

# Archäometallurgische Untersuchungen zum mittelalterlichen Bergbau und Hüttenwesen im Revier Freiberg/Sachsen

VON ROLF STRIENITZ UND BERND ULLRICH

Die stoffanalytischen Untersuchungen, die bisher an Freiburger Fundmaterial durchgeführt wurden, sind mehr oder weniger stichpunktartig erfolgt und keinesfalls schon umfassend und systematisch angelegt. Es kam vorerst darauf an, vorhandene Analysemethoden zu testen und gegebenenfalls an das Untersuchungsmaterial anzupassen. Die verfügbaren Analysemethoden werden bislang vor allem für silikatische und oxidische, aber auch metallische Roh- und Werkstoffe eingesetzt. Eine umfassende Untersuchung des archäologischen Fundmaterials war auch vorerst aus zeitlichen und finanziellen Gründen noch nicht möglich, da die bisherigen Untersuchungen ohne finanzielle Unterstützung und Förderung erfolgten.

Wesentlich für den Einsatz der Methoden war dabei, neben der erforderlichen Leistungsfähigkeit, vor allem eine zerstörungsfreie oder zumindest nahezu zerstörungsfreie Präparateuntersuchung. Für eine möglichst komplexe analytische Begutachtung des Fundmaterials sind sowohl element- als auch phasen- und gefügeanalytische Untersuchungen notwendig.

Für die Elementanalyse kamen zwei Methoden, die nach dem Prinzip der Röntgenfluoreszenz arbeiten, zur Anwendung. Unterschiedlich sind Aufbau und Aussagekraft; bei der verwendeten Röntgenfluoreszenzanalysenapparatur (RFA) wird die Probe mittels Radioisotope angeregt, hier mit Cd-109. Dies erfolgt bei normaler Atmosphäre, wodurch nur die schwereren Elemente mit Ordnungszahlen  $\geq 19$  (K) nachweisbar sind. Von Vorteil ist, daß das Verfahren keinerlei aufwendiger Probenvorbereitung bedarf und auch größere Objekte untersucht werden können (Bothe, Ullrich 1990). Außerdem ist die Apparatur transportabel und kann prinzipiell auch im Gelände genutzt werden. Das zu untersuchende Flächenelement beträgt etwa  $5 \times 5$  mm. Mit diesem Verfahren werden vor allem die Schwermetalle bestimmt, deren Gehalte vom ppm-Bereich bis zu 100 Prozent betragen können. Genutzt wurde die Methode deshalb vor allem für die schwereren Hauptelemente und für die Untersuchung von Spurenelementgehalten (Gühne et al. 1989).

Für die leichteren Elemente mit einer Ordnungszahl  $< 19$  wurde die Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) verwendet. Die angeregte Fläche auf der Probe liegt dabei allerdings nur im mm- bis  $\mu\text{m}$ -Bereich. Das hat dann Vorteile, wenn nur kleine Probemengen zur Verfügung stehen oder kleine Bereiche des Objektes untersucht werden sollen. Probleme bringt die Methode bei sehr inhomogenen Proben, wie es Schlacken u. ä. meist sind, da es sich um eine ausgesprochene Mikroanalyse handelt. Der gesamte Vorgang der Untersuchung findet hier im hermetisch abgeschlossenen Mikroskop statt, wodurch die Größe der Probe auf etwa Faustgröße ( $5 \times 10 \times 10$  cm) begrenzt ist. Meist werden jedoch winzige Bruchstücke des Untersuchungsgegenstandes für die Untersuchung verwendet. Als Gerät diente ein Rasterelektronenmikroskop BS 340 von Tesla (Brünn, ČSFR) mit dem energie-dispersiven Analysator Kevex 7000 aus den USA.

Mit beiden Methoden können sowohl qualitative als auch quantitative Bestimmungen durchgeführt werden (Schulle, Ullrich 1985; Ullrich 1990). Für die Phasenanalyse ist es

üblich, entweder polarisationsmikroskopische oder besser Röntgendiffraktometerverfahren einzusetzen. Bei den vorliegenden Untersuchungen kam ein übliches Horizontaldiffraktometer zur Anwendung. Bezüglich der Probenpräparation gelten die Anforderungen, daß man entweder von einer ebenen Präparatoberfläche von wenigstens etwa  $5 \times 10$  mm oder von einem Pulver ausgehen muß. Wenn auch die Methode die Probe selbst nicht verbraucht, so bedingt sie doch im Falle des Pulverisierens eine zumindest teilweise Zerstörung des Objektes. Die notwendigen Probemengen sind allerdings auch hier gering. Für eine Gefügeanalyse zur Begutachtung der Struktur des Stoffes, also der Korngrößen und -formen, der Porosität, sowie der Anordnung der Teilchen zueinander, werden lichtmikroskopische Verfahren verwendet oder heute in vielen Fällen besser das Rasterelektronenmikroskop eingesetzt. Von Vorteil ist, daß mit letzterem ein breiter Vergrößerungsbereich möglich ist, alles an einem Objekt und ohne aufwendige Probenpräparation. Als Untersuchungsgerät ist das schon genannte REM BS 340, das gleiche wie für die ESMA, verwendet worden.

Wie den Ausführungen zu den archäologischen Forschungen in Freiberg/Sachsen (Beitrag A. Gühne, W. Dallmann in diesem Band) zu entnehmen ist, handelt es sich bei den Funden der montanarchäologischen Untersuchungen fast ausschließlich um Einzelfunde oder um Funde jeweils weniger Stücke, die dabei selten einem »Typ« zugeordnet werden können. Demzufolge ist eine Systematisierung besonders problematisch und erschwert. Nachfolgend wird trotzdem versucht, nach äußeren Kennzeichen ähnliche Objekte jeweils zusammenzufassen. Die Ergebnisse sind dabei nicht alle eindeutig und vor allem nicht einheitlich. Da sogar die Materialuntersuchung an heute anfallenden Schlacken als schwieriges Problem gilt, ist nicht zu erwarten, daß sich dies bei ausgegrabenen Schlacken einfacher darstellt. Allgemein sind Schlacken inhomogen, das um so mehr, je niedriger die Temperatur war, die zu ihrer Entstehung führte. In vielen Fällen liegen gar keine glasigen und in etwa homogenen Schlacken vor, sondern die Fundstücke bestehen aus einer zusammengesinterten Masse, in der selbst Gesteinsbrocken, Metallanreicherungen und Holzkohlereste von »glasigem« Material verkittet werden. Demzufolge kann erst nach weiteren Messungen versucht werden, eine engere Typisierung vorzunehmen, um mögliche Schlußfolgerungen technologischer Art ziehen zu können. In allen Objekten sind die typischen Elemente silikatischer Schlacken, wie Si, Al, Ca, z.T. Mg, in unterschiedlichen Anteilen enthalten.

### 1. Derbe Schlackenstücke

Diese Schlacken zeichnen sich durch einen glatten, meist muscheligen Bruch aus. In der mehr oder weniger glasigen Grundmasse sind teilweise angeschmolzene Reste, wie z. B. Quarzkörner, bereits makroskopisch erkennbar. Die Färbung ist unterschiedlich und reicht von grün über braun und grau bis zu schwarz. An der Oberfläche treten auch dünne Schichten anderer Färbungen, wie hellgrün, blau und rot, auf. Ebenso zeigen manche Stücke eine äußere Schicht der Umwandlung oder Verwitterung. Nach der chemischen Zusammensetzung können sie in zwei Gruppen getrennt werden. Die eine enthält, außer den üblichen Elementen einer stark silikatischen Schlacke und geringen Mengen Zn und Cu, noch größere Mengen an Pb (Tab. 1), das bei der zweiten Gruppe stark zurücktritt oder so gut wie fehlt (dann treten auch Zn und Cu stark zurück).

Für die »schweren« Elemente ergeben sich nachfolgende relative Rangfolgen der Gehalte in den beiden Gruppen:

1. Pb Fe Zn ((K)) Ca ((Ti)) (Mn) Cu ((As Rb)) Sr Zr (Ba)
2. Fe K Ca (Ti) Mn ((Cu Zn As Pb)) (Rb) Sr ((Y)) Zr ((Nd))

links: Hauptelemente (außer Si, Al, Na, Mg)

rechts: Spurenelemente; von links nach rechts abnehmende Gehalte.

( ) : nicht in allen Objekten nachgewiesen

(( )): nur in einzelnen Objekten nachgewiesen

Tabelle 1: Derbe, glasige Schlackenstücke (Werte in Masse-Prozent)

	10-3 grün	13-1 grau	13-2 grün	3 schwarz	10-5 schwarz	14 schwarz
SiO <sub>2</sub>	70,7	34,0	70,8	65,4	70,2	44,3
TiO <sub>2</sub>	0,3	2,7	0,5	0,7	1,1	0,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,5	14,8	7,1	12,5	17,1	7,2
FeO	2,1	3,1	5,5	6,6	5,1	37,2
MnO	0,2	0,1	0,5	0,2	0,1	0,7
CaO	1,2	30,4	5,2	7,0	n.b.	2,9
MgO	n.b.	1,5	n.b.	1,3	0,7	1,0
Na <sub>2</sub> O	n.b.	n.b.	n.b.	0,7	1,0	0,0
K <sub>2</sub> O	7,0	1,9	2,3	5,6	4,1	1,0
PbO	4,9	10,9	2,3	n.b.	n.b.	1,3
ZnO	0,3	0,4	1,9	n.b.	n.b.	1,1
CuO	0,5	0,3	0,1	n.b.	n.b.	0,6

n. b. = nicht bestimmt (< 0.1 %)

3 = August-Bebel-Str., jetzt Petersstr. 19, Grube 7

10 = Borngasse 1, unter d. Straße vor d. Haus

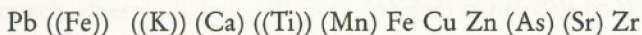
13 = Borngasse 5, Grube 6b

14 = Obermarkt 16, Brunnen 2

## 2. Schmelzreste in Kupellen

Die chemische Zusammensetzung der Schmelzreste in Kupellen ist mehr oder weniger einheitlich und zeigt vor allem sehr hohe Bleigehalte, zwischen etwa 40 und 60 Prozent als PbO, daneben stark schwankende Zinkgehalte bei relativ geringen Kupfergehalten. Fast in allen untersuchten Kupellen ist ein merklicher Silbergehalt nachweisbar. Tab. 2 zeigt einige typische Analysen der Schmelzreste.

Bei Einbeziehung der gefundenen Spurenelemente ergibt sich folgende Reihenfolge:



## 3. Schmelzkuchen in flachen Schalen

Schmelzkuchen und Schmelzreste in flachen, grauen Schalen sind ebenfalls überaus blei-reich, doch ausgesprochen zinkarm. Sie enthalten aber teilweise bedeutende Mengen Kupfer (bis über 15 Prozent als CuO). Ebenso konnte in den meisten Objekten Silber nachgewiesen werden (Tab. 3).

Tabelle 2: Schmelzreste in Kupellen

	5 dunkelbraun- honiggelb	6 braun	17-1 schwarz	17-2 schwarz- braun
SiO <sub>2</sub>	30,6	19,4	35,0	21,5
TiO <sub>2</sub>	0,4	0,3	0,3	0,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,8	25,1	11,7	11,7
FeO	2,8	2,9	7,3	4,6
MnO	< 0,1	< 0,1	0,7	0,2
CaO	0,2	0,7	1,9	0,2
MgO	5,3	2,3	3,0	1,2
K <sub>2</sub> O	0,2	0,2	< 0,1	< 0,1
PbO	45,1	43,6	38,6	58,3
ZnO	0,4	4,6	0,6	1,1
CuO	0,2	0,6	0,6	0,4
Ag <sub>2</sub> O	0,9	0,5	0,4	0,4

5 = Berggasse 5, Grube 2

6 = Berggasse 5

17 = Enge Gasse 13, Grube 25

Tabelle 3: Schmelzreste in flachen Schalen

	2 schwarz	9 graubraun	15-1 grau	15-2 schwarz
SiO <sub>2</sub>	3,9	28,0	21,2	11,3
TiO <sub>2</sub>	< 0,1	< 0,1	0,5	n. b.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35,5	40,8	15,3	8,9
FeO	3,2	1,8	2,0	0,4
CaO	1,1	0,2	0,4	4,7
MgO	3,4	3,2	n. b.	3,5
K <sub>2</sub> O	0,0	0,1	1,0	n. b.
PbO	46,5	23,4	51,0	69,9
ZnO	1,0	1,1	n. b.	n. b.
CuO	4,7	1,3	8,8	1,3
Ag <sub>2</sub> O	0,7	n. b.	0,0	0,3

2 = Borngasse 5, Grube 6b

9 = Obermarkt 16/17, Grube 3

15 = Enge Gasse 10, Kulturschicht

Bei Einbeziehung der Spurenelemente zeigt sich folgende relative Reihenfolge:

Pb ((Bi)) Fe (Ca) ((Co)) Cu (Sr) Zr

#### 4. Weitere Fundobjekte

In eine vierte Gruppe werden vorerst all die Fundobjekte gestellt, die nicht zu den ersten drei Typen gerechnet werden können, selbst aber vom makroskopischen Befund her so heterogen sind, daß sie nicht als eigene Gruppe aufgefaßt werden können. Meist handelt es sich um Schmelzreste unterschiedlicher Dicke und Ausbildung an Tiegelmateriale. Nach der chemischen Zusammensetzung ist trotz der Inhomogenitäten eine grobe Zweiteilung

möglich, nämlich Proben mit deutlichen Buntmetallgehalten und Proben ohne oder mit nur geringen Gehalten an Pb, Zn und Cu (Tab. 4).

Tabelle 4: Schlacken in Tiegeln und an Tiegelbruchstücken

	1 schwarz	4 braungrau	12 dkl.-braun	7 braun-schwarz	18 braun
SiO <sub>2</sub>	1,1	3,1	7,9	69,9	19,7
TiO <sub>2</sub>	n. b.	n. b.	2,9	0,7	0,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,9	82,4	23,5	20,0	12,1
FeO	9,9	0,7	34,9	4,0	44,1
MnO	n. b.	0,1	0,4	n. b.	n. b.
CaO	26,3	0,4	1,2	0,3	n. b.
MgO	1,4	6,3	n. b.	0,5	1,7
Na <sub>2</sub> O	n. b.	n. b.	n. b.	1,0	n. b.
K <sub>2</sub> O	n. b.	n. b.	n. b.	3,6	3,7
PbO	n. b.	0,5	19,5	n. b.	n. b.
ZnO	n. b.	1,6	4,3	n. b.	n. b.
CuO	4,6	0,5	2,5	n. b.	0,4
Ag <sub>2</sub> O	15,7	2,5	n. b.	n. b.	n. b.

1 = Borngasse 5, Grube 6b

4 = Obermarkt 16/17, Schicht v. d. Durchbruch

7 = Obermarkt 15, über Grube 4

12 = Enge Gasse 13, Grube 23

18 = Obermarkt 16, Brunnen 2

Relativ ergeben sich für die zwei Gruppen folgende Reihenfolgen:

1. Cu Zn Pb Fe ((K Ca Ba Mn As Rb Sr Zr Nb Th U))
2. Fe K Ca Ti (Mn) ((Cu)) (Zn Pb) ((As)) (Rb Sr Y) Zr (Nb)

Untersucht wurden auch einige wenige Scherben und Tiegelmaterien. Auffällig ist, daß neben reinem Schamottmaterial mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalten zwischen 20 und 40 Prozent häufig ein graphithaltiges Schamottmaterial auftritt, in Form größerer und kleinerer Tiegelreste. Beschrieben ist graphithaltige Schamotte aus vielen Lokalitäten. Graphit verbessert wesentlich die Eigenschaften der Schamotte. Er wird zwar bereits ab 700°C oxidiert und brennt damit ab, wird aber durch eine schützende Haut des beigemengten Tones vor weiterem Abbrand bewahrt. Dadurch wird der Sauerstoff von der Metallschmelze ferngehalten, und es entstehen weniger Metalloxide, die wiederum die Schamotte stärker angreifen würden (indirekte Wirkung). Die geringe thermische Dehnung erhöht die Temperaturwechselbeständigkeit. Weitere Vorteile eines Graphitzusatzes sind erhöhte Schlackenbeständigkeit und Wärmeleitfähigkeit.

Erstaunlich ist, daß die Hüttenleute des Mittelalters diese positiven Eigenschaften bereits zu nutzen wußten. Interessant wäre, die Herkunft des in Freiburger Hüttenbetrieben verwendeten Graphits zu ergründen. Hierfür würden sich evtl. die Spurenelementgehalte eignen. Unwahrscheinlich ist, daß die unbedeutenden Vorkommen von Graphitquarziten des sächsischen Raumes Ausgangsmaterial waren. In Frage kommen eher die südböhmischen, ostbayerischen oder gar die österreichischen Graphite. Eine genaue Zuordnung würde auch Hinweise auf Handelsbeziehungen zulassen.

Die Phasenanalyse der Schlackenproben war nicht sehr aufschlußreich. In den eisenrei-

chen Schlacken treten neben etwas Magnetit vor allem der Fayalit auf (Abb. 1). Gefundene Blei- und Kupferverbindungen, wie Bleikarbonat und Kupferhydrogenkarbonat, sind sicher Sekundärbildungen. Eindeutig konnte in zahlreichen Tiegelscherben Graphit nachgewiesen werden (Abb. 2). Daneben treten aber wenige typische Phasen der Schamotte auf, wie Mullit oder Cristobalit, was für einen relativ schwachen Brand der Tiegel spricht.

## Literatur

- GÜHNE et al. 1989 = A. GÜHNE, B. STANDKE, R. STRIENITZ, B. ULLRICH, Eine Abfallgrube des 13. Jahrhunderts mit zwei Fürspanen von Freiberg. Ausgrabungen und Funde 34, Heft 1, 40–45.
- SCHULLE, ULLRICH 1985 = W. SCHULLE, B. ULLRICH, Orientierende Untersuchungen an Glasuren von historischen Meißner Porzellanproben. Silikattechnik 36, Heft 6, 170–173.
- ULLRICH 1990 = B. ULLRICH, Vergleichende Untersuchungen an historischen deutschen und chinesischen Steinzeugen des frühen 18. Jahrhunderts. Silikattechnik 41, Heft 10, 328–330.
- BOTHE, ULLRICH 1990 = H.-K. BOTHE, B. ULLRICH, Beurteilung historischer keramischer Erzeugnisse mit der Röntgenfluoreszenzanalyse. Keramische Zeitschrift 42, Heft 12, 900–903.

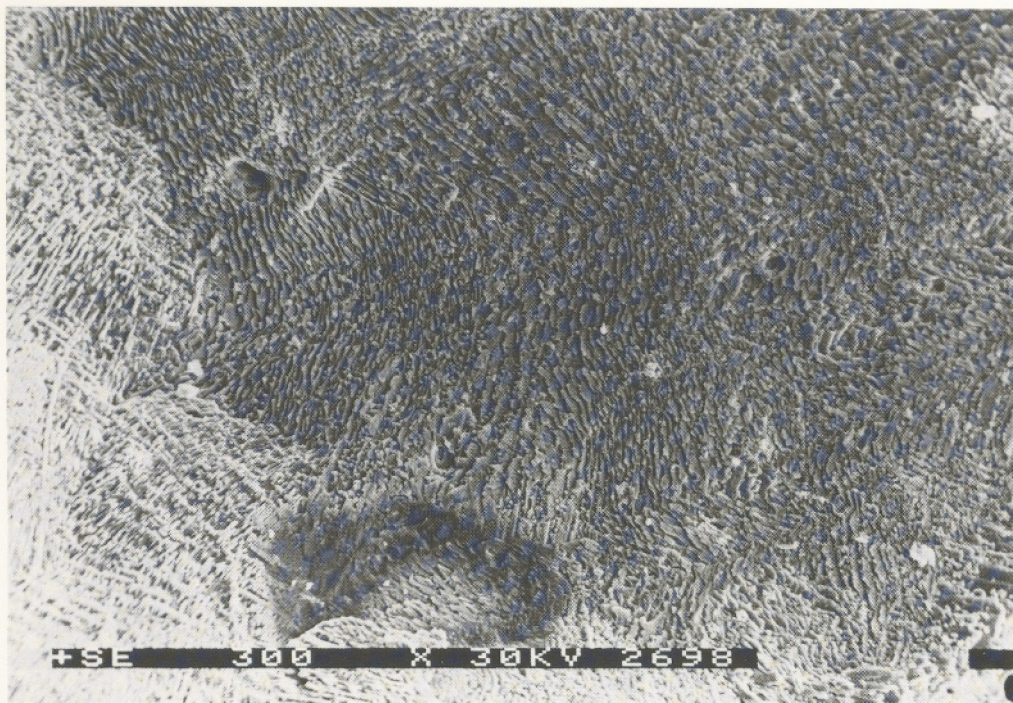


Abb. 1a Fayalitkristalle; Dichte Schlacke; schwarzes, dünnplattiges Schlackestück mit Fließstrukturen (FO: Brunnen 2, Obermarkt 16, Freiberg/Sachsen); Präparat 12 min. mit Flußsäure geätzt. REM-Aufnahme, Sekundärelektronenbild, Abbildungsmaßstab 182:1.

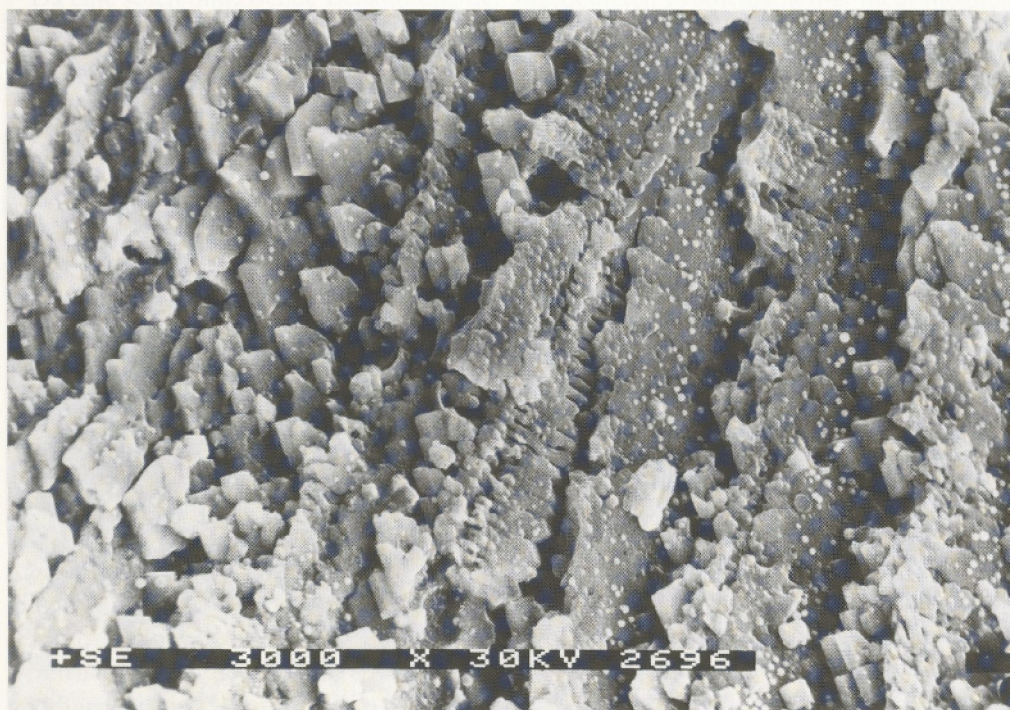


Abb. 1b Skelettförmige Fayalitkristalle (wie Abb. 1a) Abbildungsmaßstab 1820:1.

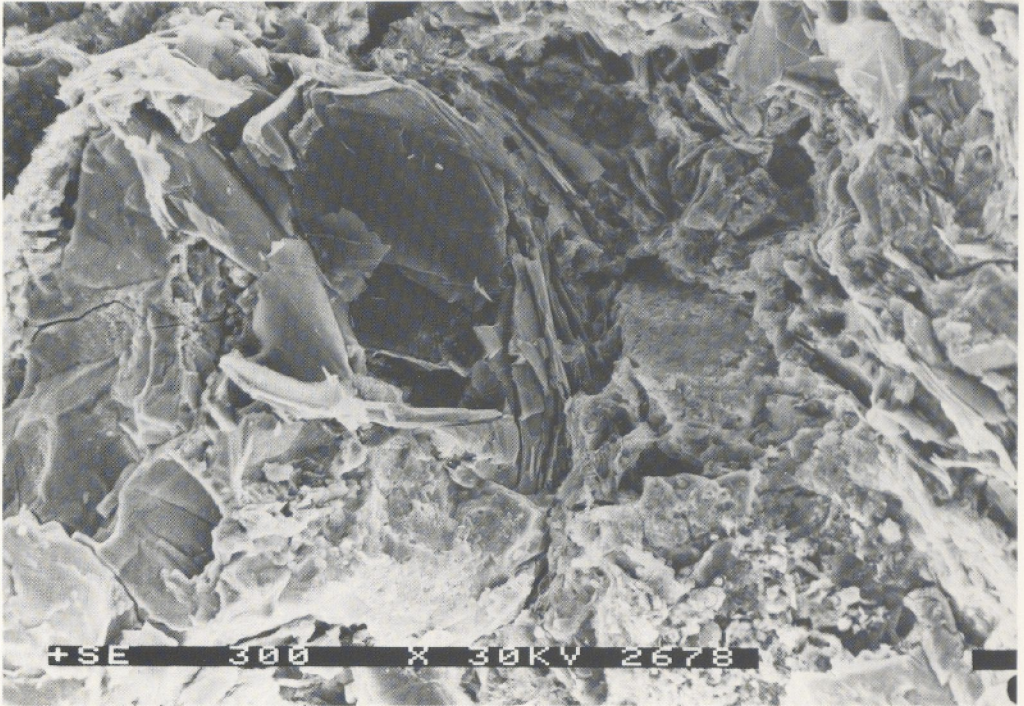


Abb. 2a Graphithaltige Schamotte; Fragment eines größeren Gießgefäßes, Wandstärke 20–23 mm (FO: Grube 6b, Borngasse 5, Freiberg/Sachsen); Präparat 12 min. mit Flußsäure geätzt. REM-Aufnahme, Sekundärelektronenbild, Abbildungsmaßstab 182:1. Deutlich sind die Graphitblättchen (Flinze) in der Bildmitte, links unten und rechts oben, erkennbar.

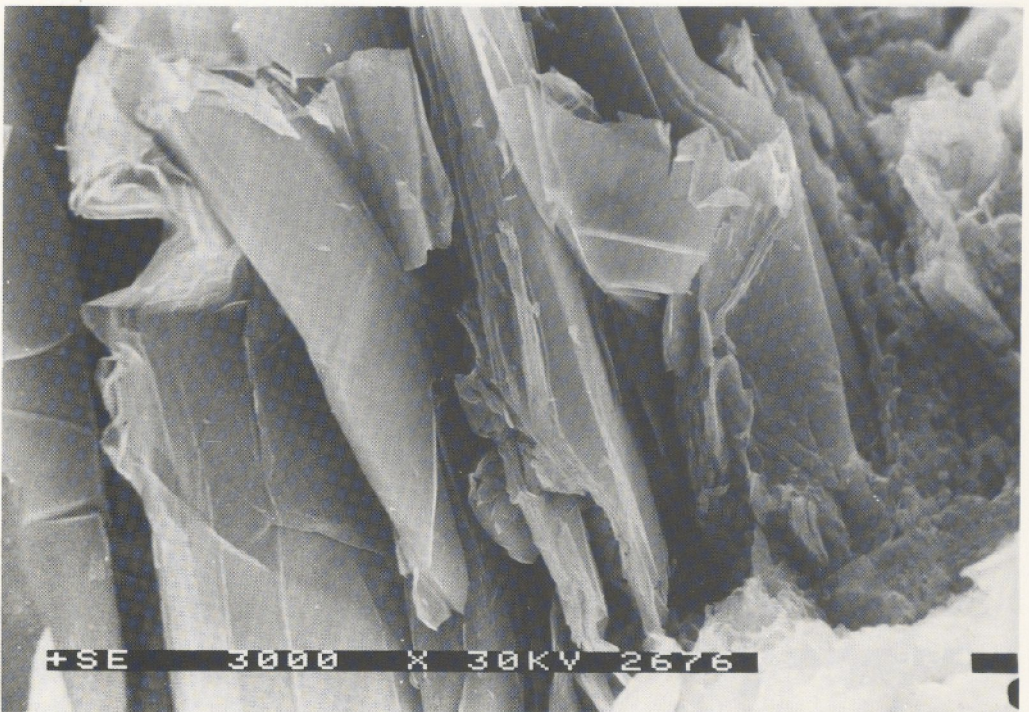


Abb. 2b Graphitblättchen (wie Abb. 2a), Abbildungsmaßstab 1820:1.