

Naturwissenschaftliche Untersuchungen zur antiken Kupfer- und Silberverhüttung in Südwestspanien

VON INGO KEESMANN*

1. Einleitung

Das Lagerstättenpotential des südspanisch-portugiesischen Sulfidergürtels spielte bis in die jüngste Vergangenheit immer wieder eine wichtige Rolle in der geschichtlichen und wirtschaftlichen Entwicklung Europas. Die Metallurgie setzte in Südspanien mit der Gewinnung von Kupfer bereits sehr früh ein und erreichte von der phönizischen bis in die römische Periode mit der Produktion insbesondere von Silber ein sehr hohes technisches Niveau. Alter und Umfang der pyrometallurgischen Abfälle in Südwestspanien belegen, daß hier in der Antike in sehr großem Maßstab Buntmetalle gewonnen wurden (Rothenberg, Blanco-Freijero 1981, Domergue 1987). Blei spielt in dieser Technologie die Rolle eines Hilfsmetalls. Grundsätzlich scheint es möglich, daß im Bereich der Erze des sog. »Pyritgürtels« auch die Produktion von Eisen Bedeutung gehabt haben könnte.

Ein von der Volkswagen-Stiftung gefördertes archäometallurgisches Gemeinschaftsprojekt hatte zum Ziel, die kulturhistorische und technologische Entwicklung der antiken Kupfer- und Silbergewinnung zu untersuchen. Für die naturwissenschaftlichen Untersuchungen stand der Arbeitsgruppe Archäometallurgie im Institut für Geowissenschaften der Universität Mainz Material von Aufsammlungen und Grabungen aus zwei Regionen Südspaniens mit drei verschiedenen metallurgischen Schwerpunkten zur Verfügung (Abb. 1):

1. Fundmaterial aus dem Gebiet der Rio Tinto Minera SA mit Schwerpunkt Schlackenprofil Corta Lago (Fundstelle 26), sowie Funde aus der weiteren Umgebung von Rio Tinto in der Provinz Huelva. Schwerpunkte dieser Fundgruppe waren Proben von Nerva (RT 103) und von Monte Romero (Fundstelle 56). Diese Proben umfassen Erze, Schlacken und technische Keramik der Kupfer- und Silbertechnologie.
2. Aufsammlungen aus einem gemeinsam mit der Universität Granada durchgeführten Survey in der Provinz Almeria (Herbst 1988). Diese Proben beziehen sich im wesentlichen auf die frühe Kupfertechnologie, untergeordnet auf spätere Perioden der Technologien von Eisen und Blei. Außerdem standen uns Grabungsfunde von Los Millares und El Malagon (Arbeitsgruppe F. Molina, Granada) für die Untersuchung zur Verfügung.
3. Schlacken aus dem Umfeld subrezenter Bleigewinnung in der Sierra de Gádor aus Galenit-Erzen¹.

* Der Beitrag entstand unter Mitarbeit der Diplomanden und Doktoranden der Arbeitsgruppe Archäometallurgie, Institut für Geowissenschaften, Johannes Gutenberg-Universität Mainz.

¹ An dieser Stelle sei der Volkswagen-Stiftung sehr herzlich für die großzügige Unterstützung gedankt, die alleine erst unserer Arbeitsgruppe archäometallurgische Arbeiten größeren Umfangs ermöglichte.

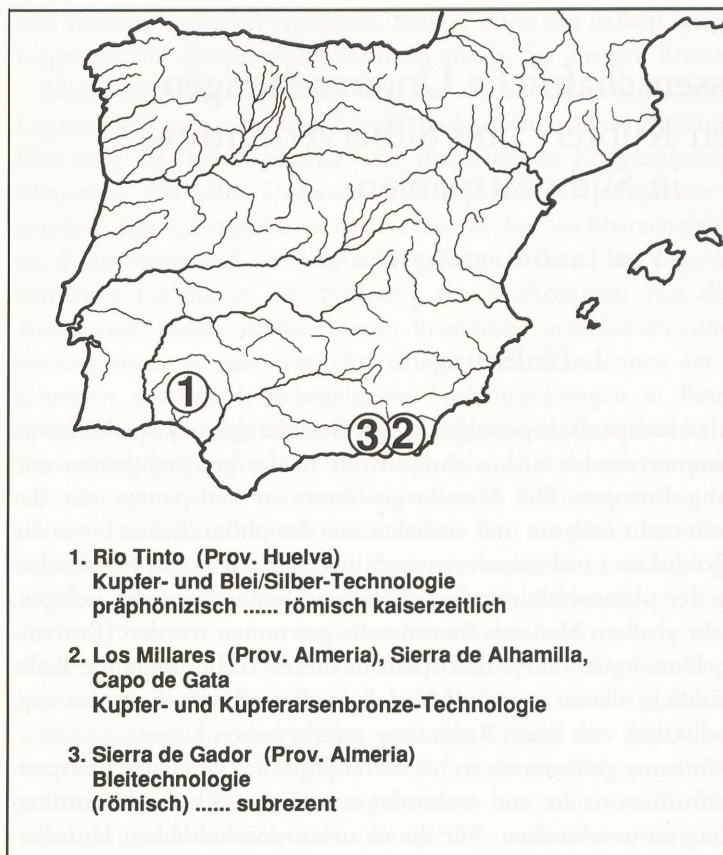


Abb. 1 Lage der Fundgebiete im Süden der Iberischen Halbinsel.

Wir haben das pyrometallurgische Material, das uns B. Rothenberg und F. Molina zur Verfügung stellten, durch eigene Aufsammlung in der Sierra de Gádor und in der Provinz Huelva ergänzt. Im Verlauf unserer Untersuchungen stellte sich heraus, daß sich die Beobachtungen aus allen drei Fundorten ideal im Sinne von Aussagen zum Projekt ergänzen. Andererseits ergab sich aus dieser Zusammenschau der Einzelergebnisse, wie komplex die Einzelfragen zu jedem der antiken Technologie-Teilkomplexe sind. Die Untersuchungen sind noch nicht völlig abgeschlossen. An dieser Stelle soll lediglich eine erste Zusammenfassung unserer bisherigen Ergebnisse speziell zur antiken Silbergewinnung in der Provinz Huelva und ihrer Beziehung zur Kupfergewinnung vorgelegt werden.

B. Rothenberg verdanken wir die Möglichkeiten zur Mitarbeit in einem gemeinsamen Projekt, die H. G. Bachmann vermitteln half. H. G. Bachmann verdanken wir darüber hinaus zahlreiche wertvolle Literaturhinweise. Die Proben wurden zum überwiegenden Teil von B. Rothenberg für unsere Untersuchungen zur Verfügung gestellt, durch ihn vermittelt oder gemeinsam mit ihm aufgesammelt. Mit ihm verband den Autor in der ersten Phase des Projektes ein eher freundschaftliches Verhältnis. F. Molina, der uns bereitwillig archäometallurgisches Material aus seinen Grabungen zur Verfügung stellte, und den Mitgliedern seiner Arbeitsgruppe sei sehr herzlich für ihre Unterstützung gedankt. Insbesondere danken wir auch Herrn J. Alonso Blanco, der uns wertvolle Hinweise gab, die sich in der Folge als sehr fruchtbar erwiesen haben. Zusätzliches Untersuchungsmaterial und nützliche Informationen erhielten wir von P. T. CRADDOCK und I. C. FREESTONE, Britisches Museum London.

2. Definition der einzelnen Metall-Technologien

Die Beschreibung der Fundsituation in der Provinz Huelva von Rothenberg und Blanco-Frejero (1981) enthält zahlreiche Hinweise auf Interpretationen von Beobachtungen und von naturwissenschaftlichen Einzelergebnissen. Hier sind ganz wesentlich auch die Vorstellungen von R.F. Tylecote und H. G. Bachmann miteingeflossen. Aus der regionalen Erzsituation ergibt sich sehr klar, daß zumindest die an vielen einzelnen Fundpunkten vermutete Silbergewinnung nicht in einem einzigen pyrometallurgischen Schritt möglich gewesen sein konnte. Der Reduktion und Gewinnung eines Vorproduktes mit Anreicherung mußte eine Trennstufe folgen. Betrachtet man jedoch jeden Fundpunkt als eine in sich geschlossene Einheit mit Prozessen für Reduktion, Anreicherung und Trennung, dann ergibt sich ein außerordentlich verwirrendes Bild mit einer Vielzahl von unterschiedlich durchgeführten Verfahren, die alle dem gleichen Zweck gedient und zum selben Ergebnis geführt haben sollen.

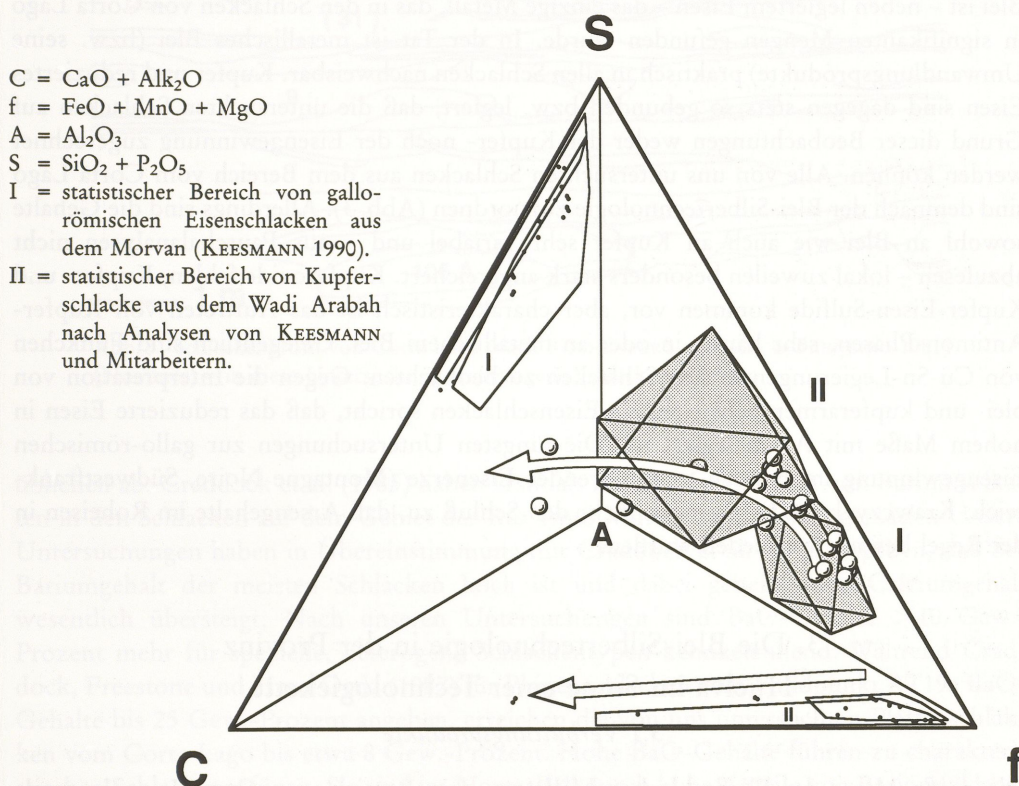


Abb. 2 Tetraederdarstellung von Schlacken-Pauschalanalysen im System C-f-A-S.

Die Raumkörper I und II sind zusammen mit den darstellenden Punkten der Huelva-Schlacken zusätzlich auf die Tetraederflächen CfA und CAS projiziert.

Aus dem Minengebiet von Rio Tinto lagen uns insbesondere vom Profil am Corta Lago genügend Proben für eine systematische Untersuchung vor. Dieses Profil wurde von B. Rothenberg gegraben und im Detail dargestellt. Danach handelt es sich um eine Abfolge von Silber-, Kupfer- und Eisenschlacken. Versucht man eine Interpretation unserer Ergebnisse im Sinne von Rothenberg und Blanco-Frejero (1981), dann ergeben sich Schwierigkeiten bei der Zuordnung der Schlacken. Obwohl die Schlacken während langer

Bodenlagerung sehr aggressiven Wässern ausgesetzt waren, die bei der Oxidation sulfidischer Anteile entstehen, sind sie – von einer dünnen Verwitterungskruste abgesehen – doch so frisch, daß das ursprüngliche Gefüge der meisten Schlacken und die damit verbundene chemische Zusammensetzung weitgehend erhalten sind². Die Umformung von Pauschalanalysen in ein System von vier Variablen, die in einem Tetraeder dargestellt werden können (Abb. 2), bestätigt zunächst den mikroskopischen Befund, daß es sich bei den Schlacken von Corta Lago überwiegend um fayalitreiche Schlacken handelt³. In diese Tendenz ordnen sich allerdings auch Schlacken ein, die nach ihrem Gefügebestand unzweifelhaft als Kupferschlacken gelten können (Tal am Fuß von Monte Romero, möglicherweise subrezent). Die bei Kupferschlacken bekannte Tendenz zu calciumreichen Zusammensetzungen zeigen dagegen – zumindest formal – eine Reihe von Schlacken, die durch ihre runden Formen und ihren hohen Anteil an nicht aufgeschmolzenem Material (»free silica-slags«, siehe unten) auffallen. Danach sind die Schlacken mit ihrer Pauschalzusammensetzung nicht zweifelsfrei einer bestimmten Technologie zuzuordnen. Blei ist – neben legiertem Eisen – das einzige Metall, das in den Schlacken von Corta Lago in signifikanten Mengen gefunden wurde. In der Tat ist metallisches Blei (bzw. seine Umwandlungsprodukte) praktisch in allen Schlacken nachweisbar. Kupfer und reduziertes Eisen sind dagegen stets so gebunden bzw. legiert, daß die untersuchten Schlacken auf Grund dieser Beobachtungen weder der Kupfer- noch der Eisengewinnung zugerechnet werden können. Alle von uns untersuchten Schlacken aus dem Bereich vom Corta Lago sind demnach der Blei-Silbertechnologie zuzuordnen (Abb. 3). Allerdings sind die Gehalte sowohl an Blei wie auch an Kupfer sehr variabel und – aus Pauschalanalysen nicht abzulesen – lokal zuweilen besonders stark angereichert. Kupferoxide fehlen, Kupfer- und Kupfer-Eisen-Sulfide kommen vor, aber charakteristisch ist das Auftreten von Kupfer-Antimon-Phasen, sehr häufig in oder an metallischem Blei. Gelegentlich sind Fünkchen von Cu-Sn-Legierungen in den Schlacken zu beobachten. Gegen die Interpretation von blei- und kupferarmen Schlacken als Eisenschlacken spricht, daß das reduzierte Eisen in hohem Maße mit Arsen legiert ist. Die jüngsten Untersuchungen zur gallo-römischen Eisengewinnung im Bereich arsenführender Eisenerze (Montagne Noire, Südwestfrankreich, Krawczyck 1991) lassen vielmehr den Schluß zu, daß Arsengehalte im Roheisen in der Regel bewußt vermieden wurden.

3. Die Blei-Silbertechnologie in der Provinz Huelva im Sinne einer Technologiekette

3.1 Verhüttungsprodukte

Die große Masse der Fließschlackenabfälle aus dem Bereich vom Corta Lago kann als Abfallprodukt des reduzierenden Schmelzens von Erzen gedeutet werden. Erze, die im Prinzip als Ausgangsmaterial geeignet sein könnten, kommen oder kamen in unmittelbarer Nähe vor. Obwohl die pauschalchemische Zusammensetzung der Schlacken auf den ersten Blick so unspezifisch zu sein scheint, weicht sie doch in einem Punkt von der sonst

² Diese Beobachtung bedeutet, daß auch die ursprünglichen Edelmetallgehalte noch praktisch unverändert erhalten sind und auffällig niedrige Kupfer- oder Silbergehalte nicht etwa durch spätere Auswaschung, sondern durch das antike metallurgische Extraktionsverfahren bedingt sind.

³ Herrn Th. Kost, Institut für Geowissenschaften, Universität Mainz, sei an dieser Stelle wieder einmal sehr herzlich für seine wertvolle Unterstützung bei der Anfertigung der Vollanalysen auch im Rahmen dieses Projektes gedankt.

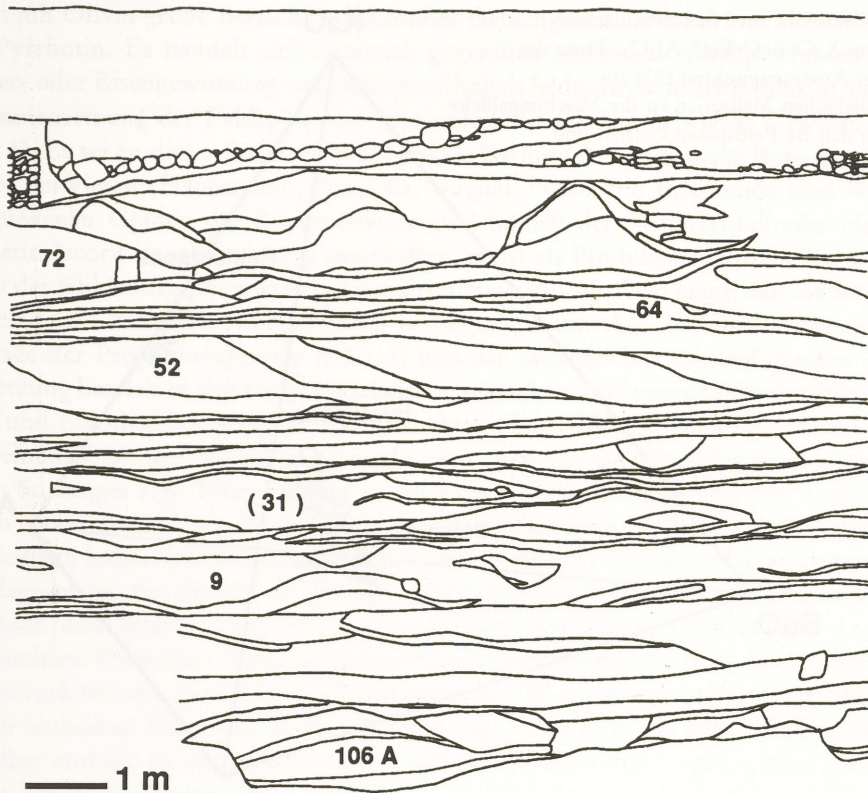


Abb. 3 Schlackenprofil von Corta Lago (nach ROTHENBERG u. BLANCO-FREIJEIRO 1981)
(Nummer) = in diese Untersuchung einbezogene Schlackenschichten.

üblichen ab. Craddock et al. (1985) haben erstmals auf das Vorkommen von Bariumsilikaten in den Schlacken auf dem Gebiet der Rio Tinto Minera aufmerksam gemacht. Unsere Untersuchungen haben in Übereinstimmung mit Craddock et al. (1985) ergeben, daß der Bariumgehalt der meisten Schlacken hoch ist und dabei generell den Calciumgehalt wesentlich übersteigt. Nach unseren Untersuchungen sind BaO-Gehalte >10 Gew.-Prozent mehr für spezielle, heterogene Schlackentypen kennzeichnend. Während Craddock, Freestone und Hunt Ortiz (1987) für Plattenschlacken vom Fundpunkt RT19a BaO-Gehalte bis 25 Gew.-Prozent angeben, erreichen die von uns untersuchten Plattenschlacken vom Corta Lago bis etwa 8 Gew.-Prozent. Hohe BaO-Gehalte führen zu charakteristischen Schlackengefügen. Sie sind im Normalfall durch hohe Anteile von Bariumfeldspäten und in speziellen Fällen von Andremerit gekennzeichnet⁴. Es ist daher möglich, mit den mikroskopischen Beobachtungen und den Mikrosonden-Punktanalysen semiquantitative Abschätzungen des BaO-Gehaltes durchzuführen. Aus dem Vergleich unterschiedlich zusammengesetzter Schlacken ergibt sich, daß in RT19a neben den bariumreichen Schlacken auch solche mit wesentlich niedrigeren BaO-Gehalten vorkommen. Umgekehrt sind unsere Proben vom Cerro del Moro teilweise signifikant reicher an Ba-Phasen als Schlacken aus dem Minengebiet von Rio Tinto Minera (u. a. RT19a)⁵. Die Bariumfeldspäte

4 P. MAIER, Diplomarbeit, Mainz 1988.

5 A. KLEIN, Diplomarbeit, Mainz 1990.

Abb. 4 Feldspäte aus Huelva-Schlacken im System K_2O -BaO-FeO- Al_2O_3 . Trotz der Fülle von Analysenpunkten (92) aus unterschiedlichen Meßserien ist die Mischungslücke zwischen den Ba-Feldspäten Celsian und Hyalophan deutlich zu erkennen.

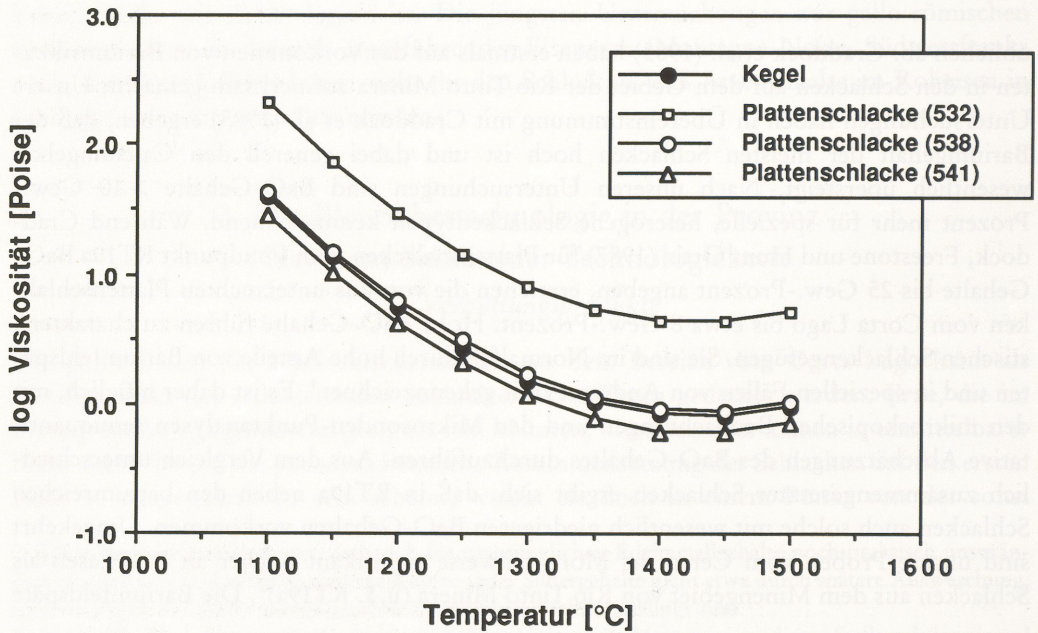
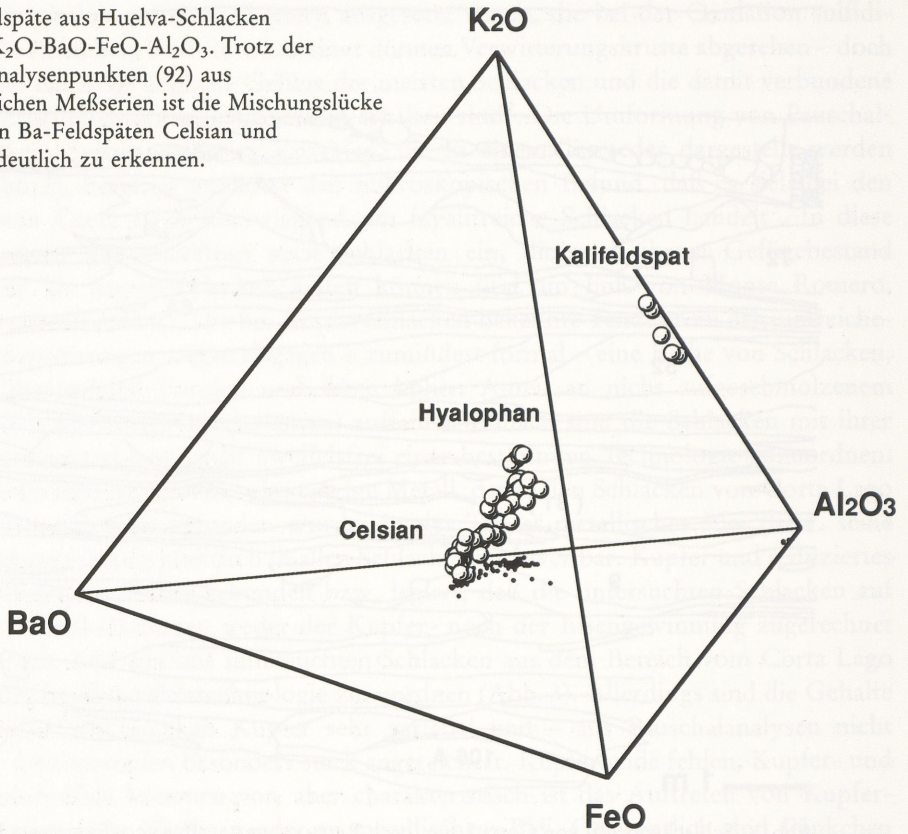


Abb. 5 Viskosität von Plattenschlacken und Kegelschlacke aus dem Profil von Corta Lago. Berechnung nach BACHMANN/ENDELL (BACHMANN, LUTZ, THIEMANN 1989).

bilden mit Olivin große Bereiche eutektischer Gemenge im Verbund mit Wüstit/Magnetit und Pyrrhotin. Es handelt sich demnach gegenüber normalen Abfallprodukten antiker Kupfer- oder Eisengewinnung um außergewöhnlich feldspatreiche Schlacken, in denen die Zusammensetzung der Feldspäte von Hyalophan bis Celsian in weiten Grenzen variiert (Abb. 4). Es sei an dieser Stelle auf die ebenfalls Bariumfeldspat-reichen Bleischlacken von Thasos verwiesen (Hauptmann, Pernicka, Wagner 1988). Die Eisenoxide sind Wüstit in verschiedenen Graden der Rückoxidation und Spinell der Mischkristallreihe Hercynit-Magnetit. Iscorit ist relativ häufig anzutreffen, meist als Produkt einer partiellen Rückoxidation der Silikatschmelzen während der Erstarrung an Luft. Dies zeigt, daß die Schlackenschmelze im Ofen stark reduzierenden Bedingungen unterlag. In Übereinstimmung mit der Lage der Projektionspunkte (Abb. 2) und der tatsächlichen mineralogischen Zusammensetzung handelt es sich bei den Reduktionsschlacken um Systeme, die eine Bildung von Eisen und Eisenlegierungen (Speise) begünstigten. Die makroskopischen Unterschiede im Erscheinungsbild der Schlacken spiegeln sich nicht in der Pauschalzusammensetzung wider. So zeigen z.B. Plattenschlacken aus extrem dünnflüssiger Schmelze keine signifikanten chemischen Unterschiede gegenüber den so charakteristischen Schlackenkegeln, die eine deutlich höherviskose Schmelze voraussetzen (Abb. 5). Deutliche Unterschiede zeigen sich dagegen in den für die Technologie bestimmenden Nebenbestandteilen. Craddock, Freestone und Hunt Ortiz (1987) haben darauf hingewiesen, daß in den von ihnen untersuchten Produkten komplex zusammengesetzte Metall-Arsenid-Antimonid-Sulfid-Phasen vorkommen, die bei der Kristallisation der Silikatschmelze selbständige metallische Körper ausbilden. Da es sich hierbei aber um eben die metallische Phase handelt, die auch das Silber enthält, ist ihr Anteil in der Reduktionsschlacke relativ gering und um so kleiner, je besser das Extraktionsverfahren war. Schlacken späterer Perioden mit besonders niedrigerem Anteil an »metallischer Phase« können folgerichtig auch so interpretiert werden, daß sie einem wiederholten Ausschmelzverfahren unterworfen wurden⁶. Plattenschlacken von Rio Tinto enthalten teilweise größere Mengen an Einschlüssen mit Speise und metallischem Blei. Die Aufschmelzung zerschlagener Plattenschlacke konnte an einem einzelnen Stück auch tatsächlich beobachtet werden. Für Abfall einer wiederholten Ausschmelzung ist charakteristisch, daß mit der Abnahme an »metallischer Phase« der Anteil von Pyrrhotin⁷ in der Silikatschmelze deutlich steigt. Dies kann so gedeutet werden, daß mit dem erneuten Ausschmelzen Galenit zugesetzt wurde, der, zu Blei reduziert, die Extraktion vervollständigte. Reliktisches PbS ist auch dementsprechend häufig zu beobachten.

Einzelne Fundstücke in den Schlackenschüttungen belegen auch andere Stufen der Blei-Silber-Technologie. Unseres Wissens fehlen aber bisher archäologische Grabungen, die den dreidimensionalen Zusammenhang der Einzelaktivitäten von der Reduktion bis zur Silbergewinnung systematisch erfaßt hätten.

6 Wiederverwendung alter Schlacken für erneute Extraktion ist auch in römischer Zeit belegt (Römisches Bergrecht auf den Bronzetafeln von Vipasca, vgl. SALKIELD 1970; DOMERGUE 1983).

7 »Pyrrhotin« der untersuchten Buntmetallschlacken ist in seiner Zusammensetzung sehr variabel. Er baut randlich Kupfersulfid ein und entwickelt sich zu Chalkopyrrhotin. Dies kann dazu führen, daß trotz der analytisch nachweisbaren Cu-Gehalte in der Schlacke keine selbständigen Cu-Phasen gefunden werden.

3.2 *Erzbasis*

Die Suche nach den Silbererzen, die in der Antike verwendet wurden, hat eine längere Geschichte, die direkt mit modernen Minenaktivitäten verbunden ist. Williams (1950) präzierte und wies darauf hin, daß die silberreichste Zone unmittelbar unter dem »Eisernen Hut« liegt und mit Bereichen, in denen Jarosit (im Sinne von basischem K-Fe^{III}-Sulfat) nachgewiesen werden kann, zusammenfällt. Proben an der Basis der Oxidationszone von Erzbreccien, die besonders blei- und arsenreich sind, bestehen nach Bannister (zitiert nach Williams 1950) überwiegend aus einem oder mehreren Gliedern der Jarosit-Familie »closely related to plumbojarosite«. Williams unterscheidet jedoch verschiedene Varietäten mit ähnlichem Aussehen als »gelbe Erden« und »gelbe Jarosit-Erden«. Auch die »gelben Erden« zeigen größere Silbergehalte. Material des massiven »Eisernen Hutes« enthält ebenfalls Silber, wenngleich in geringerer Menge. Als selbständiges Silbermineral kommt hier das Chlorid vor (Kerargyrit). Williams erscheint es als wahrscheinlich, daß auch Argentojarosit vorkommt. Amstutz vermutete 1964, in Analogie zu peruanischen Vorkommen, bleiarmer (Argento-)Jarosit in größeren Taschen, die in der Antike bereits ausgebeutet wurden (zitiert nach Salkield 1970). Amorós, Lunar, Tavira (1981) konnten schließlich in Jarosit-Konzentraten auch Argentojarosit nachweisen, stellten aber zugleich fest, daß Plumbojarosit die häufigste Varietät ist. Salkield bestätigt den makroskopisch variablen Charakter der tonartigen Proben mit erhöhtem Silbergehalt, auf den bereits Williams (1950) hingewiesen hatte, und faßt sie als »Jarositische Erden« zusammen. Darunter fallen nun auch Proben mit etwa 90 Gew.-Prozent SiO₂, d.h. auch silberhaltige Erden unter der SiO₂-Konzentrations-schicht! Gleichzeitig weist Salkield (1970) darauf hin, daß die vermuteten, ursprünglich vorhandenen Mengen reicher Silbererze dieses Typs nicht ausreichen, die Masse an antiken Schlackenabfällen der Silbertechnologie zu erklären. An anderer Stelle verweist Salkield (1980) auf das Vorkommen von silberreichem Fahlerz im Bereich der Rio Tinto Minera⁸. Bei Rothenberg und Blanco-Freijero schließlich erscheint die Diskussion um die Silbererze der Antike auf Plumbojarosit und Argentojarosit verkürzt (Rothenberg, Blanco-Freijero 1981, 312), ebenso bei Craddock, Freestone, Hunt Ortiz (1987).

Von der Rio Tinto Minera SA wurden uns »Jarosit«-Proben zur Untersuchung und gegebenenfalls für Versuchsschmelzen zugeschickt. Sie enthielten zwar röntgenographisch nachweisbar untergeordnet auch Jarosit und vermutlich Plumbojarosit, bestanden aber überwiegend entweder aus Goethit/Hämatit und Quarz oder aus Fe-armen und quarzreichen Gemengen. Aus diesen Proben kann die Zusammensetzung der Reduktionsschlacken nicht ohne zusätzliche Annahmen abgeleitet werden. Sie lassen sich zwar aus der Zugabe von Material des »Eisernen Hutes« als Zuschlag erklären. Man muß aber nicht unbedingt außergewöhnlich große Jarositvorkommen in außergewöhnlicher Zusammensetzung postulieren, wenn der »Zuschlag« selbst alle in den Schlacken nachweisbaren Elemente in vergleichbaren Proportionen und möglicherweise auch genügend Silber enthält. Von der Fundstelle 63 (1985, Kistengräbersiedlung) lagen uns für die Untersuchung Proben vor, die metallisches Silber in goethitisch-hämatitischer Matrix enthielten. Sie stammen offenbar aus dem »Eisernen Hut« und könnten (mit Quarz) durchaus als Erz geeignet sein. Nach Williams (1950) erreichen schon die Silbergehalte des »Eisernen Hutes« die Größenordnung, die nach Craddock et al. (1985) entsprechend dem Gehalt der Reduktionsschlacken mindestens erforderlich ist (»Null-Ausbeute«).

8 Die Liste der silberführenden Minerale im Primärerz und wahrscheinlich auch die der sekundär in der Reduktions- und Oxidationszone gebildeten Minerale ist umfangreicher (vgl. GARCIA PALOMERO 1980; AMORÓS, LUNAR, TAVIRA 1981).

Wir gehen folglich davon aus, daß im Bereich des »Eisernen Hutes« und der Reduktionszone ebenso wie im Primärerz selbst silberhaltige Erze gewonnen wurden. Sie konnten auch Jarosit in wechselnder Menge enthalten, mußten aber nicht notwendigerweise überwiegend oder ausschließlich daraus bestehen. »Jarosit« kann demnach nichts anderes bedeuten als Erze, die vorzugsweise im Bereich der Jarositzone abgebaut wurden, aber von Jarosit auch sehr stark abweichende Zusammensetzungen gehabt haben können. Diese Auffassung entspricht nach unserer Meinung am besten den Beschreibungen sowohl von Williams (1950) als auch von Salkield, der selbst wiederholt auf den sehr variablen Charakter der von ihm verallgemeinernd als »Jarosit« bezeichneten tonig-erdigen Verwitterungsprodukte hinwies (Salkield 1970, 1980).

Das Geheimnis des Erfolges der antiken Silbergewinnung scheint viel weniger in einer außergewöhnlich silberreichen Zusammensetzung der Erze als in der Effektivität der Extraktionsverfahren zu liegen.

3.3 Weiterverarbeitung der Primärprodukte

B. Rothenberg legte 1986 einen ersten Überblick über das Ergebnis seiner zusammen mit P. Andrew und A. Perez durchgeführten Grabung auf dem Monte Romero vor, in dem er auch auf die Mainzer Untersuchungsergebnisse zur Technologie und Technik dieses Platzes einging (Rothenberg, Andrews, Keesmann 1986). Kurz darauf veröffentlichte auch die Arbeitsgruppe des Britischen Museums ihre Ergebnisse zur Verarbeitungstechnik des bereits früher gegrabenen Fundpunktes auf dem Cerro del Moro bei Nerva (»Las Arenillas«, Craddock, Freestone, Hunt Ortiz 1987). Sowohl in Monte Romero als auch in Las Arenillas fehlen die großen Schlackenhalden antiker Reduktion. Die Schlackenvorkommen beschränken sich auf wenige m³ und beinhalten kleinstückige und selten dickere Platten. Die chemische und mineralogische Zusammensetzung ist nach unseren Untersuchungen weitgehend identisch mit denen der Reduktionsschlacken. In der Normprojektion (Abb. 2) zeigt sich dies durch Überlagerung der Projektionspunkte im selben Feld. Die hohen Bariumgehalte verschieben das mineralogische Gleichgewicht derart, daß selbst vergleichsweise niedrige CaO-Gehalte in der Restschmelze gelegentlich bereits zur Bildung von hedenbergitischem Pyroxen in der Restschmelze zwischen den Fayalitleisten führen. Der Fundpunkt Monte Romero lieferte darüber hinaus die heterogenen »free silica«-Schlacken. Von beiden Fundpunkten liegt außerdem umfangreiches Fundmaterial vor, das zu einer Verarbeitung im Zuge der antiken Silberproduktion gehört. Die für beide Fundpunkte unabhängig voneinander erarbeiteten Vorstellungen zur Anreicherungs- und Gewinnungstechnik scheinen einander zu widersprechen.

Fundplatz 56 (Monte Romero) lieferte Material, das unserem Bild von der möglichen Zusammensetzung der ersten »metallischen Phase« aus dem Reduktionsprozeß sehr genau entsprach, das wir aus der Untersuchung der Reduktionsschlacken gewonnen hatten. Dieses Material besteht aus sich überlagernden Schichten von Schlacke, Matte, Speise, Schlicker und metallischem Blei⁹. Diesem komplexen Aufbau der Probe entspricht ein

9 Die meisten speisereichen Funde, die uns zur Verfügung standen, sind alle mehr oder weniger stark oxidativ zersetzt. Wir konnten jedoch den Befund in einer Probe untersuchen, in der die charakteristische Zwischenschicht aus Schlicker, Speise und Matte als etwa 1 cm starke Platte zwischen Resten der Schlackenabdeckung und des abgeseigerten Bleis noch vollständig erhalten war (S. BAUR, Diplomarbeit, Mainz 1990). Der Aufbau dieser Probe entspricht, abgesehen von den Cu-reichen Zwischenzonen, genau den Vorstellungen, die W.A. JENKIN bereits 1911 aus der Untersuchung einiger Proben von Rio Tinto entwickelte (vgl. SALKIELD 1987). Die von ihm analysierte Speise enthielt bis ca. 2 Gew.-Prozent Kupfer.

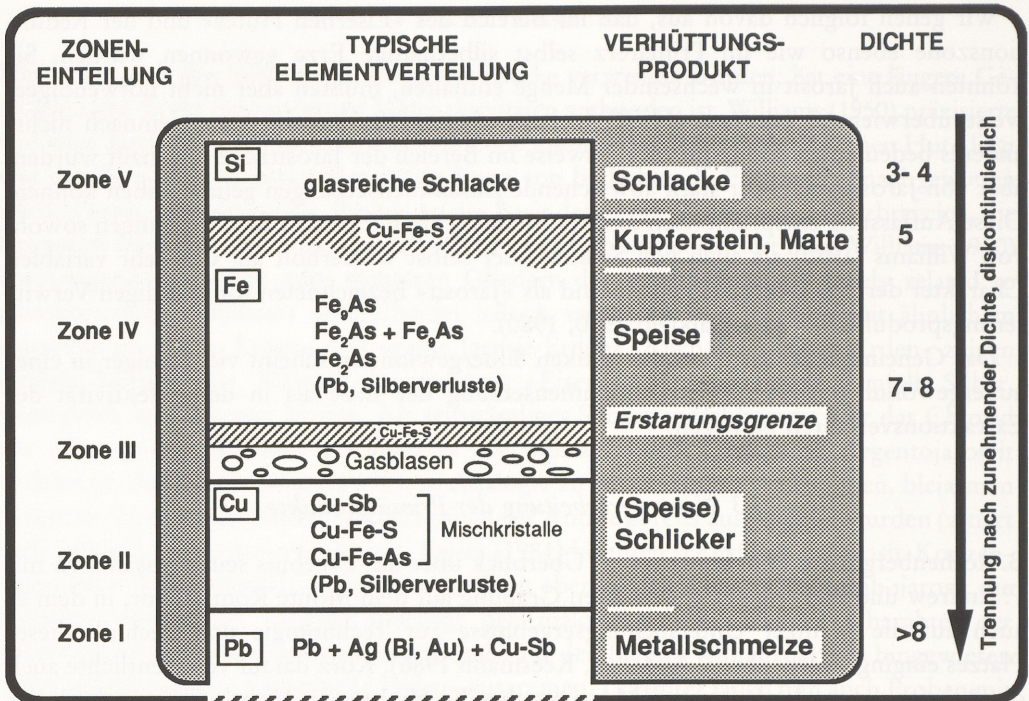


Abb. 6 Aufbau und Zusammensetzung von »Speise« (Probe Nr. 860913/5; Präparate Nr. 548/xx).

nicht minder komplexer Aufbau der einzelnen Schichten unter der bariumreichen, glasigen Schlacke (Abb. 6). Die Schichtenabfolge ist zwanglos als Ergebnis einer – unvollständigen – gravitativen Trennung aus dem flüssigen Zustand zu erklären. Lediglich die Matte-Zwischenschicht unter der eigentlichen Speise stört. Sie verdankt ihre Entstehung der Verfestigung der darüberliegenden Speise vor der Kristallisation der Bleischmelze: Dies ist zugleich die Ursache für größere Silberverluste in der Speiseschicht. Die Fe-As-Phasen, die die Hauptmasse der Speise bilden, enthalten nur in seltenen Fällen Silbergehalte bis etwa 0,1 Gew.-Prozent. Meistens ist der Silbergehalt $< 0,01$ Gew.-Prozent. Sie halten jedoch erhebliche Mengen Blei als eingeschlossene Tropfen zurück, das im intergranularen Eutektikum relativ viel Silber enthält! Aus diesem Gesamtaufbau der metallischen Phase (Abb. 6) ergibt sich zwingend, daß eine thermische Zusatzbehandlung erforderlich war, um größere Silberverluste zu vermeiden. Das Gefüge der überlagernden Schlacke unterscheidet sich mit seinem hohen Glasanteil von dem der Reduktionsschlacken. Zudem enthält die Schlacke zahlreiche nicht aufgeschmolzene Gesteinsteilchen (Sand). Das bedeutet, daß – wie wahrscheinlich auch bei der Reduktion – in diesem Arbeitsgang die Schlacke und das silberhaltige »metallische Produkt« nacheinander getrennt aus dem Schmelzofen gewonnen wurden. Die Metallschmelze wurde mit (barythaltigem) Sand dünn abgedeckt. Der gesamte Vorgang entspricht im Prinzip der »Gewinnung von Silber aus Speise« von Las Arenillas, wie sie von Craddock, Freestone und Hunt Ortiz (1987) dargelegt wurde. Rothenberg, Andrews und Perez konnten bei ihrer Ausgrabung in Monte Romero einen Röstplatz aufdecken (Rothenberg, Andrews, Keesmann 1986). Zwischengeschaltete Röstprozesse können wir mit unseren Beobachtungen aber nicht direkt belegen.

Den entscheidenden Hinweis zur Interpretation unseres Befundes gab die Arbeit von G. Laub (1988). Herrn Laub sei hier nochmals ganz besonders für seine hilfreichen Diskussionsbeiträge gedankt.

3.4 Silbergewinnung

Die antike Silbergewinnung aus silberarmen Erzen beruht auf einer vorherigen Anreicherung in metallischem Blei. Die Trennung erfolgt im Treibprozeß. Bruchstücke von alten Treibtellern¹⁰ wurden in der Provinz Huelva an mehreren Stellen gefunden, u. a. auch in den Schlackenhaldden der Rio Tinto Minera. Die bisher spektakulärste Fundstelle ist jedoch Monte Romero. Offenbar folgte hier der Extraktion der Speise der oxidative Trennprozeß. Dazu wurden kegelförmige Spitzbodengefäße verwendet (Rothenberg, Andrews, Keesmann 1986). Sie sind u. W. nur in gebrauchter Form bekannt, d. h. vollgesogen mit

Table 1 Monte Romero (Probe 860319/16, Präparat Nr. 459 A).
Kupfer/Silber-Dendriten in PbO-reicher Treibschale (Gew.-%)

Cu	96,79	98,66	98,57	96,70	97,85	97,91
Ag	0,56	0,64	0,34	0,66	0,44	0,64
Pb	0,01	0,06	0,21	0,18	0,09	0,12
S	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01
As	0,00	0,03	0,00	0,00	0,02	0,00
Sb	0,00	0,00	0,00	0,06	0,02	0,00
Ag	96,40	96,98	95,97	94,88	94,76	95,62
Cu	0,97	0,88	0,89	0,83	0,80	0,62
Pb	2,00	2,38	1,66	2,10	1,62	2,02
S	0,05	0,07	0,17	0,08	0,05	0,12
As	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00
Sb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Bleioxiden. Mit den Bleioxiden dringen auch Kupfer und Silber in die keramische Masse des Treibgefäßes ein. Sie bilden Dendriten von silberhaltigem Kupfer mit aufwachsenden Silberkristallen, die ihrerseits Kupfer enthalten (Tab. 1). Das Kupfer wird vom oxidierenden Blei aus nach unten zunehmend selbst oxidiert und dabei teilweise zu Antimonaten umgesetzt. Der Gehalt an metallischem Silber nimmt in Richtung Oberfläche, d. h. zum oxidierenden Inhalt des Gefäßes hin, zu. Trotz intensiver stofflicher Überprägung der Substanz, aus der die Treibgefäße ursprünglich bestanden, ist doch zuweilen noch deutlich das ursprüngliche Gefüge zu erkennen: Es ist durch wandparallele, schmale und leicht gebogene Hohlräume gekennzeichnet. Offensichtlich handelt es sich um Formen von Muschelschalen¹¹. Sie bilden den Hauptbestandteil des frischen Gefäßes, das durch Brennen saugfähig gemacht werden konnte.

Vom Fundpunkt Las Arenillas sind u. W. zwar keine Treibgefäße bekannt, wohl aber metallisches Silber mit außergewöhnlich hohen Wismutgehalten (Craddock, Freestone, Hunt Ortiz 1987) und massive Stücke von Bleioxid. Dieses Bleioxid enthält nach unseren Beobachtungen wie die Kapellen vom Monte Romero Kupferantimonat und in geringer Menge auch metallisches Kupfer. Es ist also anzunehmen, daß die Zusammensetzung der Ausgangsprodukte wie der Endprodukte vom (wahrscheinlich phönizierzeitlichen) Monte Romero und vom römerzeitlichen Cerro del Moro bei Nerva vergleichbar waren.

10 »Kapellen« im Sinne von AGRICOLA (1556) als kleinere, saugfähige Formteile zum Abtreiben von Blei.

11 An dieser Stelle bedanken wir uns bei dem Paläontologen Dr. R. Leinfelder, Institut für Geowissenschaften, Universität Mainz, der unsere Vermutungen bestätigte.

3.5 Blei-Rückgewinnung

Im Gegensatz zu Las Arenillas tritt jedoch auf dem Monte Romero mit den »free-silica«-Schlacken (Rothenberg, Blanco-Frejero 1981) ein zusätzlicher Schlackentyp auf. Es handelt sich dabei um mehr oder weniger stark verrundete, ball- oder brotlaibförmige Schlackenkörper ohne Fließmerkmale, mit meistens einer flachen Seite. Im Bruch sind häufig zahlreiche Gesteinsrelikte unterschiedlicher Größe zu erkennen. Die Schlacken sind, wie Rothenberg und Blanco-Frejero (1987) feststellen, generell recht schwer, vom Monte Romero aber deutlich leichter. Dies kann mit unterschiedlichem Porenvolumen zusammenhängen. Sie enthalten zahlreiche makroskopisch erkennbare Blasen Hohlräume. Die petrographische Untersuchung zeigt, daß die Gesteinsbruchstücke nur selten wirklich Quarz sind, häufiger dagegen heterogene Gesteine, Plagioklas- und Barytbruchstücke¹². Im Normdiagramm liegen die Pauschalanalysen von Schlacken dieses Typs im C-reichen Teil des Tetraeders (Abb. 2). Dies ergibt sich aus dem hohen BaO-Gehalt. Im übrigen sind Pauschalanalysen so heterogener Systeme aber wenig aussagefähig.

Das mikroskopisch bestimmbare Gefüge dieser Schlacken ist dagegen außerordentlich interessant und aufschlußreich. Im Prinzip bestehen diese heterogenen Schlacken aus einem Gerüst fester Bestandteile und Blasen Hohlräumen. In den interstitiellen Räumen bilden sich fließfähige eutektische Schmelzen. Aus ihnen kristallisiert magnetitischer Spinell, der sich an die vorhandenen Festkörper anlagert und ihr Volumen dadurch noch vermehrt. Die eigentliche Schlacke ist mehr oder weniger glasreich, mit fayalitischem Olivin und Bariumfeldspäten. Außerdem enthält die Schlacke zahlreiche Relikte von Galenit – und in einem Fall nachweisbar – Reste von Bleioxid aus dem Treibprozeß mit den charakteristischen Einlagerungen von metallischem Kupfer, vermutlich ein Stück Treibteiler. Charakteristisch ist der hohe Anteil an metallischem Blei, das sich am Rande der Hohlräume sammelt. Dieses Blei enthält noch Cu-Sb-Phasen und zusätzlich ZnS. Es ist von Kupfersulfiden in symplektitischer Verwachsung umgeben. Aus der Interpretation dieses Befundes ergibt sich, daß im Volumen der ball- und brotlaibförmigen heterogenen Schlacken Bleioxid und Bleifulfid miteinander umgesetzt wurden (Röstreaktion). Gleichzeitig wurden Kupfer und Cu-Sb-Phasen zu Kupfersulfiden umgewandelt. ZnS stammt vermutlich aus dem zugesetzten PbS-Erz. Das gebildete Blei konnte zusammen mit den neugebildeten Mattephasen durch die weitgehend stabilen und durch progressives Aufschmelzen ergänzten Hohlräume in der Schlacke abseigern. Es handelt sich dabei offenbar um ein Verfahren zur Bleigewinnung aus den oxidischen Abfällen. Monte Romero ist eine polymetallische Lagerstätte, u. a. mit reichen Blei-Zink-Erzen. Die Grabung von Monte Romero liefert u. W. zwar keinen Galenit, dagegen am Ort gelagerte Bleiminerale aus der Oxidationszone in Pulverform. Sie könnten in diesem wieder aufbereitenden Teilprozeß ebenfalls Verwendung gefunden haben.

Die heterogenen Recyclingschlacken enthalten so viel Blei, Silber und Kupfer, daß es mehr als wahrscheinlich ist, daß sie in den Prozeß zurückgeführt werden konnten. Ihre Wiederverwendung im primären Reduktionsprozeß würde dazu führen, daß sich wegen

12 Die Bezeichnung »free-silica-slag« ist, unabhängig vom relativen Anteil des Quarzes an den heterogenen Bestandteilen, petrographisch irreführend. Sie würde bedeuten, daß die Schmelze einen Gleichgewichtszustand erreicht hat und sich bei der Abkühlung Cristobalit und/oder Tridymit als SiO₂-Überschußphasen bilden. Die eigentliche Schlacke im Gerüst der Gesteinsbruchstücke und Blasen ist jedoch weitgehend fayalitisch oder pyroxenitisch und nicht unbedingt SiO₂-übersättigt. Sie enthält nach unseren Beobachtungen allenfalls noch SiO₂- und bleireiches Glas. Wir schlagen für diesen speziellen Schlackentyp eine Bezeichnung vor, die sich auf den technischen Vorgang bezieht (Blei-Rückgewinnung).

der zuweilen extrem hohen BaO-Gehalte die Pauschalzusammensetzung der daraus gewonnenen Fließschlacken signifikant ändert, wenn nicht durch andere Erze oder Schlacken verdünnt wird. Dies wäre eine von mehreren Möglichkeiten, offensichtliche Unterschiede in der Zusammensetzung der Plattenschlacken, z. B. von RT19a und aus dem Corta Lago-Profil, zu erklären.

Tabelle 2 Monte Romero (Probe 870614/1, Präparat Nr. 887).
Kupfer und Silber in metallischem (Recycling)-Blei (Gew.-%)

Cu	97,83	94,08	95,70	99,67	52,43	63,20	0,02
Ag	0,01	0,07	0,03	0,00	0,07	0,75	73,33
Pb	0,27	0,00	0,17	0,03	0,63	1,90	0,42
As	0,80	0,72	0,04	0,43	0,06	0,14	0,03
Sb	0,98	1,05	1,22	1,08	45,14	28,92	21,90

Metallisches Blei aus dem Bereich der Grabung von 1986 enthält zahlreiche idiomorphe Cu-Kristalle als Einschlüsse. Daneben tritt eine Cu-Sb-Phase auf¹³. Im intergranularen Eutektikum ist Silber als Ag-Sb-Phase nachzuweisen (Tab. 2). Dies könnte das metallische Produkt aus dem Recycling-Prozeß sein. Daneben sollte sich noch ein Cu-S-reiches Produkt gebildet haben, das abgetrennt wurde.

3.6 Pyrometallurgische Installation

Zu den pyrometallurgischen Installationen gehören in erster Linie die Öfen, in denen die Schmelzprozesse durchgeführt wurden. Weder aus älteren Beschreibungen noch aus den Ergebnissen jüngerer Grabungen geht hervor, welche Konstruktionen verwendet wurden. Salkield (1970) vermutet für die älteste Periode »bowl furnaces« mit einer Luftdüse. Aus der römischen Periode sind Reste von Ofenkonstruktionen in Tharsis und Rio Tinto bekannt, die als »Katalan-Öfen« interpretiert werden.

Das Fundmaterial, das uns zur Untersuchung vorlag, erlaubt keine direkten Aussagen zu den Ofenkonstruktionen. Die Reste verschlackter Ofenwand lassen jedoch den Schluß zu, daß es sich zumindest am Fundplatz Monte Romero und in dieser Phase der Reindarstellung von Silber um sehr sorgfältig ausgeführte Konstruktionen gehandelt haben muß. Darauf deutet sowohl das Mauerwerk aus Tonsteinen mit Mörtel-Zwischenlage, als auch ein von uns untersuchtes Stück keramischer Auskleidung (wahrscheinlich aus dem Feuerraum), das mehrere kaum mm-dicke, nacheinander aufgetragene Feinkeramiklagen zeigt.

Aus der Interpretation der Schlackenformen und Schlackengefüge von Rio Tinto sind für den Reduktionsprozeß zwei verschiedene Ofentypen abzuleiten:

Ein Reduktionsofen (1), aus dem niedrigviskose Schlackenschmelze abgestochen wurde, die zu wulstigen, zur Ofenwand mehr oder weniger konisch zulaufenden Schlackenpaketen oder zu homogenen Plattenschlacken austrat und erstarrte. Das Produkt »metallische Phase« wurde entweder vor der Silikatschmelze abgelassen (Abstich an der tiefsten Stelle), oder nach Abstich der Silikatschmelze aus einer Öffnung über der »metallischen Phase«.

13 Violette Phase, Cu₂Sb. Für die verschiedenen kristallinen Komponenten der »metallischen Phasen« liegen uns ebenso wie für die silikatischen und oxidischen Bestandteile von Schlacken der Blei-Silber-Technologie sehr zahlreiche Mikrosonden-Punktanalysen vor. Es sei an dieser Stelle nur darauf hingewiesen, daß in dieser Technologiekette mindestens drei verschieden zusammengesetzte Cu-Antimonide auftreten.



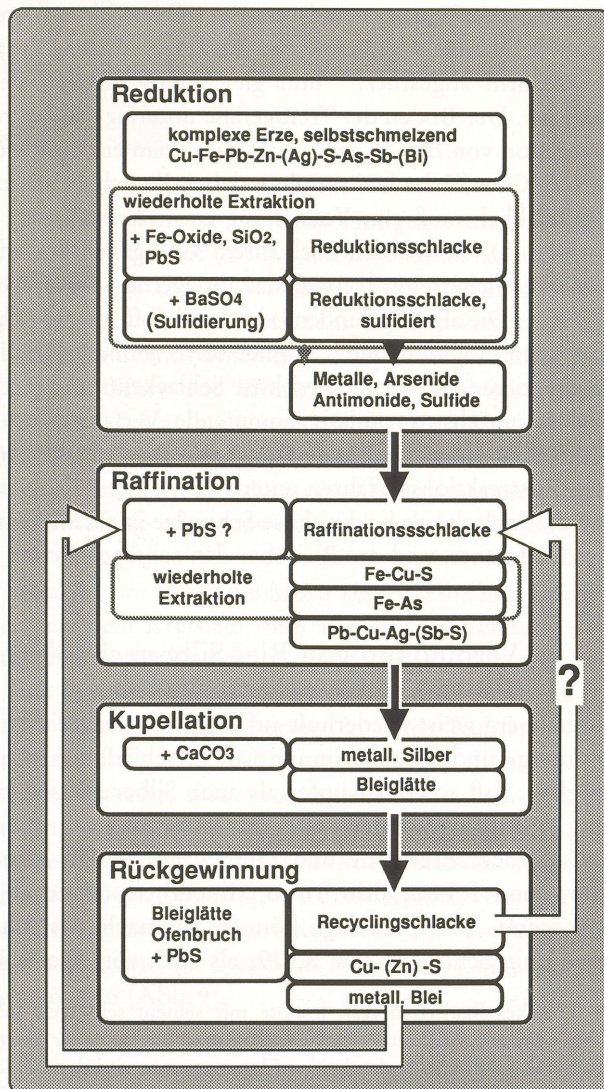
Abb.7 Querschnitt durch einen Schlackenkegel (Corta Lago). Sehr heterogene Schlacke mit zahlreichen Gesteins- und Holzkohle-Einschlüssen. Große Gasblase unter der Kegelspitze. Nach einer Handpause vom Original. Verkleinerung auf 1/2.

Der Ofen für ein zweites Ausschmelzen von Schlacke (2). Dieser Ofen könnte im Prinzip dem ersten Typ entsprechen. Die Schmelzen der Schlackenkegel jedoch, die wir als ein Ergebnis dieses Verfahrensschrittes ansehen, haben eine andere Behandlung erfahren: Sie wurden aus größerer Höhe (mindestens 30 cm) über dem Boden in mehreren Schüben als frei fließender Strahl abgelassen. Die ausfließende Schmelze war entweder zäher (kälter) als die normale Reduktionsschlacke oder konnte während des Ausfließens stärker abkühlen. Sie ist stärker oxidiert, eventuell während des Abstiches. Die Schlacke ist durch zahlreiche eingeschlossene grobe Holzkohlestücke (Querschnitt bis ca. 3 cm) und zahlreiche Relikte von quarzreichem Zuschlag gekennzeichnet (Abb.7)¹⁴. Möglicherweise ent-

14 Die Vorstellung, die Schlacke sei an einem Holzstock abgeflossen und habe dabei ein Loch in der Spitze des entstehenden Schlackenkegels hinterlassen (ROTHENBERG, BLANCO FREIJERO 1981, 106), entbehrt nach unseren Beobachtungen jeder Grundlage. Die Holzkohlestücke verteilen sich gleichmäßig über die Lagen des aus Schlackenwülsten aufgebauten Kegels. Die Spitze des Kegels wandert, während sich der Kegel aus nachfließender Schmelze aufbaut. Bei der Erstarrung und gleichzeitigen Belastung durch die nächste Schmelze-Schicht werden Gasblasen ausgepreßt. Sie wandern zwischen den Schichten der heißesten Zone in der Mitte zur Spitze. Beim Aufspritzen des sich von innen aus der Schlacke heraus bildenden Hohlraums öffnet sich ein Loch in der erstarrenden Oberflächenschicht (C. WILHELM, Diplomarbeit, Mainz 1989).

spricht der verwendete Ofen einem Typ, der noch in der Neuzeit zum Ausschmelzen von Blei aus Schlacke verwendet wurde: In einer einfachen Ofenkonstruktion seigert das Blei in einer Packung aus größeren Holzkohlestücken ab, die den Boden der Konstruktion füllt, die Schlackenschmelze geht durch den Überlauf¹⁵.

Abb. 8 Rekonstruktion der antiken Silbergewinnung in der Provinz Huelva.



Reinigung und Auftrennung des »metallischen Produktes« bis zur Silbergewinnung erfordert nach dem Ergebnis unserer Untersuchungen der Abfälle eine Serie von Operationen, die theoretisch wenigstens teilweise in ein und dem selben Ofen durchgeführt werden können. Aus dem Befund der Grabung vom Monte Romero (Rothenberg, Andrews, Keesmann 1986) könnte man vielleicht ableiten, daß wenigstens zwei verschiedene Anlagen betrieben wurden. Mindestens eine dieser Anlagen war mit einem Gebläse ausgestattet.

15 Prinzip des »Spanischen Schlackenherdes« (PERCY 1870), in dem neuzeitlich aus römischen Bleischlacken Blei ausgeschmolzen wurde.

Die Nachbehandlung der »metallischen Phase« erfolgte (römerzeitlich) nach Craddock et al. (1985) in Tiegeln, die nicht unbedingt eine spezielle Ofenkonstruktion erfordern. Zumindest für das Raffinationsschmelzen (Abb. 8) war es aber notwendig, einen eigenen kleineren Ofen zu betreiben (3).

Für den Treibprozeß darf man annehmen, daß eine speziell dafür konzipierte Konstruktion zur Verfügung stand, in der alle Vorkehrungen gegen unbeabsichtigte Verluste getroffen waren (4). Hier waren die Treibgefäße so aufzustellen, daß sie in ihrer spitzkegeligen Form abgestützt¹⁶ und gleichzeitig allseitig der vollen Hitze ausgesetzt werden konnten. Der Boden der Treibgefäße unterlag stärker reduzierenden Bedingungen. Für die Oxidation von Blei in der Schale kann man ein Gebläse voraussetzen, das einen Luftstrom auf die Oberfläche lenkte, ohne dabei die Schale zu stark abzukühlen¹⁷.

Schließlich muß eine Vorstellung entwickelt werden, wie die Recyclingschlacken erzeugt wurden (5). Sie wurden nach ihrem Gefüge als hochviskose, plastische Masse erhitzt und geformt. Gleichzeitig konnten das abseigernde metallische Blei und die Kupfersulfidschmelze ablaufen. Die allseitig runden oder brotlaibförmigen Schlacken können in dieser Form wohl kaum den Hohlraum eines Schmelzofens abbilden. Die Formen lassen sich aber sehr wohl so interpretieren, daß die hochviskose Schlackenmasse mechanisch bewegt und geformt wurde. Dieses zunächst spekulativ anmutende Verfahren hat seine neuzeitliche Parallele in der Bleiproduktion der Sierra de Gádor im 19. Jahrhundert (Percy 1870). Dabei wurden Bleierze dem Röstreaktionsverfahren unterworfen. Die Arbeitstemperatur wurde so niedrig gehalten, daß die Schlacke als hochviskose Schmelze in einem Flammenofen mechanisch zurückgesetzt werden konnte, und das Blei über den schrägen Boden in eine Tiegel abließ¹⁸.

4. Verbindung von Blei-Silbertechnologie und Kupfertechologie

Rothenberg weist wiederholt auf räumlich und zeitlich enge Verknüpfung von »Kupfergewinnung« und Silbergewinnung an verschiedenen Fundpunkten hin und hält es sogar für möglich, daß sowohl Kupfer als auch Silber am selben Ort produziert wurden (Rothenberg, Blanco-Freijero 1981).

Craddock, Freestone und Hunt Ortiz (1987) bemerkten dagegen für den Cerro del Moro und RT19a (Rio Tinto Minera) ausdrücklich, daß mit der Speise keine Matte vorkommt. Diese Aussage können wir nach unseren Untersuchungen nicht bestätigen. Sowohl in Schlacken von RT19a als auch vom Corta Lago wurden Cu-Fe-Sulfide gefun-

16 Das kegelige Treibgefäß konnte mit seinem schweren Inhalt nicht frei stehen und mußte daher abgestützt sein. Während des Treibprozesses war es daher entweder in einer Vertiefung des Ofenbodens geschützt oder allseitig den heißen Flammgasen und der Gebläseluft ausgesetzt. In diesem Fall war eine zusätzliche mechanische Stütze erforderlich. CRADDOCK et al. (1985) berichten von »rätselhaften Keramik-Keilen«. Sie sind einseitig mit Bleisilikatschmelze überzogen und waren offenbar für mehrere Stunden gleichmäßig höheren Temperaturen ausgesetzt. Diese keramischen Keile könnten sehr gut als Stützen der Treibgefäße gedient haben.

17 ROTHENBERG, ANDREWS und PEREZ fanden eine gewinkelte Düse in situ (Abbildung in ROTHENBERG, ANDREWS und KEESMANN 1986). Eine solche Konstruktion würde z.B. ermöglichen, Luft direkt am Treibofen vorzuwärmen.

18 Das Abfallprodukt dieses Verfahrens sind wulstige »graue« Schlacken, die makroskopisch durchaus mit Fließschlacken verwechselt werden können. Sie verdanken ihre leichte Schmelzbarkeit den teilweise sehr hohen Anteilen an Fluorit (L. DIERKES, Diplomarbeit, Mainz 1990). Die Analogie bezieht sich nicht auf die Zusammensetzung der Schlacken, sondern auf die Technologie und die grundsätzliche Verfahrensweise. Es ergeben sich aber insofern Konvergenzen, als auch in der Antike die ballförmigen Schlacken homogen werden können (ROTHENBERG, BLANCO-FREIJERO 1981, Fundpunkt 58, Santa Barbara).

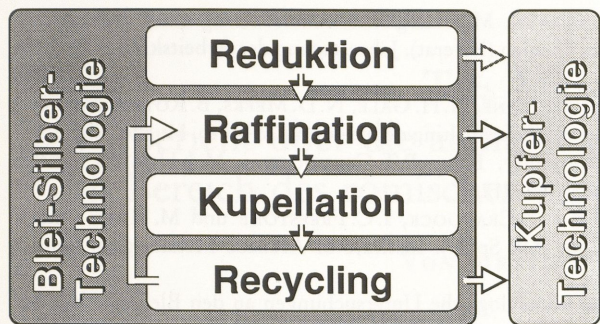


Abb. 9 Beziehungen der antiken Silbergewinnung in der Provinz Huelva zur antiken Kupfergewinnung.

den, ebenso in Schlacken von Las Arenillas! Dies ist bei dem häufigen Auftreten von Sulfiden (»Pyrrhotin«; Sulfid aus Jarosit?) und Kupfer (als Antimonide) auch nicht weiter verwunderlich. Darüber hinaus fanden wir in diesen Schlacken Einschlüsse, die den Aufbau aus Blei/Eisenarsenide/Kupferphasen auch dann noch sehr deutlich zeigen, wenn ein Teil dieser Paragenese bereits verwittert ist. Damit unterscheiden sich die »metallischen Produkte« von Rio Tinto Minera, Cerro del Moro und Monte Romero nicht grundsätzlich, sondern nur im Verhältnis der einzelnen Bestandteile zueinander: Die Schlacken von Rio Tinto führen je nach Schlackentyp alle interessierenden Bestandteile in unterschiedlicher Menge; Cerro del Moro lieferte Speise und Bleioxid, die wohl die Endstufe möglicher Entsilberung darstellen; Monte Romero bietet alle dazwischen liegenden Stufen der Technologiekette.

Tatsache ist, daß die entsilberten Produkte vom Cerro del Moro zugleich die kupferärmsten sind. Der Abtrennung des Silbers aus dem Kreislauf muß also eine Abtrennung des Kupfers parallel laufen. Die Cu-reichen Phasen der Reduktionsschlacken sind silberreicher als die Fe-As-Phasen. Es wäre demnach unzumutbar, sie aus dem primären »metallischen Produkt« als Matte abzutrennen und ohne Entsilberung in einen Kupfergewinnungsprozeß zu überführen. Nicht auszuschließen ist, daß bereits im Raffinationsprozeß ein Teil der Cu-Sb-Phasen in Sulfide überführt wird, und der Anteil an Matte damit größer ist als im Primärprodukt. Die Abtrennung wird notwendig, wenn durch Entsilberung der Speise während des Raffinationsprozesses auch die aufschwimmende Matteschicht genügend entsilbert ist. Mit dem silberreichen Blei wird aber immer noch Kupfer verschleppt. Rückreduktion von Bleioxid aus dem Treibprozeß überführt einen Teil des verschleppten Kupfers erneut in Kupfersulfide, die wie in dem von Craddock et al. (1985) angeführten Freiburger Prozeß, abgetrennt werden können (Abb. 9).

5. Literaturhinweise

- AGRICOLA 1556 = G. AGRICOLA, De Re Metallica Libri XII. Zwölf Bücher vom Berg- und Hüttenwesen. Übers. von C. SCHIEFFER (1953, Nachdruck Düsseldorf 1977).
- AMORÓS, LUNAR, TAVIRA 1981 = J.L. AMORÓS, R. LUNAR und P. TAVIRA, Jarosite: A Silver Bearing Mineral of the Gossan of Rio Tinto (Huelva) and la Union (Cartagena, Spain). Mineral. Deposita 16, 205–213.
- BACHMANN, LUTZ, THIEMANN 1989 = H.G. BACHMANN, C. LUTZ und U. THIEMANN, Schlackenviskositäten. Experimentelle Bestimmung und theoretische Berechnung. In: Archäometallurgie der Alten Welt. Hrsg. A. HAUPTMANN, E. PERNICKA, G.A. WAGNER. Anschnitt, Beiheft 7, 137–139.
- BAUR 1989 = S. BAUR, Untersuchung eines speiseartigen Verhüttungsrückstandes aus Monte Romero/Südspanien. Diplomarbeit Institut für Geowissenschaften, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz.

- BAUR, KEESMANN 1989 = S. BAUR und I. KEESMANN, Mineralogische Untersuchung eines speiseartigen Verhüttungsproduktes von Monte Romero, Spanien (Referat). Jahrestagung des Arbeitskreises Archäometrie, Schwäbisch Gmünd.
- CRADDOCK et al. 1985 = P. T. CRADDOCK, I. C. FREESTONE, N. H. GALE, N. D. MEEKS, B. ROTHENBERG und M. S. TITE, The investigation of a small heap of silver smelting debris from Rio Tinto, Huelva, Spain. In: Furnaces und Smelting Technology in Antiquity. Hrsg. P. T. CRADDOCK & M. J. HUGHES. British Museum Occasional Paper No. 48 (London) 199–217.
- CRADDOCK, FREESTONE, HUNT ORTIZ 1987 = P. T. CRADDOCK, I. C. FREESTONE und M. HUNT ORTIZ, Recovery of Silver from Speiss at Rio Tinto (SW Spain). Institute of Archaeo-Metallurgical Studies Nr. 10/11, 8–11.
- DIERKES 1990 = L. DIERKES, Geologische und mineralogische Untersuchungen an den Bleischlacken der Sierra de Gádor, Provinz Almeria, Spanien. Diplomarbeit Institut für Geowissenschaften Johannes-Gutenberg-Universität Mainz.
- DOMERGUE 1983 = C. DOMERGUE, La mine antique d'Aljustrel (Portugal) et les tables de bronze de Vipasca. Publications du centre P. Paris No. 9 (Paris) 210 Seiten.
- DOMERQUE 1987 = C. DOMERQUE, Catalogue des mines et des fonderies antiques de la Péninsule Ibérique I, II avec cartes et plans hors texte. Publications de la case de Velazquez, Serie Archéologie 8 (Madrid).
- GARCIA PALOMERO 1980 = F. GARCIA PALOMERO, Caracteres geologicos y relaciones morfologicas y geneticas de los yacimientos del Anticlinal De Rio Tinto. Dissertation Universität Salamanca, 262 Seiten. Excma. Disputacion Provincial de Huelva.
- HAUPTMANN, PERNICKA, WAGNER 1988 = A. HAUPTMANN, G. PERNICKA und H.-G. WAGNER, Untersuchungen zur Prozeßtechnik und zum Alter der frühen Blei-Silbergewinnung auf Thasos. In: Antike Edel- und Buntmetallgewinnung auf Thasos. Hrsg. G. A. WAGNER, G. WEISGERBER. Der Anschnitt. Beiheft 6.
- KEESMANN 1990 = I. KEESMANN, Chemische und mineralogische Detailuntersuchungen zur Interpretation eisenreicher Schlacken. In: Archaeometallurgy of Iron, 1967–1987. Hrsg. R. PLEINER. Internat. Symposium de Comité pour la sidérurgie ancienne de l'UISPP in Liblice. 1987 (Prag).
- KRAWCZYK 1991 = E. KRAWCZYK, Die gallo-römische Eisentechnologie der Montagne Noire und im Massiv von Mouthoumet (Südfrankreich). Dissertation Fachbereich Geowissenschaften, Johannes Gutenberg-Universität Mainz.
- LAUB 1988 = G. LAUB, Die Aufarbeitung von Kupferschlacken in einem mittelalterlichen Hüttenbetrieb im Westharz. Erzmetall 41, 321–324.
- MAIER 1988 = P. MAIER, Synthese und Phasenbeziehungen des Minerals Andreymeyerit. Diplomarbeit Institut für Geowissenschaften, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz.
- MAIER, ALFONSO BLANCO, DIERKES, KEESMANN 1989 = P. MAIER, J. M. ALFONSO BLANCO, L. DIERKES und I. KEESMANN, Bleischlacken und Bleiverhüttung im Bereich der Sierra de Gádor, Provinz Almeria, Südspanien. (Referat) Jahrestagung des Arbeitskreises Archäometrie, Schwäbisch Gmünd.
- PERCY 1870 = J. PERCY, Lead including Extraction of Silver from Lead. John Murray, London. Metallurgy III, Part 2. Faksimile der Originalserien metallurgischer Referenz-Bücher der Periode 1860–1880.
- ROTHENBERG, BLANCO-FREIJERO 1981 = B. ROTHENBERG und A. BLANCO-FREIJERO, Studies in Ancient Mining and Metallurgy in South-West Spain. Metal in History I. Institute of Archeo-Metallurgical Studies (London).
- ROTHENBERG, ANDREWS, KEESMANN 1986 = B. ROTHENBERG, S. ANDREWS und I. KEESMANN, Monte Romero September 1986 – the discovery of a unique Phoenician silver smelting workshop in South-west Spain. Institute of Archaeo-Metallurgical Studies Nr. 9, 1–4.
- SALKIELD 1970 = L. U. SALKIELD, Ancient Slags in the south west of the Iberian Peninsula. 6. Congresso International de Minería 1, 84–100, vom Autor korrigiertes Exemplar (Leon).
- SALKIELD 1980 = L. U. SALKIELD, Brief an B. Rothenberg vom 20. Juni 1980.
- SALKIELD 1987 = L. U. SALKIELD, A Technical History of the Rio Tinto Mines (London). (Manuskriptfassung).
- WILHELM 1989 = C. WILHELM, Mineralogische, petrographische und geochemische Untersuchungen an einem Schlackenkegel aus Rio Tinto, Provinz Huelva, Spanien. Diplomarbeit Institut für Geowissenschaften, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz.
- WILLIAMS 1950 = D. WILLIAMS, Gossanized Breccia-ores, Jarosites and Jaspers at Rio Tinto, Spain. Bulletin of the Institute of Mining and Metallurgy 526, 1–12.