von Calcium-Magnesium-Blei-Silikat (schwarz). – Probe D 7/28, REM-Aufnahme. Bildkante = 0,5 mm.

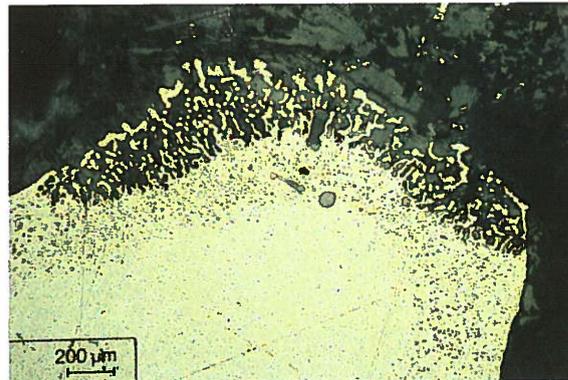
Gehalt von bis zu 3% P_2O_5 in dieser Phase. Ähnlich hohe Phosphorgehalte in dem Eisen-Olivin Fayalit sind aus phosphorreichen Schlacken der Eisenverhüttung von Joldelund bekannt (GANZELEWSKI u. a. 1992).

Kupfer-Blei-Silikat erscheint in runden Aggregaten leistenförmiger Kristalle und auf Zwickeln zwischen Bleioxid-Tafeln. Es ist eine der spätesten Bildungen. Sein Phosphorgehalt liegt bei rund 3% und damit etwas höher als in der Grundmasse. Die Phase ist unter dem Elektronenmikroskop nicht stabil, sondern schrumpft ein; außerdem liegen die zu erhaltenen Analysensummen nur bei 75%, so daß für diese Verbindung mit einem beachtlichen Wassergehalt zu rechnen ist und sie sich eventuell erst während der Lagerung des Stückes im Boden gebildet hat. Eingestreut in die Matrix, oft konzentriert in rundlichen Nestern, finden sich idiomorphe Kristalle von Kalsilit ($KAlSiO_4$) mit wechselnden Gehalten an Natrium für Kalium, also Mischkristalle hin zum Nephelin (Abb. 11). Als akzessorische Phase weit verbreitet sind langnadelige Kristalle von Calcium-Magnesium-Blei-Silikat ($\sim(Ca,Mg,Pb)_2SiO_4$). Das Ca/Mg-Atom-Verhältnis schwankt zwischen 2 und 4, Blei ist mit 6 bis 8 Gew.% wohl nur für die Erdalkalien substituiert.

Die letzte hier vorzustellende Phase ist Blei-Silikat ($\sim Pb_3SiO_8$). Mit geringen Gehalten an Kupfer oder Phosphor ist es vergleichsweise einfach zusammengesetzt; sein Auftreten ist auf Bereiche mit erhöhten Silikatanteilen beschränkt.

Die schon makroskopisch in der Schnittfläche erkennbaren weißen Metalleinschlüsse nahe der Oberseite des Kupellationsbodens sind reines Silber (Abb. 12). Die größeren Partikel erwecken den Eindruck, als seien sie gerade in der Konsolidierung begriffen: randlich gehen sie in lose Silberaggregate über, während der mittlere Teil bereits vollständig aus Metall besteht (Abb. 13). Daneben gibt es langgestreckte Silberdendriten, eingebettet in Bleioxide und Tenorit.

Im mittleren Bereich der Probe sind Einschlüsse von metallischem Kupfer vorhanden, meist von Tenorit umgeben.



12a Silberaggregat an der Oberkante des Kupellationsbodens aus der Insula 39, CUT. Links oben Silberdendriten. Die Matrix ist ein Gemenge von Blei- und Kupferoxiden. – Probe D 7/28, Auflicht. Untere Bildkante = 2,5 mm. Vgl. auch Abb. 2.

12b Detail des Silberaggregates aus Abb. 12a. Deutlich zu erkennen ist der sich nach außen hin auflockernde Verband des Silberkorns. Die grauen Einschlüsse im Silber sind Kupferoxid, die umgebende Matrix besteht aus Blei- und Kupferoxiden. – Probe D 7/28, Auflicht.

Die Tiegelschlacken

In den Schlacken sind neben zahlreichen kugelförmigen, oft mehrphasigen Metalleinschlüssen folgende Silikat- und Oxidphasen in der glasigen Grundmasse zu beobachten: Melilith, Cuprit, Calcium-Blei-Silikat, Calcium-Zinn-Silikat, Blei-Calcium-Silikat und Kalsilit.

Das Glas ist Hauptbestandteil und bildet die Matrix, in und aus der die übrigen Phasen sich gebildet haben. Seine Zusammensetzung ähnelt prinzipiell dem Gesamtchemismus der Proben, es handelt sich also um Bleisilikatglas. Der Gehalt an Kupfer ist deutlich geringer, da Cu^+ sich im Gegensatz etwa zu Zn^{2+} oder Pb^{2+} nicht im Glas löst, sondern als Oxid auskristallisiert; Kalium ist dagegen im Glas angereichert, da außer Kalsilit keine der Phasen Kalium einbaut.

Die verbreitetste Phase ist Melilith $((\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Al},\text{Mg})\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_7$ mit geringen Gehalten an Zink und Blei). Er bildet klare, langgestreckte Kristalle mit charakteristischem H-förmigen Habitus (Abb. 13) oder sternförmige Aggregate. In Bereichen intensiver Kristallisation umschließt der Melilith oft Partikel des Calcium-Blei- bzw. -Zinn-Silikates (s. u.) und ist damit jünger als diese. Melilith ist eine typische Phase in Bleischlacken (FABER 1936), die sich durch ein relativ flexibles Kristallgitter in einem weiten Bereich chemisch-physikalischer Bedingungen bilden kann.

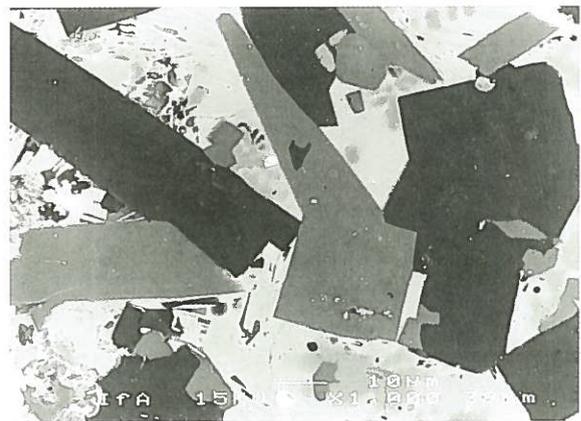
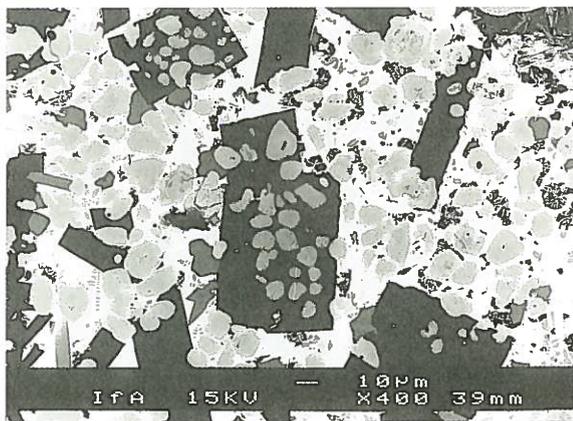
Cuprit (Cu_2O) ist die nächst häufige Phase im Glas. In fiederartigen Dendriten umgibt er Metalleinschlüsse und Silikatphasen (Abb. 14). Cuprit ist Spätkristallit und scheidet sich überwiegend erst bei der Erstarrung des Glases aus. Die feine Verteilung und die intensive rote Eigenfarbe des Cuprits ist Ursache für den roten Gesamteindruck des Glases.

Calcium-Blei-Silikat ($\sim(\text{Ca},\text{Pb})_2\text{SiO}_4$) bildet Aggregate von rundlichen Kristallen (Abb. 15). Diese Phase kristallisiert sehr früh; oft wird sie von großen, später kristallisierten Melilithen umschlossen. Ihr Bleigehalt ist deutlich höher als der der analogen Verbindung aus dem Kupellationsboden; entsprechend niedriger ist der CaO-Gehalt. Weiterhin treten in den Tiegelschlacken relativ große isometrische Kristalle von Calcium-Zinn-Silikat ($\sim\text{Ca}_3\text{SnSi}_2\text{O}_9$) auf (Abb. 16); den zu beobachtenden Verwachsungen nach handelt es sich hierbei ebenfalls um eine frühe Bildung in der Kristallisationsabfolge.



13 Melilith-Kristalle (dunkel) in einer typischen Tiegelschlacke der Insula 39, CUT.
Die Matrix ist Bleisilikatglas mit Dendriten von Cuprit (hell), schwarz sind Poren. – Probe D 7/32, Auflicht.

14 Cuprit-Dendriten in Bleisilikatglas aus einer Tiegelschlacke der Insula 39, CUT. Die fiederartig feinen Dendriten umgeben farblose Melilithkristalle (transparente Nadeln) ebenso wie Metalltröpfchen (dunkel). – Probe D 7/32, Auflicht, + Nicols.

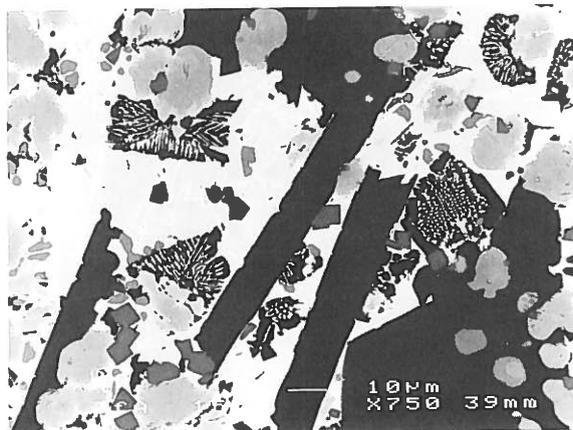


15 Runde Calcium-Blei-Silikate (grau) in Tiegelschlacke der Insula 39, CUT. Das Calcium-Blei-Silikat ist älter als die umgebenden Melilith-Kristalle (schwarz). Die weiße Matrix ist Bleisilikatglas. – Probe D 7/32, REM-Aufnahme.

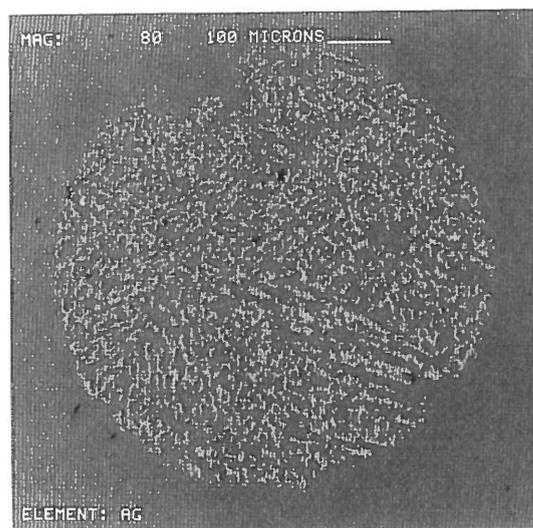
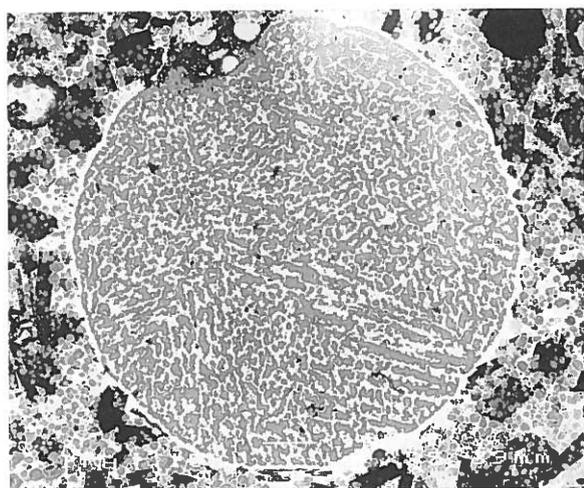
16 Kristalle von Calcium-Zinn-Silikat (grau) neben Melilith (schwarz) in einer Tiegelschlacke der Insula 39, CUT.
Die Matrix besteht aus feinstkristallinen bleidominierten Silikatphasen. – Probe D 7/32, REM-Aufnahme.

Zwei Phasen sind Kristallisate der Restschmelze und treten in eutektischer Verwachsung miteinander auf (Abb. 17): Blei-Calcium-Silikat mit deutlich höheren Bleianteilen als das oben beschriebene Calcium-Blei-Silikat sowie bis zu 2% Phosphor und Kalsilit.

Die Metalleinschlüsse in den Tiegelschlacken sind Kupfer-Silber-Blei-Legierungen (Abb. 18a). Die mikroskopische Untersuchung zeigt, daß meist Kupfer und Silber zu etwa gleichen Teilen vorliegen (Abb. 18b). Untergeordnet treten kupfer-blei- (Abb. 19) oder silber-dominierte Einschlüsse auf (Abb. 20). Gefüge und chemische Zusammensetzung der Metalleinschlüsse entsprechen der begrenzten gegenseitigen Mischbarkeit der Phasen im System Cu-Ag-Pb. Die Silbergehalte sind generell um so höher, je größer der Metalleinschluß ist. Durch die Verwitterung

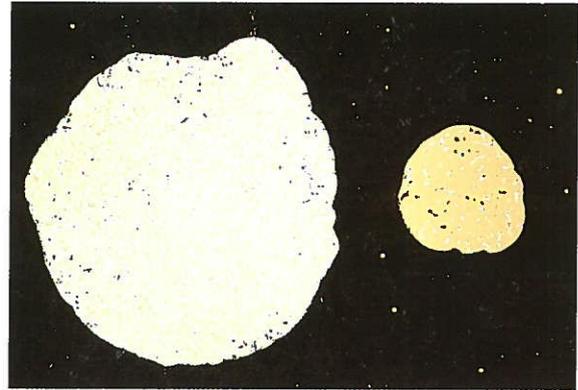


17 Blei-Calcium-Silikat (weiß) eutektisch verwachsen mit Kalsilit (schwarz Rechtecke mit weißen Fiedern) als Spätkristallisationsprodukt der Tiegelschlacke aus der Insula 39, CUT. Ebenfalls schwarz, aber langgestreckt bzw. großtafelig (unten rechts) erscheint Melilith. Die rundlich grauen Einschlüsse sind Calcium-Blei-Silikate (vgl. Abb. 15), kleine dunkelgraue Würfel (Mitte und unten links) sind Calcium-Zinn-Silikat (vgl. Abb. 16). Die Matrix sind Bleisilikate. – Die Probe D 7/32, REM-Aufnahme.



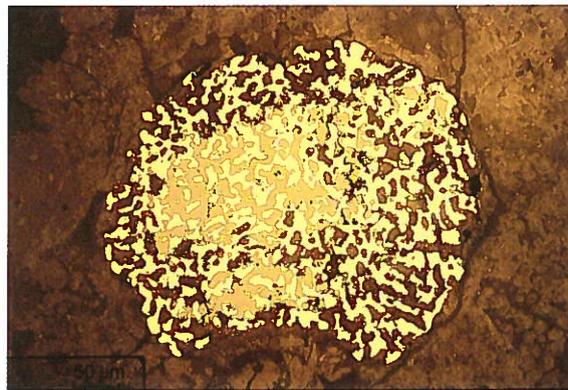
18a Kupfer-Silber-Blei-Tropfen in einem weitgehend kristallisierten Bereich einer Tiegelschlacke der Insula 39, CUT. Das Gefüge des Tropfens ist typisch für die eutektische Erstarrung zweier unmischbarer Komponenten. Silber (hell) und Kupfer (dunkel) machen je etwa die Hälfte des Tropfens aus. Blei (weiß) tritt nur untergeordnet auf (Mitte, rechts und unten am Rand). Die umgebende Matrix besteht überwiegend aus Calcium-Blei-Silikat (grau), Melilith (schwarz) und Bleisilikaten (hell). – Probe D 7/32, REM-Aufnahme.

18b Elementverteilungsbild der Abb. 18a für Silber. Die umgebende Matrix ist ebenso silberfrei wie das Kupfer des Metalltropfens. – Probe D 7/32, REM-Aufnahme. Bildkante = 0,85 mm.



19 Metalleinschluß in Tiegelschlacke mit etwa gleichen Anteilen Kupfer (rötlich) und Blei (grau). – Probe D 7/27b, Auflicht 10 \times .

20 Großer Metalleinschluß in Tiegelschlacke der Insula 39, CUT mit überwiegendem Anteil an Silber (weiß) neben wenig Kupfer (rötlich), daneben ein kleiner Einschluß mit umgekehrtem Mengenverhältnis. – Probe D 7/37u, Auflicht. Untere Bildkante = 1,2 mm.



21 Ehemals zweiphasiger Kupfer-Silber-Tropfen aus dem Randbereich einer Tiegelschlacke der Insula 39, CUT. Durch die Verwitterung ist das Kupfer vollständig oxidiert (Mitte, grau) und zum Teil weggeführt (äußerer Bereich). Das Silber liegt noch unverändert als Metall vor (weiß). Die umgebende Matrix (dunkel) besteht aus unterschiedlichen Bleisilikaten. – Probe D 7/32, Auflicht. Untere Bildkante = 0,65 mm.

der Proben im Boden sind Kupfer und Blei aus den Metalleinschlüssen im Randbereich der Schlacken oxidiert, so daß ein reliktsches Gefüge von reinem Silber zurückbleibt (Abb. 21). Durch die Bildung von sekundären Kupferverbindungen hat sich in diesen Bereichen das Glas grün verfärbt.

INTERPRETATION

Das Auftreten von metallischem Silber zusammen mit der stofflichen Dominanz von Bleiverbindungen kann als Kriterium dafür gelten, daß es sich bei den vorliegenden Funden um Abfallprodukte aus dem Bereich der Silbermetallurgie handelt. Die Gegenüberstellung mit vergleichbaren Funden anderer Lokalitäten ergibt eine gute Über-

IFA-Nr.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cu ₂ O	ZnO	PbO	SnO ₂	Ag
7/28a	6,4	0,9	0,2	0,4	6,1	0,9	0,40	13,0	0,04	69,8	0,3	0,120
7/28b	8,2	1,0	0,9	0,3	4,5	0,4	4,20	7,5	0,05	71,0	0,6	0,010
A	0,4	0,23*		n. a.	10,8	n. a.	7,86	20,9	n. a.	54,3	n. a.	0,13
B	1,1	0,19*		n. a.	9,9	n. a.	7,12	26,5	n. a.	50,5	n. a.	1,14
7/27b	21,2	1,3	1,5	1,5	9,4	1,4	1,00	6,2	0,10	54,3	0,9	0,047
7/32a	16,8	1,4	0,9	0,9	12,6	0,8	1,65	8,3	0,90	51,0	2,2	1,000
7/32b	19,2	1,5	1,1	1,2	12,9	1,2	0,96	6,0	1,00	51,3	2,4	0,091
7/34	17,8	1,3	1,4	0,8	9,6	0,9	0,90	7,0	0,35	57,5	1,8	0,065
7/37a	22,8	2,9	1,6	1,2	10,1	1,9	0,6	5,1	0,35	49,5	2,0	0,22
7/37b	22,3	2,7	1,5	1,1	7,2	1,6	1,6	7,2	0,27	50,0	1,8	0,48
7/40	18,0	2,1	0,8	0,6	7,6	1,0	0,2	9,7	0,26	55,7	1,5	0,10

Alle Angaben in Gew.-Prozenten; n. a. = nicht angegeben, *: Al₂O und Fe₂O₃ gemeinsam angegeben.
 7/28a und 7/28b: Oberer bzw. unterer Teil des Kuppellenbodens von Xanten
 7/27b, 32a, b, 34, 37a, b und 40: Tiegelschlacken (Proben ohne Keramik) von Xanten; a, b meint Doppelbestimmungen an derselben Probe.

Tabelle 2 Chemische Zusammensetzung des Kupellenbodens und der Silberschlacken aus Xanten, Insula 39, CUT. Zum Vergleich sind zwei Analysen (A und B) von Gowland (1900) von römischen Kupellationsböden aus Silchester mit angegeben.

einstimmung des Kupellationsbodens mit den Funden von GOWLAND (1900) aus Silchester (Tab. 2); für die Tiegelschlacken sind jedoch keine Parallelen bekannt. Zwar kennt die Literatur zahlreiche Vorkommen von Bleisilikatschlacken im Zusammenhang mit Bleiverhüttung (HAUPTMANN u. a. 1988 für Thasos, HEIMBRUCH 1990 für den Harz, GOLDENBERG 1990 für den südlichen Schwarzwald, DIERKES 1990 für Südspanien); diese Schlacken sind jedoch nicht an Tiegel gebunden und nicht unmittelbar mit der Gewinnung von Silber verknüpft; vielmehr stehen sie im Zusammenhang mit der Gewinnung von Werkblei. Die chemisch sehr ähnlichen Bleisilikatschlacken vom Adlerturm in Dortmund, die archäologisch eng mit Tiegeln verknüpft sind, enthalten weniger als 5 ppm Silber und sind eher einer Raffination von Kupfer zur Vorbereitung der Messingherstellung zuzurechnen (REHREN u. a. 1993).

Exkurs: Die Raffination von Silber

Für das bessere Verständnis der folgenden Erörterungen sei der Treibe- oder Kupellationsprozeß in seinen beiden Varianten – Gewinnung von Silber aus Erzen im großen Maßstab einerseits und andererseits Bestimmung des Silbergehaltes bzw. Rückgewinnung von Silber aus kleinen, aber reichen Abfallmengen – hier kurz vorgestellt.

Die Gewinnung von Silber aus seinen Erzen wurde in der Antike regelmäßig über Blei-dominierte Schmelzen durchgeführt; sei es, daß silberhaltige Bleierze verhüttet wurden, sei es, daß Blei dem Silbererz zugefügt wurde (verbleiendes Schmelzen, BACHMANN 1991). In beiden Fällen wirkt das flüssige Blei als Edelmetallsammler und nimmt Silber und Gold sowie Wismut, Zinn und teilweise Kupfer, Antimon und Arsen auf. Andere Bestandteile der Charge wie z. B. Silizium, Aluminium, Eisen, Calcium etc. werden in die Schlacke überführt. Das so produzierte silberhaltige Werk- oder Reichblei wird anschließend auf dem Treibeherd unter oxidierenden Bedingungen erneut aufgeschmolzen, wobei alle Elemente außer Wismut und den Edelmetallen oxidiert werden (PERNICKA und BACHMANN 1983) und zusammen mit Bleioxid die Bleiglätte bilden, die oftmals als Abfallprodukt geborgen werden kann. Die sich ständig neu bildende Oxidhaut wird mit einem Rechen oder Stab abgezogen und verworfen oder ggf. erneut auf Blei verarbeitet. Die Edelmetalle reichern sich derweil weiter in der Metallschmelze an, bis sie zum Ende allein übrig bleiben. Das flüssige Metall überzieht sich dann nicht mehr sofort mit neuer Oxidhaut,

wenn die letzte Bleiglätte abgezogen wird, sondern bleibt hell glänzend: der Silberblick, der das Ende des Prozesses anzeigt.

Der Treibeherd bestand sicher schon in der Antike aus feuerfestem, silikatarmem Material wie z. B. Mergel oder Kalk (GOWLAND 1900), wie es bis in unser Jahrhundert hinein üblich war (TAFEL und WAGENMANN 1951:125). Beabsichtigt man eine Blei/Silber-Scheidung im kleinen Maßstab durchzuführen, sei es zur quantitativen Bestimmung des Edelmetallgehaltes („Probieren“) oder weil man nur wenig, aber reiches Material hat, so ist die einfache Übertragung des Treibeprozesses nicht ohne weiteres möglich. Zieht man die Glätte mechanisch ab, besteht die Gefahr, kleine Silbertröpfchen mitzureißen, eine saubere Handhabung im Ofen ist schwierig. Deshalb wählt man ein poröses Reaktionsgefäß aus Knochenasche oder einem mageren Mergel, das die sich bildende Glätte kontinuierlich aufsaugt. Dies kann entweder ein tiegelähnliches Gefäß, die Kupelle, sein, oder auch nur eine entsprechend ausgekleidete Vertiefung im Ofen, der Kupellationsherd oder -boden (TYLECOTE 1987). Zur quantitativen Silberbestimmung von Werkblei wird eine sauber ausgewogene Teilprobe verwendet (ERCKER 1960), während zur Verarbeitung kleiner, aber edelmetallreicher Mengen ein sog. Bleikönig durch verbleiendes Schmelzen im Tiegel als Zwischenprodukt gewonnen und anschließend auf der Kupelle abgetrieben wird. In beiden Fällen erfolgt eventuell ein Nachsetzen von Feinblei, falls der Gehalt an Begleitmetallen wie Kupfer zu hoch ist (ERCKER 1960, PERNICKA und BACHMANN 1983).

Beiden Prozessen liegt also das gleiche Reaktionsprinzip zugrunde, nämlich die selektive Oxidation der unedleren Metalle. Unterschiedlich ist allerdings die Art, in der das Oxid entfernt wird, was sich archäologisch in unterschiedlichen Abfallstoffen zeigt: Bleiglätte bei der Treibarbeit, Bleioxid-getränkte Kupellationsböden bei der Probierarbeit bzw. der Kupellation im engeren Sinne.

Der Befund

In der CUT kann aufgrund der Fundumstände eine Verhüttung von silberhaltigen Erzen von vornherein ausgeschlossen werden, auch ist eine Ansprache des Objektes D 7/28 als Bleiglätte wenig überzeugend. Wir interpretieren den Fund als Fragment eines Kupellationsbodens und ordnen ihn damit der Verarbeitung bzw. Rückgewinnung von Edelmetall zu, wie es auch archäologisch für den Siedlungskontext wesentlich plausibler erscheint. Die hohen Gehalte an Calcium und Phosphor in dieser Probe deuten auf die Verwendung von Knochenasche hin, der etwas Ton beigemischt wurde, um eine formbare und standfeste Masse zu erhalten. Die Reste des Tons spiegeln sich als Silizium-, Aluminium-, Kalium- und Eisengehalte im Gesamtchemismus wieder, mikroskopisch finden sie sich als rundliche Nester von Kalsilit.

Dieser Kupellationsboden wurde dann mit einem kupfer- und zinnhaltigen Bleikönig beschickt. Unter den heißen, oxidierenden Bedingungen der Prozeßführung wurde das Metall überwiegend in oxidischer Form aufgesaugt, Silber wurde bis zur Reinheit angereichert. Wegen der Porosität des Kupellenmaterials drang auch ein Teil des flüssigen Metalls in den Boden ein; noch bis in dieses Jahrhundert ein Problem bei der Silberraffination (TAFEL und WAGENMANN 1951). So konnte sich im Inneren der Kupelle auch ein Teil des Kupfers der Oxidation entziehen, ebenso silberreiches Blei, das in die oberen Bereiche einsickerte. Mit fortschreitender Oxidation führte dies zur Bildung von Silberaggregaten auch *in* dem Kupellationsboden statt nur *auf* ihm. Das Kupellenmaterial, allen voran Silizium und Calcium, setzte sich während des Prozesses mit den heißen Metalloxiden zu den neuen Verbindungen um, die wir jetzt im archäologischen Fund sehen.

Die Ansprache der Tiegelschlacken ist durch die anhaftenden Reste von Keramik gegeben; ungewöhnlich ist allerdings die im Vergleich zum Tiegelvolumen große Menge an Schlacke. In Gußtiegeln treten normalerweise nur sehr geringe Schlackenmengen auf: dünne Oxidhäute oder hängengebliebene Metalltröpfchen, und auch in Reaktionstiegeln, wie wir sie etwa von der frühen Kupfergewinnung, der mittelalterlichen Messingproduktion (REHREN u. a. 1993) oder dem Herstellen von Bronze kennen, ist der Schlackenanteil nicht annähernd so groß wie die verarbeitete Metallmenge. Offenbar handelt es sich hier um einen bislang nicht bekannten Prozeß; die Einschlüsse

von Kupfer-Silber-Tropfen zeigen, daß er der Silberraffination zuzurechnen ist. Aus der Negativform der Bodenteile zweier Fragmente (Abb. 4) läßt sich erkennen, daß in diesen Tiegeln unter der Schlacke ein Metallregulus erstarrt ist, der in seiner Zusammensetzung den kleinen Metalltröpfchen entsprochen haben muß. Bemerkenswert ist der kegelig spitz zulaufende Boden der Tiegel (Abb. 5), durch den eine zuverlässige Bildung und Separation des Regulus erfolgen konnte.

Entscheidende Belege für die Verknüpfung des Kupellationsbodens mit den Tiegelschlacken finden wir in den Kristallphasen der beiden Fundgruppen, wobei sich die Mineralogie der Tiegelschlacken aus einer Aufkieselung des Kupellenmaterials herleiten läßt. Beispielhaft zeigt sich das etwa an dem Calcium-Zinn-Oxid der Kupelle, das als Calcium-Zinn-Silikat sich in den Tiegelschlacken wiederfindet.

Der Prozeß

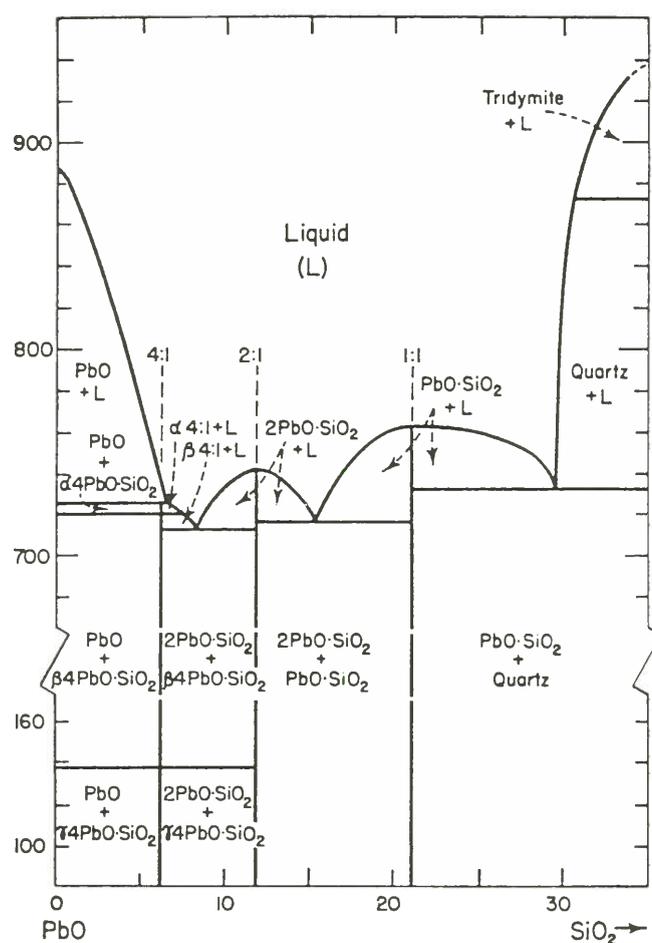
Die Bildung der Schlacken stellt sich demnach wie folgt dar: In den Tiegeln wurde gebrauchtes Kupellenmaterial unter Zugabe von Sand aufgeschmolzen, um Silberanteile zurückzugewinnen; der dabei anfallende Silber-Kupfer-Regulus konnte anschließend unter Zugabe von Blei in einem weiteren Schritt auf reines Silber verarbeitet werden. Die Zugabe von Sand war notwendig, um das freie Bleioxid zu binden, da andernfalls die Keramik des Tiegels sehr schnell zerstört worden wäre. Vorteilhaft wirkte sich ohne Zweifel auch die leichte Schmelzbarkeit der Bleisilikate aus: 15 bis 20% SiO_2 senken den Schmelzpunkt, der für Bleioxid bei knapp 900°C liegt, auf etwa 750°C (Abb. 22). Dies mag ein wichtiger Punkt für die Verarbeitbarkeit relativ großer Volumina in den kleinen Tiegeln gewesen sein. Die mit der Umsetzung von Bleioxid zu Bleisilikat verbundene Verringerung der Dichte von rund 9 g/ccm auf etwa $6,5\text{ g/ccm}$ (WEAST 1980) begünstigte weiterhin die mechanische Trennung des Regulus (Silber: $10,5\text{ g/ccm}$, Kupfer: $8,9\text{ g/ccm}$) von der silikatischen Schlackenschmelze. Die Bleisilikatschmelze konnte alle weiteren Oxide aus dem Kupellationsboden aufnehmen, während sich Kupfer und Silber als Metall am Tiegelboden sammelten. Damit haben wir hier den frühesten Beleg für die gezielte Verwendung von Bleisilikatschmelzen als funktionelle Schlacken in der Archäometallurgie. Zwar kennen wir von zahlreichen alten Hüttenplätzen das gelegentliche Auftreten von Bleisilikatgläsern (vgl. oben S. 131f.), doch stets als Zufallsprodukt oder gar unerwünschten Bleiverlust. Hier hingegen wird zum ersten Mal gezielt eine Bleisilikatschmelze erzeugt, um Verunreinigungen aufzunehmen und das Wertmetall anzureichern.

Die Rohstoffe

Zunächst offen bleibt die Frage nach dem silberreichen Ausgangsmaterial, das in Xanten verarbeitet wurde, wenn primäres Werkblei unwahrscheinlich ist. Bereits GOWLAND (1900) hat in seiner Arbeit das mengenmäßig bedeutende Vorkommen von Kupferoxid bzw. Kupfer in den Metallphasen der Funde aus Silchester als Indiz für die Aufarbeitung von Münzmetall in Zeiten fortschreitender Münzverschlechterung genommen. Wir schließen uns dieser Interpretation auch für die Funde aus Xanten an, zumal sie durch die nicht unerheblichen Gehalte an Zinn in allen Analysen noch untermauert wird.

Zinn tritt nur untergeordnet mit Blei-Silber-Erzen auf (wie z. B. im Erzgebirge), ist aber als Legierungsbestandteil oder Verunreinigung in römischen Buntmetallgegenständen aller Art verbreitet. Die laufende Münzverschlechterung im römischen Reich des 2. und 3. Jhs. führte den Silbergehalt der Denare von 57% um 200 n. Chr. über 48% Ag um 240 n. Chr. bis auf 8,4% Ag unter Gallienus (265 n. Chr.) zurück (CALLU 1969, zitiert nach KAENEL 1993). Neben Kupfer treten Zinn und Blei dazu, teilweise auch Zink.

Sehr schön ist dies erst jüngst in einer Arbeit über den Münzhort von Neftenbach im Kanton Zürich dokumentiert worden, dessen Münzspektrum bei insgesamt 1243 Silbermünzen, fast ausschließlich Antoninianen, zu über 85% in der Mitte des 3. Jhs. geprägt wurden (KAENEL 1993). 256 der Fundmünzen aus Neftenbach sind von KING und NORTHOVER (1993) auch auf ihren Spurenelementgehalt analysiert worden, wobei neben Kupfer und Silber noch

PbO-SiO₂FIG. 284.—System PbO-SiO₂.

R. F. Geller, A. S. Creamer, and E. N. Bunting, *J. Research Natl. Bur. Standards*, 13 [2] 243 (1934); RP 705.

22 Phasendiagramm PbO-SiO₂ für die bleireiche Seite des Systems. Schon 10 bis 20 Gew. % SiO₂ führen zu einer Absenkung des Schmelzpunktes um rund 150°. Die im Diagramm angegebenen absoluten Temperaturen gelten für das reine System; die in den Xantener Proben zusätzlich vorhandenen Gehalte an Erdalkalielelementen senken die aktuellen Schmelzpunkte weiter ab. – Abb. aus LEVIN et al. (1979).

Gehalte an Zinn und teilweise Blei im Prozentbereich ermittelt wurden. Der Feingehalt der Antoniniane von Neftenbach geht von rund 40% auf unter 20% zurück. Für einige Serien ergeben sich dabei Mittelwerte von 1,1 bis 1,7% Sn, ein Hinweis darauf, daß manche Münzstätten neben primärem Kupfer auch Altbronze einsetzten.

Eine andere Möglichkeit, Zinn in das System einzubringen, liegt in der Verwendung von Lot oder mit Lot verunreinigtem Blei zum verbleienden Schmelzen des silberhaltigen Abfalls; WYTTENBACH und SCHUBIGER (1973) fanden in römischen Bleirohren regelmäßig 200 bis 5000 ppm Zinn und deuten dies als Beleg für die Verwendung von Altblei, während Bleibarren, die als frisches Hüttenblei angesprochen wurden, zinnfrei sind. Drei Proben von Bleiresten aus der CUT ergaben ganz ähnliche Zinnwerte, nämlich 480 bis 2000 ppm.

LITERATUR

- BACHMANN, H.-G. (1991): Archäometallurgie des Silbers. – Die Geowissenschaften 9, 12–17.
- BAYLEY, J. (1992): Anglo-Scandinavian Non-Ferrous Metalworking from 16–22 Coppergate. The Archaeology of York, Vol. 17: The Small Finds.
- CALLU, J.-P. (1969): La politique monétaire des empereurs romains de 238 à 311. Bibliothèque des Écoles Françaises d'Athènes et de Rome 214.
- DIERKES, L. (1990): Geologische und mineralogische Untersuchungen an Bleischlacken der Sierra de Gádor, Provinz Almería, Spanien. Unveröff. Diplomarbeit Mainz, S. 1–76 + Anhang.
- ECKERT, H.-E. (1990): Der Gelbguß nach dem Wachsausschmelzverfahren bei den Senufo in Westafrika. – Der Anschnitt 42, 46–53.
- ÉLUÈRE, C., MENU, M. und GUIGON, P. (1989): Étude en laboratoire de coupelles à affinage découvertes sur le site du haut Moyen-Age de Locronan (finistère). Antiquités Nationales 21, 91–99.
- ERCKER, L. (1960): Beschreibung der allervornehmsten mineralischen Erze und Bergwerksarten vom Jahre 1580, eingeleitet und in verständliches Deutsch übertragen von P. R. BEIERLEIN. – Freiburger Forschungshefte D 34, 1–292.
- FABER, W. (1936): Die Mineralien der Bleischlacken. Anwendung gesteinskundlicher Untersuchungsmethoden auf Schlacken. – Chemie der Erde 10, 67–115.
- GANZELEWSKI, M., HAUPTMANN, A., REHREN, TH. und YALCIN, Ü. (1992): Zur frühen Verhüttung phosphorreicher Eisenerze. – In: Gemeinschaftliche Tagung der Arbeitskreise „Archäometrie und Denkmalpflege“ der DMG und „Archäometrie“ der GDCh, München 1992, Kurzfassung der Vorträge und Poster.
- GOLDENBERG, G. (1990): Die Schlacken und ihre Analysen. – In: Erze, Schlacken und Metalle – Früher Bergbau im Südschwarzwald. Freiburger Universitätsblätter 109, S. 147–172.
- GOWLAND, W. (1900): Remains of a Roman Silver Refinery at Silchester. Archaeologia LVII, 113–124.
- HAUPTMANN, A. und MAI, P. (1989): Chemische und mineralogische Untersuchungen an Schlacken aus der Colonia Ulpia Traiana. – In: PRECHT, G. und SCHALLES, H.-J. (Hrsg.): Spurenlese, Beiträge zur Geschichte des Xantener Raumes, S. 93–104.
- HAUPTMANN, A., PERNICKA, E. und WAGNER, G. A. (1988): Untersuchungen zur Prozeßtechnik und zum Alter der frühen Blei-Silbergewinnung auf Thasos. – In: Antike Edel- und Buntmetallgewinnung auf Thasos, Der Anschnitt, Beiheft 6, S. 88–112.
- HEIMBRUCH, G. (1990): Archäometrie an Verhüttungsrelikten der Harzregion. – Diss. Clausthal, S. 1–156.
- KAENEL, H.-M. v. (1993): Zusammensetzung und Deutung des Münzhortes. – In: Der Münzhort aus dem Gutshof in Neftenbach, Zürcher Denkmalpflege Archäologische Monographien 16, 118–131.
- KASSIANIDOU, V. (1992): Monte Romero, a Silver Producing Workshop of the 7th Century BC in South-West Spain. IAMS 18, 7–10.
- KING, C. E. und NORTHOVER, P. (1993): The Analysis. – In: Der Münzhort aus dem Gutshof in Neftenbach, Zürcher Denkmalpflege Archäologische Monographien 16, 101–117 u. 226–235.
- LEVIN, E., ROBBINS, C. und McMURDIE, H. (1979): Phase Diagrams for Ceramists. – The American Ceramic Society, Ohio.
- NORTHOVER, P. (1987): Non-ferrous metallurgy. – In: CUNLIFFE, B. (Hrsg.): Hengistbury Head, Dorset, Vol. 1: The prehistoric and roman settlement, 3500 BC – AD 500, S. 186–196.
- PERNICKA, E. und BACHMANN, H.-G. (1983): Archäometallurgische Untersuchungen zur antiken Silbergewinnung in Laurion III. Das Verhalten einiger Spurenelemente beim Abtreiben des Bleis. – Erzmetall 36, 592–597.
- REHREN, TH., LIETZ, E., HAUPTMANN, A. und DEUTMANN, K.H. (1993): Schlacken und Tiegel aus dem Adlerturm in Dortmund: Zeugen einer mittelalterlichen Messingproduktion. – In: STEUER, H. und ZIMMERMANN, U. (Hrsg.): Montanarchäologie in Europa, 303–314.
- RIECHE, A. und SCHALLES, H. J. (1987): Arbeit. Handwerk und Berufe in der römischen Stadt (= Führer und Schriften des Archäologischen Parks Xanten Nr. 10). Köln, 1–79.
- TAFEL, V. und WAGENMANN, K. (1951): Lehrbuch der Metallhüttenkunde, Band I: Gold, Silber, Platinmetalle, Kupfer, Quecksilber, Wismut. – Leipzig.
- TYLECOTE, R. F. (1987): The early history of metallurgy in Europe. – Longman, London and New York, 1–391.
- VOLLMER-KÖNIG, M. (1995): Insula 39 – Bericht über die Grabung 1989–1991, in diesem Band 9–109.
- WEAST, R. (1980): CRC Handbook of Chemistry and Physics. – CRC Press, Florida.
- WYTTENBACH, A. und SCHUBIGER, P. A. (1973): Trace element content of Roman lead by neutron activation analysis. – Archaeometry 15, 199–208.

