

Archäometallurgische Untersuchungen zur Verhüttung von Antimonerzen im Schwarzwald

Gewinnung von Antimonium Crudum im Spätmittelalter und in der Neuzeit bei Sulzburg

Von MATTHIAS SIEBENSCHOCK, GERT GOLDENBERG und HEIKO WAGNER

Vorwort

Von 1990 bis 1993 befaßte sich ein von der Volkswagen-Stiftung gefördertes Forschungsprojekt an der Universität Freiburg mit dem Thema "Archäometallurgische Untersuchungen an Verhüttungsrückständen der Südschwarzwälder Blei-, Silber- und Kupfergewinnung von der Frühgeschichte bis zur Neuzeit"¹. Eine Gelände-prospektion im Rahmen dieses Projektes erbrachte bei Sulzburg im Südschwarzwald den Nachweis einer mehrphasigen Verhüttung von Antimonerzen seit dem Spätmittelalter². Der überaus interessante Befund - Publikationen zum Thema "Archäometallurgie des Antimons" liegen bislang kaum vor - gab Anlaß zu intensiveren Nachforschungen bzw. zu ersten Sondierungsgrabungen, die im Herbst 1993 gemeinsam vom Institut für Mineralogie, Petrologie und Geochemie (M. Siebenschock) und dem Institut für Ur- und Frühgeschichte (H. Wagner) der Universität Freiburg durchgeführt wurden. Ziel dieser Untersuchungen war - neben einer archäologischen Befundaufnahme - die Rekonstruktion der metallurgischen Gewinnungsverfahren. Ausgehend von einem im Anschnitt erschienenen Vorbericht (GOLDENBERG 1994) sowie von einer archäometallurgischen Diplomarbeit (SIEBENSCHOCK 1994) faßt der vorliegende Beitrag die bisherigen Forschungsergebnisse zusammen.

Für die vielfältige Unterstützung insbesondere auch im Zusammenhang mit der Diplomarbeit von M. Siebenschock gilt den im folgenden aufgeführten Institutionen und Personen ein herzlicher Dank: Institut für Mineralogie, Petrologie und Geochemie der Universität Freiburg: Prof. Dr. J. Otto, Prof. Dr. W. Wimmenauer, N. Kindler, K. Fesenmeier, E. Lutz, H. Schlegel, G. Markl; Institut für Ur- und Frühgeschichte der Universität Freiburg: Prof. Dr. H. Steuer, R. Hipp, M. Kaiser, R. Plonner; Institut für Archäometallurgie am Deutschen Bergbau-Museum in Bochum: Dr. A. Hauptmann, Dr. Th. Rehren; Geologisches Landesamt Baden-Württemberg in Freiburg: Dr. H. Maus, Dr. M. Martin; Stadt Sulzburg: P. Wehrle, J. Großpietsch; J. und U. Kaiser, Freiburg.

¹ Institut für Mineralogie, Petrologie und Geochemie der Universität Freiburg, Projektleitung Prof. Dr. J. Otto; siehe Beitrag GOLDENBERG in diesem Band, S. 9 ff.

² Vgl. hierzu auch GOLDENBERG 1994.

Inhaltsübersicht

	Vorwort	275
	Inhaltsübersicht	276
1.	Allgemeines zur Metallurgie des Antimons	277
1.1.	Die Antimonerze	277
1.2.	Verhüttung von Antimonerzen	278
1.2.1.	Die Gewinnung von Antimonium Crudum im Seigerverfahren	279
1.2.2.	Die Gewinnung von Antimonoxid durch Röstung	281
1.2.3.	Die Gewinnung von metallischem Antimon durch Reduktion	281
2.	Verwendung von Antimonprodukten	282
2.1.	Verwendung in der Antike	283
2.2.	Verwendung im Mittelalter und in der frühen Neuzeit	284
2.3.	Neuzeitliche und heutige Verwendung	288
3.	Die Gewinnung von Antimonium Crudum bei Sulzburg	289
3.1.	Das Antimonitvorkommen bei Sulzburg	290
3.1.1.	Geologischer Überblick	290
3.1.2.	Mineralogischer und lagerstättenkundlicher Überblick	292
3.1.3.	Geschichte des Bergbaus auf Antimonerze bei Sulzburg	293
3.1.4.	Bergbauspuren im Gelände	296
3.2.	Die archäologischen Untersuchungen im Bereich der Antimongrube	298
3.2.1.	Fundbereich A, Grabungsflächen S 1 und S 2 (14./15. Jahrhundert)	300
3.2.2.	Fundbereich B, Grabungsfläche S 4 (15./16. Jahrhundert)	302
3.2.3.	Fundbereich C, Grabungsfläche S 3 (18. Jahrhundert)	306
3.3.	Materialuntersuchungen	312
3.3.1.	Das Ausgangserz	313
3.3.2.	Die Verhüttungsrückstände	313
3.3.3.	Die Keramik	316
4.	Zusammenfassung	317
5.	Literaturverzeichnis	319
6.	Tafeln	321
7.	Anhang	330
7.1.	Abbildungsverzeichnis	330
7.2.	Probenverzeichnis	331
7.3.	Analysetabellen	332

1. Allgemeines zur Metallurgie des Antimons³

Das Element Antimon (Sb) steht mit der Ordnungszahl 51 in der fünften Hauptgruppe des Periodensystems. Es gehört wie die Elemente Arsen (As) und Wismut (Bi) zur Gruppe der "Halbmetalle" oder "Metalloide". Diese Halbmetalle sind relativ spröde und wesentlich schlechtere Wärme- und Elektrizitätsleiter als die "echten" Metalle. Antimon kommt in drei Modifikationen vor und zwar als:

- a. "metallisches" oder "graues" Antimon (beständigste Modifikation, auch natürlich)
- b. "schwarzes" Antimon (chemisch gefälltes schwarzes Pulver, das dazu dient, Gegenständen wie z.B. Vasen, Gipsfiguren und Tonwaren Stahlglanz zu geben)
- c. "explosives" Antimon (scheidet sich bei der Antimon-Elektrolyse aus sauren Antimonchlorid-Lösungen auf der Kathode als metallischer Belag ab, der bei Berührung explosionsartig zu Pulver zerfällt)

Das metallische Antimon zeigt einen zinn- bis silberfarbenen Metallglanz, ist an der Luft beständig und hat eine Mohs-Härte von 3 - 3,5. Gediegen Antimon kristallisiert hexagonal und besitzt eine vollkommene Spaltbarkeit nach (0001). Die Dichte von Antimon beträgt $6,69 \text{ g/cm}^3$. Der Schmelzpunkt liegt bei $630,5 \text{ }^\circ\text{C}$, der Siedepunkt bei $1645 \text{ }^\circ\text{C}$. Antimon legiert sich mit den meisten Metallen leicht und bewirkt als Legierungsbestandteil in der Regel eine Erniedrigung des Schmelzpunktes sowie eine Erhöhung der Härte. Antimon bildet drei- und fünfwertige Verbindungen. Es ist in der Erdkruste mit einer durchschnittlichen Häufigkeit von $0,5 \text{ g/t}$ vertreten. Für die pyrometallurgische Darstellung des Antimons sind der niedrige Schmelzpunkt des Antimonsulfids Sb_2S_3 (= Antimonit) von $546 \text{ }^\circ\text{C}$, sein Eutektikum mit Sb_2O_3 (= Valentinit bzw. Senarmonit) bei $485 \text{ }^\circ\text{C}$ sowie die Leichtflüchtigkeit seiner Oxide und Sulfide von Bedeutung.

1.1. Die Antimonerze

Trotz einer großen Vielfalt an natürlich vorkommenden Antimonmineralen ist aus hüttenmännischer Sicht nur ein Mineral von Bedeutung - der Antimonit, Sb_2S_3 . Synonyme für Antimonit sind: Stibnit, Antimonglanz, Grauspießglanz, Spießglaserz, Schwefelantimon, Antimontrisulfid; in der Alchemie des Mittelalters wurde der Antimonit auch als "Grauer Wolf" bezeichnet⁴.

Antimonit kristallisiert rhombisch, bildet spieß- und nadelförmige Kristalle und hat eine vollkommene Spaltbarkeit nach (010). Antimonit weist einen starken Metallglanz auf und ist im frischen Zustand von bleigrauer Farbe. Die Anlauffarben sind bläulich bis matt schwarz. Die Dichte von Antimonit beträgt $4,6 \text{ g/cm}^3$, die Mohshärte 2. Der Schmelzpunkt liegt bei $546 \text{ }^\circ\text{C}$, der Siedepunkt bei $857 \text{ }^\circ\text{C}$. Beim Erhitzen von Sb_2S_3 an der Luft beginnt bei $190 \text{ }^\circ\text{C}$ die Oxidation zu Sb_2O_3 , die bei $340 \text{ }^\circ\text{C}$ am lebhaftesten ist. Selbst bei ausreichender Luftzufuhr erfolgt die weitere Oxidation zu Sb_2O_4 erst dann, wenn kein Sb_2S_3 mehr vorhanden ist. Bei $445 \text{ }^\circ\text{C}$ ist die Oxidation abgeschlossen.

³ Vgl. hierzu z.B. QUIRING 1945, TAFEL 1953 (Band II, S. 310 ff), PAWLEK 1983 (S. 533 ff), MATTHES 1987 (S. 19-20).

⁴ BUNTZ 1980, S. 716.

Im folgenden sind die wichtigsten, in der Natur vorkommenden Antimonminerale aufgeführt:

Mineralgruppe/Mineralname:	Formel:	Sb-Gehalt in Gew.-%:
Element:		
gediegen Antimon	Sb	100
Allemontit (Gemenge)	Sb, SbAs, As	
Antimonide:		
Breithauptit	NiSb	67,5
Dyskrasit	Ag ₃ Sb	27,3
Oxide:		
Valentinit (orh.)	Sb ₂ O ₃	83,5
Senarmontit (kub.)	Sb ₂ O ₃	83,5
Cervantit (Antimonocker z.T.)	Sb ₂ O ₄	79,2
Hydroxide:		
Stibiconit (Antimonocker z.T.)	SbSb ₂ O ₆ OH	76,4
Bindheimit	Pb ₂ Sb(O,OH,F,H ₂ O) ₇	
Oxisulfide:		
Kermesit	Sb ₂ S ₂ O	75,2
Sulfide:		
Antimonit	Sb ₂ S ₃	71,7
Sulfosalze:		
Berthierit	FeSb ₂ S ₄	57,0
Tetraedrit	Cu ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	29,2
Chalkostibit	CuSbS ₂	48,8
Stibioenargit	Cu ₃ (Sb,As) ₄ S ₄	
Bournonit	PbCuSbS ₃	24,9
Livingstonit	HgSb ₄ S ₈	51,6
Zinckenit	PbSb ₂ S ₄	42,1
Plagionit	Pb ₅ Sb ₈ S ₁₇	38,1
Semseyit	Pb ₉ Sb ₈ S ₂₁	27,7
Jamesonit	Pb ₄ FeSb ₆ S ₁₄	35,4
Boulangerit	Pb ₅ Sb ₄ S ₁₁	26,0
Meneghinit	Pb ₁₃ CuSb ₇ S ₂₄	19,5
Miargyrit	AgSbS ₂	41,5
Pyrargyrit	Ag ₃ SbS ₃	22,5
Stephanit	5Ag ₂ S·Sb ₂ S ₃	15,4
Polybasit	(Ag,Cu) ₁₆ Sb ₂ S ₁₁	
Freieslebenit	PbAgSbS ₃	22,8

1.2. Verhüttung von Antimonerzen

Die Gewinnung von metallischem Antimon aus sulfidischen Ausgangserzen erfolgte offenbar schon in der Antike (siehe S. 283 f) und wird in der Regel in einem dreistufigen Prozeß durchgeführt. Beim ersten Schritt wird das Antimonsulfid aus dem Erzträger ausgeschmolzen (Seigerung) und als *Antimonium Crudum* (mit einem Sb₂S₃-Gehalt > 90 Gew.-%) aufgefangen; der zweite Schritt führt über eine Röstung bzw. Entschwefelung des Crudums zur Bildung

von Antimonoxid (Sb_2O_3 , Sb_2O_4); beim dritten Schritt schließlich wird das Oxid zum Antimonmetall (= Regulus) reduziert. Bereits die Zwischenprodukte Crudum und Antimonoxid sind äußerst vielseitig verwendbar und stellen, besonders auch im historischen Zusammenhang, wertvolle Handelsprodukte dar.

1.2.1. Die Gewinnung von Antimonium Crudum im Seigerverfahren

Reine Antimonit-Erze bzw. Erze mit einem Sb_2S_3 -Gehalt von über 90 Gew.-% können direkt als Crudum verkauft werden. Für die Anwendung des Seigerprozesses kommen nach Quiring⁵ Antimonerze mit einem Sb_2S_3 -Gehalt von mindestens 45 Gew.-% in Betracht. Um diese Antimonerze von ihren tauben Bestandteilen (Gangart, Nebengestein) zu trennen, werden sie unter Luftabschluß auf etwa 600 bis 700 °C erhitzt. Beim Überschreiten des Schmelzpunktes von Sb_2S_3 (546 °C) beginnt dieses aus dem Roherz auszufließen (auszuseigern) und kann getrennt von den verbleibenden Rückständen aufgefangen werden. Die Siedetemperatur des Sb_2S_3 (857 °C) darf dabei nicht überschritten werden, da sonst Verluste durch Verdampfen auftreten. Die Rückstände des Seigerprozesses enthalten in der Regel noch bis zu 20 Gew.-% Sb und können auf Oxid und Regulus weiterverarbeitet werden. Im geschichtlichen Zusammenhang wurde das Seigerverfahren - soweit es heute nachvollziehbar ist - meist in Tiegeln mit durchlochtem Boden und in einfachen Herdöfen durchgeführt. Im modernen Hüttenwesen werden hierfür z.B. Röhren- oder Flammöfen eingesetzt.

Zum erstenmal wird die Gewinnung von Antimonium Crudum im "Tiegelverfahren" in der Literatur des 16. Jahrhunderts beschrieben⁶. Für das Verfahren werden gebrannte Tontöpfe mit einem Fassungsvermögen von 5 bis 25 kg Erz verwendet. Jeweils zwei solcher Gefäße, von denen eines als Schmelztiegel, das andere als Auffanggefäß für das abtropfende Crudum dient, bilden - übereinandergestellt - eine Schmelzeinheit. Das obere Gefäß, dessen Boden mit einem Loch oder mit mehreren Löchern versehen ist (Lochdurchmesser zwischen 0,5 und 1,5 cm), wird mit Erzgraupen gefüllt (Korngröße zwischen 1 und 4 cm), mit einem Deckel abgedeckt und auf das zweite, meist etwas kleinere Auffanggefäß gestellt. Bei der Verhüttung werden in der Regel mehrere solche Schmelzeinheiten in Reihen angeordnet und gleichzeitig erhitzt, wobei einzelne Reihen durch Ziegelmauern voneinander getrennt sein können. Um die nötige Schmelztemperatur zu erreichen, wird um die Schmelztiegel herum ein Holzfeuer entzündet. Ein Schmelzdurchgang dauert - je nach Art und Volumen der Erzfüllung - zwischen 2 und 12 Stunden. Während des Schmelzvorganges fließt bzw. seigert das Sb_2S_3 aus dem aufgegebenen Erz aus, tropft durch die Bodenlöcher des Tiegels und sammelt sich am Boden des Auffanggefäßes, wo es schließlich als Antimonium Crudum erstarrt. Um eine bessere Abkühlung zu erreichen, werden die Auffanggefäße teilweise oder ganz in Erde, Sand oder Asche eingegraben.

Über die Crudum-Gewinnung in der Literatur des 16. Jahrhunderts heißt es in Georg Agricolas *De Re Metallica*⁷: *In ähnlicher Weise (wie bei der Gewinnung von Quecksilber) werden Antimonerze, wenn sie frei von anderen Metallen sind, in oberen Töpfen, die zweimal so groß sind als die unteren, verschmolzen. Welchen Inhalt jene haben, erkennt man aus dem Inhalt der Metallkuchen (= Crudum), die nicht überall das gleiche Gewicht haben. An manchen Orten macht man diese 6 Pfund schwer, am manchen 10, an anderen 20 Pfund. Wenn der Schmelzer seine Arbeit beendet hat, löscht er das Feuer mit Wasser, entfernt die Deckel von den Töpfen,*

⁵ QUIRING 1945, S. 18 f.

⁶ Vgl. AGRICOLA 1556, 9. Buch, S. 370 f sowie ERCKER 1580, 4. Buch, S. 252.

⁷ AGRICOLA 1556, 9. Buch, S. 370 f.

wirft mit Asche vermischte Erde ringsum und auf sie und nimmt die Metallkuchen, wenn sie erstarrt sind, aus den Töpfen.

In Lazarus Erckers Großem Probierrbuch heißt es vergleichbar⁸: *Erz auf Spießglas zu probieren - Das Spießglaserz (= Antimonit) ist ein schönes und schweres Erz und gleicht fast dem Bleiglanz, doch ist es speisig. Es findet sich in Deutschland und im Königreich Böhmen in ziemlich großen Mengen, wobei das eine reicher und besser als das andere ist. Weil man das Spießglas (= Crudum) zu einigen notwendigen Sachen haben muß, will ich hier angeben, wie man es probiert, nämlich so: Nimm 2 oder 3 Pfund dieses Erzes, poche es haselnußgroß, bring es in einen Topf, der unten ein Loch hat, bedecke den mit einer Stürze, setze diesen Topf auf einen anderen, verstreich die Fugen mit Lehm, damit die beiden Gefäße nicht auseinanderfallen, und setze diese dergestalt zwischen Ziegelsteinen ins Feuer, daß der untere Topf wenig vom Feuer bestrichen wird, also im allgemeinen kühl bleibt, der obere aber in der Glut steht. Wenn dieser obere Topf gut glüht, dann fließt das Erz sehr leicht, und das Spießglas tropft durch das Loch in den unteren Topf. Laß es nun erkalten und nimm das Spießglas heraus, worauf du siehst, wieviel das eingesetzte Erz Spießglas gegeben hat. Darnach wirst du dich zu richten wissen.*



Die brennende Feuerstätte A. Die Hölzer B. Die nichtbrennende Feuerstätte, in welche die Töpfe eingesetzt werden C. Die Steine D. Die Topfreihen E. Die oberen Töpfe F. Die unteren Töpfe G.

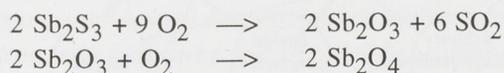
Abb. 1 Quecksilbergewinnung in aufeinandergestellten Töpfen (nach AGRICOLA 1556).

⁸ ERCKER 1580, 4. Buch, S. 252.

Eine ungefähre Vorstellung über den Aufbau einer frühneuzeitlichen Ofenanlage für die Gewinnung von Antimonium Crudum aus Antimonit vermittelt eine Darstellung bei Agricola, die allerdings die Quecksilbergewinnung betrifft (Abb. 1). Auch hier bestehen einzelne Gewinnungseinheiten aus zwei übereinandergestellten Töpfen, wobei der obere, mit dem Quecksilbererz gefüllte Topf, in diesem Falle umgekehrt auf das Sammelgefäß gestellt wird. Auch hier handelt es sich bei den Öfen um offene Herde, die mit Holz befeuert werden. Charakteristisch für ein Gewinnungsverfahren in derartigen Gefäßen ist - aus archäologischer Sicht - ein großer Anfall an Keramikscherben im Laufe der Verhüttungsaktivitäten.

1.2.2. Die Gewinnung von Antimonoxid durch Röstung

Um das Antimonsulfid aus den Erzen oder dem Crudum in Antimonoxide zu überführen, ist ein Röstvorgang erforderlich. Bei der Röstung entstehen, je nach Steuerung von Luftzufuhr und Temperatur, flüchtiges Sb_2O_3 und/oder nichtflüchtiges Sb_2O_4 . Die Rösttemperaturen liegen bei 400 °C, wobei die thermische Umsetzung des Sulfids bereits bei 275 °C beginnt. Die Gewinnung von Antimontrioxid (Sb_2O_3) erfordert eine Kondensationseinrichtung. Höhere Temperaturen und eine stärkere Luftzufuhr führen zur Bildung von Sb_2O_4 ("Antimonasche"). Beim Röstvorgang laufen im wesentlichen folgende Reaktionen ab:



Im modernen Hüttenwesen kommt bei der Gewinnung von nicht flüchtigem Sb_2O_4 aus reichen Antimonsulfiderzen (Sb-Gehalt > 40 Gew.-%) ein Totröstverfahren zum Einsatz, das in Rühröfen, Fortschaufelungsofen oder Drehrohröfen durchgeführt wird.

1.2.3. Die Gewinnung von metallischem Antimon durch Reduktion

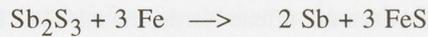
Aus den Antimonoxiden kann durch Reduktion mit Holzkohle, z.B. in Tiegeln, bei Temperaturen um 700 °C metallisches Antimon erzeugt werden (Schmelzpunkt 630 °C); ein Zusatz alkalihaltiger Flußmittel wie Kochsalz (NaCl), Soda ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$), Pottasche ($\text{KAl}[\text{SO}_4]_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$) oder Glaubersalz ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) fördert die Ausbringung durch die Bildung einer Schlacke, die Verunreinigungen aufnimmt und das Abdampfen von Sb als Sb_2O_3 weitgehend verhindert.



Im modernen Hüttenwesen werden zur Reduktion von ärmeren oxidischen Ausgangsstoffen (Sb-Gehalte 25 - 40 Gew.-%) Schachtöfen, für reichere oxidische Ausgangsstoffe Flammöfen eingesetzt. Die Reduktion bei ärmeren Ausgangsstoffen, denen man Schlackenbildner und Koks zusetzt, verläuft nach der Reaktion:



Eine weitere Möglichkeit der Antimongewinnung, die ohne Röstprozeß auskommt, ist die Niederschlagsarbeit, bei der die höhere Affinität des Schwefels zu anderen Metallen, in diesem Falle Eisen (als Eisenzuschlag kann bei diesem Verfahren z.B. Abfalleisen eingesetzt werden), ausgenutzt wird und die auf folgender Reaktion beruht:



Das nach unterschiedlichen Methoden hergestellte metallische Antimon muß anschließend noch raffiniert werden. Moderne Verfahren bedienen sich hierzu der Elektrolyse. Mit der hydrometallurgischen Antimongewinnung ist es heute möglich, auch aus komplexen Erzen wie z.B. Antimonfahlerzen (Tetraedrit) Antimon zu gewinnen.

Einen Überblick zu den verschiedenen Verfahren, die bei der heutigen Verhüttung von Antimonerzen eingesetzt werden, zeigt Abb. 2.

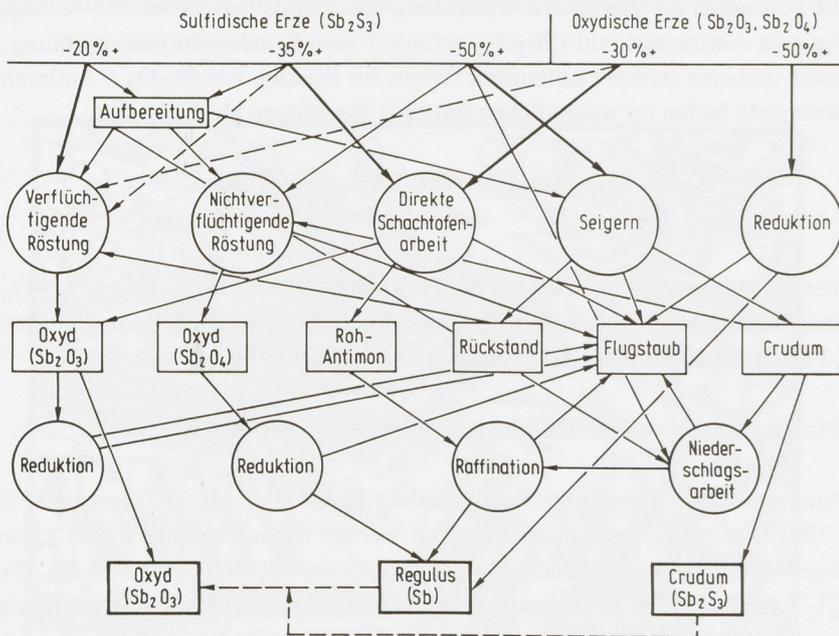


Abb. 2 Verfahren zur Verhüttung von Antimonerzen (aus Pawlek 1983).

2. Verwendung von Antimonprodukten⁹

Wie im vorhergehenden Kapitel aufgezeigt, können bei der metallurgischen Verarbeitung von Antimonsulfidern grundsätzlich drei verschiedene Handelsprodukte entstehen, die schon in der Ur- bzw. Frühgeschichte hergestellt und für unterschiedlichste Zwecke verwendet wurden: Crudum, Antimonoxid und Antimonmetall. Daneben fanden weitere Antimonverbindungen Verwendung.

⁹ Eine umfangreiche Übersicht zur Verwendung von Antimon bzw. Antimonverbindungen in der Kulturgeschichte mit Quellenhinweisen und Literaturangaben findet sich bei PIETSCH 1942.

2.1. Verwendung in der Antike¹⁰

Antimon und Antimonverbindungen waren offensichtlich bereits im 4. Jahrtausend v. Chr. bekannt und in Gebrauch. Die frühe Fähigkeit des Menschen, metallisches Antimon aus seinen Erzen über pyrometallurgische Verfahren zu reduzieren, wird durch archäologische Fundobjekte bezeugt, wie z.B. durch die Fragmente eines Gefäßes aus fast reinem Antimon aus den Ruinen von Tello in Südbabylonien (4. Jahrtausend v. Chr.) oder durch den "Antimonnapf von Lagash" aus Sumer (2200 - 2000 v. Chr.). Aufgrund seiner härtenden Wirkung ist Antimon ein wichtiges Legierungsmetall, das schon in frühen Bronzen auftritt (zunächst wohl unbewußt über entsprechende Ausgangserze eingebracht, später auch bewußt als Legierungsbestandteil zugesetzt). Antimonverbindungen dienten seit dem 2. Jahrtausend v. Chr. zur Färbung von Gläsern und Glasuren sowie bei den Römern zur Herstellung von Spiegeln. Antimonsulfid wurde sowohl bei den Ägyptern als auch bei den mesopotamischen Hochkulturen (Sumerer und Akkader) in Pulverform als Schönheitsmittel (z.B. Augenbrauenschinke) und Heilmittel (z.B. gegen Augenerkrankungen) eingesetzt. Griechen und Römer verwendeten Antimonsulfid in Pastillen- oder Pulverform als Abführmittel, bei Gehirnblutungen oder zur Wundheilung. Über die Herstellung und Wirkung von Medikamenten aus Antimonsulfid berichtet Plinius Secundus in seiner *Naturalis Historiae*¹¹: *In eben denselben Silbergruben findet sich, um es kennzeichnend zu sagen, ein Gestein aus weißem und glänzendem, dennoch nicht durchscheinendem Schaum; man nennt es stimi oder stibi, auch Alabaster und nach einigen lárbasis. Es gibt zwei Arten davon, eine männliche und eine weibliche. Man lobt mehr die weibliche Art, die männliche ist stacheliger, rauher, weniger schwer, weniger strahlend und sandiger, die weibliche hingegen glänzt, ist zerreibbar und zerfällt in Blättchen, nicht in Körner. Der Stein hat eine zusammenziehende und kühlende Wirkung, besonders rings um die Augen; deshalb haben ihn auch sehr viele "Augenerweiterer" genannt, weil er in den Augenschminken der Frauen die Augen erweitern soll; das feine Pulver von ihm samt dem Weihrauch hemmt mit beigemischem Gummi auch Flüsse und Geschwüre der Augen. Er stillt auch das aus dem Gehirn fließende Blut und ist ferner sehr wirksam gegen frische Wunden und gegen alte Hundebisse, wenn man ihn als Pulver aufstreut, und gegen Verbrennungen durch Feuer, gemischt mit Fett, Silberglätte, Bleiweiß und Wachs. Man brennt ihn aber, mit Fladen von Kuhmist umgeben, in Tiegeln, löscht ihn dann mit Frauenmilch und zerreibt ihn in Mörsern unter Zusatz von Regenwasser; die trübe Flüssigkeit wird gleich darauf in ein kupfernes Gefäß abgegossen, das mit Natron völlig gereinigt wurde. Den Bodensatz, der sich im Mörser absetzt, erkennt man als stark bleihaltig und wirft ihn weg. Dann wird das Gefäß, in das man die trübe Flüssigkeit überführt hat, über Nacht mit einem Leintuch bedeckt stehen gelassen, und am folgenden Tag gießt man ab, was oben schwimmt, oder nimmt es mit einem Schwamm heraus. Was sich dort abgesetzt hat, betrachtet man als "Blüte" und trocknet es an der Sonne, wobei man ein Leintuch darüberlegt, so daß es nicht völlig austrocknet, zerreibt es wiederum im Mörser und teilt es in Kügelchen. Vor allem aber ist es notwendig, beim Brennen Maß zu halten, damit das stimi nicht zu Blei wird. Manche verwenden beim Erhitzen keinen Mist, sondern Fett. Andere wieder filtern das im Wasser zerriebene durch dreifache Leinwand, verwerfen den Rückstand und gießen das Durchgeflossene ab, wobei sie den Bodensatz sammeln. Diesen mischt man auch in die Pflaster und Augensalben.*

¹⁰ Vgl. vor allem PIETSCH 1942, S. 1 ff, sowie QUIRING 1945, S. 29 ff.

¹¹ PLINIUS Secundus der Ältere, Buch 33, Kap. 34 (102 - 104).

Dioscurides schreibt in seinen *De materia medica libri quinque*¹²: *Gebrannt wird es (das Antimonsulfid) in Weizenteig eingeschlagen und mit Kohlen überschüttet, bis der Teig verkohlt ist; dann wird es herausgenommen und in Milch einer Frau, welche einen Knaben geboren hat, oder in altem Wein abgelöscht. Es wird auch auf Kohlen gelegt und mit Hilfe eines Blasebalges gebrannt, bis es glüht, wird es aber weiter gebrannt, so wird es zu Blei. Es wird gewaschen wie Kadmeia oder gebranntes Kupfer. Andere waschen es wie Bleischlacke.*

Hinweise auf eine frühe Nutzung des Antimons vor bereits 5000 Jahren in China glaubt Dyson in der frühen chinesischen Literatur gefunden zu haben¹³. Mit dem in China gefundenen Metall "Har sini" von schwarzer, ins Rötliche spielenden Farbe, konnten Lanzen und Harpunen von fabelhafter Wirkungskraft, Spiegel für Kranke mit Gesichtszuckungen sowie auch Glocken mit besonders schönem Klang hergestellt werden.

2.2. Verwendung im Mittelalter und in der frühen Neuzeit

Seit dem ausgehenden Mittelalter beschäftigten sich Alchemisten, Probierer und Hüttenleute vermehrt mit dem vielseitig einsetzbaren Antimon bzw. mit seinen Verbindungen. Dies kommt schließlich auch in den ersten gedruckten Überlieferungen - z.B. bei Agricola und Ercker - zum Ausdruck. Besonders groß war seit dem 16. Jahrhundert das Interesse der Medizin an Antimonpräparaten. Die intensive Auseinandersetzung mit der Chemie des Antimons übte dabei einen nicht unerheblichen Einfluß auf die Entwicklung der Chemie als Wissenschaft aus¹⁴. Erst in dieser Zeit gelang es offenbar, das Antimon als eigenständiges Metall zu erkennen, und in diesem nicht, wie noch in der Antike und bis ins Mittelalter hinein, eine Abart des Bleis zu sehen. Während bislang wohl hauptsächlich das Antimonsulfid Sb_2S_3 (Antimonit) als Ausgangsstoff für die verschiedensten Anwendungen eingesetzt worden war, übernahm nun zunehmend das aus diesem erschmolzene Crudum diese Rolle. Das Seigerverfahren zur Gewinnung von Crudum aus Antimonsulfiden war bekannt¹⁵, und auch über die Darstellung des metallischen Antimons liegen Überlieferungen aus jener Zeit vor, so z.B. ein Rezept aus *De secretis libri septem* von Alexius Pedemontanus von 1563¹⁶: *Bei der Herstellung eines Mittels zum Blondfärben von Haaren, das durch Erhitzen eines Gemisches von je 1/2 Pfund Spießglas (= Crudum) und Weinstein mit 9 Unzen Salpeter erhalten wird, entsteht neben der Schlacke, aus der das Haarfärbemittel gewonnen wird, am Grunde des Tiegels eine harte Masse, die mit dem Hammer zerschlagen wird. Sie enthält den regulus antimonii (= metallisches Antimon).*

Im Hüttenwesen wurde Sb_2S_3 (Antimonit, Crudum) erfolgreich bei der Scheidung von Gold und Silber eingesetzt, wie es Agricola in seiner *De re metallica* beschreibt¹⁷: *Oder man mischt von solchem unreinen, zerkleinerten Gold 1 Pfund mit 1/2 Pfund ebenfalls zerkleinertem Spießglanz (= Antimonit), gibt die Mischung in einen Tiegel auf eine Lage von 1/2 Unze Kupferfeilspäne und schmilzt, bis alles flüssig ist; darauf wirft man 1/6 der Masse an granuliertem Blei in jeden Tiegel. Sobald die Masse beginnt, einen Geruch zu entwickeln, gibt man*

¹² Dioskurides: *Arzneimittellehre in fünf Büchern* 5, 99. Übersetzt und erläutert von J. Berendes (Stuttgart 1902), S. 516. Zitiert bei PIETSCH 1942, S. 6.

¹³ Dyson 1928 (Pharm. J. 67, 1928, S. 397), zitiert in PIETSCH 1942, S. 2.

¹⁴ PIETSCH 1942, S. 15 (Die geschichtliche Entwicklung der Chemie des Antimons).

¹⁵ siehe Kap. 1.2.1., S. 279 f (Agricola, Ercker).

¹⁶ Ins lateinische übersetzt und vermehrt von J. J. Uecker, Basel 1563; zitiert in PIETSCH 1942, S. 21.

¹⁷ AGRICOLA 1556, S. 349.

Eisenfeilspäne hinzu oder, wenn solche nicht vorhanden sind, Eisenhammerschlag; beides bricht die Kraft des Spießglanzes. Wenn aber dieser aufgezehrt ist, werden zugleich mit dem, was die Kraft des Spießglanzes ausmacht, nicht nur kleine Teile des Goldes aufgezehrt, sondern auch das Silber, wenn solches dem Golde beigemischt war. Die aus dem Tontiegel herausgenommene und erstarrte Schmelze wird zunächst auf einer Kapelle eingeschmolzen, bis der Spießglanz verdampft ist, und sodann noch weiter geschmolzen, bis das Blei abgeschieden ist. In gleicher Weise werden zerkleinerte goldhaltige Kiese verschmolzen, und zwar gleiche Teile Kies und Spießglanz.

Der geschilderte Zusatz von Eisen und Kupfer führt zur Bildung von metallischem Antimon, welches das Gold aufnimmt und weist damit auf die Anwendung der Niederschlagsarbeit hin¹⁸.



*Der Windofen A. Der Goldschmiedeofen B. Der Tontiegel C.
Der Eisentiegel (Gießbuckel) D. Der Klotz (Stock) E.*

Abb. 3 Die Scheidung des Goldes vom Silber im Guß mit Schwefelantimon (nach AGRICOLA 1556).

¹⁸ Vgl. auch Kap. 1.2.3. in diesem Beitrag, S. 282.

An anderer Stelle heißt es bei Agricola¹⁹: *Die Scheidung des Silbers vom Gold durch Stibium geschieht folgendermaßen: Wenn in 1 Mark Gold sieben, sechs oder fünf Karat Silber enthalten sind, so gibt man auf einen Teil dieses Goldes drei Teile Stibium; damit jedoch das Stibium das Gold nicht verzehrt, muß man es in einem heißen Tontiegel mit Kupfer schmelzen; zu diesem Zweck gibt man, falls das Gold bereits etwas Kupfer enthält, auf je 1/2 Pfund Stibium 1/4 Unze Kupfer; enthält es aber kein Kupfer, 1/2 Unze; denn das Kupfer unterstützt das Stibium bei der Scheidung des Goldes von Silber. Nun trägt man zuerst das Gold in einen heißen Tontiegel ein; sobald es geschmolzen ist und zu steigen beginnt, füge man etwas Stibium hinzu, damit es nicht herausspritzt; ist dieses eingeschmolzen, so beginnt es nach kurzer Zeit wiederum zu steigen, worauf man zweckmäßig alles übrige Stibium auf einmal einträgt, den Tiegel mit einem Deckel bedeckt und die Mischung so lange erhitzt, als man zu einem Weg von 35 Schritt braucht. Darauf gießt man in einen oben weiten, unten engen Eisentiegel aus, der auf einem eisernen oder hölzernen Klotz steht; vorher muß er aber angewärmt und mit Talg oder Wachs ausgestrichen sein. Durch starkes Aufstoßen bewirkt man, daß sich die Goldmassel am Grunde absetzt; diese klopft man nach dem Erkalten des Tiegels heraus und verschmilzt sie noch viermal in derselben Weise. Doch gibt man jedesmal weniger Stibium zum Golde, schließlich nur das Doppelte des Goldes oder wenig mehr. Die Goldmassel schmilzt man darauf in der Kapelle um, das Stibium aber noch drei- oder viermal im Tontiegel, wobei sich jedesmal ein Goldregulus abscheidet; diese drei oder vier Goldreguli werden vereinigt und in der Kapelle umgeschmolzen. Dabei setzt man zu 2 1/2 Pfund dieses Stibiums 2 Pfund Weinstein und 1 Pfund Glasgallen und schmilzt im Tontiegel; der sich am Grunde absetzende Regulus wird in der Kapelle verschmolzen. Zum Schluß schmilzt man das Stibium unter Zusatz von wenig Blei auf einer Kapelle, wobei das Silber allein zurückbleibt, nachdem alles übrige durch die Hitze verzehrt wurde. Wird jedoch dieses Stibium vor dem Verschmelzen auf der Kapelle nicht mit Weinstein und Glasgallen geschmolzen, so verzehrt es auch einen Teil des Silbers und zieht Asche und andere Bestandteile des Tiegels an sich. Den Tiegel aber, in dem die Gold-Silber-Legierung mit Stibium geschmolzen wird, setzt man, ebenso wie die Kapelle, entweder in einen Windofen oder in einen Goldschmiedeofen ein.*

In der Medizin wurde mit Paracelsus (1493 - 1541) die innere Anwendung von Antimonpräparaten eingeführt; Paracelsus gilt als Begründer der "Antimontherapie"²⁰. Der Grundgedanke der paracelsischen Antimontherapie geht auf eine rein anorganische Erfahrung zurück, nämlich auf die Verwendung des Spießglases zur Läuterung des Goldes. Der Arzt soll in dieser chemischen Erfahrung einen Fingerzeig sehen und sich fragen²¹: *Wenn das Antimon dieses am Golde tut, was ist dann seine Kraft im Menschen? Der antimonium reinigt allein das Gold, die anderen Metalle verzehrt er ganz, oder, wie das Silber, teilweise. Der Mensch ist aber wie das Gold; darum reinigt er allein den Menschen und das Gold zu ihrer beiden höchsten Gesundheit. Der antimonium reinigt den Körper nicht nur, er bewahrt ihn ferner vor Fäulnis, er präserviert, restauriert und regeneriert ihn auch, und zwar erneuert er in gleicher Weise Menschen, Tiere, Pflanzen und Metalle. Die Kräfte des Alterns, die "corruption", die neben den Kräften des Wachstums von Anfang an im menschlichen Körper wirken, überwuchern im Alter und ersticken das Wachstum. Der antimonium vernichtet diese "corruption" und scheidet sie aus. Die Kräfte der Jugend gewinnen ihre Wirksamkeit wieder, und der Mensch wird verjüngt. Die*

19 AGRICOLA 1556, S. 391 f.

20 Zahlreiche Auszüge mit Quellenangaben aus den Schriften Paracelsus zum Thema Antimontherapie finden sich bei PIETSCH 1942, S. 43 ff (S. 1 f).

21 Paracelsus, zitiert in PIETSCH 1942, S. 44.

Tugenden des Antimons sind so übergroß und zahlreich, daß niemand sie restlos erforschen kann. Jeder Arzt soll im antimonium sein leben lang suchen, seine Mühe wird gewiß reichlich belohnt werden.

Die seit Paracelsus sehr verbreitete Anwendung von Antimonpräparaten in der Heilkunde hatte eine gesteigerte Nachfrage nach Antimonerzen zur Folge. Die Antimonpräparate erfreuten sich bis zum Ende des 18. Jahrhunderts großer Beliebtheit in der Medizin. Im Jahre 1707 wird die Zahl der im Gebrauch befindlichen Antimonpräparate auf 500 beziffert²².

Eine aufschlußreiche Zusammenstellung zum Thema Spießglanz (= Antimonit, Sb_2S_3) und Spießglanzerz sowie zu den vielfältigen Verwendungsmöglichkeiten für die aus dem Erz gewonnenen Produkte bringt Biringuccio (1540) in seiner *Pirotechnia*²³: *Der Spießglanz ist meiner Meinung nach eine Verbindung, die von der Natur gemacht ist, um ein Metall zu erschaffen, die aber einen unzulässigen Überschuß an heißem und trockenem Stoff enthält, der mit der Feuchtigkeit schlecht gemischt ist, ein Mangel, welcher der Bildung der Metalle gerade entgegenwirkt. Deshalb ist der Spießglanz, gerade wie das Quecksilber, eine mineralische Mißgeburt und ein Monstrum unter den Metallen. Vielleicht ist er auch ein Stoff, der auf dem Wege war, die Reinheit der Metalle zu erreichen, aber darin durch seine vorzeitige Gewinnung gehindert wurde. Zu dieser Überzeugung komme ich auch dadurch, daß der Spießglanz in vieler Hinsicht den Metallen ähnlich ist. Er besitzt nämlich eine helle glänzende Farbe und ein hohes Gewicht und bildet beim Schmelzen auf dem Tiegelboden einen Regulus. Offenbar enthält er viel Erdigkeit, wie der Schwefelgeruch beim Rösten, die schlechte Durcharbeitung, die mangelhafte Vermischung, die Schwerschmelzbarkeit und endlich sein Regulus beweisen, der zwar sehr weiß und fast noch glänzender als Silber, aber noch viel brüchiger als das Glas ist. Die experimentierenden Gelehrten benutzen den Spießglanz bei ihren alchemistischen Arbeiten viel. Sie wollen damit ein Oel herstellen, das dem fixierten Silber Goldfarbe verleiht. Viele von ihnen achten deshalb den Spießglanz sehr hoch, und zwar besonders die Sorte, die dünne lange Fasern hat wie eine Bürste. Diese soll eine viel stärkere Wirkung haben als der Schwefel. Ich halte dies für möglich, soweit der Schwefel im Spießglanz in Frage kommt, weil der Spießglanz dem Wesen der Metalle näher steht als der gewöhnliche Schwefel. Letzteres ist sicher, denn ich habe gesehen, daß die Alchemisten daraus eine blutrote, ölige Flüssigkeit gewinnen. Der Alchemist, der das Oel in meiner Gegenwart herstellte, sagte mir, daß es Silber gülden färbt und gleichzeitig fixiert. Das mag wohl sein. Ich selbst habe allerdings nur die Flüssigkeit gesehen, aber niemals das von ihm oder anderen gefärbte Silber. Das Spießglanzerz findet sich in den Bergen gerade wie die anderen Metallerze und wird durch verschiedene Verfahren gewonnen. Das mir bekannte Erz findet sich in Italien an verschiedenen Orten. Aus Deutschland bringt man in Blöcken gegossenen Spießglanz (= Crudum) nach Venedig für die Glockengießer, denn diese haben gefunden, daß der Zusatz einer bestimmten Menge zum Glockenmetall den Ton sehr verstärkt. Auch die Zinngießer gebrauchen es und ebenso die Verfertiger von Spiegeln aus Glas und aus Spiegelmetall. Soweit mir bekannt, dient es auch als Bleimedikament zur Heilung von Geschwüren und offenen Wunden. Es beseitigt Vereiterungen und faules Fleisch und hilft der Natur bei der Bildung des gesunden Fleisches. Es dient auch zur Herstellung vieler gelber Töpferfarben und zum Färben von Emailen, Gläsern und ähnlichen Sachen, die im Feuer echt gelb gefärbt werden sollen. Viel Antimonerz findet sich im Gebiet der Stadt Massa in der Seeniederung. Ein anderes großes Lager befindet sich bei einer anderen Stadt namens Sovania; dieses Erz halten die Fachleute für das beste aller bekannten*

²² Nach N. Lemery 1707, zitiert in PIETSCH 1942, S. 48 (S. 1).

²³ BIRINGUCCIO 1540, Kapitel "Spießglanz und Spießglanzerz" (S. 104 - 106).

Erze. Man findet Spießglanz auch im Gebiet von Santa Fiora, in der Nähe einer Besetzung namens Selvena wie auch an vielen anderen Orten; man achtet es aber wenig, weil es kein Golderz oder Erz eines anderen vollkommenen Metalls von Wert ist. Das ist alles, was ich euch vom Spießglanz zu sagen weiß.

Nach der Erfindung der Buchdruckerkunst (um 1440) erlangte Antimon auch als härtender Legierungsbestandteil des Letternbleis Bedeutung. Ein Hinweis, der die Verwendung des Antimons beim Gießen von Lettern zum Gegenstand hat, findet sich bei J. Mathesius (1562)²⁴: ... *hierzu wird Hartblei oder Wismut mit Spießglas vermischt genommen, und zwar Spießglas, das zu oft durchs Feuer gegangen ist oder zu lange im Feuer stehen gelassen wurde und dabei zu bley geworden ist.*

2.3. Neuzeitliche Verwendung²⁵

Im 18. und 19. Jahrhundert gewann Antimon vor allem als Legierungsmetall an Bedeutung und entwickelte sich allmählich zum Kriegsmetall. Die zuvor in den Gewehren verwendeten Weichbleikugeln wurden durch antimonhaltige Hartbleikugeln ersetzt. 1803 entwickelte Shrapnel ein nach ihm benanntes mit Hartbleikugeln gefülltes Artilleriegeschöß. Antimon hatte eine wichtige kriegswirtschaftliche Bedeutung erlangt. Mitte des 19. Jahrhunderts führte vor allem der Ausbau der Eisenbahnen zur Entwicklung von sehr verschleißfesten und widerstandsfähigen Antimonlegierungen, die als Antifriktions- und Lagermetalle eingesetzt wurden. Antimon fand auch in anderen Legierungen Verwendung, wie z. B. in den Britannia-Metallen (Zinn-Legierungen mit 5 - 25 Gew.-% Sb). Im Jahre 1881 wurden weltweit 9.100 Tonnen Antimonerz gefördert, während des Ersten Weltkrieges stieg die weltweite Förderung von Antimonerzen auf insgesamt 550.000 Tonnen (in den vier Kriegsjahren) an²⁶.

Der Antimonverbrauch verteilte sich gegen Ende des 1. Weltkrieges wie folgt (gültig in diesem Falle für die Vereinigten Staaten von Amerika)²⁷:

Lagermetalle	28,1 %
Hartblei etc.	12,2 %
Geschosse	11,7 %
Weichmetall-Legierungen und Lötzinn	10,2 %
Letternmetall	6,8 %
Gummiwaren	8,4 %
Batterien	4,8 %
Emaillie etc.	3,3 %
Farben und Chemikalien	2,3 %
Kabel	1,1 %
sonstiges	Rest

²⁴ J. Mathesius, Sarepta oder Bergpostill (Nürnberg 1562), S. 150; zitiert in PIETSCH 1942, S. 18.

²⁵ Vgl. hierzu QUIRING 1945, S. 34 ff.

²⁶ Vgl. hierzu QUIRING 1945, S. 35.

²⁷ QUIRING 1945, S. 36.

Im Zweiten Weltkrieg fanden Antimonpräparate Verwendung als Imprägnationsmittel für Zeltstoffe gegen Brandgefahr und Fäulnis. Aufgrund einer dem Blattgrün sehr ähnlichen Lichtbrechung im Infrarotbereich wurde Antimonsulfid in Tarnanstrichen gegen Infrarot-Nachtsichtgeräte und gegen Infrarot-Luftaufnahmen eingesetzt.

Heute läßt sich die Verwendung von Antimon, seinen Legierungen und Verbindungen etwa wie folgt auf einzelne Bereiche aufteilen²⁸:

als Bestandteil des Hartbleis in der Akkumulatorenindustrie	35 %
als Bestandteil anderer Legierungen	10 %
als Oxid in Keramik, Glas und Textilien	40 %
sonstiges	15 %

Antimonsulfide werden in der Kautschukverarbeitung zur Erleichterung der Vulkanisierung und als Färbemittel eingesetzt (z.B. Autoreifen, roter Gummi). Antimonsulfid ist Bestandteil von Zündreibköpfen von Streichhölzern und wird in der Pyrotechnik (Feuerwerkerei u.a.) zur Erzeugung von weißem Licht verwendet.

Antimonverbindungen finden auch Verwendung in der Farbenindustrie, so z.B. das Sulfid in Schiffsanstrichfarben, das Antimonzinnobere ($\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$) in roten Malerfarben oder das Antimontrioxid im Antimonweiß (oft als Ersatz für Blei- oder Zinnweiß). Antimonpentoxid bildet in Verbindung mit Bleioxid eine bei der Keramikproduktion geschätzte gelbe Farbe (Neapelgelb). Das Antimontrioxid findet als Trübemittel auch bei der Herstellung von Gußemallem Verwendung. In der Textilindustrie wird Antimonoxid bei der Herstellung von Feuerfeststoffen eingesetzt, z.B. um Gewebe schwer entflammbar zu machen (Möbel- und Polsterindustrie). Antimonosalze können zum Brünieren von Stahl, zum Färben von Messing, Aluminium, Zink und Zinn verwendet werden. Antimonchloride werden als Chlorierungsmittel in der organochemischen Industrie, Antimonfluoride in der Textilindustrie zum Färben, Gerben und Imprägnieren genutzt. Als organische Antimonverbindung ist der Brechweinstein zu nennen (ein Kaliumantimonyltartrat) - früher als Brech- und Abführmittel eingesetzt -, der heute noch in gewissen Salben eingesetzt wird.

Hochreines Antimon (Verunreinigungen $< 10^{-4} \%$) findet in der Halbleitertechnik zur Herstellung von Dioden und Infrarot-Detektoren Anwendung.

3. Die Gewinnung von Antimonium Crudum bei Sulzburg

Etwa 25 km südwestlich von Freiburg am Westrand des Schwarzwaldes und ungefähr 3 km südlich des heutigen Stadtkerns von Sulzburg liegt die historische "Antimongrube" am Wegscheidekopf (Abb. 4 und 5). Im Bereich dieser Grube konnten die archäologischen Spuren eines ehemaligen Antimonit-Bergbaus sowie die Hinterlassenschaften einer mehrphasigen Verhüttung von Antimonerzen - nachweisbar seit dem Spätmittelalter - untersucht und archäometallurgisch ausgewertet werden.

²⁸ Vgl. PAWLEK 1983, S. 538, sowie QUIRING 1945, S. 27 ff.

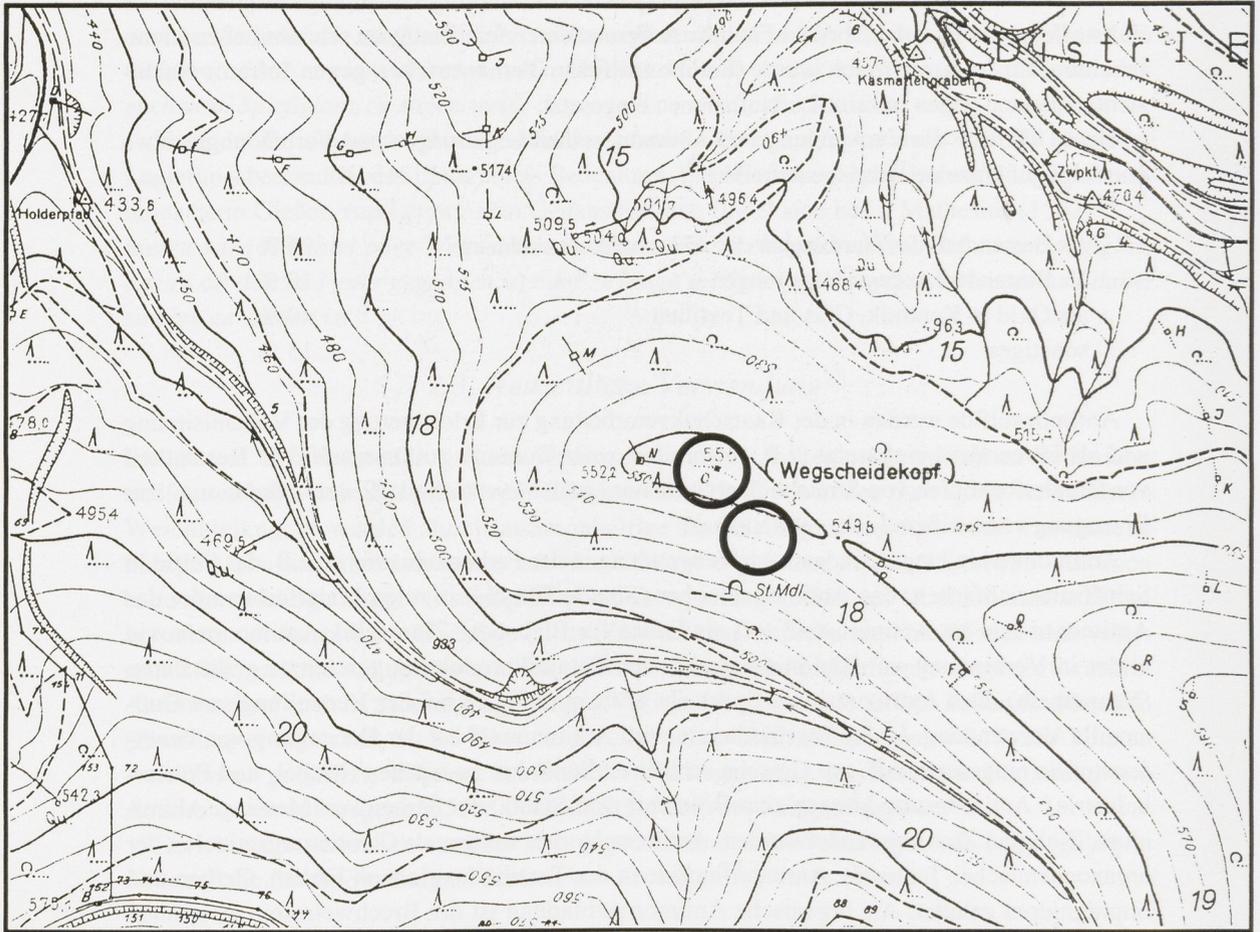


Abb. 4 Ausschnitt (800 x 600 m) aus der Grundkarte (GK 5) mit Lage der Antimon-Grube am Wegscheidekopf (Stollenmundloch) und Lage der Verhüttungsplätze; Blatt 8112 - 26 (Britzingen Lausberg) und 8112 - 27 (Seefelder Höhe).

3.1. Das Antimonitvorkommen bei Sulzburg

3.1.1. Geologischer Überblick

Geologisch betrachtet liegt im Norden, Osten und Süden von Sulzburg kristallines Grundgebirge vor, an das im Westen tertiäre und quartäre Sedimente anschließen. Im Kristallin herrschen Parabiotitgneise vor, im südöstlichen Teil liegt keilförmig ein Streifen des sogenannten Randgranits. Die tertiären Einheiten bestehen vorwiegend aus Konglomeraten und Kalksandsteinen. Ihnen folgen weiter westlich quartäre Einheiten, die sich hauptsächlich aus altpleistozänen Rheinschottern sowie aus Löß und Lößlehm zusammensetzen²⁹.

²⁹ Geologische Karte von Freiburg und Umgebung 1 : 50.000 (Geologisches Landesamt Baden-Württemberg 1977); HOFHERR 1984, S. 51 - 53.



Abb. 5 Mundloch der Antimongrube "Victoria" mit Fledermausgitter (Foto 1994).

Wenige Kilometer südlich von Sulzburg befindet sich die Kulmzone von Badenweiler-Lenzkirch. Diese ehemalige Grabenstruktur mit unterkarbonischen Sedimenten ist bis zu 1,5 km breit und streicht ESE. Die Sedimentserien sind gekennzeichnet durch eine Wechsellagerung von Konglomeraten, Sandsteinen, Arkosen, Mergelschiefern sowie z.T. Kalken und Vulkaniten. Im Tertiär erfolgte eine Störung dieser Kulmzone im Zusammenhang mit der Rheingraben tektonik. Der Kulmgraben wurde durch rheinische Querbrüche in mehrere kleine Zonen zerlegt. Die bedeutendste Störung im Sulzburger Raum ist - von der Schwarzwaldrandverwerfung abgesehen - die Schweighofstörung. In der Topographie macht sie sich durch den Verlauf des Fliederbachtals bemerkbar, wo der westliche Teil des Kulmgrabens um ca. 1 km nach Süden versetzt worden ist. Im Bereich Kulmkonglomerat - Schweighofstörung finden sich Antimonvererzungen, zu denen auch die bei der Antimongrube am Wegscheidekopf abgebauten Vorkommen gehören.

Aus dem Südschwarzwald sind einige Vorkommen von Antimonerzen bekannt. METZ/RICHTER/SCHÜRENBERG führen sie in ihrem lagerstättenkundlichen Standardwerk für den Südschwarzwald als eigenständige Ganggruppe D bzw. als "Quarz-Kies-Antimonerzgänge" an³⁰. DILL³¹ spricht die Schwarzwälder Antimonerzgänge als "Freigold führende Stibnit-Ver-

³⁰ METZ/RICHTER/SCHÜRENBERG 1957, S. 110 ff.

³¹ DILL 1993, S. 441.

erzungen (Stibnit = Antimonit) mit einer jüngeren Spießglanzmineralisation" an. Genetisch gehören diese Stibnit- und Sulfosalzmineralisationen - nach DILL - zum Typ der "scherzonen-gebundenen Vererzungen". Umfassende mineralogische Bearbeitungen des Antimonvorkommens am Wegscheidekopf erfolgten durch WALENTA 1957 sowie durch HOFHERR 1984.

3.1.2. Mineralogischer und lagerstättenkundlicher Überblick

Im Sulzburger Raum treten zahlreiche Erzgänge auf (Abb. 6); diese lassen sich nach MAUS in sechs Gruppen unterteilen³²:

- | | | |
|------------|---|---|
| Gruppe I | : | Quarz-Flußspatgänge mit Blei-Silber-Zinkerzen |
| Gruppe II | : | Quarz-Kies-Antimonerzgänge |
| Gruppe III | : | Quarz- und Schwerspatgänge mit Blei-Zinkerzen |
| Gruppe IV | : | Quarz- und Eisenspat-Schwerspatgänge mit Kupferkies |
| Gruppe V | : | Quarz-Schwerspat-Eisenglanzgänge |
| Gruppe VI | : | Quarz-Schwerspatgänge mit Kobalterzen |

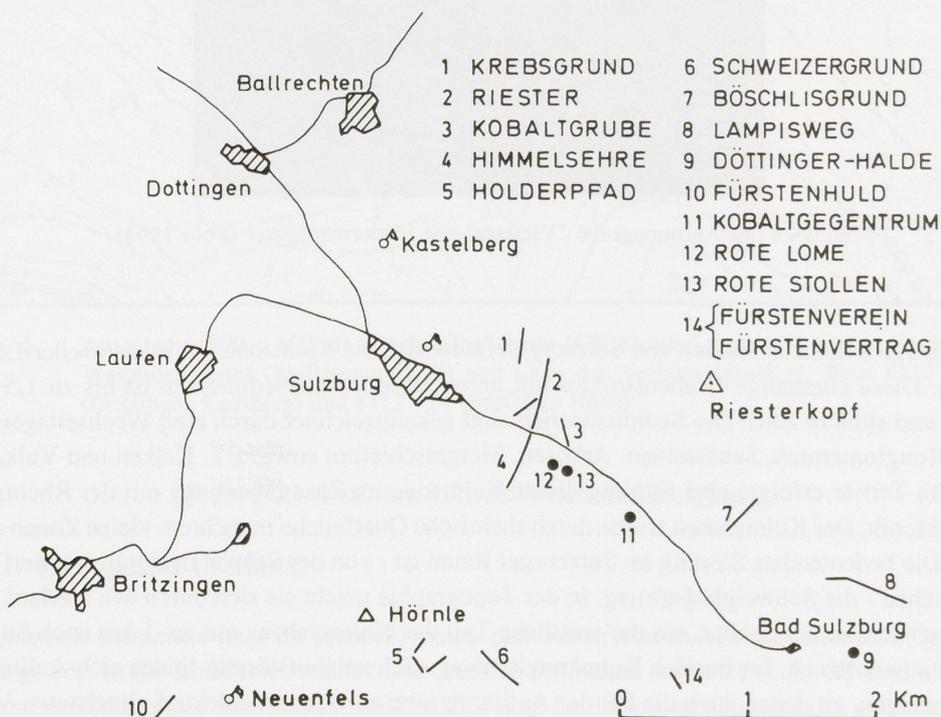


Abb. 6 Die Erzgänge bei Sulzburg (nach MAUS 1979).

³² MAUS 1993, S. 42.

Das Antimonvorkommen am Wegscheidekopf gehört nach obiger Einteilung zur Gruppe II. Der ca. 200 m lange Erzgang ist bis zu 15 cm mächtig, streicht mit $125^\circ - 130^\circ$ und fällt mit $55^\circ - 75^\circ$ nach SW ein. Walenta gibt für diesen Erzgang folgenden Mineralbestand an³³: Quarz SiO_2 als Hauptgangart, Antimonit Sb_2S_3 , Bleispießglanze (Plagionit $\text{Pb}_5\text{Sb}_8\text{S}_{17}$, Zinckenit PbSb_2S_4 , Boulangerit $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$, Semseyit $\text{Pb}_9\text{Sb}_8\text{S}_{21}$), Pyrit/Markasit FeS_2 , Arsenopyrit FeAsS , Sphalerit ZnS (Fe-haltig), Galenit PbS , Bournonit PbCuSbS_3 , Chalkosin Cu_2S , Chalkopyrit CuFeS_2 sowie gelegentlich Baryt BaSO_4 , Calcit CaCO_3 und Ankerit $\text{CaFe}[\text{CO}_3]_2$.

Als sekundäre Bildungen treten folgende Minerale auf: Antimonocker $(\text{Ca},\text{Na})\text{Sb}_2\text{O}_6(\text{OOH})$, Cervantit Sb_2O_4 , Bindheimit $\text{Pb}_2\text{Sb}(\text{O},\text{OH},\text{F},\text{H}_2\text{O})_7$, Valentinit Sb_2O_3 , Schwefel S und Gips $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Erwähnenswert ist noch der Nachweis von Pechblende $(\text{U},\text{Th})\text{O}_2$ im Stollen der Antimongrube³⁴. Die Paragenese dieses Erzganges zeichnet sich durch eine ältere Kiesgeneration (Pyrit/Markasit und Arsenkies) und eine jüngere Generation antimonhaltiger Erze aus. Im Endstadium der Vererzung erfolgte eine Zunahme des Bleigehaltes der hydrothermalen Lösungen, in dessen Folge Antimonit durch Bleispießglanze verdrängt wurde.

Hofherr gibt für die Mineralisationsabfolge folgendes Schema an³⁵:

Quarz I	(1) Pyrit I, Markasit, Arsenkies
↓	(2) Zinkblende I, Bleiglanz
	(3) Fahlerz, Kupferkies, Bournonit, Berthierit, Rotgültigerz
Quarz Ia und b	
	(4) Antimonit
↓	(5) Plagionit, Boulangerit
	(6) Zinkblende II, Pyrit II
Quarz II	
Baryt, Calcit	
Ankerit/Dolomit	

3.1.3. Geschichte des Bergbaus auf Antimonerze bei Sulzburg

Der Sulzburger Raum kann auf eine lange, traditionsreiche Bergbaugeschichte zurückblicken. Eine umfassende Darstellung hierzu gibt der 1993 erschienene Band I der Geschichte der Stadt Sulzburg³⁶. Die ältesten Bergbauspuren bei Sulzburg weisen mit den Hämatitabbau von Bad Sulzburg und vom Rammelsbach im nahegelegenen Münstertal in das Neolithikum³⁷. Archäologisch nachgewiesen werden konnte mittlerweile auch ein römischer Bergbau auf Blei/Silber-Erze im Tal von Sulzburg³⁸.

Der Sulzburger Bergbau erlebte seine Blütezeiten im Mittelalter zwischen dem 11. und 14. Jahrhundert sowie im 16. Jahrhundert. Bereits im Jahre 1028 findet der Silberbergbau im Tal von Sulzburg seine erste urkundliche Erwähnung. Kaiser Konrad II. überträgt in dieser Urkunde seine königlichen Rechte zur Nutzung der Erzvorkommen im Breisgau dem Bistum

³³ WALENTA 1957, S. 17 ff.

³⁴ WALENTA 1994, S. 36.

³⁵ HOFHERR 1984, S. 68.

³⁶ MÜLLER/GROSSPIETSCH 1993.

³⁷ ZIMMERMANN/GOLDENBERG 1991.

³⁸ Vgl. hierzu auch KIRCHHEIMER 1976, MAUS 1977, MARTIN-KILCHER/MAUS/WERTH 1979, ZIMMERMANN 1990, S. 134 ff, STEUER 1991, S. 86 ff, ZIMMERMANN 1993, S. 218 ff.

Basel. Genannt werden hierbei unter anderem³⁹ ... *in valle Sulzberc, Baden, Luxberc* ... Im Gegensatz zu den Lokalitäten *Sulzberc* (Sulzburg) und *Baden* (Badenweiler) ist die Zuordnung des Namens *Luxberc* bislang noch nicht eindeutig erfolgt. Möglich wäre eine Übereinstimmung mit dem heutigen südöstlich von Sulzburg liegenden "Lausberg". Dies ist insofern von Interesse, als unweit des Lausberges die Grubenreviere im Fliederbachtal und am Holderpfad liegen, zu denen auch das Antimonitvorkommen am Wegscheidekopf gehört⁴⁰. Im Mittelalter und im 16. Jahrhundert galt das bergmännische Interesse in diesen Bereichen vorwiegend den Blei/Silber-Erzen.

Bis in das frühe 17. Jahrhundert hinein war Sulzburg eine florierende Bergbaustadt. In den umliegenden Gruben waren zeitweise mehrere hundert Bergleute beschäftigt. Erst der dreißigjährige Krieg setzte der Prosperität der Stadt Sulzburg und ihrer Bergwerke ein jähes Ende. Nach einer fast hundertjährigen Pause wurde unter Markgraf Carl Wilhelm im Jahre 1720 der Bergbau in den Sulzburger Gruben wieder aufgenommen. Doch die Bestrebungen, den Betrieb über einen längeren Zeitraum hin aufrecht zu erhalten, scheiterten meist an wirtschaftlichen Problemen. Schon nach kurzer Zeit mußten die Bergwerksgesellschaften wegen Finanznot und Unrentabilität der Gruben ihre Betriebe meist wieder einstellen. Zu Beginn des 19. Jahrhunderts ist der Bergbau bei Sulzburg weitgehend aufgegeben. Im 20. Jahrhundert finden noch einmal Prospektionsarbeiten statt, wie z.B. eine Untersuchung auf Urangehalte in der Grube Segen Gottes im Jahre 1949 oder eine Untersuchung der Kulmsedimente am Weiherkopf und im Stangengrund auf Goldgehalte in den 80er Jahren.

Wann genau im Bereich der Antimongrube der Bergbau begonnen hat, bleibt im unklaren. Die Bergbauspurens - zahlreiche Pingen sowie ein kleineres, sehr gut erhaltenes Grubengebäude mit eindrucksvollen Spuren der Schlägel- und Eisenarbeit und vom Feuer setzen - lassen einen Beginn im Mittelalter vermuten. Zu Beginn des 18. Jahrhunderts wird die Antimongrube als Grube "Victoria" zum ersten Mal in den Akten erwähnt (Abb. 7). Im Jahre 1718 nahm Bergmeister Wolff den Betrieb wieder auf. Aus dem Jahre 1719 liegt ein Bericht vor, der den Reichtum der Antimongrube lobt, um finanzkräftige Förderer für das Betreiben der Grube zu finden. Doch dauerten diese Unternehmungen nur bis 1722⁴¹.

Die Arbeiten ruhten daraufhin bis zum Jahre 1785, als es unter Markgraf Karl Friedrich erneut zu einer fünfjährigen bergbaulichen Tätigkeit kam⁴². Im Jahre 1790 wurde der Betrieb endgültig eingestellt. Zum einen war hierfür die mangelnde Nachfrage nach Antimonerzen verantwortlich, zum anderen sahen sich die Bergleute beim Vortrieb mit Wassereintrüben konfrontiert, welche den weiteren Abbau deutlich erschwerten⁴³. Im Jahre 1938 flackerte das Interesse an der Antimongrube im Rahmen der Autarkiebestrebungen des Dritten Reiches kurzzeitig wieder auf, ohne daß es jedoch zu einer Wiederinbetriebnahme kam.

Daß der seit dem ausgehenden Mittelalter nachgewiesene Bergbau im Bereich der Antimongrube in erster Linie den Antimonerzen galt, ist mittlerweile durch die archäologischen Befunde gesichert. Von einem gewissen Interesse könnte darüberhinaus auch der vorhandene Silbergehalt der Erze gewesen sein. Goldgehalte, wie sie in Vergesellschaftung mit Antimonerzen auf hydrothermalen Lagerstätten auftreten können, sind hier bislang nicht nachgewiesen.

39 Zum genauen Wortlaut der Urkunde vgl. ZETTLER 1993, S. 326 f.

40 DENNERT 1993, S. 125.

41 DENNERT 1993, S. 195 ff.

42 WALENTA 1957, S. 4.

43 WALENTA 1957, S. 4.

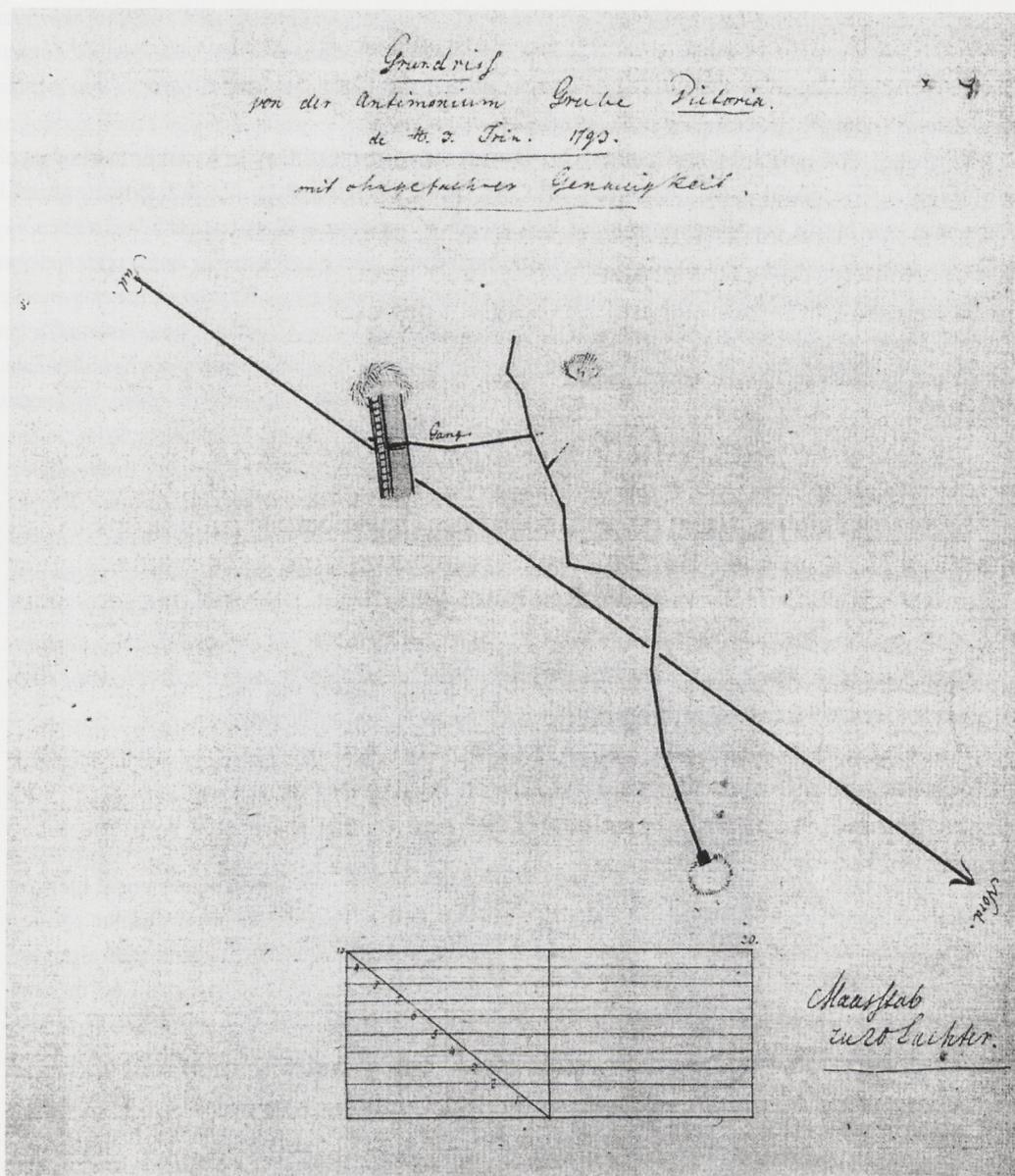


Abb. 7 Grundriß der Antimongrube "Victoria" (Volz 1793, aus DENNERT 1993).

Einen ersten historischen Hinweis auf eine Verarbeitung von Antimonerzen gibt ein überlieferter Akteneinblick, der sich auf die Jahre 1658 und 1659 bezieht⁴⁴: ... So wenig auch in älteren Zeiten auf diesem Gang gearbeitet worden zu seyn scheint, so muß doch damals dieser oder ein anderer spiesglashaltender Gang hinter Sulzburg zu einer markschreierischen Betrügerey benutzt worden seyn, da nach dem Inhalt Oberamtlicher Acten vom Jahre 1658 und 59 ein hergeloffener angeblicher Erzprobierer namens Schönherr aus Norwegen die Versicherung gab, daß das hinter Sulzburg brechende Spießglaserz 1 1/2 Loth Silber und 2 Loth Gold halte, und Hoffnung machte, den "regulum antimonium" ganz und gar in Gold zu verwandeln. Er fand

⁴⁴ GLA 74/1099 (Generallandesarchiv Karlsruhe), zitiert bei DENNERT 1993, S. 195 f.

hierin bei der damaligen Landesherrschaft Gehör. Es wurden auf Ihre Kosten einige Arbeiter kurze Zeit angelegt, welche sehr schöne derbe Erze gewonnen haben sollen. Auch versicherte Schönherr, daß sich in der Gegend viele alte Schmelztiegel befunden hätten, von welchen auf noch ältere Arbeiten zu schließen seyn würde....

Im Jahre 1794 berichtet der sächsische Bergassessor August Beyer in seinem Aufsatz "Beiträge zur Bergbaukunde" detailliert über die Crudum-Gewinnung bei der Antimoniumgrube und beschreibt die Vorgehensweise wie folgt⁴⁵: *Von dem in dem vorherbeschriebenen Schachte einbrechenden Spiessglaserz (= Antimonit) hatte man zu einem Versuche, nach dem Geding 3 Fl. (= Gulden) Reichsgeld für einen Centner, drey und einen halben Centner gewinnen lassen, und daraus auf folgende Weise 130 Pfund Spiessglas (= Crudum), welches auf dem Bruche theils feinstrahlig, theils klarspeissig war, ausgeschmolzet. Man hatte nämlich das Erz in Graupen von der Grösse der Hasel- und Wallnüsse zerschlagen, unglassirte Töpfe, in deren Böden sich Löcher befinden, die jedoch kleiner sind, als die Erzgraupen, damit angefüllet, jeden dieser Töpfe auf einen andern passenden nicht löcherigen unglassierten Topf, der oben weiter als unten ist, gesetzt, dieselben in einen hierzu erbauten und wie die Brennöfen der Töpfer gestalteten Ofen gestellet, und mit gespaltenem weichen Scheitholze sechs oder acht Stunden lang zugefeuert. Nach dem Erkalten des Ofens und der Töpfe konnte das aus den Erzgraupen ausgeschmolzene und durch die in den Böden der oberen Töpfe befindlichen Löcher in die darunterstehenden Töpfe abgeflossene Spiessglas, aus den letzteren als kleine Scheiben herausgenommen werden. Noch ist zu bemerken, dass die auf diese Weise ausgeschmolzenen Erzgraupen im Centner noch fünf Loth Silber gehalten haben.*

3.1.4. Bergbauspuren im Gelände

Im Bereich der Antimongrube, zwischen Wegscheidekopf und Schweizergrund, zeugen noch heute zahlreiche Spuren von der Bergbautätigkeit vergangener Tage. Die bedeutendste hiervon ist der noch befahrbare Stollen der Grube Victoria. Das Mundloch ist heute mit einer soliden Stahlgittertüre verschlossen, um die sich hier besonders in den Wintermonaten aufhaltenden Fledermäuse vor unerwünschten Besuchern zu schützen. Der Stollen ist insgesamt 63 m lang. Nach 45 m in NNW-Richtung erreicht er den Erzgang. Der Gang selbst ist auf einer 17 m langen Strecke aufgefahren, zeigt in diesem Bereich aber keine größeren Vererzungen mehr. Am Ende der aufgefahrenen Strecke befindet sich ein unter Wasser stehendes Gesenk, das etwa 6 bis 7 m tief ist⁴⁶. Der Stollen zeigt sowohl Spuren von Schlägel- und Eisenarbeit (Abb. 8) als auch von Bohr- und Sprengarbeiten. Teilweise finden sich in den Stoß (= Stollenwand) eingearbeitete kleine Gesimse, welche den Bergleuten vermutlich zum Abstellen ihres Geleuchtes gedient haben. Die durchschnittliche Firsthöhe beträgt 1,8 m. Die Stollenprofile sind meist aufrecht und im hinteren Abschnitt sehr schmal gearbeitet, stellenweise weisen sie einen sargförmigen Querschnitt auf (Abb. 9). Im Zuge der montanarchäologischen Prospektionsarbeiten wurde der Stollenverlauf vermessen und verschiedene Profile aufgenommen⁴⁷. Wann der Stollen zum ersten Mal aufgefahren wurde ist unklar, ein Beginn im ausgehenden Mittelalter kann vermutet werden. Oberhalb des Stollenmundloches zieht sich über den Wegscheidekopf eine

45 BEYER 1794, S. 57 ff.

46 Vgl. DENNERT 1993, S. 197.

47 Siehe auch GOLDENBERG 1994, S. 145 f; der vermessene Stollen ist aufgrund der Übereinstimmung mit dem auf S. 295 abgebildeten Plan der Grube Victoria (Volz, 1793) mit dieser identisch.

mehrere hundert Meter lange Pingenreihe (Abb. 10). An einer Stelle zeugt ein mehrere Meter langer Tagverhau von wohl mittelalterlichem Abbau der Antimonerze. Bei einer der Pingen handelt es sich sehr wahrscheinlich um einen in der Betriebszeit zwischen 1785 und 1790 angelegten und heute verfüllten Schacht, der mit dem bereits beschriebenen Stollen in Verbindung stehen dürfte. Ein Hinweis hierauf findet sich bei Beyer. Dort heißt es⁴⁸: *Tiefer an dem Abhange des Gebirgs, ungefähr in sechs bis acht Lachter Seigerteufe unter der Hängebank des gedachten Schachtes, war ein alter im Quergesteine gegen Morgen getriebener Stolln so weit aufgewältigt, dass er zum Theil und bis an den Gang, worauf der vorgedachte Schacht abgesunken wurde, befahren werden konnte. Nach der im Jahre 1790 erhaltenen Nachricht soll es auf diesem Gange bey fernerm Abteufen des Schachtes Silberfedererz und viel Bleiglanz, zugleich aber auch braunes ingeleichen weisser dem Weissgiltigerze aehnlich sehendes Braunsteinerz eingebrochen haben.*

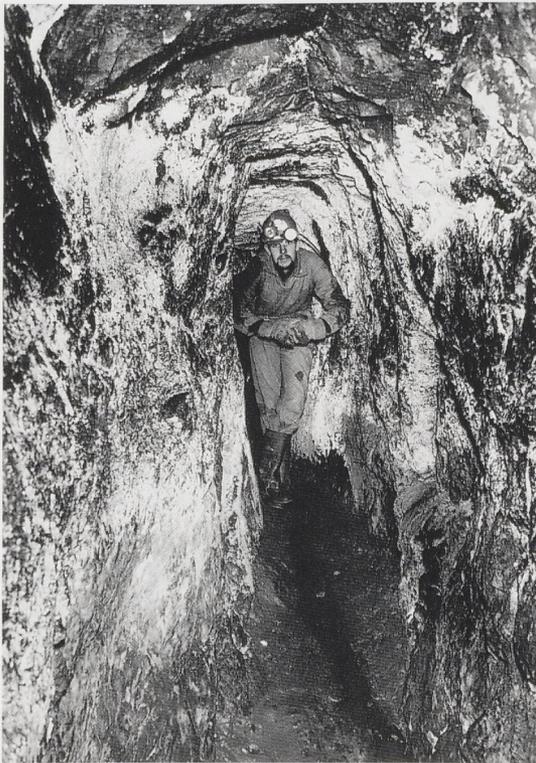


Abb. 8 Streckenabschnitt in Schlägel- und Eisenarbeit in der Antimongrube Victoria (Foto 1994, mit G. Markl).

48 BEYER 1794, S. 57 ff.

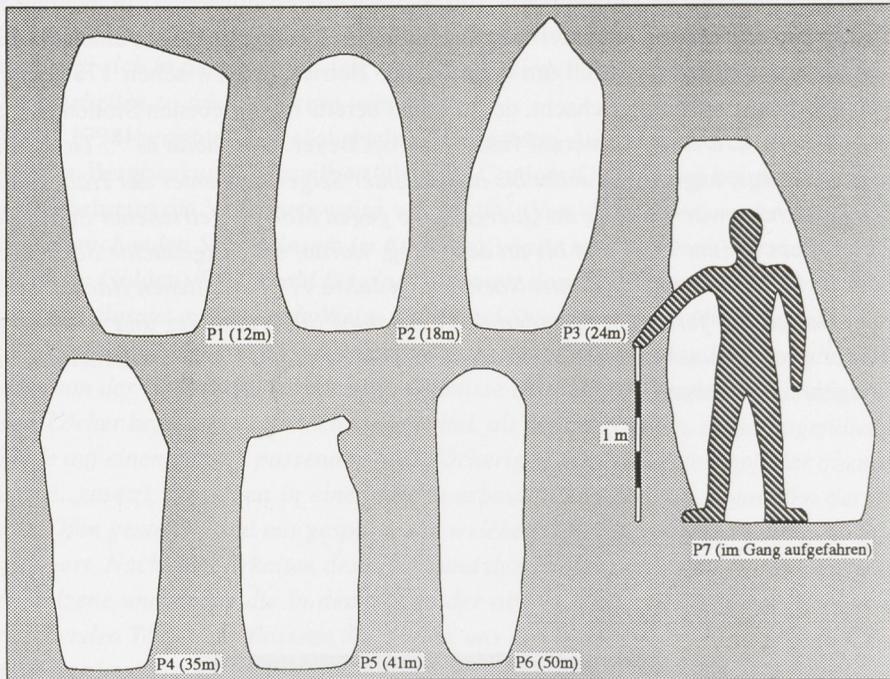


Abb. 9 Stollenprofile der Antimongrube mit zunehmender Entfernung vom Mundloch (nach GOLDENBERG 1994).

3.2. Die archäologischen Untersuchungen im Bereich der Antimongrube

Die Halden des Antimonitbergbaus am Wegscheidkopf sind seit vielen Jahren ein beliebtes Ziel für Mineraliensammler. Im Zuge der zahllosen in der Vergangenheit durchgeführten Schurfarbeiten kamen offenbar immer wieder zahlreiche Keramikscherben zum Vorschein. Dieses von den Sammlern im allgemeinen unbeachtete Fundmaterial wurde glücklicherweise über Jahre hinweg von Familie Kaiser aus Freiburg aufgesammelt und sichergestellt⁴⁹. Die kulturhistorische Bedeutung dieses kleinräumigen Bergbauareals als Produktionsstätte von Antimonium Crudum wurde im Zuge von Prospektionsarbeiten im Rahmen des Forschungsprojektes "Archäometallurgische Untersuchungen an Verhüttungsrückständen der Südschwarzwälder Blei-, Silber- und Kupfergewinnung von der Frühgeschichte bis zur Neuzeit" erkannt⁵⁰. Begehungen auf den Halden des oben beschriebenen Pingenzuges erbrachten hierbei Keramikfunde, die aufgrund unterschiedlicher Machart, Randformen und Brennfärbungen zunächst zwei verschiedene Betriebsperioden erkennen ließen⁵¹. Eine dritte Betriebsperiode konnte im Zuge von Geländebegehungen durch N. Kindler⁵² nachgewiesen werden.

49 Das Fundmaterial wurde dankenswerterweise von Familie Kaiser für die Untersuchungen zur Verfügung gestellt; einige dieser Funde sind mittlerweile im Landes-Bergbau-Museum in Sulzburg ausgestellt.

50 Vgl. Vorwort, S. 275.

51 Vgl. hierzu auch GOLDENBERG 1994, S. 145 ff.

52 N. Kindler ist Mitarbeiter am Institut für Mineralogie, Petrologie und Geochemie der Universität Freiburg und als erfolgreicher Prospektor in montanarchäologischen Fragen besonders ausgewiesen.

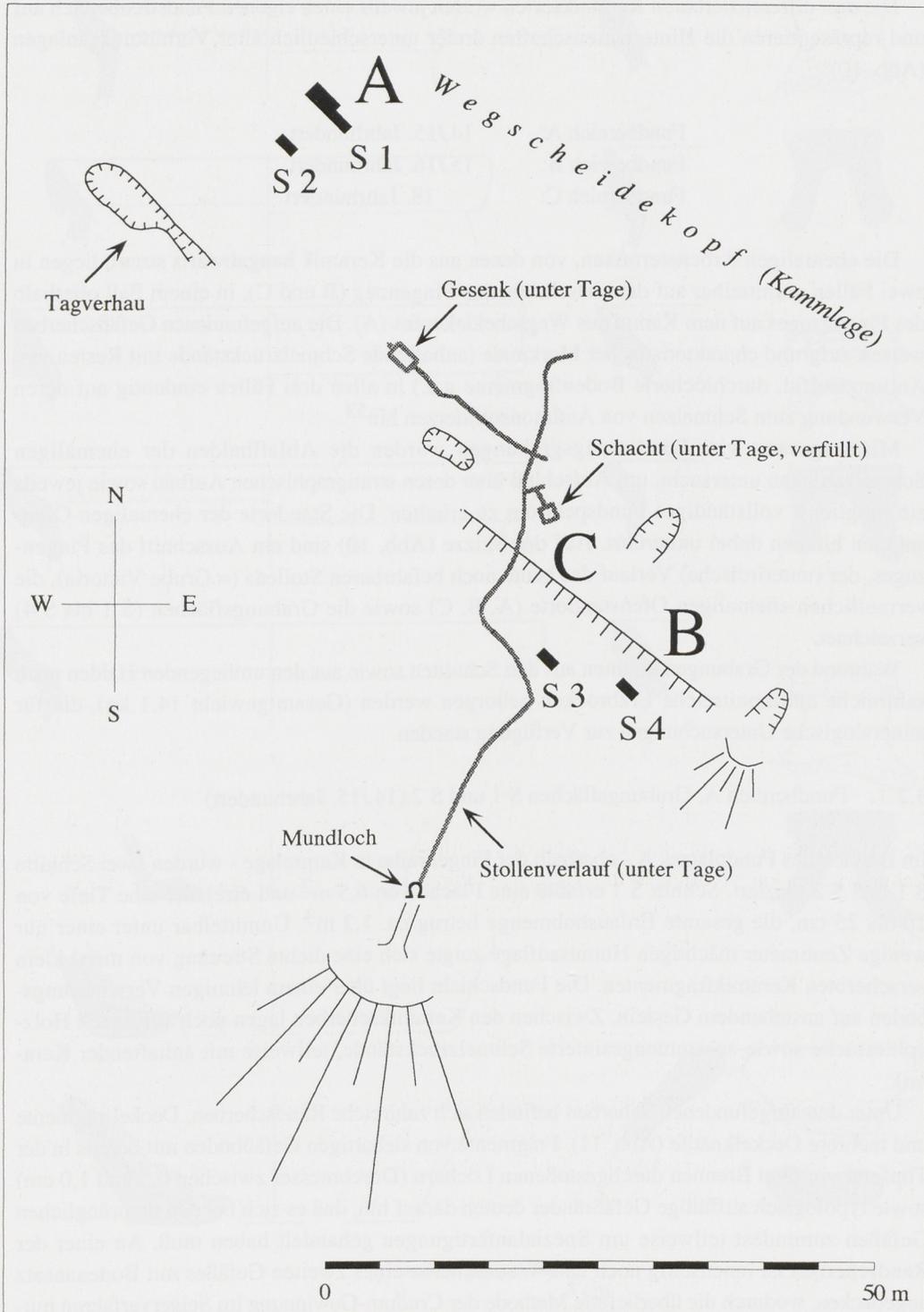


Abb. 10 Skizze der Bergbaus Spuren am Wegscheidkopf mit Stollenverlauf, Ofenplätzen (A, B, C) und Grabungsflächen 1993 (S 1 bis S 4).

Die drei differenzierbaren Keramiksorten weisen jeweils einen eigenen Fundstrebereich auf und repräsentieren die Hinterlassenschaften dreier unterschiedlich alter Verhüttungsanlagen (Abb. 10):

Fundbereich A:	14./15. Jahrhundert
Fundbereich B:	15./16. Jahrhundert
Fundbereich C:	18. Jahrhundert

Die ehemaligen Arbeitsterrassen, von denen aus die Keramik hangabwärts streut, liegen in zwei Fällen unmittelbar auf dem beschriebenen Pingenzug (B und C), in einem Fall oberhalb des Pingenzuges auf dem Kamm des Wegscheidekopfes (A). Die aufgefundenen Gefäßscherben weisen aufgrund charakteristischer Merkmale (anhaftende Schmelzrückstände mit Resten von Antimonsulfid, durchlöcherter Bodenfragmente u.a.) in allen drei Fällen eindeutig auf deren Verwendung zum Schmelzen von Antimonsulfiderzen hin⁵³.

Mit insgesamt vier Sondierungsgrabungen wurden die Abfallhalden der ehemaligen Schmelzanlagen untersucht, um Aufschluß über deren stratigraphischen Aufbau sowie jeweils ein möglichst vollständiges Fundspektrum zu erhalten. Die Standorte der ehemaligen Ofenanlagen blieben dabei unberührt. Auf der Skizze (Abb. 10) sind ein Ausschnitt des Pingenzuges, der (unterirdische) Verlauf des heute noch befahrbaren Stollens (= Grube Victoria), die vermutlichen ehemaligen Ofenstandorte (A, B, C) sowie die Grabungsflächen (S 1 bis S 4) verzeichnet.

Während der Grabungen konnten aus den Schnitten sowie aus den umliegenden Halden noch zahlreiche antimonitreiche Erzbrocken geborgen werden (Gesamtgewicht 14,1 kg), die für mineralogische Untersuchungen zur Verfügung standen.

3.2.1. Fundbereich A, Grabungsflächen S 1 und S 2 (14./15. Jahrhundert)

Im Bereich des Fundplatzes A - oberhalb der Pingendreihe in Kammlage - wurden zwei Schnitte S 1 und S 2 plaziert. Schnitt S 1 erfaßte eine Fläche von 6,5 m² und erreichte eine Tiefe von 20 bis 25 cm, die gesamte Erdaushubmenge betrug ca. 1,3 m³. Unmittelbar unter einer nur wenige Zentimeter mächtigen Humusauflage zeigte sich eine dichte Streuung von meist klein zerscherbten Keramikfragmenten. Die Fundschicht liegt über einem lehmigen Verwitterungsboden auf anstehendem Gestein. Zwischen den Keramikscherben lagen noch vereinzelt Holzkohlestücke sowie zusammengesinterte Schmelzrückstände, teilweise mit anhaftender Keramik.

Unter den aufgefundenen Scherben befinden sich zahlreiche Randscherben, Deckelfragmente und mehrere Deckelknäufe (Abb. 11). Fragmente von siebartigen Gefäßböden mit bereits in der Töpferei vor dem Brennen durchgestoßenen Löchern (Durchmesser zwischen 0,5 und 1,0 cm) sowie typologisch auffällige Gefäßränder deuten darauf hin, daß es sich bei den ursprünglichen Gefäßen zumindest teilweise um Spezialanfertigungen gehandelt haben muß. An einer der Randscherben ist innenseitig noch eine Wandscherbe eines zweiten Gefäßes mit Bodenansatz angebacken, wodurch die überlieferte Methode der Crudum-Gewinnung im Seigerverfahren mittels zweier übereinander gestellter Töpfe belegt wird. Machart und Formmerkmale der aufgefundenen Keramik datieren diese in das 14./15. Jahrhundert.

⁵³ Die auf den folgenden Seiten abgebildeten Keramikzeichnungen wurden von R. Plonner und R. Hipp, Institut für Ur- und Frühgeschichte der Universität Freiburg, angefertigt.

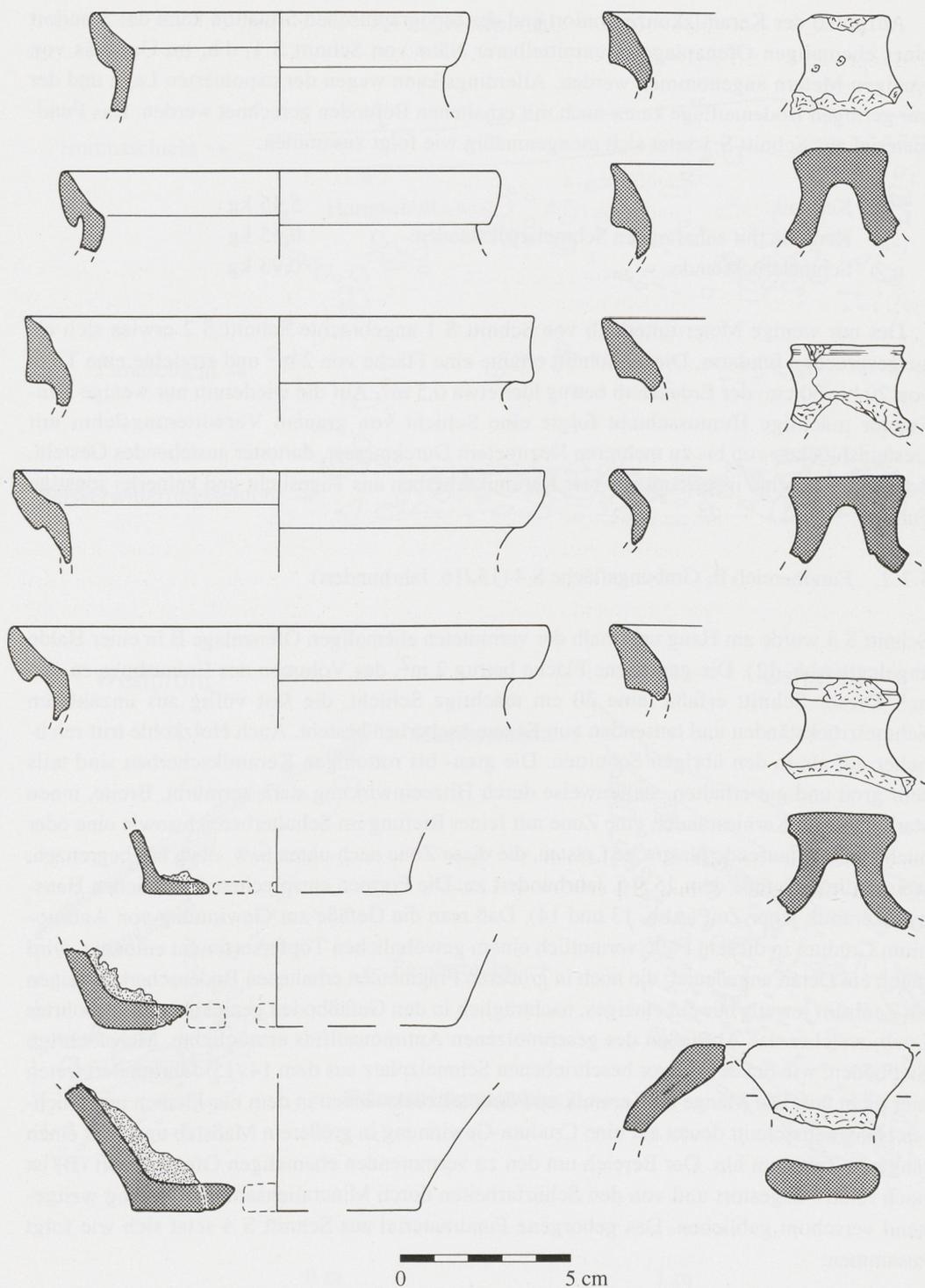


Abb. 11 Fragmente von Schmelzgefäßen aus dem 14./15. Jahrhundert: Deckelknäufe, Randscherben, Henkelfragment, Siebböden (Funde: Kindler, Goldenberg und Grabung 1993 - S 1).

Aufgrund der Keramikkonzentration und der topographischen Situation kann der Standort einer ehemaligen Ofenanlage in unmittelbarer Nähe von Schnitt S 1, d.h. im Umkreis von wenigen Metern angenommen werden. Allerdings kann wegen der exponierten Lage und der nur geringen Bodenauflage kaum noch mit erhaltenen Befunden gerechnet werden. Das Fundmaterial aus Schnitt S 1 setzt sich mengenmäßig wie folgt zusammen:

Keramik:	5,45 kg
Keramik mit anhaftenden Schmelzrückständen:	0,65 kg
Schmelzrückstände:	0,93 kg

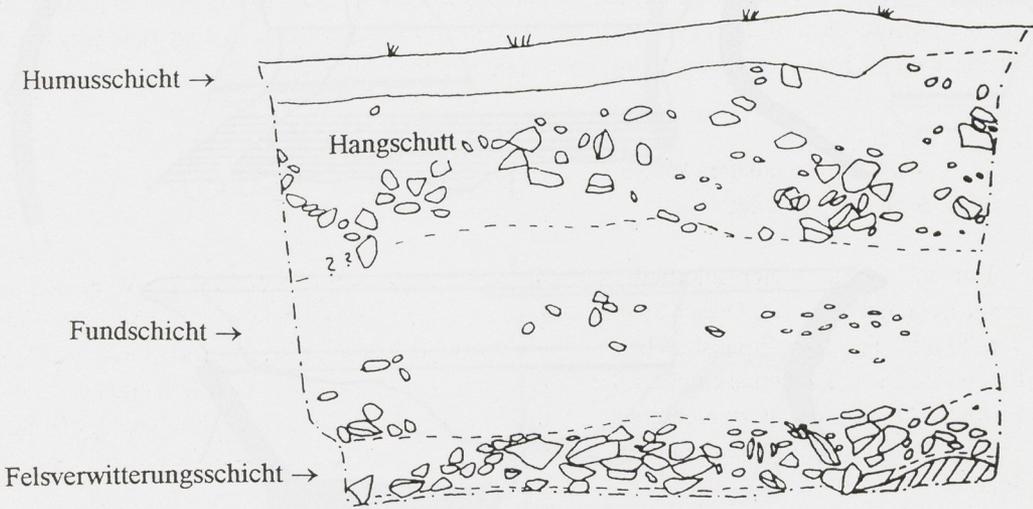
Der nur wenige Meter unterhalb von Schnitt S 1 angebrachte Schnitt S 2 erwies sich als ausgesprochen fundarm. Dieser Schnitt erfaßte eine Fläche von 2 m² und erreichte eine Tiefe von 20 bis 30 cm; der Erdaushub betrug hier etwa 0,5 m³. Auf die wiederum nur wenige Zentimeter mächtige Humusschicht folgte eine Schicht von grauem Verwitterungslehm mit Gesteinsblöcken von bis zu mehreren Dezimetern Durchmesser, darunter anstehendes Gestein. Schnitt S 2 brachte insgesamt nur vier Keramikscherben ans Tageslicht und keinerlei sonstige Funde.

3.2.2. Fundbereich B, Grabungsfläche S 4 (15./16. Jahrhundert)

Schnitt S 4 wurde am Hang unterhalb der vermuteten ehemaligen Ofenanlage B in einer Halde angelegt (Abb. 12). Die gegrabene Fläche betrug 2 m², das Volumen des Erdaushubs ca. 2,5 m³. Dieser Schnitt erfaßte eine 30 cm mächtige Schicht, die fast völlig aus unzähligen Schmelzrückständen und tausenden von Keramikscherben besteht. Auch Holzkohle tritt reichlicher auf als in den übrigen Schnitten. Die grau- bis rotonigen Keramikscherben sind teils sehr groß und gut erhalten, stellenweise durch Hitzeeinwirkung stark zermürbt. Breite, innen stark gekahlte Karniesränder, eine Zone mit feiner Riefung im Schulterbereich sowie eine oder auch zwei umlaufende plastische Leisten, die diese Zone nach unten bzw. oben hin begrenzen, weisen diese Gefäße dem 15./16. Jahrhundert zu. Die Formen entsprechen der üblichen Haushaltskeramik jener Zeit (Abb. 13 und 14). Daß man die Gefäße zur Gewinnung von Antimonium Crudum in diesem Falle vermutlich einem gewöhnlichen Töpfersortiment entnahm, wird durch ein Detail angedeutet: die noch in größeren Fragmenten erhaltenen Bodenscherben zeigen im Zentrum jeweils nur ein einziges, nachträglich in den Gefäßboden gepicktes oder gebohrtes Loch, welches das Abfließen des geschmolzenen Antimonsulfids ermöglichte. Mehrlöchrige Siebböden, wie bei dem zuvor beschriebenen Schmelzplatz aus dem 14./15. Jahrhundert treten hier nicht auf. Die Menge an Keramik und Schmelzrückständen in dem nur kleinen untersuchten Haldenausschnitt deutet auf eine Crudum-Gewinnung in größerem Maßstab und über einen längeren Zeitraum hin. Der Bereich um den zu vermutenden ehemaligen Ofenstandort (B) ist noch relativ ungestört und von den Schurfarbeiten durch Mineraliensammler bislang weitgehend verschont geblieben. Das geborgene Fundmaterial aus Schnitt S 4 setzt sich wie folgt zusammen:

Keramik:	13,00 kg
Keramik mit anhaftenden Schmelzrückständen:	1,47 kg
Schmelzrückstände:	22,00 kg

Nordprofil



Westprofil

Ostprofil

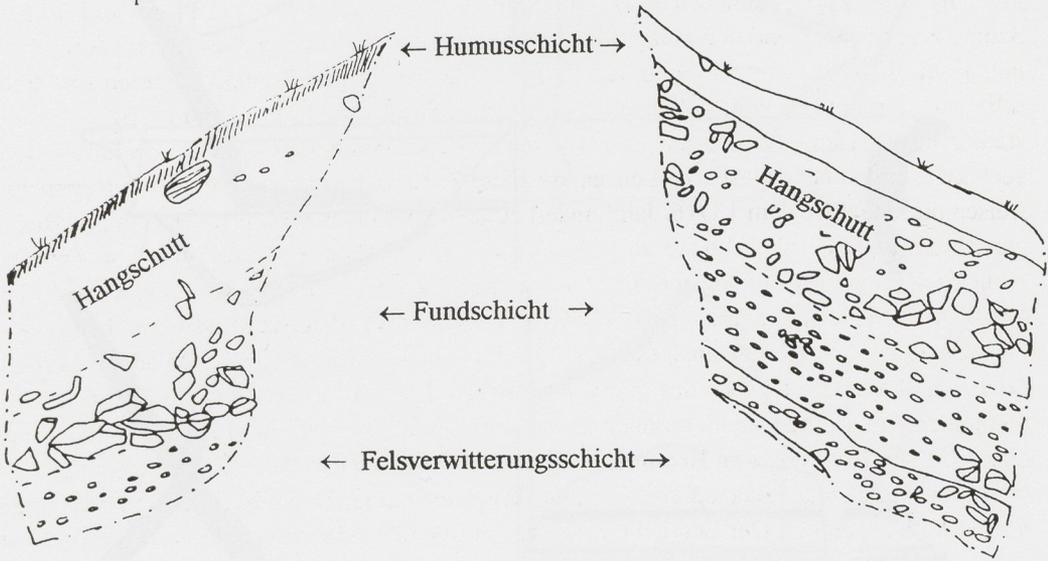


Abb. 12 Grabung 1993 - Schnitt S 4, Profilzeichnungen.

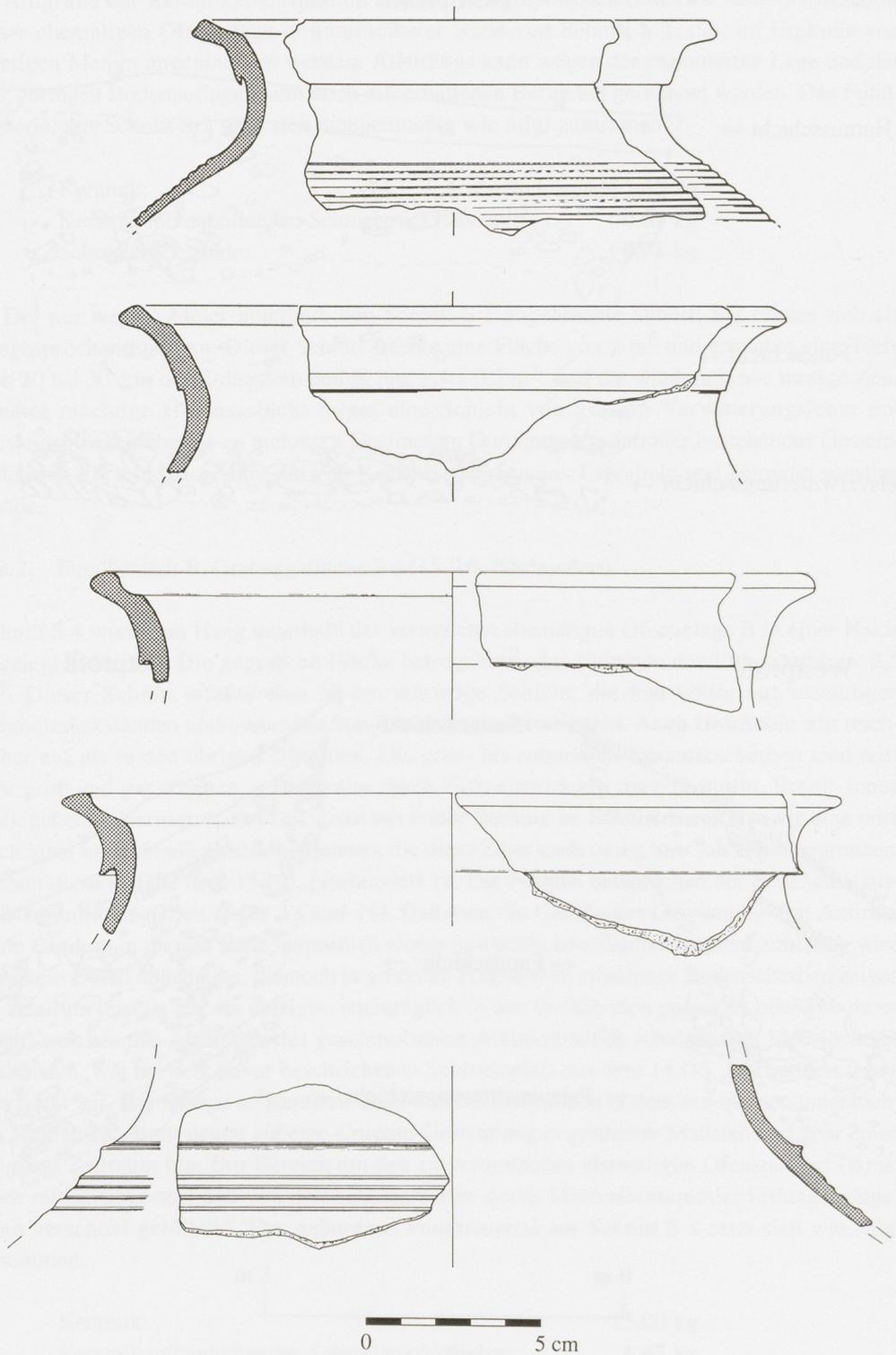


Abb. 13 Fragmente von Schmelzgefäßen aus dem 15./16. Jahrhundert (Funde: Goldenberg und Grabung 1993 - S 4).

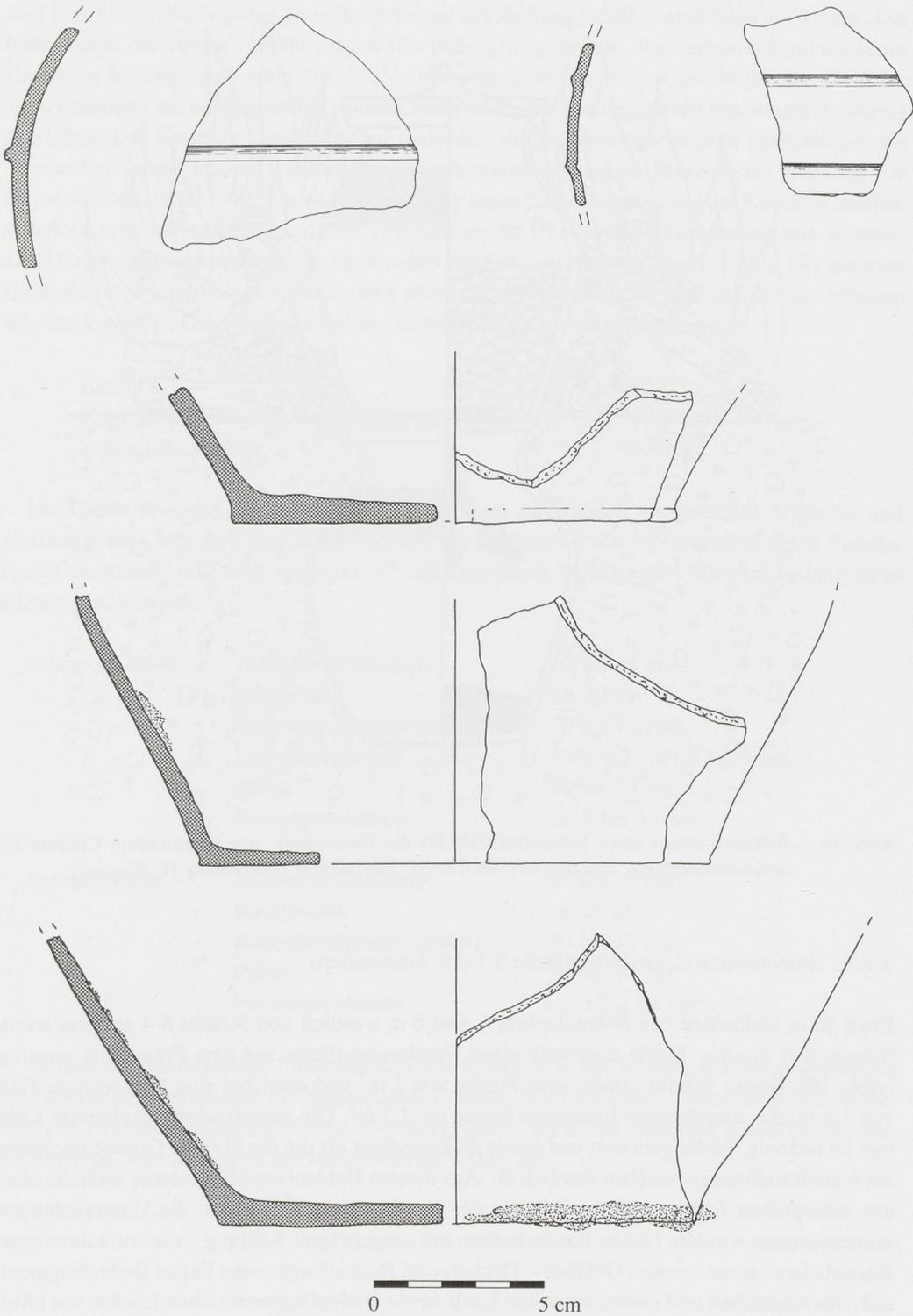


Abb. 14 Fragmente von Schmelzgefäßen aus dem 15./16. Jahrhundert (Funde: Goldenberg und Grabung 1993 - S 4).

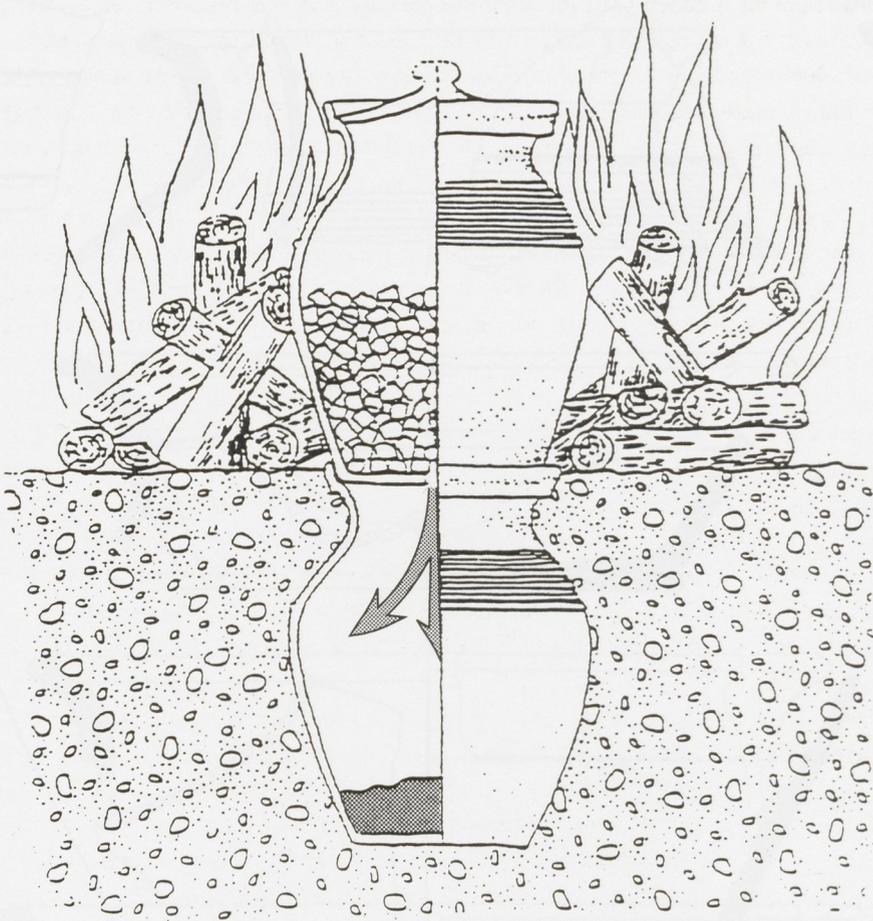


Abb. 15 Rekonstruktion einer Schmelzeinheit für die Gewinnung von Antimonium Crudum aus antimonithaltigem Ausgangserz im 15./16. Jahrhundert (Zeichnung H. Wagner) .

3.2.3. Fundbereich C, Grabungsfläche S 3 (18. Jahrhundert)

Etwa 50 m südöstlich von Schmelzplatz A und 6 m westlich von Schnitt S 4 entfernt wurde Schnitt S 3 in einer Halde unterhalb einer Verebnungsfläche auf dem Pingenzug angelegt (Abb. 16). Dieser Schnitt erfaßte eine Fläche von 2 m^2 und erreichte eine hangwärtige Tiefe von 1,5 m, die ausgehobene Erdmenge betrug ca. $2,3 \text{ m}^3$. Die aufgefundene unglasierte Keramik ist rottonig, härter gebrannt und etwas dickwandiger als die der übrigen Grabungsschnitte; auch die Randformen weichen deutlich ab. Aus diesem Haldenbereich stammen auch die überaus zahlreichen früheren Keramikfunde der Familie Kaiser⁵⁴, die in die Untersuchungen miteinbezogen wurden. Neben Randscherben mit ausgeprägter Kehlung - zur Aufnahme eines Deckels bzw. eines zweiten Gefäßes -, Deckel- und Henkelfragmenten liegen Bodenfragmente mit vier randnahen und einem zentralen Loch sowie Bodenfragmente ohne Löcher vor (Abb. 17, 18 und 19). Auch hierbei handelt es sich teilweise um Sonderanfertigungen, wie die vor dem Brennen eingebrachten Löcher in den Gefäßböden belegen. Die Böden der Schmelzgefäße

⁵⁴ Vgl. Anm. 49 (S. 298).

sind meist leicht nach außen gewölbt, während die Auffanggefäße Standböden aufweisen. Die Innenwände der Schmelzgefäße zeigen sich meist grau gebrannt, was vermutlich auf die reduzierenden Bedingungen während des Verhüttungsprozesses in den geschlossenen Gefäßen zurückzuführen ist; demgegenüber sind die Innenwände der Auffanggefäße überwiegend rottonig geblieben. Die Keramik kann aufgrund fehlender Vergleichsmöglichkeiten zunächst nur als "neuzeitlich" angesprochen werden. Der Befundzusammenhang, die überlieferten Angaben von Beyer aus dem Jahre 1794⁵⁵ sowie der ausgezeichnete Erhaltungszustand der Keramik machen es jedoch sehr wahrscheinlich, daß es sich hier um die Überreste der Gewinnung von Antimonium Crudum aus dem späten 18. Jahrhundert handelt (zwischen 1785 und 1790). Der gesamte Haldenbereich unterhalb der vermuteten ehemaligen Ofenanlage C ist durch Schurfarbeiten sehr stark gestört. Das Fundmaterial aus Schnitt S 3 setzt sich zusammen aus:

Keramik:	1,90 kg
Keramik mit anhaftenden Schmelzrückständen:	1,47 kg
Schmelzrückstände:	0,09 kg

Die Größe bzw. das Fassungsvermögen der im 18. Jahrhundert verwendeten Schmelz- und Auffanggefäße läßt sich vor allem anhand des umfangreichen Fundmaterials von Familie Kaiser annähernd wie folgt bestimmen⁵⁶ (durchgehende Gefäßprofile konnten bislang nicht rekonstruiert werden):

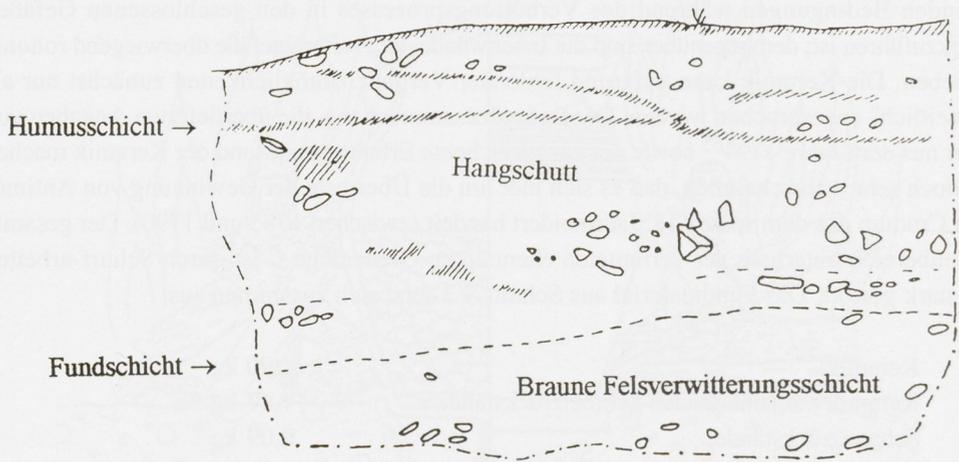
Schmelzgefäße:	Halsweite (Öffnung):	10 bis 11 cm
	Bauchweite:	ca. 20 cm
	Bodendurchmesser (innen):	10 bis 11 cm
	Lochdurchmesser:	1 bis 1,5 cm (je 5 Löcher)
	Höhe:	30 bis 35 cm
	Fassungsvermögen:	ca. 4 bis 5 Liter
Auffanggefäße:	Halsweite (Öffnung):	14 bis 15 cm
	Bauchweite:	ca. 20 cm
	Bodendurchmesser (innen):	10 bis 11 cm
	Höhe:	20 bis 30 cm
	Fassungsvermögen:	ca. 3 bis 4 Liter

Anhand des vorliegenden Fundmaterials sowie mit Hilfe der historischen Beschreibungen des Gewinnungsverfahrens für Antimonium Crudum läßt sich eine "Schmelzeinheit", bestehend aus zwei übereinander gestellten Keramikgefäßen, wobei das obere mit einem Deckel verschlossen ist, hier besonders gut rekonstruieren (Abb. 20).

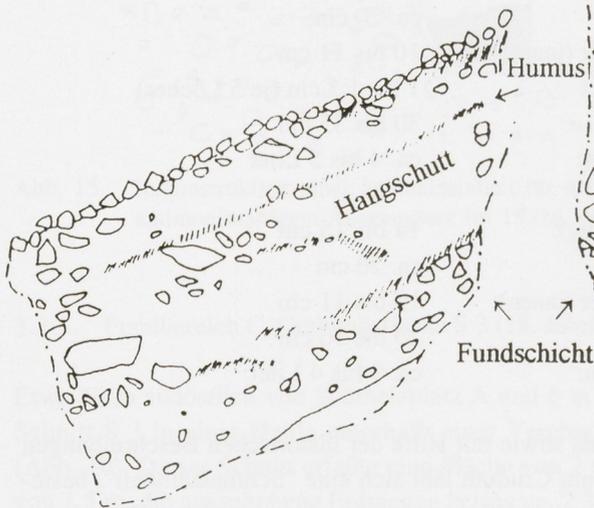
⁵⁵ Zum Inhalt des überlieferten Textes vgl. S. 296.

⁵⁶ Größere Gefäßfragmente konnten mit dem Fundmaterial der Familie Kaiser von M. Kaiser (Institut für Ur- und Frühgeschichte der Universität Freiburg), zusammengefügt und rekonstruiert werden.

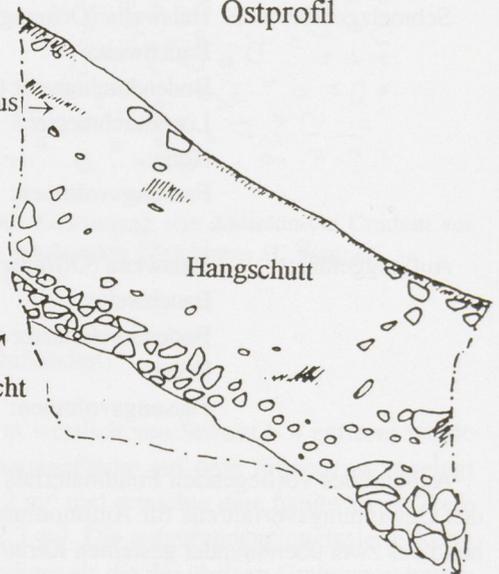
Nordprofil



Westprofil



Ostprofil



0 m 1 m

Abb. 16 Grabung 1993 - Schnitt S 3, Profilzeichnungen.

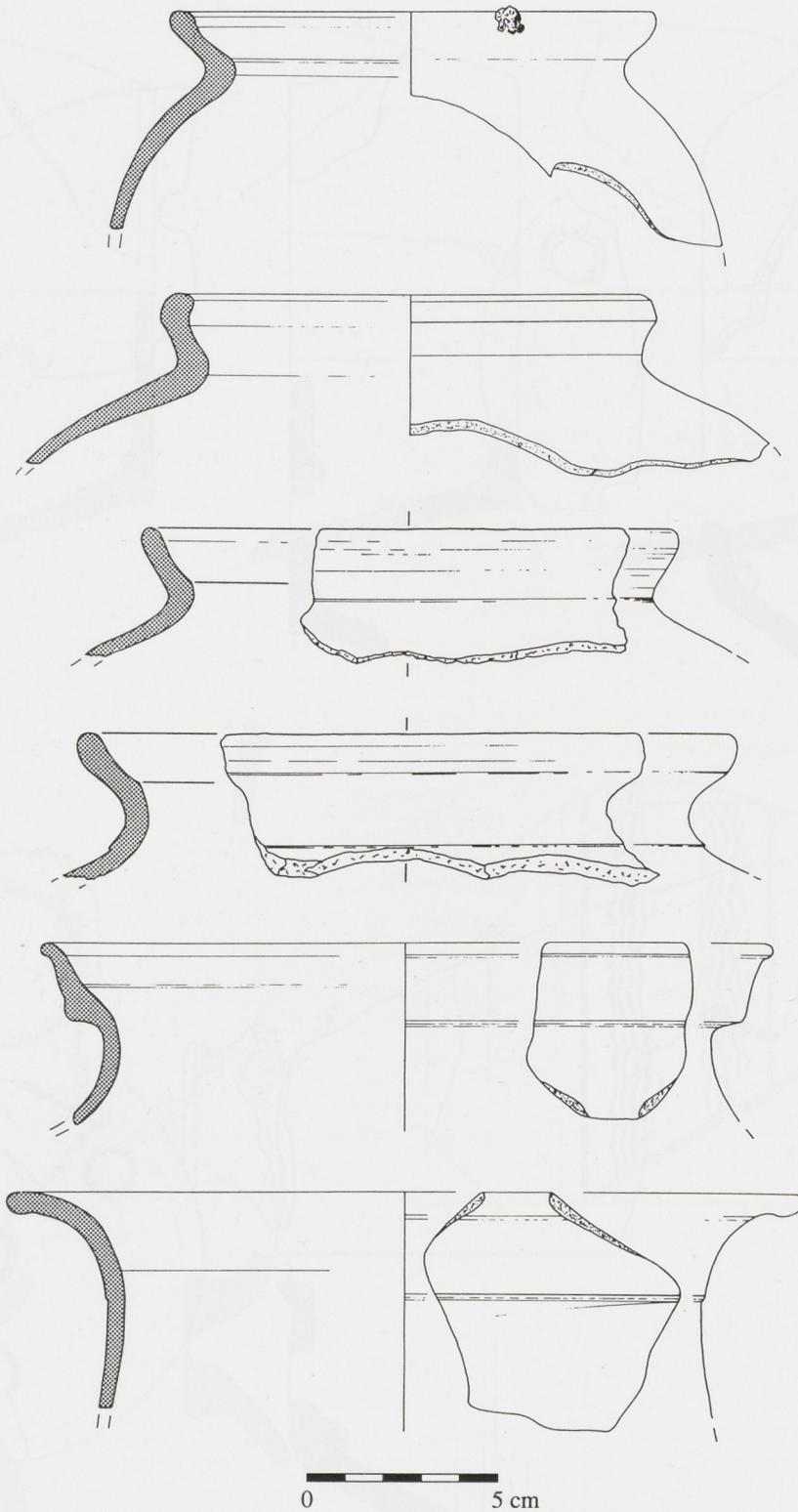


Abb. 17 Fragmente (Randscherben) von Schmelz- und Auffanggefäßen aus dem 18. Jahrhundert (Funde: Kaiser, Bernauer und Grabung 1993 - S 3).

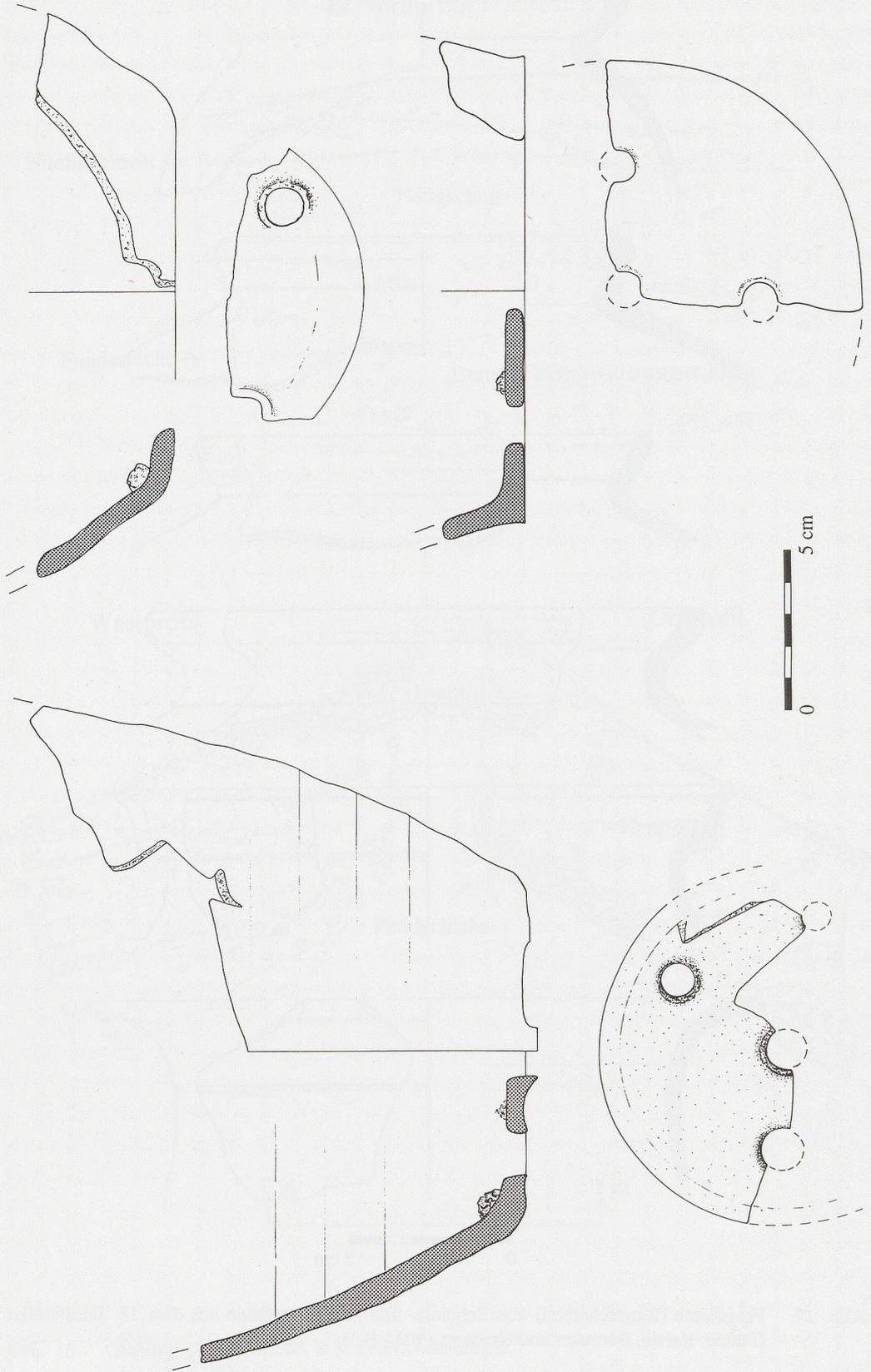


Abb. 18 Fragmente von Schmelzgefäßen mit Siebböden aus dem 18. Jahrhundert (Funde: Kaiser).

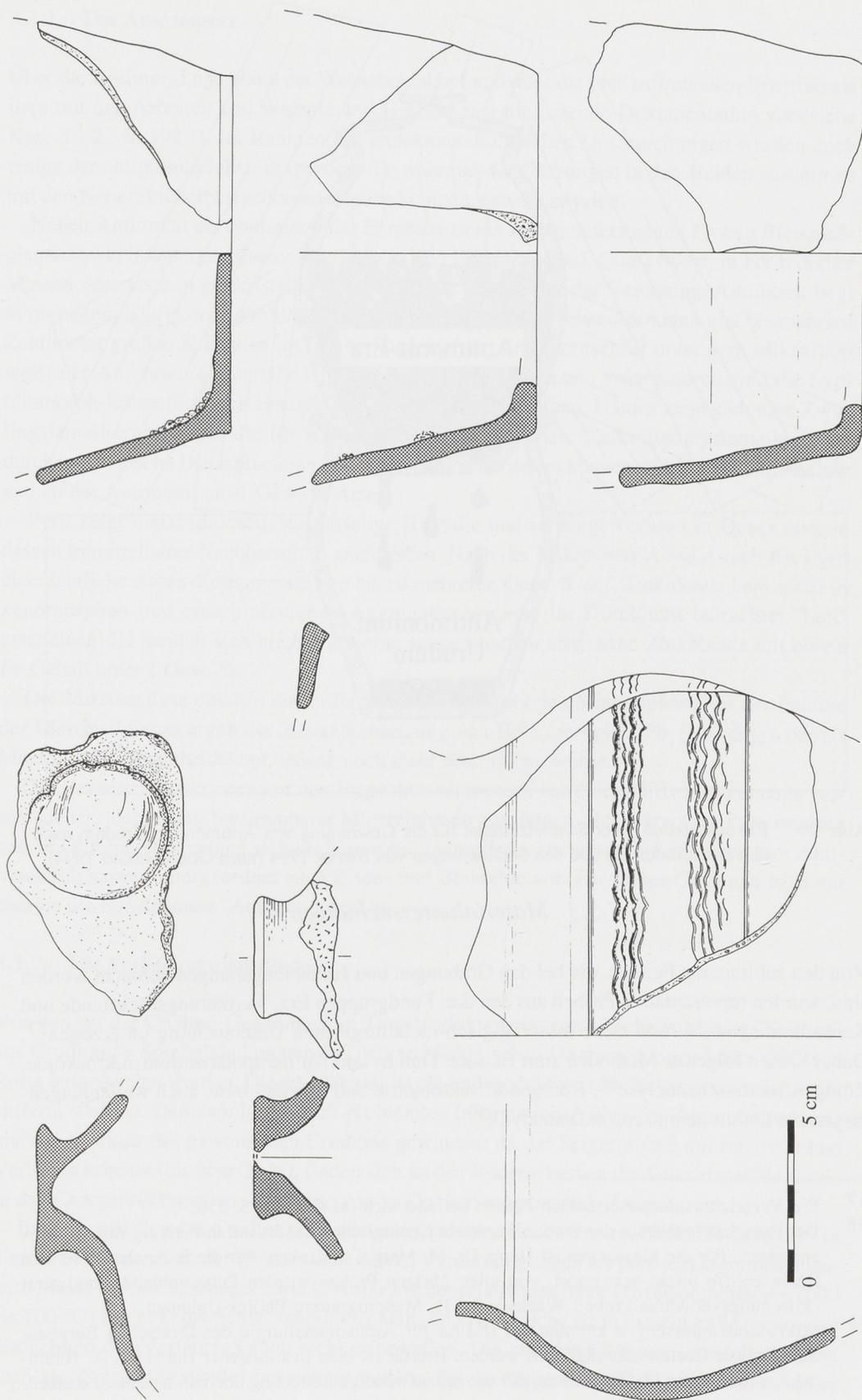


Abb. 19 Fragmente von Gefäßdeckeln, Schmelz- und Auffanggefäßen aus dem 18. Jahrhundert: Deckelknäuf, Deckelrand, Gefäßfragment mit Wellenverzierung, Standböden ohne Löcher (Funde: Kaiser).

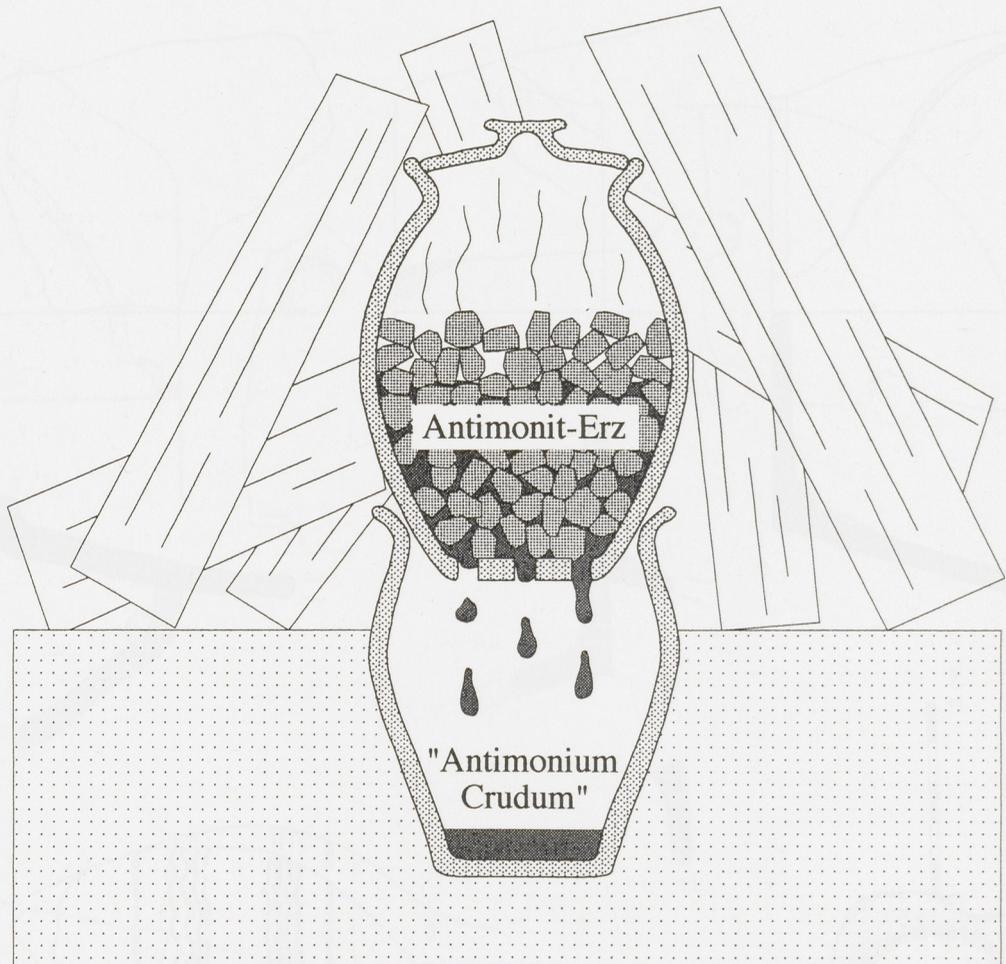


Abb. 20 Rekonstruktion einer Schmelzeinheit für die Gewinnung von Antimonium Crudum nach den Keramikfunden und den Schilderungen von BEYER 1794 (nach GOLDENBERG 1994).

3.3. Materialuntersuchungen

Von den zahlreichen Funden, die bei den Grabungen und Haldenbegehungen gemacht worden sind, wurden repräsentative Proben aus den drei Fundgruppen Erz, Verhüttungsrückstände und Keramik ausgewählt und einer mineralogisch-metallurgischen Untersuchung unterzogen⁵⁷. Dabei kamen folgende Methoden zum Einsatz: Durch- und Auflichtpolarisationsmikroskopie, Röntgenfluoreszenzanalyse⁵⁸, Röntgendiffraktometrie und energie- bzw. auch wellenlängen-dispersive Elektronenmikrosondenanalytik⁵⁹.

⁵⁷ Ein Verzeichnis der untersuchten Proben befindet sich im Anhang, S. 330.

⁵⁸ Der Pauschalchemismus der Proben wurde am Geologischen Landesamt in Freiburg mit der RFA analysiert. Für die Messungen ist Herrn Dr. M. Martin zu danken. Für die Erzanalysen wurden Erzanschliffe direkt verwendet, von allen übrigen Proben wurden Pulvertabletten analysiert (Mischungsverhältnis Probe : Wachs = 5 : 1). Meßprogramm: Philips-Uniquant.

⁵⁹ Mikrosondenmessungen konnten am Institut für Archäometallurgie des Deutschen Bergbaumuseums in Bochum durchgeführt werden. Hierfür ist dem Institutsleiter Herrn Dr. A. Hauptmann sowie Herrn Dr. Th. Rehren, der die zeitaufwendige Betreuung übernahm, sehr zu danken.

3.3.1. Das Ausgangserz

Über die Antimon-Lagerstätte am Wegscheidekopf und über die hier auftretenden Erzminerale liegt mit den Arbeiten von Walenta und Hofherr eine umfassende Dokumentation vor (siehe Kap. 3.1.2., S. 392 f). Im Rahmen der archäometallurgischen Untersuchungen wurden auch einige der antimonitreichen Erzproben, die während der Grabungen in den Halden zusammen mit den Keramikscherben geborgen werden konnten, näher analysiert.

Neben Antimonit als dominierender Erzphase treten in den untersuchten Proben Bleispiëßglanze sowie in untergeordneter Menge Pyrit und Zinkblende auf. Quarz bildet, in Form derber Massen oder auch in gut kristallisierter Form, die Gangmasse der Vererzung. Antimonit liegt in massigen, häufig auch strahligen Aggregaten vor sowie in leistenförmigen und bis mehrere Zentimeter großen Kristallen im Quarz eingewachsen. Im Erzanschliff unter dem Mikroskop weist der Antimonit eine starke Bireflexion auf. Bei gekreuzten Polarisatoren sind die hypidiomorph-leistenförmigen Einzelkristalle sehr gut zu erkennen. Häufig zeigt sich eine Zwillinglamellierung sowie die für Antimonit charakteristischen "Zerknitterungslamellen", die durch mechanische Beanspruchung und Deformation entstehen können. Nach der Mikroanalyse enthält der Antimonit um 1 Gew.-% Arsen.

Pyrit zeigt meist idiomorphe, würfelige Kristalle und ist eingewachsen in Quarz oder in dessen unmittelbarer Nachbarschaft anzutreffen. Nach der Mikroanalyse weist auch der Pyrit eine deutliche Arsen-Komponente von bis zu mehreren Gew.-% auf. Zinkblende liegt meist in xenomorphen und einschlußreichen Aggregaten vor, die im Durchlicht betrachtet "hell" erscheinen. Es handelt sich hierbei um eine ausgesprochen eisenarme Zinkblende mit einem Fe-Gehalt unter 1 Gew.-%.

Die Mikroanalyse einer in einem Erzanschliff beobachteten Mineralphase aus der Familie der Bleispiëßglanze ergab die Zusammensetzung von Heteromorphit ($\text{Pb}_{11}\text{Sb}_{12}\text{S}_{29}$), der als Mineral vom Wegscheidekopf bislang noch nicht beschrieben wurde.

Die Verwitterungskrusten auf den Erzproben setzen sich aus einem diffusen Gemenge verschiedener, nicht näher bestimmbarer Mineralphasen zusammen. Bei gekreuzten Polarisatoren und in Ölimmersion zeigen sich kräftige rote Innenreflexe. Im wesentlichen liegen hier Antimonoxidphasen, untergeordnet auch Eisen- und Bleioxide vor. Für dieses Gemenge trifft am ehesten die Bezeichnung "Antimonocker" zu.

3.3.2. Die Verhüttungsrückstände

Von den bei der Crudum-Gewinnung im Tiegelverfahren erzeugten "Scheiben" oder "Kuchen" aus Crudum (= Spiëßglas) konnten bei den archäologischen Untersuchungen keine größeren Reste aufgefunden werden. Dieses Material ist als Endprodukt verständlicherweise vollständig entfernt worden. Dennoch lassen sich problemlos Informationen über die Zusammensetzung und die Struktur des gewonnenen Crudums gewinnen: da der Seigerprozeß mit relativ hohen Verlusten arbeitet (bis über 20 %), finden sich an den Bodenscherben der Schmelzgefäße sowie in den Chargenrückständen stets Reste von zu Crudum umgesetztem Ausgangserz.

Beim Ausfließen des Crudums aus dem aufgegebenen Erzkonzentrat bleibt die Gangart - in diesem Falle vor allem der Quarz - mit anderen Verunreinigungen als poröse, zusammengesinterte Masse im Schmelztiegel zurück. Aufgrund der relativ niedrigen Prozeßtemperaturen (600 bis 700 °C) findet keine Schlackenbildung statt, und eine solche ist in diesem Falle wegen der Einfachheit des Verfahrens auch nicht erforderlich. Die porösen Chargenrückstände können auch als "Seigerrückstände" bezeichnet werden. Solche Seigerrückstände traten während der

Grabungen insbesondere im Fundbereich B (Schnitt S 4, 15./16. Jahrhundert) in großen Mengen auf. Sie sind dort bis zu walnußgroß, selten auch faustgroß und von heller, teilweise ins Zartgrünliche gehender Farbe. Gelegentlich zeigen diese Rückstände konvex gewölbte oder auch flächige Negativabdrücke von der Innenwand bzw. dem Boden eines Schmelzgefäßes. Das Raumgewicht der Seigerrückstände beträgt trotz Porosität noch um 3 g/cm^3 . Rückstände, die noch größere Mengen Crudum enthalten, zeigen an den entsprechenden Stellen stahlblaue Farbe. Immer wieder finden sich in den Rückständen auch kleinere Holzkohlefragmente.

Die mikroskopische Untersuchung der Crudum-Reste im Anschliffpräparat zeigt ein gegenüber dem Ausgangserz Antimonit deutlich verändertes Bild, obwohl es sich chemisch gesehen um die gleiche Substanz handelt (Sb_2S_3). Die im Ausgangserz häufig beobachtete Zwillingslamellierung und insbesondere die charakteristischen "Zerknitterungslamellen" beim Antimonit fehlen im neugebildeten Crudum völlig und zeigen eine vollständige Umkristallisation des Sb_2S_3 an. Die aus geschmolzenem Sb_2S_3 rekristallisierte Crudum-Masse paßt sich dort, wo der Kontakt zu einer Tiegeloberfläche noch vorhanden ist, nahtlos an die Form der Keramikoberfläche an und kann auch mehrere Millimeter tief in die Keramik eindiffundiert sein (beobachtet besonders bei Gefäßfragmenten des Fundbereiches A, 14./15. Jahrhundert). Die neugebildeten Sb_2S_3 -Kristalle des Crudums sind überwiegend spießig ausgebildet. Solche Kristallbildungen können gelegentlich auch auf der Unterseite von Schmelzgefäßen auftreten und deuten in diesen Fällen auf eine Sublimation von Antimonsulfid aus einer "Dampfphase" hin (beobachtet an Gefäßböden des 15./16. Jahrhunderts).

Die auch schon im Ausgangserz vertretenen Elemente Pb (Bleispießglanze), Zink (Zinkblende) und Eisen (Pyrit) bilden innerhalb der Crudum-Masse eigene Mineralphasen aus. So lassen sich neben dem Antimonsulfid auch Blei-Antimon-Sulfide (z.B. Zinckenit), Zinkblende und Pyrrhotin beobachten. Die ursprünglich helle Zinkblende des Ausgangserzes hat sich in eine dunkle Zinkblende verwandelt, die meist in Form von Skelettkristallen vorliegt. Nur stellenweise zeigt sie den Ansatz zur Bildung von idiomorphen, kubischen Kristallen. Eine Mikroanalyse bestätigt die Umwandlung von der ursprünglich sehr eisenarmen Zinkblende zu einer nun sehr eisenreichen Variante (Abb. 21). Der starke Einbau von Eisen in die Zinkblende läßt sich durch die veränderten Bildungsbedingungen erklären: während die hydrothermale Bildung der Erzminerale der Paragenese nach bei relativ niedrigthermalen Bedingungen erfolgte, herrschten während des Hüttenprozesses bedeutend höhere Temperaturen, die einen stärkeren Einbau von Eisen in die Zinkblendestruktur erlauben. Ähnliches gilt für den neugebildeten Pyrrhotin (FeS), der gegenüber dem Pyrit (FeS_2) die bei hohen Temperaturen stabilere Eisensulfid-Phase darstellt. Pyrrhotin ist wie die Zinkblende skelettförmig ausgebildet und nur in sehr untergeordneter Menge vertreten.

Als weitere neugebildete Phasen, die in den Ausgangserzen nicht auftreten, sind Kermesit ($\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$) und metallisches Antimon (Sb) zu nennen. Kermesit findet sich besonders in Grenzbereichen zwischen Tiegelkeramik und Crudumresten und bildet dort kleine, nadelige Kristalle in der Antimonsulfidmasse. Bei gekreuzten Polarisatoren und bei starker Vergrößerung in Ölimmersion sind die kräftigen, tiefroten Innenreflexe des Kermesits nicht zu übersehen. Kermesit ist offenbar durch Teiloxidation aus dem Antimonsulfid hervorgegangen. Metallisches Antimon tritt in der Crudum-Masse als kleine Flitterchen, in Tropfenform oder in Skelettform auf; im Auflichtmikroskop zeigt diese metallische Phase ein sehr hohes Reflexionsvermögen (hellweiß); bei starker Vergrößerung sind in den größeren Antimontropfen winzige, tröpfchenförmige Einschlüsse zu beobachten, bei denen es sich vermutlich um Reste von Antimonsulfid handelt, aus dem sich das Antimonmetall durch Reduktion gebildet hat. Eine nicht genau definierbare Phase, die ebenfalls im neugebildeten Crudum auftritt und die

einen sehr hohen Antimongehalt aufweist (ca. 80 Gew.-% Sb), läßt sich am besten als "desulfurisierter Antimonit" beschreiben. Gegenüber dem Antimon/Schwefel-Verhältnis von 2 : 3 im Antimonit ergibt sich bei dieser Phase ein stöchiometrisches Verhältnis von etwa 2 : 1,8. Eventuell liegt hier eine Übergangsphase auf dem Weg vom Antimonit zum metallischen Antimon vor.

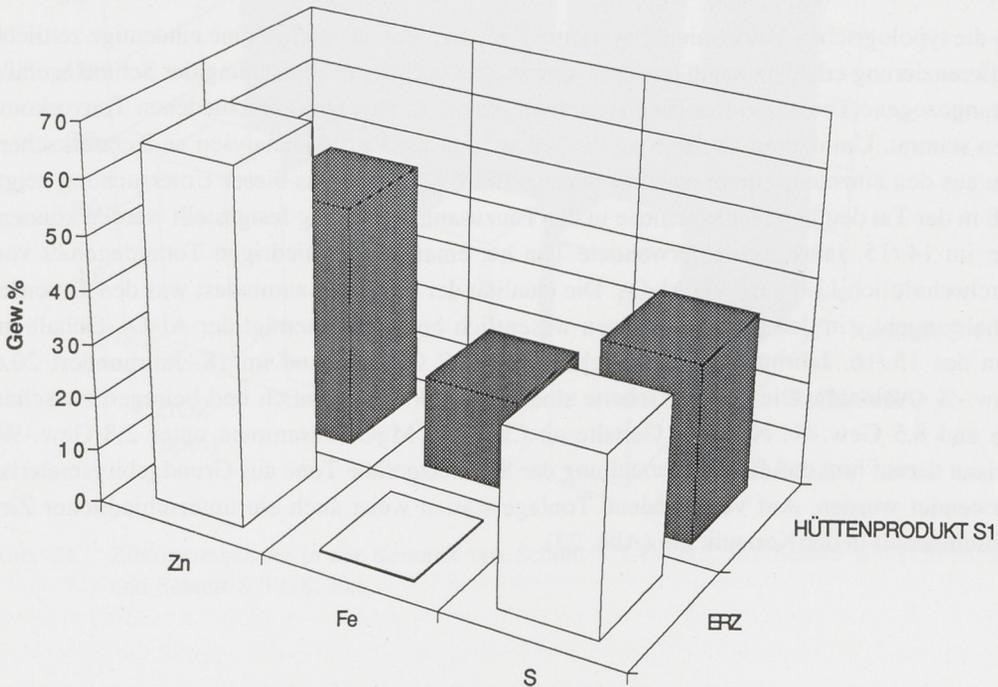


Abb. 21 Vergleich der Zusammensetzung von Zinkblende in den Ausgangserzen und in den Hüttenprodukten (Proben aus Schnitt S 1).

Quarz tritt in allen Rückständen in gegenüber dem Ausgangsmaterial unveränderter Form auf.

In den Seigerrückständen findet sich, neben den oben beschriebenen Phasen, auch eine Art "Grundmasse", welche eine sehr niedrige Lichtbrechung aufweist. Unter gekreuzten Nicols und bei starker Vergrößerung zeigt diese sehr diffuse Masse braune und rote Innenreflexe. Nach Mikroanalysen handelt es sich hier wohl im wesentlichen um Korrosionsprodukte, die sich aus Oxiden und Hydroxiden der Elemente Antimon, Blei und Eisen zusammensetzen. Diese Korrosionsprodukte bilden offensichtlich - gemeinsam mit noch vorhandenen Crudumresten - das "Bindemittel", das die Seigerrückstände zusammenhält.

Da in den Schmelzrückständen immer wieder Holzkohlepartikel beobachtet werden können, erscheint es als möglich, daß den jeweiligen Chargen eine geringe Menge Holzkohle bewußt zugesetzt wurde.

Anhand der analytischen Beobachtungen läßt sich feststellen, daß das aus den Erzen der Antimongrube gewonnene Crudum relativ unrein gewesen sein muß. Als Hauptverunreinigung ist dabei insbesondere das Blei aus den Bleispießglanzen (eventuell auch aus Bleiglanz) zu nennen, dessen Gehalt im Crudum bis zu einigen Gew.-% betragen konnte. In deutlichen

Spuren vorhanden gewesen sind darüberhinaus Zink, Eisen und Silber. Die Untersuchungsergebnisse weisen allerdings auch darauf hin, daß die Qualität bzw. die Reinheit des Crudums aus den drei nachgewiesenen, verschieden alten Produktionsstätten unterschiedlich gewesen ist. Dies läßt sich auf die zu vermutenden leichten Unterschiede in der Erzzusammensetzung aus den jeweils abgebauten Lagerstättenbereichen zurückführen.

3.3.3. Die Keramik

Da die typologischen Merkmale der Keramik aus den 3 Fundbereichen eine eindeutige zeitliche Differenzierung erlauben, kann erwartet werden, daß der für die Herstellung der Schmelzgefäße herangezogene Ton unterschiedlich zusammengesetzt ist bzw. aus verschiedenen Tonvorkommen stammt. Um diese Annahme zu überprüfen, wurden Pauschalanalysen an Keramikscherben aus den einzelnen Fundbereichen durchgeführt. Das Ergebnis dieser Untersuchung zeigt, daß in der Tat deutliche Unterschiede in der Tonzusammensetzung festgestellt werden können. Der im 14./15. Jahrhundert verwendete Ton hat einen relativ niedrigen Tonerdegehalt von durchschnittlich 13,6 Gew.-% Al_2O_3 . Die Qualität der Tone ist - zumindest was den Tonerdegehalt angeht - in den jüngeren Phasen wesentlich besser. So beträgt der Al_2O_3 -Gehalt im Ton des 15./16. Jahrhunderts durchschnittlich 18,7 Gew.-% und im 18. Jahrhundert 20,6 Gew.-% (Abb. 22). Die Fe_2O_3 -Gehalte sind in allen Proben ähnlich und betragen zwischen 6,6 und 8,5 Gew.-%. Niedrige Gehalte an CaO und MgO (zusammen unter 2,8 Gew.-%) weisen darauf hin, daß für die Herstellung der Schmelzgefäße Tone aus Grundgebirgsmaterial verwendet wurden. Auf verschiedene Tonlagerstätten weist auch ein unterschiedlicher Zirkoniumgehalt in der Keramik hin (Abb. 23).

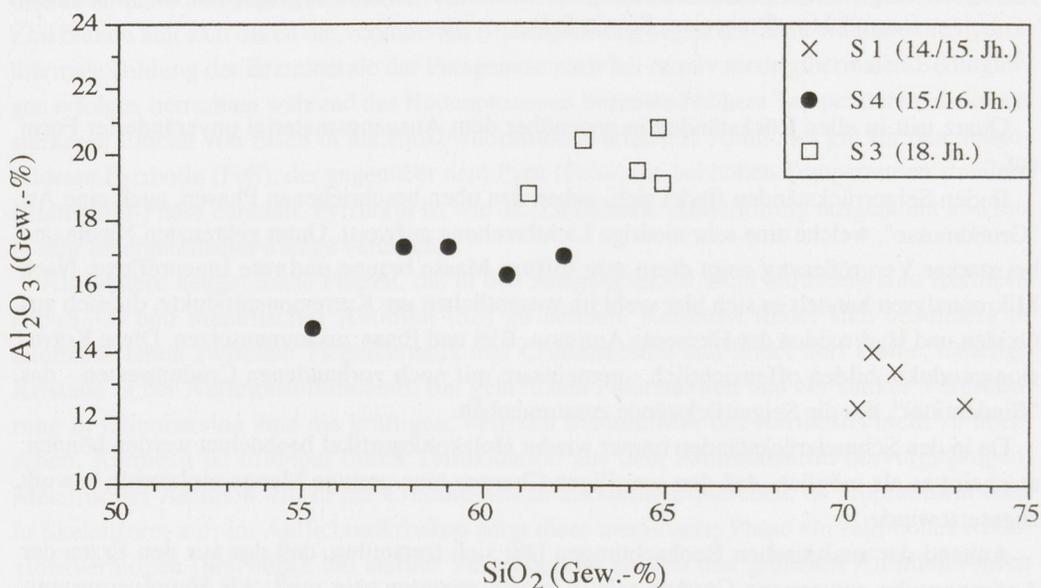


Abb. 22 Tonzusammensetzung der Keramik aus den unterschiedlichen Zeithorizonten ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis in der Keramik von den Schnitten S 1, S 3 und S 4).

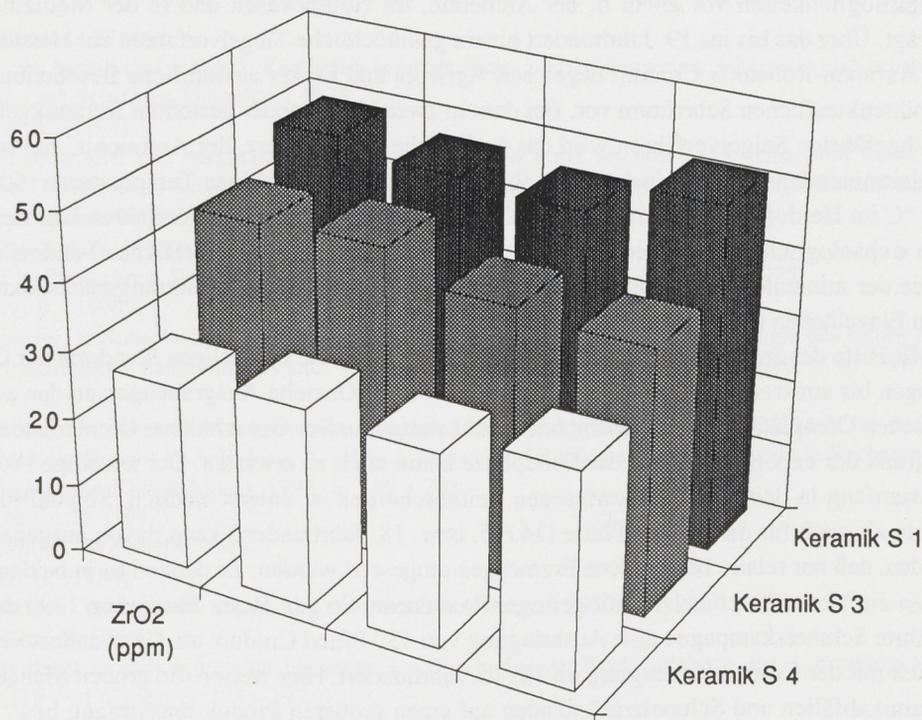


Abb. 23 Zirkoniumgehalte in der Keramik von Schnitt S 1 (14./15. Jh), Schnitt S 4 (15./16. Jh.) und Schnitt S 3 (18. Jh.).

Hervorgerufen durch das Eindiffundieren von antimonhaltigen Verbindungen während des Hüttenprozesses können die untersuchten Keramikproben bisweilen erhebliche Antimonanreicherungen aufweisen.

4. Zusammenfassung

Durch eine Geländeinspektion und mehrere Sondierungsgrabungen wurde im Bereich der historischen Antimongrube am Wegscheidkopf bei Sulzburg ein kleines und eher unbedeutendes, von seiner Befundlage her jedoch einzigartiges Bergbaurevier archäologisch erschlossen. In unterschiedlichen Zeithorizonten und auf engem Raum konnte hier in unmittelbarer Nähe der ehemaligen Grubenbaue eine mehrphasige Verhüttung von Antimonerzen nachgewiesen werden. Ziel der Verhüttungsaktivitäten war jeweils die Gewinnung von "Antimonium Crudum" (auch "Spießglas" genannt) aus dem Erz Antimonit, das hier auf hydrothermalen Ganglagerstätte vorkommt. Eine Weiterverarbeitung des Crudums zu metallischem Antimon an Ort und Stelle konnte dagegen nicht nachgewiesen werden und ist aufgrund der Befunde auch sehr unwahrscheinlich. Die drei bislang nachgewiesenen Produktionsphasen lassen sich über Keramikdatierung dem 14./15., 15./16. und 18. Jahrhundert zuordnen. Über die Crudum-Gewinnung im 18. Jahrhundert liegen auch historische Überlieferungen vor.

Antimonprodukte waren seit dem ausgehenden Mittelalter aufgrund der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten vor allem in der Alchemie, im Hüttenwesen und in der Medizin sehr gefragt. Über das bis ins 19. Jahrhundert hinein gebräuchliche Tiegelverfahren zur Herstellung des Antimon-Rohstoffs Crudum liegen seit Agricola und Ercker ausführliche Beschreibungen im hüttenkundlichen Schrifttum vor. Bei dem in zwei übereinander gestellten Keramikgefäßen durchgeführten Seigerverfahren wird das sulfidische Ausgangserz, der Antimonit, von seinen Begleitmineralen durch einfaches Ausschmelzen bei relativ niedrigen Temperaturen (600 bis 700 °C im Herdofen) abgetrennt und als Crudum aufgefangen. Dieses Verfahren läßt sich auf dem archäologisch untersuchten Fundplatz bei Sulzburg anhand des keramischen Fundmaterials sowie der mineralogisch-metallurgischen Untersuchungen an den Verhüttungsrückständen in allen Einzelheiten nachvollziehen und detailgetreu rekonstruieren.

Mit Hilfe der archäologischen Untersuchungen konnten die ehemaligen Standorte der Ofenanlagen bis auf wenige Meter genau lokalisiert werden. Gezielte Ausgrabungen an den ausgewiesenen Ofenplätzen haben bislang noch nicht stattgefunden. Gut erhaltene Ofenbefunde sind aufgrund der exponierten Lage der Fundplätze kaum noch zu erwarten. Der jeweilige Produktionsumfang in den drei nachgewiesenen Zeitabschnitten ist unterschiedlich. Sowohl für die älteste als auch für die jüngste Phase (14./15. bzw. 18. Jahrhundert) kann davon ausgegangen werden, daß nur relativ bescheidene Erzmengen umgesetzt wurden. Zu denken ist in beiden Fällen an ein Versuchsschmelzen mit geringer Produktion. So gibt Beyer für die um 1790 durchgeführte Schmelzkampagne eine Ausbringung von 130 Pfund Crudum an. Ganz anders verhält es sich mit der Crudum-Erzeugung im 15./16. Jahrhundert. Hier weisen die großen Mengen an Keramikabfällen und Schmelzrückständen auf einen größeren Produktionsumfang bzw. auch auf einen längeren Produktionszeitraum hin.

Über vergleichbare Befunde zur Antimonerzverhüttung aus anderen mitteleuropäischen Bergbaurevieren liegen bislang kaum Publikationen vor. In den Vogesen wurde 1978 sowie in den Jahren 1985 bis 1987 eine ähnliche Befundsituation archäologisch untersucht⁶⁰. Im Bergbaurevier Silberwald (Munster, Haut-Rhin), etwa 20 km westlich von Colmar gelegen, wurden dabei Verhüttungsrelikte aus dem 15./16. Jahrhundert ausgegraben, wobei ebenfalls größere Mengen an Keramikscherben von Schmelzgefäßen aufgefunden wurden. Auch hier konnte die Gewinnung von Crudum im Tiegelverfahren nachgewiesen werden. DILL⁶¹ beschreibt die Reste einer früheren Antimonerzverhüttung bei Roznava in den slowakischen Westkarpaten. TYLECOTE⁶² berichtet über archäometallurgische Untersuchungen zur Gewinnung von Antimon-Sulfid bzw. von metallischem Antimon aus dem Antimonerz Jamesonit ($\text{Sb}_6\text{Pb}_4\text{FeS}_{14}$) in Westerkirk - Eskdale, Schottland, im Jahre 1794.

Die im Mittelalter in Europa aufkommende und besonders im 16. Jahrhundert stark anwachsende Nachfrage nach Antimonprodukten, begleitet von der Tatsache, daß die Antimonlagerstätte bei Sulzburg zu den eher unbedeutenden Vorkommen in Mitteleuropa gehört, läßt in anderen Bergbaurevieren mit größeren Lagerstätten noch zahlreiche und auch besser erhaltene Bodenbefunde erwarten. Eine gezielte montanarchäologische Prospektion wird hier in Zukunft mit Sicherheit weitere Ergebnisse zu diesem Thema liefern können.

60 BOHLY 1990, 1994.

61 DILL 1995.

62 TYLECOTE 1987, S. 144 ff.

5. Literaturverzeichnis

- AGRICOLA, G. (1556):
De Re Metallica Libri XII. Zwölf Bücher vom Berg- und Hüttenwesen. Übersetzt und bearbeitet von Carl Schiffner, Düsseldorf 1978.
- BEYER, A. (1794):
Geognostische und bergmännische Bemerkungen auf einer im Jahr 1788 gemachten Reise, aus dem Churfürstlich Sächsischen Erzgebirge in die Hochfürstlich Markgräfllich Badenschen Lande. Beyträge zur Bergbaukunde, Dresden 1794, S. 1 - 78.
- BIRINGUCCIO, V. (1540):
De la Pirotechnia. Deutsche Übersetzung von O. Johannsen, Braunschweig 1925.
- BOHLY, B. (1990):
Munster, le Silberwald: La plateforme de la mine "Tiergarten". In: L'archéologie des mines et de la métallurgie - panorama des sites vosgiens. Pierres et Terre 34, Straßburg 1990, S. 47 - 57.
- BOHLY, B. (1994):
Un site de traitement du minerai d'antimoine au Silberwald (Munster, Haut-Rhin) à la fin du XVe siècle. In: Benoit, P. & Bideau, A. (Hrsg.): Mines et Métallurgie. Les chemins de la Recherche 21 (Programme Rhône-Alpes), 1994, S. 189 - 205.
- BORCHERT, H. (1942):
Antimon. Weinheim 1942.
- BUNTZ, H. (1980):
Antimon. In: Lexikon des Mittelalters, Band I. München 1980.
- DENNERT, V. (1993):
Der Bergbau vom Mittelalter bis heute. In: Geschichte der Stadt Sulzburg, Bd. I. Freiburg 1993, S. 119 - 217, spez. S. 195 - 197.
- DILL, H. (1993):
Die Antimonvorkommen der mitteleuropäischen Alpiden und Varisziden. Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft 144, Hannover 1993, S. 434 - 450.
- DILL, H. (1995):
Die Verwendung des Metalls Antimon in Vergangenheit und Gegenwart. Der Anschnitt 47, Heft 4-5, 1995, S. 168 - 169.
- ERCKER, L. (1580):
Beschreibung der allervornehmsten mineralischen Erze und Bergwerksarten vom Jahre 1580. Freiburger Forschungshefte D 34, Berlin 1960.
- GOLDENBERG, G. (1994):
Die Gewinnung von "Antimonium Crudum" - Archäometallurgische Befunde seit dem späten Mittelalter bei Sulzburg im Südschwarzwald. Der Anschnitt 46, Heft 4-5, 1994, S. 144 - 149.
- GOLDENBERG, G., SIEBENSCHOCK, M. & WAGNER, H. (1994):
Spätmittelalterliche und frühneuzeitliche Verhüttung von Antimonerzen bei Sulzburg, Kreis Breisgau-Hochschwarzwald. Archäologische Ausgrabungen in Baden-Württemberg 1993, Stuttgart 1994, S. 323 - 328.
- HENGLEIN, M. (1924):
Erz- und Minerallagerstätten des Schwarzwaldes. Stuttgart 1924, S. 80.
- HOFHERR, I. (1984):
Eine Antimon-Mineralisation südlich von Sulzburg im Südschwarzwald. Berichte der Naturforschenden Gesellschaft in Freiburg i. Br. 74, Freiburg 1984, S. 49 - 71.
- KIRCHHEIMER, F. (1976):
Bericht über Spuren römischer Bergbaus in Baden-Württemberg. Der Aufschluß 27, 1976, S. 361 - 371.
- MARTIN-KILCHER, S., MAUS, H. & WERTH, W. (1979):
Römischer Bergbau bei Sulzburg "Mühlematt", Kreis Breisgau-Hochschwarzwald. Fundberichte aus Baden-Württemberg 4, 1979, S. 170 - 203.
- MATTHES, S. (1987):
Mineralogie. Berlin 1987.

- MAUS, H. (1977):
Römischer Bergbau bei Sulzburg (Baden). Der Aufschluß 28, 1977, S. 165 - 176.
- MAUS, H. (1979):
Bergbaugeschichtlicher Wanderweg Sulzburg. Sulzburg 1979.
- Maus, H. (1993):
Geologie und früher Bergbau bei Sulzburg. In: Geschichte der Stadt Sulzburg, Bd. I. Freiburg 1993, S. 9 - 71.
- METZ, R., RICHTER, M. & SCHÜRENBERG, H. (1957):
Die Blei-Zink-Erzgänge des Schwarzwaldes. Beihefte zum Geologischen Jahrbuch 29, Hannover 1957.
- MÜLLER, A. & GROSSPIETSCH, J. (Red.) (1993):
Geschichte der Stadt Sulzburg. Band 1: Von den Anfängen bis zum ausgehenden Mittelalter. Der Bergbau. Freiburg 1993.
- PAWLEK, F. (1983):
Metallhüttenkunde. Berlin 1983.
- PIETSCH, E. (1942):
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: Antimon. Berlin 1942.
- PLINIUS Secundus d.Ä.:
Naturkunde. Buch XXXIII: Metallurgie (101 - 104). Lateinisch-deutsch. Herausgegeben und übersetzt von Roderich König in Zusammenarbeit mit Gerhard Winkler, München 1984.
- QUIRING, H. (1945):
Antimon. Die Metallischen Rohstoffe 7, Stuttgart 1945.
- SIEBENSCHOCK, M. (1994):
Archäometallurgische Untersuchungen zur spätmittelalterlichen und neuzeitlichen Verhüttung von Antimonerzen bei Sulzburg im Südschwarzwald. Unveröff. Diplomarbeit, Freiburg 1994.
- SIEBENSCHOCK, M. (1996):
Archäometallurgische Untersuchungen zur spätmittelalterlichen und frühneuzeitlichen Verhüttung von Antimonerzen bei Sulzburg im Südschwarzwald. Berichte der Naturforschenden Gesellschaft in Freiburg i. Br., Band 84/85 (1995), Freiburg 1996, S. 5 - 26.
- STEUER, H. (1991):
Erzbergbau im Schwarzwald zur Salierzeit. In: Böhme, H.W. (Hrsg.): Siedlungen und Landesausbau zur Salierzeit. Teil 2 - In den südlichen Landschaften des Reiches. Sigmaringen 1991, S. 67 - 96.
- TAFEL, V. (1953):
Lehrbuch der Metallhüttenkunde. Band II. Leipzig 1953.
- TARKIAN, M. & LIEBMANN, W. (1990):
A Guide for Optical and Analytical Identification of Ore Minerals. Clausthaler Geologische Abhandlungen 47, 1990.
- TYLECOTE, R. (1987):
The early history of metallurgy in Europe. London 1987, S. 144 - 147.
- WALENTA, K. (1957):
Alter Bergbau auf Antimon und Silber bei Sulzburg im südlichen Schwarzwald. Markgrafschaft 9, 1957, S. 3 - 8.
- WALENTA, K. (1957):
Die antimonerzführenden Gänge des Schwarzwaldes. Jahreshefte des geologischen Landesamtes Baden-Württemberg 2, Freiburg i. Br. 1957, S. 13 - 67.
- WALENTA, K. (1992):
Die Mineralien des Schwarzwaldes und ihre Fundstellen. München 1992.
- WALENTA, K. (1994):
Neufunde aus dem Schwarzwald. Lapis 19, Heft 3, München 1994, S. 36.
- ZETTLER, A. (1993):
Sulzburg im Früheren Mittelalter. In: MÜLLER, A. & GROSSPIETSCH, J. (Red.): Geschichte der Stadt Sulzburg. Band I. Freiburg 1993, S. 277 - 333.

ZIMMERMANN, U. (1990):

Die Ausgrabungen in alten Bergbaurevieren des südlichen Schwarzwaldes. Freiburger Universitätsblätter 109, 1990, S. 115 - 146.

ZIMMERMANN, U. & GOLDENBERG, G. (1991):

Urgeschichtlicher Hämatitbergbau im Südschwarzwald. Der Anschnitt 43, Heft 1, 1991, S. 2 - 10.

ZIMMERMANN, U. (1993):

Untersuchungen zum frühen Bergbau im Südschwarzwald. In: Steuer, H. & Zimmermann, U. (Hrsg.): Montanarchäologie in Europa. Archäologie und Geschichte, Bd. 4, 1993, S. 201 - 229.

6. Tafeln

- Tafel I Makroskopische Aufnahmen von Ausgangserz, Gefäßfragmenten und Schmelzrückständen.
- Tafel II Mikroskopische Aufnahmen (polierte Anschliffe/Dünnschliffe) von Erzproben.
- Tafel III Mikroskopische Aufnahmen (polierte Anschliffe/Dünnschliffe) von Erzproben und Schmelzrückständen.
- Tafel IV Mikroskopische Aufnahmen (polierte Anschliffe/Dünnschliffe) von Schmelzrückständen.

Tafel I

Erzprobe:

Faustgroßer Antimonit-Erzbrocken mit dünner, gelbbrauner Verwitterungskruste von den Halden der Antimongrube; im frisch angeschlagenen Bruch sind Antimonit (dunkelgrau, Metallglanz) und Quarz (hell) erkennbar.

a.

Keramikfragment (18. Jh.):

Bodenscherbe (Siebboden) eines Schmelzgefäßes zur Crudumgewinnung (Fund Kaiser) mit einem zentralen und drei (vier) randnahen Löchern

b.

Keramikfragment (15./16. Jh.):

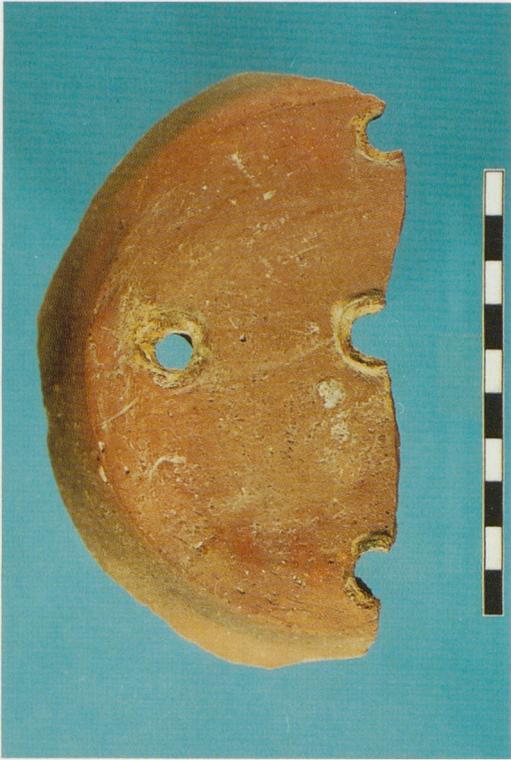
Bodenscherbe eines Schmelzgefäßes zur Crudumgewinnung mit einem zentralen Loch (Grabung 1993, Schnitt S 4)

c.

Schmelzrückstände (15./16. Jh.):

linke Bildhälfte: zwei kleinere Stücke aus Gangmaterial (i.w. Quarz) mit Negativabdrücken von ausgeschmolzenen, länglichen Antimonitkristallen; Bildmitte: zwei porenreiche Rückstände mit leicht konvex geformter, "glatter" Oberfläche (Abdruck von Gefäßinnenwänden); rechte Bildhälfte: zwei porenreiche Rückstände

d.



b



d



a



c

Tafel II

Erzprobe (G 1/20):
 Quarzkristalle (Qz, idiomorphe Querschnitte, schwarz),
 umgeben von Antimonit (St = Stübnit) mit leicht welli-
 ger Lamellierung und in Quarz eingewachsenem Pyrit-
 würfel (Py, hellgelb)
 Auflicht; Bildbreite: 1.2 mm

a.

Erzprobe (SAG-E4):
 Zinkblende (Sp = Sphalerit, xenomorpher Querschnitt,
 grau), umgeben von Quarz (dunkelgrau), mit weiteren
 Sulfidphasen (hell)
 Auflicht; Bildbreite 0.6 mm

b.

Erzprobe (SAG-E10):
 Antimonit mit charakteristischer, welliger
 Lamellierung ("Zerknitterungslamellen")
 Auflicht; Bildbreite: 1.2 mm

c.

Erzprobe (SAG-E10):
 Antimonit mit Lamellierung
 Auflicht, gekreuzte Polarisatoren; Bildbreite: 1.2 mm

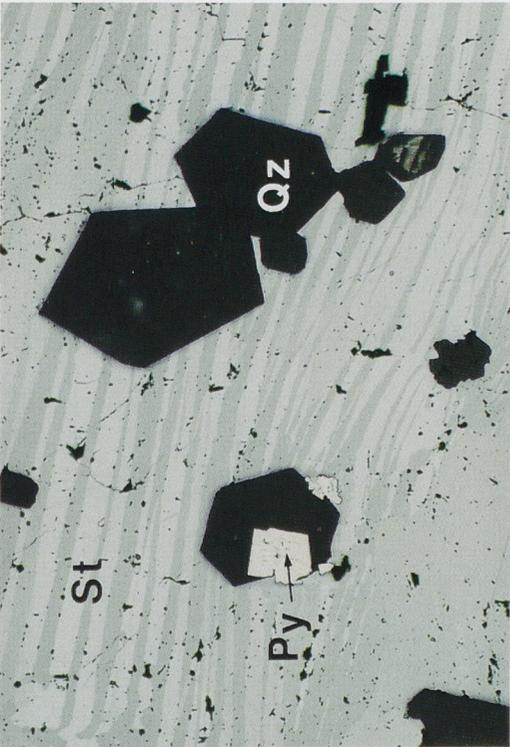
d.



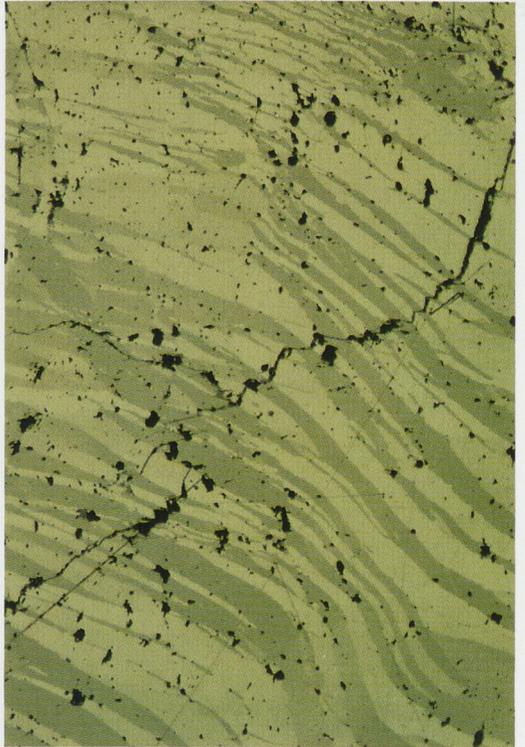
b



d



a



c

Tafel III

Erzprobe (SAG-E2):

Verwitterungskruste aus Sekundärmineralen auf Antimonit

Auflicht; Bildbreite: 0.36 mm

a.

Erzprobe (SAG-E2):

Ausschnitt wie Tafel III a, Verwitterungskruste aus Sekundärmineralen (rote und helle Innenreflexe) auf Antimonit (graue, tafelige Querschnitte in der linken, unteren Bildhälfte)

Auflicht, gekreuzte Polarisatoren, Ölimmersion; Bildbreite 0.6 mm

b.

Keramik mit Schmelzrückstand (SAG-S4-RSK2, 15./16. Jh):

Keramikboden (untere Bildhälfte, dunkelgrau) mit Crudumresten (obere Bildhälfte, weiß) und reliktschen Quarzkörnern aus dem Ausgangserz (grau)

Auflicht; Bildbreite: 4.8 mm

c.

Schmelzrückstand (SAG-S4-RS5, 15./16. Jh):

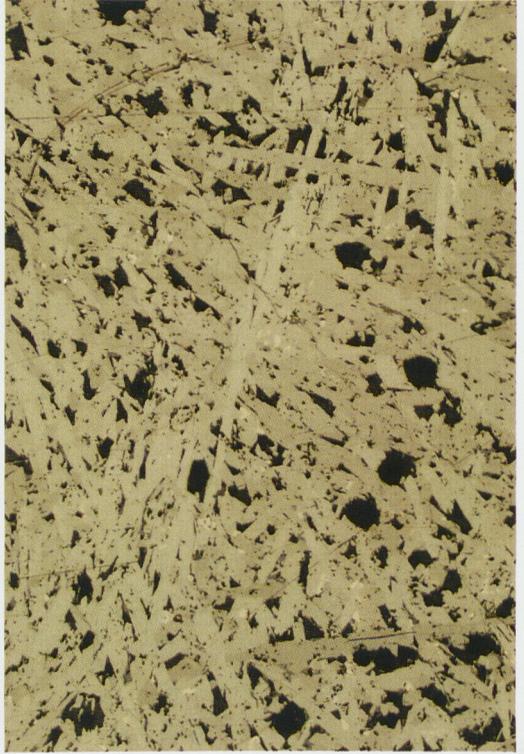
"Antimonium Crudum" in Form von spießig ausgebildeten Antimonitkristallen (= Spießglas) mit sperrigem Gefüge, darin eingeschlossen weiße Flitterchen von metallischem Antimon

Auflicht; Bildbreite: 4.8 mm

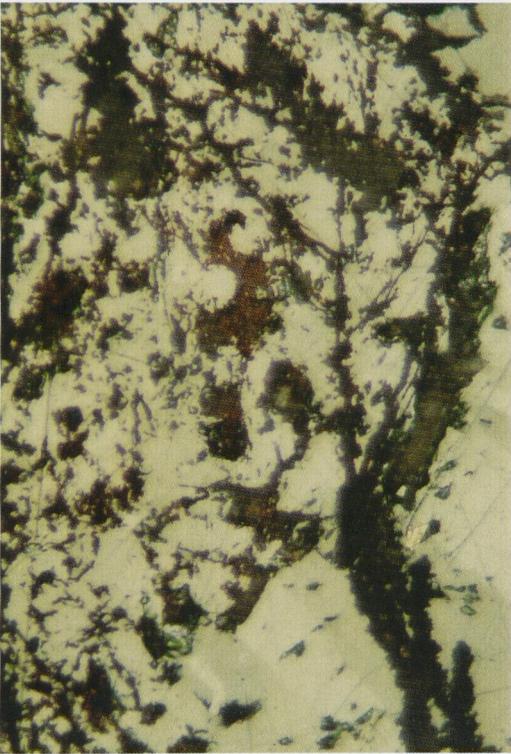
d.



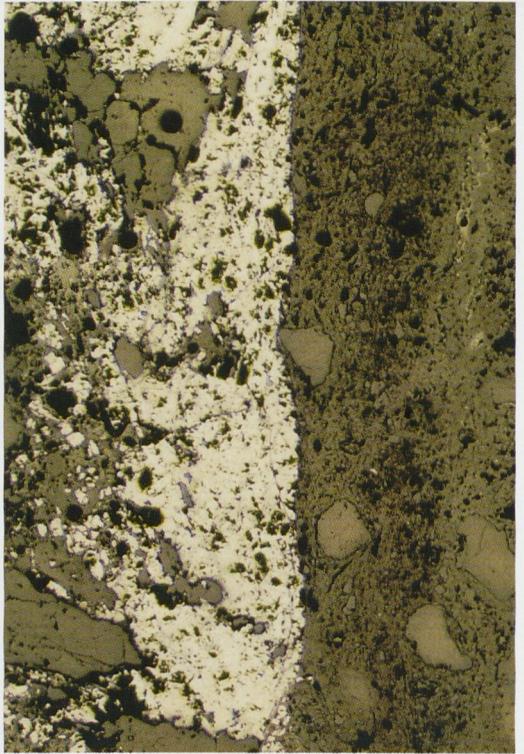
b



b



a



c

Tafel IV

Schmelzrückstand auf Keramik (G 1/23, 14./15. Jh.)

Tropfen von metallischem Antimon (Sb, weiß) in einer Masse aus rekristallisierten Sb- und Sb/Pb-Sulfiden (i. w. Antimonit und Zinckenit, hellgrau), mit Einschlüssen von Zinkblende (Sp = Sphalerit, xenomorphe Querschnitte, dunkelgrau) und Pyrrhotin (Pr, blaßbraun); Gefäßkeramik (K, unterer Bildrand, dunkel)

Auflicht; Bildbreite: 0.5 mm

a.

Schmelzrückstand auf Keramik (G 1/32, 14./15. Jh.):

Tropfen von metallischem Antimon (Sb, weiß) mit randlichem Skelettwachstum und eingeschlossenen winzigen Sulfidtröpfchen (graue Punkte), in einer Masse aus rekristallisierten Sb- und Sb/Pb-Sulfiden (grau); kleinere Einschlüsse von Pyrrhotin (Pr, braun)

Auflicht; Bildbreite 0.24 mm

b.

Schmelzrückstand (SAG-S4-RSK2, 15./16. Jh.):

Kermesitnadeln (grau, Bildmitte), umgeben von Antimonsulfid (Crudum, weiß)

Auflicht; Bildbreite: 0.36 mm

c.

Schmelzrückstand (SAG-S4-RS5, 15./16. Jh.):

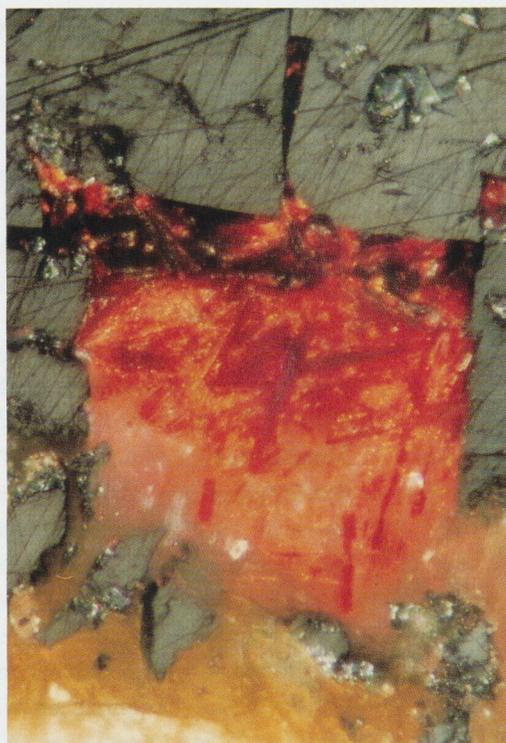
Ausschnitt wie Tafel IV c, Kermesitnadeln mit kräftigen roten Innenreflexen (Bildmitte), umgeben von Antimonsulfid (grau)

Auflicht, gekreuzte Polarisatoren, Ölimmersion;
Bildbreite: 4.8 mm

d.



b



d



a



c

7. Anhang

7.1. *Abbildungsverzeichnis*

	S.
Abb. 1	Quecksilbergewinnung in aufeinander gestellten Töpfen (nach Agricola 1556). 280
Abb. 2	Verfahren zur Verhüttung von Antimonerzen (aus Pawlek 1983). 282
Abb. 3	Die Scheidung des Goldes vom Silber im Guß mit Schwefelantimon (nach Agricola 1556). 285
Abb. 4	Ausschnitt (800 x 600 m) aus der Grundkarte (GK 5) mit Lage der Antimongrube am Wegscheidkopf (Stollenmundloch) und Lage der Verhüttungsplätze; Blatt 8112 - 26 (Britzingen Lausberg) und 8112 - 27 (Seefelder Höhe). 290
Abb. 5	Mundloch der Antimongrube "Victoria" mit Fledermausgitter (1994). 291
Abb. 6	Die Erzgänge bei Sulzburg (nach Maus 1979). 292
Abb. 7	Grundriß der Antimongrube "Victoria" (Volz 1793, aus Dennert 1993). 295
Abb. 8	Streckenabschnitt in Schlägel- und Eisenarbeit in der Antimongrube "Victoria" (Foto 1994, mit G. Markl). 297
Abb. 9	Stollenprofile der Antimongrube mit zunehmender Entfernung vom Mundloch (nach Goldenberg 1994). 298
Abb. 10	Skizze der Bergbauspuren am Wegscheidkopf mit Stollenverlauf, vermuteten Lagen von Ofenplätzen (A, B, C) und Grabungsflächen (S 1 bis S 4). 299
Abb. 11	Fragmente von Schmelzgefäßen aus dem 14./15. Jahrhundert: darunter Deckelknäufe, Henkelfragment, Siebböden (Funde: Kindler, Goldenberg und Grabung 1993 - S 1). 301
Abb. 12	Grabung 1993 - Schnitt S 4, Profilzeichnungen. 303
Abb. 13	Fragmente von Schmelzgefäßen aus dem 15./16. Jahrhundert (Funde: Goldenberg und Grabung 1993 - S 4). 304
Abb. 14	Fragmente von Schmelzgefäßen aus dem 15./16. Jahrhundert (Funde: Goldenberg und Grabung 1993 - S 4). 305
Abb. 15	Rekonstruktion einer Schmelzeinheit für die Gewinnung von Antimonium Crudum im 15./16. Jahrhundert (Zeichnung H. Wagner). 306
Abb. 16	Grabung 1993 - Schnitt S 3, Profilzeichnungen. 308
Abb. 17	Fragmente (Randscherben) von Schmelz- und Auffanggefäßen aus dem 18. Jahrhundert (Funde: Kaiser, Bernauer und Grabung 1993 - S 3). 309
Abb. 18	Fragmente von Schmelzgefäßen mit Siebböden aus dem 18. Jahrhundert (Funde: Kaiser). 310
Abb. 19	Fragmente von Gefäßdeckeln, Schmelz- und Auffanggefäßen aus dem 18. Jahrhundert: Deckelknäufe, Deckelrand, Gefäßfragment mit Wellenverzierung, Standböden ohne Löcher (Funde: Kaiser). 311
Abb. 20	Rekonstruktion einer Schmelzeinheit für die Gewinnung von Antimonium Crudum im 18. Jahrhundert nach den Keramikfunden und der Schilderung des Verhüttungsvorganges durch Beyer aus dem Jahre 1794. 312
Abb. 21	Vergleich der Zusammensetzung von Zinkblende in den Erzen und in den Hüttenprodukten (Schnitt S 1). 315
Abb. 22	Tonzusammensetzung der Keramik aus den unterschiedlichen Zeithorizonten ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis in der Keramik von Schnitt S 1, S 3 und S 4). 316
Abb. 23	Zirkoniumgehalte in der Keramik von Schnitt S 1, S 3 und S 4. 317

7.2. Probenverzeichnis

Proben aus der Diplomarbeit von M. SIEBENSCHOCK 1994:

SAG-E1	Antimonit-Erzprobe aus den Halden bei der Antimongrube
SAG-E2	"
SAG-E3	"
SAG-E4	"
SAG-E5	"
SAG-E6	"
SAG-E7	"
SAG-E8	"
SAG-E9	"
SAG-E10	"
SAG-S1-RS1	Schmelzrückstand aus Schnitt S 1
SAG-S1-RS1	"
SAG-S1-RS1	"
SAG-S1-RSK1	Keramik mit Schmelzrückstand aus Schnitt S 1
SAG-S1-RSK2	"
SAG-S1-RSK2	"
SAG-S1-K1	Keramikscherbe aus Schnitt S 1
SAG-S1-K2	"
SAG-S1-K3	"
SAG-S1-K4	"
SAG-S1-K5	"
SAG-S3-K1	Keramikscherbe aus Schnitt S 3
SAG-S3-K2	"
SAG-S3-K3	"
SAG-S3-K4	"
SAG-S3-K5	"
SAG-S4-RS1	Schmelzrückstand aus Schnitt S 4
SAG-S4-RS2	"
SAG-S4-RS3	"
SAG-S4-RS4	"
SAG-S4-RS5	"
SAG-S4-RSK1	Keramik mit Schmelzrückstand aus Schnitt S 4
SAG-S4-RSK2	"
SAG-S4-RSK2	"
SAG-S4-K1	Keramikscherbe aus Schnitt S 4
SAG-S4-K2	"
SAG-S4-K3	"
SAG-S4-K4	"
SAG-S4-K5	"

Gew.-%	SAG S1-K1	SAG S1-K2	SAG S1-K3	SAG S1-K4	SAG S1-K5	SAG S3-K1	SAG S3-K2	SAG S3-K3	SAG S3-K4	SAG S3-K5	SAG S4-K1	SAG S4-K2	SAG S4-K3	SAG S4-K4	SAG S4-K5
SiO ₂	71.5	70.9	32.1	73.4	70.9	64.9	63.1	65.2	64.7	62.2	57.4	61.7	60.2	59.0	63.0
Al ₂ O ₃	13.43	12.40	6.51	12.41	14.01	20.82	20.51	19.16	19.61	19.08	15.24	16.57	17.52	17.54	17.10
Fe ₂ O ₃	6.81	6.55	3.62	6.51	7.31	7.01	8.04	8.23	7.24	7.92	6.01	6.91	6.83	7.14	6.78
CaO	0.52	0.55	0.45	0.54	0.42	0.24	0.16	0.14	0.27	0.17	0.55	0.61	0.71	0.51	0.61
MgO	1.30	1.31	0.71	1.30	1.50	1.50	1.31	1.30	1.41	0.86	1.35	1.52	1.83	1.73	1.62
Na ₂ O	0.39	0.33	0.28	0.34	0.29	0.20	0.23	0.37	0.29	0.25	0.57	0.64	0.48	0.48	0.51
K ₂ O	3.31	3.33	1.69	3.24	3.60	3.00	2.92	2.61	2.92	2.84	3.11	3.35	3.36	3.47	3.44
Rb ₂ O	0.016	0.016	0.013	0.016	0.018	0.018	0.017	0.016	0.018	0.018	0.022	0.020	0.022	0.020	0.024
SrO	0.011	0.017	0.000	0.014	0.015	0.014	0.010	0.000	0.015	0.000	0.023	0.022	0.022	0.019	0.021
ZrO ₂	0.049	0.047	0.019	0.046	0.051	0.043	0.000	0.044	0.040	0.040	0.028	0.029	0.029	0.030	0.031
BaO	0.041	0.042	0.000	0.039	0.042	0.035	0.028	0.032	0.033	0.025	0.301	0.224	0.173	0.133	0.243
SO ₃	0.08	0.19	8.02	0.02	0.02	0.02	0.04	0.00	0.11	0.41	0.66	0.20	0.32	0.24	0.13
ZnO	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.06	0.04	0.04	0.03	0.06
As ₂ O ₃	0.01	0.03	0.13	0.01	0.01	0.13	0.30	0.24	0.27	0.41	0.09	0.12	0.08	0.06	0.06
Sb ₂ O ₃	0.29	2.27	40.71	0.29	0.20	0.03	1.76	1.17	1.51	3.73	12.90	6.45	6.64	7.84	4.73
PbO	0.02	0.25	4.93	0.02	0.02	0.04	0.11	0.06	0.18	0.05	0.29	0.16	0.33	0.09	0.13
Summe:	97.83	98.29	99.22	98.17	98.36	98.04	98.57	98.59	98.60	98.04	98.62	98.59	98.60	98.38	98.52
SiO ₂ *	73.5	74.4	70.8	75.1	72.3	66.5	65.6	67.2	67.1	66.7	68.2	67.6	66.2	65.7	67.7
Al ₂ O ₃ *	13.80	12.99	14.37	12.70	14.30	21.30	21.30	19.75	20.34	20.44	18.09	18.15	19.27	19.51	18.37
Fe ₂ O ₃ *	7.00	6.87	7.98	6.66	7.46	7.17	8.35	8.48	7.51	8.48	7.14	7.57	7.51	7.94	7.28
CaO *	0.54	0.58	0.98	0.55	0.43	0.25	0.17	0.14	0.28	0.18	0.65	0.67	0.78	0.57	0.65
MgO *	1.34	1.37	1.57	1.33	1.53	1.54	1.36	1.34	1.46	0.92	1.60	1.67	2.02	1.93	1.74
Na ₂ O *	0.40	0.35	0.61	0.35	0.30	0.20	0.24	0.38	0.30	0.27	0.68	0.70	0.53	0.53	0.54
K ₂ O *	3.40	3.49	3.72	3.32	3.68	3.07	3.03	2.69	3.03	3.04	3.69	3.67	3.70	3.86	3.70
Summe:	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Pauschalanalysen von Keramikscherben der Schmelzgefäße aus dem 14./15. Jahrhundert (S1-K), aus dem 18. Jahrhundert (S3-K) und aus dem 15./16. Jahrhundert (S4-K); RFA, Geologisches Landesamt Baden-Württemberg, Freiburg.

	SAG- E1-1	SAG- E1-2	SAG- E1-3	SAG- E1-4	SAG- E1-5	SAG- E1-7	SAG- E1-8	SAG- E1-9	SAG- E1-10	SAG- E1-11	SAG- E1-12
Fe (Gew.-%)	0.29	0.38	0.46	46.25	46.60	0.23	0.16	0.20	0.17	46.14	43.77
Zn	65.70	66.15	66.14	-	-	-	-	-	-	-	-
S	34.00	33.40	33.39	52.18	53.27	20.08	28.52	28.32	28.44	53.17	50.95
As	-	-	-	1.47	-	0.39	1.26	1.26	1.36	0.20	0.20
Sb	-	-	-	-	-	31.15	70.06	70.21	70.03	0.49	5.05
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	48.15	-	-	-	-	-
Summe:	99.99	99.93	99.99	99.90	99.87	100.00	100.00	99.99	100.00	100.00	99.97
Fe (At.-%)	0.25	0.33	0.40	33.45	33.41	0.36	0.19	0.25	0.20	33.17	32.42
Zn	48.54	49.10	49.08	-	-	-	-	-	-	-	-
S	51.21	50.54	50.54	65.72	66.53	55.73	59.91	59.66	59.80	66.56	65.74
As	-	-	-	0.79	-	0.46	1.13	1.14	1.22	0.10	0.11
Sb	-	-	-	-	-	22.76	38.76	38.95	38.78	0.16	1.72
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	20.68	-	-	-	-	-
Summe:	100.00	99.97	100.02	99.96	99.94	99.99	99.99	100.00	100.00	99.99	99.99
Mineral:	1	1	1	2	2	3	4	4	4	2	2

	SAG- E1-13	SAG- E3-1	SAG- E3-2	SAG- E3-3	SAG-S4- RSK2-1	SAG-S1- RSK2-1	SAG-S1- RSK2-2	SAG-S1- RSK2-3	SAG-S1- RSK2-4	SAG-S1- RSK2-5	SAG-S1- RSK2-6
Fe (Gew.-%)	46.23	46.25	43.35	45.76	0.17	18.14	13.89	13.70	-	0.40	-
Zn	-	-	-	-	-	47.12	51.76	52.14	-	-	-
S	52.98	50.21	44.74	50.04	20.15	34.24	34.00	33.90	-	27.67	1.13
As	0.20	3.55	11.91	4.20	1.31	-	-	-	6.85	0.96	5.78
Sb	0.59	-	-	-	73.83	-	-	-	92.74	67.28	92.70
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	4.55	-	-	-	-	3.62	-
Summe:	100.00	100.01	100.00	100.00	100.01	99.50	99.65	99.74	99.59	99.93	99.61
Fe (At.-%)	33.26	33.92	33.31	33.63	0.23	15.34	11.82	11.67	-	0.50	-
Zn	-	-	-	-	-	34.04	37.64	37.94	-	-	-
S	66.42	64.14	59.87	64.07	49.20	50.43	50.40	50.29	-	59.35	4.00
As	0.11	1.94	6.82	2.30	1.37	-	-	-	10.58	0.88	8.78
Sb	0.20	-	-	-	47.48	-	-	-	88.22	38.00	86.61
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	1.72	-	-	-	-	1.20	-
Summe:	99.99	100.00	100.00	100.00	100.00	99.81	99.86	99.90	98.80	99.93	99.39
Mineral:	2	2	2	2	5	1	1	1	6	4	6

Mikrosondenanalysen an Erzproben (E) und Schmelzrückständen auf Keramik (RSK); Mineralphasen: 1 Sphalerit (Zn,Fe)S, 2 Pyrit (FeS₂), 3 Heteromorphit (Pb₁₁Sb₁₂S₂₉), 4 Antimonit (Sb₂S₃), 5 Kermesit (Sb₂S₂O), 6 met. Antimon (Sb); IfA Bochum.

	SAG-S1- RSK2-8	SAG-S1- RSK2-9	SAG-S1- RSK2-10	SAG-S1- RSK2-11	SAG-S1- RSK2-12	SAG-S1- RSK2-13	SAG-S1- RSK2-14	SAG-S1- RSK2-15	SAG-S1- RSK2-16	SAG-S1- RSK2-19	SAG-S1- RSK2-20
Fe (Gew.-%)	62.20	20.41	22.09	1.85	0.49	0.95	0.51	2.15	54.49	0.20	2.95
Zn	-	39.44	40.20	0.53	-	-	-	-	-	-	-
S	37.20	33.48	33.59	21.70	27.54	24.23	27.50	24.22	35.69	-	21.61
As	-	-	-	2.33	0.93	1.24	0.89	0.60	-	7.30	0.32
Sb	0.59	5.99	5.99	72.07	67.32	67.20	65.87	51.59	8.75	92.40	39.75
Ag	-	-	-	-	-	-	-	0.15	-	-	-
Pb	-	0.67	1.62	1.48	3.64	6.16	5.20	21.26	1.04	-	35.31
Summe:	99.99	99.99	103.49	99.96	99.92	99.78	99.97	99.97	99.97	99.90	99.94
Fe (At.-%)	48.87	17.69	18.96	2.46	0.60	1.24	0.63	2.89	45.04	0.41	4.29
Zn	-	29.21	29.47	0.60	-	-	-	-	-	-	-
S	50.91	50.56	50.21	50.19	59.16	54.98	59.35	56.79	51.39	-	54.85
As	-	-	-	2.31	0.85	1.20	0.82	0.60	-	11.28	0.35
Sb	0.21	2.38	0.98	43.89	38.09	40.17	37.44	31.85	3.32	87.94	26.57
Ag	-	-	-	-	-	-	-	0.10	-	-	-
Pb	-	0.16	0.38	0.53	1.21	2.16	1.74	7.71	0.23	-	13.87
Summe:	99.99	100.00	100.00	99.98	99.91	99.75	99.98	99.94	99.98	99.63	99.93
Mineral:	7	1	1		4		4		7	6	8

	SAG-S1- RSK2-21	SAG-S1- RSK2-22	SAG-S4- RS5-1	SAG-S4- RS5-2	SAG-S4- RS5-3	SAG-S4- RS5-4	SAG-S4- RS5-5	SAG-S4- RS5-6	SAG-S4- RS5-7	SAG-S4- RS5-8	SAG-S4- RS5-10
Fe (Gew.-%)	3.01	0.49	0.20	0.21	0.21	0.18	0.19	0.16	0.20	0.21	0.20
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S	22.31	27.50	-	-	-	28.41	28.75	28.58	18.59	20.96	-
As	0.33	0.87	3.05	3.05	3.10	1.37	1.26	1.30	1.58	1.56	2.92
Sb	37.98	67.83	96.68	96.68	96.59	70.04	69.78	69.96	75.89	75.53	96.88
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	36.30	3.24	-	-	-	-	-	-	3.72	1.70	-
Summe:	99.93	99.93	99.93	99.94	99.90	100.00	99.98	100.00	99.98	99.96	100.00
Fe (At.-%)	4.33	0.60	0.43	0.45	0.44	0.22	0.23	0.19	0.28	0.28	0.42
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S	56.01	59.07	-	-	-	59.75	60.17	59.88	46.52	47.46	-
As	0.36	0.80	4.84	4.84	4.91	1.23	1.13	1.17	1.70	1.59	4.65
Sb	25.11	38.37	94.48	94.47	94.25	38.80	38.46	38.66	50.03	50.01	94.93
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	14.10	1.08	-	-	-	-	-	-	1.44	0.63	-
Summe:	99.91	99.92	99.75	99.76	99.60	100.00	99.99	99.90	99.97	99.97	100.00
Mineral:	8	4	6	6	6	4	4	4			6

Mikrosondenanalysen an Schmelzrückständen auf Keramik (RSK) und Schmelzrückständen (RS); Mineralphasen: 1 Sphalerit (Zn,Fe)S, 4 Antimonit (Sb₂S₃), 6 met. Antimon (Sb), 7 Pyrrhotin (FeS), 8 Zinckenit (PbSb₂S₄); IfA Bochum.

	SAG-S4- RS5-11	SAG-S4- RS5-12	SAG-S4- RS5-13	SAG-S4- RS5-14	SAG-S4- RS5-15	SAG-S4- RS5-16	SAG-S4- RS5-17	SAG-S4- RS5-18	SAG-S4- RS5-19	SAG-S4- RS5-20
Fe (Gew.-%)	0.19	0.20	0.20	0.16	0.15	0.15	0.17	0.67	0.59	0.15
Zn	-	-	-	-	-	-	-	0.37	-	-
S	-	28.37	27.45	27.11	27.09	27.05	27.38	6.49	2.64	27.80
As	2.96	1.26	1.34	1.25	1.07	1.01	1.09	1.96	2.31	1.10
Sb	96.75	70.35	70.35	71.04	71.29	71.49	71.37	88.12	92.02	70.89
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-	2.40	2.16	-
Summe:	99.90	100.18	99.34	99.56	99.60	99.70	100.01	100.01	99.72	99.94
Fe (At.-%)	0.41	0.24	0.25	0.20	0.18	0.19	0.21	1.22	1.19	0.18
Zn	-	-	-	-	-	-	-	0.58	-	-
S	-	59.71	58.65	58.28	58.30	58.24	58.58	20.61	9.22	59.09
As	4.70	1.13	1.23	1.15	0.99	0.93	1.00	2.66	3.45	1.01
Sb	94.52	38.84	39.59	40.22	40.40	40.54	40.22	73.74	84.51	39.69
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-	1.18	1.17	-
Summe:	99.63	99.92	99.72	99.85	99.87	99.90	100.01	99.99	99.54	99.97
Mineral:	6	4	4	4	4	4	4	9	9	4

	G 1/32- 1-3	G 1/32- 1-5	G 1/32- 3-7	G 1/32- 3-12	G 1/32- 3-13	G 1/32- 1-2	G 1/32- 1-10	G 1/32- 3-9	G 1/32- 3-3	G 1/32- 1-6	
Fe (Gew.-%)	0.70	-	0.37	0.31	2.38	2.66	-	-	22.77	22.92	56.79
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	31.67	33.07	-
S	25.40	27.64	27.63	28.06	22.80	22.45	-	-	34.42	34.51	39.38
As	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sb	69.00	70.41	71.18	72.31	41.47	42.27	102.24	103.13	-	-	-
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	7.77	5.09	4.59	3.51	36.57	36.64	-	-	-	-	-
Summe*:	102.87	103.14	103.77	104.19	103.22	104.02	102.24	103.13	88.86	90.50	96.17
Fe (At.-%)	0.89	-	0.45	0.38	3.35	3.74	-	-	20.74	20.60	45.29
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	24.65	25.39	-
S	56.22	58.85	58.41	58.68	55.95	55.06	-	-	54.61	54.01	54.71
As	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sb	40.23	39.48	39.63	39.81	26.81	27.30	100.00	100.00	-	-	-
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	2.66	1.68	1.50	1.14	13.89	13.90	-	-	-	-	-
Summe:	100.00	100.01	99.99	100.01	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Mineral:	4	4	4	4	8	8	6	6	1	1	7

Mikrosondenanalysen an Schmelzrückständen (RS) und an Schmelzrückstand auf Keramik (G, Oberflächenfund 14./15. Jh.); Mineralphasen: 1 Sphalerit (Zn,Fe)S, 4 Antimonit (Sb₂S₃), 6 met. Antimon (Sb); 7 Pyrrhotin (FeS), 8 Zinckenit (PbSb₂S₄), 9 "desulfurisierter" Antimonit; IfA Bochum.