Archäometallurgische Untersuchungen zum Metallhüttenwesen im Schwarzwald

97 B 217
09702641 , 2
UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
HEIDELBERG

Archäometallurgische Untersuchungen zum
Metallhüttenwesen im Schwarzwald

ARCHÄOLOGIE UND GESCHICHTE

Freiburger Forschungen zum ersten Jahrtausend in Südwestdeutschland

Herausgegeben von
Hans Ulrich Nuber, Karl Schmid †, Heiko Steuer
und Thomas Zotz

Band 8

JAN THORBECKE VERLAG SIGMARINGEN
1996

Archäometallurgische Untersuchungen zum Metallhüttenwesen im Schwarzwald

herausgegeben von
Gert Goldenberg, Jürgen Otto und Heiko Steuer

JAN THORBECKE VERLAG SIGMARINGEN
1996

Gedruckt mit Unterstützung
der Volkswagen-Stiftung Hannover, und der Stadt Freiburg

97 B 217

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
HEIDELBERG

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

Archäometallurgische Untersuchungen zum Metallhüttenwesen im Schwarzwald / hrsg. von Heiko Steuer ... – Sigmaringen: Thorbecke, 1996
(Archäologie und Geschichte; Bd. 8)
ISBN 3-7995-7358-5
NE: Steuer, Heiko [Hrsg.]; GT

© 1996 by Jan Thorbecke Verlag GmbH & Co., Sigmaringen

Alle Rechte vorbehalten. Ohne schriftliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Werk unter Verwendung mechanischer, elektronischer und anderer Systeme in irgendeiner Weise zu verarbeiten und zu verbreiten. Insbesondere vorbehalten sind die Rechte der Vervielfältigung – auch von Teilen des Werkes – auf photomechanischem oder ähnlichem Wege, der tontechnischen Wiedergabe, des Vortrags, der Funk- und Fernsehsendung, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, der Übersetzung und der literarischen oder anderweitigen Bearbeitung.

Dieses Buch ist aus säurefreiem Papier hergestellt und entspricht den Frankfurter Forderungen zur Verwendung alterungsbeständiger Papiere für die Buchherstellung.

Gesamtherstellung: M. Liehners Hofbuchdruckerei GmbH & Co. Verlagsanstalt, Sigmaringen
Printed in Germany · ISBN 3-7995-7358-5

Inhaltsverzeichnis

Vorwort 7

Gert Goldenberg
Archäometallurgische Untersuchungen zur Entwicklung des Metallhüttenwesens im Schwarzwald. Blei-, Silber- und Kupfergewinnung von der Frühgeschichte bis zum 19. Jahrhundert 9

Matthias Siebenschock, Gert Goldenberg und Heiko Wagner
Archäometallurgische Untersuchungen zur Verhüttung von Antimonerzen im Schwarzwald. Gewinnung von Antimonium Crudum im Spätmittelalter und in der Neuzeit bei Sulzburg 275

Vorwort

Der Forschungsverbund "Archäologie und Geschichte des ersten Jahrtausends in Südwestdeutschland" hat als ein Schwerpunktthema die frühe Geschichte der Metallgewinnung im Schwarzwald gewählt. Montanarchäologie und Archäometallurgie einerseits, mittelalterliche Landesgeschichte und Namenforschung andererseits versuchen, über interdisziplinäre Arbeit die Frühphasen der Rohstoffgewinnung zu erschließen. Dabei gilt es, die gesamte Metallurgiekette von der Erzgewinnung durch Bergbau bis zur Verhüttung und schließlich zur Weiterverarbeitung zu rekonstruieren, um den Stellenwert dieser Tätigkeiten in der Wirtschafts- und Sozialgeschichte jener Jahrhunderte zu erfassen.

Mehrere von der Volkswagen-Stiftung im Rahmen des Forschungsschwerpunktes "Archäometallurgie" geförderte Projekte widmeten sich seit 1987 diesem Vorhaben. Dabei zeigte sich schon sehr bald, daß die Suche nach den älteren Spuren von Bergbau und Verhüttung immer wieder durch die Erzgewinnung der nachfolgenden Epochen des Erzabbaus zerstört worden sind, mit dem Ergebnis, daß römerzeitlicher Bergbau erst in wenigen Resten und eisenzeitlicher Bergbau bisher überhaupt noch nicht entdeckt werden konnte. Zugleich erfuhren wir die Konsequenz, daß auch die technische Seite der Verhüttung für ältere Phasen nur verstanden werden kann, wenn die gesamte Entwicklungsgeschichte von den Anfängen bis zur Neuzeit berücksichtigt wird, um Veränderungen und technische Neuerungen überhaupt registrieren zu können. Daher ist im Rahmen der Geschichte der Rohstoffgewinnung eine Begrenzung auf das "erste Jahrtausend" nicht sinnvoll. Ergebnis schon des ersten Kolloquiums zur Archäometallurgie im Schwarzwald 1990 in Freiburg, ebenfalls gefördert von der Volkswagen-Stiftung, war denn auch, daß erst durch die europaweite Einbindung und durch die Einbeziehung der ganzen Entwicklungslinien die Befunde im Schwarzwald verstanden werden können. Deshalb erschien der Bericht über die Tagung auch als Band 4 in dieser Reihe mit dem Titel "Montanarchäologie in Europa" (1993).

Die metallurgischen Aspekte im Rahmen des Gesamtprogramms erforschte Gert Goldenberg in einem eigenen, von der Volkswagen-Stiftung geförderten Projekt "Archäometallurgische Untersuchungen an Verhüttungsrückständen der Südschwarzwälder Blei-, Silber- und Kupfergewinnung von der Frühgeschichte bis zur Neuzeit" (beantragt von Herrn Prof. Dr. Jürgen Otto, Institut für Mineralogie, Petrologie und Geochemie der Universität Freiburg; Az. II/66 273) in den Jahren 1990 bis 1993. Die Ergebnisse wurden von ihm im Rahmen seiner Dissertation ausgewertet und werden jetzt in diesem Band vorgelegt.

Ich danke Herrn Kollegen Prof. Dr. Jürgen Otto für seine große Anteilnahme an der Schwarzwälder Bergbaugeschichte und den Autoren des Beitrages zur Verhüttung der Antimonerze, Herrn Dipl.-Mineralogen Matthias Siebenschock, Herrn Dr. Gert Goldenberg und Herrn Heiko Wagner M.A., für ihre Bereitschaft, die Abhandlung für diesen Band zur Verfügung zu stellen.

Moderne interdisziplinäre Forschungen bringen es mit sich, daß in einer auf den ersten Blick "geisteswissenschaftlich" ausgerichteten Reihe eines Verlages, der überwiegend historische Abhandlungen veröffentlicht, auch "naturwissenschaftliche" Schriften vorgelegt werden; aber erst die gesamte Palette dieser Kulturwissenschaften erlaubt es, vergangene Wirklichkeiten, auch der technischen Geschichte, zu rekonstruieren.

Die Veröffentlichung wurde ermöglicht durch namhafte Druckkostenzuschüsse der Volkswagen-Stiftung, wofür Herrn Günter Dege sehr herzlich gedankt sei, der Stadt Freiburg, wofür Herrn Oberbürgermeister Dr. Rolf Böhme zu danken ist, der unsere archäologisch-historischen Forschungen oft unterstützt, und des Förderkreises "Archäologie in Baden".

Schließlich sei Herrn Reiner Plonner vielmals gedankt, der als Graphiker des Instituts für Ur- und Frühgeschichte wesentlich an der Erstellung des Layouts mitgewirkt hat.

Freiburg, im Frühjahr 1996 *Heiko Steuer*

Die Archäologie als historische Wissenschaft sieht sich heute mehr denn je mit Materialien konfrontiert, deren kulturgeschichtlich relevanter Informationsgehalt oft erst durch eine naturwissenschaftliche Analyse ermittelt werden kann. Der Erkenntniszuwachs kann dabei beträchtlich sein - denken wir nur an die Klärung von Herkunftsfragen, an die Rekonstruktion technischer Prozesse oder an das Aufzeigen technologischer Entwicklungen. Eine enge interdisziplinäre Zusammenarbeit ist in diesem Falle unabdingbar, und bei der Planung von Forschungsprojekten sollte diese Zusammenarbeit mit der gemeinsamen Formulierung von entsprechenden Fragestellungen beginnen.

Für die Analyse von Gesteinen, Erzen, Mineralien und von Material, das auf natürliche, anorganische Rohstoffe zurückgeht (Pigmente, Keramik, Metall, Schlacke, Glas und vieles mehr) bietet sich das Fach Mineralogie als Ansprechpartner für den Archäologen in besonderem Maße an. Mit einer breit gefächerten naturwissenschaftlichen Ausbildung, der Beschäftigung mit komplexen geologischen, chemischen und physikalisch-chemischen Problemen sowie mit der Arbeit an modernen Analysegeräten steht dem Mineralogen ein vielfältiges Spektrum an Erfahrungen und Methodik zur Verfügung, mit dessen Hilfe er dem Historiker bzw. Archäologen wertvolle Informationen zu dessen Materialfunden liefern kann.

Mit den vorliegenden Beiträgen über die archäometallurgischen Untersuchungen zur historischen Gewinnung von Blei, Silber, Kupfer und von "Antimonium Crudum" im Schwarzwald werden die Forschungsergebnisse einer fächerübergreifenden Zusammenarbeit zwischen dem Institut für Mineralogie, Petrologie und Geochemie und dem Institut für Ur- und Frühgeschichte der Universität Freiburg vorgestellt. Ein ganz besonderer Dank gebührt Herrn Prof. Dr. H. Steuer, Direktor des Instituts für Ur- und Frühgeschichte, für sein Engagement im Bereich der bergbauarchäologischen Forschung im Schwarzwald sowie der Volkswagen-Stiftung, durch deren großzügige Förderung diese Forschungen erst ermöglicht wurden.

Herr Dr. G. Goldenberg - Hauptautor in diesem Band - wurde an der Universität Freiburg als Mineraloge ausgebildet. Nach einer mehrjährigen Mitarbeit am Freiburger Institut für Ur- und Frühgeschichte in den Jahren 1987 bis 1990 hat er im Bereich der Archäometallurgie die Rolle eines Vermittlers zwischen den beiden Fachrichtungen übernommen. Die Ergebnisse seiner grundlegenden Dissertation (1994) zum Thema "Archäometallurgische Untersuchungen zur Entwicklung des Metallhüttenwesens im Südschwarzwald" sind als durchaus exemplarisch für zukünftige Untersuchungen in anderen mitteleuropäischen Bergbaurevieren anzusehen. Sie zeigen aber auch, welch großer Forschungsbedarf auf dem Sektor nach wie vor besteht und wie wünschenswert es wäre, weitere Arbeiten mit gezielten Fragestellungen folgen zu lassen.

Als ein erster Schritt in diese Richtung ist die Diplomarbeit (1994) von Herrn Dipl.-Mineralogen M. Siebenschock zum Thema "Archäometallurgische Untersuchungen zur Verhüttung von Antimonerzen im Schwarzwald" zu sehen, in der ein spezieller Bereich aus den vielfältigen archäometallurgischen Befunden im Südschwarzwald detailliert bearbeitet wurde. Auch diese Forschungsergebnisse sind in einem gemeinsam mit G. Goldenberg und H. Wagner verfaßten Beitrag im vorliegenden Band dargestellt. Ein spezieller Dank gebührt auch Herrn H. Wagner vom Institut für Ur- und Frühgeschichte, der an den Geländearbeiten, die jeweils die Grundlage für beide Forschungsarbeiten darstellten, mit großem Einsatz beteiligt gewesen ist.

Freiburg, im Juni 1996 *Jürgen Otto*

Archäometallurgische Untersuchungen zur Entwicklung des Metallhüttenwesens im Schwarzwald

Blei-, Silber- und Kupfergewinnung von der Frühgeschichte bis zum 19. Jahrhundert

Von GERT GOLDENBERG

Inhaltsübersicht

Vorwort 11
1. Einleitung 12
2. Das Forschungsobjekt 14
2.1. Die kulturhistorische Fragestellung 14
2.2. Geologie und Lagerstätten im Südschwarzwald 15
2.3. Zur Geschichte des Südschwarzwälder Bergbaus 17
2.4. Untersuchungsmethodik 20
3. Hüttentechnische Grundlagen der Blei-, Silber- und Kupfergewinnung . . . 23
3.1. Grundprinzipien der Metallgewinnung aus den Erzen 23
3.2. Kupfergewinnung 25
3.2.1. Ausgangserze 25
3.2.2. Gewinnungsverfahren am Beispiel Kupferkies (Chalkopyrit) 26
3.2.2.1. Röstarbeit 26
3.2.2.2. Schmelzarbeit, Steinschmelzen 27
3.2.2.3. Schwarzkupferarbeit 29
3.3. Bleigewinnung 30
3.3.1. Ausgangserze 30
3.3.2. Gewinnungsverfahren am Beispiel Bleiglanz (Galenit) 32
3.3.2.1. Röstreduktionsarbeit 32
3.3.2.2. Röstreaktionsarbeit 32
3.3.2.3. Niederschlagsarbeit 33
3.4. Silbergewinnung 33
3.4.1. Ausgangserze 33
3.4.2. Gewinnungsverfahren 34
3.4.2.1. verbleiendes Schmelzen 34
3.4.2.2. Eintränkearbeit 35
3.4.2.3. Seigerhüttenprozeß 35
3.4.2.4. Das Abtreiben des Reichbleis - die Kupellation 35
3.5. Pyrometallurgische Erzeugnisse und Abfallprodukte 37
3.5.1. Rückstände der Röstarbeit 37
3.5.2. Schlacken 37
3.5.3. Stein 40
3.5.4. Speise 40
3.5.5. Werkblei 41
3.5.6. Eisensauen 41
3.5.7. Ofenbruch 41
3.5.8. Rückstände bei der Kupellation 42

3.5.9. Flugstaub 42
3.6. Die Öfen 42
3.6.1. Haufenöfen (Haufen, Stadel) 45
3.6.2. Herdöfen 45
3.6.3. Schachtöfen 45
3.6.4. Flammöfen (Reverberationsöfen) 49
3.6.5. Das Ofenbaumaterial 50
4. Die Hüttenplätze im Schwarzwald 50
4.1. Die vor- und frühmittelalterliche Epoche 54
4.1.1. Sulzburg 54
4.1.2. Bollschweil 55
4.2. Hochmittelalter (11./12. Jahrhundert) 56
4.2.1. Münstertal - Süßenbrunn G 8 57
4.2.2. St. Marie-aux-Mines - Pfaffenloch G 17 69
4.3. Hoch- und Spätmittelalter (12./13. bis 15. Jh.) 75
4.3.1. Denzlingen - Schweizermatten G 5 76
4.3.2. Seelbach - Dautenstein G 15 80
4.3.3. St. Ulrich - Langdobel G 3 85
4.3.4. Münstertal - Willnau G 22 91
4.3.5. Münstertal - Gschwand G 2 100
4.4. Frühe Neuzeit (16. Jahrhundert) 105
4.4.1. Todtnau - am Schönenbach G 13 108
4.4.2. Münstertal - Hörhalde G 6 111
4.4.3. Muggenbrunn G 11 114
4.4.4. Wieden - Königshütte G 38 123
4.4.5. Oberried G 14 125
4.4.6. Weilersbach 128
4.4.7. Steinwasen - "Schmelzplatz" 129
4.4.8. Hofsgrund 129
4.5. Neuzeit (17.-19. Jh.) 130
4.5.1. Münstertal - Sägenbach G 21 132
4.5.2. Sulzburg - Schwimmbad G 25 135
4.5.3. Kappel - Großtal G 20 139
4.5.4. Hofsgrund G 41 143
4.5.5. Sexau - am Schloßberg G 4 146
4.5.6. Todtnau - Poche G 12 152
4.5.7. Münstertal - Hof G 7 157
5. Entwicklung der Hüttentechnologie im Schwarzwald 161
5.1. Typologie und Zusammensetzung der silikatischen Schlacken 163
5.1.1. Phase I - Verhüttung im 11./12. Jahrhundert 164
5.1.2. Phase II - Verhüttung im 12./13. bis 15. Jahrhundert 167
5.1.3. Phase III - Verhüttung im 16. Jahrhundert 171
5.1.4. Phase IV - Verhüttung im 18./19. Jahrhundert 174
5.2. Das Material zum Ofenbau 177
5.3. Die Standortwahl 177
6. Zusammenfassung 179
7. Literaturverzeichnis 183
8. Tafeln 193
9. Anhang 242

Vorwort

Mit der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse eines von der Volkswagen-Stiftung von November 1990 bis Mai 1993 geförderten Forschungsprojektes zum Thema "Archäometallurgische Untersuchungen an Verhüttungsrückständen der Südschwarzwälder Blei-, Silber- und Kupfergewinnung von der Frühgeschichte bis zur Neuzeit" vorgestellt. Die Forschungsarbeiten wurden am Institut für Mineralogie, Petrologie und Geochemie der Universität Freiburg unter der Projektleitung von Herrn Prof. Dr. J. Otto und in enger Zusammenarbeit mit dem Institut für Ur- und Frühgeschichte der Universität Freiburg unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Steuer durchgeführt. Der Volkswagen-Stiftung gebührt an dieser Stelle ein ganz besonderer Dank für die finanzielle Förderung des Projektes.

Gedankt sei auch all denjenigen, die durch ihre aktive Unterstützung - sei es bei den Quellenrecherchen, Gelände- und Laborarbeiten oder durch wertvolle Diskussionsbeiträge - zum Gelingen des Forschungsvorhabens beigetragen haben: den Mitarbeitern des Instituts für Mineralogie, Petrologie und Geochemie der Universität Freiburg: Prof. Dr. J. Otto (Projektleiter), Prof. Dr. J. Keller, K. Fesenmeier, W. Hennings, A. Immler, N. Kindler, M. Kappel, M. Klapproth, E. Lutz, H. Mosch, H. Schlegel, M. Snell sowie von studentischer Seite W. Grözinger, W. Berger, G. Markl und P. Ganter; den Mitarbeitern des Instituts für Ur- und Frühgeschichte der Universität Freiburg: Prof. Dr. H. Steuer (Direktor), Dr. U. Zimmermann, R. Plonner, R. Hipp und H. Wagner; den Mitarbeitern des Geologischen Landesamtes Baden-Württemberg in Freiburg: Dr. H. Maus und Dr. M. Martin; Dr. B. Kromer vom Institut für Umweltphysik an der Universität Heidelberg; den Mitarbeitern des Landesdenkmalamtes Baden-Württemberg in Freiburg: S. Kaltwasser, B. Jenisch und Dr. P. Schmitt-Thomé; Prof. Dr. I. Keesmann und Mitarbeitern vom Institut für Geowissenschaften der Universität Mainz; Prof. Dr. Ch. Raub und Dipl.-Ing. D. Ott vom Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie in Schwäbisch Gmünd.

Ein besonderer Dank richtet sich an das Institut für Archäometallurgie am Deutschen Bergbau-Museum in Bochum unter Leitung von Herrn Dr. A. Hauptmann für vielfältige Hilfe und Beratung, insbesondere an Herrn Dr. Th. Rehren für die Betreuung von Mikrosondenmessungen und für wertvolle Diskussionsbeiträge.

Für sehr erfolgreiche Prospektionsarbeiten im Gelände im Vorfeld der archäometallurgischen Untersuchungen gilt Herrn N. Kindler vom Institut für Mineralogie, Petrologie und Geochemie der Universität Freiburg sowie Herrn H. Wagner vom Institut für Ur- und Frühgeschichte der Universität Freiburg ein besonderer Dank, Herrn Wagner auch für seine engagierte und fachkundige Mitarbeit bei den zahlreichen durchgeführten Sondiergrabungen; gedankt sei auch Herrn Dr. P. Fluck von der Polytechnischen Universität von Sévenans/Frankreich für seine Einladung, an montanarchäologischen Ausgrabungen in den Vogesen teilzunehmen und für die freundliche Überlassung von Probenmaterial sowie Herrn Dr. A. Schlageter aus Lörrach für seine Vorarbeit in Form zahlreicher Publikationen über das historische Bergbau- und Hüttenwesen im Südschwarzwald sowie für die freundliche Überlassung von noch unveröffentlichten Unterlagen; Herrn M. Slotta, Freiburg, ist für die Anfertigung qualitätvoller Farbabzüge als Vorlagen für die zahlreichen Farbtafeln zu danken.

Schließlich gilt auch den zahlreichen Gemeinden, Forst- und Privatleuten, die freundlicherweise Genehmigungen für Grabungsarbeiten erteilten, ein herzlicher Dank.

Die vorliegende Arbeit stellt die leicht überarbeitete Fassung einer im April 1994 an der Geowissenschaftlichen Fakultät der Universität Freiburg eingereichten Dissertation dar.

1. Einleitung

Die Gewinnung von Metallen spielte in der Menschheitsgeschichte über viele Jahrtausende hinweg eine sehr bedeutsame Rolle. Bergbau und Hüttenwesen, Metallverarbeitung und Handel mit Metallen übten wesentlichen Einfluß auf die Entwicklung der Kulturen aus. Die Archäometallurgie befaßt sich als multidisziplinäre Wissenschaft mit den verschiedenen Aspekten der frühen Metallurgie. Hierzu gehören Beschaffenheit und Zusammensetzung von Erzlagerstätten, technologische Entwicklungen bei der Rohstoff- und Metallgewinnung, Herkunftsbestimmungen von Erzen und Metallen sowie die Auswirkungen von Metallgewinnung auf Kultur, Gesellschaft, Politik, Wirtschaft und Umwelt.

Das Montanwesen mit seinen spezifischen Anforderungen an die Technik - sei es bei der Bewältigung von Problemen bei Erzabbau, Aufbereitung oder Verhüttung - war stets in besonderem Maße auf Flexibilität und Innovationsgeist angewiesen und gehörte damit zweifellos zu den Triebkräften des technologischen Fortschritts in der Geschichte schlechthin, der wiederum die Grundlage unserer heutigen Industriegesellschaft bildet. Hierdurch erklärt sich das mittlerweile stark angestiegene Interesse der kultur- und technikgeschichtlich orientierten Wissenschaften an diesem sehr alten Produktionszweig, fallen die hinterbliebenen Geländespuren zunehmend auch in den Bereich denkmalpflegerischer Interessen. Die Einrichtung des Förderschwerpunktes Archäometallurgie durch die Volkswagen-Stiftung Hannover in den achtziger Jahren gab entscheidende Impulse zum Ausbau dieses Wissenschaftszweiges. Im Rahmen dieses Schwerpunktes entstand auch die vorliegende Arbeit.

Konzentrierten sich die archäometallurgischen Forschungen vergangener Jahrzehnte vor allem auf die Anfänge der Metallurgiegeschichte in den alten Kulturräumen Vorderasiens, der arabischen Halbinsel, des Balkans oder des mediterranen Raumes[1], so ist inzwischen auch die Metallgewinnung in Mitteleuropa zum Gegenstand intensiver archäometallurgischer Forschung aufgerückt. Während in den heute teilweise ariden und semiariden Gebieten Vorderasiens oder der arabischen Halbinsel stellenweise gute Auffindbedingungen für archäometallurgische Geländebefunde bestehen - hervorgerufen durch fehlende Vegetation in nicht oder nur dünn besiedelten Gebieten -, herrschen in Mitteleuropa völlig andere Voraussetzungen: Feuchtes und wechselwarmes Klima fördert Erosion und Akkumulation sowie ein üppiges Wachstum der Vegetation und führt somit zu einer raschen Abtragung oder auch Überdeckung und Unkenntlichmachung archäologischer Befunde. Hinzu kommt für den Bereich der Montanarchäologie eine außerordentlich intensive Überprägung der früheren Bergbauareale durch jüngere bergmännische Aktivitäten bis in unser Jahrhundert sowie durch die heutige großflächige Land- und Forstnutzung und dichte Besiedlung. Diese äußeren Umstände erschweren die archäologische Prospektion erheblich und erfordern modifizierte und angepaßte Prospektionsmethoden.

Aus der Metallurgiekette auf dem Weg vom Erz zum Metall (Abb. 1) greift die vorliegende Arbeit einen Teilbereich heraus - das Metallhüttenwesen. Am Beispiel des Südschwarzwaldes wird versucht - unter Einbeziehung archäologisch/historischer und mineralogisch/metallurgi-

---

1 Die Ursprünge der Metallurgie liegen - nach heutigem Kenntnisstand - in Anatolien und Mesopotamien; von dort stammen die bisher ältesten archäologischen Nachweise für die Verwendung und Verarbeitung von Kupfer aus dem 7. und 8. Jahrtausend v. Chr. (Cayönü Tepesi, Tell Maghzaliyeh, Jarim Tepe); Blei tritt in dieser Region erstmals im 6. Jahrtausend v. Chr. in Erscheinung (Catal Hüyük, Jarim Tepe). Seit dem 5. Jahrtausend v. Chr. wurde auch auf dem Balkan Kupferbergbau betrieben (Rudna Glava, Ai Bunar); vgl. hierzu z.B. MUHLY 1989 und JOVANOVIC 1989.

scher Aspekte -, einen Einblick in die Strukturen und Abläufe der frühen pyrometallurgischen Gewinnung von Blei, Silber und Kupfer in einem mitteleuropäischen Bergbaurevier zu gewinnen. Der zeitliche Rahmen umspannt hierbei im wesentlichen die Zeit vom 11. bis 19. Jahrhundert n. Chr., da ausreichende Befunde aus weiter zurückreichenden Epochen in dieser Region - von ersten Hinweisen abgesehen - bislang noch nicht vorliegen. Der Weg zur Auffindung und Erschließung älterer montanarchäologischer Spuren kann nur über eine systematische Erforschung der gesamten Montangeschichte, die auch die Befunde aus den jüngeren Epochen berücksichtigt, führen; diese Vorgehensweise erscheint aufgrund der bisher gemachten Erfahrungen unumgänglich, will man die nur äußerst spärlich zu erwartenden älteren Befunde überhaupt als solche erkennen lernen.

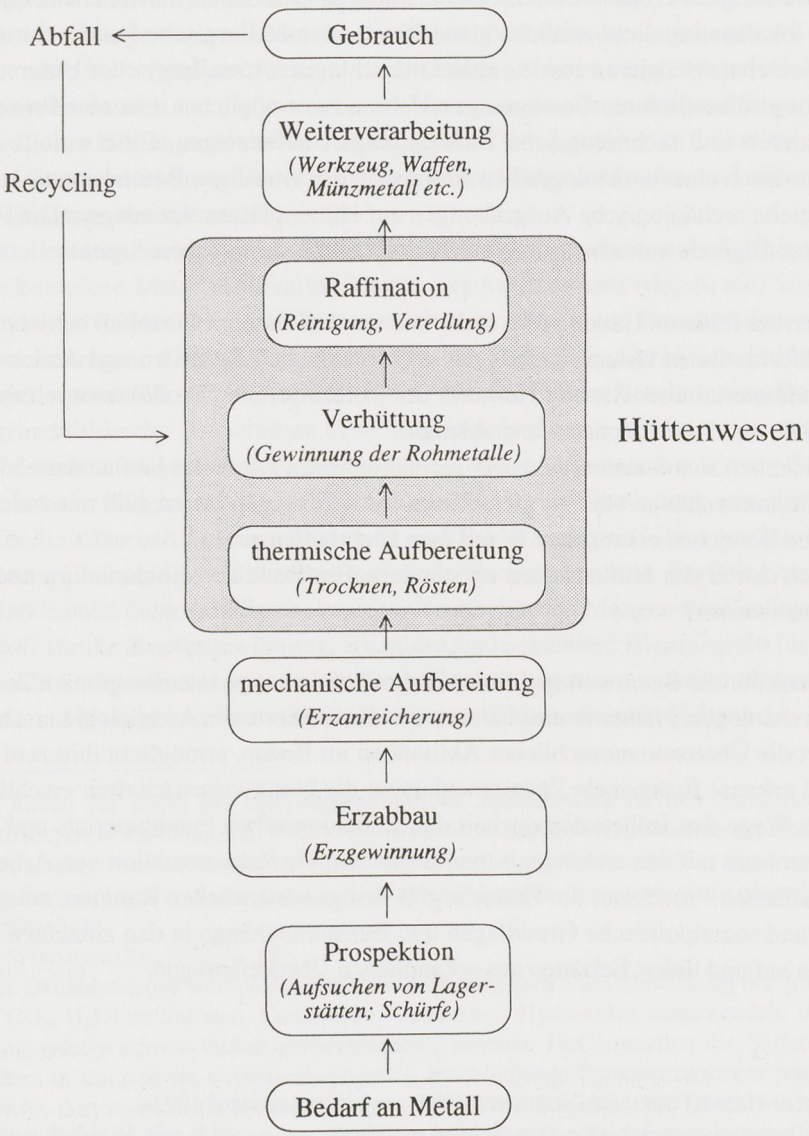


Abb. 1 Von der Lagerstätte zum gebrauchsfertigen Metall: die Metallurgiekette.

2. Das Forschungsobjekt

2.1. Die kulturhistorische Fragestellung

In den alten Bergbaurevieren des Südschwarzwaldes lassen sich vielerorts, neben den zahllosen im Gelände noch erhaltenen Pingenreihen mit Abraumhalden und Arbeitsterrassen, die Rückstände pyrometallurgischer Prozesse in Form von Schlackenhalden nachweisen. In den Schwemmfächern der Schwarzwaldbäche vor dem westlichen Schwarzwaldrand treten Bodenbelastungen durch Schwermetallanreicherungen auf, die sich auf umgelagerte Rückstände von Erzabbau, Aufbereitung und Verhüttung vergangener Epochen zurückführen lassen[2]. Untersuchungen in Schwarzwaldseen haben jüngst deutliche Bleianreicherungen in mittelalterlichen Sedimentschichten erbracht[3], die sehr wahrscheinlich auf die Emissionen der damals zahlreichen Hüttenwerke zurückzuführen sind. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, ehemalige Hüttenstandorte zu lokalisieren, diese zeitlich einzuordnen, das metallurgische Fundspektrum aufzunehmen und zu charakterisieren sowie anhand mineralogisch/metallurgischer Untersuchungen eine Zuordnung zu bestimmten Gewinnungsverfahren zu ermöglichen, einzelne Prozeßschritte zu rekonstruieren und technologische Entwicklungen aufzuzeigen. Eine weitere Aufgabe bestand darin - nach einer archäologischen Bewertung der jeweiligen Befundsituation -, Grundlagen für gezielte archäologische Ausgrabungen auf Hüttenplätzen vorzulegen. Die Fragestellung beinhaltet folgende kulturhistorischen bzw. technikgeschichtlichen Aspekte:

- Wo standen die früheren Hüttenwerke und wann wurden diese im Einzelfall betrieben?
- Welche Informationen lassen sich aus den archäologischen Befunden und dem metallurgischen Fundmaterial über Art und Herkunft der Rohstoffe, über Produktionsverfahren, Produktionsziele und Produktionsumfang ableiten?
- Wie entwickelten sich Standortwahl und Technologien im Laufe der Jahrhunderte?
- Welche Zusammenhänge oder vergleichbaren Entwicklungen lassen sich mit anderen technologischen Bereichen erkennen, z.B. mit dem Eisenhüttenwesen?
- Lassen sich durch das Hüttenwesen entstandene Einflüsse auf die damalige und heutige Umwelt nachweisen?

Entscheidend für die Beantwortung dieser Fragen ist eine enge interdisziplinäre Zusammenarbeit von Archäologen, Naturwissenschaftlern und Historikern: die Archäologie erschließt und dokumentiert die Überreste menschlicher Aktivitäten im Boden, ermöglicht ihre zeitliche Einordnung und erkennt funktionale Zusammenhänge; die Naturwissenschaften erschließen auf analytischem Wege den Informationsgehalt des archäologischen Fundmaterials und ermöglichen so, gemeinsam mit den archäologischen Befunden, die Rekonstruktion von Arbeitsabläufen und technischen Prozessen; die Historik gibt den geschichtlichen Rahmen, zeigt macht-, wirtschafts- und sozialpolitische Grundlagen und Zusammenhänge in den einzelnen Epochen und Regionen auf und liefert Eckdaten aus urkundlichen Überlieferungen.

---

2 Vgl. hierzu HOPPE/FOELLMER/NOELTNER 1993 sowie GOLDENBERG 1993a.

3 Die Sedimentationsgeschichte von Schwarzwaldseen - u.a. auch mit Hinblick auf Schwermetalleinträge in geschichtlicher Zeit - wird derzeit am Institut für Geologie und Dynamik der Lithosphäre an der Universität Göttingen untersucht; vgl. hierzu SCHWELLENTHIN/WOLF/-SCHNEIDER 1993 und DEHN 1993.

2.2. Geologie und Lagerstätten im Südschwarzwald [4]

Das Schwarzwälder Grundgebirge wird im wesentlichen aus präkambrischen und paläozoischen Kristallingesteinen (Gneise, Anatexite, Granite) aufgebaut, die im Osten und im Südosten unter Deckgebirgsschichten des Perm, Trias und Jura abtauchen, im Westen und Südwesten von der tertiären Rheingrabenverwerfung abgeschnitten werden. In diesem Massiv sind auf tektonischen Spaltensystemen an zahlreichen Stellen hydrothermale Gangerzlagerstätten entstanden, deren Bildungsalter vom späten Paläozoikum bis ins Tertiär reichen[5]. Eine größere Häufung von Erzgängen tritt im südlichen Schwarzwald südlich von Freiburg auf (Abb. 2) und beinhaltet die Bergbaureviere Schauinsland, Todtnau, Wieden, St. Ulrich, Münstertal, Sulzburg und Badenweiler. Die Hauptstreichrichtung der Gänge verläuft hier N-S bis NNE-SSW und entspricht der Hauptrichtung der Rheingrabenverwerfung; aber auch Richtungen wie NW-SE oder NE-SW sind vertreten. Die Längserstreckungen dieser Gänge betragen zwischen wenigen hundert und einigen tausend Metern, die Mächtigkeiten in der Regel unter 50 cm, stellenweise aber auch bis zu einigen Metern; das Einfallen ist meist seiger (= senkrecht). Bei den Gängen handelt es sich um polymetallische Vererzungen, deren Mineralführung aufgrund unterschiedlicher Bildungsmilieus und Bildungsalter von Lokalität zu Lokalität verschieden sein kann. Übergeordnet lassen sich die meisten dieser Gänge als kupfer- und silbererzführende Blei/Zink-Erzgänge bezeichnen.

Die Metallerze im Südschwarzwald liegen primär im wesentlichen als Sulfide und als Sulfosalze (= komplexe Metallsulfidverbindungen mit Antimon und/oder Arsen) vor. Inwieweit oberflächennahe Oxidations- bzw. Zementationszonen über den Primärerzlagerstätten[6] mit Metallanreicherungen in Sekundärmineralen (Oxide, Hydroxide, Carbonate, Sulfate u.a.) oder auch mit gediegenen Metallen (Kupfer, Silber) für den frühen Bergbau eine Rolle spielten, kann aufgrund fehlender Aufschlüsse bzw. aufgrund des bereits erfolgten intensiven Abbaus kaum mehr nachvollzogen werden. Ausgeprägte Oxidationszonen, wie sie am Schauinsland vorhanden waren, bildeten wohl eher die Ausnahme. Für die Gewinnung von Silber waren in erster Linie die silberhaltigen Erze Bleiglanz und Fahlerz aufgrund ihrer großen Verbreitung von Bedeutung, während edle Silbererze auf lokale Vorkommen bzw. Erzfälle beschränkt blieben; Kupferkies und Fahlerz lieferten, wo sie in ausreichenden Mengen zur Verfügung standen, den Rohstoff für die Kupfergewinnung, Bleiglanz und sekundäre Bleiminerale für die Bleigewinnung. Als Gangarten sind in den hydrothermalen Lagerstätten neben Quarz vor allem Schwerspat und Flußspat verbreitet sowie Carbonate (Calcit, Ankerit, Siderit).

---

4 Vgl. hierzu vor allem das lagerstättenkundliche Standardwerk für den Südschwarzwald von METZ/RICHTER/SCHÜRENBERG 1957; eine zusammenfassende Neuaufnahme der Südschwarzwälder Erzlagerstätten aus lagerstättenkundlicher und bergbauhistorischer Sicht erfolgt derzeit durch das Geologische Landesamt Baden-Württemberg/Freiburg und wird voraussichtlich 1996 veröffentlicht.

5 Vgl. WIMMENAUER 1980, S. 152.

6 In der Oxidationszone werden die primären Sulfiderze durch die Einwirkung der Atmosphärilien (O_2, CO_2, H_2O) zu Sulfaten, Carbonaten, Oxiden und Hydroxiden umgewandelt; während letztere als relativ schwer löslich zurückbleiben ("Eiserner Hut"), werden die Sulfate gelöst und wandern in die sich im Grundwasserbereich anschließende Zementationszone (sauerstofffreier Bereich); dort werden die Metallgehalte an den primären sulfidischen Erzen wieder ausgefällt, wodurch letztere veredelt werden. Typische Minerale der Oxidationszone sind z. B. Brauneisen, Malachit, Azurit, Cuprit, gediegen Kupfer, Cerussit, Anglesit und Galmei, typische Minerale der Zementationszone z. B. gediegen Silber, gediegen Kupfer, Argentit, Chalkosin, Covellin, Bornit.



Abb. 2 Die Metallerzlagerstätten im südlichen Schwarzwald und in seinen Randgebieten (nach MAUS 1990); der eingezeichnete Ausschnitt (gepunktetes Rechteck) entspricht dem Kartenblatt TK 50 Freiburg i. Br. - Süd.

Metz/Richter/Schürenberg 1957 unterteilen in ihrem lagerstättenkundlichen Standardwerk die Gänge im südlichen Schwarzwald nach Mineralisationsabfolge und Paragenese in folgende Ganggruppen:

A. Quarz-Flußspatgänge mit Blei-Silber-Zinkerzen (Bleiglanz, Zinkblende) im Gebiet Untermünstertal - Wiesental (Untermünstertal, Todtnau, Todtnauberg, Wieden)
B. Quarz-Flußspatgänge mit Bleierzen (Bleiglanz) im östlichen Südschwarzwald (St. Blasien)
C. Quarz-Kies-Fahlerzgänge (Pyrit, Arsenkies, Fahlerz) bei St. Ulrich und im Münstertal
D. Quarz-Kies-Antimonerzgänge (Pyrit, Arsenkies, Antimonglanz) bei St. Ulrich, im Münstertal und bei Sulzburg
E. Quarz-Schwerspat-Kalkspatgänge mit Blei-Zinkerzen (Zinkblende, Bleiglanz) im Schauinslandgebiet (Schauinsland, Hofsgrund, Willnau)
F. Quarz-Schwerspatgänge mit Blei-Zinkerzen (Zinkblende, Bleiglanz) im Münstertal
G. Quarz-Eisenspat-Schwerspatgänge mit Kupferkies und Zinkblende im Untermünstertal
H. Gänge ohne ausgeprägten Formationscharakter (meist mit Quarz, Schwerspat, Eisenglanz)
J. Kalkspat-Kupfererzgang im Rotenbach bei Todtnau und Arsenkies-Kobalterz-Gang bei Sulzburg (besondere Paragenesen)

2.3. Zur Geschichte des Südschwarzwälder Bergbaus [7]

Die frühesten uns heute bekannten bergmännischen Aktivitäten im Schwarzwald können ins Neolithikum eingeordnet werden. Wahrscheinlich vor mehr als 6000 Jahren - eine sichere Datierung liegt noch nicht vor - wurde an mindestens zwei Lokalitäten im Bereich Sulzburg/-Münstertal Hämatit als rotes Pigment bergmännisch gewonnen[8]. Die damals abgebauten, nach heutigen Maßstäben völlig unbedeutenden Hämatitlagerstätten gehören zur Ganggruppe H (Quarz, Schwerspat, Eisenglanz). Die frühen Bergleute gehörten vermutlich der gleichen Kulturgruppe an, die im Jungneolithikum auch den im Jahre 1939 bekannt gewordenen und in den vierziger und fünfziger Jahren archäologisch untersuchten Silexbergbau in den Malmkalken am Isteiner Klotz bei Kleinkems betrieb[9].

Über einen möglichen bronzezeitlichen Bergbau auf Kupfererze im Südschwarzwald kann derzeit nur spekuliert werden. Da geeignete Lagerstätten von z.B. derben Kupferkieserzen durchaus vorhanden waren und auch von den Siedlungsräumen im Oberrheintal und am west-

---

7 Angaben zum historischen Bergbau im südlichen Schwarzwald finden sich u.a. bei VERNIER 1781, CARATO 1786, BEYER 1794, METZ/RICHTER/SCHÜRENBERG 1957, METZ 1966, 1967, 1980, SCHLAGETER 1970, 1971, 1982, 1989a, 1989b, KIRCHHEIMER 1971, ALBIEZ 1973, PRIESNER 1982, SLOTTA 1983, KALTWASSER 1988, DÖRFLINGER 1989, DENNERT 1993.

8 N. Kindler vom Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Freiburg konnte bei Geländebegehungen erstmals prähistorischen Hämatitbergbau im Schwarzwald nachweisen; auf seinen Beobachtungen und Funden aufbauend folgten montanarchäologische Untersuchungen durch das Institut für Ur- und Frühgeschichte der Universität Freiburg; vgl. hierzu GOLDENBERG 1990a, S. 108 f, ZIMMERMANN 1990, S. 141 - 146, ZIMMERMANN/GOLDENBERG 1991.

9 Zum jungneolithischen Silexbergbau am Oberrhein bei Kleinkems vgl. SCHMID 1980.

lichen Schwarzwaldrand aus sehr leicht zu erreichen gewesen wären[10], ist ein bronzezeitlicher Abbau von Kupferkies zur Kupfergewinnung durchaus denkbar. Neuere Forschungsergebnisse aus den Nordtiroler Alpen zeigen zudem, daß in der Bronzezeit auch Fahlerze in großem Maßstab zur Kupfergewinnung herangezogen wurden[11], was von einigen Autoren älterer Arbeiten noch bestritten wurde[12]. Hierdurch erhalten auch die im Südschwarzwald verbreiteten Fahlerzvorkommen eine potentielle Bedeutung für eine eventuelle bronzezeitliche Kupfergewinnung.

Als sehr wahrscheinlich kann ein Metallerzbergbau im Südschwarzwald zu keltischer Zeit angenommen werden, da auf der einen Seite Edelmetalle wie Gold und Silber, aber auch das Kupfer, eine große Bedeutung für die keltische Kultur und Wirtschaft hatten, auf der anderen Seite die vorhandenen Lagerstätten mit Blei-, Silber- und Kupfererzen von den keltischen Siedlungen am Schwarzwaldrand aus mühelos erreichbar waren. Archäologische Münzfunde in den keltischen Siedlungen von Tarodunum bei Kirchzarten und auf dem Kegelriss bei Ehrenstetten zeigen ein bereits zu dieser Zeit gut entwickeltes Münzwesen, dessen Rohstoffbasis in den in unmittelbarer Nachbarschaft zu den Siedlungen gelegenen Lagerstätten am westlichen Schwarzwaldrand zu vermuten ist. Ausgedehnte Materialuntersuchungen an keltischen Münzen aus dem Oberrheingebiet und der Nordschweiz finden derzeit an der Universität Basel statt und versprechen zu dieser Thematik neue Erkenntnisse[13].

Archäologisch nachgewiesen ist ein Erzbergbau zum Zwecke der Metallgewinnung für den südlichen Schwarzwald erstmals aus der Zeit der römischen Besetzung Südwestdeutschlands und zwar bei Sulzburg am westlichen Schwarzwaldrand. Dort wurden Blei-, Silber- und Kupfererze bergmännisch gewonnen und zu den Metallen weiterverarbeitet[14].

Bergbau und Hüttenwesen späterer Zeit haben bis ins 20. Jahrhundert hinein überaus zahlreiche Spuren im Gelände hinterlassen[15]. Seine große Blütezeit erlebte der Silberbergbau in dieser Region zweifellos im Hoch- und Spätmittelalter (12.-14. Jahrhundert), historisch belegt durch zahlreiche überlieferte Dokumente und Urkunden. Die Ergebnisse der montanarchäologischen Forschung der letzten Jahre an der Universität Freiburg bestätigen dieses Bild auch von den Geländbefunden her[16]. Als Beispiele für den historisch dokumentierten Bergbau mögen die Urkunde Kaiser Konrads II. aus dem Jahre 1028 angeführt sein, in der dieser Silbererzgänge

---

10 Zu denken ist hierbei z.B. an den Riggenbachgang im unteren Münstertal, der nur ein bis zwei Fußstunden vom westlichen Schwarzwaldrand entfernt liegt und der noch bis ins 19. Jahrhundert hinein auf Kupferkies abgebaut wurde.

11 Die jüngsten Ergebnisse der von der Universität Innsbruck durchgeführten montanarchäologischen Untersuchungen in den klassischen Bergbaurevieren von Schwaz und Brixlegg im Unterinntal belegen einen umfangreichen Fahlerzbergbau zum Zwecke der Kupfergewinnung vor allem in der Späten Bronzezeit.

12 Vgl. z.B. NEUNINGER/PITTIONI/PREUSCHEN 1960.

13 Umfangreiche Analyseserien an keltischen Münzen u.a. aus Breisach, Tarodunum und vom Kegelriss bei Ehrenstetten werden derzeit am Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Basel in Zusammenarbeit mit dem Landesdenkmalamt Baden-Württemberg in Freiburg (R. Dehn) durchgeführt und ausgewertet (A. Burkhardt, W. Stern).

14 Vgl. KIRCHHEIMER 1976, MAUS 1977, MARTIN-KILCHER/MAUS/WERTH 1979 sowie die Ergebnisse der archäologischen Ausgrabungen in Sulzburg durch das Institut für Ur- und Frühgeschichte der Universität Freiburg (GOLDENBERG/STEUER/ZIMMERMANN 1989, ZIMMERMANN 1990, S. 134 - 141, ZIMMERMANN 1993a, S. 218 - 223).

15 Vgl. hierzu GOLDENBERG 1990a; in der Regel erfolgt die Kartierung von Erzgängen in einem Bergbaugebiet wie dem Schwarzwald zu einem großen Teil nach den noch vorhandenen Pingenreihen vergangener Bergbauepochen, so auch bei METZ/RICHTER/SCHÜRENBERG 1957.

16 Vgl. Freiburger Universitätsblätter, Heft 109 (1990), STEUER 1991, ZIMMERMANN 1993a, GOLDENBERG 1993a.

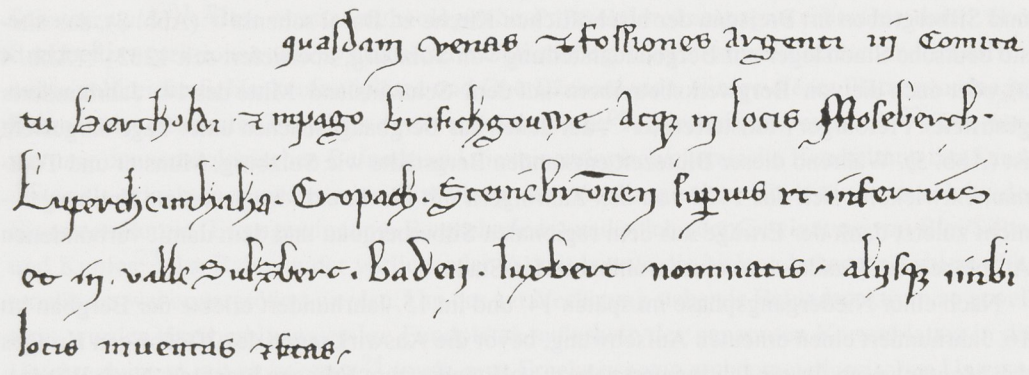


Abb. 3 Ausschnitt aus der Schenkungsurkunde Kaiser Konrads II. aus dem Jahre 1028.



Abb. 4 (a) Siegel der Stadt Sulzburg aus dem Jahre 1283 mit Bergbaudarstellung, (b) Siegel der Stadt Todtnau aus dem Jahre 1341 mit Bergmannsdarstellung.



Abb. 5 Darstellung des Bergbaus unter Tage am Schauinsland - Ausschnitte aus den Freiburger Münsterfenstern (um 1340).

und Silbergruben im Breisgau der bischöflichen Kirche zu Basel schenkt[17] (Abb. 3), das älteste deutsche Stadtsiegel mit Bergbaudarstellung von Sulzburg, überliefert seit 1283[18] (Abb. 4 a), oder auch die von Bergwerksbetreibern auf dem Schauinsland Mitte des 14. Jahrhunderts gestifteten Freiburger Münsterfenster[19], auf denen das Bergbaugeschehen unter Tage dargestellt ist (Abb. 5). Während dieser Blütezeit entstanden Bergstädte wie Sulzburg, Münster und Todtnau, entwickelte sich das 1120 von den Zähringern mit Marktrecht ausgestattete Freiburg[20] - nicht zuletzt dank der Erträge aus dem regionalen Silberbergbau und dem damit verbundenen Aufblühen des Handels - zu einer wohlhabenden Stadt.

Nach einer Niedergangsphase im späten 14. und im 15. Jahrhundert erlebte der Bergbau im 16. Jahrhundert einen erneuten Aufschwung, bevor die Auswirkungen des 30-jährigen Krieges das Montanwesen für ein Jahrhundert nahezu vollständig zum Erliegen brachten. Nach Wiederbeginn im 18. Jahrhundert konnten bis zum vorläufigen Ende des Bergbaus auf Blei-, Silber- und Kupfererze in der 2. Hälfte des 19. Jahrhunderts keine wirtschaftlichen Erfolge mehr verzeichnet werden - von sporadischen, lokalen Ausnahmen abgesehen. Freiherr von Vernier, vorderösterreichischer Bergbeamter aus Schwaz, berichtet 1781 in einem Gutachten über den Zustand der vorderösterreichischen Bergwerke im Südschwarzwald von desolaten Verhältnissen. Ein wesentlicher Grund in der Unrentabilität des Bergbaus dieser Epoche lag - neben den von Vernier angeführten personellen, technischen und organisatorischen Mängeln - in der bereits außerordentlich intensiven Ausbeutung der Lagerstätten in den vorangegangenen Jahrhunderten.

Im 20. Jahrhundert schließlich galt der Bergbau im südlichen Schwarzwald Rohstoffen, die bis zu diesem Zeitpunkt noch nicht oder nur bedingt von Interesse gewesen waren, wie den Zinkerzen am Schauinsland, dem Flußspat im Münstertal, in Todtnau, Wieden und Urberg bei St. Blasien sowie zuletzt den Uranerzen bei Menzenschwand. Der Zinkerzbergbau am Schauinsland endete 1954, der Flußspatbergbau wurde im Münstertal 1958, im Wiesental (Wieden) 1974 eingestellt. Bis 1984 förderte die letzte Flußspatgrube im südlichen Schwarzwald, die Grube Gottesehre in Urberg. Die Uranerzgrube Menzenschwand betrieb in den 70-er und 80-er Jahren einen "Prospektionsabbau". Die vorläufig letzten "montanistischen" Aktivitäten im Südschwarzwald fanden Ende der 80-er Jahre statt, als eine Goldprospektion in devonischen Kulmsedimenten bei Sulzburg durchgeführt wurde.

2.4. Untersuchungsmethodik

Als zentrales Arbeitsgebiet für die Geländeuntersuchungen wurde eine dem Kartenblatt TK 50 Freiburg-Süd entsprechende Fläche ausgewählt (≈ 550 km^2, Abb. 2, S. 16 und Abb. 13, S. 51). Dieses Gebiet ist besonders reich an Lagerstätten, und hier lagen die historisch überlieferten Zentren des mittelalterlichen Bergbaus. Die Lokalisierung von Schlackenhalden erfolgte zum großen Teil bereits während eines vorangegangenen von der Volkswagen-Stiftung geförderten Projektes *Zur Frühgeschichte des Erzbergbaus und der Verhüttung im südlichen*

---

17 Zum vollständigen Wortlaut der Urkunde (es handelt sich um eine Abschrift aus dem 14. Jahrhundert, das Original liegt nicht mehr vor) vgl. z.B. ZETTLER 1993, S. 326 f.

18 Abbildungen der historischen Stadtsiegel aus: Siegel der badischen Städte, Heft 3, Heidelberg 1909.

19 Über die "Bergmannsfenster" im Freiburger Münster siehe auch SCHIEDLAUSKY 1953.

20 Vgl. STEUER 1991, S. 81.

Schwarzwald [21]. Eine montanarchäologische Prospektionskampagne erbrachte dabei über Bachbettprospektionen und systematische Geländebegehungen sowie durch mündliche Hinweise zahlreiche Schlackenfundplätze und Oberflächenfunde. Einige dieser Plätze wurden im Rahmen des genannten Projektes durch archäologische Testgrabungen untersucht[22]. Die Auswertung der archäologischen Befunde und die mineralogisch/chemische Bearbeitung des Fundmaterials erlaubten zunächst eine Einteilung der metallurgischen Rückstände in solche der Eisenmetallurgie (Eisengewinnung, Bergschmiede) und solche der Gewinnung von Blei/Silber und Kupfer[23]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte die bislang bekannte Zahl an Hüttenplätzen weiter vergrößert werden. Um das zur Verfügung stehende Befundspektrum zu erweitern, wurden darüberhinaus einige Fundplätze außerhalb des genannten Kartenblattes in die Untersuchungen mit einbezogen[24] sowie erste Ergebnisse von archäometallurgischen Untersuchungen auf Hüttenplätzen in den benachbarten Vogesen zu Vergleichszwecken herangezogen[25]. Als weiterer Befund aus dem Bereich der Buntmetallgewinnung konnte darüberhinaus eine mehrphasige Verhüttung von Antimonerzen in das Programm mit aufgenommen werden[26].

Für die Untersuchung der aufgefundenen Hüttenplätze galt es, eine möglichst unaufwendige und kostengünstige Methode zu wählen, die mit geringem Zeit- und Personalaufwand eine große Zahl an Fundplätzen bewältigen kann und dabei auch den archäologischen Anforderungen gerecht wird. Bewährt hat sich in diesem Falle die Durchführung kleinräumiger Sondiergrabungen von meist 2 x 1 m Grundfläche, abgetieft bis in den fundsterilen Untergrund und durchgeführt von zwei Personen, mit einem durchschnittlichen Zeitaufwand von 1 Woche pro Hüttenplatz[27]. Während der Grabungsarbeiten wurden wichtige Befunde und Profile fotografisch und zeichnerisch dokumentiert, erfolgte die stratigraphische Einordnung aussagekräftiger Befundschichten und Funde. Dort, wo Eingriffe in den Untergrund nicht für sinnvoll gehalten wurden, fand lediglich eine Beprobung von Böschungsanschnitten statt (Weg- oder Bachböschungen). Ziel der Grabungsaktionen war es in diesem Rahmen nicht, Ofenbefunde in situ freizulegen, da dies nur durch wesentlich zeitaufwendigere Ausgrabungen möglich gewesen wäre. Es wurde versucht, die Sondiergrabungen im unmittelbaren Umfeld zu vermutender Ofenanlagen - wenn möglich in einer Schlackenhalde - anzusetzen.

Zur Datierung der jeweiligen Befunde wurden Keramikscherben, Holz- und Holzkohlereste sowie historische Dokumente bzw. entsprechende Hinweise auf solche in der landesgeschichtlichen, den Bergbau betreffenden Literatur herangezogen[28]. Die zeichnerische Dokumentation

---

21 Durchgeführt vom Institut für Ur- und Frühgeschichte der Universität Freiburg (Prof. Dr. H. Steuer, Dr. U. Zimmermann, G. Goldenberg) in Zusammenarbeit mit dem Geologischen Landesamt Baden-Württemberg (Dr. H. Maus) und dem Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie in Schwäbisch Gmünd (Prof. Dr. Ch. Raub, D. Ott).

22 Vgl. hierzu ZIMMERMANN 1990, ZIMMERMANN 1993a.

23 Vgl. hierzu GOLDENBERG 1990b, GOLDENBERG 1993b.

24 Es handelt sich um die Schlackenfundplätze Sexau - am Schloßberg (TK 50 Freiburg - Nord, Bl. 7912), Denzlingen - Schweizermatten (TK 50 Freiburg - Nord, Bl. 7912) und Seelbach - Dautenstein (TK 50 Lahr, Bl. 7712).

25 Vgl. FLUCK et al. 1993, Hüttenplatz St. Marie-aux-Mines - Pfaffenloch.

26 Vgl. hierzu auch GOLDENBERG 1994, GOLDENBERG/SIEBENSCHOCK/WAGNER 1994 und SIEBENSCHOCK/GOLDENBERG/WAGNER 1996 (in diesem Band).

27 Die archäologischen Grabungs- und Dokumentationsarbeiten wurden gemeinsam mit H. Wagner vom Institut für Ur- und Frühgeschichte der Universität Freiburg durchgeführt.

28 Zahlreiche Hinweise auf ehemalige Hüttenwerke im Südschwarzwald finden sich vor allem in den bergbauhistorischen Arbeiten von SCHLAGETER 1982, 1989a und 1989b.

der Keramikfunde sowie deren zeitliche Ansprache erfolgten durch das Institut für Ur- und Frühgeschichte der Universität Freiburg[29] sowie durch das Landesdenkmalamt Baden-Württemberg[30]. Von den zunächst als mittelalterlich eingeschätzten Hüttenplätzen wurden ^{14}C-Analysen in Auftrag gegeben[31]. Bei den neuzeitlichen Hüttenplätzen (ab dem 16. Jahrhundert) konnte eine zeitliche Einordnung in der Regel über Keramikfunde und historische Quellen erfolgen.

Das äußerst vielseitige archäometallurgische Fundmaterial, im wesentlichen Schlackenabfälle, wurde zunächst makroskopisch gesichtet und in verschiedene Materialgruppen unterteilt. Eine funktionale Ansprache konnte in den meisten Fällen erst nach eingehenden mineralogischen Untersuchungen erfolgen. Diese beinhalten eine chemische Pauschalanalyse (Atomabsorptionsspektralanalyse AAS und Röntgenfluoreszenzanalyse RFA), polarisationsoptische Untersuchungen an polierten Dünnschliffen im Durch- und Auflichtmikroskop, Mikrosondenanalysen an polierten Dünnschliffen im Rasterelektronenmikroskop sowie Röntgenbeugungsanalysen (Röntgendiffraktometrie) an Probenpulvern zur Bestimmung von kristallinen Hauptbestandteilen[32].

Über theoretische und praktische Grundlagen der Hüttentechnik aus der Sicht des 20. Jahrhunderts informiert vor allem das Lehrbuch der Metallhüttenkunde von V. Tafel 1951 bzw. 1953[33]. Zur Unterstützung bei der Interpretation archäometallurgischer Befunde wurde die montantechnische Literatur der letzten Jahrhunderte - soweit es möglich war - herangezogen[34], darunter vor allem der montanhistorische Klassiker De Re Metallica - 12 Bücher vom Berg- und Hüttenwesen - von Georg Agricola 1556. Dieses Werk stellt in sehr anschaulicher und detaillierter Art und Weise den Stand der Bergbau- und Hüttentechnik im 16. Jahrhundert vor. Agricolas Schilderungen können zwar - was den Stand der Technik betrifft - im allgemeinen nicht auf die frühgeschichtliche oder urgeschichtliche Metallgewinnung übertragen werden, ihre Bedeutung für die Rekonstruktion der spätmittelalterlichen Montantechnik ist jedoch zweifellos gegeben; denn schließlich setzt der von Agricola aufgezeigte hochentwickelte Wissensstand im 16. Jahrhundert einen vorangegangenen langwierigen Entwicklungsprozeß voraus.

---

29 Für diesen Beitrag verwendete Keramikzeichnungen wurden von R. Plonner und R. Hipp angefertigt.

30 Bei der Keramikansprache waren B. Jenisch, S. Kaltwasser und H. Wagner behilflich.

31 ^{14}C-Datierungen wurden vom Institut für Umweltphysik an der Universität Heidelberg durchgeführt (Dr. B. Kromer).

32 RFA-Analysen wurden im Geologischen Landesamt Baden-Württemberg in Freiburg von Dr. M. Martin durchgeführt; Mikrosondenanalysen konnten im Institut für Archäometallurgie am Deutschen Bergbau-Museum in Bochum unter Anleitung von Dr. Th. Rehren erstellt werden; alle übrigen Untersuchungen erfolgten im Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Freiburg.

33 TAFEL 1951 und 1953 (2. Auflage, von K. WAGENMANN neubearbeitet und erweitert).

34 BIRINGUCCIO 1540, AGRICOLA 1556, ERCKER 1580, GROSS um 1550, BERWARDUM 1673, VON SCHÖNBERG 1693, RÖßLER 1700, SCHNABEL 1894 und 1903 u.a..

3. Hüttentechnische Grundlagen der Blei-, Silber- und Kupfergewinnung

Es werden nun zunächst einige hüttenkundliche Grundlagen erläutert[35], die zum besseren Verständnis der Problematik beitragen sollen. Die Ausführungen beziehen sich ausschließlich auf trockene Gewinnungsverfahren in Hochtemperaturprozessen (= Pyrometallurgie, im Gegensatz zu nassen Verfahren, wie z.B. Laugung und Amalgamation, oder elektrochemischen Verfahren). Eingegangen wird auf Art und Zusammensetzung der Rohstoffe (unter besonderer Berücksichtigung der im südlichen Schwarzwald vorkommenden Erze), auf Reaktionsabläufe während der Hüttenprozesse, auf Art und Zusammensetzung von Hüttenerzeugnissen sowie auf Aufbau und Funktionsweise der verwendeten Öfen.

3.1. Grundprinzipien der Metallgewinnung aus den Erzen

Für eine pyrometallurgische Metallgewinnung aus metallhaltigen Erzen müssen aus technologischer Sicht folgende grundlegenden Voraussetzungen gegeben sein: Verfügbarkeit von Rohstoffen (Erz, Zuschläge), Energie (Brennstoff, evtl. Wasserkraft) und Ofenbaumaterial (Lehm, Wasser, geeignete Steine, evtl. Ziegel- bzw. Schamottesteine) sowie vor allem auch technisches Wissen (Ofenbau, Gebläsetechnik, Prozeßführung, Probierkunst) und Erfahrung (erfahrenes Hüttenpersonal).

Für die Wahl eines geeigneten Gewinnungsverfahrens ist die Art und Zusammensetzung der gegebenen Ausgangserze bzw. das oder die Zielmetalle von entscheidender Bedeutung. Häufig sind die Ausgangserze polymetallisch, wie es auch bei den Lagerstätten des südlichen Schwarzwaldes zum großen Teil der Fall ist, so daß kombinierte Verfahren zum Einsatz kommen müssen, die eine gleichzeitige bzw. sukzessive Gewinnung verschiedener Metalle ermöglichen (z.B. Blei, Silber und Kupfer). Die Gewinnung von Silber auf pyrometallurgischem Wege ist untrennbar mit der Metallurgie des Bleis verbunden; Blei weist in geschmolzenem Zustand ein relativ hohes Lösungsvermögen für Silber auf und kann deshalb als "Sammler" für dieses Metall eingesetzt werden. In einem speziellen Verfahren - dem Kupellationsprozeß - wird das während des Verhüttungsprozesses im Blei angereicherte Silber von diesem getrennt.

Die Metalle sind in den Erzen chemisch an Begleitelemente gebunden, von denen sie durch geeignete Prozesse abgetrennt werden müssen. Die Erze liegen zudem verwachsen mit Gangart und Nebengestein vor, die ebenfalls entfernt werden müssen, was durch eine mechanische Aufbereitung selten quantitativ gelingt. Dies muß bei der Verhüttung durch den Einsatz geeigneter Methoden erreicht werden. Sulfidische Erze werden häufig zunächst einem Röstprozeß unterworfen, welcher eine Trocknung des Gutes, eine Auflockerung des Kornverbandes sowie eine teilweise Aufoxidierung bzw. Entfernung von Schwefel (wenn nötig auch von Arsen und Antimon) zum Ziel hat. Die so vorbehandelten Erze können in einem darauffolgenden Schmelzprozeß, der meist unter reduzierenden Bedingungen in einem Schachtofen stattfindet, zu metallreichen Zwischenprodukten oder Rohmetallen weiterverarbeitet werden. Als Reduktionsmittel dient im geschichtlichen Zusammenhang fast ausschließlich Holzkohle bzw. das bei der Verbrennung von Holzkohle entstehende Gas Kohlenmonoxid (CO).

---

35 Über metallhüttenkundliche Grundlagen vgl. vor allem die Lehrbücher von SCHNABEL 1894, TAFEL 1951 und 1953 sowie PAWLEK 1983.

Der Kernpunkt bei den meisten Verhüttungsverfahren ist die vom Hüttenmann gesteuerte Bildung einer silikatischen Schlacke beim Schmelzvorgang. Die Schlacke nimmt ungewünschte Bestandteile und Verunreinigungen der Ausgangsstoffe auf und bindet diese an sich, während sie gleichzeitig die in ihr erzeugten metallreichen Schmelzen vor unerwünschten Reaktionen, wie z.B. vor Oxidation, schützt. Die Metalle sammeln sich während des Schmelzprozesses in Form von Sulfid- und/oder Metallschmelzen, die sich aus den silikatischen Schlackenschmelzen aufgrund von Dichteunterschieden absetzen können. Um eine optimale Trennung zu gewährleisten, muß die Schlacke folgende Eigenschaften besitzen:

- eine niedrige Viskosität (Zähigkeit) und eine nicht zu hohe Dichte (< 3,5 g/cm^3), um ein leichtes Absetzen der metallreichen Schmelzen zu ermöglichen
- eine geringe Löslichkeit für die metallreichen Schmelzen, um Metallverluste möglichst gering zu halten
- eine geeignete Schmelztemperatur, die einerseits den energietechnischen Möglichkeiten entspricht, andererseits aber auch der Zusammensetzung der Ausgangserze angepaßt sein muß; die Schmelztemperaturen der Schlacken liegen gewöhnlich im Bereich zwischen 1100 und 1300 °C (1000 und 1400°C), je nach Zusammensetzung

Um geeignete Schlackenzusammensetzungen zu erhalten, ist in der Regel der Einsatz von Zuschlagstoffen (Flußmitteln) erforderlich; nur unter bestimmten Umständen ist die Zusammensetzung des Erzkonzentrates hierfür bereits ausreichend - die Erze sind dann "selbstfliessend". Die Asche der Brennstoffe (Holzkohlenasche, Holzasche) sowie resorbiertes Material aus Ofenwandung und Ofenauskleidung (Ofenlehm, "Gestübbelehm" = Gemenge aus Lehm und Holzkohle) gehen ebenfalls in die Schlackenzusammensetzung ein und können die Eigenschaften der Schlackenschmelze beeinflussen.

Der Vorgang der Abtrennung der Metall- bzw. Metallsulfidschmelzen von der Schlacke erfolgt niemals quantitativ, so daß in den Schlacken immer Reste der Zwischenprodukte in suspendierter Form verbleiben. Auch ist die Schlacke selbst in der Lage, Metalle zu lösen bzw. diese in silikatische Bindung zu überführen; dies gilt z.B. für das Eisen, das eines der wichtigsten schlackenbildenden Elemente darstellt; so enthält beispielsweise eine Rennschlacke der frühen Eisenproduktion noch immer bis über 50 Gew.-% Eisen, zum großen Teil silikatisch gebunden, obwohl metallisches Eisen Ziel der Verhüttung gewesen ist. Der hohe Metallverlust beruht in diesem Falle auf den begrenzten Möglichkeiten des angewandten Verfahrens. Auch das Blei neigt in einem gewissen Grade zur Verschlackung bzw. zur Bildung von Bleisilikaten. Schlacken stellen den mengenmäßig weitaus größten Anteil an den Abfallprodukten der Verhüttungsprozesse dar und gehören somit zu den wesentlichen Informationsträgern bei der Beantwortung archäometallurgischer Fragen. Ungleich seltener im Fundspektrum vertreten sind dagegen Zwischenprodukte, die in der Regel nahezu quantitativ wieder in den Prozeß zurückgeführt wurden oder Endprodukte, die am Ende der Produktionskette aus dieser entfernt wurden. Somit erlaubt insbesondere die mineralogisch/chemische Untersuchung der Schlacken und der in diesen enthaltenen Einschlüsse Rückschlüsse auf Ausgangserze und Zielmetalle, in günstigen Fällen auch auf bestimmte Lagerstätten oder Lagerstättenbereiche sowie auf verwendete Zuschlagstoffe, Ofenkonstruktionen und Prozeßparameter wie Temperaturen und Ofenatmosphären.

Insgesamt stellt sich der Verhüttungsvorgang als ein äußerst komplexes physikalisch/chemisches System dar, das nicht bis ins letzte Detail aufgeschlüsselt werden kann und das deshalb vor allen Dingen auch auf Erfahrungswerten beruht, auf die allein sich schließlich Genera-

tionen von Hüttenleuten der frühen Epochen verlassen mußten. Die Metallgewinnung im Hüttenprozeß war deshalb seit jeher eine regelrechte Kunst und erforderte erfahrene Meister zu ihrer Bewerkstelligung. So waren erfahrene Hüttenleute - ebenso wie andere Fachleute aus dem Montanbereich - schon im Mittelalter sehr gefragt und immer wieder werden in den Überlieferungen Reisen von Spezialisten in weit entfernte Bergbauregionen erwähnt und somit ein früher Technologietransfer belegt[36].

3.2. Kupfergewinnung

3.2.1. Ausgangserze

Für die Kupfergewinnung kommen in den Lagerstätten des südlichen Schwarzwalds in erster Linie Kupferkies und Fahlerze in Betracht. Diese treten vor allem in den Erzgängen der Ganggruppen G (Quarz-Eisenspat-Schwerspatgänge mit Kupferkies und Zinkblende) und C (Quarz-Kies-Fahlerzgänge) auf. Der vom westlichen Schwarzwaldrand aus über das untere Münstertal leicht zu erreichende Riggenbachgang (Ganggruppe G) mit seinen ehemals reichen Kupferkiesvorkommen sowie auch die Fahlerzvorkommen bei St. Ulrich hätten bereits für den urgeschichtlichen Bergmann in der Bronzezeit attraktive Lagerstätten dargestellt und bieten sich somit für eine archäologische Spurensuche an. Oxidische Kupfererze (Malachit, Azurit, Chrysokoll u.a.) stehen im südlichen Schwarzwald, wenn überhaupt, nur in sehr kleinem Maßstab in den Oxidationsbereichen von Primärerzvorkommen zur Verfügung und bilden keine eigenen Lagerstätten. Ebenso tritt auch gediegen Kupfer nur hin und wieder in geringen Mengen auf, so z.B. im Rotenbachgang im Todtnauer Revier (zusammen mit Kupferkies, Buntkupferkies und Fahlerz) sowie in einigen weiteren sehr kleinen Vorkommen am westlichen Schwarzwaldrand (Ehrenstetter Grund, Norsinger Grund), die allerdings - so weit sie heute bekannt sind - zu früheren Zeiten offensichtlich nicht abgebaut bzw. nicht aufgefunden wurden. Im großen und ganzen betrachtet erreichte die Kupfergewinnung im südlichen Schwarzwald sicherlich nicht denselben Stellenwert wie die Gewinnung des Silbers, ihre wirtschaftliche Bedeutung darf aber, ebenso wie die der Bleigewinnung, keinesfalls unterschätzt werden.

wichtige Kupfererze und deren Kupfergehalte in Gew.-%:

Chalkopyrit (Kupferkies)	$CuFeS_2$	35
Bornit (Buntkupferkies)	Cu_5FeS_4	63
Covellin (Kupferindig)	CuS	66
Chalkosin (Kupferglanz)	Cu_2S	80
ged. Kupfer	Cu	100
Cuprit (Rotkupfererz)	Cu_2O	89
Tennantit (Arsenfahlerz)	$Cu_{12}As_4S_{13}$	52
Tetraedrit (Antimonfahlerz)	$Cu_{12}Sb_4S_{13}$	46
Malachit	$Cu_2[(OH)_2\|CO_3]$	57
Azurit	$Cu_3[OH\|CO_3]_2$	55
Chrysokoll	$CuSiO_3 + aq$	

36 Über den weitreichenden Technologietransfer im mitteleuropäischen Montanwesen im späten Mittelalter und in der frühen Neuzeit vgl. z.B. STROMER 1984.

3.2.2. Gewinnungsverfahren am Beispiel Kupferkies (Chalkopyrit)[37]

Um das Kupfer aus dem sulfidischen Erz Chalkopyrit ($CuFeS_2$) abzuscheiden, muß der Schwefel als SO_2 entfernt und das Eisen verschlackt werden. Dies geschieht am vorteilhaftesten über einen mehrstufigen Prozeß, der mit einem Röstvorgang beginnt, ein anschließendes Steinschmelzen sowie ein Totrösten des Zwischenproduktes Stein beinhaltet[38] und schließlich mit einer Reduktion der gewonnenen Kupferoxide zu metallischem Kupfer endet (Abb. 6). Das Verfahren des Steinschmelzens wird durch die gegenüber den anderen Metallen höchste Affinität des Kupfers (unter den gegebenen Prozeßtemperaturen) zum Schwefel ermöglicht. Der beim Schmelzprozeß erzeugte Kupferstein besteht im wesentlichen aus Kupfer-, Kupfer/Eisen- und Eisensulfiden.

3.2.2.1. Röstarbeit

Bei der Röstarbeit handelt es sich zunächst um eine partielle Röstung des Ausgangsmaterials[39] (im Gegensatz zum Totrösten, siehe unten, bei dem das Zwischenprodukt Stein vollständig in Kupferoxid umgewandelt wird). Während des Röstvorganges werden aus den Kupfer/Eisen-Sulfiden Metalloxide, an Schwefel abgereicherte Sulfide und Sulfate gebildet. Der Röstprozeß verläuft im allgemeinen exotherm (= energieliefernd), so daß in der Regel bereits das Erreichen der Zündungstemperatur ausreicht, um den Vorgang von selbst ablaufen zu lassen. Pyritgehalte setzen die Zündungstemperaturen herab und wirken sich günstig auf den Brennstoffverbrauch aus. Bei der Röstung gelten folgende Grundsätze:

- Die Beschickung (in diesem Falle das aufgegebene Erz) sollte in einer günstigen Korngröße vorliegen
- Die Beschickung muß einer Vortrocknung unterzogen werden
- Es muß eine gute Luftzufuhr gewährleistet sein (flache Ausbreitung des Röstgutes, eventuell mehrmaliges Umschichten von unten liegenden Teilchen nach oben während des Röstvorganges)
- Die Rösttemperatur von etwa 800 °C muß über einen längeren Zeitraum gehalten werden (unter Umständen mehrere Tage oder Wochen, aber nicht über 900 °C)
- Unnötiges Abkühlen durch zu große Luftzufuhr sollte vermieden werden (Wärmeisolierung, kleine Oberflächen)
- Der Röstvorgang sollte ohne Unterbrechung erfolgen

Beim Röstvorgang werden neben Schwefel auch im Erz eventuell vorhandenes Arsen und Antimon weitgehend verflüchtigt (als As_2O_3 bzw. Sb_2O_3); diese Elemente würden sich ungünstig auf den anschließenden Schmelzprozeß auswirken.

---

37 Vgl. hierzu auch HAUPTMANN 1985 mit ausführlichen Darstellungen zur Kupfermetallurgie am Beispiel der archäometallurgisch untersuchten, frühgeschichtlichen Kupfergewinnung im Oman.

38 Über Zwischen- und Abfallprodukte bei der Verhüttung s. auch Kap. 3.5. (S. 37 ff).

39 Vgl. HAUPTMANN 1985, S. 74 ff.

Chalkopyrit zersetzt sich beim Rösten zu Bornit (Cu_5FeS_4) bzw. Bornitmischkristallen unter Ausscheidung von Pyrrhotin (FeS) und Schwefel, die oxidiert werden. Bornit wird sukzessive zu Digenit/Chalkosin (Cu_9S_5/Cu_2S) umgewandelt, die das Endprodukt der partiellen Röstung darstellen:

$$CuFeS_2 \longrightarrow Cu_5FeS_4 \longrightarrow Cu_2S$$

Im Verlaufe des Röstvorganges können folgende Reaktionen ablaufen:

$$5\ CuFeS_2 + 2\ O_2 \longrightarrow Cu_5FeS_4 + 4\ FeS + 2\ SO_2$$
$$2\ Cu_5FeS_4 + O_2 \longrightarrow 5\ Cu_2S + 2\ FeS + SO_2$$

Bereits zu Cu_2O oxidiertes Cu_2S kann durch FeS wieder aufgeschwefel werden (im folgenden steht ein negatives Vorzeichen bei der Energiebilanz für eine exotherme, das heißt energieliefernde Reaktion, ein positives Vorzeichen für eine endotherme, energieverbrauchende Reaktion):

$$Cu_2O + FeS \longrightarrow Cu_2S + FeO \qquad - \quad 82{,}6\ kJ/mol$$

Sulfate können sich bilden nach:

$$2\ CuFeS_2 + {}^{15}/_2\ O_2 \longrightarrow 2\ CuSO_4 + Fe_2O_3 + 2\ SO_2$$
$$2\ Cu_2O + 4\ SO_2 + 3O_2 \longrightarrow 4\ CuSO_4 \qquad - \quad 758{,}7\ kJ/mol$$

Die entstehenden oder auch im Ausgangsmaterial schon vorhandenen Eisensulfide (Pyrrhotin, FeS bzw. Pyrit, FeS_2) werden aufgrund niedriger Stabilität schnell entschwefelt und oxidiert. Die hierbei freiwerdende Energie beeinflußt den Röstablauf maßgeblich:

$$3\ FeS + 5\ O_2 \longrightarrow Fe_3O_4 + 3\ SO_2 \qquad - \ 1703{,}3\ kJ/mol$$
$$4\ FeS + 7\ O_2 \longrightarrow 2\ Fe_2O_3 + 4\ SO_2 \qquad - \ 2432{,}7\ kJ/mol$$

Die nach der partiellen Röstung entstandenen Röstprodukte bestehen im wesentlichen aus Bornit, Digenit/Chalkosin, Pyrrhotin und Eisenoxiden (Magnetit, Fe_3O_4; Hämatit, Fe_2O_3) sowie aus Kupfersulfaten.

3.2.2.2. Schmelzarbeit, Steinschmelzen

Die Erzeugung eines Kupfersteins aus den Röstprodukten unter gleichzeitiger Abscheidung der Gangart als Schlacke erfolgt mit Hilfe eines Schmelzprozesses im Schachtofen. Es kann prinzipiell unterschieden werden zwischen einer reduzierenden Schachtofenarbeit ("deutscher Prozeß") und einer oxidierenden Schachtofenarbeit ("englischer Prozeß"). Für das mittelalterliche und frühneuzeitliche Metallhüttenwesen in Mitteleuropa spielte sehr wahrscheinlich die reduzierende Schachtofenarbeit die entscheidende Rolle.

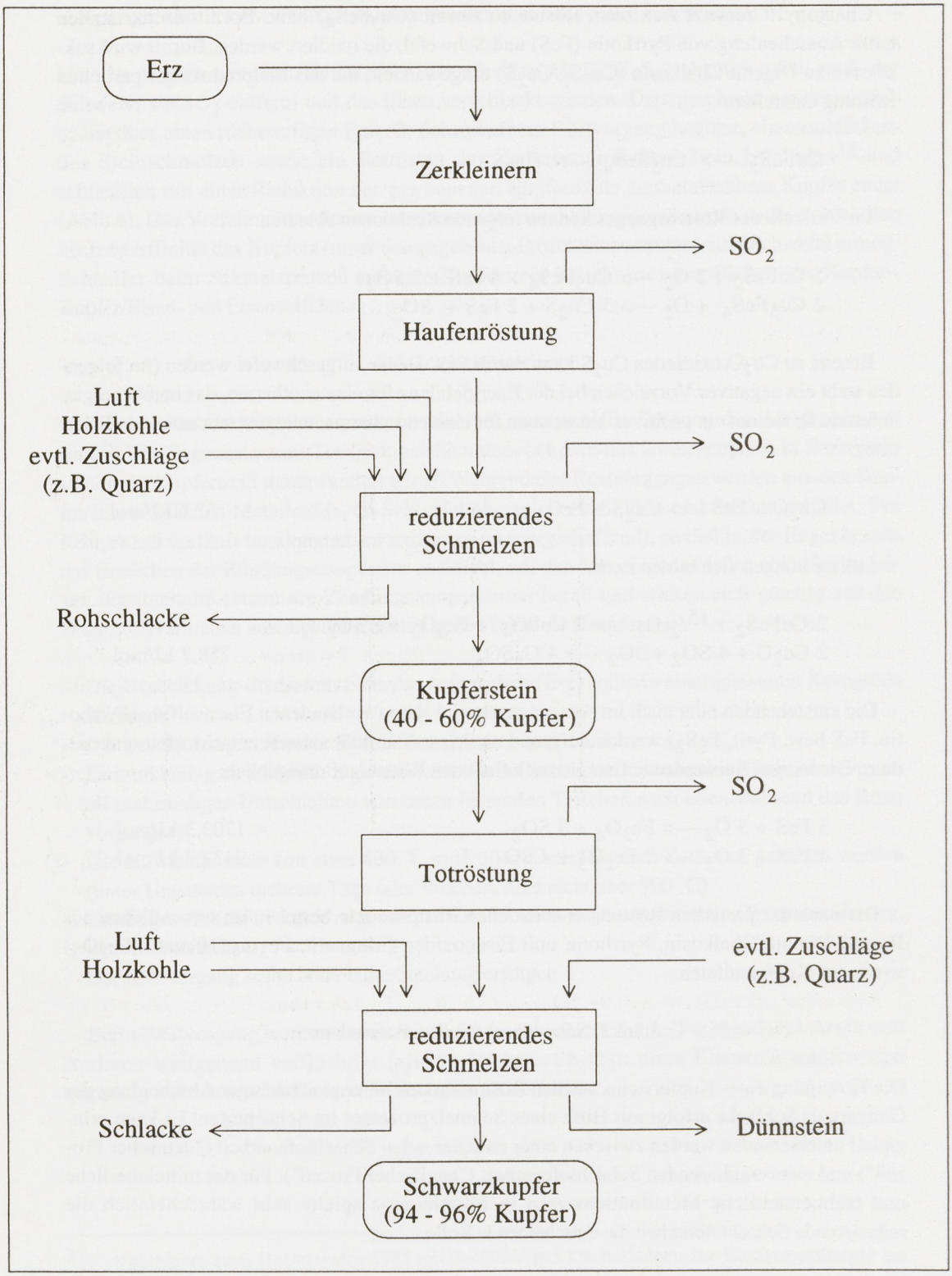


Abb. 6 Verhüttungsschema für sulfidische Kupfererze (nach BACHMANN 1993a bzw. nach CZEDIK-EYSENBERG, 1958).

a. Reduzierende Schachtofenarbeit, Konzentrationsschmelzen im Schachtofen in reduzierender Atmosphäre, "deutscher Prozeß"

Die beim Röstvorgang entstandenen Eisenoxidverbindungen (Magnetit, Hämatit) werden beim Schmelzprozeß im Schachtofen unter reduzierenden Bedingungen mit Kieselsäure (Quarz, SiO_2) verschlackt. Die Kupfersulfide werden als Kupferstein geschmolzen und können sich aus der Schlacke gravitativ absetzen. Ein Schwefelüberschuß während der Reaktion bindet sich an die dem Kupfer in der Affinitätsreihe zunächst liegenden Metalle, im wesentlichen an Eisen (als Pyrrhotin). Ist der Kupfergehalt dagegen höher als der zur Bildung von Kupferstein erforderliche Schwefelgehalt, so scheidet sich metallisches Kupfer ab bzw. es geht in die Schlacke. Der Schwefelgehalt muß deshalb hoch genug gehalten werden, so daß sich auch noch FeS (bei den hohen Temperaturen gegenüber FeS_2 stabil) bilden kann. Ist durch die mehrfache Aneinanderreihung von Röst- und Schmelzdurchgängen schließlich ein Kupferstein mit einer genügend hohen Konzentration an Kupfer erreicht (Spurstein, Kupfergehalt > 60 %), so kann dieser in einem weiteren Schritt, dem Totrösten, in Kupferoxide umgewandelt werden, die schließlich bei der Schwarzkupferarbeit über eine Reduktion in metallisches Rohkupfer überführt werden können.

b. Oxidierende Schachtofenarbeit, Pyritschmelzen, pyritisches Schmelzen, "englischer Prozeß"

Diesen vor allem im modernen Hüttenwesen angewandten Verfahren liegt der Gedanke zugrunde, die Verbrennungsenergie des Pyrits (FeS_2) beim Schmelzprozeß zu nutzen, das heißt Röst- und Schmelzarbeit im gleichen Ofen durchzuführen. Pyritschmelzen (Abrösten und Schmelzen erfolgen gleichzeitig) und pyritisches Schmelzen (Abrösten und Schmelzen erfolgen nacheinander) arbeiten praktisch mit nur sehr geringem Brennstoffeinsatz (Holzkohle, Koks). Brauchbare Ergebnisse wurden gegen Ende des 19. Jahrhunderts erzielt[40]. Hauptmann 1985 stellt Überlegungen an, inwieweit dieses Verfahren auch schon in frühgeschichtlicher Zeit bewußt eingesetzt wurde[41].

3.2.2.3. Schwarzkupferarbeit

Die Schwarzkupferarbeit hat zunächst eine Überführung des beim Schachtofenschmelzen erzeugten Spursteins in Kupferoxide zum Ziel, die anschließend zu metallischem Kupfer reduziert werden. Dies kann sowohl über ein Röstreduktionsverfahren als auch über ein Röstreaktionsverfahren erfolgen. Beim Röstreduktionsverfahren ("deutscher Prozeß") wird zunächst der gesamte Kupferstein in Kupferoxid überführt (Totrösten) und anschließend zu metallischem Kupfer reduziert:

$Cu_2S + {}^3/_2\ O_2 \longrightarrow Cu_2O + SO_2$	- 385,3 kJ/mol
$2\ CuSO_4 \longrightarrow 2\ CuO + 2\ SO_2 + O_2$	+ 413,0 kJ/mol
$Cu_2O + CO \longrightarrow 2\ Cu + CO_2$	
$CuO + CO \longrightarrow Cu + CO_2$	

40 Vgl. TAFEL 1951, Bd. I, S. 344.
41 Vgl. HAUPTMANN 1985, S. 101 f.

Beim Röstreaktionsverfahren ("englischer Prozeß") findet eine teilweise Überführung des Cu_2S in Oxide statt, mit anschließender Kupferausscheidung infolge deren Reaktion mit unverändertem Cu_2S:

$$Cu_2S + 6\ CuO \longrightarrow 4\ Cu_2O + SO_2 \quad + \quad 27{,}6\ kJ/mol$$
$$Cu_2S + 2\ Cu_2O \longrightarrow 6\ Cu + SO_2 \quad + \quad 140{,}7\ kJ/mol$$

Auch durch Einblasen von Sauerstoff in die flüssige Kupfersteinschmelze kann, ohne ein Totrösten durchführen zu müssen, Kupferoxid bzw. Kupfer erzeugt werden. Dieser Verblase-Prozeß wurde in Japan bereits im 16. Jahrhundert durchgeführt ("Mabukiprozeß")[42].

$$2\ Cu_2S + 3\ O_2 \longrightarrow 2\ Cu_2O + 2\ SO_2 \quad - \quad 799{,}3\ kJ/mol$$
$$Cu_2S + 2\ O_2 \longrightarrow 2\ CuO + SO_2 \quad - \quad 541{,}8\ kJ/mol$$
$$Cu_2S + 2\ Cu_2O \longrightarrow 6\ Cu + SO_2 \quad + \quad 140{,}7\ kJ/mol$$

3.3. Bleigewinnung

3.3.1. Ausgangserze

Für die Bleigewinnung kommen die untenstehenden Erzmineralien in Betracht, von denen in den Revieren des Südschwarzwaldes fast ausschließlich der Bleiglanz als nahezu einziges Blei-Primärerz von Bedeutung ist; lediglich in den Erzgängen der Ganggruppe D (Quarz-Kies-Antimonerzgänge) tritt Blei verbreitet auch in Pb/Sb-Sulfosalzen der Boulangeritgruppe auf[43]. In den Oxidationsbereichen der Bleiglanzlagerstätten kommen zwar zahlreiche Bleisekundärminerale vor - vor allem Grünbleierze und Cerussit -, deren Menge hat in der Regel jedoch nicht zur Ausbildung eigener Lagerstätten ausgereicht. Eine Ausnahme stellt hier das Gebiet um den Schauinsland dar, in dem nach historischen Überlieferungen[44] und Funden auf den Halden eine ausgeprägte Oxidationszone mit reichen Grünbleierz-Vorkommen auftrat.

wichtige Bleierze und deren Bleigehalte in Gew.-%:

Galenit (Bleiglanz)	PbS	87
Cerussit (Weißbleierz)	$PbCO_3$	78
Anglesit (Vitriolbleierz)	$PbSO_4$	68
Pyromorphit (Grün-, Braunbleierz)	$Pb_5[Cl(PO_4)_3]$	76
Mimetesit (Grünbleierz)	$Pb_5[Cl(AsO_4)_3]$	70
Wulfenit (Gelbbleierz)	$PbMoO_4$	57

42 Vgl. TAFEL 1951, Bd. I, S. 384 sowie LEVIN/HAUPTMANN 1984.

43 Vgl. WALENTA 1957 oder auch den Beitrag über die Gewinnung von Antimonium Crudum bei Sulzburg in diesem Band (SIEBENSCHOCK/GOLDENBERG 1995).

44 Vgl. z.B. METZ 1966, S. 95; siehe auch Kap. 4.5.1., S. 133.

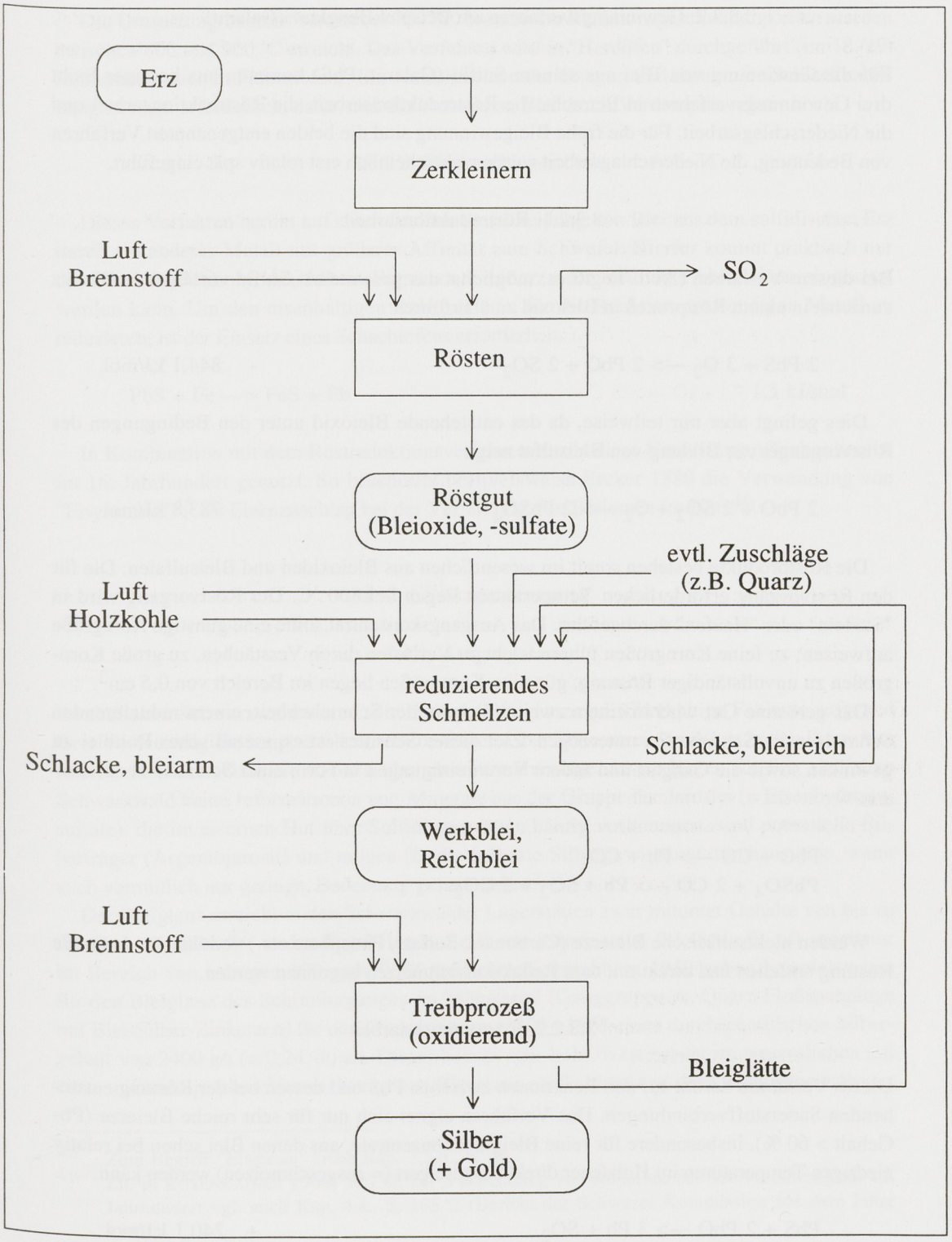


Abb. 7 Verhüttungsschema für Blei/Silber-Erze (Röstreduktionsverfahren) nach BACHMANN 1993.

3.3.2. Gewinnungsverfahren am Beispiel Bleiglanz (Galenit)

Für die Gewinnung von Blei aus seinem Sulfid (Galenit, PbS) kommen aus heutiger Sicht drei Gewinnungsverfahren in Betracht: die Röstreduktionsarbeit, die Röstreaktionsarbeit und die Niederschlagsarbeit. Für die frühe Bleigewinnung sind die beiden erstgenannten Verfahren von Bedeutung, die Niederschlagsarbeit wurde wahrscheinlich erst relativ spät eingeführt.

3.3.2.1. Röstreduktionsarbeit

Bei diesem Verfahren (Abb. 7) gilt es, möglichst das gesamte als Sulfid vorliegende Bleierz zunächst in einem Röstprozeß in Bleioxid zu überführen:

$$2\ PbS + 3\ O_2 \longrightarrow 2\ PbO + 2\ SO_2 \qquad - \ 844{,}1\ kJ/mol$$

Dies gelingt aber nur teilweise, da das entstehende Bleioxid unter den Bedingungen des Röstvorganges zur Bildung von Bleisulfat neigt:

$$2\ PbO + 2\ SO_2 + O_2 \longrightarrow 2\ PbSO_4 \qquad - \ 783{,}8\ kJ/mol$$

Die Röstprodukte bestehen somit im wesentlichen aus Bleioxiden und Bleisulfaten. Die für den Röstvorgang erforderlichen Temperaturen liegen bei 800 °C. Der Röstvorgang wird in "Stadeln" oder "Haufen" durchgeführt. Das Ausgangskonzentrat sollte eine günstige Korngröße aufweisen; zu feine Korngrößen führen leicht zu Verlusten durch Verstäuben, zu große Korngrößen zu unvollständiger Röstung; günstige Korngrößen liegen im Bereich von 0,5 cm^3.

Das geröstete Gut wird in einem zweiten Schritt, der Schmelzarbeit, einem reduzierenden Schmelzen im Schachtofen unterzogen. Ziel dieses Schrittes ist es, metallisches Rohblei zu gewinnen sowie die Gangart und andere Verunreinigungen in Form einer Schlacke abzuscheiden.

$$PbO + CO \longrightarrow Pb + CO_2$$
$$PbSO_4 + 2\ CO \longrightarrow Pb + SO_2 + 2\ CO_2$$

Werden nichtsulfidische Bleierze (Carbonate, Sulfate, Phosphate etc.) verhüttet, so kann die Röstung entfallen und direkt mit dem Reduktionsschmelzen begonnen werden.

3.3.2.2. Röstreaktionsarbeit

Dieses Verfahren beruht auf den Reaktionen zwischen PbS und dessen bei der Röstung entstehenden Sauerstoffverbindungen. Das Verfahren eignet sich nur für sehr reiche Bleierze (Pb-Gehalt > 60 %), insbesondere für reine Bleiglanzkonzentrate, aus denen Blei schon bei relativ niedrigen Temperaturen im Holzfeuer direkt ausgeseigert (= ausgeschmolzen) werden kann.

$$PbS + 2\ PbO \longrightarrow 3\ Pb + SO_2 \qquad + \ 240{,}1\ kJ/mol$$
$$PbS + 3\ PbSO_4 \longrightarrow 4\ PbO + 4\ SO_2 \qquad + \ 753{,}6\ kJ/mol$$
$$PbS + PbSO_4 \longrightarrow 2\ Pb + 2\ SO_2 \qquad + \ 411{,}3\ kJ/mol$$
$$PbO + CO \longrightarrow Pb + CO_2$$

Die Umsetzung beginnt bereits bei 700 °C, brauchbare Reaktionsgeschwindigkeiten werden zwischen 800 und 900 °C erreicht. Das Verfahren wird in "Herdöfen" durchgeführt (im 18./19. Jahrhundert auch in Flammöfen). Ein Aufschmelzen der Gangart und damit eine Schlackenbildung ist nicht erforderlich, dafür sind die Verluste an Blei durch Verdampfen relativ hoch.

3.3.2.3. Niederschlagsarbeit

Dieses Verfahren beruht auf einer direkten Ausscheidung von Blei aus dem sulfidischen Erz durch ein anderes Metall mit größerer Affinität zum Schwefel. Hierfür kommt praktisch nur das Eisen in Betracht, das z.B. in Form von Eisenerz oder auch von Abfalleisen eingesetzt werden kann. Um den eisenhaltigen Rohstoff zum für die Reaktion notwendigen Metall zu reduzieren, ist der Einsatz eines Schachtofens erforderlich.

$$PbS + Fe \longrightarrow FeS + Pb \qquad - \quad 1{,}3 \text{ kJ/mol}$$

In Kombination mit dem Röstreduktionsverfahren wurde diese Umsetzung offenbar bereits im 16. Jahrhundert genutzt. So beschreibt beispielsweise Ercker 1580 die Verwendung von "Eisensauen"[45] als Eisenzuschlag bei der Verhüttung von Bleierzen im Harz[46].

3.4. Silbergewinnung

3.4.1. Ausgangserze

Im südlichen Schwarzwald waren silberhaltiger Bleiglanz und silberhaltige Fahlerze aufgrund ihrer Verbreitung die hauptsächlichen Silberträger. Über Silberanreicherungen in den Bereichen oberflächennaher Oxidationszonen über den Primärerzlagerstätten liegen für den südlichen Schwarzwald keine Informationen vor. Minerale aus der Gruppe der Jarosite (= Eisenhydroxysulfate), die im eisernen Hut über Sulfidlagerstätten häufig vorkommen, sind potentielle Silberträger (Argentojarosit) und mögen für die früheste Silbergewinnung durchaus eine, wenn auch vermutlich nur geringe, Bedeutung gehabt haben.

Der Bleiglanz erreicht in den Schwarzwälder Lagerstätten zwar mitunter Gehalte von bis zu 0,8 Gew.-% Silber[47], in der Regel liegen die Werte jedoch unter 0,1 Gew.-%, oft sogar nur im Bereich von wenigen 100 ppm[48]. Metz/Richter/Schürenberg 1957 geben beispielsweise für den Bleiglanz des Schindlerganges im Münstertal (Ganggruppe A, Quarz-Flußspatgänge mit Blei-Silber-Zinkerzen) für den Förderzeitraum 1809 - 1865 einen durchschnittlichen Silbergehalt von 2400 g/t (= 0,24 %) an. Dieser bereits sehr hohe Wert beruht im wesentlichen auf einer mikroskopischen Verwachsung von Bleiglanz mit Fahlerz und dem Rotgültigerz Pyrar-

---

45 Zum Begriff "Eisensau" siehe Kap. 3.5.6., S. 41.

46 Zit. in ROSENHAINER 1968, S. 130; zur Verwendung von Roheisen bei der Verhüttung im 16. Jahrhundert vgl. auch Kap. 4.4., S. 105 ff (Bericht der Schwazer Kommission aus dem Jahre 1540).

47 Nach einer alten Angabe enthielt der Bleiglanz in Prinzbach im Mittleren Schwarzwald bis zu 7,9 kg/t Silber (zitiert in BLIEDTNER/MARTIN 1986, S. 189).

48 Zu Silbergehalten in Bleiglanz aus einigen Lagerstätten im Südschwarzwald liegt eine umfangreiche Analysenserie von WIDEMANN 1988 vor (unveröffentl. Diplomarbeit, Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Freiburg).

gyrit. Ebenfalls im Schindlergang trat, neben gediegenem Silber, Pyrargyrit mitunter in derben Massen auf. Für eine Antimonfahlerzprobe aus dem Bereich St. Ulrich (Ganggruppe C, Quarz-Kies-Fahlerzgänge) geben die gleichen Autoren einen Silbergehalt von 1,45 % an. Die Erzkonzentrate (im wesentlichen Zinkblende/Bleiglanz), die in der Grube Schauinsland zwischen 1901 und 1953 gewonnen wurden, erbrachten insgesamt - neben 68000 t Zink und 12000 t Blei - 11700 kg Silber, was einem durchschnittlichen Silbergehalt von 0,1 % im Bleiglanz entspricht bzw. unter 0,1 %, wenn man berücksichtigt, daß auch die Zinkblende geringe Silbergehalte aufweisen kann[49]. Letzteres gilt übrigens auch für sulfidische Kupfererze.

wichtige Silbererze und deren Silbergehalte in Gew.-%:

Galenit (Bleiglanz)	PbS	bis	1
Tetraedrit (Antimonfahlerz)	$Cu_{12}Sb_4S_{13}$	bis	4
Freibergit (Silberfahlerz)	Cu-Ag-Sb-Fahlerz	>	10
Pyrargyrit (dunkles Rotgültigerz)	Ag_3SbS_3		60
Proustit (lichtes Rotgültigerz)	Ag_3AsS_3		65
ged. Silber	Ag		100
Argentit (Silberglanz)	Ag_2S		87
Chlorargyrit (Hornsilber)	AgCl		75
Argentojarosit	$AgFe_3[(OH)_6](SO_4)_2]$		23

Weitere Silberminerale, die im südlichen Schwarzwald nachgewiesen wurden, sind z.B.: Stephanit (Ag_5SbS_4), Miargyrit ($AgSbS_2$), Polybasit ($(Ag,Cu)_{16}Sb_2S_{11}$), Dyskrasit (Ag_3Sb), Argentopyrit ($AgFe_2S_3$)[50].

3.4.2. Gewinnungsverfahren

Je nach Ausgangserz bzw. den hauptsächlichen Silberträgern beginnt der Gewinnungsprozeß analog zu den Verfahren der Blei- bzw. Kupfergewinnung. Kernpunkt ist in beiden Fällen die Gewinnung eines silberhaltigen Werk- oder Reichbleis, aus dem das Silber über den Kupellationsprozeß gewonnen werden kann.

3.4.2.1. verbleiendes Schmelzen

Das häufigste Verfahren zur Silbergewinnung ist das verbleiende Schmelzen im Schachtofen, welches meist mit der Schmelzarbeit auf Werkblei identisch ist. Mit diesem Verfahren werden in der Regel die relativ ärmeren Silbererze verarbeitet. Aufgrund seiner Funktion als Edelmetallsammler nimmt das geschmolzene Blei den überwiegenden Teil des im Ausgangsgut vorhandenen Silbers auf. Das so erzeugte Blei wird "Werkblei", bei besonders hohen Silbergehalten auch "Reichblei" genannt (bei Silbergehalten > 1 Gew.-%). Die Herstellung des Werk- bzw. Reichbleis erfolgt über Verschmelzen mit bleireichem Gut (= verbleiendes

---

49 Zu den Silbergehalten einzelner Lagerstätten vgl. METZ/RICHTER/SCHÜRENBERG 1957, S. 50 und 63 (Schindler), S.107 (St. Ulrich), S. 128 (Schauinsland).

50 Über das Auftreten von Silbermineralen in den Schwarzwälder Lagerstätten vgl. WALENTA 1992.

Schmelzen). Hierfür können Bleiglätte, Bleisulfiderze, bleireiche "Ansätze", "Herd"[51] oder auch bleireiche Schlacken verwendet werden.

3.4.2.2. Einränkearbeit

Bei silberreichen Ausgangserzen (edle Silbererze) kann das Silber durch Einränken des Gutes in ein schmelzflüssiges Bleibad in letzterem angereichert werden. Dabei wirken Blei und Bleiglätte zerlegend auf die Silberverbindungen. Es entsteht unmittelbar ein treibwürdiges Reichblei, zum Beispiel nach den Reaktionen:

$Ag_2S + Pb \longrightarrow PbS + 2\ Ag$ - 68,1 kJ/mol

$Ag_2S + 2\ PbO \longrightarrow 2\ Ag + 2\ Pb + SO_2$ + 590,7 kJ/mol

3.4.2.3. Seigerhüttenprozeß

Ein besonderes Verfahren zur Silbergewinnung aus silberhaltigen Kupfererzen ist der im 15. Jahrhundert entwickelte "Seigerhüttenprozeß"[52]. Dieser setzt nach der Gewinnung von Schwarzkupfer an und umgeht damit größere Silberverluste, die auftreten, wenn Kupferstein direkt verbleiend geschmolzen wird. Beim Seigerverfahren wird zunächst oberhalb 990 °C eine Schmelze aus silberhaltigem Kupfer und einer größeren Menge Blei erzeugt. Da im festen Zustand Kupfer in Blei mehr oder weniger unlöslich ist[53], findet während des langsamen Abkühlens eine nahezu vollständige Entmischung der beiden Metalle statt. Dabei kristallisiert aufgrund der großen Schmelzpunktsdifferenz zunächst das Kupfer aus (Schmelzpunkt von Kupfer: 1083 °C), während das in ihm ursprünglich gelöste Silber im flüssigen Bleibad verbleibt (Schmelzpunkt von Blei: 327 °C). Nach dem vollständigen Erstarren liegt schließlich ein Kupfergerüst vor, zwischen dem sich das Blei mit nahezu dem gesamten Silberanteil sowie nur noch geringen Resten von Kupfer befindet. Nun kann durch einen weiteren Schmelzprozeß bei mittleren Temperaturen - das eigentliche "Seigern" - das Blei als silberhaltiges Werkblei ausgeschmolzen (= ausgeseigert) werden. Hierzu werden Herdöfen eingesetzt.

3.4.2.4. Das Abtreiben des Reichbleis - die Kupellation

Hat man silberhaltiges Blei nach einem der oben beschriebenen Verfahren gewonnen, so kann das Silber über den "Kupellationsprozeß" vom Blei getrennt werden, das praktisch einzige bereits in der Antike bekannte und seither angewandte pyrometallurgische Silbergewinnungsverfahren.

Bläst man Luft auf die Oberfläche eines hoch erhitzten Bades von geschmolzenem Blei, so wird dieses oxidiert und es entsteht eine Haut aus Bleioxid (Bleiglätte, PbO), die in flüssiger Form abgezogen werden kann, während das im Blei vorhandene Silber und andere Edelmetalle im restlichen Bleibad verbleiben (Abb. 8). Die während des Prozesses fortlaufend erzeugte Glätte muß stets flüssig gehalten werden (Schmelzpunkt von PbO = 886 °C), daher sind für diesen Prozeß Temperaturen im Bereich von 900 bis 1000 °C erforderlich. Gegen Ende eines

---

51 Erläuterungen zu pyrometallurgischen Erzeugnissen und Abfallprodukten siehe Kap. 3.5., S. 37 ff.

52 Über die Entwicklung des Seigerhüttenprozesses vgl. SUHLING 1976.

53 Zum binären Phasensystem Cu/Pb vgl. z.B. SCOTT 1991, S. 125 (Fig. 201).

Durchlaufes sollte die Möglichkeit einer Steigerung der Temperatur über den Schmelzpunkt des Silbers (= 960 °C) gegeben sein, also auf 1000 - 1100 °C. Nach dem Abstreichen der letzten Menge von zu Glätte oxidiertem Blei erscheint das geschmolzene Silber am Boden des Tiegels (Herdes) als "Silberblick" ("Blicksilber").

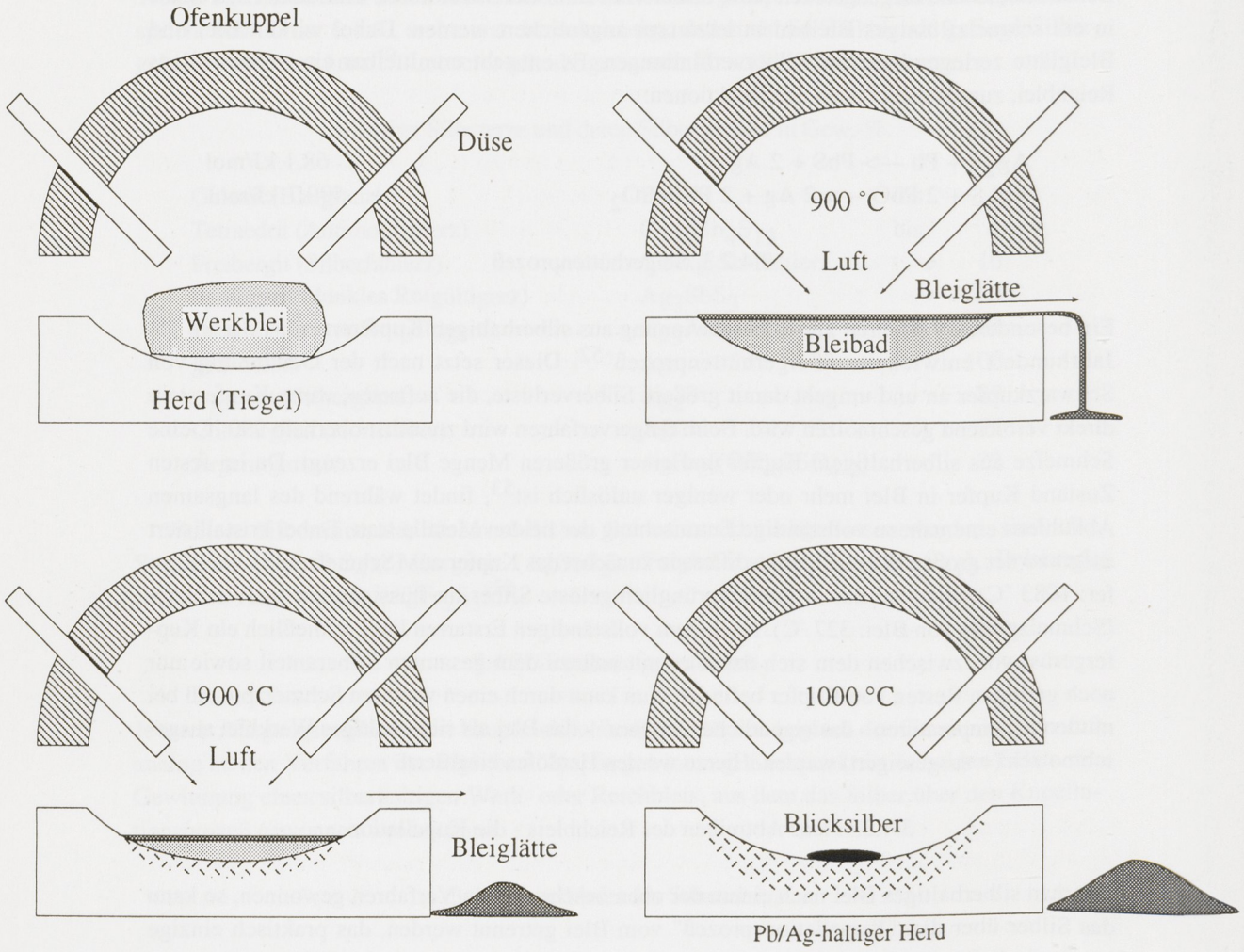


Abb. 8 Die Gewinnung von Silber aus Werkblei - der Kupellationsprozeß.

Der gesamte Prozeß wird Kupellationsprozeß oder auch Treibarbeit (Abtreibarbeit) genannt. Die hierfür verwendeten Tiegel oder "Herde" bestehen in der Regel aus weitgehend SiO_2-freiem Material (z.B. aus einem Gemenge von Kalk und Ton, aus Mergel oder aus Knochenasche), da eine Verschlackung des Bleis mit SiO_2 zu Bleisilikat den Prozeß behindert und zu Silberverlusten führt. Ein treibwürdiges Blei beginnt nach heutigen Gesichtspunkten bei einem Silbergehalt von ungefähr 1 Gew.-%. Die noch silberhaltigen Abfälle des Kupellationsprozesses, insbesondere der mit Bleioxiden vollgesogene Tiegel/Herd, wandern als bleireiche Zuschläge bzw. als silberhaltige Abfallprodukte wieder in den Schachtofen[54].

54 Zum Recycling von Kupellationsabfällen vgl. auch KEESMANN 1991 und 1993.

3.5. Pyrometallurgische Erzeugnisse und Abfallprodukte [55]

Bei der Verhüttung fallen neben den gewünschten Rohmetallen zahlreiche Zwischen- und Abfallprodukte an, die sich in den Schlackenhalden wiederfinden lassen. Diese Hinterlassenschaften bilden, neben den archäologischen Befunden, die Grundlage für die Rekonstruktion der Verhüttungsvorgänge[56]. Hierzu gehören in erster Linie die Schlacken sowie Steine (Kupferstein, Bleistein), Speisen, Eisensauen, Bleiglätte, Ofenbruch und Ofenansätze.

3.5.1. Rückstände der Röstarbeit

Während des Röstvorganges entstehen bei der Kupfergewinnung Cu/Fe-Sulfide, Eisenoxide und Kupfersulfate, bei der Bleigewinnung im wesentlichen Bleioxide und Bleisulfate. Im archäologischen Befund ist es meist sehr schwierig, Rückstände eines Röstprozesses nachzuweisen. Dies ist einerseits darauf zurückzuführen, daß es sich beim Röstgut um ein Zwischenprodukt handelt, das möglichst quantitativ bei den nachfolgenden Schmelzprozessen weiterverarbeitet wird, andererseits sind Röstprodukte außerordentlich instabil und zerfallen, durch Witterungseinflüsse bedingt, relativ rasch oder werden durch Oberflächenwässer ausgewaschen und fortgespült (Sulfate). So ist der sichere archäologische Nachweis eines Röstprozesses meist nur über entsprechende Konstruktionsbefunde (z.B. mit Steinen gesetzte Röststadel) möglich.

3.5.2. Schlacken

Schlacken bilden das hauptsächliche Abfallprodukt eines Verhüttungsvorganges (von den Ausnahmen abgesehen, bei denen wegen niedriger Prozeßtemperaturen keine Schlackenbildung erfolgt oder aufgrund der Rohstoffzusammensetzung eine Schlackenbildung nicht erforderlich ist) und sind in der Regel der archäologische Indikator bei der Suche nach früheren Hüttenplätzen. Schlacken sind aus meist mehreren Silikatverbindungen zusammengesetzte Schmelzprodukte, in denen Oxide (SiO_2, Al_2O_3, FeO, MnO, CaO, MgO, BaO, K_2O, Na_2O, P_2O_5, PbO, ZnO u.a.) gelöst sind und die nicht abgesetzte Metallverbindungen und Metalle in suspendierter Form sowie unaufgeschmolzene Chargenbestandteile (Erzreste, Zuschlagreste, Holzkohle, Ofenmaterial) enthalten bzw. enthalten können. Das spezifische Gewicht der Schlacken liegt gewöhnlich unterhalb von 3,5 g/cm^3. Schlacken sind nicht immer nur Abfallprodukte, sondern können als wertvolle Zuschläge auch wieder in den Verhüttungsprozeß zurückgeführt werden (= "Retourschlacken").

SiO_2 bildet den Grundbaustoff der silikatischen Schlacken und wird dem Prozeß im wesentlichen in Form von Quarz zugeführt, der als mit dem Erz verwachsene Gangart bereits vorliegt und/oder als Zuschlag zugegeben wird; mögliche Zuschläge sind, neben aufbereitetem Gangquarz, z.B. quarzreicher Sand, Sandstein oder kieselsäurereiche Gesteine. Mit zunehmendem SiO_2-Gehalt weist die Schlacke bei raschem Erstarren starke Tendenz zu Unterkühlungserscheinungen auf, das heißt sie erstarrt als Glas ohne definierten Schmelzpunkt. Bei rascher

---

55 Über pyrometallurgische Erzeugnisse und Abfallprodukte bei der Verhüttung vgl. TAFEL 1951, S. 318 ff (bei der Kupfergewinnung) sowie TAFEL 1953, S. 80 f und S. 97 ff (bei der Bleigewinnung).

56 Zum Thema Verhüttungsrückstände als archäometallurgisches Fundmaterial vgl. vor allem auch BACHMANN 1982.

Abkühlung entsteht so ein sprödes, amorphes Glas, bei langsamer Abkühlung dagegen ein kristallines Gefüge (wesentlich bruchfester). Basische, das heißt SiO_2-arme Schlacken erstarren sofort bei der Berührung mit kalter Außenluft ("kurze Schlacken"), saure, SiO_2-reiche Schlacken ziehen Fäden ("lange Schlacken"). Quarz ist - besonders bei SiO_2-reichen Schlacken - oftmals als Relikt von Gangart oder Quarzzuschlag in der Schlacke vorhanden; häufig liegt in diesen Fällen neben Quarz auch Cristobalit (= Hochtemperaturmodifikation von SiO_2) vor.

FeO ist eines der am häufigsten auftretenden schlackenbildenden Oxide. Die Verhüttung über Eisensilikatschlacken ist in der ur- und frühgeschichtlichen Metallurgie weit verbreitet und auch naheliegend, da Eisenverbindungen fast immer am Aufbau von Erzlagerstätten - als Gangart oder in den Erzmineralen selbst - beteiligt sind. Eisensilikatschlacken sind aus diesem Grunde meist auch am billigsten, da für die Verhüttung kein oder nur wenig Fremdmaterial als Zuschlagstoff beschafft bzw. eingekauft werden muß. Sie besitzen darüberhinaus relativ günstige Schmelztemperaturbereiche (zwischen 1100 und 1200 °C); allerdings können die Kupfer-Restgehalte in Eisensilikatschlacken aufgrund des Lösungsvermögens der Schlacken für Cu_2S sowie aufgrund ihrer hohen Dichte relativ hoch sein. Eisenreiche Schlacken neigen außerdem zur Ausscheidung von "Sauen" (siehe unten). Bei der frühgeschichtlichen Eisengewinnung im Rennfeuerverfahren wurde nahezu ausschließlich mit Eisensilikatschlacken gearbeitet. Bei der Erstarrung von Eisensilikatschlacken bildet sich als kristalline Schlackenphase häufig Fayalit (Fe_2SiO_4, Fayalitschlacke). **MnO** verhält sich ähnlich wie FeO und führt bei höheren Gehalten zu besonders dünnflüssigen Schlacken.

CaO ist ein weiteres, häufig am Aufbau von Schlacken beteiligtes Oxid, das in Form von Kalkspat (Calcit $CaCO_3$, Ankerit $CaFe[CO_3]_2$) aus der Gangart oder auch aus dem Nebengestein (Kalkstein) im Erzkonzentrat bereits enthalten sein kann oder in Form von Kalk ($CaCO_3$) als Zuschlag eingebracht wird. Es erhöht im allgemeinen - ab einem bestimmten Gehalt - den Schmelzpunkt einer Schlacke, macht diese jedoch leicht und setzt ihre Zähigkeit sowie ihr Lösungsvermögen für Cu_2S herab; ein CaO-Gehalt der Schlacke bis zu 25 Gew.-% ist zweckmäßig, vor allem dann, wenn billiger Kalk zur Verfügung steht. In CaO/FeO-Silikatschlacken bilden sich als kristalline Schlackenphasen häufig Minerale der Pyroxengruppe (z.B. Hedenbergit, $CaFe[Si_2O_6]$, Pyroxenschlacke); in den untersuchten Schlacken von den südschwarzwälder Hüttenplätzen wurden gelegentlich auch die Silikatminerale Larnit (Ca_2SiO_4) und Kirschsteinit ($CaFeSiO_4$) als kristalline Hauptbestandteile beobachtet. **MgO** - eingebracht z.B. über dolomitische Gangart, $CaMg[CO_3]_2$, oder über dolomitischen Kalkzuschlag - verhält sich ähnlich wie CaO und führt ab einem gewissen Gehalt zu einem deutlichen Anstieg der Schmelztemperaturen (Silikatphasen z.B.: Diopsid, $CaMg[Si_2O_6]$, Monticellit, $CaMgSiO_4$, Hypersthen, $(Fe,Mg)_2[Si_2O_6]$).

CaF_2 kann als Gangart in Form von Flußspat (Fluorit, CaF_2) am Aufbau von Erzlagerstätten beteiligt sein, wirkt als starkes Flußmittel und ist ein weiterer CaO-Lieferant. Da Fluorit aufgrund seines spezifischen Gewichtes ($D = 3{,}1\ g/cm^3$) und seiner guten Spaltbarkeit bei der Aufbereitung relativ einfach aus Erzkonzentraten entfernt werden kann, kann bei deutlichen CaF_2-Gehalten in Schlacken meist von einem gezielten Fluoritzuschlag ausgegangen werden. Durch Fluoritbeigabe werden Viskositäten und Schmelztemperaturen von Schlacken deutlich herabgesetzt (bis < 1100 °C). CaF_2 in der Schlacke fördert insbesondere die Zerlegung des

normalerweise schwer schmelzbaren Baryts ($BaSO_4$)[57]. Beim Abkühlen bleibt Fluor bis zu einem gewissen Maße im silikatischen Glas gelöst und kristallisiert bei Überangebot an Fluor und bei ausreichend vorhandenem Ca als eigenständige Fluoritphase aus (Fluoritschlacke).

BaO tritt in Schlacken bei der Verhüttung von Erzen mit schwerspathaltiger Gangart auf. Aufgrund des hohen spezifischen Gewichtes von Baryt ($BaSO_4$, D = 4,5 g/cm^3) kann dieser nur schwer bei der Aufbereitung vom Erz getrennt werden und wandert deshalb teilweise mit in den Verhüttungsprozeß. Da BaO in den Silikatverbindungen der Schlacke den Platz des CaO's einnehmen kann, ist für die Schlackenbildung anstelle von Kalk ($CaCO_3$) auch ein gezielter Zuschlag von Baryt möglich, z.B. dann, wenn die Beschaffung von Kalk nicht möglich oder zu teuer ist. BaO-reiche Schlacken können einen niedrigen Schmelzpunkt aufweisen (bis < 1100 °C) und sind relativ dünnflüssig, erschweren jedoch aufgrund ihres hohen spezifischen Gewichtes die gravitative Abtrennung der Metall- und Metallsulfidschmelzen. Aus BaO-reichen Schlacken können, bei entsprechender Zusammensetzung, bariumhaltige Feldspäte wie Celsian ($Ba[Al_2Si_2O_8]$) oder Hyalophan (= ein Mischkristall aus Adular, $KAlSi_3O_8$, und Celsian) auskristallisieren (Feldspatschlacken), sowie Ba/Fe-Silikate wie z.B. Andremeyerit ($BaFe_2[Si_2O_7]$).

Die **Al_2O_3** - Gehalte von Schlacken liegen in der Regel unterhalb von 10 Gew.-%; höhere Gehalte erzeugen besonders zähe Schlacken, vor allem bei gleichzeitig hohen SiO_2-Gehalten. Al_2O_3 wird hauptsächlich über resorbierten Ofenlehm (Gestübbelehm) aus den Tonmineralen in die Schlackenschmelze eingebracht. Als Al_2O_3-haltige Silikatminerale können in Schlakken z.B. Feldspäte wie Anorthit ($Ca[Al_2Si_2O_8]$) oder die bereits erwähnten Bariumfeldspäte auftreten oder auch Minerale aus der Gruppe der Melilithe, $(Ca,Na)_2(Mg,Al,Fe)[Si_2O_7]$.

ZnO kann bei der Verhüttung von zinkreichen Erzen in die Silikatphasen der Schlacken eingehen. Besonders mit zunehmendem FeO-Gehalt ist die Schlacke in der Lage, auch ZnO aufzunehmen, das beim Abkühlen zur Bildung eigenständiger Zinksilikatphasen wie Willemit, $Zn_2[SiO_4]$, oder Hardystonit, $Ca_2Zn[Si_2O_7]$, führen kann. Ein großer Teil des im Erz vorhandenen Zinks verdampft allerdings im Schachtofen, sobald es zum Metall reduziert wurde (Verdampfungstemperatur von metallischem Zink: 907 °C).

Beim verbleienden Schmelzen geht ein Teil des Bleis als **PbO** in die Schlacke, wodurch ein meist nicht unerheblicher Bleirestgehalt in den Schlacken (mehrere Gew.-%) verursacht wird, und findet sich dort vorwiegend in der Glasphase wieder. PbO setzt den Schmelzpunkt von Silikatschlacken herab[58]; ein reines Bleisilikatglas schmilzt bereits unterhalb von 800 °C. Bei den untersuchten südschwarzwälder Schlacken wurde in einzelnen Fällen das Blei/Zink-Silikat Larsenit, $PbZn[SiO_4]$, als kristalliner Bestandteil nachgewiesen

K_2O - Gehalte in Schlacken sind meist auf Reaktionen der Schlackenschmelze mit der beim Verbrennen von Holzkohle entstehenden Asche zurückzuführen; Holzkohlenasche kann, je nach vewendeter Holzart, beträchtliche Mengen an K_2O enthalten (Buchenholzasche beispielsweise bis über 20 Gew.-%!). In den Schlacken tritt K_2O z.B. in Form des Minerals

---

57 Über die Wirkung von Flußspat auf die Eigenschaften der Schlacke vgl. z.B. SCHNABEL 1903, S. 74.

58 Zum binären Phasensystem PbO/SiO_2 siehe z.B. LEVIN et al. 1956, S. 59, Fig. 99.

Leucit, $K[AlSi_2O_6]$, auf oder in Feldspäten, wie dem bereits erwähnten Bariumfeldspat Hyalophan.

Bei den untersuchten Schlacken finden sich vereinzelt auch **P_2O_5** - reiche Schlacken, die auf die Verhüttung phosphorreicher Bleisekundärminerale (Grünbleierze) zurückzuführen sind. In welcher Form P_2O_5 hierbei vorliegt, wurde bisher noch nicht näher untersucht.

Am Aufbau von Glasphasen in den Schlacken bzw. von Schlackengläsern sind in der Regel alle oben genannten Elementoxide in mehr oder weniger starkem Maße beteiligt.

3.5.3. Stein

"Steine" fallen insbesondere bei der Kupfergewinnung aus sulfidischen Ausgangserzen an und sind dann bewußt herbeigeführte Zwischenprodukte (Kupferstein). Als Stein werden im übrigen alle aus Sulfiden bestehenden Schmelzprodukte der Erzverhüttung bezeichnet. Steine nehmen in der Reihenfolge ihrer Affinität zum Schwefel die Metalle Kupfer (Nickel und Cobalt, wenn vorhanden), Eisen, Zink etc. auf. Je geringer der Cu_2S-Gehalt eines Steines und je höher sein FeS-Gehalt ist, desdo größer können seine Gehalte an Blei sein, das dann zum großen Teil in metallischer Form vorliegt. Als Bleistein kann ein Stein mit einem Bleigehalt von mehr als 10 Gew.-% bezeichnet werden. Eine Steinbildung bei der Verhüttung von Blei/Silber-Erzen verringert zwar die direkte Bleiausbringung, trägt aber dazu bei, den Ofentiegel sauber zu halten, da die Steinschmelze aufgrund ihres hohen Lösungsvermögens für Metalle und Arsenide Produkte aufnimmt, die sonst aufgrund hoher Schmelzpunkte zu Ansätzen im Tiegel führen würden. Steinfall verhindert außerdem die Aufnahme größerer Silbermengen durch die Schlacke. Die Dichte des Steines liegt etwa zwischen 4,8 g/cm^3 (FeS) und 5,8 g/cm^3 (Cu_2S), entsprechend darüber bei der Beteiligung von Blei. Bei der Kupfergewinnung können unterschieden werden:

- Rohstein: mehr Eisen als Kupfer (Pyrrhothin FeS, Bornit)
- Konzentrationsstein: mehr Kupfer als Eisen (Bornit Cu_5FeS_4, Chalkosin)
- Spurstein: praktisch eisenfrei (Chalkosin Cu_2S)

Der Schmelzpunkt eines aus Chalkosin bestehenden Kupfersteines liegt im Bereich von 1127 °C (Schmelzpunkt von Cu_2S), der eines kupferfreien Steines aus Pyrrhotin bei 1195 °C (Schmelzpunkt von FeS). Fällt ein Stein bei einem verbleiendem Schmelzprozeß an, so sammelt er sich aufgrund des spezifischen Gewichtes zwischen Werkblei und Schlacke.

3.5.4. Speise

Schmelzprodukte, die überwiegend aus Arseniden und Antimoniden bestehen - in erster Linie des Eisens, Nickels und Cobalts - werden als "Speise" bezeichnet. Enthält die Beschickung nicht genügend Schwefel zur Bildung einer Steinphase, so nimmt die Speise auch Kupfer auf. Der Schmelzpunkt der Speise kann unangenehm hoch liegen, vor allem bei hohen Arsengehalten, so daß dieses Produkt in der Regel unerwünscht ist (eine Ausnahme besteht bei Cobalt- und Nickel-reichen Erzen). Bei einer genügend großen Beteiligung von speisebildenden Phasen am Ausgangserz entsteht während des Schmelzvorganges eine eigenständige Speiseschmelze, die sich aufgrund des spezifischen Gewichtes (6,5 - 8,5 g/cm^3) zwischen Stein und Werkblei

sammelt. Speise enthält in suspendierter Form stets etwas Stein. Speisen, die überwiegend aus Arseniden bestehen, zeigen meist grobkristallinen Bruch bei metallischem Aussehen; das Korn wird mit zunehmendem Antimongehalt feiner. Aufgrund des von seinem chemischen Verhalten her mit Arsen und Antimon vergleichbaren Elementes Phosphor (alle drei Elemente gehören zur V. Hauptgruppe des Periodensystems) kann sinngemäß auch ein aus Metallphosphiden (z.B. Eisenphosphide) bestehendes Schmelzprodukt als Speise bezeichnet werden. Alle Übergänge von echten Speisen zu "Eisensauen" (siehe unten) und unreinem Blei sind möglich.

3.5.5. Werkblei

Bei der Blei- und Silbergewinnung ist das "Werkblei" das gewünschte Rohmetall, in dem sich das Silber, aber auch andere Metalle wie Gold, Zinn, Antimon, Arsen, Wismut und Kupfer sammeln, sofern diese gemeinsam mit dem Blei reduziert wurden und keine eigenen Konzentrate bilden (Steine oder Speisen). Eisen ist als Metall in Blei vollkommen unlöslich; bis zu einem gewissen Grade löslich sind dagegen Verbindungen der Metalle Cobalt, Nickel und vor allem Kupfer mit Antimon, Arsen und Zinn. Speisen und Steine werden nicht vom Blei aufgenommen. Beim Abkühlen der Bleischmelze scheiden sich die Verunreinigungen nach Maßgabe ihrer Löslichkeit an der Oberfläche des Bleis als "Schlicker" aus.

3.5.6. Eisensauen

Eisen sollte im Schachtofenbetrieb möglichst vollständig verschlackt werden. Unter gewissen Voraussetzungen kann es jedoch zu einer Reduktion zu metallischem Eisen kommen. Diese sind z.B. gegeben bei einem zu geringen SiO_2-Gehalt in der Beschickung, der nicht ausreicht, um das vorhandene FeO zu verschlacken, bei hohen CaO-Gehalten, die das FeO aus der silikatischen Verbindung verdrängen sowie bei zu starker Reduktionswirkung, wie sie bei sehr hoher Temperatur und gleichzeitig übermäßigem Holzkohleangebot eintreten kann[59]. Wird das überschüssige Eisen nicht an einen Stein oder an eine Speise gebunden, weil hierfür nicht genügend Schwefel bzw. Arsen und/oder Antimon vorhanden ist, so bildet sich im unteren Ofenbereich eine eigenständige Eisenlage, eine sogenannte "Sau". Diese entwickelt sich z.B. bei der Bleigewinnung über dem Blei, wenn der Ofentiegel ständig gefüllt ist (Deckelbildung) bzw. am Tiegelboden, wenn der Ofentiegel von Zeit zu Zeit abgestochen wird. Eisensauen führen, da sie wegen hoher Schmelztemperaturen kaum aufgeschmolzen werden können, zum Zuwachsen der Ofentiegel. Eisensauen bestehen in der Regel aus metallischem, kohlenstoffarmem Eisen und können Elemente wie Molybdän, Nickel, Cobalt, Phosphor und Schwefel enthalten.

3.5.7. Ofenbruch

Beim Schachtofenbetrieb kommt es unvermeidbar zu Imprägnationen des Mauerwerks und der Lehmauskleidung im Ofeninnern mit Metallverbindungen sowie zu "Ansätzen" an Ofenwänden und Ofentiegeln; dieses Material muß von Zeit zu Zeit aus dem Ofeninnenraum entfernt werden und wird als "Ofenbruch" bezeichnet. Ansätze bestehen bei der Arbeit mit Bleisulfiderzen häufig aus sublimiertem PbS und - bei zinkreichen Ausgangserzen - aus einem Gemenge von ZnS und ZnO ("Ofengalmei"); diese Verbindungen können nach ihrer Entfernung aus dem Ofenschacht weiterverwertet werden (Ofengalmei z.B. zur Herstellung von Zink oder Messing).

---

59 Zu den Ursachen für eine Sauenbildung beim Verhüttungsprozeß vgl. TAFEL 1953, S. 80 f.

3.5.8. Rückstände bei der Kupellation

Beim Kupellationsprozeß fällt Bleiglätte (PbO) an, die entweder beim verbleienden Schmelzen im Schachtofen als bleiliefernder Rohstoff wieder eingesetzt wird (Recycling) oder auch in einem gesonderten reduzierenden Schmelzprozeß zu Handelsblei verarbeitet werden kann. Der Tiegel des Treibofens ("Herd"), der gewöhnlich aus einem SiO_2-armen oder -freien Gemenge von Kalk und Ton, Mergel oder Knochenasche hergestellt wird, saugt in seinen Porenraum beim Kupellationsvorgang erhebliche Mengen an Blei und damit auch an Silber ein. Dieser Vorgang ist nicht unerwünscht, da er sich positiv auf die Effektivität des Verfahrens bzw. auf die Reinheit des gewonnenen Silbers auswirken kann. Der silber- und bleihaltige Herd wird, wenn er nicht mehr funktionsfähig ist und erneuert werden muß, in Stücke zerschlagen und wieder in den Schachtofenprozeß zurückgeführt[60]. Der gebrauchte Herd besteht unter anderem aus Bleicarbonaten und Bleioxiden. Unreine Schlacken und bleihaltige erstarrte Massen, welche beim Reinigen des Herdes erhalten werden, werden als "Geschur" oder "Gekrätz" bezeichnet.

3.5.9. Flugstaub

Während der Verhüttung im Schachtofen werden von den aufsteigenden Verbrennungsgasen und dem sich entwickelnden Schachtzug Teilchen der Beschickung mitgerissen und in die Atmosphäre abgegeben. Diese Emmissionen werden als "Flugstaub" bzw. "Hüttenrauch" bezeichnet. Sie bestehen unter anderem aus Kohlenstaub, feinem Röstgut, verdampften Metallverbindungen und kondensierten Metalltröpfchen sowie aus oxidischen Gasen der Elemente Schwefel, Arsen und Antimon. Flugstäube können zu erheblichen Bodenbelastungen durch Schwermetalle in der Umgebung der Hüttenwerke führen[61]. Eine Rückgewinnung von Flugstaub kann mitunter von wirtschaftlichem Interesse sein. So schildert bereits Agricola 1556 die Einrichtung von "Flugstaubkammern" zur Zurückhaltung des bei der Verhüttung entstehenden metallhaltigen Hüttenrauches zum Zwecke der Wiedergewinnung[62].

3.6. Die Öfen

Ein Ziel archäometallurgischer Untersuchungen von Hüttenplätzen ist es, neben den pyrometallurgischen Verfahrensabläufen und Prozeßparametern auch die bei der Verhüttung eingesetzten Ofenanlagen zu rekonstruieren. Dieses Unterfangen ist meist sehr problematisch, da aufgehende Befunde im Gelände selten erhalten sind. Angetroffen werden können dagegen relativ häufig Ofenversturzmassen, Ofengruben oder auch Einbrennzonen im Untergrund ehemaliger Ofenanlagen. Letztere können für die magnetische Prospektion bzw. für die Lokalisierung von Ofenbefunden im Untergrund von Bedeutung sein. Für die ur- und frühgeschichtlichen Epochen liegen in Mitteleuropa über Ofenkonstruktionen zur Metallgewinnung bislang nur äußerst spärliche Erkenntnisse vor. Ausnahmen bestehen z.B. bei der bronzezeitlichen Kupfergewin-

---

60 Zum Recycling von Kupellationsrückständen vgl. auch KEESMANN 1991 und 1993.

61 Vgl. hierzu GOLDENBERG 1993a (frühe Umweltfolgen im Bergbau- und Hüttenwesen).

62 Über Flugstaubkammern in den Metallhütten im 16. Jahrhundert vgl. AGRICOLA 1556, 9. Buch, S. 345 ff.

nung im Alpenraum[63] sowie bei der inzwischen vielerorts erforschten frühgeschichtlichen Eisengewinnung[64].

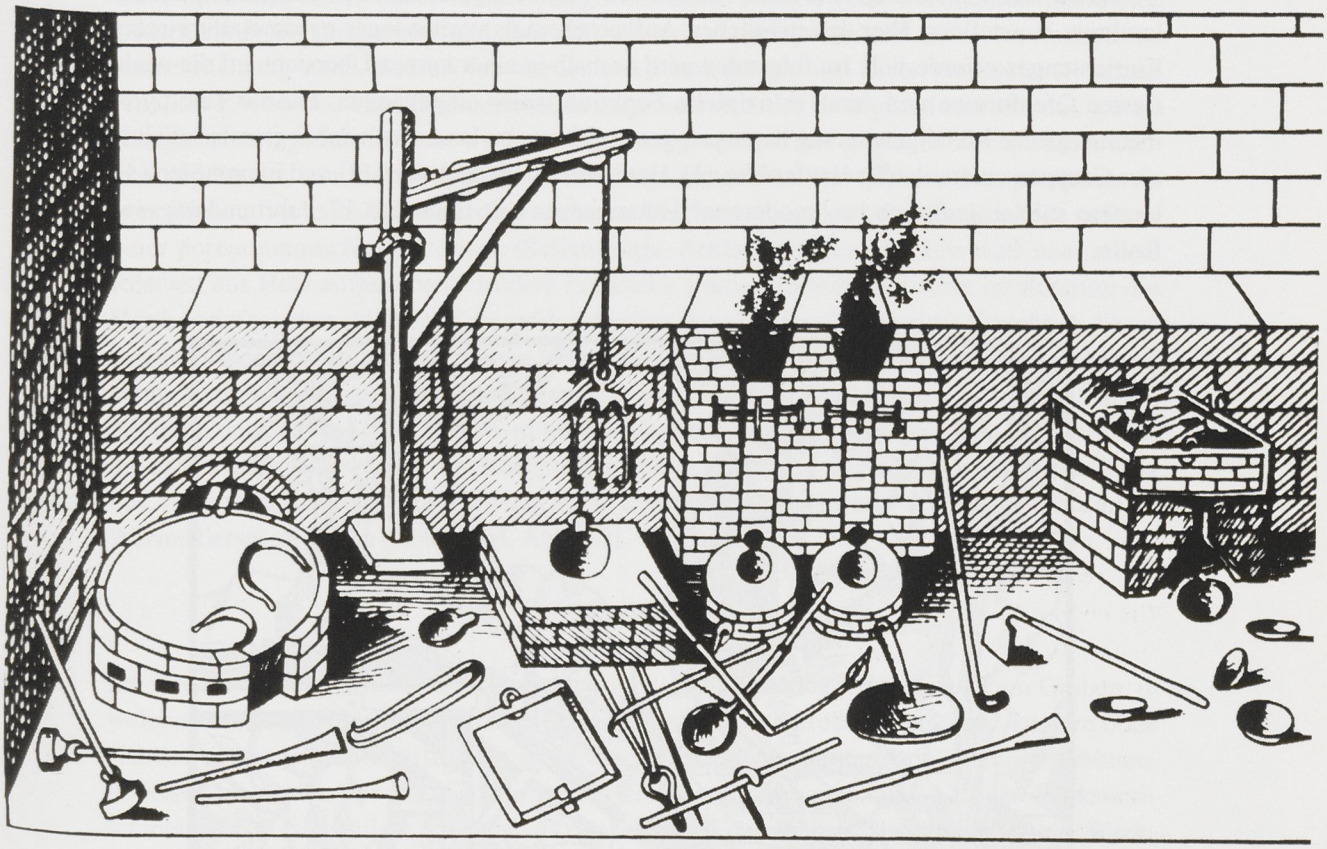


Abb. 9 Schmelzhütte mit Frischofen, 2 Krummöfen mit Vorherden und Seigerherd (aus dem Wolfeggschen "Hausbuch" um 1482, abgebildet bei SUHLING 1984).

Ein entscheidender Erkenntnisgewinn zum Thema Ofenkonstruktionen für den Bereich der frühen Blei/Silber/Kupfer-Metallurgie kann letztendlich nur durch die archäologische Erschliessung entsprechender Geländebefunde erreicht werden. Für die jüngeren Epochen stehen demgegenüber seit dem 16. Jahrhundert mit den detaillierten Beschreibungen Agricolas und seiner Zeitgenossen vielfältige Informationen zur Verfügung, die uns ein gutes Bild über Aufbau und Strukturen von Ofenanlagen bzw. Hüttenwerken der Neuzeit vermitteln. Auch für das späte Mittelalter kann - mit gewissen Einschränkungen - auf den dokumentierten Technikstand des 16. Jahrhunderts Bezug genommen werden, da dieser zum großen Teil auf den Technologieentwicklungen während des Mittelalters basiert. So zeigt beispielsweise die bildliche Darstel-

63 Über die Öfen der urgeschichtlichen Kupfergewinnung am Mitterberg im österreichischen Bundesland Salzburg vgl. z.B. EIBNER 1982.

64 Vgl. hierzu z.B. BACKER et al. 1992 und JÖNS 1993 (Eisengewinnung im 4./5. Jahrhundert n. Chr. in Schleswig-Hollstein) sowie ESCHENLOHR/SERNEELS 1991 (Eisengewinnung im 6./7. Jahrhundert n. Chr. im Schweizer Jura).

lung einer Schmelzhütte aus dem "Hausbuch" um 1482[65] - also bereits mehr als 70 Jahre vor dem Erscheinen der zwölf Bücher Agricolas im Jahre 1556 - eine mit den Hüttenwerken aus der Mitte des 16. Jahrhunderts vollkommen vergleichbare Ausstattung (Abb. 9).

Um die archäometallurgische Interpretation von Verhüttungsbefunden zu erleichtern, ist eine konkrete Vorstellung über den möglichen Aufbau ehemals vorhandener pyrometallurgischer Einrichtungen erforderlich. Im folgenden wird deshalb in einer kurzen Übersicht auf die wichtigsten Ofenformen und deren prinzipielle Funktionsweise eingegangen. Die für eine pyrometallurgische Metallgewinnung herangezogenen Ofentypen lassen sich dabei grundsätzlich in vier Gruppen unterteilen[66]: Haufenöfen (1), Herdöfen (2), Schachtöfen (3) und Flammöfen (4); letztere spielen lediglich im "modernen" Hüttenwesen seit Ende des 17. Jahrhunderts eine Rolle.



Der Röststadel A. Die Hölzer B. Das Erz C.
Kegelförmiger Haufe D. Das Wassergerinne E.

Abb. 10 Beispiel eines "Haufenofens": Röststadel (nach AGRICOLA 1556).

---

65 Abgebildet bei SUHLING 1984, S. 127; zit. in: SLOTTA & BARTELS 1990, S. 176 ff ("Wolfeggsches Hausbuch").

66 Zu den Ofentypen vgl. auch SCHNABEL 1903, S. 330 ff. ("Die Vorrichtungen für die Metallgewinnung"), insbesondere S. 347 ff.

3.6.1. Haufenöfen (Haufen, Stadel)

In "Haufenöfen" (Abb. 10) findet eine offene, gleichzeitige Erhitzung größerer Erzmengen statt, ohne daß diese dabei in ihrer Lage verändert werden (von eventuellen manuellen Umschichtungen abgesehen) und ohne daß sich deren Aggregatzustand ändert (es findet keine Aufschmelzung statt). Haufenöfen werden meist zum Rösten von Erzen eingesetzt (Rösthaufen). Ein Rösthaufen kann folgendermaßen aufgebaut sein: der Untergrund bzw. die das spätere Röstgut unterlagernde Schicht wird mit Lehm ausgestampft und geglättet oder auch mit Steinen gepflastert, um eine möglichst vollständige Entnahme des späteren Röstproduktes zu ermöglichen; vorteilhaft ist eine vorhergehende Trockenlegung des Untergrundes, z.B. in Form einer porenraumreichen Unterlage (Schotterlage, Schlackenlage). Das Erz wird über einem Röstbett aus Holz aufgegeben. Größere Erzstücke werden vorteilhafterweise im Zentrum des Haufens aufgegeben, kleinere Korngrößen darüber, eventueller feinkörniger Erzschlich obenauf. Bei einer Abröstung unter freiem Himmel, die oft viele Tage bis mehrere Wochen dauern kann, können Verluste durch Auslaugung der Röstprodukte durch Regen auftreten (Vitriolbildung); deshalb sind Röstanlagen oft überdacht und mit einem Drainagesystem umgeben, das die anfallenden Tagewässer vom Röstgut fern hält (z.B. Ausnutzung schwach geneigter Hänge und Anlegung von Wasserablaufrinnen). Ein niedriges Mauerwerk ist angebracht, um die Wärme besser zu halten (Röststadel, Abb. 10).

3.6.2. Herdöfen

Bei diesem Ofentyp handelt es sich um niedrige, offene Feuerstätten oder auch um Gruben, in welchen nur relativ geringe Erzmengen auf einmal erhitzt werden. "Herdöfen" können ohne Gebläse mit natürlichem Luftzug betrieben werden (Windöfen, Seigerherde) oder mit Gebläsen. In Herdöfen finden vor allem oxidierende Schmelzprozesse statt, wie z.B. das Reaktionsschmelzen von Bleisulfiderzen (Abb. 11, linkes Bild), das Treiben von silberhaltigem Werkblei (im Kupellationsofen), das Frischen von silberhaltigem Schwarzkupfer (Verschmelzen mit Blei zur Vorbereitung für das Seigern), das Kupferseigern (Abb. 11, rechtes Bild) oder das Garmachen von Kupfer (Raffinieren von Schwarzkupfer).

3.6.3. Schachtöfen

Die meisten unter reduzierenden Bedingungen ablaufenden Schmelzprozesse zur Gewinnung von Blei/Silber und Kupfer unter gleichzeitiger Bildung von silikatischen Schlacken finden in "Schachtöfen" statt.

Schachtöfen sind von feuerfestem Material umschlossene Räume mit meist senkrechter Hauptachse. Die Beschickung der Schachtöfen erfolgt gewöhnlich von oben über die "Gicht". Die Verbrennung der mit der Beschickung im Wechsel aufgegebenen Brennstoffe - im geschichtlichen Zusammenhang nahezu ausschließlich Holzkohle - findet vorwiegend im unteren Teil des Ofens mit dort eingeführter Luft statt. Die Luftzufuhr erfolgt über Gebläse (Gebläseschachtofen) oder über natürlichen Lufteinzug (Zugschachtofen). Die Beschickungsmassen bewegen sich im Schachtofen während des Verhüttungsvorganges von oben nach unten. Die Produkte der Schachtofenarbeit (Schlacken, Sulfidschmelzen, Metallschmelzen) werden durch Öffnungen im unteren Teil des Ofens entfernt. In dem Maße, wie diese Erzeugnisse entfernt werden, sackt die am oberen Ende des Ofens aufgegebene Beschickung nach unten (bei kontinuierlichem Betrieb). Die bei der Verbrennung sowie bei den stattfindenden



Der Kärntner Ofen A. Die eine niedrige Mauer B. Holz C. Das Erz mit dem heraustropfenden Blei D. Der große Tiegel E. Die kleinen Tiegel F. Die Kelle G. Bleikuchen H. Die rechteckige Öffnung in der Rückwand des Ofens I. Der sächsische Ofen K. Die Öffnung in der Rückwand des Ofens L. Holz M. Der obere Tiegel N. Der untere Tiegel O. Das Schmelzverfahren der Westfalen P. Kohlenhaufen Q. Strohbündel R. Die flachen Bleikuchen S. Der Tiegel T. Der ungarische Herd V.



Der Saigerherd in Betrieb A. Derselbe außer Betrieb B. Der Sumpf C. Kleine runde Formen D. Kuchen von Saigerblei E. Saigerdörner F.

Abb. 11 Beispiele für "Herdöfen" - linkes Bild: der kärntner, sächsische, westfälische und ungarische Bleiherd; rechtes Bild: der Seigerherd (nach AGRICOLA 1556).

Reaktionen entstehenden Gase werden durch den Ofenschacht nach oben abgeleitet ("Gichtgase"). Dabei wird die Beschickung auf ihrem Weg nach unten durch die heißen Gase vorgewärmt.

Agricola schildert im 16. Jahrhundert im Zusammenhang mit der Verhüttung von Blei/-Silber/Kupfer-Erzen die Verwendung von relativ niedrigen Gebläseschachtöfen (bis etwa 2 m hoch, sogenannte "Krummöfen"), wie sie in ähnlicher Form auch für das späte Mittelalter angenommen werden können; drei Ofentypen können hierbei grundsätzlich unterschieden werden:

1. Tiegelöfen: Schachtöfen mit verschlossenem Schlackenabstich, der erst nach Beendigung eines Schmelzganges aufgerissen wird (= Öfen mit geschlossener "Brust"; Abb. 12, linkes Bild)
2. Spuröfen: Schachtöfen mit verdecktem oder offenem "Auge", aus dem die Schlacken ohne Unterbrechung in einen Vorherd - die "Spur" - auslaufen (= Öfen mit offener "Brust"; Abb. 12, rechtes Bild)
3. Sumpföfen: Schachtöfen, bei denen sich der Tiegel des Ofens direkt in einen Vorherd fortsetzt

Schnabel 1903 teilt die Schachtöfen nach ihrer Höhe ein in Krummöfen (Höhe bis 2 m), Halbhochöfen (Höhe 2 bis 7 m) und Hochöfen (Höhe > 7 m)[67]; die älteren Krummöfen bezeichnet er als "außer Gebrauch gekommen wegen hohen Brennstoffaufwands, starken Metallverlusten und geringer Leistungsfähigkeit". Der Einsatz von Hochöfen im Sinne Schnabels erfolgte erst seit dem 18. Jahrhundert.

Für den Betrieb und die Funktionsweise eines Schmelzschachtofens aus der Sicht des 20. Jahrhunderts gelten - unabhängig von der Art der in diesem verarbeiteten Metallerze - die im folgenden aufgeführten Grundsätze; diese lassen sich im Prinzip auch auf die Schachtöfen der früheren Epochen übertragen.

Während des Schachtofenbetriebs laufen im Ofenraum, ganz allgemein betrachtet, von oben nach unten folgende Prozesse ab[68]:

- In der oberen Zone des Schachtofens findet eine Verdampfung von Feuchtigkeit sowie teilweise auch von Kristallwasser aus der Beschickung statt; Sulfide, Sulfate und Carbonate beginnen sich zu zerlegen; eventuell vorhandenes Zink, das in Dampfform aus den heißeren Ofenbereichen aufsteigt, kann durch Kohlendioxid (CO_2) und Wasserdampf (H_2O) oxidiert werden und sich als "Ofengalmei" an den Ofenwänden absetzen.
- In der mittleren Ofenzone (Reduktionszone), finden vorwiegend Reaktionen zwischen gasförmigen und festen Stoffen statt; durch gasförmiges Kohlenmonoxid (CO) werden Oxide zu niedrigeren Oxidationsstufen reduziert - teilweise bis zum Metall -, Sulfate zu Sulfiden, Arsenate und Antimonate zu Arseniden bzw. Antimoniden; bereits reduzierte Metalle können wieder aufgeschwefelt werden; es werden nun auch die schwerer zerlegbaren Carbonate (z.B. $CaCO_3$) und Sulfate (z.B. $CuSO_4$) dissoziiert; leicht flüchtige Beschickungsbestandteile werden ausgetrieben (z.B. SO_2, As_2O_3, Sb_2O_3).

67 SCHNABEL 1903, S. 403.
68 TAFEL 1951 (I. Band), S. 315 ff.



Drei Öfen A B C. Am ersten steht der Schmelzer, der das Blei aus dem Vorherd in die Gußformen auskellt. Der Vorherd D. Die Kelle E. Die Gußformen F. Der runde hölzerne Stampfer G. Am zweiten Ofen steht der Schmelzer, der den Stich öffnet. Das Stecheisen H. Am dritten, auf-gebrochenen Ofen steht der Arbeiter auf der angelehnten Treppe und stößt die Ansätze ab. Die Treppe I. Der Spatel K. Ein Schlackenhaken L. Der Aufseher trägt einen Kuchen, in den er eine Spitzhacke eingeschlagen hat, zur Waage M. Ein anderer Aufseher öffnet eine Kiste, in der er die ihm gehörigen Sachen aufbewahrt N.



Zwei Öfen A B. Der obere Vorherd C. Der untere Vorherd D. Der am ersten Ofen stehende Schmelzer zieht mit einem Schlackenhaken die Schlacken ab. Der Schlackenhaken E. Schlacken F. Der Arbeiter schöpft Wasser in einen Eimer und gießt es auf die glühenden Schlacken, um sie abzulöschen G. Die aus Holzspänen geflochtene Mulde H. Die gewöhnliche Krücke I. Das zu verschmelzende Erz K. Der am andern Ofen stehende Arbeiter stellt durch Stampfen mit zwei Stampfern den Vorherd her. Die Stampfer L. Eine Stange M.

Abb. 12 Frühneuzeitliche Schachtöfen ("Krummöfen") - linkes Bild: Tiegelöfen mit geschlossenem Auge; rechtes Bild: Spuröfen mit zwei untereinanderliegenden Vorherden (nach AGRICOLA 1556).

In der Schmelzzone im unteren Teil des Ofens vor den Düsen finden Schmelzflußreaktionen zwischen geschmolzenen Bestandteilen der Beschickung untereinander oder solchen und noch festen Bestandteilen statt: Reduktion durch unverbrannten Kohlenstoff, Aufschwefelung von bereits gebildeten Metallen (z.B. Kupfer und Eisen), Bildung von Stein und Speise in deren endgültiger Zusammensetzung sowie Bildung der silikatischen Schlacke.

Die Entfernung der Schmelzprodukte aus den Öfen (Schlacken, metallreiche Schmelzen) erfolgt in der Regel durch Abstechen. Schlacken können auch - z.B. bei Sumpföfen - von selbst abfließen. Die metallhaltigen Schmelzen werden aus dem Tiegel bzw. Sumpf durch Öffnen des Stiches (z.B. mit einer Eisenstange) abgestochen und fließen in Formen, Gräben, Betten, Schalen oder Herde (Vorherde), aus welchen sie durch Ausschöpfen bzw. durch Ausheben (nach der Erstarrung) entfernt werden können. Nach Austritt der geschmolzenen Massen aus dem Tiegel bzw. Sumpf wird - bei mehrfach hintereinander durchgeführten Ofengängen bzw. bei kontinuierlichem Betrieb - die Öffnung (Stichloch) durch einen Gestübbe- oder Lehmpfropf, ein Holzstück oder eine Keramikplatte wieder verschlossen. Bei Spuröfen fließen die geschmolzenen Massen von selbst aus dem Ofen aus. Erfolgt dagegen - wie es bei der ur- und frühgeschichtlichen Verhüttung meist der Fall war - nur ein Ofengang, mit oder ohne Schlackenabstich, so muß der Ofen nach Beendigung des Schmelzprozesses teilweise oder ganz aufgebrochen werden, um an die metallhaltigen Produkte bzw. an das gewonnene Metall zu gelangen.

Nach einer abgeschlossenen Schmelzkampagne ("Hüttenreise") - bei Bedarf auch bereits während des Betriebes - muß der Ofen von erstarrten Massen und Ansätzen aus Metallsulfiden, Schlacken, Eisen etc. befreit werden (Ofengalmei, Geschur, Gekrätz, Bühnen, Sauen); dieser Vorgang erfolgt z.B. mit Brechstangen.

3.6.4. Flammöfen ("Reverberationsöfen")

Bei "Flammöfen" tritt - im Gegensatz zu den oben beschriebenen Ofentypen - kein direkter Kontakt des festen Brennstoffes mehr mit der Beschickung ein. Die Erhitzung der Beschickung erfolgt vielmehr durch Berührung mit der Flamme und den heißen Verbrennungsgasen sowie durch die Wärmestrahlung der Flamme und der heißen Ofenwände. Die Abführung der Gase erfolgt in der Regel durch Essen; diese sorgen auch für den nötigen Windzug, so daß Gebläse überflüssig werden. Flammöfen treten erstmals in England gegen Ende des 17. Jahrhunderts im Zusammenhang mit der Bleigewinnung auf und werden im 18. Jahrhundert auch in Frankreich eingesetzt; dort stammt der erste historische Nachweis aus dem Jahre 1732[69]. Die Ofenatmosphäre ist bei diesem Ofentyp relativ neutral oder schwach oxidierend (vollständige Verbrennung zu CO_2). Ein Flammofen weist gegenüber einem Schachtofen folgende Vorteile auf:

- Unabhängigkeit von der Art der Brennstoffe (Holzkohle, Koks, Steinkohle, Erdöl, Gas)
- Möglichkeit zur Verarbeitung von sehr feinkörnigem Gut
- vollständige Verbrennung von Holzkohle bzw. Koks zu CO_2
- Zugänglichkeit des Ofeninnenraumes für Ausbesserungs- und Reinigungsarbeiten
- Minderung der Notwendigkeit einer Vorröstung
- Windbeschaffung durch natürlichen Essezug
- weitgehende Vermeidung einer Bildung von Speisen und Sauen

---

69 Über die Einführung des Flammofens in Frankreich zu Beginn des 18. Jahrhunderts vgl. BRULE 1991.

3.6.5. Das Ofenbaumaterial

Lehm ist als praktisch einzige formbare und - bei geeigneter Zusammensetzung - gleichzeitig "feuerfeste" Masse bis in die Neuzeit hinein einer der wichtigsten Rohstoffe zum Ofenbau. Die Verwendung von reinen Lehmöfen war in Mitteleuropa besonders bei der frühgeschichtlichen Eisengewinnung verbreitet und reicht z.B. auf dem afrikanischen Kontinent bis in unser Jahrhundert[70]. In der Regel wurden - sowohl in ur- und frühgeschichtlicher als auch in historischer Zeit - zum Bau der Öfen Natursteine in Verbindung mit Lehm verwendet (so waren z.B. die bronzezeitlichen Öfen zur Kupfergewinnung in den Alpenländern mit lokalen Natursteinen gesetzt und innen mit Lehm ausgekleidet). Lehm dient in Form von "Gestübbelehm" (= Lehm vermengt mit Holzkohlepulver) zum Auskleiden von Ofeninnenwänden, insbesondere von Tiegeln und Vorherden, sowie zur Herstellung von Abflußwegen und Sammelräumen für die geschmolzenen Produkte. Das Gestübbe schützt das Ofengemäuer, hält als schlechter Wärmeleiter die Hitze zusammen, gestattet die bequeme Entfernung von geschmolzenen Massen aus den Öfen, wirkt infolge des Gehaltes an Kohlenstoff reduzierend und wird durch die während des Hüttenprozesses gebildeten Metall- und Metallsulfidschmelzen nicht oder kaum angegriffen[71]. Formziegel und Schamottesteine treten als Ofenbaumaterial vor allem in der Neuzeit in Erscheinung.

Bei den Hüttenwerken im südlichen Schwarzwald fanden zum Ofenbau neben den vorhandenen lokalen Gesteinen (vorwiegend Gneise) u.a. auch Sandsteine Verwendung, die in der nahegelegenen Vorbergzone gewonnen werden konnten (Buntsandstein). Lehmlager standen in den Sedimentschichten der Vorbergzone (Tone des oberen Buntsandsteins, des unteren Muschelkalks und des Doggers) sowie in geeigneter Qualität vor allem im Schwarzwald selbst in Form von Auelehmen, Hanglehmen und Verwitterungslehmen reichlich zur Verfügung.

4. Die Hüttenplätze im Schwarzwald

Es werden nun die Ergebnisse der archäometallurgischen Untersuchungen auf Hüttenplätzen im Südschwarzwald vorgestellt, die sich aus der Interpretation von Geländebefunden sowie von mineralogisch/metallurgischen Untersuchungsergebnissen zusammensetzen. Die zahlreichen im Rahmen der Geländearbeiten vorgenommenen Sondiergrabungen erfolgten mit tatkräftigen Unterstützung durch H. Wagner vom Institut für Ur- und Frühgeschichte der Universität Freiburg[72]. Auf einem Kupfererzverhüttungsplatz im Münstertal fand bereits im Jahre 1989 eine Ausgrabung durch das Institut für Ur- und Frühgeschichte statt[73]; das dabei gewonnene metallurgische Fundmaterial wurde inzwischen weiter ausgewertet. Die bearbeiteten Hüttenplätze werden in chronologischer Reihenfolge und in fünf Epochen gegliedert vorgestellt.

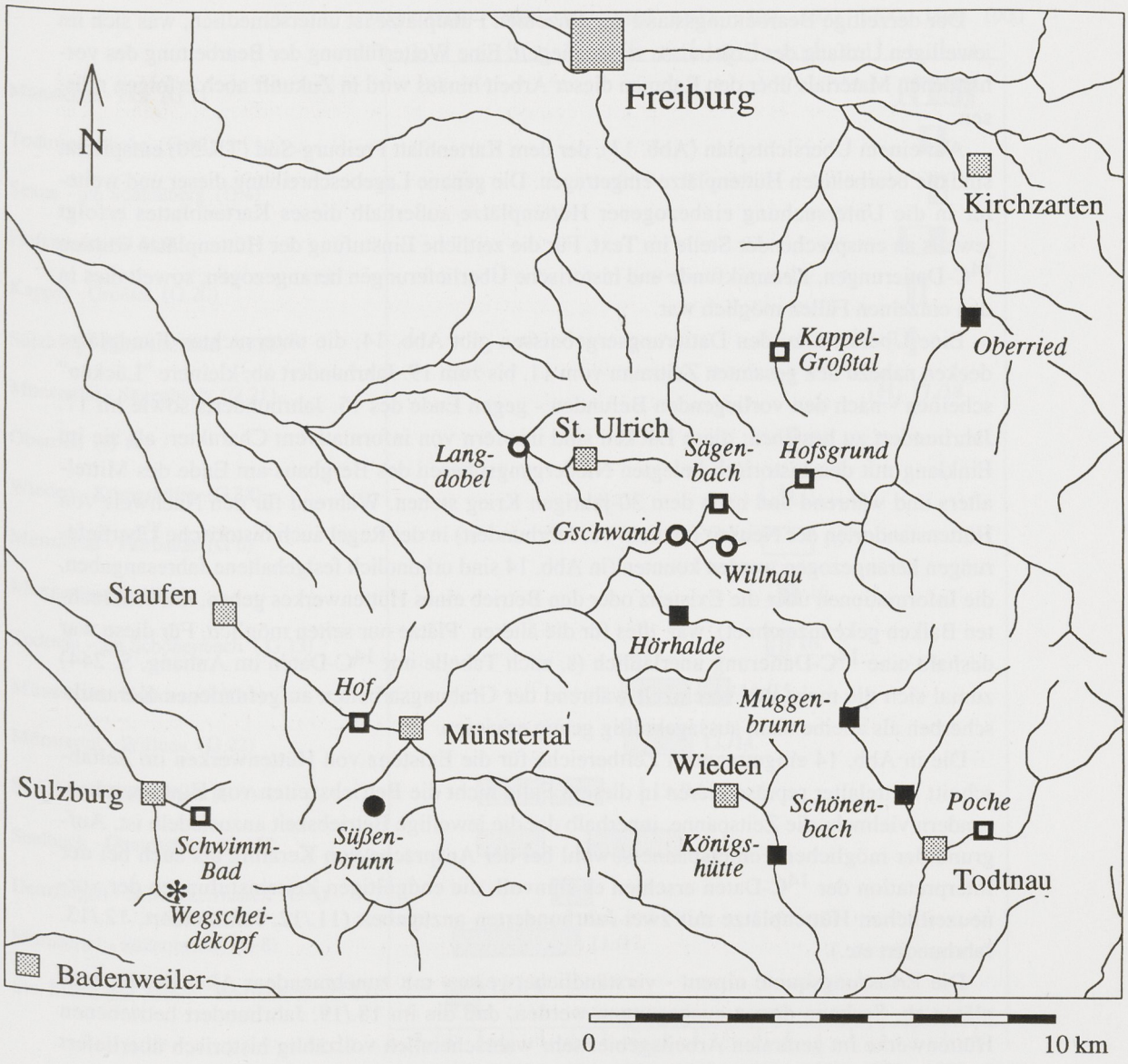
---

70 Über die noch heute in einigen afrikanischen Ländern ausgeübte traditionelle Eisengewinnung liegen zahlreiche völkerkundliche Dokumentationen vor, die in sehr instruktiver Weise ursprüngliche pyrometallurgische Techniken, verbunden mit rituellen Handlungen, beschreiben; vgl. hierzu z.B. CELIS 1991.

71 Über die Zusammensetzung und Funktion von Gestübbelehm vgl. auch SCHNABEL 1903, S. 343 f.

72 An einzelnen Aktionen waren auch A. Maass, Institut für Ur- und Frühgeschichte der Universität Freiburg sowie W. Grözinger, Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Freiburg beteiligt.

73 Vgl. ZIMMERMANN/GOLDENBERG 1990, ZIMMERMANN 1990, S. 130 - 134.



● Kupfer-Hüttenplatz im 11./12. Jahrhundert

○ Blei/Silber/Kupfer-Hüttenplätze im 12. bis 15. Jahrhundert

■ Blei/Silber/Kupfer-Hüttenplätze im 16. Jahrhundert

□ Blei/Silber/Kupfer-Hüttenplätze im 18./19. Jahrhundert

✻ Antimon-Hüttenplatz im 14./15., 15./16. und 18. Jahrhundert

Abb. 13 Archäologisch nachgewiesene und für die vorliegende Arbeit näher untersuchte Hüttenplätze auf dem Kartenblatt TK 50 Freiburg - Süd.

Der derzeitige Bearbeitungsstand der einzelnen Fundplätze ist unterschiedlich, was sich im jeweiligen Umfang der Ergebnisse widerspiegelt. Eine Weiterführung der Bearbeitung des vorhandenen Materials über den Rahmen dieser Arbeit hinaus wird in Zukunft noch erfolgen müssen.

Auf einem Übersichtsplan (Abb. 13), der dem Kartenblatt Freiburg-Süd (TK 50) entspricht, sind die bearbeiteten Hüttenplätze eingetragen. Die genaue Lagebeschreibung dieser und weiterer in die Untersuchung einbezogener Hüttenplätze außerhalb dieses Kartenblattes erfolgt jeweils an entsprechender Stelle im Text. Für die zeitliche Einstufung der Hüttenplätze wurden ^{14}C-Datierungen, Keramikfunde und historische Überlieferungen herangezogen, soweit dies in den einzelnen Fällen möglich war.

Eine Übersicht zu den Datierungsergebnissen gibt Abb. 14; die untersuchten Fundplätze decken nahezu den gesamten Zeitraum vom 11. bis zum 19. Jahrhundert ab; kleinere "Lücken" scheinen - nach den vorliegenden Befunden - gegen Ende des 15. Jahrhunderts sowie im 17. Jahrhundert zu bestehen; diese Lücken sind insofern von informativem Charakter, als sie im Einklang mit den historisch belegten Niedergangsphasen des Bergbaus am Ende des Mittelalters und während und nach dem 30-jährigen Krieg stehen. Während für den Nachweis von Hüttenstandorten der Neuzeit (ab dem 16. Jahrhundert) in der Regel auch historische Überlieferungen herangezogen werden konnten (in Abb. 14 sind urkundlich festgehaltene Jahresangaben, die Informationen über die Existenz oder den Betrieb eines Hüttenwerkes geben, mit senkrechten Balken gekennzeichnet), war dies für die älteren Plätze nur selten möglich. Für diese war deshalb eine ^{14}C-Datierung unerläßlich (s. auch Tabelle mit ^{14}C-Daten im Anhang, S. 244) zumal sich die meist nur vereinzelt während der Grabungsarbeiten aufgefundenen Keramikscherben als alleine nicht aussagekräftig genug erwiesen.

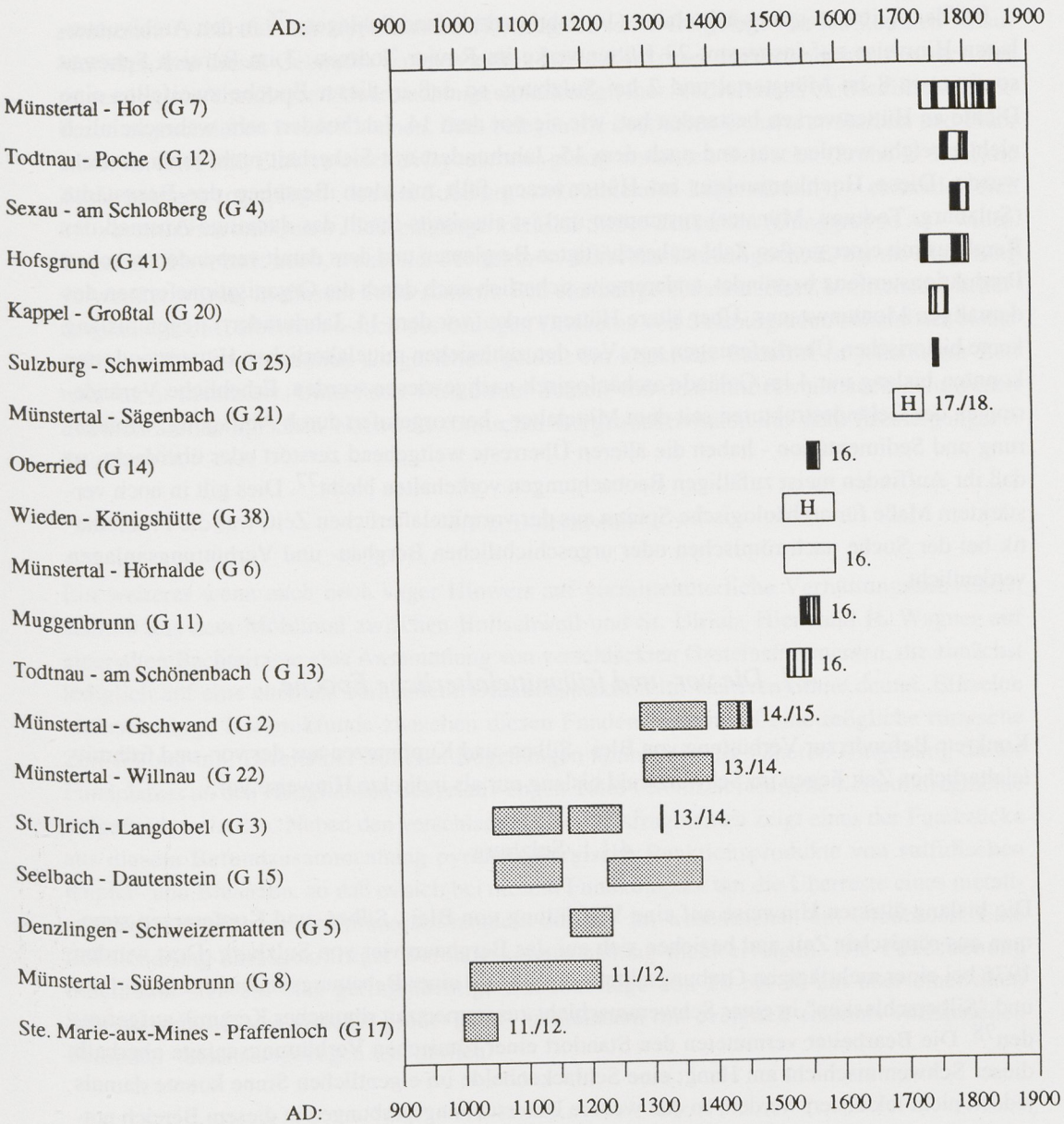
Die in Abb. 14 eingetragenen Zeitbereiche für die Existenz von Hüttenwerken im Zeitabschnitt Mittelalter repräsentieren in diesem Falle nicht die Betriebszeiten von Hüttenwerken, sondern vielmehr die Zeitspanne, innerhalb der die jeweilige Betriebszeit anzusiedeln ist. Aufgrund der möglichen Fehlerspanne sowohl bei der Ansprache von Keramik als auch bei der Interpretation der ^{14}C-Daten erschien es sinnvoll, die endgültigen Zeiteinstufungen der vorneuzeitlichen Hüttenplätze mit zwei Jahrhunderten anzugeben (11./12. Jahrhundert, 12./13. Jahrhundert etc.).

Die Erfassungsquote nimmt - verständlicherweise - mit zunehmendem Alter der Hüttenplätze ab. So kann davon ausgegangen werden, daß die im 18./19. Jahrhundert betriebenen Hüttenwerke im zentralen Arbeitsgebiet sehr wahrscheinlich vollzählig historisch überliefert und im Gelände lokalisiert sind; die relativ geringe Anzahl von 6 nachgewiesenen Hüttenwerken (auf dem Kartenblatt TK 50 Freiburg-Süd) ist einerseits auf die räumliche Organisation des Montanwesens in dieser Zeit zurückzuführen, andererseits auf eine mangelnde Investitionsbereitschaft seitens der Unternehmer, die sich wiederum auf die meist nur geringen Erträge des Bergbaus in dieser Epoche[74] bzw. auf die hohen Produktions- und Unterhaltungskosten für Hüttenwerke gründet. Für das 16. Jahrhundert sind mittlerweile historische Hinweise auf insgesamt 11 Hüttenwerke vorhanden[75]; nur fünf dieser Hüttenwerke konnten allerdings bislang im Gelände lokalisiert werden.

---

74 Vgl. die Ausführungen von VERNIER 1781 über den Zustand der vorderösterreichischen Bergwerke.

75 In diesem Zusammenhang sind vor allem die bergbauhistorischen Arbeiten von Schlageter hervorzuheben, der zahlreiche Dokumente aus dieser Zeit in verschiedenen Archivbeständen ausfindig und deren Inhalt bekannt gemacht hat; vgl. hierzu SCHLAGETER 1982, 1989a und 1989b.



^{14}C-Alter

11./12. datierbare Keramikfunde

historisch überliefert (mit Jahresangabe)

H historisch überliefert (ohne genauere Jahresangabe)

Abb. 14 Zeitliche Einordnung der untersuchten Hüttenplätze unter Berücksichtigung verschiedener Datierungskriterien.

Für den Zeitraum spätes Mittelalter (14. Jahrhundert) fand Schlageter[76] in den Archivunterlagen Hinweise auf insgesamt 23 Hüttenwerke im Revier Todtnau, 3 im Bereich Schönau sowie etwa 8 im Münstertal und 2 bei Sulzburg, so daß in dieser Epoche zweifellos eine Dichte an Hüttenwerken bestanden hat, wie sie vor dem 14. Jahrhundert sehr wahrscheinlich nicht erreicht worden war und nach dem 15. Jahrhundert mit Sicherheit nicht mehr erreicht wurde. Diese Hochkonjunktur im Hüttenwesen fällt mit dem Bestehen der Bergstädte (Sulzburg, Todtnau, Münster) zusammen und ist einerseits durch das damalige Ausmaß des Bergbaus mit einer großen Zahl an beschäftigten Bergleuten und dem damit verbundenen hohen Produktionsumfang begründet, andererseits sicherlich auch durch die Organisationsformen des damaligen Montanwesens. Über ältere Hüttenwerke (vor dem 14. Jahrhundert) liegen bislang keine historischen Überlieferungen vor. Von den zahlreichen mittelalterlichen Hüttenstandorten konnten bislang nur 4 im Gelände archäologisch nachgewiesen werden. Erhebliche Veränderungen der Geländestrukturen seit dem Mittelalter - hervorgerufen durch Abtragung, Umlagerung und Sedimentation - haben die älteren Überreste weitgehend zerstört oder überdeckt, so daß ihr Auffinden meist zufälligen Beobachtungen vorbehalten bleibt[77]. Dies gilt in noch verstärktem Maße für archäologische Spuren aus der vormittelalterlichen Zeit, was die Problematik bei der Suche nach römischen oder urgeschichtlichen Bergbau- und Verhüttungsanlagen verdeutlicht.

4.1. Die vor- und frühmittelalterliche Epoche

Konkrete Befunde zur Verhüttung von Blei-, Silber- und Kupfererzen aus der vor- und frühmittelalterlichen Zeit liegen im Schwarzwald bislang nur als indirekte Hinweise vor:

4.1.1. Sulzburg

Die bislang ältesten Hinweise auf eine Verhüttung von Blei-, Silber- und Kupfererzen stammen aus römischer Zeit und beziehen sich auf das Bergbaurevier von Sulzburg. Dort wurden 1976 bei einer mehrtägigen Grabungsaktion im Vorfeld einer Bebauungsmaßnahme Bleiglätte und "Silberschlacken" in einer Schwemmschicht zusammen mit römischer Keramik aufgefunden[78]. Die Bearbeiter vermuteten den Standort einer römischen Verhüttungsanlage oberhalb dieser Schwemmschicht am Hang; eine Schlackenhalde im eigentlichen Sinne konnte damals jedoch nicht lokalisiert werden, so daß weitere Untersuchungsgrabungen in diesem Bereich notwendig sein werden, um die noch unklare Befundlage zu klären. Die deutliche Dominanz von Bleiglättefunden gegenüber Schlackenfunden (0,7 kg Bleiglätte bzw. 0,1 kg Schlacke) könnte als ein Hinweis auf die ehemalige Existenz eines römischen Kupellationsofens im Bereich der Fundstelle gewertet werden.

1988 fand in Sulzburg im Rahmen der montanarchäologischen Untersuchungen des Instituts für Ur- und Frühgeschichte der Universität Freiburg eine Grabungskampagne in unmittelbarer Nähe des Riesterganges am östlichen Ortsrand von Sulzburg statt, bei der die Überreste eines

---

76 Vgl. SCHLAGETER 1989a, S. 168 ff.

77 Im November 1993 wurde bei einer Bebauungsmaßnahme in Bollschweil eine hochmittelalterliche Kulturschicht mit Verhüttungsbefunden angeschnitten, die unter einer etwa 70 cm mächtigen Überdeckung aus Auesedimenten verborgen liegt; eine archäologische Notaufnahme der Befunde in einer Baugrube erfolgte durch SIEBENSCHOCK/WAGNER 1994.

78 Vgl. hierzu MAUS 1977, MARTIN-KILCHER/MAUS/WERTH 1979 und MAUS 1993, S. 58 ff.

römischen Gebäudes mit Hypokausten-Heizung teilweise freigelegt werden konnten[79]; aus Mörtelproben dieses Gebäudes konnten einige Schlackenkörner isoliert werden, die nach den mineralogisch/chemischen Untersuchungen eindeutig einer Verhüttung von Blei/Silber/Zink-Erzen zugeschrieben werden können. Dies belegen die deutlichen Gehalte an Barium und Fluor sowie an Blei und Zink in einer SiO_2-reichen, glasig erstarrten Schlacke (Probe G 9/1); die Zusammensetzung spiegelt den bei Sulzburg vorkommenden Lagerstättentyp - es handelt sich im wesentlichen um Quarz-Flußspatgänge mit Blei-Silber-Zinkerzen (Ganggruppe A) - wider. Ungeklärt ist vorerst noch, woher der Mörtel bzw. der schlackenhaltige Sand, der als Magerung verwendet wurde, in diesem Falle stammt. Die ehemalige Existenz einer römischen Verhüttungsanlage im Talbereich östlich des heutigen Ortskerns von Sulzburg kann anhand der bisher vorliegenden Informationen als gesichert gelten, ein konkreter Standort ist jedoch zur Zeit noch nicht lokalisiert. Unterstützt wird dieser Schluß von dem mittlerweile auch gelungenen direkten archäologischen Nachweis römischer Bergbauaktivitäten auf dem Riestergang bei Sulzburg[80].

4.1.2. Bollschweil

Ein weiterer wenn auch noch vager Hinweis auf vormittelalterliche Verhüttungsaktivitäten stammt aus dem Möhlintal zwischen Bollschweil und St. Ulrich. Hier fand H. Wagner auf einer alten Bachterrasse eine Ansammlung von verschlackten Gesteinsfragmenten, die zunächst lediglich auf eine ehemals vorhandene Ofenkonstruktion im weiteren Sinne deutet. Einzelne kleinscherbige Keramikfunde zwischen diesen Funden weisen auf eine mögliche römische Zeitstellung hin. Bereits bei früheren Begehungen konnten in der näheren Umgebung dieses Fundplatzes an den Hangflanken des relativ engen Tales vereinzelt römische Keramikfragmente aufgefunden werden. Neben den verschlackten Gesteinsfragmenten zeigt eines der Fundstücke aus diesem Befundzusammenhang pyrometallurgische Reaktionsprodukte von sulfidischen Kupfer- und Bleierzen, so daß es sich bei diesem Fundkomplex um die Überreste eines metallurgischen Hochtemperaturprozesses handeln dürfte - im wesentlichen um Ofenbruch. Eine Lokalisierung aussagekräftiger Befunde konnte bislang nicht erfolgen. Die Fundstreuung beschränkt sich auf eine geringmächtige Bodenauflage von 20 bis 30 cm über einer alten Schotterterrasse, von welcher große Teile - gemeinsam mit eventuell ehemals vorhandenen Befunden - bereits abgetragen sein dürften.

79 Vgl. GOLDENBERG/STEUER/ZIMMERMANN 1989, ZIMMERMANN 1990, S. 134 ff.
80 Wie Anm. 79.

4.2. Hochmittelalter (11./12. Jahrhundert)

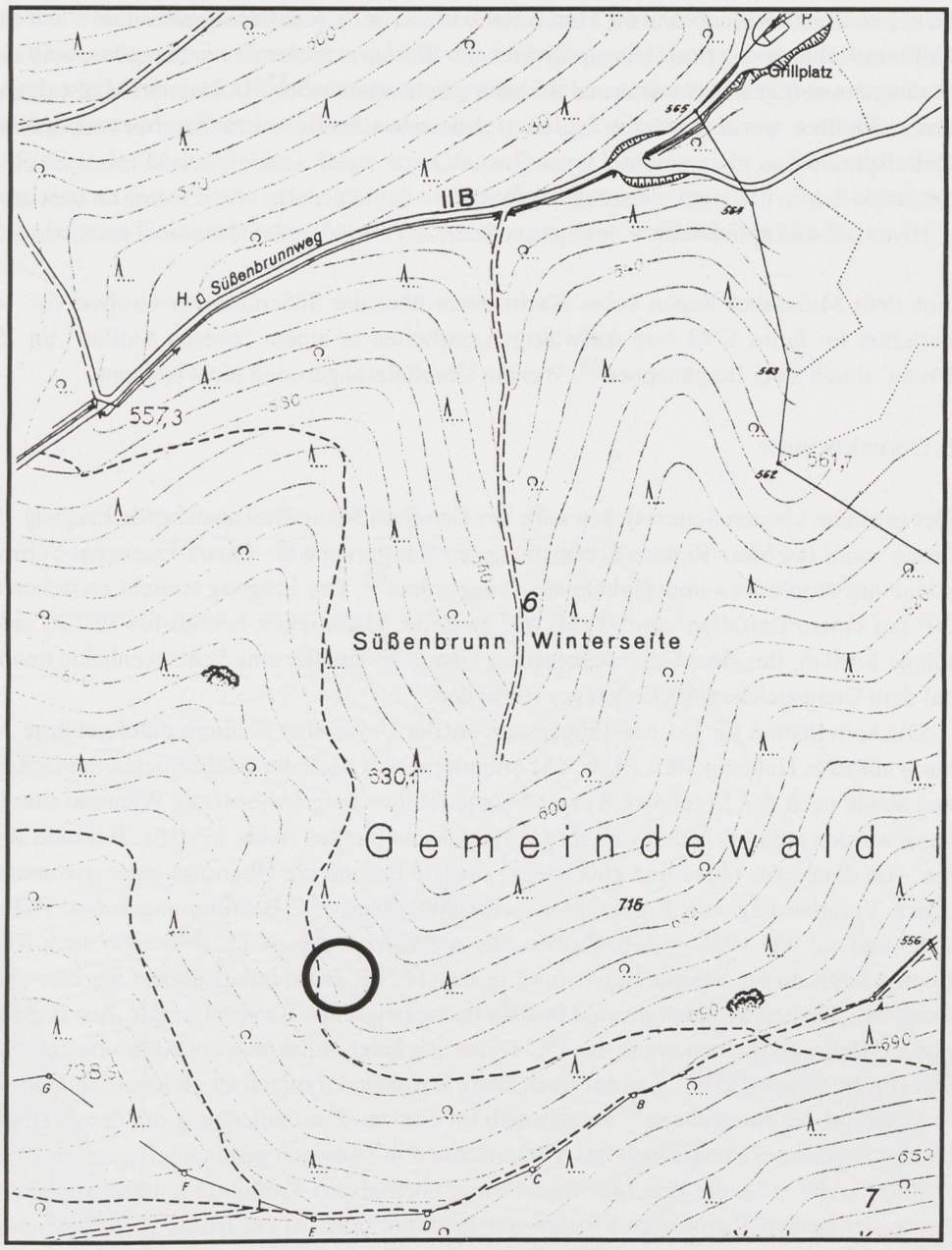
Im südlichen Schwarzwald konnte während des Prospektionsprogrammes in den Jahren 1987 bis 1990 nur ein einziger Hüttenplatz aus dem Zeitraum der ersten schriftlichen Überlieferungen zum Silberbergbau im 11. Jahrhundert[81] aufgefunden werden. Durch die enge Zusammenarbeit mit der in den Vogesen arbeitenden montanarchäologischen Forschungsgruppe unter Leitung von P. Fluck[82] war es jedoch möglich, einen weiteren Hüttenplatz aus dieser Epoche zu Vergleichszwecken heranzuziehen. Während es sich bei dem betreffenden Hüttenplatz im Schwarzwald (Münstertal - Süßenbrunn) um eine Kupfergewinnung handelt, wurde auf dem Hüttenplatz im Lebertal in den Vogesen Blei und Silber gewonnen (St. Marie-aux-Mines - Pfaffenloch). Beide Hüttenplätze zeichnen sich durch eine vergleichbare topographische Lage - angelegt am Hang, in unmittelbarer Nähe der jeweiligen Lagerstätte - sowie typologisch ähnliche Schlackenfunde aus. Beide Plätze repräsentieren eine mittelalterliche Verhüttungstechnologie aus einer Zeit kurz vor einem tiefgreifenden technologischen Umschwung im Hüttenwesen, der nach den bisherigen Befunden im Laufe des 12. Jahrhunderts stattgefunden haben muß. Die Verhüttung über Eisensilikatschlacke (fayalitische Schlacke), wie sie in beiden Fällen nachgewiesen werden konnte, und ohne Zusatz weiterer schlackenbildender Oxide, läßt Parallelen zu den bis zu dieser Zeit üblichen Verfahren bei der Eisengewinnung erkennen. Auch hier - beim Rennfeuerverfahren - wurde etwa bis zu dieser Zeit über fayalitisches Schmelzen gearbeitet, bevor ein Technologiewandel hin zu eisenärmeren Schlacken erfolgte; dieses Ergebnis erbrachten z.B. die Forschungsarbeiten der letzten Jahre über die Eisengewinnung auf der Schwäbischen Alb[83].

---

81 Vgl. hierzu Kap. 2.3., S. 18 und Abb. 3, S. 19 (Schenkungsurkunde über Silbergruben im Breisgau aus dem Jahre 1028).

82 Dr. P. Fluck, Fédération Patrimoine Minier bzw. Institut Polytechnique de Sévenans.

83 Vgl. HAUPTMANN/YALÇIN 1992; zur Entwicklung der Eisenmetallurgie vgl. auch GILLES 1952.



4.2.1. Münstertal - Süßenbrunn G 8

Befund:	Kupfer-Hüttenplatz
Zeitstellung:	11./12. Jahrhundert
Grundkarte (GK 5):	8112 - 23 Rotenbuck (Kartenausschnitt: 600 x 800 m)
Koordinaten:	r: 340822 h: 530062
historische Hinweise:	-
Flurnamen:	-
Bergbaurevier:	Untermünstertal (Erzgang Süßenbrunn)
Lagerstättentyp:	Quarz-Eisenspat-Schwerspatgänge mit Kupferkies und Zinkblende (Ganggruppe G)

Der Hüttenplatz Süßenbrunn im Münstertal wurde von N. Kindler aufgefunden[84] und im Jahre 1989 im Rahmen des Forschungsprojektes *Zur Frühgeschichte des Erzbergbaus und der Verhüttung im südlichen Schwarzwald* archäologisch untersucht[85]. In kleinem Maßstab abgebaut und verhüttet wurde hier im 11./12. Jahrhundert sulfidisches Kupfererz (Chalkopyrit, $CuFeS_2$).

a. Historische Überlieferung

Aus dem Mittelalter liegen keine Nachrichten über die Süßenbrunner Gruben vor. Vernier berichtet im Jahre 1781 von Aufwältigungsarbeiten in einem "oberen Stollen" im "Sausen Brunn" durch zwei Bergknappen[86]. Weitere Überlieferungen sind nicht bekannt.

b. Geländebefunde

Der in einem kleinen Seitentälchen nahe der Ortschaft Münstertal anstehende Erzgang "Süßenbrunn" wird bei Metz/Richter/Schürenberg der Ganggruppe G - Quarz-Eisenspat-Schwerspatgänge mit Kupferkies und Zinkblende - zugeordnet[87]. Der Erzgang streicht zwischen 0° und 20° bei einem Einfallen von 90° bis 80° E. Seine Mächtigkeit beträgt bis zu 120 cm, seine Länge 1700 m. Bei einer Geländebegehung konnte N. Kindler eine Schlackenhalde unmittelbar auf dem Gangstreichen des Erzganges feststellen.

Die vom Institut für Ur- und Frühgeschichte der Universität Freiburg durchgeführte Ausgrabung auf dem Haldenpodest (Abb. 15) orientierte sich nach der beobachteten Schlackenstreuung sowie nach den Ergebnissen einer Magnetfeldmessung (Abb. 16 a). Während der Ausgrabung wurden mehrere sich überlagernde Haldenschüttungen (Abb. 17) bzw. Befunde angetroffen, von denen der obere und gleichzeitig jüngste Befund die Überreste einer pyrometallurgischen Verarbeitung von Kupfererzen beinhaltet. Nach ^{14}C-Bestimmungen (cal AD 1005 - 1185 und cal AD 1025 - 1210, Proben Süs A 532 bzw. Süs A 177)[88] sowie nach Keramikfunden kann dieser Verhüttungsbefund in das 11./12. Jahrhundert datiert werden und stellt somit den ältesten im Schwarzwald bislang nachgewiesenen Hüttenplatz dar. Aus den tieferliegenden Befundschichten ergab die ^{14}C-Datierung einer Holzkohle ein Alter von cal AD 775 - 980 (Probe Süs A 453)[89], was auf noch ältere Bergbauaktivitäten an gleicher Stelle hindeutet.

Während der Ausgrabung[90] zeigten sich im direkten Zusammenhang mit dem Verhüttungsbefund jeweils ein Pfostenloch mit Verkeilsteinen in zwei sich gegenüberliegenden Grabungsprofilen (Abb. 17), die den Innenraum einer ehemaligen Produktionsstätte begrenzen; von einem der beiden ehemaligen Pfosten war noch ein etwa 30 cm langer Rest[91] erhalten, von dem eine Probe - zusammen mit Holzkohle aus der Schlackenhalde - für die radiometrische Altersbestimmung herangezogen wurde. Die Pfostenlöcher weisen auf eine einfache Holzkon-

---

84 Die Auffindung dieses Hüttenplatzes gelang Herrn N. Kindler vom Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Freiburg.

85 Vgl. ZIMMERMANN/GOLDENBERG 1990, S. 230 ff, ZIMMERMANN 1990, S. 130 ff, GOLDENBERG 1990, S. 151 ff, ZIMMERMANN 1993, S. 217 f, GOLDENBERG 1993, S. 235 f.

86 VERNIER 1781, Teil 2 (Abschnitt über das Untere Münstertal).

87 METZ/RICHTER/SCHÜRENBERG 1957, S. 172 ff.

88 Zur Datierung vgl. ZIMMERMANN 1993, S. 217 f.

89 Zur Datierung vgl. ZIMMERMANN 1993, S. 218.

90 Zur detaillierten Darstellung des archäologischen Befundes vgl. ZIMMERMANN 1990, S. 130 ff.

91 30-jähriger Erlenstamm (Probe Süs A 532).

struktion zur Überdachung des Hüttenplatzes hin. Ein intensiv karminrot verfärbter Bereich im Zentrum dieser ehemaligen Konstruktion stellt den eingebrannten Untergrund einer einstigen Ofenanlage dar und ist auch Ursache für die an der Oberfläche vor der Grabung gemessene ausgeprägte bipolare magnetische Anomalie mit einer maximalen Intensität von + 90 nT (nano Tesla = Einheit des Magnetfeldes). Reste von Ofenaufbauten konnten nicht aufgefunden werden, diese sind an dieser Stelle offensichtlich vollständig abgetragen; lediglich eine Anhäufung von unbearbeiteten Gesteinsbrocken ohne Verschlackungsspuren wurde beobachtet.

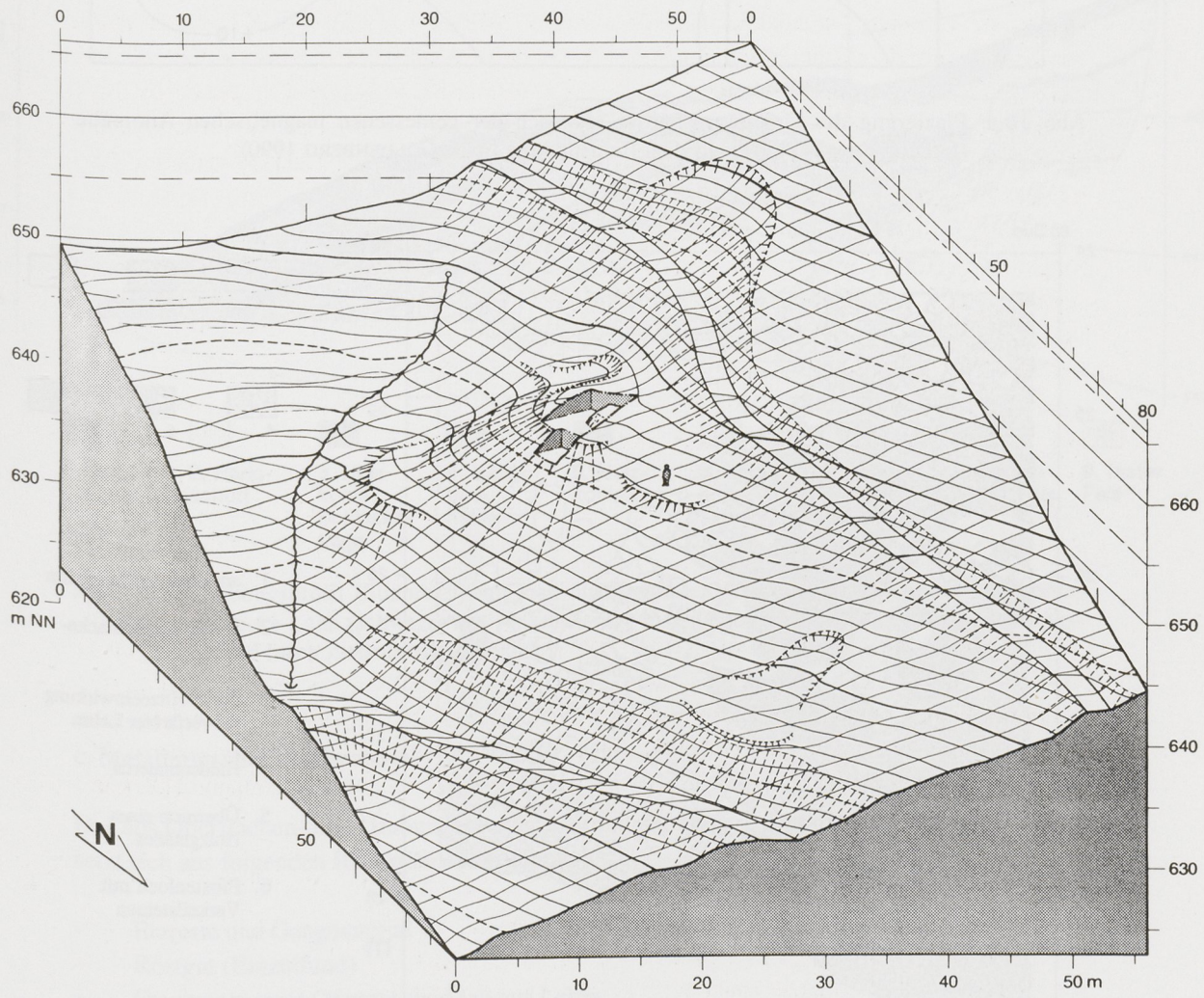


Abb. 15 Geländetopographie im Bereich des hochmittelalterlichen Hüttenplatzes Münstertal - Süßenbrunn mit Haldenstrukturen und Lage der Grabung 1989 (nach ZIMMERMANN/GOLDENBERG 1990).

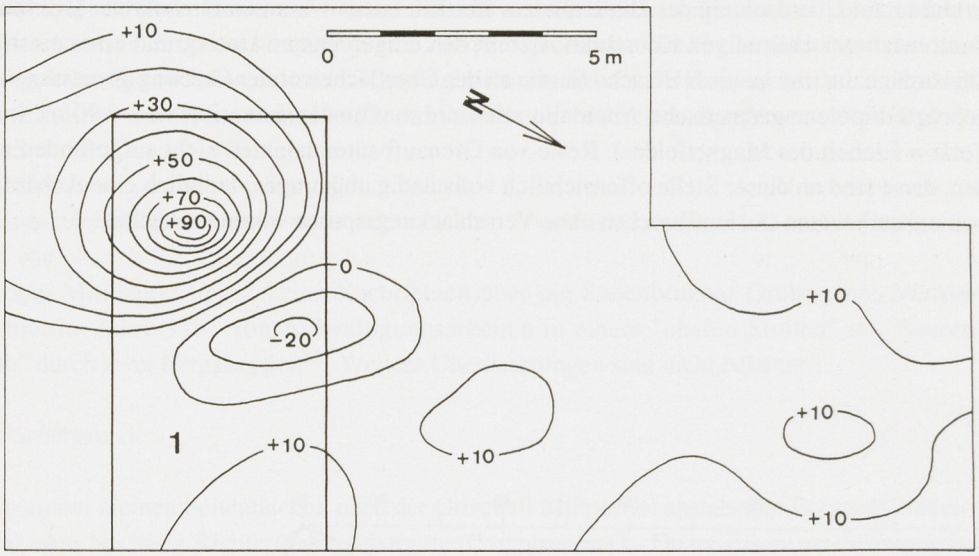


Abb. 16 a Plazierung des Grabungsschnittes (1) nach der gemessenen magnetischen Anomalie (Intensität von + 90 nT) auf dem Haldenpodest (nach GOLDENBERG 1990).

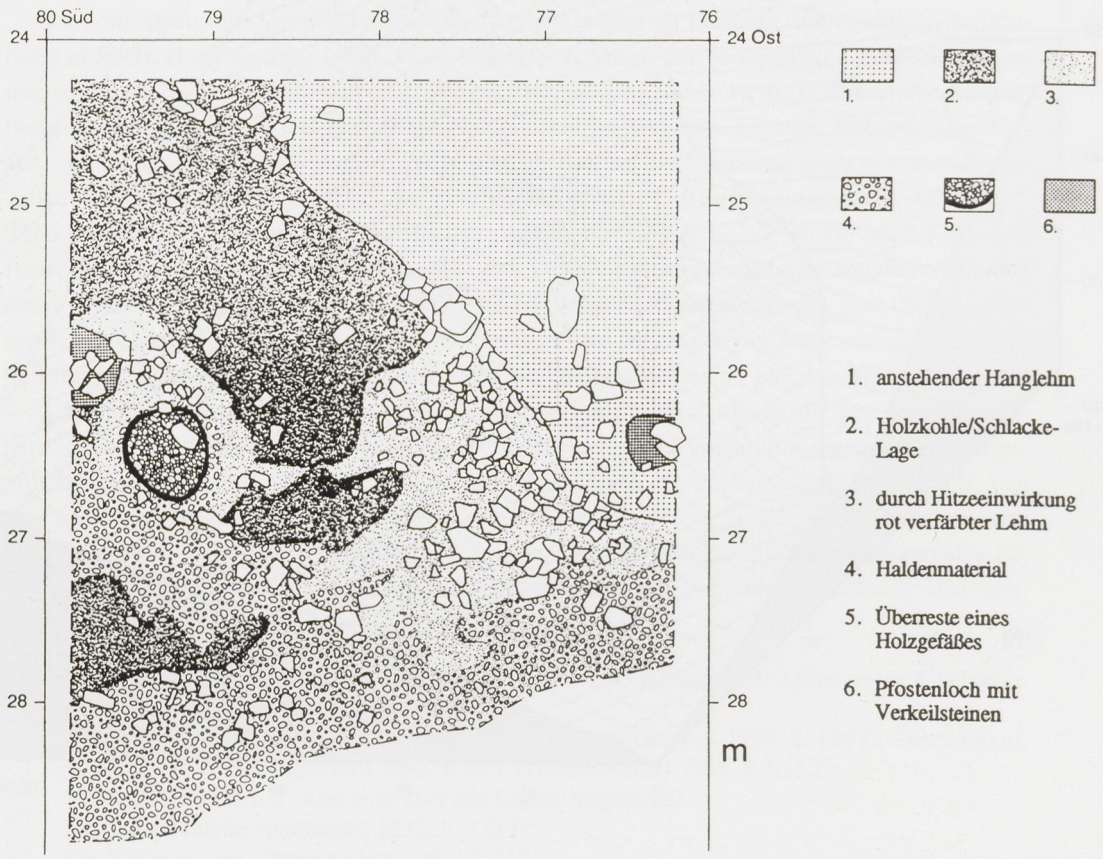


Abb. 16 b 4 x 5 m Planum im Verhüttungsbefund des 11./12. Jahrhunderts (nach ZIMMERMANN 1990).

Die Grabungsfläche erbrachte reichlich Schlackenfunde, wobei eine relative Häufung von heterogenen Schlackenklumpen auf der Arbeitsplattform einerseits und von Fließschlacken auf der Halde hangabwärts andererseits zu verzeichnen war. Diese Beobachtung spricht für einen auf der Terrasse angesiedelten Verhüttungsofen und gegen eine auch möglich gewesene Interpretation des Befundes als Überreste eines überdachten Röststadels. Die vor dem Ofen ausgelaufenen Fließschlacken wurden demnach nach dem Abkühlen direkt hangabwärts entsorgt, während die heterogenen Schlacken, die nach Beendigung eines Verhüttungsdurchganges aus dem Ofeninnern entfernt werden mußten, auf der Arbeitsplattform neben der Ofenanlage vermutlich nach Stein- und Metallresten durchgesehen wurden.

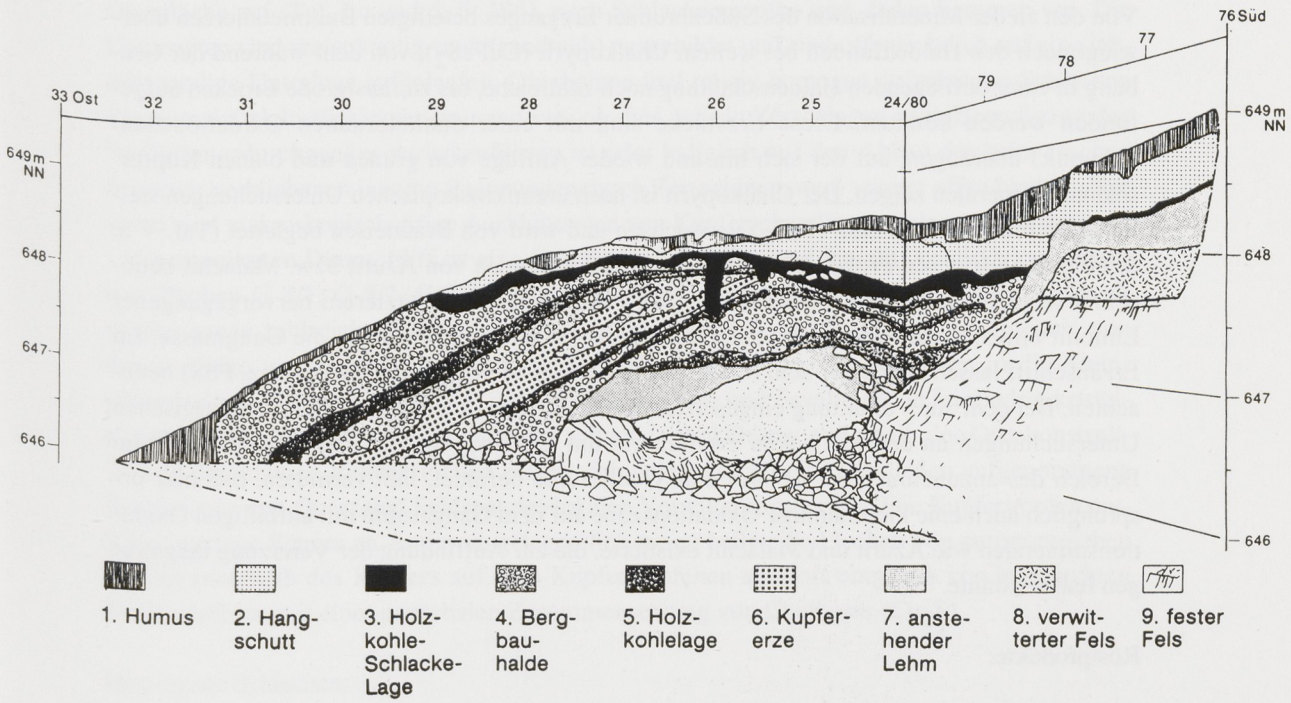


Abb. 17 Grabungsprofil (Südprofil) mit sich überlagernden Haldenschüttungen und Holzkohle-Schlacke-Lage (schwarz) mit senkrechtem Pfostenloch (schwarz) aus dem Verhüttungsbefund (nach ZIMMERMANN 1990).

c. Metallurgisches Fundmaterial

Das aus Oberflächen- und Grabungsfunden zusammengetragene metallurgische Fundspektrum setzt sich aus folgenden Rückständen zusammen:

- Erzreste und Gangmaterial
- Röstgut (Einzelfund)
- Fragmente einer Ofenauskleidung aus Lehm
- Fließschlacken, die nach einem Schlackenabstich außerhalb eines Ofens erstarrt sind
- heterogene, innerhalb eines Ofens erstarrte Schlacken, mit Einschlüssen von Kupferstein und Holzkohle
- Kupferstein, als Einschlüsse in den Schlacken; massiver Kupferstein (Einzelfund, 60 g)

- metallisches Kupfer, in Ofenlehm eingesickert; Rohkupfertropfen (Einzelfund, 13 g)
- Kupfer/Eisen-Legierungen (Kupfer/Eisen-Sau), in enger Verwachsung mit Kupferstein und Schlacke
- Anhäufung unverschlackter Gesteinsbrocken ohne Bearbeitungsspuren

Das Mengenverhältnis (in Gewichtsprozent) der metallurgischen Funde (ohne Erze und Gesteine) liegt bei: Fließschlacken 60 %, heterogene Schlacken 38 %, Ofenlehm 1 %, Rest 1 %.

Ausgangserze:

Von den an der Mineralisation des Süßenbrunner Erzganges beteiligten Buntmetallerzen überwiegt nach den Haldenfunden bei weitem Chalkopyrit ($CuFeS_2$), von dem während der Grabung in einer tiefliegenden Haldenschüttung noch zahlreiche, bis zu faustgroße Brocken aufgefunden werden konnten. Diese Erzstücke sind mit einer dunkelbraunen Oxidationshaut (Limonit) überzogen, auf der sich hin und wieder Anflüge von grünen und blauen Kupfersekundärmineralen zeigen. Der Chalkopyrit ist nach erzmikroskopischen Untersuchungen stellenweise mit Pyrit/Markasit (FeS_2) verwachsen und wird von Brauneisen begleitet (Taf. V a, S. 203). An kleineren Proben konnten auch Konzentrationen von Azurit bzw. Malachit beobachtet werden. Quarz und Siderit (Eisenspat, $FeCO_3$) bzw. aus letzterem hervorgegangener Limonit bilden, neben geringen Mengen an Baryt (Schwerspat, $BaSO_4$), die Gangmasse. Im Erzanschliff lassen sich unter dem Mikroskop auch Spuren von Galenit (Bleiglanz, PbS) beobachten. Bei dem zur Verhüttung eingesetzten Erz handelt es sich aufgrund der metallurgischen Untersuchungen an den Schlacken zweifelsfrei um Chalkopyrit. Die Tatsache, daß sich im Bereich des anzunehmenden Abbaus eine Quellmulde befindet, läßt vermuten, daß hier ursprünglich auch eine kleinräumige Oxidationszone auf dem Gangausbiß mit auffälligen Oxidationsmineralen wie Azurit und Malachit existierte, die zur Auffindung der Vererzung beigetragen haben könnte.

Röstprodukte:

Die beim Rösten entstehenden Produkte zerfallen aufgrund ihrer Konsistenz relativ rasch und es ist nur selten möglich, nach einem Zeitraum von mehreren Jahrhunderten, noch Reste derselben aufzufinden, zumal diese als Zwischenprodukt praktisch quantitativ in den Ofen gelangt sein sollten. Hierdurch kann das Fehlen von entsprechendem Fundmaterial erklärt werden. Ein einzelnes Fundstück (Oberflächenfund, Probe G 8/27) kann jedoch nach den mikroskopischen Untersuchungen eindeutig als Röstprodukt angesprochen werden. Es handelt sich um ein stark bröseliges und zwischen den Fingern zerkleinerbares Material, das unter dem Mikroskop im wesentlichen aus Limonit, Kupfereisensulfiden, Magnetit (Fe_3O_4) und Hämatit (Fe_2O_3) besteht. Der Aufbau und die beobachteten Phasen weisen dieses Material als Produkt einer partiellen Röstung von Chalkopyrit aus, wie sie für die Vorbereitung zum Steinschmelzen erforderlich gewesen ist. Magnetit kommt im Kern der Masse in mehr oder weniger idiomorphen Neubildungen in zersetztem Chalkopyrit vor (Taf. V b, S. 203), während er am Rande schalige Krusten bildet, die an der Außenseite von Hämatit abgelöst werden (Taf. V c und d, S. 203). Die Zusammensetzung der mit der Mikrosonde analysierten Kupfereisensulfidphasen (s. Anhang S. 264 und Abb. 18 b) zeigt, daß eine partielle Entfernung von Eisen und Schwefel aus dem ursprünglichen Chalkopyrit stattgefunden hat und daß an seiner Stelle nun im wesentlichen ein bornitischer Mischkristall vorliegt. Gleichwohl zeigt eine Röntgendiffraktometer-

aufnahme noch deutliche Reflexe von Chalkopyrit. Aus dem während des Röstvorgangs vorübergehend gebildeten Pyrrhotin (FeS), von dem im Fundstück keine Spuren mehr beobachtet werden konnten, hat sich durch Verbrennung Magnetit gebildet; die höhere Oxidationswirkung an der nach außen gerichteten Seite des Röstgutes hat dort zur Bildung von Hämatit geführt[92].

Fließschlacken:

Den überwiegenden Teil der Schlackenrückstände bilden plattige, grünlichgraue bis dunkelgraue Schlacken, die in flüssigem Zustand abgestochen wurden und auf diese Weise den Ofenraum verlassen haben; die Schlacken weisen Fließwülste (ähnlich einer Stricklava) an der Oberfläche auf (Taf. I c und d, S. 195), auch Schlackentropfen und -fäden kommen vor. Die Unterseiten sind meist knotig-rauh (sandrauh) ausgebildet und sind offensichtlich auf eine lehmig-sandige Unterlage aufgelaufen. Die dichten und relativ homogen aufgebauten Schlacken liegen meist kleinstückig zersprungen vor; ob dies auf ein Zerschlagen nach Beendigung des Verhüttungsdurchganges zurückzuführen ist oder lediglich auf den Abbau der beim raschen Erstarren verbliebenen inneren Spannungen durch Zerspringen, muß vorerst offen bleiben. Nur selten sind makroskopisch grüne Ausblühungen von Kupfersekundärmineralen zu beobachten.

Im anpolierten Dünnschliff ist eine Grundmasse aus Glas und Fayalit (Fe_2SiO_4) zu erkennen (Proben G 8/1, G 8/2, G 8/3, G 8/12 und G 8/20). Die Grundmasse enthält vereinzelt Blasen sowie zahlreiche Einschlüsse von winzigen Kupfer- und Kupfersulfidtröpfchen, von denen einige von Entgasungsblasen eingefangen und so vor dem Absinken in die Steinschmelze bewahrt wurden (Taf. VI a, S. 205). Glasphase und Fayalit, der in feinfiedrig kristallisierter Form vorliegt, zeugen von einer schnellen Abkühlung außerhalb der Ofenkonstruktion. In den unteren Randbereichen zeigen sich gelegentlich beim Ausfließen aufgenommene Bruchstücke von Quarz und Feldspat des lokalen Verwitterungsbodens. Die Kupfertropfen enthalten geringe Spuren an Antimon, gelegentlich treten hellweiße Flecken von antimonreichen Partien innerhalb des Kupfers auf. Die Kupfertröpfchen sind oft umgeben von entmischten Kupfersulfiden mit einer pauschalen Zusammensetzung von Chalkosin (Cu_2S).

Heterogene Schlacken:

Im Innern einer Ofenkonstruktion erstarrt sind dagegen solche Schlacken, die heute als bis zu faustgroße, sehr heterogen zusammengesetzte Schlackenklumpen vorliegen (Taf. I b, S. 195). Sie sind meist von grauschwarzer Farbe und zeigen häufig Ausblühungen von grünen Kupfersekundärmineralen (vorwiegend Brochantit, $Cu_4[(OH)_6/SO_4]$, nach Diffraktometeraufnahmen). Neben unregelmäßig geformten Blasenhohlräumen enthalten diese Schlacken Einschlüsse von bläulichschwarzem Kupferstein und metallischem Kupfer sowie Holzkohle und unaufgeschmolzene oder angeschmolzene Gesteinsbruchstücke. Diese Schlacken sind, nach ihrer ausgesprochenen Inhomogenität zu schließen, nicht fließfähig gewesen (Proben G 8/4, G 8/5 und G 8/7).

Im Dünnschliff erkennt man Teilbereiche mit höherem Aufschmelzungsgrad, die aus einer glasigen Grundmasse mit langprismatischen Fayalitkristallen (Fe_2SiO_4), unzähligen Kupfertröpfchen und sowohl idiomorph als auch dendritisch ausgebildeten Magnetitkristallen bestehen (Taf. VI b, S. 205). In Probe G 8/7 tritt neben Fayalit und Glas Leucit ($K[AlSi_2O_6]$) auf, dessen Bildung sich sehr wahrscheinlich auf Reaktionen der Schlacke mit kaliumhaltiger

92 Zu den Abläufen beim Kupferkiesrösten vgl. auch Kap. 3.2.2. (S. 26 ff).

Holzkohlenasche zurückführen läßt (Taf. VII a und b, S. 207). In der gleichen Probe weisen Fayalitkristalle stellenweise einen Randbereich mit kirschsteinitischer Zusammensetzung auf (Kirschsteinit = $CaFeSiO_4$). Weiterhin enthalten diese Schlacken größere Einschlüsse von verschiedenen Kupfersulfidphasen (Chalkopyrit, Bornit Cu_5FeS_4, Covellin CuS, Chalkosin Cu_2S) und von metallischem Kupfer (Taf. VI b, c und d, S. 205), letzteres ist meist von Cuprit (Cu_2O) umgeben. Andere Bereiche sind schaumig aufgebläht oder zeigen Glasschlieren mit Fahnen aus feinstem Kupferstaub. Eingeschlossene Quarzkörner sind teilweise in Cristobalit (= Hochtemperaturmodifikation von SiO_2) umgewandelt, der charakteristische "Ballenstruktur" zeigt; diese entsteht durch Volumenverringerung bei der Umwandlung von Hoch-Cristobalit in Tief-Cristobalit beim Abkühlen. In randnahen Bereichen hat sich stellenweise durch Reaktion der Oxidphasen Magnetit und Cuprit Delafossit ($CuFeO_2$) gebildet (Taf. VII d, S. 207; über Phasengleichgewichte im System Cu/Fe/O bzw. über Stabilitätsbereiche einzelner Phasen in Abhängigkeit von den herrschenden Sauerstoff-Partialdrucken informiert Abb. 20). In Blasenhohlräumen sind grüne und blaue Kupfersekundärminerale auskristallisiert; die Poren von eingeschlossenen Holzkohlestücken sind teilweise mit Cuprit ausgefüllt. Der Kupfergehalt dieser Schlacken beträgt bis zu 10 Gew.-%, hervorgerufen durch die hohe Beteiligung an Einschlüssen von metallischem Kupfer und Kupferstein.

Verschlackter Ofenlehm:

Als Teile einer ehemaligen Ofenauskleidung/Ofenwandung sind plattige, grau gebrannte und einseitig verschlackte, bis zu 3 cm dicke Fragmente aus mit Quarz und Feldspat grob gemagertem Lehm erhalten (Taf. IV a, S. 201). In diesen Ofenwandungslehm ist stellenweise metallisches Kupfer eingesickert.

Im Dünnschliff wird auf der zum Ofenäußeren gerichteten Seite die gebrannte Lehmmasse, die stellenweise parallele Einregelungen von einem Auftragevorgang sowie Quarz- und Feldspatkörner als Magerung aufweist, erkennbar (Probe G 8/6). Auf der zum Offeninnenraum gerichteten Seite dagegen löst sich der Feldspat rasch auf und es bildet sich ein blasiges Glas mit Quarzrelikten, bis schließlich eine fast vollständige Verschlackung eintritt. Das in den Porenraum des Lehms eingesickerte Kupfer ist randlich oder vollständig in Cuprit umgewandelt (Taf. VIII d, S. 209).

Kupferstein:

Nach erzmikroskopischen Beobachtungen und röntgenographischen Untersuchungen sowie nach Mikrosondenanalysen lassen sich in den Schlacken im wesentlichen die folgenden sulfidischen Phasen feststellen: Chalkopyrit, Bornit, Covellin, Chalkosin, Digenit (Cu_9S_5) und Djurleit ($Cu_{1,96}S$). Die Zusammensetzungen dieser Kupfersteinphasen sind im System Cu/Fe/S in Abb. 18 b wiedergegeben. Ein dickplattiges, massives Stück Kupferstein (Probe G 8/13) zeigt im Anschliff bei starker Vergrößerung eine Entmischung in zwei Phasen (Digenit und Bornit nach Röntgendiffraktometeraufnahme, Taf. VIII b, S. 209). Manche Proben zeigen anstelle des reinen Kupfersteins ein Gemenge aus Chalkopyrit, Bornit und einer entmischten Cu/Fe-Legierung. In Kupfersteinen kommen Tröpfchen von metallischem Kupfer vor, in Blasenräumen innerhalb des Kupfersteins mitunter lockenförmige Kupferkristalle (Taf. VIII b und c, S. 209); dieses "Haarkupfer" bildet sich bei der Abkühlung der Kupfersulfidschmelze, wenn der Stein nicht in der Lage ist, das Angebot an Kupfer vollständig aufzunehmen.

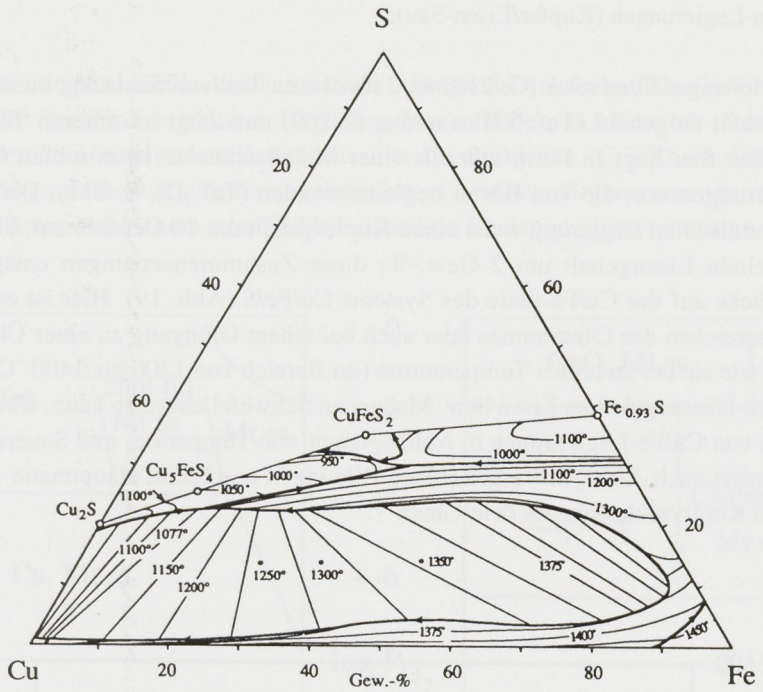


Abb. 18 a Das System Cu/Fe/S nach SCHLEGEL & SCHÜLLER 1952.

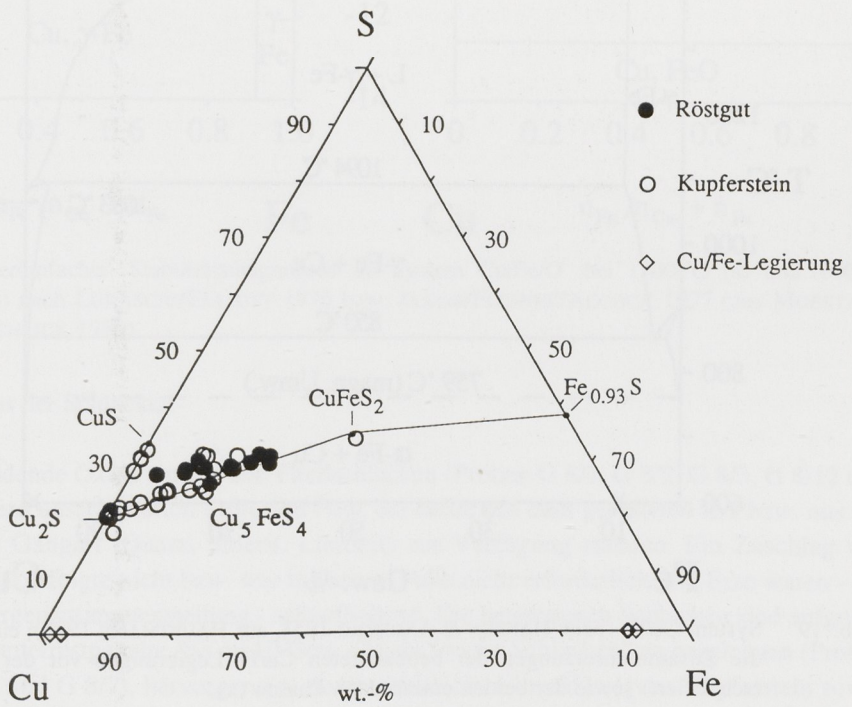


Abb. 18 b Cu/Fe-Sulfide aus einem Röstprodukt (Probe G 8/27) und Kupfersteinphasen in den Schlacken des Hüttenplatzes Münstertal - Süßenbrunn; dargestellt im System Cu/Fe/S (nach SCHLEGEL & SCHÜLLER 1952).

Kupfer/Eisen-Legierungen (Kupfer/Eisen-Sau):

Ein kalottenförmiges Fundstück (G 8/18) wird im oberen Teil von Schlacke, im mittleren Teil von Kupferstein aufgebaut (Taf. VIII a und c, S. 209) und zeigt im unteren Teil eine Sauenbildung. Die Sau liegt in Form von aus einer Metallschmelze entmischten Cu/Fe- bzw. Fe/Cu-Legierungen vor, die von Bornit begleitet werden (Taf. IX, S. 211). Die eisenreiche Phase der entmischten Legierung weist einen Kupfergehalt um 10 Gew.-% auf, die kupferreiche Phase einen Eisengehalt um 2 Gew.-%; diese Zusammensetzungen entsprechen der Mischungslücke auf der Cu/Fe-Seite des Systems Cu/Fe/S (Abb. 19). Hier ist es offensichtlich in Teilbereichen des Ofenraumes oder auch bei einem Ofengang zu einer Überreduktion gekommen, wie sie bei zu hohen Temperaturen (im Bereich von 1300 bis 1400 °C) und einem gleichzeitigen Überangebot an Eisen bzw. Mangel an Schwefel eintreten kann. Über den Stabilitätsbereich von Cu/Fe-Legierungen in Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoff-Partialdruck informiert auch Abb. 20. Vergleichbare Bildungen beschreibt Hauptmann 1985 in mittelalterlichen Kupferschlacken aus dem Oman[93].

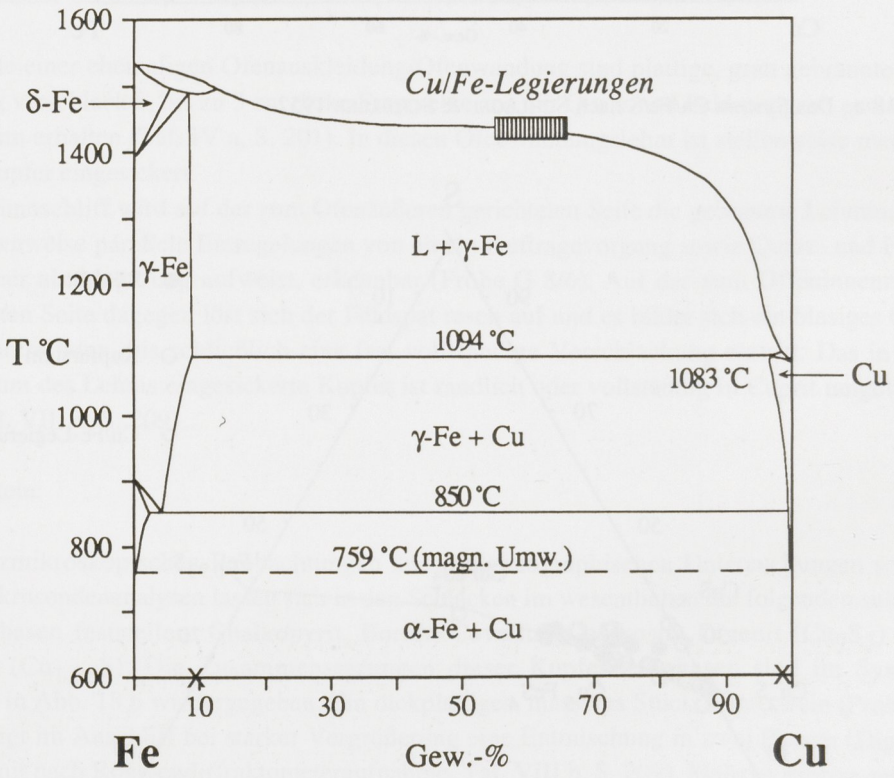


Abb. 19 System Cu/Fe (nach HANSEN & ANDERKO 1958, aus HAUPTMANN 1985); eingetragen sind die Zusammensetzungen der beobachteten Cu/Fe-Legierungen vor der Entmischung (schraffiert) sowie der beiden entmischten Phasen (x).

93 Vgl. HAUPTMANN 1985, S. 66.

Kupfer:

Das in den heterogenen Schlacken auftretende metallische Kupfer enthält - außer Eisen (siehe oben) - in der Regel keine weiteren Legierungsbestandteile > 0,5 Gew.-% (Nachweisgrenze beim angewandten Analyseverfahren). In einer Fließschlacke (G 8/1) wurden dagegen in Kupfertröpfchen stellenweise Antimongehalte bis zu 4,5 Gew.-% gemessen, die auf eventuelle Spuren von Antimonfahlerzen oder Pb/Sb-Sulfosalzen im Ausgangserz hindeuten.

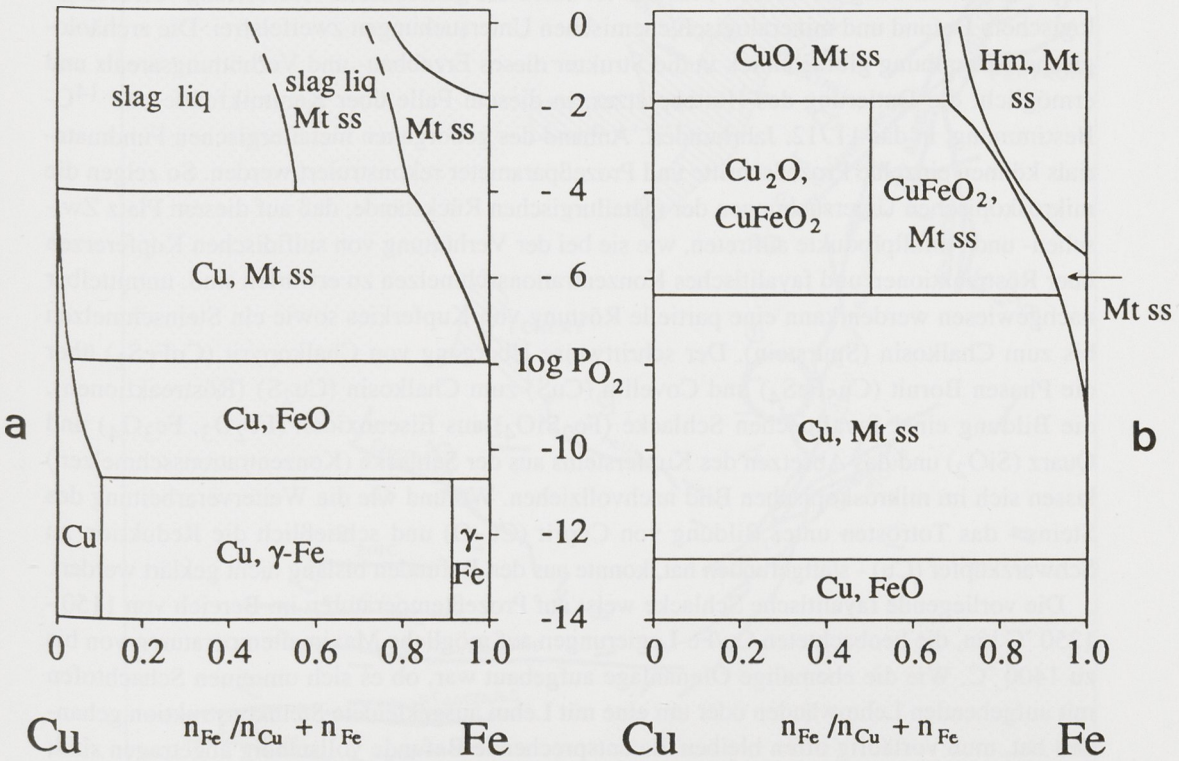


Abb. 20 Vereinfachte Stabilitätsdiagramme im System Cu/Fe/O bei 1300 °C (a) und 1000 °C (b) nach LURASCHI/ELLIOTT 1976 bzw. JAKOB/FITZNER/ALCOCK 1977 (aus MOESTA & SCHLICK 1989).

d. Chemismus der Schlacken

Schlackenbildende Oxide sind in den Fließschlacken (Proben G 8/1, G 8/2, G 8/3, G 8/12 und G 8/20) nahezu ausschließlich SiO_2 und FeO, die beide aus dem gerösteten Erz bzw. aus der begleitenden Gangart (Quarz, Siderit, Limonit) zur Verfügung standen. Ein Zuschlag von Fremdmaterial erfolgte nicht bzw. war in diesem Falle nicht erforderlich; die Erze waren - bei richtiger Chargenzusammenstellung - selbstfließend. Die heterogenen Schlacken sind aufgrund der hohen Kupferrestgehalte (bis zu 10 Gew.-%) als "reiche Schlacken" zu bezeichnen (Proben G 8/4, G 8/5 und G 8/7), hervorgerufen durch zahlreiche Einschlüsse von Kupferstein sowie von fein verteiltem metallischem Kupfer. Die Fließschlacken weisen dagegen "nur" Gehalte zwischen 1 und 2 Gew.-% Kupfer auf. Auffallend ist die völlige Abwesenheit von Blei (< 0,1 Gew.-%), das offensichtlich nur sehr untergeordnet an der Mineralisation des abgebauten Lagerstättenbereiches beteiligt gewesen ist; dies wird durch die Untersuchung von Erzproben

bestätigt. Barium aus dem das Erz begleitenden Baryt ($BaSO_4$) neigt zur Verschlackung und findet sich deshalb vorwiegend in den Fließschlacken wieder (1 - 2 Gew.-% BaO gegenüber 0,4 - 0,7 Gew.-% in den heterogenen Schlacken). Ein hoher Al_2O_3-Gehalt (17 Gew.-%) in einer Analyse (G 8/6) bezieht sich auf ein verschlacktes Lehmfragment der Ofenauskleidung.

e. Zusammenfassung, archäologische Bewertung

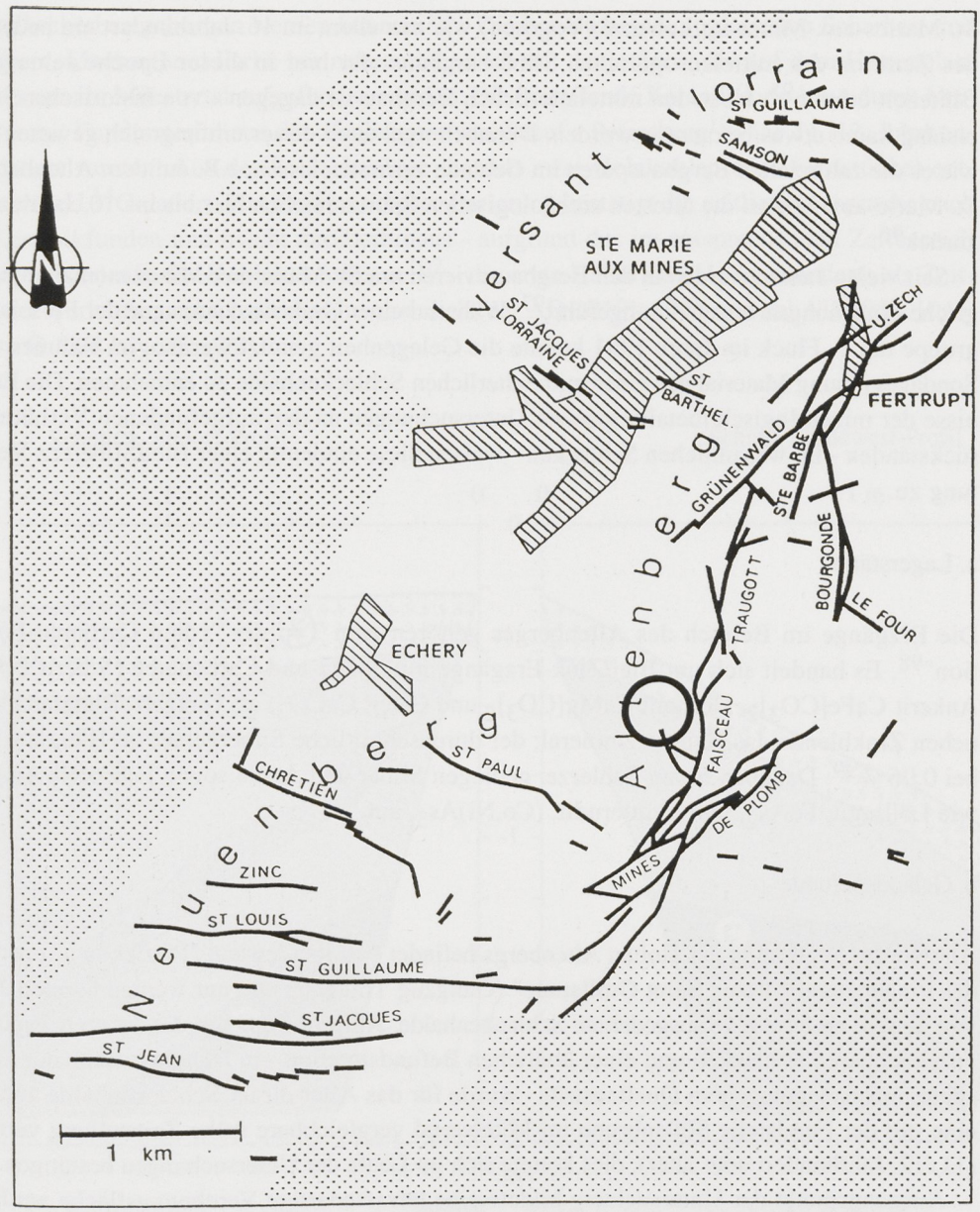
Die archäometallurgische Interpretation des Fundkomplexes Süßenbrunn als mittelalterliche Kupferkiesverhüttung im kleinen Maßstab ist durch die gemeinsame Auswertung von archäologischem Befund und mineralogisch/chemischen Untersuchungen zweifelsfrei. Die archäologische Ausgrabung gibt Einblick in die Struktur dieses Erzabbau- und Verhüttungsareals und ermöglicht die Datierung des Hüttenplatzes, in diesem Falle über Keramikfunde und ^{14}C-Bestimmung, in das 11./12. Jahrhundert. Anhand des geborgenen metallurgischen Fundmaterials können einzelne Prozeßschritte und Prozeßparameter rekonstruiert werden. So zeigen die mikroskopischen Untersuchungen der metallurgischen Rückstände, daß auf diesem Platz Zwischen- und Abfallprodukte auftreten, wie sie bei der Verhüttung von sulfidischen Kupfererzen über Röstreaktionen und fayalitisches Konzentrationsschmelzen zu erwarten sind. unmittelbar nachgewiesen werden kann eine partielle Röstung von Kupferkies sowie ein Steinschmelzen bis zum Chalkosin (Spurstein). Der schrittweise Übergang von Chalkopyrit ($CuFeS_2$) über die Phasen Bornit (Cu_5FeS_4) und Covellin (CuS) zum Chalkosin (Cu_2S) (Röstreaktionen), die Bildung einer fayalitischen Schlacke (Fe_2SiO_4) aus Eisenoxiden (Fe_2O_3, Fe_3O_4) und Quarz (SiO_2) und das Absetzen des Kupfersteins aus der Schlacke (Konzentrationsschmelzen) lassen sich im mikroskopischen Bild nachvollziehen. Wo und wie die Weiterverarbeitung des Steins - das Totrösten unter Bildung von Cuprit (Cu_2O) und schließlich die Reduktion zu Schwarzkupfer (Cu) - stattgefunden hat, konnte aus den Befunden bislang nicht geklärt werden.

Die vorliegende fayalitische Schlacke weist auf Prozeßtemperaturen im Bereich von 1150 - 1250 °C hin, die beobachteten Cu/Fe-Legierungen auf mögliche Maximaltemperaturen von bis zu 1400 °C. Wie die ehemalige Ofenanlage aufgebaut war, ob es sich um einen Schachtofen mit aufgehenden Lehmwänden oder um eine mit Lehm ausgekleidete Steinkonstruktion gehandelt hat, muß vorläufig offen bleiben, da entsprechende Befunde vollständig abgetragen sind; ebenso kann über die Anzahl der hintereinandergeschalteten Prozesse (mehrfaches Rösten und Schmelzen) nichts ausgesagt werden. Die Gesamtmenge an Schlackenabfällen erreicht, nach dem Ausmaß der Schlackenhalde zu urteilen, eine Größenordnung von einer Tonne bis wenigen Tonnen. Nach einer von Hauptmann für die frühislamische Kupfergewinnung im Oman vorgeschlagenen Modellberechnung[94] kann für die Kupferausbringung bei der Verhüttung sulfidischer Erze eine Menge von etwa 10 kg Kupfer pro 100 kg produzierter Schlacken angenommen werden. Demnach ergäbe sich für die Kupferproduktion auf dem Hüttenplatz Süßenbrunn eine Größenordnung von 100 kg bis einige 100 kg Kupfer.

Bei dem untersuchten Verhüttungsplatz von Süßenbrunn handelt es sich um den ältesten bislang bekannten Verhüttungsbefund aus dem Schwarzwald. Die Analyse der dokumentierten Geländespuren und Grabungsbefunde zeigt, daß in unmittelbarer Umgebung des Platzes noch mit weiteren interessanten archäologischen Befunden gerechnet werden kann - z.B. mit den zur Verhüttung gehörenden Abbauen, mit Relikten der Aufbereitung (sowohl von Erz als auch von pyrometallurgischen Zwischenprodukten) sowie mit weiteren pyrometallurgischen Einrichtungen (z.B. Röstanlagen).

---

94 Vgl. hierzu HAUPTMANN 1985, S. 99.



Erzgänge im Distrikt St. Marie-aux-Mines, Vogesen (nach Fluck 1990); mit Bereich nachgewiesener hochmittelalterlicher Bergbau- und Verhüttungsspuren (Kreis).

4.2.2. St. Marie-aux-Mines - Pfaffenloch G 17

Befund:	Blei/Silber(/Kupfer?)-Hüttenplatz
Zeitstellung:	11./12. Jahrhundert
historische Hinweise:	-
Flurnamen:	-
Bergbaurevier:	Altenberg - Gangzug Traugott
Lagerstättentyp:	Quarz-Carbonat-Gänge mit Blei-Zinkerzen - "edle Formation"

St. Maries-aux-Mines im Lebertal (Vogesen) war vor allem im 16. Jahrhundert ein bedeutendes Zentrum des mitteleuropäischen Silberbergbaus, der hier in dieser Epoche seine große Blütezeit erlebte[95]. Über den mittelalterlichen Bergbau ist dagegen - von historischer Seite - bislang kaum etwas bekannt geworden. Dennoch muß auch dieser umfangreich gewesen sein, wie es die zahlreichen Bergbauspuren im Gelände vermuten lassen, z.B. auf dem Altenberg bei St. Marie-aux-Mines: die ältesten archäologischen Spuren reichen hier bis ins 10. Jahrhundert zurück[96].

Seit vielen Jahren werden in den Bergbaurevieren um St. Marie-aux-Mines montanarchäologische Forschungsarbeiten durchgeführt[97]. Während einer Grabungskampagne der Forschungsgruppe um P. Fluck im Jahre 1991 konnte die Gelegenheit genutzt werden, im Rahmen einer Sondagegrabung Material aus einer mittelalterlichen Schlackenhalde zu entnehmen. Die Ergebnisse der mineralogisch/metallurgischen Untersuchungen an den aufgefundenen Verhüttungsrückständen - im wesentlichen Schlacken - weisen diese eindeutig einer Blei/Silbererz-Verhüttung zu.

a. Lagerstätte

Die Erzgänge im Bereich des Altenberges gehören zum Typ der "edlen Carbonat-Formation"[98]. Es handelt sich um Blei/Zink-Erzgänge mit Quarz und Carbonaten (Siderit $FeCO_3$, Ankerit $CaFe[CO_3]_2$, Dolomit $CaMg[CO_3]_2$ und Calcit $CaCO_3$) als Gangart. Bleiglanz bildet neben Zinkblende das Haupterzmineral; der durchschnittliche Silbergehalt im Bleiglanz liegt bei 0,06 %[99]. Daneben treten Fahlerze, gediegen Silber und Arsen sowie Fe/Co/Ni-Arsenide wie Löllingit, $FeAs_2$, und Skutterudit, $(Co,Ni)As_3$, auf.

b. Geländebefunde

Am Nordwest-Abhang des Hohen Altenbergs befindet sich im Gewann "Pfaffenloch" unterhalb des Pingenzuges "Vieux Saint Guillaume" (Gangzug Traugott) und nur wenige hundert Meter von diesem entfernt eine ausgedehnte Schlackenhalde. Aufgrund der von der äußeren Typologie vergleichbaren Schlacken und einer ähnlichen Befundsituation - in Hanglage nahe der Lagerstätte, mit nahegelegenem Quellaustritt - wurde für das Alter dieser Schlackenhalde zunächst eine mit der Fundstelle Süßenbrunn im Münstertal vergleichbare frühe Zeitstellung vermutet (11./12. Jahrhundert oder älter); dies konnte sich im Laufe der Untersuchungen bestätigen.

Ausgangspunkt der Untersuchung bildete eine terrassenartige Verebnungsfläche am Hang, von der aus Schlackenfunde hangabwärts streuen. Wenige Meter unterhalb dieser Fläche wurde eine Sondiergrabung vorgenommen. Hierbei kam unter einer etwa 1 m mächtigen Haldenschüttung eine 20 cm mächtige Schlackenschüttung zu Tage (Abb. 21), aus deren Bereich zwei

---

95 Über den Silberbergbau im Lebertal im 16./17. Jahrhundert berichtet z.B. Sebastian Münster in seiner Cosmographia (MÜNSTER 1628); vgl. hierzu auch WILSDORF/FRIEDRICH 1954.

96 Vgl. FLUCK 1990, S. 70 (^{14}C-Datierungen an Holzkohle, ohne genauere Angaben).

97 Alljährlich finden mehrwöchige Grabungskampagnen, durchgeführt von der "Fédération Patrimoine Minier" unter Leitung von P. FLUCK statt, mit dem Ziel einer möglichst umfassenden Rekonstruktion der Bergbaugeschichte in diesem Bergbaurevier.

98 Zu den Lagerstätten im Bereich von St. Marie-aux-Mines in den Vogesen vgl. z.B. FLUCK/-STEIN 1992, S. 118.

99 vgl. FLUCK 1990, S. 69.

Keramikscherben geborgen werden konnten[100]. Die brauntonigen, unglasierten Scherben sind von Form, Machart und Farbe her nahezu identisch mit denjenigen, die auf dem Hüttenplatz Süßenbrunn im Münstertal aufgefunden wurden. Die betreffende Keramiksorte kann durch Vergleiche mit Fundmaterial aus den Grabungen von Basel - Petersberg[101] ins 11./12. Jahrhundert datiert werden. Aus der Schlackenlage wurden zwei Holzkohleproben (Aststücke) entnommen und ^{14}C-datiert. Das Ergebnis dieser Datierung bestätigt die zeitliche Ansprache nach den Keramikfunden und macht darüberhinaus - aufgrund des im entsprechenden Zeitbereich günstigen Verlaufs der Kalibrationskurve[102] - die erste Hälfte des 11. Jahrhunderts als Zeitraum der Verhüttungsaktivitäten wahrscheinlich (cal AD 1010 - 1045 und cal AD 995 - 1045, Proben G 17/8 bzw. G 17/9).

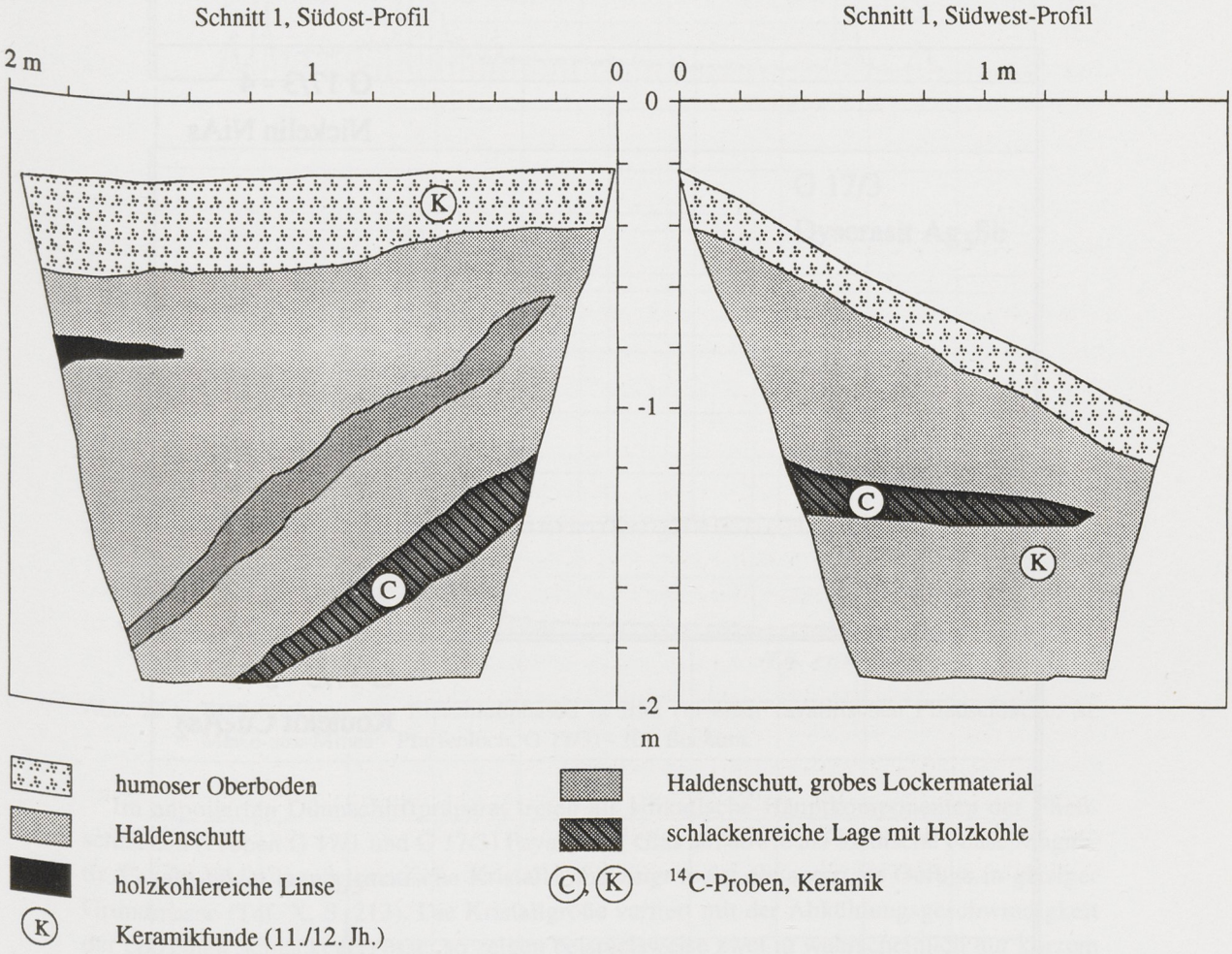


Abb. 21 Sondiergrabung auf dem hochmittelalterlichen Hüttenplatz St. Marie-aux-Mines - Pfaffenloch 1991; Grabungsprofile mit Schlackenschüttung.

100 Verbleib der beiden Keramikscherben: P. FLUCK, Institut Polytechnique de Sévenans.
101 Vgl. BERGER 1963, S. 44 ff (Abschnitt über mittelalterliche Keramik).
102 Zum Verlauf der Kalibrationskurve vgl. STUIVER/PEARSON 1986, S. 811; der entsprechende Ausschnitt (900 AD bis 1600 AD) ist im Anhang wiedergegeben (S. 244).

c. Metallurgisches Fundmaterial

In dem durch die Grabung untersuchten Haldenabschnitt fanden sich überwiegend plattige, fayalitische Fließschlacken mit ausgeprägten Fließwülsten an der Oberfläche (Taf. I a, S. 195) aber auch Schlackenfäden und -tropfen sowie vereinzelt heterogene Schlackenklumpen, gebrannte und verschlackte Lehmfragmente sowie ein Bleiglättestück, außerdem Erzreste mit Bleiglanz und Kupfermineralen. Ähnlich wie in Münstertal - Süßenbrunn sind auch hier hangabwärts vor allem die aus einem Ofen abgestochenen Fließschlacken zu finden, die aufgrund relativ geringer Metallgehalte verworfen wurden. Der Fund von Bleiglätte macht es wahrscheinlich, daß auch der Kupellationsprozeß zur Silbergewinnung an Ort und Stelle durchgeführt wurde.

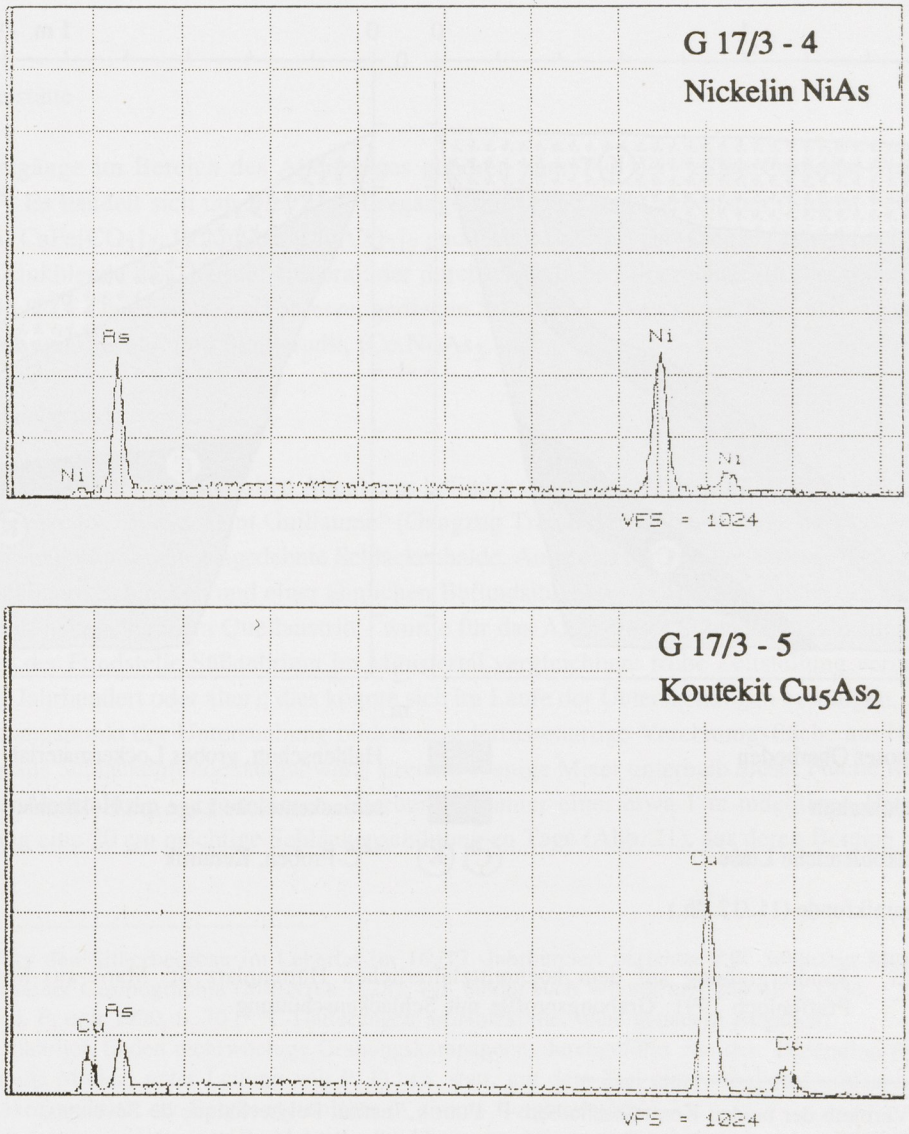


Abb. 22 a EDS-Spektren von Einschlußphasen in Blei (in einer fayalitischen Fließschlacke, St. Marie-aux-Mines - Pfaffenloch, G 17/3) - IfA Bochum.

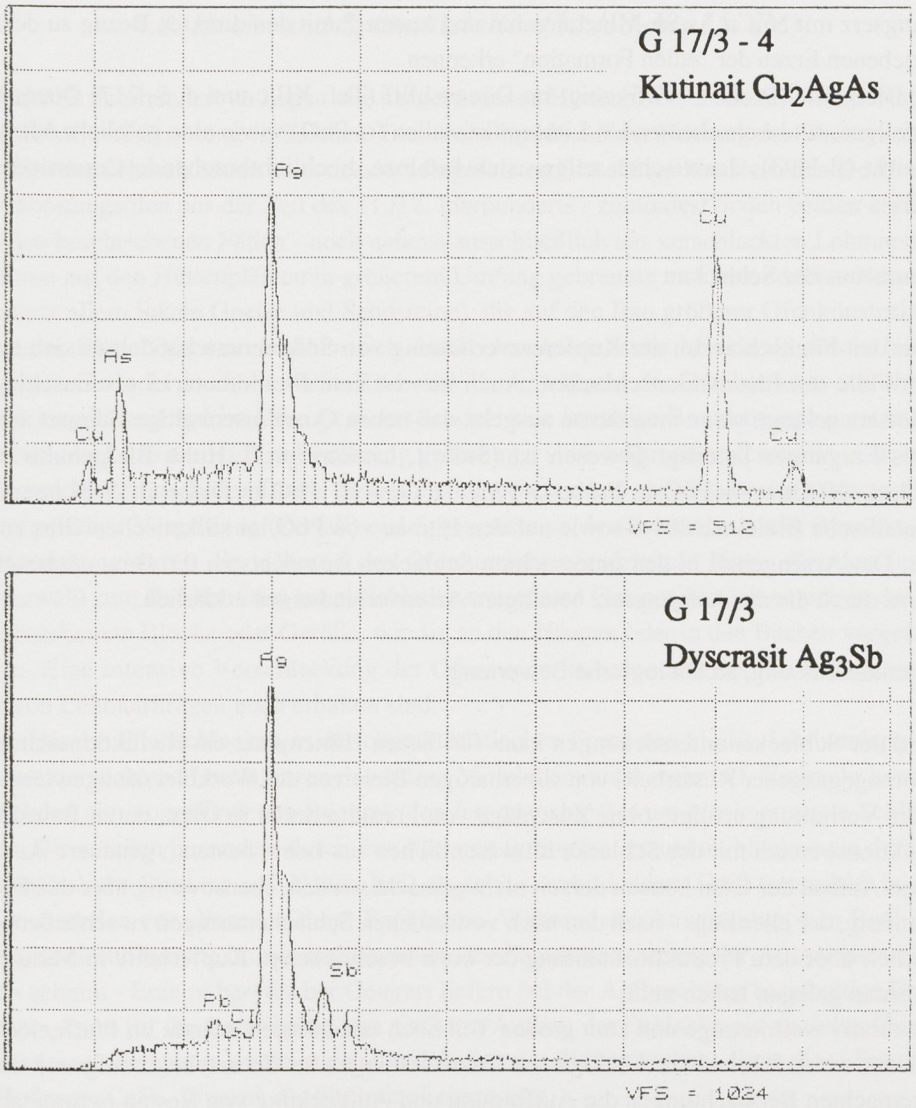


Abb. 22 b EDS-Spektren von Einschlußphasen in Blei (in einer fayalitischen Fließschlacke, St. Marie-aux-Mines - Pfaffenloch, G 17/3) - IfA Bochum.

Im anpolierten Dünnschliffpräparat treten als silikatische Hauptkomponenten der Fließschlacken (Proben G 17/1 und G 17/3) Fayalit und Glas auf sowie als oxidische Phase Magnetit. Fayalit bildet langprismatische Kristalle und zeigt meist ein sperriges Gefüge in glasiger Grundmasse (Taf. X, S. 213). Die Kristallgröße variiert mit der Abkühlungsgeschwindigkeit der einzelnen Schlackenergüsse; so zeigen beispielsweise zwei in wahrscheinlich nur kurzem Abstand übereinander geflossene Schlackenzungen unterschiedlich starkes Kristallwachstum (Taf. X c, S. 213). Die Grenzfläche zwischen beiden Schüben ist durch eine dünne Eisenoxidhaut markiert, die sich während des kurzzeitigen Kontaktes der Schlackenoberfläche mit dem Luftsauerstoff gebildet hat, bevor sie von einer weiteren Schlackenzunge überflossen wurde. Magnetit weist idiomorphe bis skelettförmige Kristalle auf (Taf. X d, S. 213). Innerhalb von Werkblei-Einschlüssen in der silikatischen Schlacke wurden die Phasen Galenit (PbS), Nickelin (NiAs), Kutinait (Cu_2AgAs), Koutekit (Cu_5As_2) und Dyskrasit (Ag_3Sb) bestimmt (Abb. 22 sowie Taf. XI, S. 215, Taf. XII a und b, S. 217). Diese Phasen weisen auf ein komplexes

Ausgangserz mit Ni,Cu,As,Sb-Mineralen hin und lassen damit den direkten Bezug zu den oben beschriebenen Erzen der "edlen Formation" erkennen.

Die Bleiglätte (Probe G 17/5) zeigt im Dünnschliff (Taf. XII c und d, S. 217) Querschnitte von tafeligen, rotdurchscheinenden Lithargitkristallen (α-PbO) sowie eine gelbliche Masse aus Massicotit (β-PbO); dazwischen zeigen sich farblose, hochlichtbrechende Cerussitkristalle ($PbCO_3$).

d. Chemismus der Schlacken

Wie bei den Fließschlacken der Kupfererzverhüttung von Süßenbrunn handelt es sich auch in diesem Falle um Eisensilikatschlacken. Auch hier ist kein Fremdmaterial als Zuschlagstoff zum Einsatz gelangt, wenn man davon ausgeht, daß neben Quarz eisenhaltige Gangart am Aufbau des Erzganges beteiligt gewesen ist (Siderit, Limonit etc.). Hohe Bleigehalte in den Schlacken (10 Gew.-% PbO in Probe G 17/1, 16 Gew.-% PbO in Probe G 17/3) lassen sich auf metallische Bleieinschlüsse sowie auf den Einbau von PbO im silikatischen Glas zurückführen. Der Arsengehalt in den untersuchten Schlacken ist mit bis zu 0,6 Gew.-% beachtlich und wird durch die am Ausgangserz beteiligten Arsenverbindungen erklärlich.

e. Zusammenfassung, archäologische Bewertung

Anhand der Schlackenuntersuchungen kann für diesen Hüttenplatz ein Reduktionsschmelzen (mit vorangegangener Röstarbeit) von silberhaltigen Bleierzen auf Werkblei nachgewiesen werden. Die Verhüttung erfolgte ohne Zuschläge von Fremdmaterial in Öfen, deren Bausubstanz im Reaktionsbereich mit der Schlacke im wesentlichen aus Lehm bestand; genauere Aussagen über den Aufbau der Öfen können derzeit nicht gemacht werden, ebensowenig über den Produktionsumfang, der allerdings - nach den noch vorhandenen Schlackenmengen zu schließen - ganz wesentlich über dem Produktionsumfang der oben beschriebenen Kupferhütte in Münstertal - Süßenbrunn gelegen haben muß.

Das relativ weiträumige und zum großen Teil noch unberührte Gelände im Pfaffenloch bietet sich für weiterführende archäologische Untersuchungen an. So erscheint aufgrund der bislang gemachten Beobachtungen die Auffindung und Aufdeckung von Resten pyrometallurgischer Anlagen (Röstbetten, Ofenbefunde) durchaus im Bereich des Möglichen zu liegen. Inzwischen konnte nur wenige 100 m von der untersuchten Schlackenhalde entfernt ein weiterer Schlackenplatz mit vergleichbarem Fundmaterial lokalisiert werden[103].

Der Fundplatz Pfaffenloch stellt - nicht nur für den Raum Schwarzwald/Vogesen - ein wichtiges Glied bei der Rekonstruktion der metallurgischen Technologieentwicklung dar. Er repräsentiert - gemeinsam mit dem Fundplatz Süßenbrunn im Münstertal - eine Zeit, die dem großen technologischen Umbruch im Hüttenwesen Mitteleuropas im 12. Jahrhundert vorausgeht. Von besonderer Bedeutung ist hierbei die Tatsache, daß offensichtlich ein Hüttenprozeß über fayalitische Schlackenschmelzen sowohl bei der Kupfer- als auch bei der Blei/Silber-Gewinnung eingesetzt wurde; dies läßt unweigerlich Gemeinsamkeiten mit der Eisenproduktion im Rennfeuerverfahren erkennen, das bis zu dieser Zeit ebenfalls mit fayalitischem Reduktionsschmelzen arbeitete. Hier lassen sich - für diese Epoche - Ansätze eines Technologietransfers zwischen beiden Produktionszweigen erkennen.

---

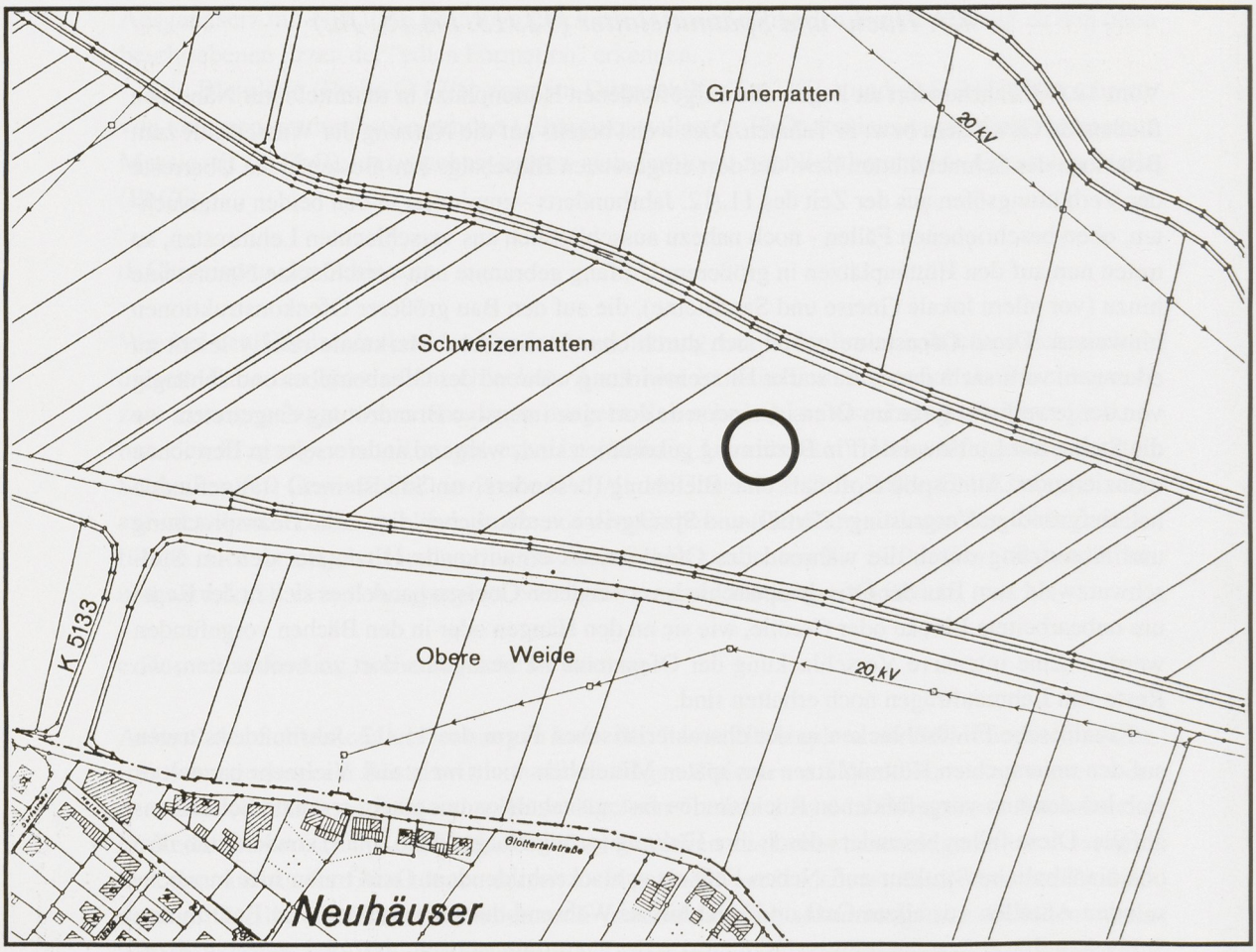
103 Freundliche Mitteilung von P. Fluck, Sévenans.

4.3. Hoch- und Spätmittelalter (12./13. bis 15. Jh.)

Vom 12./13. Jahrhundert an liegen alle aufgefundenen Hüttenplätze in unmittelbarer Nähe von fließenden Gewässern bzw. in Talauen. Dies weist bereits auf die Nutzung der Wasserkraft zum Betreiben der Schmelzhütten bzw. der dort eingesetzten Blasebälge hin. Bestehen die Überreste der Verhüttungsöfen aus der Zeit des 11./12. Jahrhunderts - zumindest in den beiden untersuchten, oben beschriebenen Fällen - noch nahezu ausschließlich aus verschlackten Lehmresten, so treten nun auf den Hüttenplätzen in größerem Umfang gebrannte und verschlackte Natursteine hinzu (vor allem lokale Gneise und Sandsteine), die auf den Bau größerer Ofenkonstruktionen hinweisen. Diese Ofensteine geben sich durch charakteristische Merkmale relativ leicht zu erkennen; verursacht durch die starke Hitzeeinwirkung während des Ofenbetriebes und abhängig von der jeweiligen Lage im Ofen ist einerseits dort eine intensive Brandrötung eingetreten, wo die Steine mit Luftsauerstoff in Berührung gekommen sind, während andererseits in Bereichen reduzierender Atmosphäre oftmals eine Bleichung (besonders von Sandsteinen) stattgefunden hat; tiefgründige Vergrusung (Zerfall) und Sprengrisse verdeutlichen die starke Beanspruchung und Abnutzung durch die während des Ofenbetriebs einwirkende Hitze. Bei den im Südschwarzwald zum Bau der Öfen hauptsächlich verwendeten Gneisen handelt es sich in der Regel um unbearbeitete Blöcke oder Gerölle, wie sie an den Hängen oder in den Bächen vorgefunden werden. Eine intensive Verschlackung der Ofensteine ist besonders dort zu beobachten, wo Reste von Lehmaufträgen noch erhalten sind.

Fayalitische Fließschlacken in der charakteristischen Form des 11./12. Jahrhunderts treten auf den untersuchten Hüttenplätzen des späten Mittelalters nicht mehr auf. Vielmehr handelt es sich bei den nun vorgefundenen Rückständen fast ausnahmslos um glasig erstarrte Schlackenabfälle. Diese fallen besonders durch ihre Färbung (grüngrau, graublau, blau) sowie durch ihre obsidianähnliche Struktur auf. Neben FeO als schlackenbildendem Oxid treten hier in wechselnden Anteilen vor allem CaO und BaO hinzu. Während die Anwesenheit von BaO in den Schlacken dieser Epoche im wesentlichen von der Zusammensetzung der Ausgangserze abzuhängen scheint - Erze in barytischer Gangart liefern bei der Aufbereitung barythaltige Erzkonzentrate -, kann für die Beteiligung von CaO am Aufbau der Schlacke ein gezielter Zuschlag nachgewiesen werden; so wurde in den drei lokalisierten Hüttenwerken, die in diese Epoche fallen, Flußspat (CaF_2, Fluorit) als Flußmittel eingesetzt.

Zunächst werden zwei Hüttenplätze aus dem mittleren Schwarzwald beschrieben, die nach den Datierungsergebnissen in die Zeit des 12./13. Jahrhunderts zu stellen sind.



4.3.1. Denzlingen - Schweizermatten G 5

Befund:	Blei/Silber/Kupfer-Hüttenplatz
Zeitstellung:	12./13. Jahrhundert
Grundkarte (GK 5):	7913 - 18 Heuweiler
Koordinaten:	r: 341897 h: 532504 (Kartenausschnitt: 800 x 600 m)
historische Hinweise:	-
Flurnamen:	-
Bergbaureviere:	Glottertal (?), Suggental (?)
Lagerstättentyp:	Quarz-Eisenspat-Schwerspatgänge mit Bleiglanz, Zinkblende, Kupferkies, Arsenkies

In der Talaue am Ausgang des sich nach Westen öffnenden Glottertales, etwa 2 km östlich von Denzlingen (10 km nördlich von Freiburg) ist seit längerer Zeit eine Schlackenhalde im Gewann Schweizermatten bekannt[104]. Vor einigen Jahren wurden auf diesem Acker Aushubarbeiten vorgenommen und mehrere LKW-Ladungen mit Schlacken abtransportiert, da die landwirtschaftliche Nutzung im Bereich der Schlackenkonzentration keine Erträge brachte[105]. Dieser Eingriff hat vermutlich ehemals noch vorhandene Bodenbefunde zum Teil zerstört. Die genaue Lage dieses Bodeneingriffs kann nicht mehr ermittelt werden; lediglich eine bei abgeerntetem Feld erkennbare schwache Geländedepression gibt hierauf noch einen Hinweis.

a. Historische Überlieferung

In den Urkunden des Heiliggeistspitals in Freiburg wird im Jahre 1337 im Zusammenhang mit dem Verkauf von Gütern *"ze Tenzelingen in dem dorfe und in dem banne"* unter anderem ein *"Aeckerlein bei den smelzhoeven"* erwähnt, im Jahre 1340 ein *"Acker zer Hutten"* [106]. 1350 wird ein *"smeltzhof"* genannt[107]. Ob sich diese Erwähnungen auf den Hüttenplatz im Gewann Schweizermatten beziehen, ist allerdings fraglich, da noch ein weiterer Schlackenplatz in unmittelbarer Nähe des Ortes Denzlingen existiert[108]; die ^{14}C-Datierungen an Holzkohlen des untersuchten Hüttenplatzes weisen zudem auf eine deutlich ältere Zeitstellung hin (12./13. Jahrhundert).

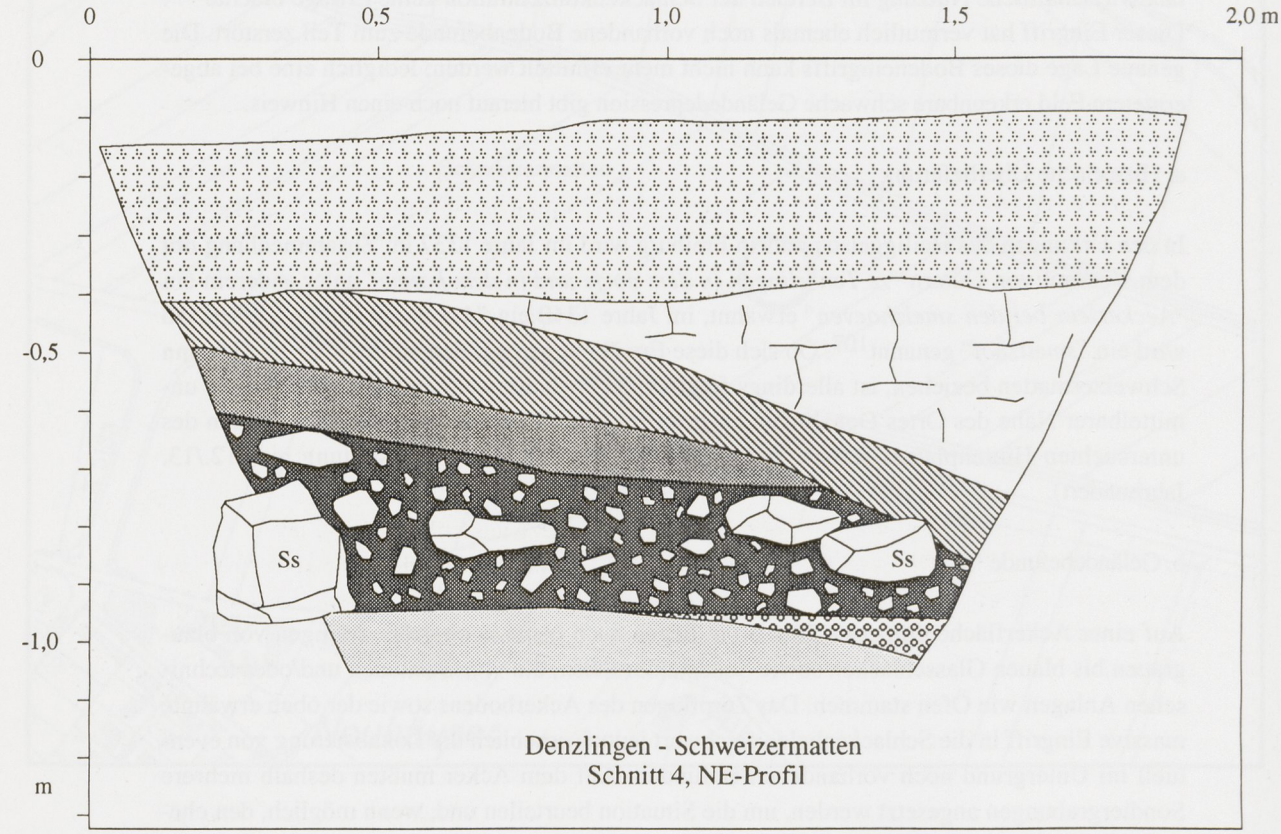
b. Geländebefunde

Auf einer Ackerfläche von etwa 50 x 50 m liegen auch heute noch große Mengen von blaugrauen bis blauen Glasschlacken sowie Sandsteinbrocken, die von Gebäuden und/oder technischen Anlagen wie Öfen stammen. Das Zerpflügen des Ackerbodens sowie der oben erwähnte massive Eingriff in die Schlackenhalde erschwert jedoch erheblich die Lokalisierung von eventuell im Untergrund noch vorhandenen Befunden. Auf dem Acker mußten deshalb mehrere Sondiergrabungen angesetzt werden, um die Situation beurteilen und, wenn möglich, den ehemaligen Ofenstandort näher eingrenzen zu können.

Ein erster Grabungsschnitt erbrachte unter einem 30 cm mächtigen Pflughorizont eine 10 bis 15 cm mächtige, horizontal verlaufende Schlackenschicht. Mit einer zweiten Sondierung wurde eine Grube angeschnitten, die mit rotgebrannten Lehmbatzen und gebleichten Sandsteinfragmenten gefüllt ist. In einem weiteren Schnitt in unmittelbarer Nähe dieser Grube zeigte sich ein im Vergleich zu allen übrigen Befunden relativ hoch gelegener, stark verfestigter Lehmhorizont (im folgenden "Podest" genannt) mit eingetretenem Gemenge aus verziegeltem Lehm, Sandsteinbruchstücken, Gneisbrocken, Holzkohle sowie kleineren Bleiglättestückchen; offenbar handelt es sich bei diesem Befund um einen ehemaligen Laufhorizont in unmittelbarer Nähe der einstigen Ofenanlage. Ein vierter Grabungsschnitt, nur wenige Meter von dem beschriebenen "Podest" enfernt, erbrachte schließlich eine nach Südosten abtauchende, bis zu 50 cm mächtige Schlackenhalde (Abb. 23). Der obere Bereich dieser Halde wird von einem

104 Der Schlackenplatz bei Denzlingen wird auch erwähnt bei GROSCHOPF/SCHREINER 1980, S. 87.
105 Nach einer mündlichen Mitteilung des den Acker bewirtschaftenden Landwirtes.
106 Vgl. POINSIGNON 1890, S. 111 bzw. 117.
107 Vgl. ROOS 1966, S. 373.
108 Vgl. GASSMANN 1991, Katalog S. 36; dieser Schlackenplatz ist noch nicht näher untersucht, es liegen keine Angaben über seine Zeitstellung und über die Art der hier gewonnenen Metalle vor (Eisen- oder Buntmetallgewinnung?).

sandigen Sediment gebildet, während der untere Teil bis zu kopfgroße Schlackenklötze und einzelne Sandsteinbrocken enthält. Die gesamte Schüttung besteht nahezu ausschließlich aus Schlacken. An der Grenze Sandlage/Schlackenlage wurden zwei nicht näher bestimmbare Fragmente grautonig unglasierter Keramik aufgefunden.



humoser Oberboden (Pflughorizont)

grauer Lehm (Auffüllung einer älteren Senke)

rostbrauner bis grauer Sand

Schlackenhalde, dunkelbraun bis dunkelgrau, mit vorwiegend kleinstückigen Schlacken

Schlackenhalde, rostbraun, mit großen Schlackebrocken und einzelnen Sandsteinen (Ss, Ofensteine)

Schlacke

Kieslage (altes Bachgerinne)

gelbgrauer Lehm (steriler Untergrund)

Abb. 23 Grabungsprofil auf dem mittelalterlichen Hüttenplatz Denzlingen - Schweizermatten mit angeschnittener Schlackenhalde.

Aus den beiden Sondiergrabungen in der Nähe der vermuteten ehemaligen Ofenanlage wurde jeweils eine Holzkohleprobe zur ^{14}C-Analyse entnommen. Beide Datierungsergebnisse zeigen gute Übereinstimmung und machen eine Datierung des Hüttenkomplexes in das 12./13. Jahrhundert sehr wahrscheinlich (cal AD 1177 - 1230 und cal AD 1163 - 1221, Proben G 5/1 bzw. G 5/2)[109]. Die aufgefundenen Keramikscherben können dagegen lediglich als "mittelalterlich" angesprochen werden.

109 Vgl. auch die Tabelle mit ^{14}C-Daten im Anhang, S. 244.

Aus den Grabungsbefunden läßt sich folgendes Bild rekonstruieren: Zum Zeitpunkt der Verhüttungsaktivitäten war das Gelände - im Gegensatz zu heute - mit einem leichten Relief versehen. Die Basis der ursprünglichen Geländeoberfläche wird von Auelehm gebildet, der stellenweise von Gerinnen durchzogen wird, die mit Bachkies gefüllt sind. Von einem leicht erhöhten, podestartigen Geländeabschnitt aus, auf dem die Hüttenanlage einst gestanden haben muß, ist eine Schlackenhalde geschüttet, die ein solches Gerinne teilweise überdeckt. Die ursprüngliche Geländetopographie des 12./13. Jahrhunderts wurde später mit Sedimenten (bis zu 90 cm über den Gerinnen) aufgefüllt und zugedeckt und erscheint heute - verursacht durch die landwirtschaftliche Nutzung - völlig eingeebnet.

Berücksichtigt man die Ausdehnung der Schlackenkonzentration auf dem Acker, die in zwei relativ weit voneinander entfernt gelegenen Grabungsschnitten angetroffenen, relativ mächtigen Schlackenablagerungen sowie die Angaben über die bereits ausgebaggerte und abtransportierte Schlackenmenge, so läßt sich das ursprüngliche Schlackenvolumen auf eine Größenordnung von mehreren 100 Tonnen schätzen. Es handelt sich damit zweifellos um eine der größten derzeit bekannten mittelalterlichen Schlackenhalden im Schwarzwald, die offensichtlich ein bedeutendes Produktionszentrum im 12./13. Jahrhundert repräsentiert.

c. Metallurgisches Fundmaterial

Bei dem metallurgischen Fundmaterial handelt es sich nahezu ausschließlich um relativ heterogen aufgebaute Glasschlacken von meist graublauer Farbe; in der Schlackenhalde nahe des vermuteten Ofenstandortes traten zahlreiche bis zu mehrere Kilogramm schwere, unförmige Schlackenklötze zutage, die auffallend grobblasige Strukturen aufweisen. Diffraktometeraufnahmen der Schlacken zeigen Reflexe von Quarz und Cristobalit in einer amorphen, glasigen Grundmasse (Proben G 5/3 und G 5/4). Die Schlacken sind extrem SiO_2-reich ($\approx$ 60 Gew.-%) und enthalten neben FeO ($\approx$ 16 Gew.-%) als Silikatbildner auch CaO und BaO (zusammen $\approx$ 14 Gew.-%). Vereinzelt treten hin und wieder auch schwarze Glasschlacken auf. Die in wenigen kleineren Stücken aufgefundene Bleiglätte besteht nach Diffraktometeraufnahmen aus Lithargit, Massicotit und Cerussit/Hydrocerussit (Probe G 5/5, siehe auch Taf. XIII a und b, S. 219). Als Konstruktionsmaterial für die ehemaligen Ofenanlagen lassen sich Sandsteine und Lehm feststellen.

d. Archäologische Bewertung

Obwohl wahrscheinlich große Teile dieses mittelalterlichen Hüttenplatzes durch Baggerarbeiten zerstört worden sind, bestehen durchaus noch Aussichten auf aufschlußreiche Befunde im Umfeld des bei den Sondiergrabungen aufgefundenen "Podestes" mit Ofenresten, insbesondere in den bis zu einen Meter unter die heutige Geländeoberfläche reichenden alten Rinnen. Die vom Landwirt beklagte Unfruchtbarkeit des Bodens auf diesem Hüttenplatz erklärt sich leicht durch die stellenweise bis zu einem halben Meter mächtige Schlackenhalde im Untergrund: einerseits begünstigt der große vorhandene Porenraum in der locker geschütteten Schlackenhalde eine schnelle Austrocknung des darüberliegenden Bodensubstrats, andererseits ist aber auch von einer extremen Belastung des Bodens mit Schwermetallen auszugehen. Damit kann der Hüttenplatz Denzlingen - Schweizermatten als Fallbeispiel für eine historische Altlast aus dem Montanbereich herangezogen werden.



4.3.2. Seelbach - Dautenstein G 15

Befund:	Blei/Silber/Kupfer-Hüttenplatz
Zeitstellung:	12./13. Jahrhundert
Grundkarte (GK 5):	7613 - 34 Seelbach
Koordinaten:	r: 342130 h: 535244 (Kartenausschnitt: 600 x 800 m)
historische Hinweise:	-
Flurnamen:	-
Bergbaureviere:	Schuttertal (?), Prinzbach (?)
Lagerstättentyp:	Quarz-Eisenspat-Schwerspatgänge mit Bleiglanz, Zinkblende, Fahlerz, Kupferkies, Arsen

In ganz ähnlicher Befundsituation wie der eben beschriebene Fundplatz bei Denzlingen liegt eine größere Schlackenhalde in Seelbach im Schuttertal, etwa 6 km südöstlich von Lahr. Auf einem Acker etwa 100 m nördlich des Schlosses Dautenstein (Abb. 24) gibt sich die Schlakkenhalde durch eine ausgeprägte Vegetationslücke während der Pflanzzeit zu erkennen (Abb. 26). Historische Überlieferungen über ein Hüttenwerk in diesem Bereich liegen nicht vor.



Abb. 24 Blick aus NNO auf den mittelalterlichen Schlackenfundplatz Seelbach - Dautenstein (Rundturm und Hauptgebäude des ehemaligen Schlosses Dautenstein auf der linken Bildseite).

a. Geländebefunde

In abgeerntetem Zustand und bei geeigneten Lichtverhältnissen ist der Ackerbereich, auf dem sich die Schlackenhalde befindet, durch eine gegenüber der Umgebung dunklere Färbung gekennzeichnet; außerdem ist an gleicher Stelle eine leichte Geländeerhöhung wahrzunehmen. Das Zentrum der Schlackenansammlung weist eine Fläche von etwa 7 m Breite und 15 m Länge auf, wobei die Längserstreckung sehr wahrscheinlich auf ein Verziehen in Pflugrichtung zurückzuführen ist. Einzelne Schlacken finden sich noch im Umkreis von mehreren 100 Metern, so auch auf dem Gelände des Schlosses. Neben den zahllosen Schlacken liegen größere Mengen von Sandsteinfragmenten auf dem Acker.

Im Zentrum dieser Schlackenhalde wurde eine Sondiergrabung angesetzt und bis auf 1,2 m Tiefe in den fundsterilen Auelehmuntergrund abgetieft. Unter dem Pflughorizont, der bereits mit zahllosen Schlackenstücken durchsetzt ist, folgt eine Schichtsequenz mit auffallend vielen Sandsteinfragmenten und Ziegelresten, die als eine Zerstörungs- bzw. Abtragungsschicht eines ehemaligen Gebäudekomplexes (nach dem Einstellen der Verhüttungsaktivitäten ?) interpretiert werden kann. Direkt darunter schließt sich eine fast ausschließlich aus Schlacken bestehende und bis zu 50 cm mächtige Schlackenhalde an (Abb. 25).

Die Schüttrichtung dieser Schlackenhalde läßt sich anhand der Grabungsprofile ermitteln und gibt dadurch einen Hinweis auf die Richtung, in der eventuelle Überreste der Hüttenanlage zu suchen sind. Aus den oberen Schichten (an der Obergrenze der Schlackenhalde und darüber)

konnten einige wenige Keramikscherben geborgen werden, die auf eine spätmittelalterliche Zeitstellung hindeuten (grautonige und rottonige, unglasierte Keramik, ein glasiertes rottoniges Fragment). Die Schlackenhalde lagert in einer Tiefe von 90 cm unter der heutigen Geländeoberfläche auf einem Auelehmuntergrund. Auf der Grenzfläche zwischen Auelehm und Schlackenhalde tritt die alte Geländeoberfläche als ehemaliger Laufhorizont in Erscheinung, der durch eine regellose Ansammlung von zahlreichen Holzresten auffällt (anthropogene Holzabfälle in Form von Brettchen und Spänen mit zum Teil deutlichen Bearbeitungsspuren). Dieser Befund mit Holzabfällen kann vermutlich der Bauzeit der Hüttenanlage zugeordnet werden. In den unterlagernden Auelehm sind einzelne Schlackenstückchen aus der darüberliegenden Halde noch bis zu 20 cm tief eingesunken.

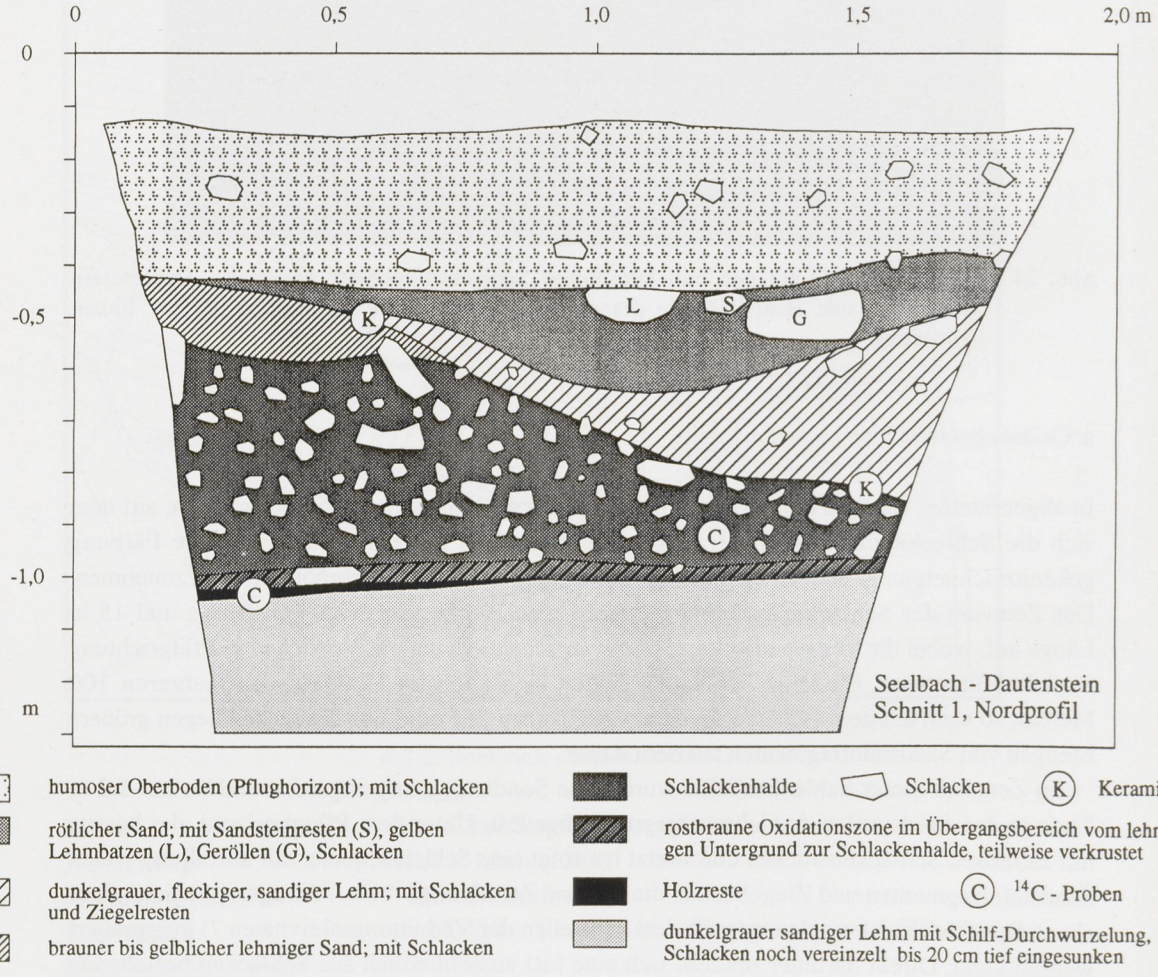


Abb. 25 Grabungsprofil auf dem Hüttenplatz Seelbach - Dautenstein mit Schlackenhalde und darüberlagerndem Abtragungsschutt eines (Hütten-) Gebäudekomplexes.

Eine ^{14}C-Datierung der Holzreste an der Basis der Schlackenhalde ergab ein frühneuzeitliches Alter (cal AD 1479 - 1622, Probe G 15/6), das sich jedoch nicht mit dem deutlich höheren Alter einer Holzkohlenprobe aus der stratigraphisch jüngeren Schlackenhalde in Einklang bringen läßt (cal AD 1041 - 1191, Probe G 15/7)[110]. Mit einer Verfälschung des ^{14}C-Ergebnisses von der Holzprobe durch die Einwirkung rezenter Organismen (festgestellt wurden Faulschlamm und Schilfdurchwurzelung im Bereich der Holzansammlung) ist zu rechnen, so daß dieses jüngere Datum aus der Diskussion genommen werden kann, zumal noch eine weitere mittelalterliche ^{14}C-Datierung vorliegt (cal AD 1225 - 1375, Probe "Seelbach", Holzkohle aus einer Schlacke, Oberflächenfund[111]). Zusammenfassend betrachtet kann eine zeitliche Einordnung des Hüttenplatzes in das 12./13. Jahrhundert als am wahrscheinlichsten gelten.

Für die produzierte Schlackenmenge kann auch hier aufgrund der Mächtigkeit und Ausdehnung der Schlackenhalde, ähnlich wie auf dem Hüttenplatz bei Denzlingen, eine Größenordnung von mindestens 100 Tonnen angenommen werden.

b. Metallurgisches Fundmaterial

Das Fundspektrum entspricht im wesentlichen demjenigen vom Fundplatz Denzlingen - Schweizermatten. Auch hier treten nahezu ausschließlich blaugraue Glasschlacken auf, die relativ heterogen aufgebaut sind, sowie vereinzelt schwarze Glasschlacken. Die Bausubstanz der Ofenkonstruktionen und Hüttengebäude bestand offensichtlich auch hier überwiegend aus Sandstein. Die blaugrauen Schlacken (Proben G 15/1 und G 15/2) weisen bei einem FeO-Gehalt von ≈ 25 Gew.-% einen (CaO + BaO) - Gehalt von ≈ 11 Gew.-% auf und enthalten deutliche Mengen an Zink (≈ 6 Gew.-% ZnO, das zum großen Teil in Form von Zinksulfid-Einschlüssen vorliegt.

c. Archäologische Bewertung

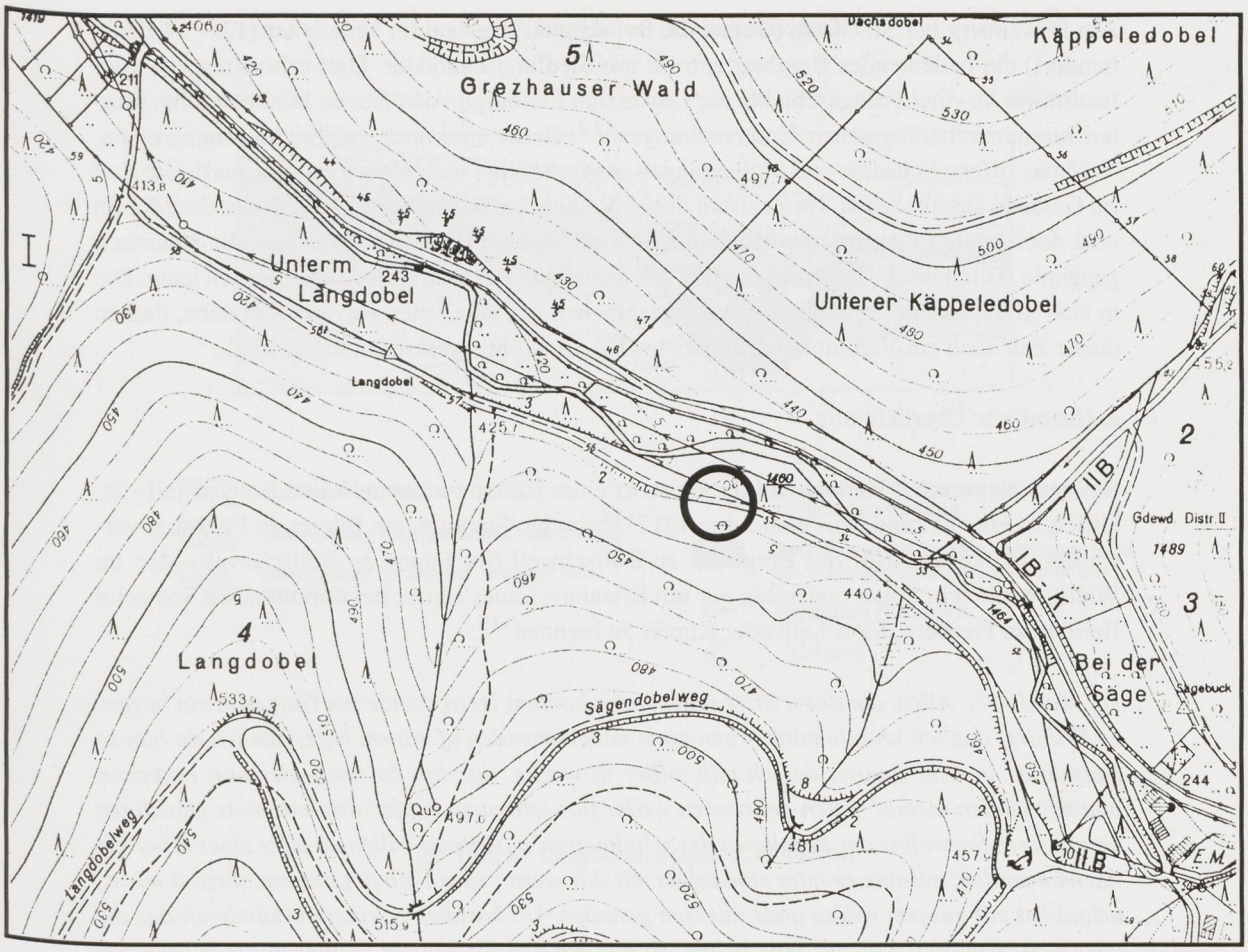
Für diesen Hüttenplatz gelten ähnliche Aussagen wie für den Hüttenplatz bei Denzlingen. Da die Tiefe der Schlackenbasis mit 90 cm unter der heutigen Geländeoberfläche recht beachtlich ist, kann noch mit aufschlußreichen Bodenbefunden gerechnet werden. Auch hier ist eine erhebliche Aufsedimentierung des umgebenden Geländes seit dem Mittelalter festzustellen. Der Fundplatz ist darüberhinaus im Rahmen der Diskussion über Umweltaspekte des frühen Bergbaus ein außerordentlich eindrucksvolles Beispiel für eine mittelalterliche Altlast (Abb. 26).

110 Vgl. auch die Tabelle mit ^{14}C-Daten im Anhang, S. 244.

111 Das Datierungsergebnis wurde freundlicherweise von Dr. H. Maus, Geologisches Landesamt Baden-Württemberg in Freiburg, zur Verfügung gestellt.



Abb. 26 Historische Altlast aus dem Montanbereich: Kümmerwuchs von Maispflanzen über der mittelalterlichen Schlackenhalde (blaue Glasschlacken) von Seelbach - Dautenstein.



4.3.3. St. Ulrich - Langdobel G 3

Befund:	Blei/Silber/Kupfer-Hüttenplatz
Zeitstellung:	13./14. Jahrhundert
Grundkarte (GK 5):	8012 - 30 Leimbach (Kartenausschnitt: 800 x 600 m)
Koordinaten:	r: 341170 h: 530880
historische Hinweise:	1317
Flurnamen:	"Kupferacker"
Bergbaurevier:	St. Ulrich - Birkenberg
Lagerstättentyp:	Quarz-Kies-Fahlerzgänge (Ganggruppe C)

Am Birkenberg bei St. Ulrich (Gemeinde Bollschweil) bestand im Mittelalter (12. - 14. Jahrhundert) ein bedeutendes Bergbauzentrum mit Siedlungscharakter. Dies erbrachten die vom Institut für Ur- und Frühgeschichte der Universität Freiburg in den letzten Jahren durchgeführten montanarchäologischen Untersuchungen[112]. Heute sind noch zahlreiche Pingenreihen, Verhaue, offene Schächte und Stollenpingen sowie Arbeits- und Wohnterrassen aus dieser Zeit im Gelände auszumachen. Im Zentrum dieses Reviers befand sich auf der Südseite der Möhlin eine noch heute in ihren Grundrissen deutlich erkennbare Befestigungsanlage, die historisch genannte "Birchiburg"[113], in der der Sitz der damaligen Bergherren vermutet werden kann. Die in sich geschlossene Struktur dieses ausgesprochen gut erhaltenen Reviers legt nahe, daß zu dieser Zeit auch ein Verhüttungskomplex im Tal der Möhlin gestanden haben muß.

a. Historische Überlieferung

Einziger historischer Hinweis auf die Existenz eines Hüttenwerkes im Raum Bollschweil - St. Ulrich ist eine Urkunde aus dem Jahre 1317[114], in der Guntram, ein Bürger zu Freiburg, verspricht, auf seinem Hof mit Bergwerk zu Bollschweil (im Banne zu Bollschweil - also im Wald), wo er sein Silber erarbeitet, nur mit Erlaubnis seines Herrn, des Schultheißen Snewelin Bernlap zu Freiburg, Flos, Leth oder Kupfer zu brennen[115]:

16. Mai 1317: Allen, die disen Brief sehent oder hoerent lesen, kúnde ich Gunteran ein burger ze Friburg, daz ich un alle mine erben unde nachkomenden uf minem hofe, den ich da han ze Bolswiller in dem Banne, da ich min silber uf wrche, daz ich da noch alle min erben un nachkomenden niemer súllen gebrennen weder flos leth noch kupfer wan mit mins genedigen herren hern Snewelins dez Bernlapen dez schultheisen zu Friburg willen un aller siner erben un nachkomenden; swenne er oder sine erben mir daz wernt, so sol ich dez enbern, unze si mir ez erloubent mit guotem willen unde mit iren genaden. Un harúber ze einem urkúnde un daz diz vorgeschriben ding war un stette belibe, so han ich der vorgenante Gunteran die bescheiden wisen lúte minem herren hern Cuonrat Dietrichen unde minen jungherren Cuonzin Snewelin un Grosfolmarn von Mvnzingen gebetten, daz si irú ingesigel hant gehenket an disen brief. Der wart gegeben ze Friburg an dem jare, do man zalte von gottes gebúrte drúzehen hundert jar un sibenzehen jar, an dem nehsten guottem tage nach der ufvart.

Der überlieferte Gewanname "Kupferacker" am Ausgang des Möhlintales, etwa 2,5 km unterhalb des Birkenberges und 1,5 km unterhalb des im folgenden beschriebenen Schmelzplatzes St. Ulrich - Langdobel gelegen, weist auf die Bedeutung des Kupfergehaltes in der Lagerstätte am Birkenberg (Ganggruppe C, Quarz-Kies-Fahlerzgänge) hin und belegt, daß in historischer Zeit aus dieser Lagerstätte neben Blei und Silber auch gezielt Kupfer gewonnen wurde.

---

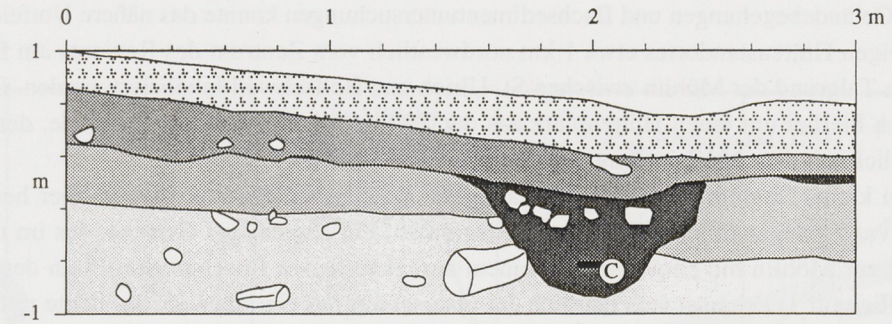
112 Vgl. GOLDENBERG 1990a, S. 108, ZIMMERMANN 1990, S. 125 - 130, BRUNN/WAGNER/ZIMMERMANN 1990, ZIMMERMANN 1993a, S. 213 - 217, ZIMMERMANN 1993b.

113 Vgl. POINSIGNON 1887.

114 Freiburger Urkundenbuch, III. Band - Texte (HEFELE 1957), S. 335 f (Nr. 450).

115 Flos = Roheisen; Leth = gute, erzhaltige Bergart (die Bedeutung von "Leth" ist in diesem Zusammenhang nicht ganz klar, zu erwarten wäre vielmehr ein Ausdruck für Blei und/oder Silber).

St. Ulrich - Langdobel, Schnitt 1, Südprofil



humoser Oberboden

dunkelgrauer, sandiger Lehm, braunfleckig

dunkelgrauer bis brauner, lehmiger Sand, rostfleckig

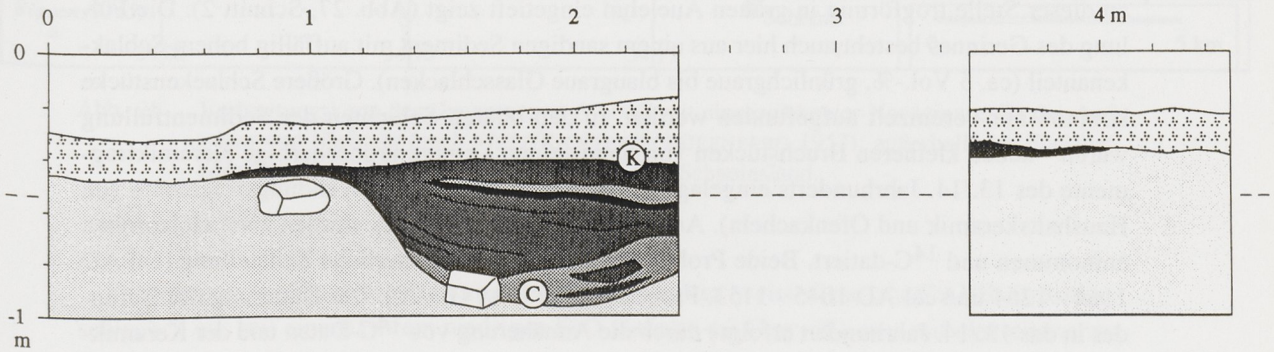
dunkelgrauer bis brauner, lehmiger Sand, mit größeren Geröllen

dunkelgrauer bis brauner, anlehmiger Sand, mit Schlackenkörnchen und Ofenbruch

Reste eines Holzbrettes

Ⓒ ^{14}C-Probe

St. Ulrich - Langdobel, Schnitt 2, Nordprofil



humoser Oberboden

dunkelbrauner Sand ("Schlackensand")

grauer, lehmiger Sand mit Schlackenkörnchen

rotbrauner, sandiger Lehm, verkrustet

hellgrauer, rostfleckiger Lehm (fundleerer Untergrund)

Ⓒ, Ⓚ ^{14}C-Probe, Keramik

Abb. 27 Durch zwei Sondiergrabungen (Schnitt 1 und 2) angeschnittenes, mit schlackehaltigem Sand verfülltes Gerinne auf dem mittelalterlichen Hüttenplatz St. Ulrich - Langdobel; in der Füllung Ofensteine und Holzreste (C).

b. Geländebefunde

Durch Geländebegehungen und Bachsedimentuntersuchungen konnte das nähere Umfeld eines ehemaligen Hüttenstandortes etwa 1 km nordwestlich vom Zentrum des Revieres am Birkenberg im Talgrund der Möhlin zwischen St. Ulrich und Bollschweil lokalisiert werden. Es handelt sich hierbei um einen Hüttenplatz aus der Zeit der oben genannten Urkunde, der damit vermutlich mit dem 1317 genannten Hüttenwerk identisch ist.

Zwei kleine Sondiergrabungen im fraglichen Bereich auf einer etwa 4 m über heutigem Bachniveau gelegenen alten Bachterrasse trafen auf ein ehemaliges Gerinne, das im rechten Winkel zur Möhlin hin entwässert. In einem zurückverlegten Böschungsprofil an der Waldstraße (Schnitt 1) zeichnet sich deutlich der Querschnitt des Gerinnes ab, das heute mit sandigem, schlackehaltigem Sediment gefüllt ist und das an seiner Oberkante von einer horizontal liegenden Steinlage begrenzt wird (Abb. 27). Alle Steine dieser Lage (Sandsteine und Gneisgerölle) sowie auch etwa zwei Dutzend weiterer Steinblöcke, die bei der Profillegung aus der Böschung geborgen wurden, zeigen deutliche Spuren intensiver Hitzeeinwirkung wie Brandrötung, Bleichung (von rot nach grau beim Sandstein), Vergrusung und Sprengrisse; einige der Steine weisen zudem gelbliche Beläge bzw. einen leichten Schlackenansatz auf. Aufgrund der äußeren Merkmale kann dieses Material eindeutig als umgelagerte Versturzmasse einer metallurgischen Ofeneinrichtung interpretiert werden. Die hohe Funddichte deutet darauf hin, daß eine ehemalige Ofenanlage in unmittelbarer Nähe gelegen haben muß. Eine Schlackenhalde im eigentlichen Sinne konnte nicht aufgefunden werden; dafür lassen sich Schlacken des hier aufgefundenen Types noch etwa 600 m weit talabwärts - vor allem an der nordöstlichen Talflanke - nachweisen, was auf eine weitgehende Verschwemmung der ursprünglichen Schlackenhalden hindeutet.

Der zweite Grabungsschnitt erbrachte die Fortsetzung des Gerinnes zur Möhlin hin, das sich an dieser Stelle trogförmig in grauen Auelehm eingetieft zeigt (Abb. 27, Schnitt 2). Die Füllung des Gerinnes besteht auch hier aus einem sandigen Sediment mit auffällig hohem Schlakkenanteil (ca. 5 Vol.-%, grünlichgraue bis blaugraue Glasschlacken). Größere Schlackenstücke konnten nur vereinzelt aufgefunden werden. In den oberen Schichten der Sedimentfüllung waren - neben kleineren Bruchstücken von Sandsteinen - einige grobscherbige Keramikfragmente des 13./14. Jahrhunderts eingelagert (grautonige, unglasierte Wandungsfragmente von Haushaltskeramik und Ofenkacheln). Aus der Füllung des Gerinnes wurden zwei Holzproben entnommen und ^{14}C-datiert. Beide Proben ergaben eine mittelalterliche Zeitstellung (cal AD 1164 - 1264 und cal AD 1045 - 1153, Proben G 3/19 bzw. G 3/20). Die Datierung des Befundes in das 13./14. Jahrhundert erfolgte durch die Annäherung von ^{14}C-Daten und der Keramikdatierung.

c. Metallurgisches Fundmaterial

Bei den vorgefundenen größeren Schlackestücken handelt es sich nahezu ausschließlich um Glasschlacken von grünlichgrauer Farbe, die oft von einer hellen Verwitterungskruste überzogen sind. Ein Fundstück weist an der Unterseite eine blasige, ebene Fläche auf, bei der es sich um die Auflagefläche der flüssigen Schlacke auf einer Metallschmelze (Stein- oder Bleischmelze) handeln dürfte. Nach Diffraktometeraufnahmen enthält die glasige, röntgenamorphe Grundmasse (Proben G 3/18, G 3/22 und G 3/23) als kristallisierte Phasen Fluorit (deutliche bis ausgeprägte Reflexe) sowie in geringer Menge Quarz und Cristobalit (schwache Reflexe). Fluorit tritt im mikroskopischen Bild in Form von dendritischen Ausscheidungen aus der gla-

sigen Grundmasse auf, Quarz in Form reliktischer Quarzkörner, die meist in Cristobalit umgewandelt sind und dann charakteristische "Ballenstruktur" zeigen (Taf. XIII c und d, S. 219).

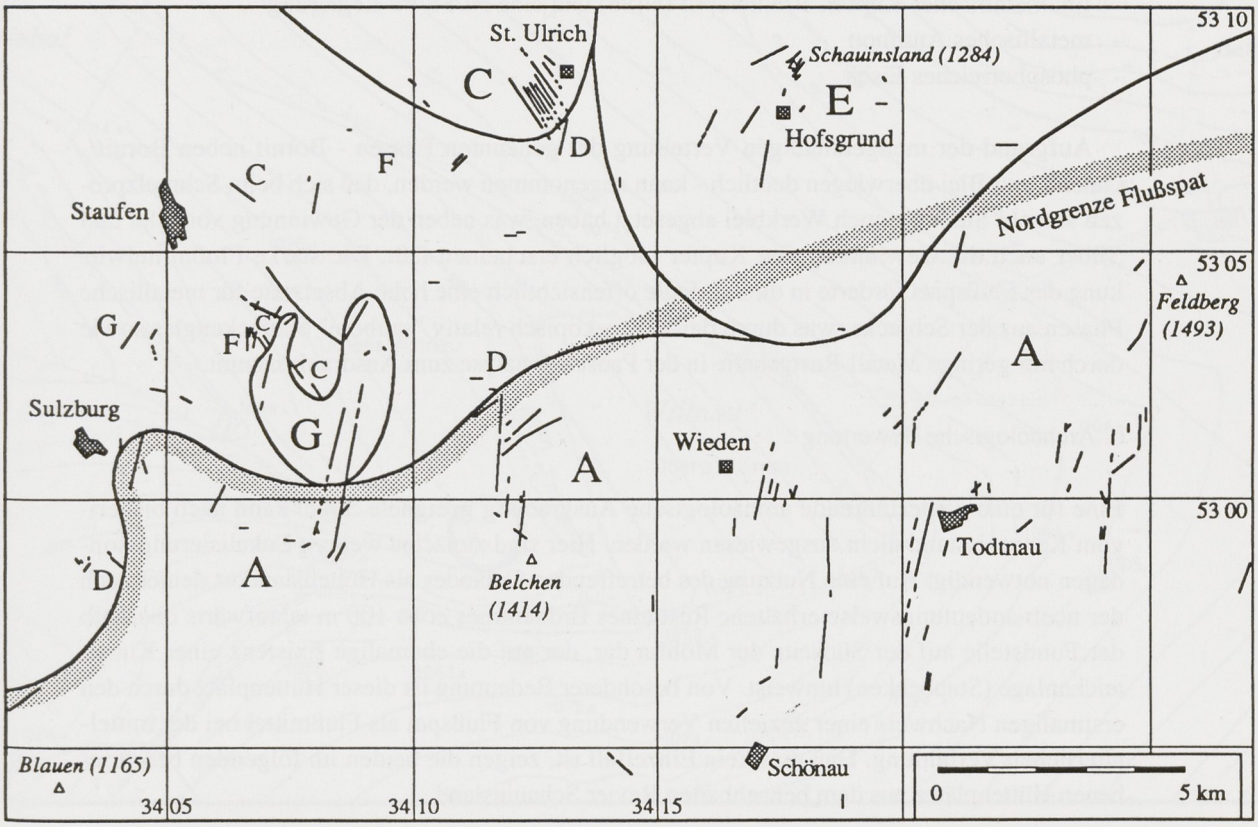


Abb. 28 Verbreitungskarte der Ganggruppen A bis G mit eingezeichneter Nordgrenze für das Auftreten von Flußspat (nach METZ/RICHTER/SCHÜRENBERG 1957); außerhalb der Flußspatzone liegen die Bergbaureviere St. Ulrich und Schauinsland.

Die chemische Zusammensetzung der Glasschlacken weist diese als CaO/BaO-Silikatschlacken aus mit einem extrem niedrigen FeO-Gehalt (< 3 Gew.-%), was auf eine eisenarme Zusammensetzung der Ausgangserze schließen läßt. Während der hohe BaO-Gehalt (≈ 20 Gew.-%) auch auf die Beteiligung von Schwerspat (Baryt, $BaSO_4$) an der Gangart der verhütteten Erze zurückgeführt werden könnte, ist für den hohen CaO-Gehalt (≈ 20 Gew.-%) ein gezielter Zuschlag von Flußspat (Fluorit, CaF_2) bei der Verhüttung verantwortlich, der in diesem Falle zweifelsfrei nachgewiesen werden kann, da Fluorit in den Lagerstätten des Revieres am Birkenberg nicht auftritt (Abb. 28, Erzgänge bei St. Ulrich). Dies erforderte eine gezielte Herbeiführung von Flußspat aus benachbarten Revieren wie z.B. aus dem Münstertal oder dem Raum Todtnau. Der hohe Fluorgehalt (5 - 12 Gew.-%) in den Schlacken spiegelt sich im mikroskopischen Bild in der Ausbildung von Fluoritdendriten in einer glasigen Matrix wider (Taf. XIII c und d, S. 219).

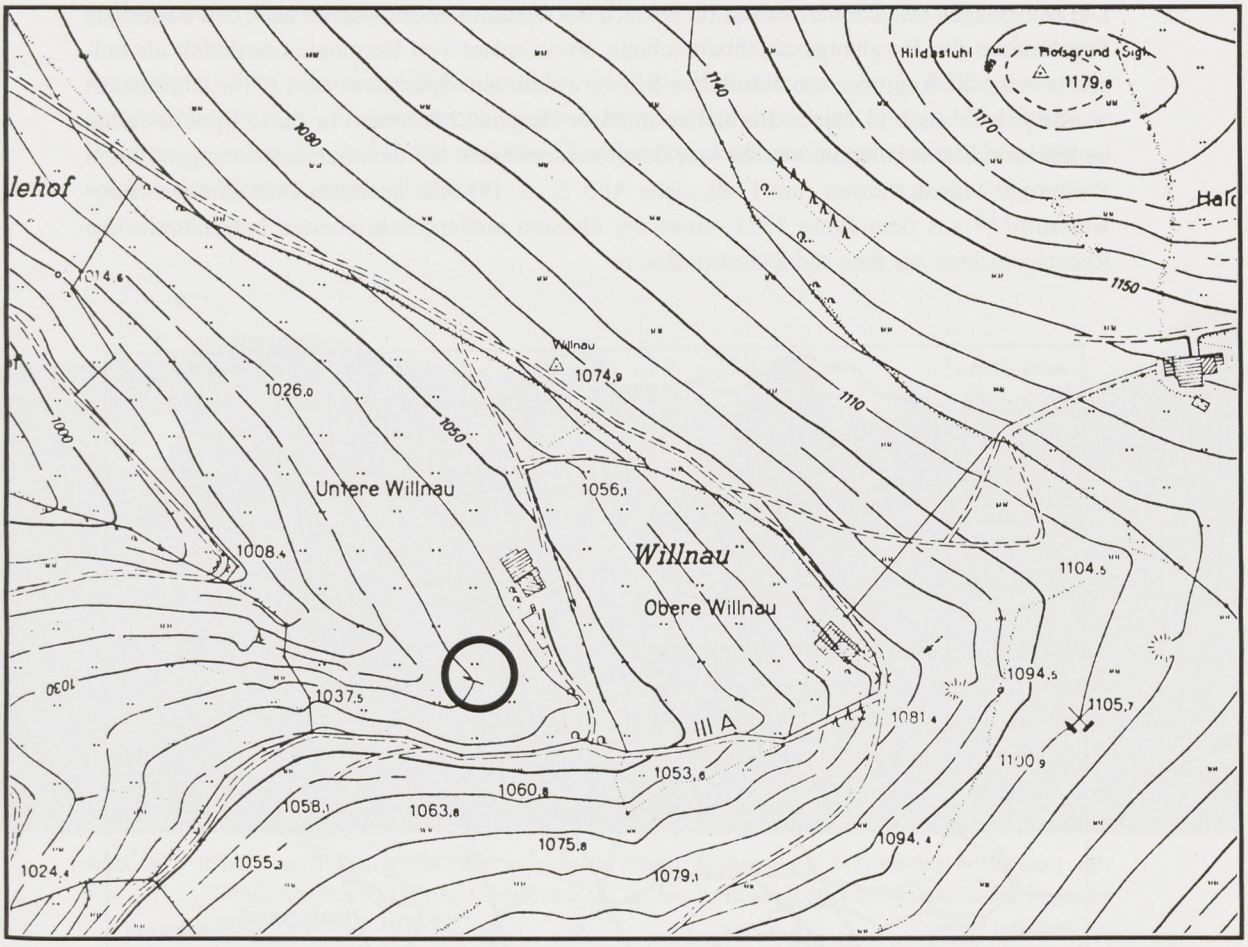
Die insgesamt auffallend einschlußarme Glasschlacke weist tropfenförmige, "metallische" Einschlüsse mit folgendem Phasenbestand auf (Mikrosondenmessungen auf der Probe G 3/22):

- Kupferstein (Bornit), eutektische Bornit/Galenit-Verwachsungen, metallisches Blei, Pyrrhotin, metallisches Kupfer, Breithauptit (NiSb) und eine Ni/Sb/Pb-Legierung
- metallisches Antimon
- phosphorreiches Eisen

Aufgrund der mengenmäßigen Verteilung der genannten Phasen - Bornit neben Bornit/-Galenit und Blei überwiegen deutlich - kann angenommen werden, daß sich beim Schmelzprozeß sowohl Stein als auch Werkblei abgesetzt haben, was neben der Gewinnung von Blei und Silber auch die Gewinnung von Kupfer möglich erscheinen läßt. Die starke Flußmittelwirkung des Flußspats förderte in diesem Falle offensichtlich eine hohe Absetzrate für metallische Phasen aus der Schlacke, was durch das mikroskopisch relativ "saubere" Schlackenglas sowie durch nur geringe Metall-Restgehalte in der Pauschalanalyse zum Ausdruck kommt.

d. Archäologische Bewertung

Eine für eine weiterführende archäologische Ausgrabung geeignete Stelle kann nach bisherigem Kenntnisstand nicht ausgewiesen werden. Hier sind zunächst weitere Lokalisierungssondagen notwendig. Auf eine Nutzung des betreffenden Geländes als Hüttenstandort deutet auch der noch andeutungsweise erhaltene Rest eines Erddammes etwa 100 m talaufwärts oberhalb der Fundstelle auf der Südseite der Möhlin dar, der auf die ehemalige Existenz einer Kunstteichanlage (Staubecken) hinweist. Von besonderer Bedeutung ist dieser Hüttenplatz durch den erstmaligen Nachweis einer gezielten Verwendung von Flußspat als Flußmittel bei der mittelalterlichen Verhüttung. Daß dies kein Einzelfall ist, zeigen die beiden im folgenden beschriebenen Hüttenplätze aus dem benachbarten Revier Schauinsland.



4.3.4. Münstertal - Willnau G 22

Befund:	Blei/Silber-Hüttenplatz
Zeitstellung:	13./14. Jahrhundert
Grundkarte (GK 5):	8113 - 3 Hofsgrund (Kartenausschnitt: 800 x 600 m)
Koordinaten:	r: 341636 h: 530646
historische Hinweise:	-
Flurnamen:	-
Bergbaurevier:	Schauinsland
Lagerstättentyp:	Quarz-Schwerspat-Kalkspatgänge mit Blei-Zinkerzen (Ganggruppe E)

Die Höhenlagen des Schwarzwaldes im Bereich des Schauinslandes wurden nach den bisherigen Ergebnissen der Bergbaugeschichtsforschung etwas später von Bergleuten besiedelt als beispielsweise die Regionen am westlichen Schwarzwaldrand. Spätestens im 13./14. Jahrhundert wurde jedoch auch in diesen Bereichen intensiv Bergbau betrieben. In diese Epoche fallen bedeutende Zeitdokumente wie die von Bergwerksbesitzern auf dem Schauinsland gestifteten Freiburger Münsterfenster (um 1340, siehe Abb. 5, S. 19) oder auch das Dieselmuoter Bergweistum[116] aus dem Jahre 1372, eines der ältesten niedergeschriebenen bergmännischen Rechtsgutachten aus dem süddeutschen Raum.

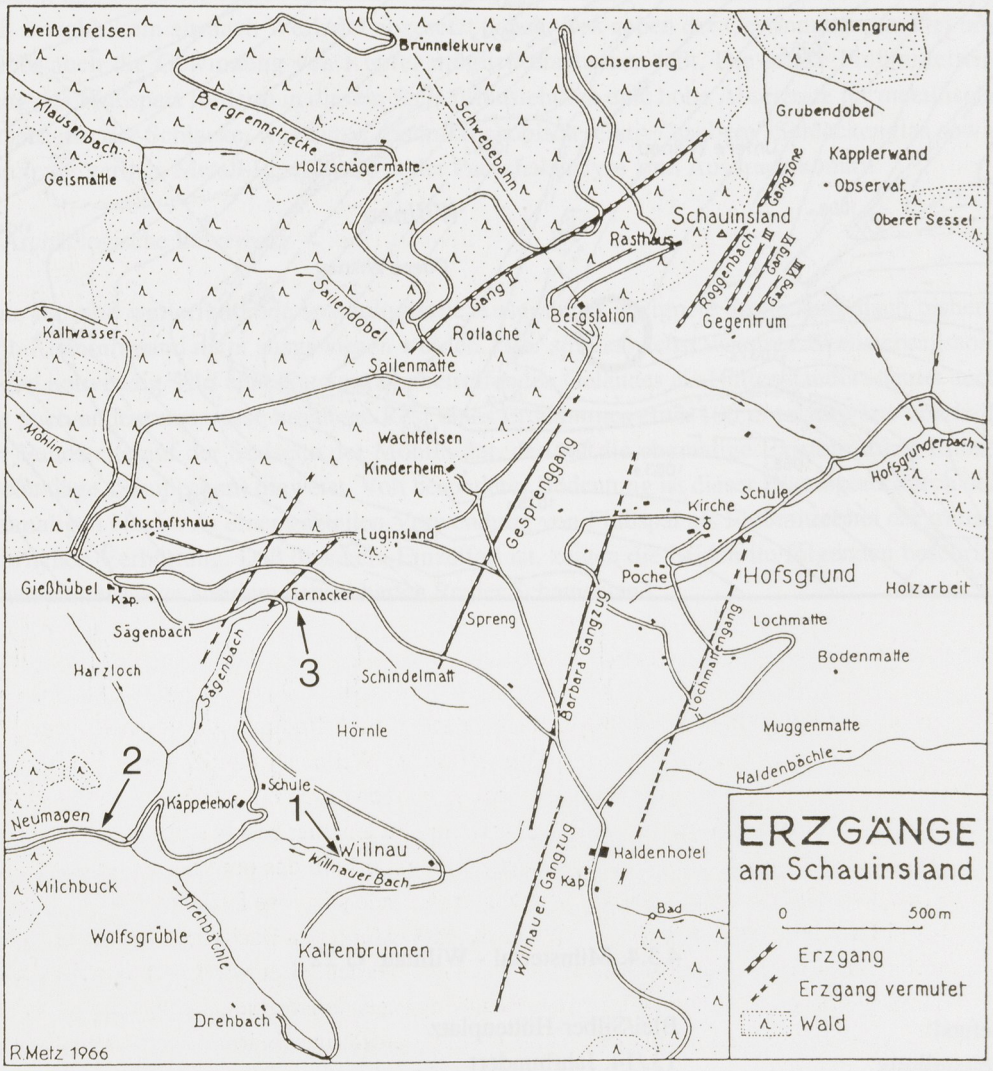


Abb. 29 Die Erzgänge im Bergbaurevier Schauinsland (nach METZ 1966); eingezeichnet sind die Hüttenplätze Münstertal - Willnau (1), Münstertal - Gschwand (2) und Münstertal - Sägenbach (3).

116 Vgl. PRIESNER 1982, S. 16 ff; eine Abschrift der Urkunde von 1372 befindet sich im Generallandesarchiv in Karlsruhe (GLA 229/106171); vgl. auch SCHNÜRER 1988.

a. Historische Überlieferung

Erstmals erwähnt wird die Willnau im Jahre 1184 als Hofstätte (*curtem in Wildenouua cum appendiciis suis*)[117], in Zusammenhang mit Bergbauaktivitäten im Jahre 1327 (Grube *ze Wildenawe ze der Segen*)[118]. Historische Überlieferungen über ein mittelalterliches Hüttenwerk in der Willnau liegen nicht vor.



Abb. 30 Blick nach Osten auf den mittelalterlichen Hüttenplatz Münstertal - Willnau mit "Schlackenhalde" (1) und Ofenresten (2) im Bach; links oberhalb der Fundstelle liegt der untere Willnauer Hof.

b. Geländebefunde

Eine Schlackenprospektion im Willnauer Bach führte zur Auffindung eines ehemaligen Hüttenplatzes im Talgrund unmittelbar unterhalb des unteren Willnauer Hofes (Abb. 30). Ermöglicht wurden die im folgenden geschilderten Beobachtungen durch ein starkes Unwetter in den 80-er Jahren, bei dem der Willnauer Bach - normalerweise ein eher bescheidenes Rinnsal - eine bis zu 1,5 m tiefe Erosionsrinne in das Weidegelände unterhalb des unteren Willnauer Hofes geschnitten hatte und die sonst wohl unauffindbaren Befunde teilweise freilegte.

Wenige Meter oberhalb der Stelle, an der die Schlackenfunde im Bach aufhören, konnte eine Ansammlung von Ofensteinen im Bachbett lokalisiert werden. Hier wurde ein Schnitt durch das Bachbett gelegt und wurden zwei aus der Böschung ragende Holzbalken teilweise freigelegt (Abb. 31). Die beiden Balken aus Fichtenholz zeigen auffällige Bearbeitungsmerkmale und technische Details. Bei den in dicht gedrängter Lage vorgefundenen Ofensteinen handelt es sich um Gneisbrocken, die aufgrund typischer Merkmale (Brandrötung, Verschlackung etc.) als Versturzmasse einer Ofenkonstruktion anzusprechen sind. Balken und Ofenreste können in direk-

117 Zitiert in STEUER 1990, S. 400.

118 Vgl. SCHLAGETER 1989, S. 166 f; eine um 1480 enstandene Kopie der Urkunde von 1327 befindet sich im Generallandesarchiv Karlsruhe (GLA 79/113).

tem funktionalem Zusammenhang gesehen werden. Aufgrund der am Holz beobachteten technischen Details darf vermutet werden, daß es sich hier um die Überreste einer Balkenkonstruktion zum Tragen eines Blasebalges gehandelt hat, die unmittelbar hinter der Ofenrückwand angebracht war. Hierauf weist vor allem ein senkrecht zur Balkenachse verlaufender länglicher Ausschnitt in einem der Balken hin, der als Führung für den Schwengel eines Balges gedeutet werden könnte (Abb. 32). Zwischen und unter den Ofensteinen wurden einige grautonige, unglasierte Keramikscherben des 13./14. Jahrhunderts geborgen. Die ^{14}C-Datierung des Balkens sowie ein weiteres Datierungsergebnis an einer Holzprobe aus der wenige Meter talwärts gelegenen "Schlackenhalde" erbrachte eine spätmittelalterliche Zeitstellung (cal AD 1285 - 1382 und cal AD 1294 - 1392, Proben G 22/2 bzw. G 22/3) und damit eine gute Übereinstimmung.

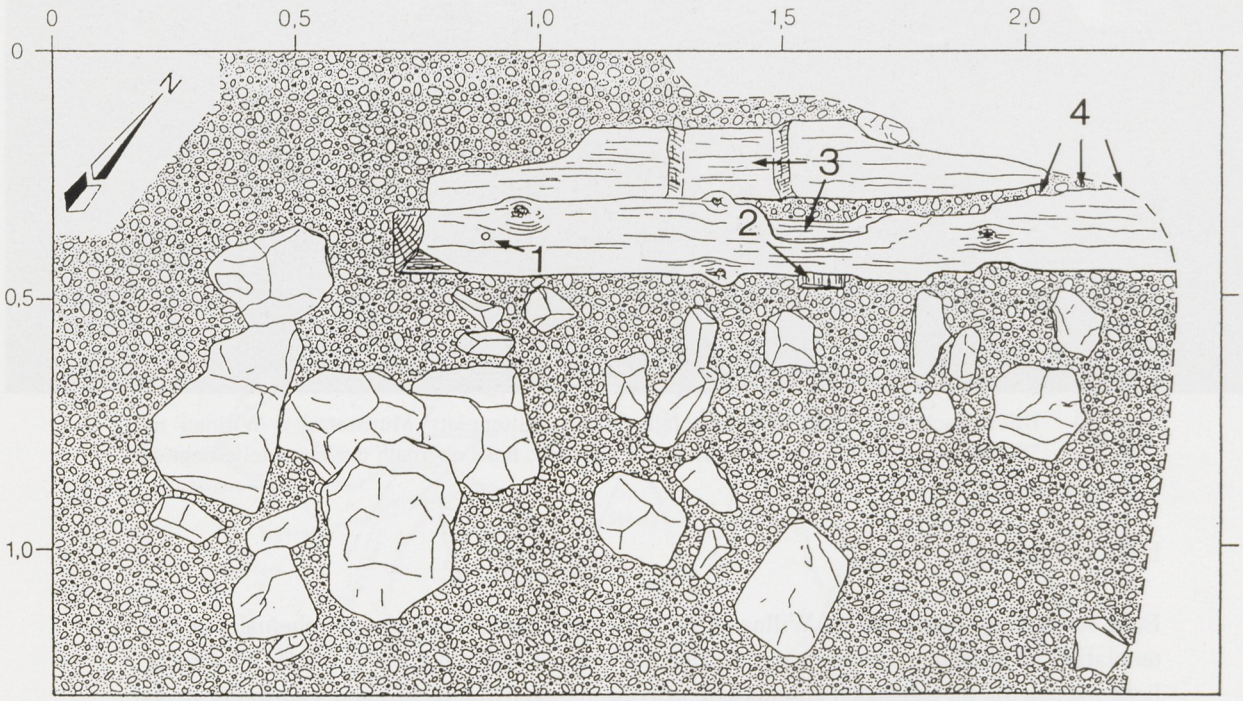
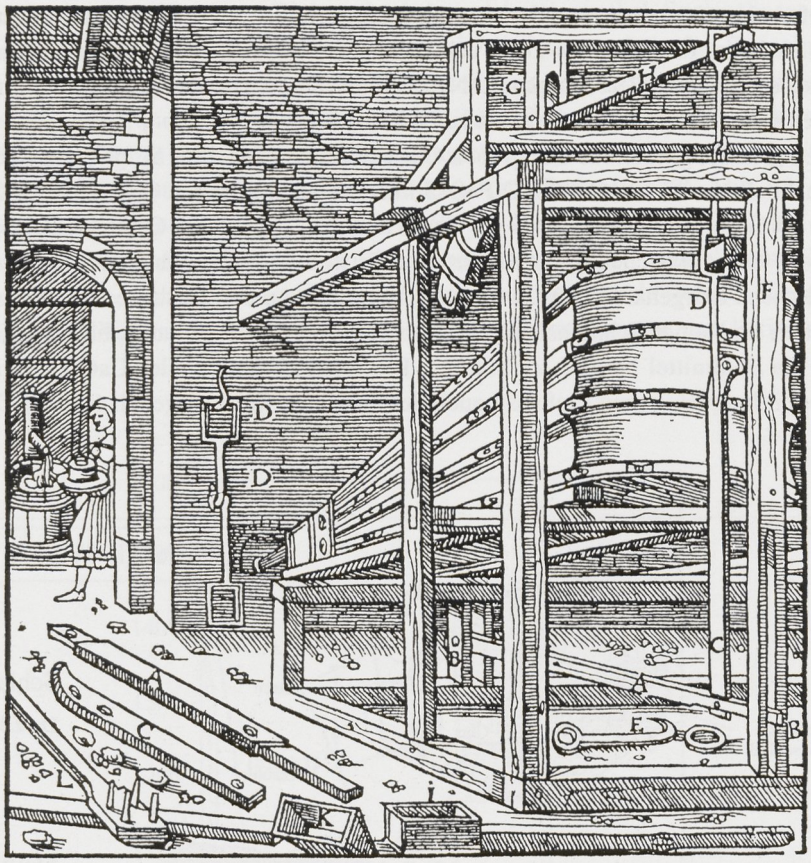


Abb. 31 Grabungsbefund mit Balkenresten und Ofensteinen im Bachbett; technische Details an den Balken: (1) Durchbohrung, (2) Verzapfung mit erhaltenem Zapfenrest, (3) Balkenlager, (4) Ausschnitt in Balkenlängsrichtung (in der Bildebene) - Zeichnung R. Plonner.

c. Metallurgisches Fundmaterial

Wenige Meter talwärts vom "Ofenbefund" gelegen traten in einem Böschungsprofil Schlacken und weitere metallurgische Rückstände zutage, darunter mehrere schwere, rostbraune und zunächst als "Eisenteile" angesprochene Platten, bei denen es sich jedoch - wie die nachfolgenden Untersuchungen ergaben - um Eisensauen aus einem Verhüttungsprozeß handelt. Die schlackenführende Schicht beginnt etwa 50 cm unter der Weideoberfläche und reicht noch bis unter das heutige Bachbettniveau (> 1 m Tiefe). Auch in diesen Schichten wurden grautonige, unglasierte Keramikscherben des 13./14. Jahrhunderts sowie Holzreste aufgefunden.



Schwengel, der durch die Daumen der Welle herabgezogen wird, wodurch der Blasebalg zusammengedrückt wird A. Der Ausschnitt der senkrechten Säulen B. Die Zugstange C. Die eiserne Vorrichtung mit dem rechteckigen Ring D. Die Vorrichtung mit dem runden Ring E. Der Balgsterzel F. Der kurze senkrechte Balken G. Die durch ihn hindurchgeführte Stange H. Kasten von gleichmäßiger Weite I. Nach unten sich verengender Kasten K. Die in der Stange befestigten Eisenstäbe L.

Abb. 32 Ein betriebsfertig aufgestellter Blasebalg (nach AGRICOLA 1556); von speziellem Interesse ist in diesem Falle der "Ausschnitt der senkrechten Säulen B".

Im metallurgischen Fundspektrum treten, neben den bereits genannten Ofensteinen, Schlakken und Eisensauen, auch Steine (Cu/Fe-Sulfide), metallisches Blei und Bleiglätte auf. Von besonderem Interesse sind Funde von farblosen Flußspatbruchstücken in der Schlackenhalde, da in den Erzgängen des Schauinslandes normalerweise kein Flußspat auftritt (Ganggruppe E, Quarz-Schwerspat-Kalkspatgänge mit Blei-Zinkerzen, vgl. auch Abb. 29, S. 92). An Erzen konnten im Bachbett vor allem Bleiglanz, in Quarz eingewachsen, und Zinkblende in derben Stücken sowie Grünbleierze auf Quarz oder Schwerspat aufgefunden werden; die Erze stammen im wesentlichen von den zahlreichen alten Halden in der unmittelbaren Umgebung des Hüttenplatzes und finden sich noch auf weiter Strecke talwärts im Bachsediment.

Die Ofensteine bestehen ausnahmslos aus lokalen, unbearbeiteten Gneisbrocken und erreichen bis zu 40 cm Kantenlänge. Dort, wo sie mit einem Lehmauftrag versehen waren, zeigen sie teilweise intensive Verschlackung. Neben einer charakteristischen Brandrötung sind oft dünne, gelbliche Beläge auf den Steinen zu beobachten.

Bei den grünlichgrauen bis blaugrauen Glasschlacken (Taf. II a, S. 197; Taf. XIV a und b, S. 221) handelt es sich um CaO/BaO/FeO-Silikatschlacken (Proben G 22/4 und G 22/9, CaO-Gehalt ≈ 15 Gew.-%, BaO-Gehalt ≈ 15 Gew.-%, FeO-Gehalt ≈ 12 Gew.-%). Diese enthalten Einschlüsse von reliktischen Quarzkörnern und Cristobalit sowie von nicht abgesetztem Stein. Ein deutlicher Fluorgehalt (2 - 3 Gew.-% F), begleitet von der Tatsache, daß Flußspat in den Lagerstätten im Revier Schauinsland nicht vorkommt[119], belegen auch hier den Einsatz von Flußspat als Flußmittel bei der Verhüttung. Ein weiterer potentieller CaO-Lieferant für die Schlackenbildung ist, neben Flußspat, auch der mögliche Kalkspatgehalt (Calcit, $CaCO_3$) der Gangart.

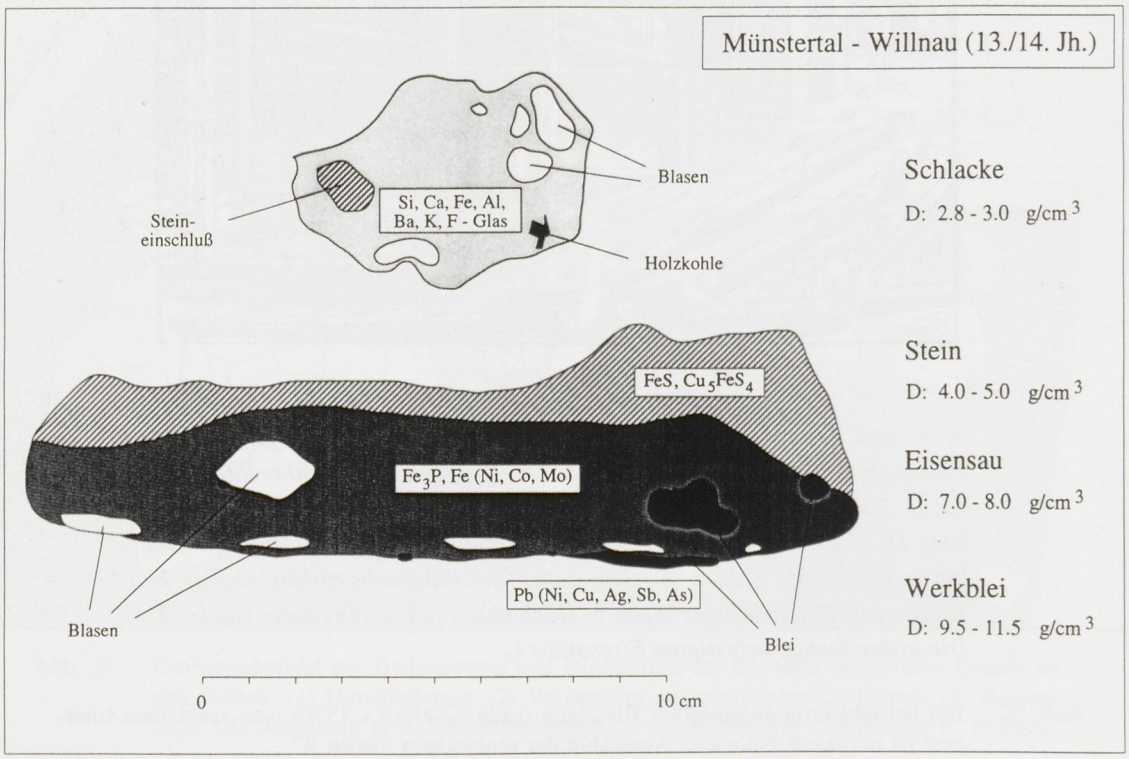


Abb. 33 Profile durch einen Schlackenfund mit Steineinschluß (G 22/4) sowie durch eine Eisensau (G 22/6).

Die Steineinschlüsse in der Schlacke (in Probe G 22/4, Taf. XIV c und d, S. 221, Taf. XV a, S. 223) setzen sich im wesentlichen aus Pyrrhotin und Bornit zusammen und enthalten metallisches Blei in Tropfenform sowie metallisches, phosphorhaltiges Eisen (Taf. XIV c und

119 Bis heute sind keine Flußspatfunde auf den Halden des Schauinsländer Bergbaus bekannt geworden; gelegentlich aufgefundene Pseudomorphosen nach Flußspat weisen zwar darauf hin, daß zum Zeitpunkt der Mineralisierung zunächst auch Flußspat auskristallisierte, dieser jedoch zu einem späteren Zeitpunkt wieder aufgelöst wurde.

d, S. 221). An der Oberfläche von Bleitropfen haben sich gelegentlich Speisephasen abgesetzt (Cu/Sb-Verbindungen, "Schlickerbildung"). Die gleichen Phasen wie in den Steineinschlüssen in der Schlacke treten auch in einer selbständigen Steinlage auf, die in direkter Verbindung mit einer Eisensau vorgefunden wurde (Probe G 22/6, Taf. XV b und c, S. 223, siehe auch Abb. 33). Metallisches Kupfer zeigt sich in kleineren Ausscheidungen innerhalb des Bornits.

Eine näher untersuchte, plattig ausgebildete Eisensau (Probe G 22/6, Abb. 33) setzt sich aus phosphorhaltigem α-Eisen und Schreibersit (Fe_3P) zusammen (Taf. XV c und d, S. 223, Taf. XVI a, S. 225). In Anlehnung an die Definition des Begriffes "Speise" kann diese phosphorreiche Eisensau auch als "Phosphorspeise" bezeichnet werden, da sich das Element Phosphor in diesem Falle ähnlich verhält, wie die in der gleichen Gruppe des Periodensystems

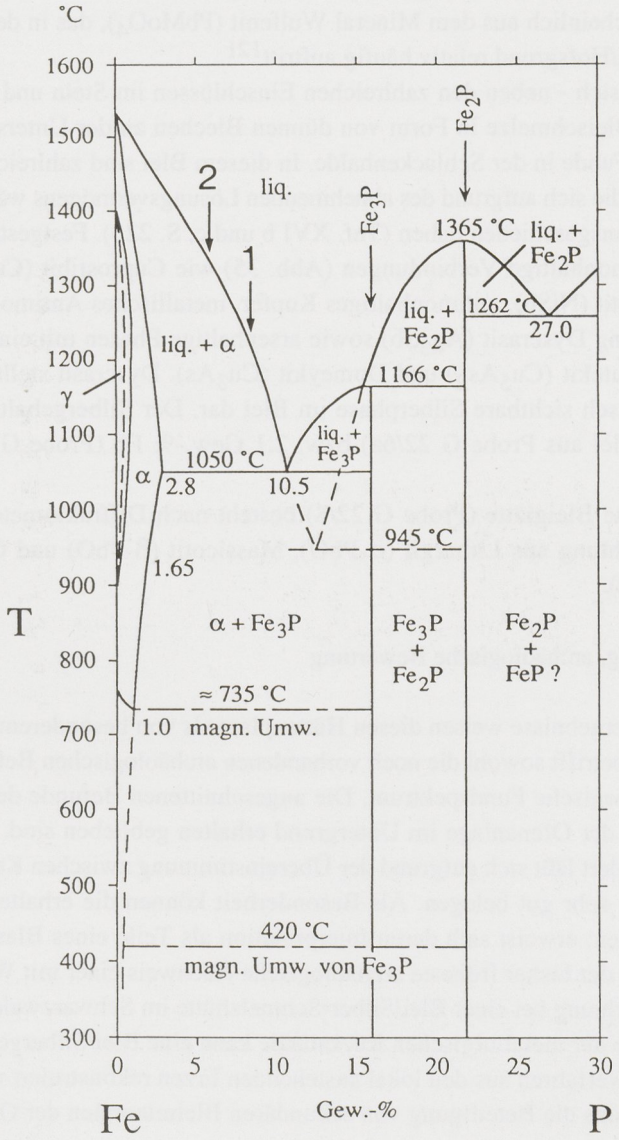


Abb. 34 System Fe/P (aus SCHUMANN 1991) mit Lage der pauschalen Zusammensetzung von Eisensauen von den Hüttenplätzen Münstertal - Willnau (1) und Münstertal - Gschwand (2).

(Hauptgruppe V) stehenden Elemente Arsen und Antimon. Zwischen den beiden Phasen α-Eisen und Schreibersit finden sich Relikte von nicht abgetrenntem Stein (Pyrrhotin/Bornit/Blei) sowie größere Bleieinschlüsse. Die chemische Analyse der Eisensau (Probe G 22/6a) zeigt neben einem hohen Phosphor-Gehalt von 6,6 Gew.-% (Abb. 34) deutliche Gehalte an den Metallen Kobalt (1,3 Gew.-% Co), Nickel (2,7 Gew.-% Ni) und Molybdän (1,0 Gew.-% Mo)! Für den hohen Phosphorgehalt, der zur Ausbildung einer eigenen Phase (Schreibersit) geführt hat, kann zweifellos die Anwesenheit des Grünbleierzes Pyromorphit ($Pb_5[Cl(PO_4)_3]$) im Ausgangserz verantwortlich gemacht werden. Keine andere Lagerstätte im Schwarzwald weist eine vergleichbare Verbreitung dieses Sekundärminerals auf.

Zur Erklärung der hohen Kobalt- und Nickelgehalte in der analysierten Eisensau können Minerale wie z.B. Linneit (Co_3S_4) und Maucherit ($Ni_{11}As_8$) herangezogen werden, die beide in den Erzen des Schauinslandes mikroskopisch nachgewiesen sind[120]; der Molybdängehalt stammt sehr wahrscheinlich aus dem Mineral Wulfenit ($PbMoO_4$), das in der Oxidationszone im Bereich Willnau/Hofsgrund relativ häufig auftritt[121].

Werkblei findet sich - neben den zahlreichen Einschlüssen im Stein und in der Eisensau - auch als Rest der Bleischmelze in Form von dünnen Blechen an der Unterseite der Eisensau sowie als isolierte Funde in der Schlackenhalde. In diesem Blei sind zahlreiche Einschlußphasen zu beobachten, die sich aufgrund des abnehmenden Lösungsvermögens während der Abkühlung aus dem Blei ausgeschieden haben (Taf. XVI b und c, S. 225). Festgestellt werden konnten vor allem antimonhaltige Verbindungen (Abb. 35) wie Cuprostibit (Cu_2Sb), Horsfordit (Cu_5Sb), Breithauptit (NiSb), antimonhaltiges Kupfer, metallisches Antimon und die Silber/-Antimon-Verbindung Dyscrasit (Ag_3Sb) sowie arsenhaltige Phasen mit einer Zusammensetzung zwischen Koutekit (Cu_5As_2) und Domeykit (Cu_3As). Dyscrasit stellt in der Regel die einzige mikroskopisch sichtbare Silberphase im Blei dar. Der Silbergehalt des Bleis ist mit 0,6 Gew.-% Pb (Blei aus Probe G 22/6a) bzw. 2,1 Gew.-% Pb (Probe G 22/9) beachtlich hoch ("Reichblei").

Die aufgefundene Bleiglätte (Probe G 22/8) besteht nach Diffraktometeraufnahmen und Dünnschliffbeobachtung aus Lithargit (α-PbO), Massicotit (β-PbO) und Cerussit ($PbCO_3$) (Taf. XVI d, S. 225).

d. Zusammenfassung, archäologische Bewertung

Die Untersuchungsergebnisse weisen diesen Hüttenplatz als von besonderem archäologischem Interesse aus. Dies betrifft sowohl die noch vorhandenen archäologischen Befunde als auch das reichhaltige metallurgische Fundspektrum. Die angeschnittenen Befunde deuten an, daß vermutlich noch Teile der Ofenanlage im Untergrund erhalten geblieben sind. Die Datierung in das 13./14. Jahrhundert läßt sich aufgrund der Übereinstimmung zwischen Keramikfunden und ^{14}C-Datierung hier sehr gut belegen. Als Besonderheit können die erhaltenen Holzbefunde angesprochen werden; erweist sich deren Interpretation als Teile eines Blasebalggerüstes als richtig, so liegt hier der bisher früheste archäologische Nachweis einer mit Wasserkraft betriebenen Gebläseeinrichtung bei einer Blei/Silber-Schmelzhütte im Schwarzwald vor.

Über die Analyse der metallurgischen Rückstände kann eine Blei/Silbergewinnung über ein Reduktionsschmelzverfahren aus den lokal anstehenden Erzen rekonstruiert werden. In diesem Falle ist darüberhinaus die Beteiligung von sekundären Bleimineralen der Oxidationszone am

120 Vgl. METZ/RICHTER/SCHÜRENBERG 1957, S. 145.
121 Vgl. KAISER/SCHLOMANN 1984, S. 21 f. und mündl. Mitteilung von N. Kindler, Freiburg.

Verhüttungsprozeß - neben dem Haupterz Bleiglanz - nachweisbar. Ziel der Verhüttung war ein silberhaltiges Werkblei, das sehr wahrscheinlich an Ort und Stelle dem Kupellationsprozeß zur Silbergewinnung unterzogen wurde. Bei der Verhüttung wurde Flußspat als Flußmittel eingesetzt, der von benachbarten Revieren (z.B. aus den Revieren Münstertal oder Todtnau) herbeigeschafft werden mußte.

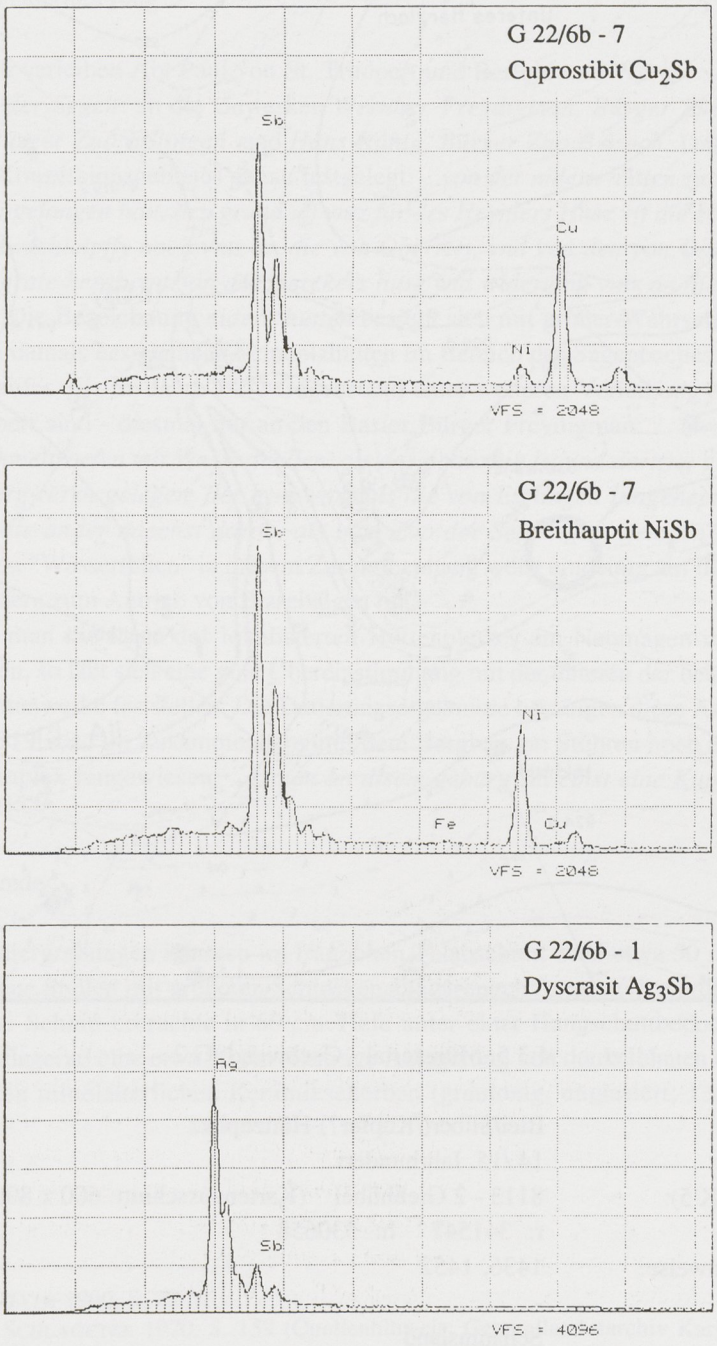
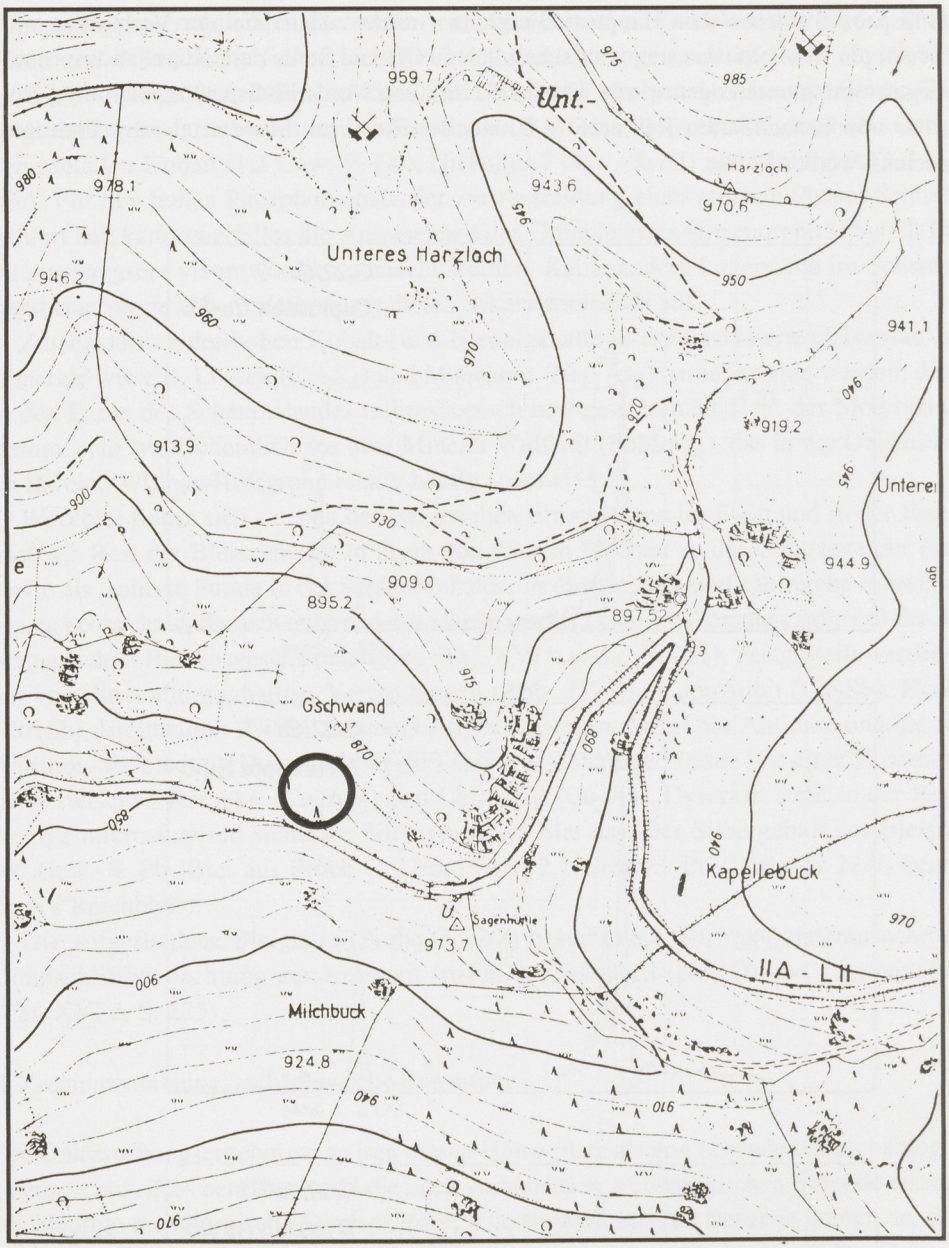


Abb. 35 EDS-Spektren von Einschlußphasen in Werkblei aus der Probe G 22/6b (Münstertal - Willnau) - IfA Bochum.



4.3.5. Münstertal - Gschwand G 2

Befund:	Blei/Silber(/Kupfer?)-Hüttenplatz
Zeitstellung:	14./15. Jahrhundert
Grundkarte (GK 5):	8113 - 2 Gießhübel (Kartenausschnitt: 600 x 800 m)
Koordinaten:	r: 341547 h: 530658
historische Hinweise:	1436, 1452
Flurnamen:	-
Bergbaurevier:	Schauinsland
Lagerstättentyp:	Quarz-Schwerspat-Kalkspatgänge mit Blei-Zinkerzen (Ganggruppe E)

© B. HEIDELBERG

Etwa 1 km westlich des Hüttenplatzes in der Willnau, talwärts Richtung Münstertal, liegt unterhalb des Zusammenflusses von Willnauer Bach und Sägenbach in einem relativ engen Talgrund ein weiterer spätmittelalterlicher Hüttenplatz (siehe auch Abb. 29, S. 92). Die Lokalität und die hier vorgefundenen Schlacken wurden erstmals von Burgath 1990 beschrieben[122]. Schlackenfunde erstrecken sich auf der nördlichen Talseite über eine Strecke von etwa 50 m.

a. Historische Überlieferung

Im Jahre 1436 verleihen Abt Paul von St. Trudpert und Bertold und Werner von Staufen das Bergwerk *ze der Segen* an die Gewerken *Wernher Freydigman, Búrger Zuo Basel, Claus Krydewiss, Búrger Zuo Eßlingen* und *Hans Kúnig, Búrger Zuo Brisach.* Dabei werden die Grenzen des Konzessionsgebietes genau festgelegt: *...von der nidern hútten zue der setzen, da man stollen angefangen hatt, den grund uff vntz fúr des Heynlers Huse vff die ecke, vnd di ecke vßhin der Snewschleipffy noch vntz an die von Oberriet, vnd von den von Oberriet vber das Hornkin den grate herab vntz an des merckers huse vnd widerumb vntz an die obgedchriben Hútten ...*[123]. Die Bezeichnung *nidern hútten* bezieht sich mit großer Wahrscheinlichkeit auf eine von zwei damals bestehenden Schmelzhütten im Bereich des Sägenbaches bzw. des Neumagen-Oberlaufes, die im Jahre 1452 Gegenstand einer weiteren Verleihung durch Abt Paul von St. Trudpert sind - diesmal nur an den Basler Bürger Freydigman: *... zwo Hofstellynen zuo zweyn Schmeltzoefen mit Wasserfaellen, als das notturftig ist und dartzuo gehoerdt, under demselben Bergwerkh gelegen, der eyne vormals die von Esslingen Inngehept und gebûwen hatten, vund die ander naechst darob, als man Zuo der Segen gar, gelegen ist ...* [124]. Die Erwähnung von "Wasserfällen" in diesem Zusammenhang weist eindeutig auf die Verwendung von Wasserrädern zum Antrieb von Blasebälgen hin.

Vergleicht man die Lage des lokalisierten Hüttenplatzes am Neumagen mit den obigen Beschreibungen, so läßt sich eine gute Übereinstimmung mit der unteren der beiden urkundlich genannten Hüttenwerke feststellen. Die Datierungsergebnisse bestätigen diese Aussage.

Im Jahre 1719 wird im Zusammenhang mit dem Bergbau am Stohren noch einmal auf diesen Hüttenkomplex hingewiesen: *...Unten an disem gebürg sei einst eine Kupfferschmeltzin gestanden ...*[125].

b. Geländebefunde

Mit zwei Sondiergrabungen konnten im fraglichen Talabschnitt zwei etwa 50 m voneinander entfernt gelegene Stellen mit größeren Schlackenablagerungen festgestellt werden. Der talaufwärts gelegene Schnitt erbrachte in 60 cm Tiefe unter einer Hangschuttbedeckung und auf Hangschutt auflagernd eine etwa 20 cm mächtige Ablagerung von dunkelblauen Glasschlacken mit vereinzelten mittelalterlichen Keramikscherben (grautonig, unglasiert; 13./14. Jahrhundert).

---

122 Vgl. BURGATH 1990, S. 27 ff.

123 Zitiert in SCHLAGETER 1970, S. 159 (Quellenhinweis: Generallandesarchiv Karlsruhe, Kopialbuch 1301, f. 14 v, 15).

124 Zitiert in SCHLAGETER 1989, S. 178 (keine Quellenangabe).

125 Zitiert in SCHLAGETER 1989, S. 229 (keine Quellenangabe).

Im weiter talwärts gelegenen zweiten Schnitt wurde eine mehrschichtige Überlagerung des natürlichen Talgrundes mit Ablagerungen aus der Zeit einer Verhüttungstätigkeit angetroffen (Abb. 36). Im Grabungsprofil dieses Schnittes ist eine alte Bachböschung zu erkennen, auf der eine Ansammlung von Gneisbrocken aufliegt, die zum überwiegenden Teil als Ofenversturz angesprochen werden können (charakteristische Merkmale wie Brandrötung, Vergrusung, Sprengrisse, Verschlackung). Zwischen den Blöcken liegen Holzkohlestücke und auffallend viele kleinere Bleiglättebröckchen. Es ist offensichtlich, daß es sich bei diesem Befund um die abgetragene Bausubstanz einer in unmittelbarer Nähe gelegenen Ofenanlage handelt, die wahrscheinlich auch einen Treibherd beinhaltete. Eine ^{14}C-Datierung an Holzkohle aus dieser Ablagerung ergab einen Zeitrahmen von cal AD 1280 - 1385 (Probe G 2/18). Aus der gleichen Schicht stammt ein Keramikfund, der ins 14./15. Jahrhundert gestellt werden kann. Darüber folgt eine Schlackenlage aus blaugrauen bis hellblauen Glasschlacken mit zahlreichen "Eisenteilen", bei denen es sich - wie schon bei den Funden des Hüttenplatzes Münstertal - Willnau - um Bruchstücke von plattigen, leicht gewölbten Eisensauen handelt. Von besonderem Interesse ist auch hier das Vorhandensein von farblosen Flußspatstücken in der Schlackenhalde, da das hier verhüttete Erz ebenfalls aus den flußspatfreien Lagerstätten des Schauinsland-Revieres stammen dürfte.

In den höher gelegenen Schichten treten Schlackenfunde stark zurück und tauchen in kleiner Menge erst wieder oberhalb einer Anreicherung kohligen Materials auf, bei der es sich aufgrund der Form im Profil um die Reste eines ehemaligen Holzgerinnes handeln könnte (Abb. 36). Die Schicht, in der diese Struktur steckt, läßt sich über Keramik (dünnwandige, unglasierte Keramik mit umlaufender feiner Riefung, typisch für das 14./15. Jahrhundert) und über eine ^{14}C-Datierung an dem kohligen Material (cal AD 1405 - 1455, Probe G 2/19) dem 15. Jahrhundert zuordnen. Dicht unter der Humusbedeckung fand sich ein größerer Block aus tephritischem Gestein, der Spuren starker Hitzeeinwirkung sowie leichte Verschlackung zeigt, was diesen Block als Ofenstein ausweist. Burgath[126] fand allerdings auch Tephritstücke verbacken mit "halbgeschmolzenem Erz" und Holzkohle und schließt eine Funktion des Tephrits als Flußmittel nicht aus. Tephritische Gesteine der vorgefundenen Art stehen erst im 25 km entfernt gelegenen Kaiserstuhlmassiv im Rheintal an! Welche spezielle Funktion dieses Gestein letztendlich ausgeübt hat, bleibt vorerst ungeklärt. Offensichtlich handelt es sich um ein für pyrometallurgische Zwecke speziell ausgesuchtes Material mit besonderen Eigenschaften.

In dem untersuchten Bereich des engen Talgrundes können mehrere Verebnungsflächen ausgemacht werden, die mögliche Standorte von ehemaligen Gebäuden bzw. Ofenanlagen anzeigen. Etwa 50 m talaufwärts von diesen Strukturen beginnt - wenige m neben dem heutigen Bachbett - eine Grabenstruktur, die sich etwa 15 m weit parallel zum Bachverlauf talwärts verfolgen läßt und sich dann im Gelände wieder verliert. Zu Beginn dieses Grabenabschnittes zieht sich ein Riegel aus grobem Blockschutt quer zum Talboden bis hin zum Bach; in dieser Geländestruktur können die Überreste eines ehemaligen Dammes vermutet werden, der eine Wasserzuleitung in den beschriebenen Graben ermöglichte. Dieser wiederum versorgte den Hüttenkomplex, vor allem die Gebläseeinrichtungen, mit Aufschlagwasser. Setzt man sich länger mit der Topographie des Geländes auseinander, so fügen sich die zunächst nur sehr undeutlichen Strukturen zu einem entsprechenden Gesamtbild zusammen.

126 BURGATH 1990, S. 33 f.

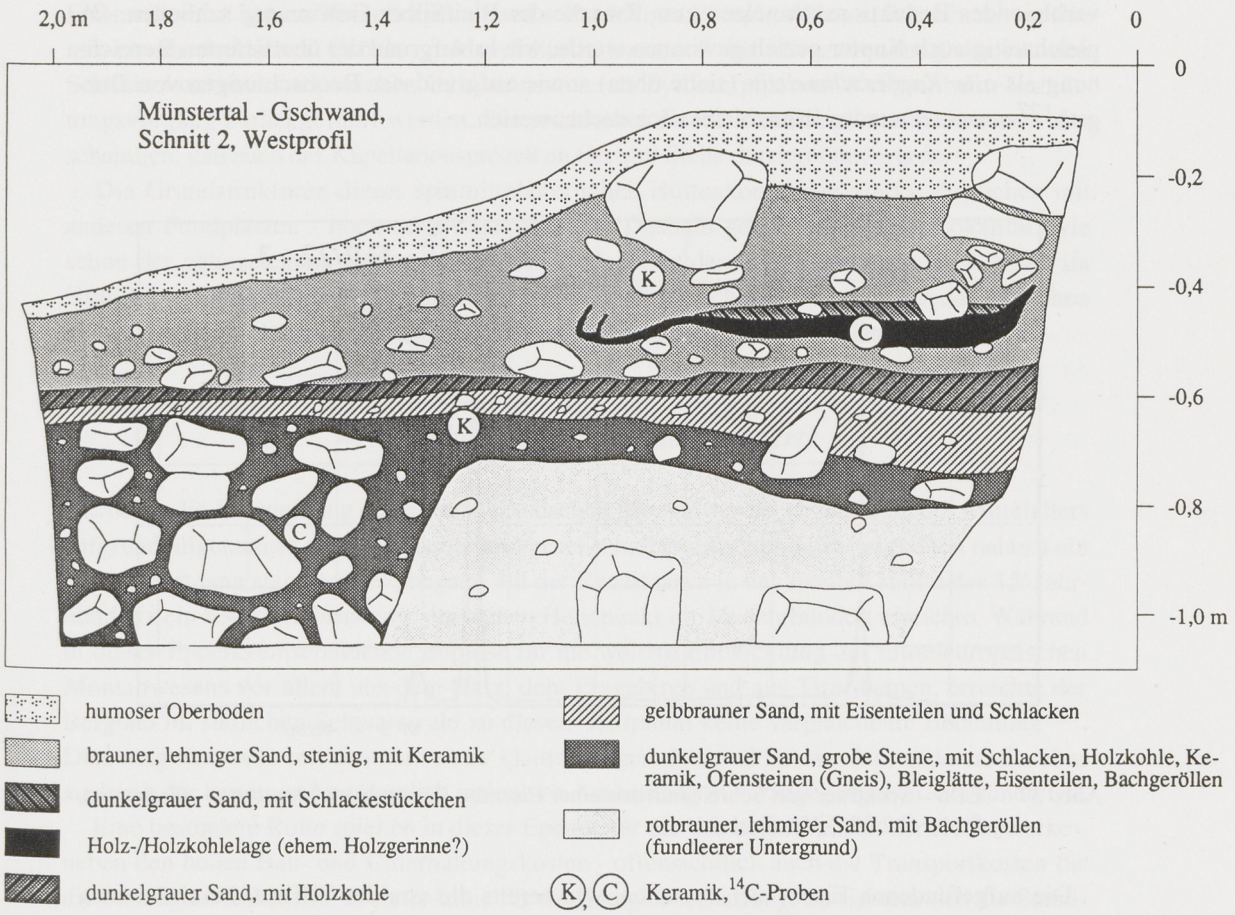


Abb. 36 Grabungsprofil auf dem spätmittelalterlichen Hüttenplatz Münstertal - Gschwand (Schnitt 2).

c. Metallurgisches Fundmaterial

Bei den vorgefundenen Schlacken handelt es sich um dunkelblaue, blaugraue oder auch hellblaue, oft scharfkantig zersprungene Schlackengläser, die als CaO/BaO/FeO-Silikatschlacken bezeichnet werden können und einen (CaO + BaO) - Gehalt von ≈ 30 Gew.-% aufweisen (Proben G 2/1 und G 2/3). Der CaO-Gehalt der Schlacken ist auch hier vor allem durch den Zuschlag von Flußspat bedingt, wie es der analytisch bestimmte Fluorgehalt zeigt (bis zu 9 Gew.-% F in Probe G 2/1). Eine Diffraktometeraufnahme der Probe G 2/1 zeigt deutliche Reflexe von Fluorit neben röntgenamorphem Glas; Fluorit ist auch mikroskopisch in dendritischer Form im Schlackenglas zu erkennen (Taf. XVII a und b, S. 227). Quarz bzw. Cristobalit treten als reliktische Einschlüsse im Glas auf.

In der glasigen Grundmasse liegen "metallische" Einschlüsse in Tropfenform vor, die im wesentlichen aus metallischem Blei bestehen, welches teilweise von Galenit begleitet wird (Taf. XVII c, S. 227). Innerhalb des Bleis haben sich bei der Abkühlung Kupfer/Antimon-Phasen wie Cuprostibit (Cu_2Sb) und metallisches Antimon abgeschieden (Taf. XVII c und d, S. 227). Weiterhin können als Einschlußphasen Pyrrhotin (FeS), Bornit (Cu_5FeS_4), α-Eisen und Breithauptit (NiSb) festgestellt werden. Die Zusammensetzung der Einschlüsse läßt auf ein

verbleiendes Reduktionsschmelzen zum Zwecke der Blei/Silber-Gewinnung schließen. Ob gleichzeitig auch Kupfer gezielt gewonnen wurde, wie es aufgrund der überlieferten Bezeichnung als *alte Kupferschmeltzin* (siehe oben) sowie aufgrund der Beobachtungen von Burgath[127] vermutet werden kann, bleibt noch nachzuweisen.

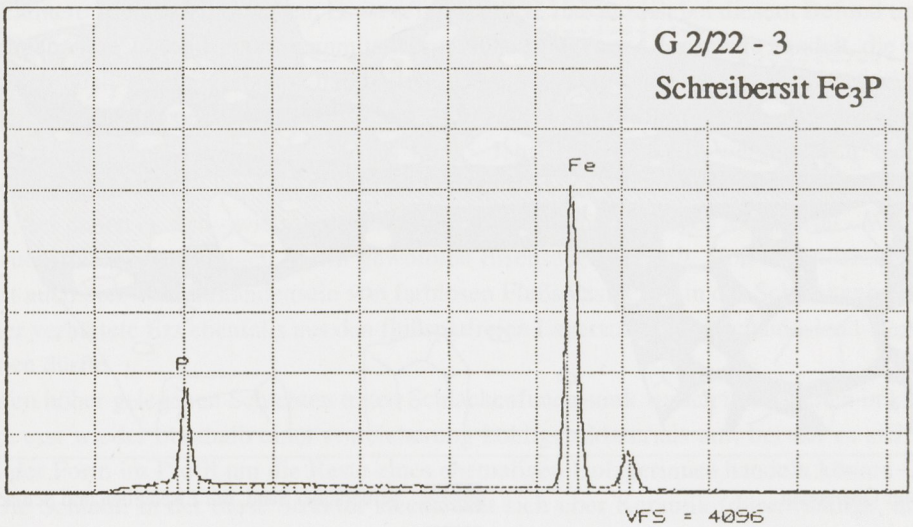


Abb. 37 EDS - Spektrum von Schreibersit aus einer Eisensau (Hüttenplatz Münstertal - Gschwand, Probe G 2/22) - IfA Bochum.

Die aufgefundenen Eisensauen bestehen, wie bereits die von der Willnau beschriebenen Funde, aus einer Verwachsung von phosphorhaltigem α-Eisen mit Schreibersit (Fe_3P) und können in diesem Falle auch als "Phosphorspeisen" bezeichnet werden (Proben G 2/20 und G 2/22). Eingeschlossen in dieser Eisenmasse findet sich Pyrrhotin, der wiederum stellenweise kleinere Sphalerit-Einschlüsse enthält. Im Korrosionsbereich der Eisensauen kommen die verwitterungsresistenteren Schreibersitkristalle bei der mikroskopischen Untersuchung im Auflicht besonders gut zur Geltung (Taf. XVIII b und d, S. 229), da die umgebende α-Eisen-Phase hier vollständig zu Limonit umgewandelt ist. Ein Bleieinschluß in einer Eisensau (Taf. XVIII c, S. 229) belegt die Herkunft dieser Rückstände aus einem Schmelzprozeß zur Blei/Silber-Gewinnung.

Die zahlreichen aufgefundenen Bleiglättebröckchen bestehen nach Diffraktometeraufnahmen im wesentlichen aus Lithargit, Massicotit und Cerussit (Proben G 2/4 und G 2/23). Die Analyse eines Bleifundes weist einen Silbergehalt von 0,2 Gew.-% auf (Probe G 2/24).

d. Zusammenfassung, archäologische Bewertung

Auch auf diesem Verhüttungsplatz wurden mit großer Wahrscheinlichkeit Erze aus dem Revier Schauinsland verarbeitet. Hierauf weist nicht nur die geographische Lage - nur wenige 100 m von den Erzgängen am Gießhübel, im Stohren und in der Willnau entfernt - hin, sondern auch die chemische Analyse insbesondere der metallreichen Abfallprodukte. Das Auftreten von

127 Vgl. BURGATH 1990, S. 33 f.

Eisensauen mit hohem Phosphorgehalt und selbständiger Phosphor-Phase (Schreibersit) sowie mit einem deutlichen Gehalt an Molybdän können auf die Mitverwendung der für den Schauinsland charakteristischen Oxidationsminerale Pyromorphit und Wulfenit beim Verhüttungsvorgang zurückgeführt werden. Die reichlichen Funde von Bleiglätte machen es wahrscheinlich, daß auch der Kupellationsprozeß an Ort und Stelle durchgeführt wurde.

Die Grundstrukturen dieses spätmittelalterlichen Hüttenkomplexes sind - verglichen mit anderen Fundplätzen - noch relativ gut erhalten. Deshalb gehört auch diese Lokalität, wie schon der nahegelegene Hüttenplatz in der Willnau, zu den hervorzuhebenden Objekten im Hinblick auf weiterführende archäometallurgische Untersuchungen im Bereich des südlichen Schwarzwaldes. Mit noch erhaltenen Bodenbefunden ist an mehreren Stellen zu rechnen.

4.4. Frühe Neuzeit (16. Jahrhundert)

Nachdem die Entwicklung des mitteleuropäischen Montanwesens gegen Ende des Mittelalters aufgrund allgemeiner wirtschaftlicher und gesellschaftspolitischer Schwierigkeiten nahezu ein Jahrhundert lang stagnierte[128], begann mit der Renaissance in der zweiten Hälfte des 15. Jahrhunderts ein neuer Aufschwung, der seinen Höhepunkt im 16. Jahrhundert erreichte. Während in dieser Epoche entscheidende Impulse für die weitere Entwicklung des mitteleuropäischen Montanwesens vor allem aus dem Harz, dem Erzgebirge und aus Tirol kamen, erreichte der Bergbau im südlichen Schwarzwald zu diesem Zeitpunkt keine vergleichbare Bedeutung[129]. Dies mag einerseits mit den nur relativ kleinen Lagerstätten erklärt werden, andererseits aber auch mit der bereits außerordentlich intensiven Ausbeutung in vorangegangenen Jahrhunderten.

Eine besondere Rolle spielten in dieser Epoche für die Wirtschaftlichkeit der Hüttenwerke - neben den hohen Bau- und Unterhaltungskosten - offensichtlich auch die Transportkosten für die benötigten Rohstoffe, in erster Linie für die Energiebeschaffung. So richtete sich die Standortwahl für Hüttenwerke vor allem nach verfügbaren Waldbeständen, wie dies am Beispiel des Hüttenwerks in Oberried deutlich wird, das im 16. Jahrhundert von Vorderösterreich zur Verhüttung von Erzen aus dem 70 km (!) entfernt gelegenen Lebertal in den Vogesen errichtet wurde (siehe unten). Der Transport von Holzkohle ist aufgrund des niedrigen Raumgewichtes und dem damit verbundenen großen Volumen grundsätzlich wesentlich teurer als der Transport von mineralischen Rohstoffen wie Erzen und Zuschlägen. Holzkohle kann darüberhinaus nicht beliebig weit transportiert werden, da aufgrund der Bewegung während des Transportes eine rasche Zerkleinerung der Holzkohle stattfindet, so daß diese schnell unbrauchbar wird.

Auch die Anlieferung von für den Hüttenprozeß benötigten Zuschlägen erfolgt in dieser Epoche unter Umständen über größere Entfernungen, wie es z.B. der Ankauf von "Frischwerk" in Markirch (St. Marie-aux-Mines) im Lebertal (siehe unten) oder von Roheisen aus entferntgelegenen Eisenhüttenwerken belegen. Die zunehmende Verwendung von Rohstoffen unterschiedlichster Herkunft bei der Verhüttung - die Erze eingeschlossen - erschwert von nun an die Zuordnung der metallurgischen Hüttenabfälle zu Erzen einer bestimmten Lagerstätte, wie dies für die mittelalterlichen Hüttenwerke noch weitgehend möglich war, erheblich.

---

128 Vgl. hierzu z.B. SUHLING 1983, S. 84 ff ("Die Niedergangsphase des Bergbaus im 14. Jahrhundert").

129 Diese Erkenntnis läßt sich aus der Zusammenschau der zahlreichen zum Südschwarzwälder Bergbau vorliegenden Überlieferungen, die hier nicht im einzelnen genannt werden können, gewinnen.

Über das Bergbau- und Hüttenwesen des 16. Jahrhunderts im südlichen Schwarzwald berichtet von historischer Seite vor allem Schlageter in zahlreichen Arbeiten, so auch in einem speziellen Aufsatz über "die vorderösterreichischen Schmelzwerke in den alten Vogteien Todtnau und Oberried (1550 - 1580)"[130]. Durch die politischen Strukturen bedingt, ist für das Montanwesen in dieser Zeit von einer starken Beeinflussung - vor allem auch des technologischen Bereiches - durch den Tiroler Bergbau auszugehen; der Bergbau in großen Teilen des Südschwarzwaldes wurde von Innsbruck aus beaufsichtigt und gesteuert[131]. Einen bemerkenswerten "Archivfund" machte Schlageter in diesem Zusammenhang im Freiburger Stadtarchiv mit einem 18 Seiten umfassenden handschriftlichen Bericht dreier Bergleute aus Schwaz über eine Besichtigung des Bergwerks zu Todtnau im Jahre 1540[132]. Dieser Bericht enthält unter anderem nähere Einzelheiten über den Betrieb der vorderösterreichischen Hüttenwerke im Bereich Todtnau/Schauinsland sowie aufschlußreiche Angaben über Herkunft, Verwendung und Kosten von Rohstoffen für die Verhüttung sowie über den Verhüttungsvorgang selbst. Auszüge sind im folgenden in einer wortgetreuen Wiedergabe von Schlageter aufgeführt:

1540 ad 23 September

Hierinen verzauchnet die besicht-
igung des Berckwercks Zu dotnaw
vonn den dreyen berckleiten mit namen
Hanns Ketzel, Ruprecht Windisch, Jörg
Goltpruner so vonn Schwatz auß ge-
schickt wordenn Zu Besichtigenn

. . . . . .

Item ain kibell artz wigt 106 pf wenisch

Item man mag ain kibel mit 11 kr In die Huttin pringen
vnnd am gauch vnnd primbach noch neher

Item das frisch werck muß man als Zu markirch
kauffen als namlich - - - - - - - - - - - - -
ain ct frisch pley vmb - - - - - - 22 patzenn
ain ct glett vmb - - - - - - - - - 17 patzenn
ain ct hertt vmb - - - - - - - - - 14 patzenn
ain ct Kupferstain darnach er
Rych ist vngfölsch vmb - - - - - 1 fl
Furlonn vonn markirch biß genn dotnaw Zu
der hyttenn vonn ct 6 patzenn

Item das fuder koll mit aller arbaitt biß Zu der huttn
cost vngfölich 1 fl möcht Jetzo Zu der newen hutten
minder costenn wördenn

130 SCHLAGETER 1982.

131 Vgl. SCHLAGETER 1989, S. 189 ff.

132 Quellennachweis: Freiburger Stadtarchiv, Akten, Münzsachen 3, Unkatalogisiertes 1540; ein besonderer Dank sei an dieser Stelle an Herrn Dr. A. Schlageter für die Zurverfügungstellung von noch unveröffentlichten Unterlagen gerichtet.

Item Vnschlytt vnnd eysenn ist genug vorhanndenn ain ctr eysen vmb 2 fl Kernisch vnnd Roch Eysenn ain lib Vnschlytt vmb 12 fierer oder vmb 2 Kreitzer vnnd 2 fierer

Item man setzt auff ain Rost 500 Kibel vnnd muß der Rost 10 wuchenn prinnenn

. . . . . .

Vnndericht des schmeltzwichs auff dem schaw Ins Lanndt

Erstlich wirdt auff 500 stör artz In aim Rost gesetzt vnnd gerostet

Item darnach nimpt man 3 Karrenn gerost artz vnnd 6 Karrenn schlagenn unnd 2 karren Kratz ainen halben cenntner Kupferstain 124 pfunndt frisch pley das auff ain yede schicht aber das frisch pley trennckt man vnnden zu der furwand Hin

Item vnnd gibt Jede schicht werck widerumb 1 ctr 10 lib nach dem die schmeltz vleiß hannd

Item vnnd helt der ctr werch gmaincklich 9 mk 10 Lot silber

Item vnnd wirdt yede noch 12 schicht herdurch gelassenn mit ainem offenn

Item darnach wirdt es abgetriben vnnd gemaincklich auff 14 tag 24 marck Silber gemacht mit Zwayen Öffenn

Item darnach wirdt hert pley vnnd glett genomenn vnnd angefust vnnd die Kloy vonn schlagenn so gewest ist vnnd den staub vom Krinnich vnnd gibt gelb pley durch auß vnnd helt der ctr 2 oder 3 Lott das selb pley schlegt man auff schicht vnnd wirt das werch 12 oder 13 Lott gmacht

Was auff yede wuchen auff ainenn offenn gatt

Item musenn 4 schmeltzer habenn Nimlich Zwenn maister vnnd zwenn knecht die costenn 48 patzenn

Item 48 ctr artz costen mit aller vncost der ctr 5 batzn vntz In Offenn
Item 100 Zuber kol costenn 6 ffl

Item 14 ctr frisch bley costenn 24 ffl

Item wan man es widerumb anfast gibt halb pley des halb wirt 7 ctr für ain abganng gemacht



4.4.1. Todtnau - Schönenbach

Befund:	Blei/Silber(/Kupfer?)-Hüttenplatz
Zeitstellung:	16. Jahrhundert
Grundkarte (GK 5):	8113 - 26 Todtnauberg Süd
Koordinaten:	r: 342040 h: 530048 (Kartenausschnitt: 600 x 800 m)
historische Hinweise:	erster Hinweis 1516, Stillegung und Abbruch 1549
Flurnamen:	-
Bergbaurevier:	Todtnau, Todtnauberg, Schauinsland
Lagerstättentyp:	Quarz-Flußspatgänge mit Blei-Silber-Zinkerzen (Ganggruppe A) Quarz-Schwerspat-Kalkspatgänge mit Blei-Zinkerzen (Ganggruppe E)

a. Historische Überlieferung

Schlageter kann durch seine Archivstudien die Existenz eines Hüttenwerkes in der 1. Hälfte des 16. Jahrhunderts oberhalb von Todtnau im Bereich des Zusammenflusses von Langenbach und des von Todtnauberg kommenden Stübenbaches nachweisen. Aus den Jahren 1516 bis 1520 sind Lieferungen von insgesamt 351 Mark Silber nach Freiburg überliefert, die sehr wahrscheinlich aus diesem Hüttenwerk stammen[133]. Ein Bericht aus dem Jahre 1523 führt an: ... *Item zu Thotnew zum Goch baut man dieselben gruben mit wenig arbeiter, und sie werden kürzlich schmelzen und ungefähr acht mark silber machen* ...[134]. Ein weiterer Bericht aus dem Jahre 1527 bezieht sich auf die Zerstörung des Hüttenwerkes während eines Bauernaufstandes[135]: ... *alles zerrissen und zerprochen; dardurch haben die arbeiter ir vnnderhalttung und wonung nit mer gehabt; daraus ervolgt, das die grueben erlegen und abganngen ist, dartzu auch die schmeltzhütten ... an den pälgen, die sy zerschnitten haben unnd annderm mit zerprechen unnd verderben gar ubel zugericht haben* ... Die Begutachter aus Innsbruck hatten die Aufgabe, die Bedingungen für einen Wiederaufbau zu erkunden: ... *zu errichtung der schmeltzhütten unnd annderem aufzurichten fuegklich und durch wen beschehen möge* ... Im Jahre 1539 wurden die Blasebälge des Hüttenwerkes repariert bzw. erneuert[136]. 1549 wurde die gesamte Bausubstanz des zu diesem Zeitpunkt offensichtlich sehr baufälligen Hütenkomplexes verkauft[137], was die endgültige Stillegung und den Abbruch dieses Hüttenwerkes bedeutete. Auf letzteren weist nochmals eine Nachricht aus dem Jahre 1559 hin[138]: ... *von solicher grueben ain behausung, hüttwerck und etlich matten und güter zu nachteil des perckhwerchs abgebrochen und verkaufft* ...

b. Geländebefunde

Die genaue Lage dieses Hüttenwerkes läßt sich durch die noch vorhandenen Schlackenhalden im Gelände ermitteln. Leider ist der ehemalige Hüttenstandort sehr wahrscheinlich vollständig einer Bebauungsmaßnahme zum Opfer gefallen, bei der ein größeres Stallgebäude errichtet wurde. Nach mündlichen Berichten wurden bei den Aushubarbeiten mächtige Holzkohleschichten abgetragen sowie zahlreiche Erzmahlsteine aufgefunden. Schlackenkonzentrationen lassen sich am nördlichen Bachufer zwischen Bach und Stallkomplex auffinden sowie auf den umliegenden Wiesen. Auf letzteren sind durch Viehtritt auch zahlreiche Siedlungsabfälle aus der Zeit des 16. Jahrhunderts freigelegt, im wesentlichen rottonige, grünglasierte Haushaltskeramik, grünes Flachglas und zahlreiche Eisenteile. Eine auf dem Weidegelände nordöstlich oberhalb der Stallung angesetzte Sondiergrabung auf einer terassenartigen Verebnungsfläche, von der aus die Siedlungsreste sowie auch Schlackenfunde hangabwärts streuen, erbrachte keine weiteren Befunde.

---

133 Vgl. SCHLAGETER 1989, S. 203 (ohne Quellenangabe).

134 Zitiert in SCHLAGETER 1982, S. 174 (Quellenhinweis: Abdruck bei Otto STOLZ, Elsässisches Jahrbuch 18, S. 129 f).

135 Zitiert in SCHLAGETER 1982, S. 174 (Quellenhinweis: E. EGG, Die Krise des Vorderösterreichischen Bergbaus um 1527, Der Anschnitt 12, Heft 4, 1960, S. 15 - 19).

136 Vgl. SCHLAGETER 1982, S. 175 (keine eindeutige Quellenangabe).

137 Vgl. SCHLAGETER 1982, S. 175 (keine eindeutige Quellenangabe).

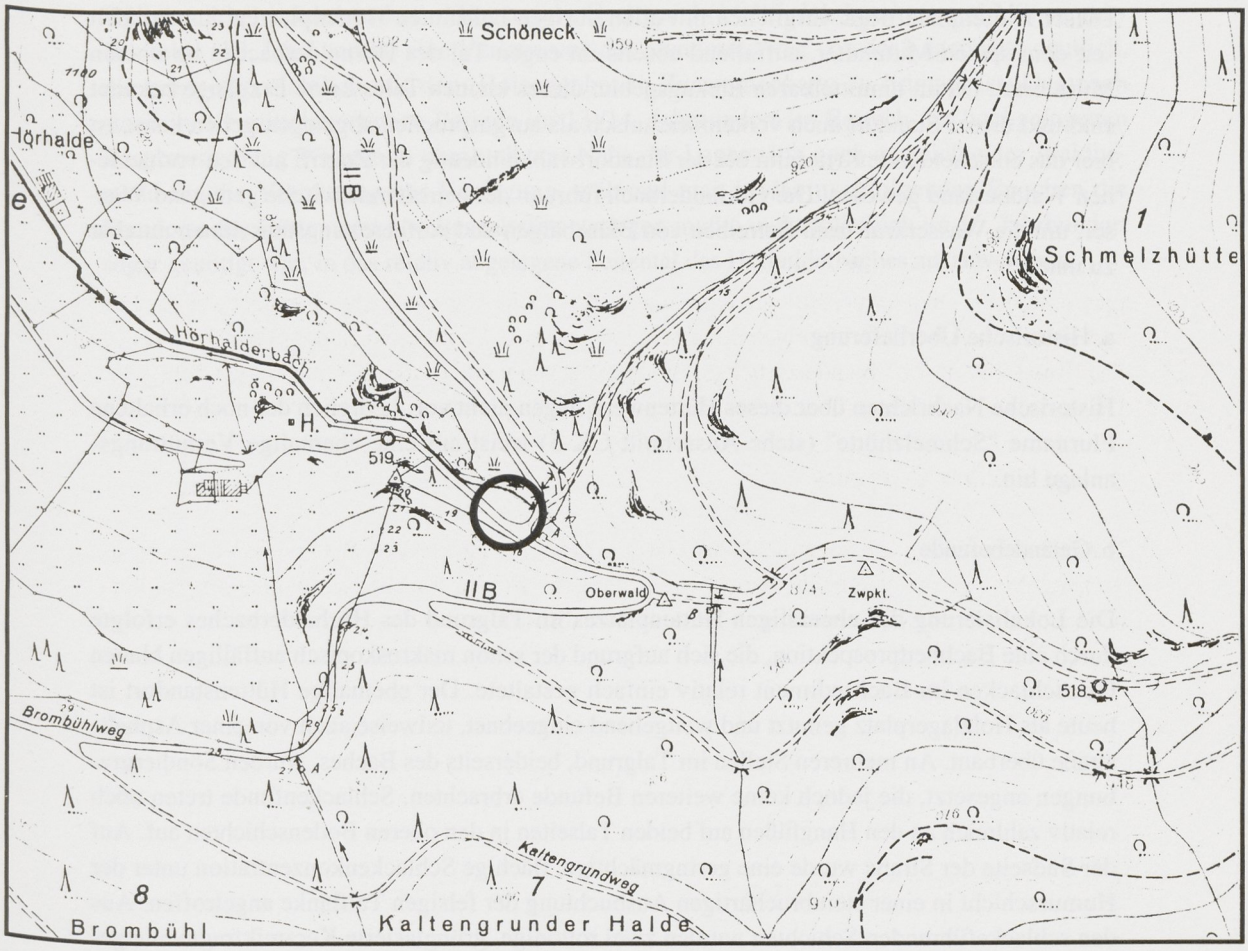
138 Zitiert in SCHLAGETER 1982, S. 176 (Quellenhinweis: Tiroler Landesarchiv, Kopialbuch, Gemeine Missiven 1559, p. 472, 718 v)

c. Metallurgisches Fundmaterial

Das sich überwiegend aus Oberflächenfunden zusammensetzende metallurgische Fundspektrum beinhaltet graue, blaugraue und blaue Glasschlacken sowie Ofenbruch. Nach der chemischen Analyse handelt es sich bei den Schlacken (Proben G 13/1 und G 13/4) um CaO/BaO/FeO-Mischsilikatgläser mit deutlichen Fluorgehalten, was auf die Anwesenheit von Flußspat in den verhütteten Chargenzusammensetzungen hinweist. Allerdings konnte in diesem Falle nicht nachgewiesen werden, ob Flußspat als Zuschlag gezielt eingesetzt wurde, da die Lagerstättenparagenesen des Todtnauer Reviers reichlich Flußspat als Gangart führen (Ganggruppe A). Die chemische Analyse dieser Schlacken weist deutliche ZnO-Gehalte auf (um 3 Gew.-%), die auf das Auftreten von Zinkblende zurückgeführt werden können, die sowohl in den Lagerstätten der Ganggruppe A (Todtnau, Todtnauberg) als auch der Ganggruppe E (Schauinsland) vorkommt.

d. Archäologische Bewertung

Die Geländeuntersuchungen erbrachten keine konkreten Ansatzpunkte für weiterführende archäologische Untersuchungen. Es ist davon auszugehen, daß der größte Teil eventuell noch vorhanden gewesener Befunde durch die genannte Überbauung zerstört worden ist.



4.4.2. Münstertal - Hörhalde G 6

Befund:	Blei/Silber-Hüttenplatz
Zeitstellung:	16. Jahrhundert
Grundkarte (GK 5):	8113 - 9 Hörhalde
Koordinaten:	r: 341523 h: 530479 (Kartenausschnitt: 800 x 600 m)
historische Hinweise:	-
Flurnamen:	"Schmelzhütte"
Bergbaurevier:	Schauinsland
Lagerstättentyp:	Quarz-Schwerspat-Kalkspatgänge mit Blei-Zinkerzen (Ganggruppe E)

Dieser Hüttenplatz liegt, verglichen mit allen übrigen bekannten Hüttenplätzen aus der Zeit seit dem späten Mittelalter, auffallend abseits im engen Tal des Hörhalderbaches im oberen Münstertal. Da im unmittelbaren Einzugsgebiet dieses kleinen Tales keine Erzgänge bekannt sind und dieser Standort auch verkehrstechnisch als ausgesprochen abgelegen gelten kann, ist hier das entscheidende Kriterium bei der Standortwahl eindeutig der Zugriff auf den vorhandenen Waldbestand gewesen. Der Hörhalderbach führt an der betreffenden Stelle genügend Wasser, um die Wasserkraft zum Betreiben von Blasebälgen und Aufbereitungsmaschinen nutzbar zu machen.

a. Historische Überlieferung

Historische Nachrichten über dieses Hüttenwerk liegen nicht vor. Lediglich der noch erhaltene Flurname "Schmelzhütte" (siehe Ausschnitt GK 5) weist auf eine ehemalige Verhüttungsanlage hin.

b. Geländebefunde

Die Lokalisierung des ehemaligen Hüttenplatzes im Talgrund des Hörhalderbaches erfolgte durch eine Bachbettprospektion, die sich aufgrund der schon makroskopisch auffälligen blauen Glasschlacken im Bachsediment relativ einfach gestaltete. Der ehemalige Hüttenstandort ist heute als Holzlagerplatz genutzt und weitgehend eingeebnet, teilweise auch von einer Asphaltstraße überbaut. An mehreren Stellen im Talgrund, beiderseits des Baches, wurden Sondiergrabungen angesetzt, die jedoch keine weiteren Befunde erbrachten. Schlackenfunde treten noch relativ zahlreich an den Hangfüßen auf beiden Talseiten in den oberen Bodenschichten auf. Auf der Südseite der Straße wurde eine geringmächtige, flächige Schlackenkonzentration unter der Humusschicht in einer steinbruchartigen Ausbuchtung der felsigen Talflanke angetroffen. Aus den schlackeführenden Schichten wurden zwei rottonige, grünglasierte Keramikfragmente geborgen, wie sie für das 16. Jahrhundert typisch sind und die diesen Hüttenplatz mit großer Wahrscheinlichkeit in diese Epoche datieren.

Etwa 200 Meter talaufwärts liegt auf der Südseite des Hörhalderbaches ein ausgesprochen großer Köhlerplatz, der aufgrund seiner ungewöhnlichen Ausmaße sehr wahrscheinlich dem Hüttenwerk zugeordnet werden kann.

c. Metallurgisches Fundmaterial

Bei den vorgefundenen Verhüttungsrückständen handelt es sich nahezu ausschließlich um grüngraue bis blaugraue Glasschlacken mit einem SiO_2-Gehalt um 50 Gew.-% (Proben G 6/2 und G 6/3) und einem auffällig hohen ZnO-Gehalt (um 10 Gew.-%). Die Zusammensetzung weist auf Ausgangserze der Schauinsländer Paragenesen hin (Ganggruppe E).

d. Archäologische Bewertung

Außer den Schlackenanhäufungen konnten keine weiteren Befunde bei den Geländearbeiten angetroffen werden. Es ist davon auszugehen, daß ehemalige Strukturen dieses Hüttenplatzes vollständig abgetragen sind. Von besonderem Interesse ist in diesem Falle die Standortwahl: betrachtet man die drei bisher bekannten und untersuchten Hüttenplätze im Bereich des Schauinslandes auf der Münstertäler Seite, so wird an den aufgeführten Beispielen Münstertal -

Willnau (13./14. Jahrhundert), Münstertal - Gschwand (14./15. Jahrhundert) und Münstertal - Hörhalde (16. Jahrhundert) eine Verlagerung des Standortes weg von der Lagerstätte deutlich, die ganz offensichtlich mit dem Holzangebot in Zusammenhang zu bringen ist. Demnach stand in der mittelalterlichen Periode im 13./14. Jahrhundert im Bereich der hochgelegenen Bergbausiedlung Willnau in unmittelbarer Nähe der Lagerstätte noch ausreichender Waldbestand für die Verhüttung zur Verfügung, während man in den nachfolgenden Epochen die Standorte der Hüttenwerke weiter talwärts verlegen mußte und schließlich im 16. Jahrhundert sogar genötigt war, in das relativ abgelegene Seitental des Hörhalderbaches auszuweichen.



4.4.3. Muggenbrunn G 11

Befund:	Blei/Silber/Kupfer-Hüttenplatz
Zeitstellung:	16. Jahrhundert
Grundkarte (GK 5):	8113 - 18 Muggenbrunn (Kartenausschnitt: 600 x 800 m)
Koordinaten:	r: 341910 h: 530273
historische Hinweise:	Betriebsaufnahme 1535/1536, letzte Nachricht 1565
Flurnamen:	"Schmelzplatz", "Auf der Lehmgrube"
Bergbaurevier:	Todtnau, Todtnauberg, Schauinsland
Lagerstättentyp:	Quarz-Flußspatgänge mit Blei-Silber-Zinkerzen (Ganggruppe A) Quarz-Schwerspat-Kalkspatgänge mit Blei-Zinkerzen (Ganggruppe E)

Dieser ebenfalls durch eine Bachbettprospektion lokalisierte Verhüttungsplatz liegt im heutigen Ortskern der Ortschaft Muggenbrunn, unmittelbar am Zusammenfluß der Bäche Langenbach und Holzschlagbach. Auf der Grundkarte (GK 5) ist in diesem Bereich ein Gewanname "Schmelzplatz" überliefert. Schlackenfunde kamen hier bereits zu einem früheren Zeitpunkt während der Anlegung einer Bushaltestelle im Ortszentrum zahlreich zutage[139].

a. Historische Überlieferung

Im Jahre 1537 wird von Innsbruck aus die Überprüfung der Baukosten und der Bauausführung eines neuerrichteten Hüttenwerkes in Muggenbrunn (*hüttwerch zu Tottnow*) angeordnet[140]. Der Bau des Hüttenwerkes erfolgte nach Schlageter vermutlich bereits in den Jahren 1534/1535, die Produktionsaufnahme im Jahre 1535. Eine von Schwaz gesandte Kommission aus drei Bergleuten berichtet 1540 über das neue Hüttenwerk in Muggenbrunn[141] ... *Item Zu neyen prunenn bey der newen hutt mag man holtz vnnd wasser gnug Zum Schmeltzenn vnnd Sagenn schlagenn ... so ist Laimb genug Nachennd Haim noch do man die Schmeltz öffenn mag schlagenn ... Item Es ist holtz genug buchenn, tannen, feychtin* .... Über Einzelheiten aus dem Hüttenbetrieb unterrichtet der Bericht der Schwazer Kommission in einem Absatz *Vnndericht des schmeltzwichs auff dem schaw Ins Lanndt*, der sich im Prinzip auf alle zeitgleichen vorderösterreichischen Hüttenwerke in dieser Region übertragen läßt und der auf den Seiten 106 und 107 wiedergegeben ist.

1544 wird ein Gesellschaftsvertrag abgeschlossen, der unter anderem das *schmeltzwerch zu Muggenbrunnen* beinhaltet und in dem die empfohlene Zusammensetzung der Belegschaft des Hüttenwerkes aufgeführt wird: *2 Schmelzmeister, 2 Schmelzknechte sowie ein Knecht zum Bleirösten, Holz zum Rost zu tragen und für Kleinarbeiten*[142]. Zwischen 1558 und 1565 werden nachweislich sowohl Erze aus der zwischen Todtnau und Muggenbrunn gelegenen Grube Gauch (Ganggruppe A) als auch aus dem Schauinsländer Revier (Ganggruppe E) verhüttet[143]. Auseinandersetzungen zwischen den Berg- und Hüttenwerksangestellten mit der einheimischen Bevölkerung - vor allem wegen der Waldnutzung - sind aus dem Jahre 1560 überliefert[144], als ein Kohlarbeiter im Wald zu Tode geprügelt wurde und ein totes Pferd in die dem Hüttenwerk zugehörige Lehmgrube geworfen wurde ... *daraus sy den Laim zu notturft ires schmeltzens nemen und geprauchen* .... Die letzte Nachricht über das Muggenbrunner Hüttenwerk stammt aus dem Jahre 1565[145].

---

139 Auf Schlackenfunde in Muggenbrunn machte B. Dörflinger aus Todtnau bei einer gemeinsamen Geländebegehung aufmerksam.

140 SCHLAGETER 1982, S. 176 (Quellenhinweis: Tiroler Landesarchiv, Kopialbuch, Gemeine Missiven 1537, p.78 v).

141 SCHLAGETER 1982, S. 177 und SCHLAGETER 1991, unveröffentl. Manuskript: Die Schmelzhütte Neuenbrunn bei Muggenbrunn 1535 - 1565 (Quellenhinweis: Freiburger Stadtarchiv, Akten, Münzsachen 3, Unkatalogisiertes 1540).

142 SCHLAGETER 1982, S. 177 f (Quellenhinweis: Generallandesarchiv Karlsruhe, 21/324 Muggenbrunn, Güterstand).

143 SCHLAGETER 1982, S. 178 f.

144 SCHLAGETER 1982, S. 178 (Quellenhinweis: Tiroler Landesarchiv, Gemeine Missiven 1560, p. 566, 567 v.).

145 SCHLAGETER 1982, S. 178.



Abb. 38 Blick in östliche Richtung auf die Sondiergrabung im Ortskern von Muggenbrunn auf einem unbebauten Wiesengrundstück am Langenbach.

b. Geländebefunde

Durch die Ergebnisse der Bachbettprospektion sowie durch Oberflächenfunde auf den Grundstücken östlich des Langenbaches im Ortskern von Muggenbrunn konnte das Zentrum der Schlackenkonzentration zwischen Langenbach und Hauptstraße, nur wenige zehner Meter südlich der Einmündung des Holzschlagbaches in den Langenbach, ermittelt werden. Auf einem noch unbebauten Wiesengrundstück wurde in diesem Bereich eine Sondiergrabung angesetzt (Abb. 38). Der Grundstückseigentümer beklagte hier im Vorfeld der Aktion den lückenhaften und schlechten Wuchs der Wiese.

Die Sondiergrabung erbrachte unter einer etwa 20 cm mächtigen Humusdecke eine frühneuzeitliche Kulturschicht (Abb. 39), angezeigt durch zahlreiche Fragmente von rottoniger, grünglasierter Haushaltskeramik, wie sie für das 16. Jahrhundert typisch ist. Die gleiche Schicht enthält reichlich Ziegelbruch, Schlacken, Lehmbatzen und Holzkohlelinsen, die in direktem Zusammenhang mit dem überlieferten Hüttenwerk zu sehen sind. Darüberhinaus konnten zahlreiche Fragmente von kleinen, schalenförmigen Tiegeln - teilweise mit Schlackenspiegel - geborgen werden sowie weitere Teile von technischer Keramik (Abb. 40 und 41); letztere können durch den Vergleich mit entsprechenden Darstellungen und Beschreibungen bei Agricola 1556 (Abb. 42 a und b) und bei Ercker 1580 als Fragmente von "Muffeln" angesprochen werden[146]. Damit ist an dieser Stelle neben dem Nachweis der Verhüttungstätigkeit auch der Nachweis einer dem Hüttenwerk zugehörigen metallurgischen Probierwerkstatt erbracht. Das Fundmaterial stellt einen Ausschnitt aus dem charakteristischen Inventar - in diesem Falle Probierscherben und Muffeln - dar.

146 Vgl. AGRICOLA 1556, 7. Buch, S. 194 ff und 10. Buch, S. 419 f sowie ERCKER 1580, 1. Buch, S. 53 ff.

In 30 bis 60 cm Tiefe unter der heutigen Geländeoberfläche liegt die Kulturschicht auf dem fundsterilen natürlichen Untergrund auf. Mit dem Grabungsschnitt konnte außerdem ein Graben angeschnitten werden, in dessen Sedimentfüllung sich ebenfalls Ziegelbruch und Schlakken befinden. Hierbei könnte es sich um die Überreste eines Gerinnes zur Ableitung von Aufschlagwasser handeln, das zum Betreiben eines Wasserrades herbeigeleitet wurde. Der Besitzer des unmittelbar nördlich angrenzenden Grundstücks berichtete von mächtigen Holzkohleablagerungen im Bereich seines Gemüsegartens, die bei Aushubarbeiten angeschnitten worden sind.

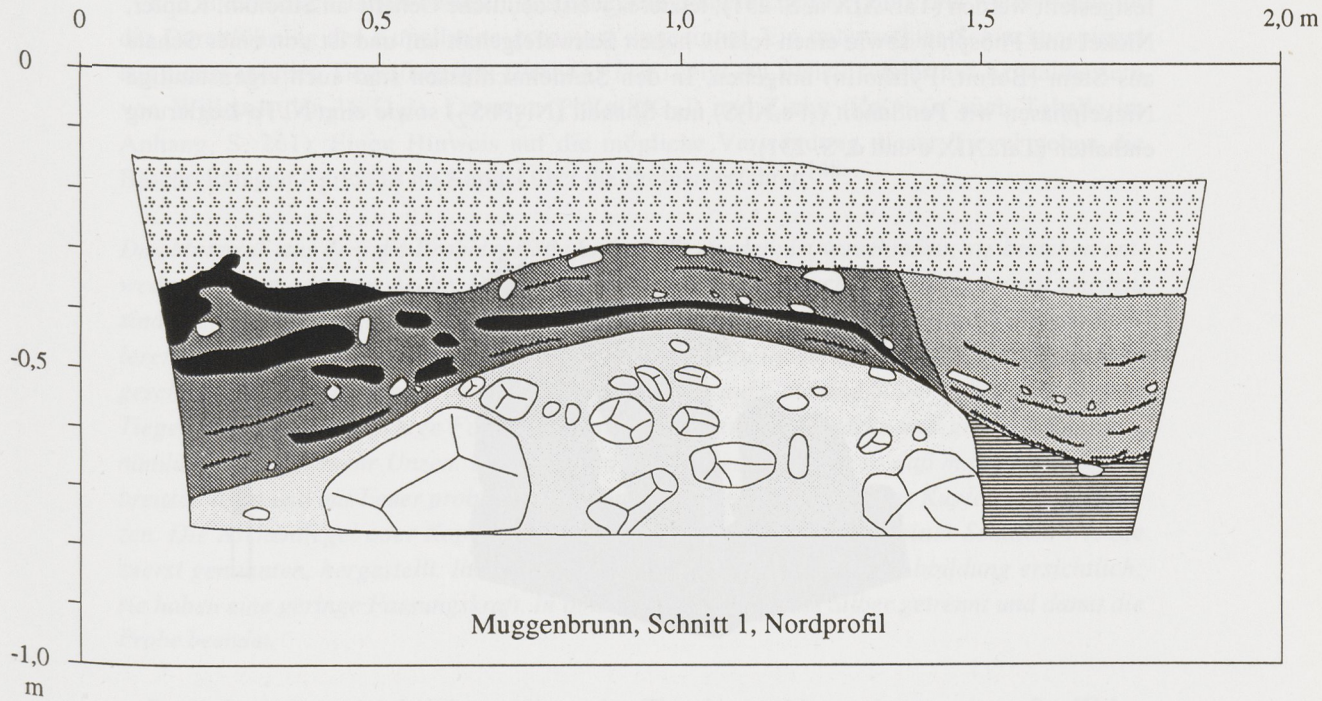


Abb. 39 Sondiergrabung auf dem frühneuzeitlichen Hüttenplatz im heutigen Ortskern von Muggenbrunn, Nordprofil mit Kulturschicht aus dem 16. Jahrhundert und angeschnittener Grabenstruktur (rechts).

c. Metallurgisches Fundmaterial

Das metallurgische Fundspektrum setzt sich zusammen aus graublauen bis dunkelblauen Glasschlacken, einem Bleiglättefund, verziegeltem Ofenlehm sowie der oben beschriebenen technischen Keramik.

Nach der chemischen Zusammensetzung handelt es sich bei den Glasschlacken um FeO/Al_2O_3-Silikatschlacken (Proben G 11/7 und G 11/8) mit hohen Zinkgehalten (ZnO-Gehalte um 7 Gew.-%). Die vergleichsweise hohen Al_2O_3-Gehalte (um 9 Gew.-%) weisen auf eine besonders starke Resorption von Ofenlehm durch die Schlackenschmelze hin. Zink liegt einerseits im Glas silikatisch gebunden vor (ZnO-Gehalt im Glas um 3 Gew.-%), andererseits in Form von Sphalerit als Einschlußphase, oft begleitet von zu Cristobalit umgewandeltem Quarz (Taf. XIX b, S. 231). Als weitere "metallische" Einschlußphasen in den Schlacken können Steine aus Bornit und Pyrrhotin neben Sphalerit sowie Tropfen von metallischem Eisen festgestellt werden (Taf. XIX a, S. 231); letzteres weist deutliche Gehalte an Silicium, Kupfer, Nickel und Phosphor sowie einen relativ hohen Schwefelgehalt auf und ist von einer Schale aus Stein (Bornit, Pyrrhotin) umgeben. In den Steineinschlüssen sind auch eigenständige Nickelphasen wie Pentlandit ((Fe,Ni)S) und Shandit (Ni_3PbS_2) sowie eine Ni/Fe-Legierung enthalten (Taf. XIX c und d, S. 231).

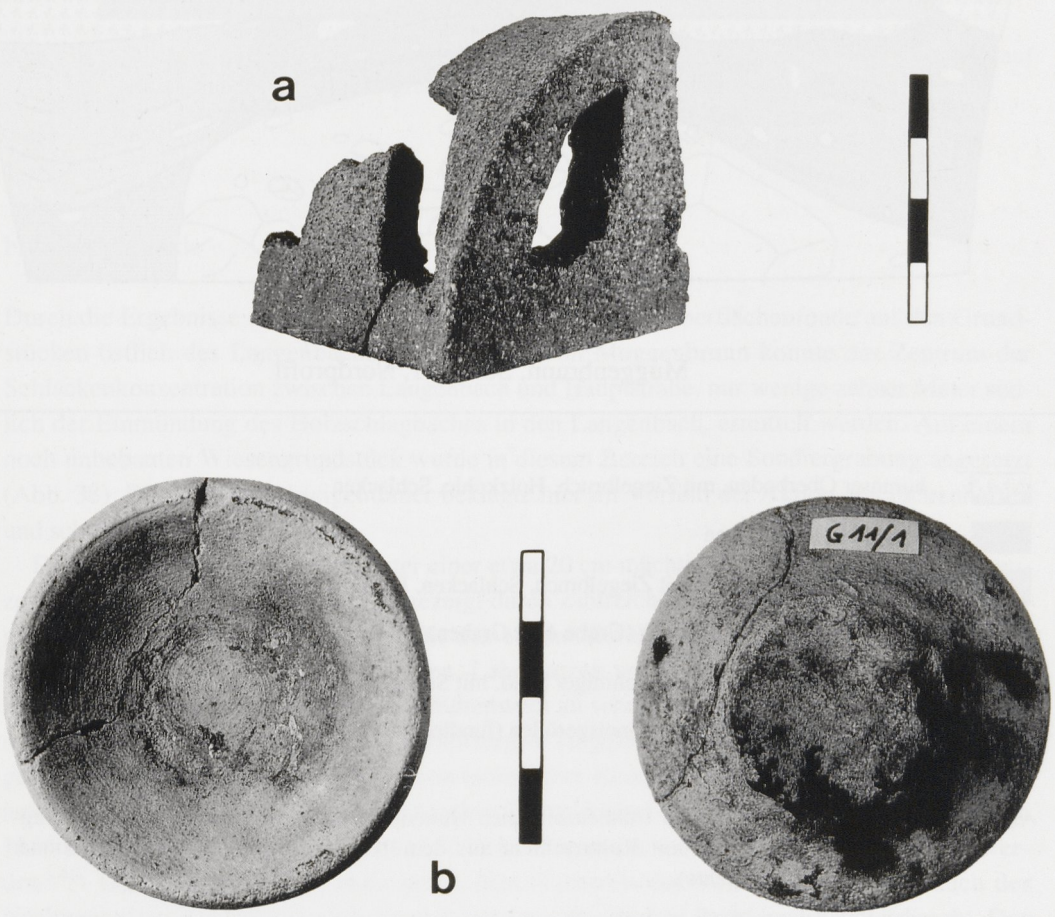


Abb. 40 (a) Fragment einer Muffel mit ausgeschnittenen "Fenstern" in der Rück- und Seitenwand (Muggenbrunn, Fund-Nr. G 11/2); (b) vollständig erhaltener Probiertiegel, Vorder- und Rückseite (Muggenbrunn, Fund-Nr. G 11/1).

Die aufgefundene Bleiglätte (Probe G 11/10) besteht nach Diffraktometeraufnahmen überwiegend aus Cerussit sowie aus Lithargit und Massicotit. Die chemische Zusammensetzung der Bleiglätte weist gegenüber Bleiglättefunden von anderen Hüttenplätzen einen auffallend hohen Nickelgehalt (2,4 Gew.-% Ni) auf. Zusammen mit den auftretenden Nickelphasen in der Schlacke kann dies möglicherweise auf den historisch überlieferten Einsatz von "Frischwerk" und Kupferstein aus dem Bereich St. Marie-aux-Mines in den Vogesen bei der Verhüttung zurückgeführt werden[147], da Nickel in den dortigen Erzlagerstätten weitaus verbreiteter auftritt als in den Lagerstätten des südlichen Schwarzwaldes.

Die untersuchten Tiegel bestehen aus einer sehr quarzreichen Keramik und waren somit für die Durchführung des Kupellationsprozesses ungeeignet. Ein untersuchter Schlackenspiegel aus einem solchen Tiegelfragment (Probe G 11/6) zeigt ein Bleisilikatglas mit Kristallnestern von Willemit ($Zn_2[SiO_4]$), Larsenit ($PbZn[SiO_4]$) und Zinkit (ZnO) (s. auch Tabelle im Anhang, S. 261). Einen Hinweis auf die mögliche Verwendung dieser Tiegel geben die Beschreibungen Agricolas im Kapitel über die Probierverfahren[148]:

Das Material, aus dem die Probiergefäße hergestellt werden, ist verschieden; sie bestehen entweder aus Ton oder aus Asche. Die aus Ton bestehenden, die auch Scherben genannt werden, sind nach Form und Größe verschieden. Manche sind geformt wie eine kleine Schale von mittlerer Wandstärke, 3 Finger hoch; sie fassen eine Unze. In ihnen wird das Erz mit Zuschlägen geschmolzen, und sie werden beim Probieren der Erze auf Gold und Silber gebraucht. Andere Tiegel haben eine dreieckige Form; sie besitzen größere Wandstärke und größere Fassung, nämlich 5, 6 oder mehr Unzen. In ihnen wird Kupfer geschmolzen, so daß man es ausgießen, breitschlagen und mit Feuer probieren kann. In ihnen wird auch meist das Kupfererz geschmolzen. Die Aschentiegel oder Kapellen werden aus Asche in der Form kleiner Schalen, wie die zuerst genannten, hergestellt. Ihr Boden ist ziemlich dick, wie aus der Abbildung ersichtlich; sie haben eine geringe Fassungskraft. In ihnen wird das Blei vom Silber getrennt und damit die Probe beendet.

Damit handelt es sich bei den vorliegenden Tiegeln von Muggenbrunn mit großer Wahrscheinlichkeit um Probierscherben für Schmelzversuche mit Erzen, in diesem Falle mit zinkhaltigen Bleierzen und Quarz als Zuschlag.

Wie schon die Tiegel bzw. Probierscherben bestehen auch die Muffelfragmente aus einer quarzgemagerten Tonkeramik. Charakteristisch ist die gewölbeartige Form mit "Fenstern" (Einschnitten) in der Rückwand und in den Seitenwänden. Die aufgefundenen Tiegel passen von ihrer Größe her sehr gut unter diese Muffeln. Über Aufbau und Verwendung von Muffeln informieren sehr instruktiv die entsprechenden Abbildungen und Beschreibungen bei Agricola (Abb. 42 a und b)[149]:

Die Muffel besteht aus Ton und hat die Form eines umgekehrten Hohlziegels. Sie dient zum Bedecken der Tiegel, damit keine Kohlen in sie hineinfallen und das Gelingen des Versuchs verhindern können. Sie ist $1^1/_2$ Hand breit, ihre Höhe, die meist 1 Hand zu betragen pflegt, entspricht der Größe des Ofentores, ihre Länge ist fast gleich der Tiefe des ganzen Ofens. Daher

147 Vgl. den auf S. 106 f wiedergegebenen Auszug aus dem Bericht der Schwazer Kommission aus dem Jahre 1540.

148 Vgl. AGRICOLA 1556, 7. Buch, S. 195.

149 Vgl. AGRICOLA 1556, 7. Buch, S. 194 f.

berührt sie nur vorn am Ofentor die Ofenwand, während sie von den Seitenwänden und der Hinterwand etwa 3 Finger absteht, damit Kohlen in diesen zwischen ihr und den Ofenwänden verbleibenden Zwischenraum eingelegt werden können. Sie besitzen die Stärke eines irdenen Topfes, die Decke ist nicht durchbrochen, in der Hinterwand aber befinden sich zwei kleine Fenster, in jeder Seitenwand zwei oder drei, manchmal auch vier Fenster, durch welche die für das Schmelzen des Erzes in den Tiegeln erforderliche Hitze eindringt. An Stelle dieser Fenster hat sie auch kleine Schlitze, in der Hinterwand zehn, an jeder Seite auch mehr. Manchmal ist die Hinterwand unter den Öffnungen oder kleinen Schlitzen an drei Stellen in Form eines Halbkreises von der Höhe eines halben Fingers ausgeschnitten; an den Seitenwänden an vier Stellen. Der hintere Teil der Muffel pflegt ein wenig niedriger zu sein als der vordere.

d. Archäologische Bewertung

Dieser Hüttenplatz ist durch die historische Quellenlage zeitlich sehr gut einzuordnen. Obwohl er im heute weitgehend überbauten Ortskernbereich liegt, kann noch mit erhaltenen Befunden im Untergrund gerechnet werden. Dieser Bereich sollte deshalb bei zukünftigen Bodeneingriffen und Bauvorhaben unbedingt archäologisch überwacht werden, um eine Aufnahme möglicher Befunde zu gewährleisten. Dies gilt vor allem für das noch weitgehend unberührte Wiesengrundstück, auf dem die Sondiergrabung vorgenommen wurde. Angesichts des spektakulären Fundmaterials aus dem Inventar einer metallurgischen Probierwerkstatt des 16. Jahrhunderts wäre eine weitere gezielte Bergung im Bereich des durchgeführten Sondageschnittes sinnvoll. Vergleichbares Material aus dieser Zeit liegt publiziert bislang nur von einem Fundkomplex bei Krems an der Donau (Niederösterreich) vor, der die nahezu komplette Ausstattung eines metallurgisch/chemischen Laboratoriums erbrachte (SOUKUP & VON OSTEN 1991).

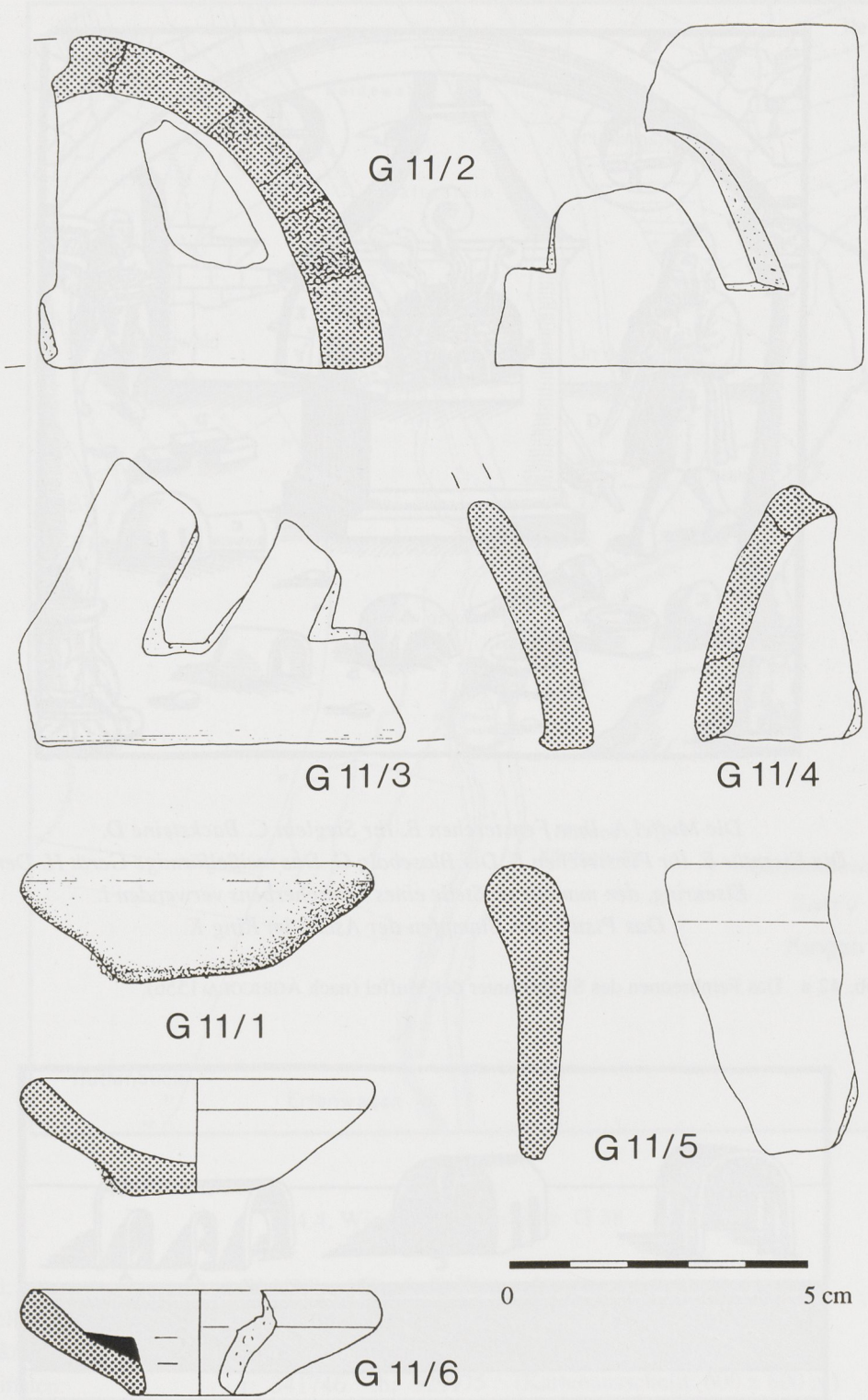
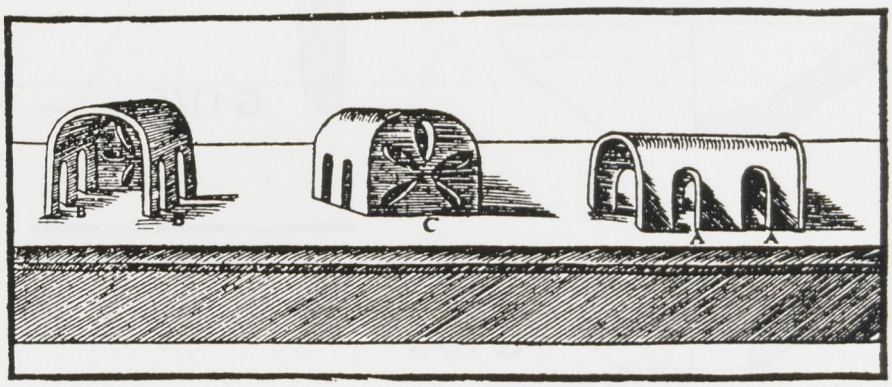


Abb. 41 Keramikfragmente von Muffeln (Fund-Nr. G 11/2, G 11/3 und G 11/4), Probierscherben (Fund-Nr. G 11/1 und G 11/6) und einem steilwandigen Tiegel (Fund-Nr. G 11/5) vom Hüttenplatz Muggenbrunn.



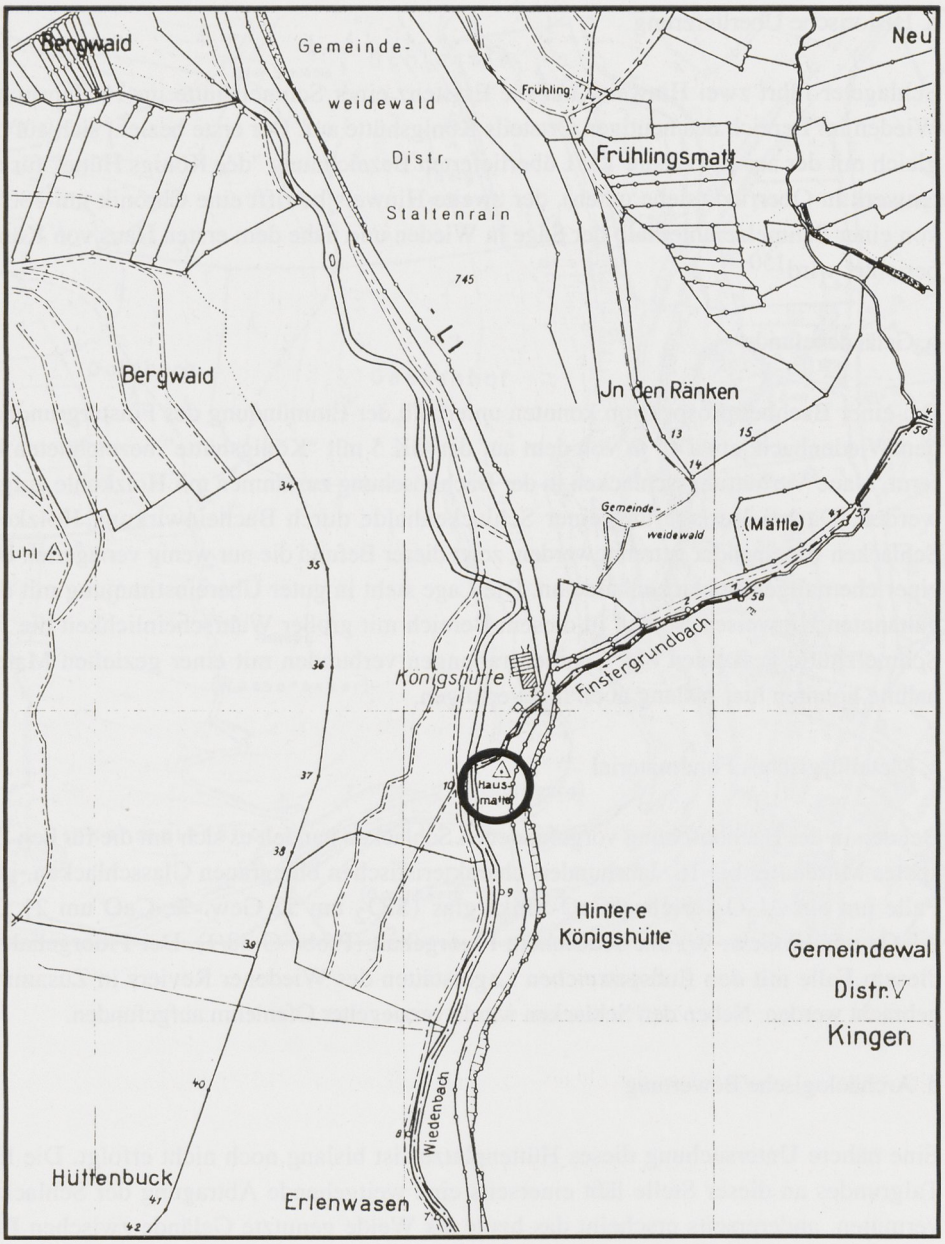
Die Muffel A. Ihre Fensterchen B. Ihr Steglein C. Backsteine D.
Die Eisentür E. Ihr Fensterchen F. Der Blasebalg G. Das meißelförmige Gerät H. Der Eisenring, den manche an Stelle eines Testscherbens verwenden I.
Das Pistill zum Stampfen der Asche im Ring K.

Abb. 42 a Das Feinbrennen des Silbers unter der Muffel (nach AGRICOLA 1556).



Die schmalen Fenster der Muffel A. Breite Fenster B. Die Öffnungen in der Rückwand C.

Abb. 42 b Probiermuffeln (nach AGRICOLA 1556).



4.4.4. Wieden - Königshütte G 38

Befund:	Blei/Silber(/Kupfer?)-Hüttenplatz
Zeitstellung:	16. Jahrhundert
Grundkarte (GK 5):	8113 - 24 Wieden 8113 - 31 Oberrollsbach
Koordinaten:	r: 341746 h: 529975 (Kartenausschnitt: 600 x 800 m)
historische Hinweise:	indirekte Nachweise
Flurnamen:	"Königshütte", "Hüttenbuck"
Bergbaurevier:	Wieden
Lagerstättentyp:	Quarz-Flußspatgänge mit Blei-Silber-Zinkerzen (Ganggruppe A)

a. Historische Überlieferung

Schlageter führt zwei Hinweise auf die Existenz einer Schmelzhütte im 16. Jahrhundert bei Wieden im Bereich des heutigen Ortsteils Königshütte auf. Der erste bezieht sich auf den Vergleich mit der aus dem Jahre 1551 überlieferten Bezeichnung "des Königs Hütte" für das Hüttenwerk in Oberried (siehe unten), der zweite Hinweis betrifft eine Chronik um 1800, in der von einer Schmelze unterhalb der Säge in Wieden und nahe dem ersten Haus von Königshütte berichtet wird[150].

b. Geländebefunde

Bei einer Bachbettprospektion konnten unterhalb der Einmündung des Finstergrundbaches in den Wiedenbach, etwa 75 m von dem auf der GK 5 mit "Königshütte" bezeichneten Hof entfernt, blaue Verhüttungsschlacken in der Bachböschung zusammen mit Holzkohle aufgefunden werden. Da bei Verlagerung einer Schlackenhalde durch Bacheinwirkung Holzkohle und Schlacken voneinander getrennt werden, zeigt dieser Befund die nur wenig verlagerten Überreste einer ehemaligen Schlackenhalde an. Die Lage steht in guter Übereinstimmung mit den oben genannten Hinweisen, so daß in diesem Bereich mit großer Wahrscheinlichkeit die fragliche Schmelzhütte gestanden hat. Sondiergrabungen verbunden mit einer gezielten Materialaufnahme konnten hier bislang noch nicht erfolgen.

c. Metallurgisches Fundmaterial

Bei den in der Bachböschung vorgefundenen Schlacken handelt es sich um die für den Zeitraum spätes Mittelalter bis 16. Jahrhundert charakteristischen blaugrauen Glasschlacken, in diesem Falle um ein Al_2O_3-reiches CaO-Silikatglas (SiO_2 um 52 Gew.-%, CaO um 21 Gew.-%, Al_2O_3 um 10 Gew.-%) mit deutlichem Fluorgehalt (Probe G 38/1). Der Fluorgehalt kann in diesem Falle mit den flußspatreichen Lagerstätten des Wiedener Reviers in Zusammenhang gebracht werden. Neben den Schlacken wurde verziegelter Ofenlehm aufgefunden.

d. Archäologische Bewertung

Eine nähere Untersuchung dieses Hüttenplatzes ist bislang noch nicht erfolgt. Die Enge des Talgrundes an dieser Stelle läßt einerseits eine weitgehende Abtragung der Schlackenhalde vermuten, andererseits erscheint das heute als Weide genutzte Gelände zwischen Bach und Straße noch relativ unberührt, so daß durchaus noch mit erhaltenen Befunden - zumindest aus dem Bereich der Schlackenhalde - zu rechnen ist.

150 SCHLAGETER 1989, S. 212 (Quellenhinweis: GEHLEN 1952).



4.4.5. Oberried G 14

Befund:	Blei/Silber/Kupfer-Hüttenplatz
Zeitstellung:	16. Jahrhundert
Grundkarte (GK 5):	8013 - 26 Oberried
Koordinaten:	r: 342184 h: 531151 (Kartenausschnitt: 800 x 600 m)
historische Hinweise:	1552 Betriebsaufnahme, Betriebsende ?
Flurnamen:	"Schmelzäcker"
Bergbaurevier:	Lebertal (Vogesen), Schauinsland (?)
Lagerstättentyp:	Quarz-Carbonat-Gänge mit Blei-Zinkerzen (Lebertal); Quarz-Schwerspat-Kalkspatgänge mit Blei-Zinkerzen (Schauinsland)

a. Historische Überlieferung

Über eine in der zweiten Hälfte des 16. Jahrhunderts bestehende königliche Schmelzhütte in Oberried berichtet Schlageter in seinem Aufsatz über die vorderösterreichischen Schmelzwerke in den alten Vogteien Todtnau und Oberried[151]. Im Jahre 1551 wurde für die Verhüttung der Erze aus den vorderösterreichischen Bergbaubetrieben im Lebertal in den Vogesen die Errichtung eines neuen Hüttenwerkes geplant. Da im Lebertal zu dieser Zeit aufgrund des harten Konkurrenzkampfes mit den Bergwerken und Hüttenwerken des Herzogs von Lothringen[152] eine Holzversorgung über Jahre hinaus nicht gesichert werden konnte, wurde nach einer Begutachtung durch Innsbruck der Bau einer Schmelzhütte in Oberried beschlossen. In den Wäldern um Oberried standen zu dieser Zeit ausgedehnte Waldgebiete zur Verfügung: ... *groß, gewaltig, zeittig und reif gehülz und waldwerckh* ... [153].

Über die geplante Ausstattung des Hüttenwerkes unterrichtet eine von Schlageter in Auszügen wiedergegebene Überlieferung[154]: ... *mit ainer mauren, doch nit zu hoch uber den grundt einfahen und das ubrig von holtzwerckh auffpawen* ... mit vier gemauerten Schmelzöfen ... *die gewölbt und dermassen wie zu Rattenberg gebreuchig versorgt seyen* ... einem Treibherd, einem ...*Kupferöser*..., einer ... *äschen- und gestubcamer* ... einem Pochwerk und einem gewölbten, verschließbaren Gemach als Lager für ausgebrachtes Kupfer, Blei etc.. Blasebälge und sonstige Hüttenutensilien sollten aus dem Lebertal sowie aus der abgebrochenen Hütte bei Todtnau (Todtnau - Schönenbach, siehe oben) geholt werden. Der Prior von St. Wilhelm und die ortsansässigen Bauern äußerten ihre Befürchtungen über die Schäden an Viehweiden und Feldfrüchten wegen des zu erwartenden *Hüttrauchs*[155]. Diese Befürchtungen wurden von Innsbruck mit dem Hinweis auf die Situation in Markirch im Lebertal abgewiesen: ... *da mer dann einerley hüttwerckh steen, den matten und äckhern dardurch bißher kain sonnder schaden beschehen, sonnder allda gleich sowol als anndrer orten guet und fruchtpar sein* ...[156].

Erste Erzlieferungen aus dem Lebertal gelangten im Frühjahr 1552 nach Oberried[157]. Von 1552 bis 1555 wurden aus der Produktion des Oberrieder Hüttenwerkes wenigstens 2723 Mark Silber verkauft, unter anderem an die Münzstätten in Freiburg, Basel und Thann[158]. Im Jahre 1558 waren es wenigstens 875 Mark Silber, das zum großen Teil an die Münze in Thann sowie an die Münze in Hall geliefert wurde[159]. 1558 wurde der Bau einer neuen Hütte bei Le Bonhomme in den Vogesen beschlossen, was zu einer Drosselung der Produktion in der Ober-

151 SCHLAGETER 1982, S. 179 - 189.

152 Über den lothringischen Bergbau im Lebertal in dieser Zeit vgl. z.B. GRANDEMANGE 1991.

153 SCHLAGETER 1982, S. 180 (Quellenhinweis: Tiroler Landesarchiv Innsbruck, Kopialbuch, Gemeine Missiven 1551, p. 797 - 802, 804 v - 808).

154 SCHLAGETER 1982, S. 182 f (Quellenhinweis: Tiroler Landesarchiv Innsbruck, Kopialbuch, Gemeine Missiven p. 797 - 802, 811 v, 812).

155 SCHLAGETER 1982, S. 180 (Quellenhinweis: Stadtarchiv Freiburg, B 5 XIIIa Nr. 14, S. 177).

156 SCHLAGETER 1982, S. 184 (Quellenhinweis: Tiroler Landesarchiv Innsbruck, Gemeine Missiven 1551, p. 804 v - 808).

157 SCHLAGETER 1982, S. 185 (Quellenhinweis: Tiroler Landesarchiv, Kopialbuch, Gemeine Missiven 1552, p. 328 v, 329).

158 SCHLAGETER 1982, S. 185 (Quellenhinweis: Tiroler Landesarchiv Innsbruck, Gemeine Missiven 1552, p. 511 v, 512 sowie Raitbuch 1554, p. 15 v, Raitbuch 1555, p. 98 und Raitbuch 1556, p. 18).

159 SCHLAGETER 1982, S. 186 (Quellenhinweis: Tiroler Landesarchiv Innsbruck, Raitbuch 1558, p. 18, 18 v und 19).

rieder Hütte führte, die schließlich mehr oder weniger stillgelegt wurde[160]. In den Jahren 1559 und 1560 wurde aus dem sich im Hüttenwerk Oberried im Laufe der Zeit angesammelten Kupferstein Schwarzkupfer bzw. "Rotkupfer" geschmolzen[161]. 1561 fand eine Übertragung des Hüttenwerkes zur Nutzung an die "Silbereck-Gewerken" statt ... *weil das yetzo zumol nit gebraucht wirdet* ...[162]. Die letzte überlieferte Nachricht über das Hüttenwerk betrifft Ausbesserungsarbeiten am "Hüttengraben" und an der "Flußwand" im Jahre 1564[163]. Im Jahre 1591 wird noch einmal ein Hüttenwerk in Oberried erwähnt[164].

b. Geländebefunde

Die Lokalisierung des Hüttenplatzes in Oberried erfolgte durch den Flurnamen-Hinweis "Schmelzäcker" am nördlichen Ende des Ortes. Blaue Glasschlacken konnten in großer Zahl auf den Grundstücken im Gewann "am Bach" zwischen der Hauptstraße und dem Bach Brugga aufgefunden werden. Eine Bachbettprospektion blieb dagegen erfolglos, da durch Bacheinfassung und moderne Aufschüttungen im Böschungsbereich die schlackenführenden Schichten heute nicht mehr zu erkennen sind. Der wahrscheinliche Standort der ehemaligen Hüttenanlage ist heute überbaut, so daß keine Befunde aufgenommen werden konnten. Eine Sondiergrabung auf einem Wiesengrundstück erbrachte lediglich eine nicht näher stratifizierbare und etwa 0,5 Meter mächtige Kulturschicht (einschließlich Humusdecke), in der - neben zahlreichen Schlakken - vor allem Siedlungsabfall vorliegt. Die hier vorgefundene, überwiegend rottonige Keramik ist meist grün oder gelb glasiert und kann zum größten Teil als frühneuzeitlich angesprochen werden. Eine Zuordnung zu der historisch überlieferten Verhüttungsanlage im 16. Jahrhundert kann dadurch - zumindest was die Zeitstellung anbelangt - ohne weiteres erfolgen.

c. Metallurgisches Fundmaterial

Bei den aufgefundenen Schlacken handelt es sich um überwiegend grüngraue, graublaue und blaue Glasschlacken sowie vereinzelt schwarze Glasschlacken. Die Diffraktometeraufnahmen zeigen Reflexe von Quarz und Cristobalit in einer glasigen, röntgenamorphen Grundmasse. Die blaugefärbten Glasschlacken sind extrem kieselsäurereich mit SiO_2-Gehalten um 60 Gew.-% (Proben G 14/2 und G 14/3); silikatbildende Oxide sind im wesentlichen FeO (um 14 Gew.-%) und CaO (um 9 Gew.-%). Die Untersuchung einer schwarzen Glasschlacke (Probe G 14/1) erbrachte einen sehr hohen Bleigehalt (24 Gew.-% PbO) bei sonst etwa vergleichbarem Verhältnis der übrigen Oxide (CaO, FeO etc.) zueinander; entsprechend dem hohen Bleigehalt ist allerdings der SiO_2-Gehalt dieser Schlacke deutlich niedriger (39 Gew.-%). Glasanalysen an einer blauen (Probe G 14/3) und an einer schwarzen Glasschlacke (Probe G 14/1) zeigen für die jeweilige Glaszusammensetzung nahezu identische Elementverhältnisse wie beim Gesamtchemismus; das Blei liegt in der schwarzen Schlacke überwiegend als Bleisilikatglas vor.

---

160 SCHLAGETER 1982, S. 186 (Quellenhinweis: Tiroler Landesarchiv Innsbruck, Kopialbuch, Gemeine Missiven 1558, p. 1206 v, 1207).

161 SCHLAGETER 1982, S. 188 (Quellenhinweis: Tiroler Landesarchiv Innsbruck, Kopialbuch, Gemeine Missiven 1559, p. 1369 vf. und p. 1241 f sowie Raitbuch 1560, p. 14).

162 SCHLAGETER 1982, S. 188 (Quellenhinweis: Tiroler Landesarchiv Innsbruck, Kopialbuch, Gemeine Missiven 1561, p. 315 f, 549 - 550 v, 1218 v - 1219 v).

163 SCHLAGETER 1982, S. 189 (Quellenhinweis: Tiroler Landesarchiv Innsbruck, Kopialbuch, Gemeine Missiven 1564, p. 870 f).

164 SCHLAGETER 1982, S. 189 (Quellenhinweis: Stadtarchiv Freiburg, C 1, Bergwerke 1).

In einer heterogenen, schwarzen Glasschlacke (Probe G 14/4) liegen in einer Glasmatrix Akkumulate von idiomorph ausgebildeten Melilithkristallen neben metallischen Bleitropfen vor. Die Zusammensetzung des Meliliths weist diesen als Mischkristall aus den Endgliedern Akermanit $Ca_2Mg[Si_2O_7]$ und Hardystonit $Ca_2Zn[Si_2O_7]$ aus; bemerkenswert ist hierbei ein deutlicher Blei-Gehalt des Meliliths. Die Bleitropfen sind stellenweise von einem Chalkosin/-Galenit-Eutektikum umsäumt; an der Tropfenoberfläche haben sich aus dem Blei kleinere Speisephasen abgesetzt (Cu/Ni/Sb-Phasen; Taf. XX c, S. 233).

d. Archäologische Bewertung

Die zeitliche Einordnung dieses Hüttenplatzes in das 16. Jahrhundert ist aufgrund der historischen Überlieferungen zweifelsfrei. Die in der schlackenhaltigen Kulturschicht aufgefundenen frühneuzeitlichen Keramikscherben untermauern dies. Wegen einer weitgehenden Überbauung im fraglichen Bereich ist heute kaum noch mit erhaltenen Befunden im Untergrund zu rechnen; konkrete Ansatzpunkte liegen jedenfalls nicht vor. Von besonderem Interesse ist dieser Hüttenplatz in Bezug auf die Standortwahl: da das Hüttenwerk offensichtlich speziell für die Verhüttung von Erzen aus den 70 km entfernt gelegenen vorderösterreichischen Bergbaurevieren im Lebertal errichtet worden ist, liegt hier ein eindrucksvolles Beispiel für die große Einflußnahme des Faktors Holz- bzw. Holzkohlenbeschaffung auf die Organisation des Montanwesens zu dieser Zeit vor.

Von den im folgenden aufgeführten Hüttenwerken aus dem 16. Jahrhundert (Weilersbach, Steinwasen, Hofsgrund) liegen weder Geländebefunde noch Fundmaterial vor. Hinweise auf ihre ehemalige Existenz sind zum Teil den Arbeiten Schlageters entnommen.

4.4.6. Weilersbach

Zwischen Oberried und Kirchzarten befindet sich östlich des Bruggatales zwischen dem Ort Weilersbach und der Hofgruppe Birkenreute eine Gangvererzung der Ganggruppe E (Quarz-Schwerspat-Kalkspatgänge mit Blei-Zinkerzen), auf der bereits im Mittelalter Bergbau betrieben wurde[165]. 1513 wurde auf Antrag einiger Bergwerksbetreiber aus diesem Revier die Genehmigung zum Bau einer Schmelzhütte erteilt[166], mit dem Vorbehalt, das Hüttenwerk ... *wenn es einem rat nit me gelegen syge ... widerumb abzethun* .... 1514 wurde ein Vertrag über die technische Ausrüstung des Hüttenwerkes geschlossen[167]. Im gleichen Jahr wurde versucht, eine Lieferung von Kupferstein aus Markirch zu erhalten (als Schmelzzusatz)[168]. Weitere Nachrichten über dieses Hüttenwerk - ob und wie lange es produziert hat - liegen nicht vor. H. Wagner fand bei Geländebegehungen auf dem Acker zwischen dem Segelflugplatz bei Kirchzarten und der Bundesstraße nach Oberried im Gewann "Schlempenfeld" eine Ansammlung von blauen Glasschlacken. Ob diese in Zusammenhang mit dem erwähnten Hüttenwerk bei Wei-

---

165 Nachgewiesen durch die zahlreichen noch vorhandenen Schachtpingen, in deren unmittelbarem Umfeld während einer Geländebegehung mittelalterliche Keramikscherben aufgefunden werden konnten.

166 SCHLAGETER 1982, S. 189 (Quellenhinweis: Stadtarchiv Freiburg, B 5 XIII a, Nr. 10 a, S. 57).

167 SCHLAGETER 1982, S. 189 (Quellenhinweis: Freiburger Stadtarchiv, A 1, VI c, 1514 Febr. 23).

168 SCHLAGETER 1982, S. 190 (Quellenhinweis: Freiburger Stadtarchiv, B 5, XI, Nr. 9, Bl. 177).

lersbach zu sehen sind, konnte bislang noch nicht geklärt werden. Nähere Untersuchungen wurden an dieser Stelle nicht durchgeführt.

4.4.7. Steinwasen - "Schmelzplatz"

An der Bundesstraße von Oberried nach Todtnau über den Notschreipaß weist etwa 800 m südlich des Tierparks Steinwasen der Flurname "Schmelzplatz" auf eine ehemalige Verhüttungsanlage hin. Konkrete historische Hinweise auf ein Hüttenwerk in diesem Bereich fehlen jedoch; auch eine intensive Begehung des fraglichen Geländes erbrachte keinerlei Funde. Es ist durchaus denkbar, daß ein geplantes oder bereits begonnenes Bauvorhaben für ein Hüttenwerk kurzfristig wieder eingestellt bzw. abgebrochen wurde, so daß sich ein in dieser Zeit gegebener Flurname erhalten konnte, obwohl die Produktion nie aufgenommen wurde.

4.4.8. Hofsgrund

Aus dem Jahre 1539 liegt eine Nachricht über eine "neue Schmelzhütte" in Hofsgrund vor ... *ein newe schmeltzhütten gepawt sampt irer zugehörung ... also das ich mit der hilf Gotes in kurtz täglich silber machen würde* .... in der einer der beiden Erbauer bzw. Betreiber in Freiburg um einen Vorschuß bittet und als Sicherheit ... d*y halb schmeltzhütten, segen, kollhütten, kolhüser und ander zugehörig, wie sy im Hoffsgrundt stat, so mein halb ist* ... nennt[169]. Aus den Jahren 1540 und 1541 sind Lieferungen desselben Betreibers von 13, 7, 23 und 64 Mark Silber nach Freiburg überliefert[170]. Bereits 1551 wird angedeutet, daß die genannte Schmelzhütte in Hofsgrund nicht mehr produziert ...*und sye aber zuvor auch ein schmeltzhütte vff des Gotzhus oberkeit im Hoffsgrundt gewesen* ...[171]. Das historisch nachgewiesene Hüttenwerk hat demnach nicht länger wie maximal 10 Jahre produziert.

Die Lokalisierung von Hüttenstandorten in Hofsgrund erweist sich generell als ausgesprochen schwierig. Zwar können im Bachbett im Bereich des Stauweihers "Am Talbach" größere Mengen von Schlacken beobachtet werden, diese sind jedoch aufgrund ihres Abrundungsgrades als "verschwemmt" zu betrachten. Nach den typologischen Merkmalen - vergleicht man diese Schlacken mit den Schlackenfunden von anderen, eindeutig datierten Hüttenplätzen - liegt hier eine Vermengung verschieden alter Hüttenabfälle vor, die einerseits in die frühe Neuzeit weisen, andererseits aber auch in das 18./19. Jahrhundert; schließlich muß berücksichtigt werden, daß mit großer Wahrscheinlichkeit auch schon im Mittelalter auf dieser Seite des Schauinslandrevieres Hüttenwerke gestanden haben, so daß ohne archäologische Befunde kaum eine Differenzierung möglich sein wird.

---

169 SCHLAGETER 1982, S. 179 (Quellenhinweis: Stadtarchiv Freiburg, Münzsachen, 2. Bd., Abt. XXVI 56, 1539, Sept.).

170 SCHLAGETER 1971, S. 101 (Quellenhinweis: Freiburger Stadtarchiv, Münzsachen 3, Unkatalogisiertes, Silberlieferungsbüchlein des Hans KAYSER).

171 SCHLAGETER 1982, S. 179 (Quellenhinweis: Stadtarchiv Freiburg, B 5, XI, Nr. 15, Bl. 338 - 339 (1551 Dez. 12).

4.5. Neuzeit (17.-19. Jahrhundert)

Der frühneuzeitlichen "Nachblüte" des Südschwarzwälder Silberbergbaus im 16. Jahrhundert folgte im 17. Jahrhundert eine erneute Niedergangsphase bis zum völligen Erliegen des gesamten Montanwesens, verursacht in erster Linie durch die Auswirkungen und Nachwirkungen des dreißigjährigen Krieges (1618 - 1648)[172]. Ein einziges Hüttenwerk ist aus der Zeit des dreissigjährigen Krieges bzw. aus dem 17. Jahrhundert historisch überliefert. Es stand in Hofsgrund und produzierte sporadisch Blei aus den Schauinsländer Erzen. Eine ausführliche Darstellung über den Zustand der Bergwerke am Schauinsland und des Schmelzwerkes in Hofsgrund in den Jahren zwischen 1633 und 1638 gibt Priesner[173].

Erst mit Beginn des 18. Jahrhunderts begann man im südlichen Schwarzwald wieder intensiver Bergbau zu betreiben. Die wirtschaftlichen Erfolge dieser nun folgenden Epoche blieben allerdings weit hinter denen der vorangegangenen Jahrhunderte - insbesondere des Mittelalters - zurück. In der Regel lagen die Einnahmen aus dem Verkauf von Hüttenprodukten deutlich unter den Kosten, die für Betrieb und Unterhalt der Gruben, Aufbereitungsanlagen und Hüttenwerke aufgebracht werden mußten. Dies lag einerseits, wie bereits erwähnt, an den verhältnismäßig kleinen Lagerstätten im südlichen Schwarzwald, deren Metallinhalt mit demjenigen anderer europäischer Reviere nicht mehr konkurrieren konnte, andererseits an der bereits weitgehenden Ausbeutung der Lagerstätten in den früheren Jahrhunderten. Der von Schwaz in Tirol gesandte Bergbeamte Vernier schildert 1781 den Zustand des vorderösterreichischen Bergbaus in seinem Gutachten als trostlos, verursacht vor allem durch organisatorische, technische und personelle Mängel in nahezu allen Bereichen[174]. Einige der Hüttenwerke konnten aufgrund von Versorgungsschwierigkeiten bei der Beschaffung von Holzkohle oder selbst von Erz zeitweise gar nicht produzieren und standen immer wieder über längere Zeiträume still.

Aus Verniers Bericht geht weiter hervor, daß zumindest bis zu dieser Zeit in den Hüttenwerken des südlichen Schwarzwaldes nach wie vor niedrige Schachtöfen ("Krummöfen") zur Verhüttung eingesetzt wurden[175] und damit der "deutsche Prozeß", das heißt die Röstreduktionsarbeit im Schachtofen, zum Schmelzen von Blei/Silber- und Kupfererzen zur Anwendung kam. Der von Vernier geschilderte schlechte Zustand der Verhüttungsanlagen gibt zu erkennen, daß deren Ausstattungen nicht dem neuesten Stand der Technik entsprachen. Das ausgesprochen heterogen zusammengesetzte Fundspektrum der metallurgischen Rückstände aus dieser Epoche zeigt zudem, daß bei der Verhüttung in den jeweiligen Hüttenwerken keine einheitlichen Verfahren angewandt wurden. So hing offenbar die Art der bei der Verhüttung eingesetzten Zuschlagstoffe in ganz besonderem Maße von den jeweiligen Beschaffungskosten ab; dies wird beispielsweise durch die Tatsache verdeutlicht, daß anstelle des in dieser Zeit üblichen Kalkstein-Zuschlages mitunter die Gangarten Schwerspat oder Flußspat verwendet wurden, deren Bereitstellung dort weniger Kosten verursachte, wo diese Minerale aus der betriebseigenen Aufbereitung in ausreichender Menge gewonnen werden konnten (Wegfall von zusätzlichen Kosten für den Abbau, die Aufbereitung und den Transport von Kalkstein).

---

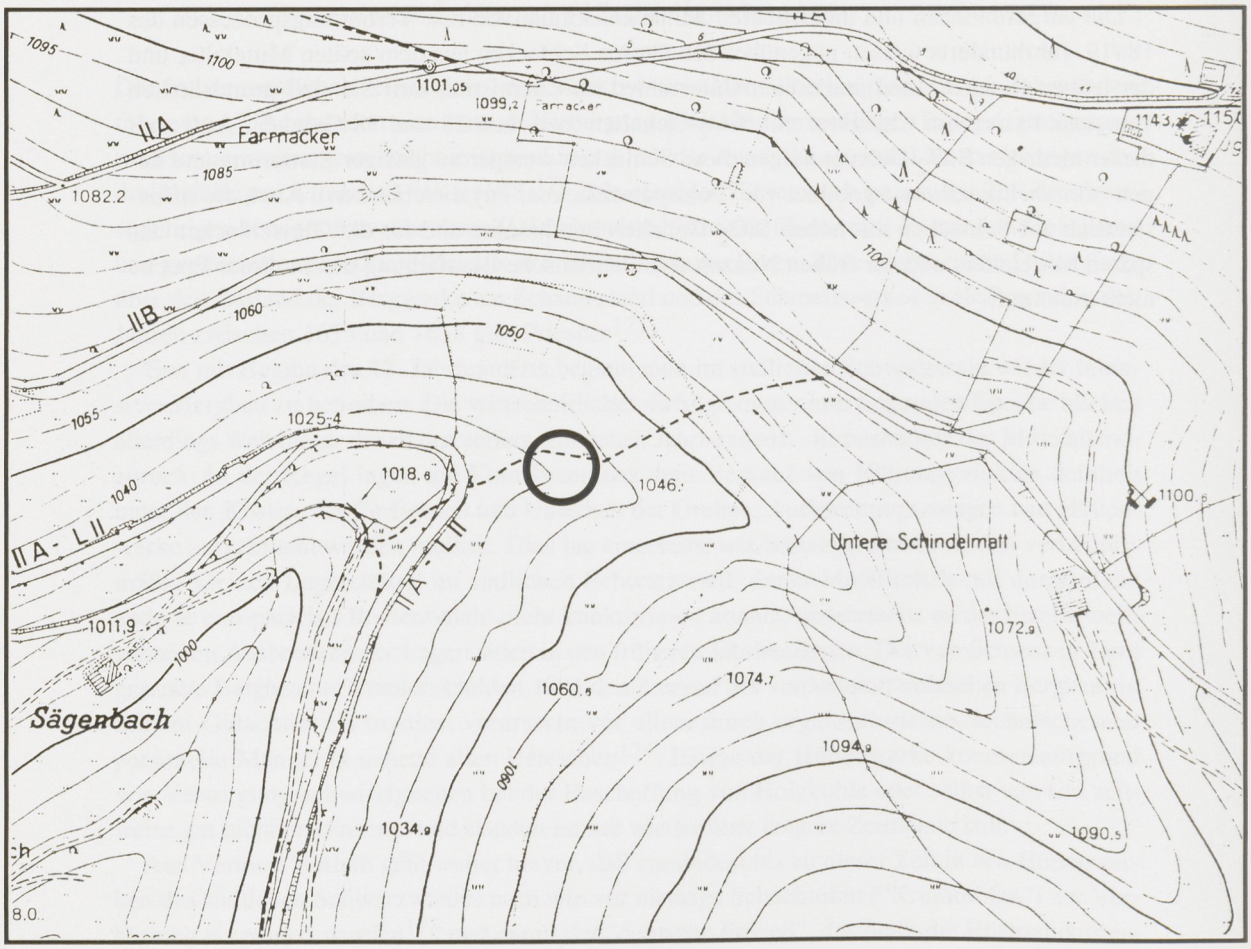
172 Vgl. hierzu z.B. auch SUHLING 1983, S. 167 ff ("Der Bergbau Zentraleuropas am Ende seiner frühneuzeitlichen Blüteperiode").

173 PRIESNER 1982, S. 85 - 97.

174 Vgl. hierzu den Bericht von VERNIER 1781, erster Teil: Von dem Bergwesen in Vorderösterreich überhaupt.

175 Vgl. hierzu den Bericht von VERNIER 1781, erster Teil, Abschnitt: Von dem Schmelzen.

Die aufgefundenen und untersuchten Schlackenabfälle von den Verhüttungsprozessen des 18./19. Jahrhunderts weisen gegenüber den älteren Schlacken aus dem späten Mittelalter und der frühen Neuzeit einen markanten Unterschied im Chemismus auf: Sie sind grundsätzlich von stark basischem Charakter mit SiO_2-Gehalten zwischen 23 und 38 Gew.-%. Aufgrund dieser niedrigen SiO_2-Gehalte neigen diese Schlacken weniger zu glasiger Erstarrung und liegen oftmals kristallin ausgebildet vor (Feldspatschlacken, Fayalitschlacken). Auch die offensichtlich auf Schlacken mit hohen SiO_2-Gehalten beschränkte und für die Glasschlacken des späten Mittelalters und der frühen Neuzeit charakteristische Blaufärbung tritt in dieser Epoche nicht mehr auf.



4.5.1. Münstertal - Sägenbach G 21

Befund:	Blei/Silber-Hüttenplatz
Zeitstellung:	18. Jahrhundert
Grundkarte (GK 5):	8113 - 2 Gießhübel 8113 - 3 Hofsgrund
Koordinaten:	r: 341615 h: 530744 (Kartenausschnitt: 800 x 600 m)
historische Hinweise:	1. Drittel 18. Jahrhundert
Flurnamen:	-
Bergbaurevier:	Schauinsland
Lagerstättentyp:	Quarz-Schwerspat-Kalkspatgänge mit Blei-Zinkerzen (Ganggruppe E)

Die bereits beschriebenen Beispiele der ehemaligen Hüttenwerke Münstertal - Willnau, Münstertal - Gschwand und Münstertal - Hörhalde haben deutlich gemacht, daß in den höher gelegenen Bereichen des oberen Münstertales, im südlichen Teil des Schauinslandrevieres, noch relativ gute Erhaltungsbedingungen für archäologische Befunde im Zusammenhang mit der Verhüttung von Blei/Silber-Erzen gegeben sind. Einen weiteren Hüttenplatz in diesem Bereich konnte N. Kindler bei einer Begehung entlang des Sägenbaches im Gewann "Schindelmatt" lokalisieren (siehe auch Abb. 29, S. 92); dieser datiert in das frühe 18. Jahrhundert.

a. Historische Überlieferung

Auf die Existenz eines Hüttenwerkes am Sägenbach im frühen 18. Jahrhundert weist eine Nachricht aus dem Jahre 1733 hin. In dieser wird die Errichtung eines Pochwerkes ... *Pucherl in einer alten Schmölz-Hütten zu nächst bey den Gruben* ... erwähnt[176]. Daß ein Hüttenwerk, wenn es nicht unterhalten bzw. in Stand gehalten wird, innerhalb von nur wenigen Jahren verfällt, ist bei den aus dem 16. Jahrhundert überlieferten Beispielen deutlich zum Ausdruck gekommen; demnach wurde die Schmelzhütte am Sägenbach vermutlich wenige Jahre nach ihrer Stillegung zur Pochhütte umgebaut. Abgebaut und verhüttet wurden zuvor an dieser Stelle vor allem Bleiglanz und Pyromorphit, wie es aus verschiedenen Berichten hervorgeht[177]: ... *Bleyertze, grün wie christallen angeschossen, worin derbe Hafnererze liegen, wie Nieren, öfters viele Pfund schwer ... es hat mancher pursche vor einem Jahr in einer schicht bis einen Zentner gewonnen ehe die Wasser eingebrochen ... und ... glanzige und griene Bleyärtze, welche bei zwei Quintel Silber und 60 bis 70 Pfund Bley pro cento halten ....*

b. Geländebefunde

Etwa 350 m westlich unterhalb der Hofgruppe "Untere Schindelmatt" sind in der nördlichen Bachböschung des Sägenbaches die Überreste eines kleineren Gebäudekomplexes angeschnitten. Bei einer Profillegung konnten an dieser Stelle Mauerreste und Mörtel festgestellt werden. Im Bereich dieser Strukturen fanden sich zahlreiche neuzeitliche Keramikscherben, die den Komplex ins 18./19. Jahrhundert datieren. Funde von größeren verschlackten Ofensteinen und Schlacken zwischen den Gebäuderesten sowie eine kleinere, vom Bach angeschnittene Schlakkenhalde etwa 15 m weiter unterhalb lassen den Schluß zu, daß es sich bei diesem Befund um das 1733 in einer älteren Schmelzhütte errichtete Pochwerk handelt; damit kann das Hüttenwerk selbst in das erste Drittel des 18. Jahrhunderts gestellt werden.

c. Metallurgisches Fundmaterial

Das metallurgische Fundspektrum setzt sich aus Schlacken, Ofensteinen (Natursteine und Formziegel), einem Bleifund sowie verschiedenen bleireichen Abfallprodukten zusammen. Bei den aufgefundenen Schlacken handelt es sich vorwiegend um dunkelgraue, dickplattige, teils glasig, teils kristallin erstarrte Schlacken mit Fließstrukturen in Form wulstiger Oberflächen. Nach Diffraktometeraufnahmen besteht der kristalline Anteil der Schlacke im wesentlichen aus Fayalit (Probe G 21/2 und G 21/3). Entsprechend hoch ist der FeO-Gehalt in der chemischen Pauschalanalyse (30 bis 40 Gew.-%) bei einem SiO_2-Gehalt zwischen 32 und 35 Gew.-%.

176 Zitiert bei METZ 1966, S. 96 (ohne genauen Quellenhinweis: Generallandesarchiv Karlsruhe).
177 Zitiert bei METZ 1966, S. 95 (ohne genaue Quellenhinweise: Generallandesarchiv Karlsruhe).

Weitere Hauptbestandteile der Schlackenzusammensetzung sind CaO (um 9 Gew.-%) sowie P_2O_5 mit einem extrem hohen Gehalt um 9 Gew.-%. Die Zusammensetzung läßt den Schluß zu, daß hier Bleierze mit sehr hohen Pyromorphitanteilen ($Pb_5[Cl(PO_4)_3]$ verhüttet wurden. Dies steht in Einklang mit den historisch überlieferten Angaben (siehe oben) über die in diesem Bereich und zu dieser Zeit abgebauten Vererzungen.

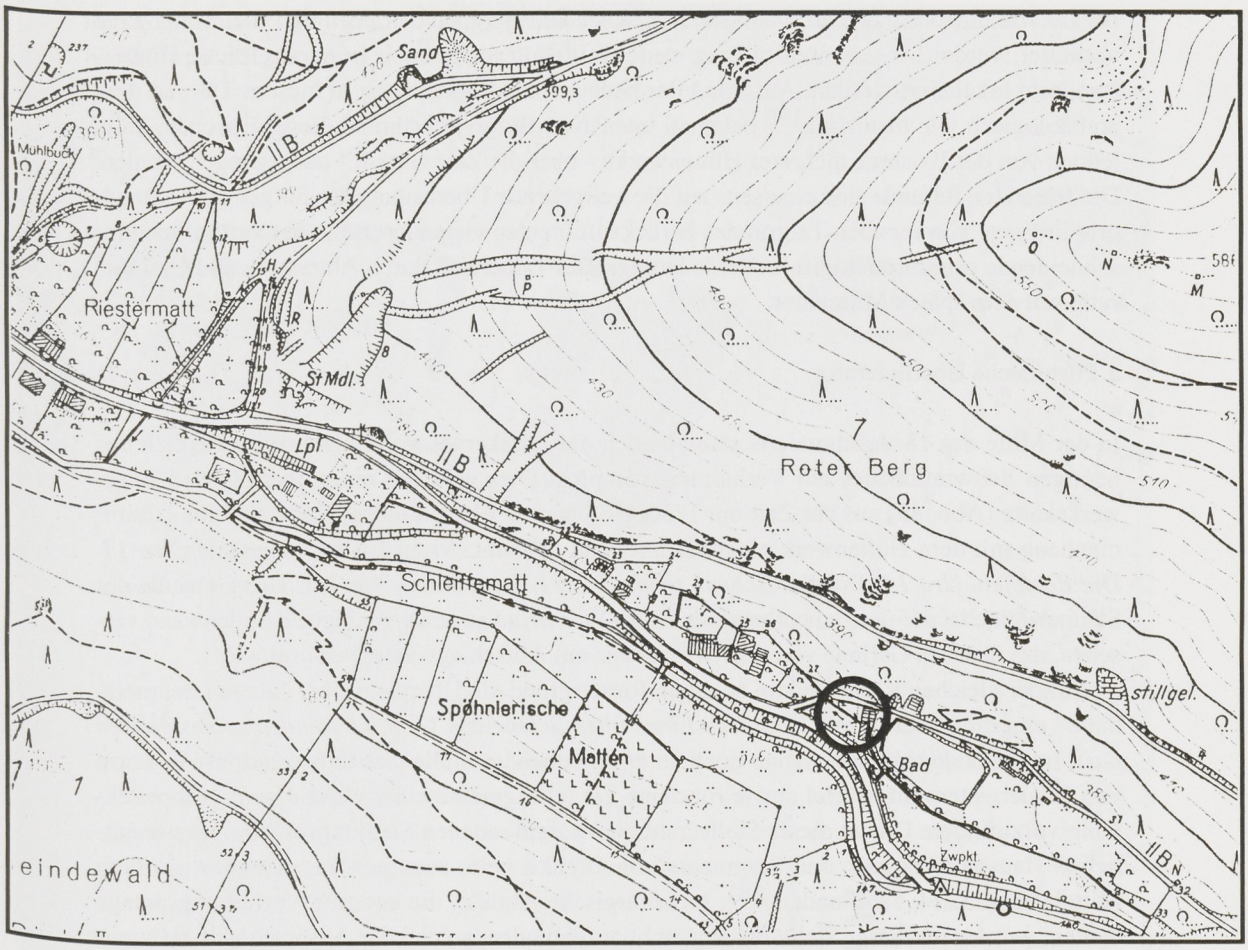
Ein spezifisch schweres und heterogen aufgebautes Abfallprodukt (Probe G 21/11) besteht nach Diffraktometeraufnahmen überwiegend aus Galenit und Fluorit. Im Anschliff ist ein aufbereiteter, scharfkantiger Fluoritsand neben rundlich aufgeschmolzenem Galenit in einer überwiegend glasigen Matrix zu beobachten (Taf. XXI a, S. 235). Im gleichen Schliff findet sich auch aus Galenit reduziertes Blei in Tropfenform neben bereits angerundeten Fluoritkörnern (Taf. XXI b, S. 235). Bei diesem Fundstück handelt es sich zweifellos um ein nicht durchreagiertes Chargenrelikt. Offenbar wurde hier versucht, die Verunreinigungen des Ausgangserzes über eine Fluoritschlacke abzutrennen und Blei auszuschmelzen; eine halbquantitative Pauschalanalyse zeigt, daß eine vollständige Aufschmelzung aufgrund des niedrigen SiO_2-Angebotes (um 5 Gew.-%) im vorliegenden Fall nicht erfolgen konnte. Eine zweite, blei- und zinkreiche Probe (G 21/12) weist nach einer Diffraktometeraufnahme als kristalline Hauptphase das Pb/Zn-Silikat Larsenit $PbZn[SiO_4]$ auf, was in diesem Falle auf die Beteiligung von Zinkblende an den zur Verhüttung gelangten Erzkonzentraten hinweist.

d. Zusammenfassung, archäologische Bewertung

Das Hüttenwerk am Sägenbach produzierte in erster Linie Blei, das unter anderem in der Töpferei ("Hafnererze") sowie bei der Herstellung von Munition Verwendung fand[178]. Das Vorliegen von fayalitischen Fließschlacken mit ähnlicher Zusammensetzung wie bei den Schlackenfunden der Kupfer- und Blei/Silber-Gewinnung aus dem 11./12. Jahrhundert macht deutlich, daß die Bestimmung der Schlackenzusammensetzung allein nicht ausreicht, um eine eindeutige zeitliche Einordnung eines Hüttenplatzes zu ermöglichen.

Wie bereits im Falle der nur etwa 1 km entfernt gelegenen mittelalterlichen Hüttenplätze Münstertal - Willnau und Münstertal - Gschwand ist auch im Falle Münstertal - Sägenbach eine noch relativ ungestörte Befundsituation vorhanden, so daß ein Ansatzpunkt für weiterführende archäologische Untersuchungen gegeben ist.

178 Vgl. hierzu METZ 1966, S. 95 (ohne genauere Quellenangaben).



4.5.2. Sulzburg - Schwimmbad G 25

Befund:	Blei/Silber/Kupfer-Hüttenplatz
Zeitstellung:	18. Jahrhundert
Grundkarte (GK 5):	8112 - 21 Sulzburg Ost
Koordinaten:	r: 340460 h: 530046 (Kartenausschnitt: 800 x 600 m)
historische Hinweise:	eingezeichnet auf einer Bergwerkskarte um 1750/1753
Flurnamen:	-
Bergbaurevier:	Sulzburg
Lagerstättentyp:	Quarz-Flußspatgänge mit Blei-Silber-Zinkerzen (Ganggruppe A)

Im Tal von Sulzburg, in dem schon seit römischer Zeit Bergbau betrieben und Blei/Silber-Erze verhüttet wurden[179], konnten bislang weder mittelalterliche noch frühneuzeitliche Hüttenstandorte lokalisiert werden. Aufgrund der bedeutenden Lagerstätten in diesem Tal und dem archäologisch wie historisch[180] belegten intensiven Bergbau während dieser Epochen, kann jedoch von der Existenz mehrerer Hüttenwerke - über die Zeit verteilt - ausgegangen werden. Die fehlenden Befunde sind einerseits auf die weitgehende Überbauung des für geeignete Standorte in Frage kommenden Talgrundes zurückzuführen sowie andererseits auf vermutlich einschneidende geomorphologische Veränderungen im Talbereich durch Abtragung und Umlagerung seit dem späten Mittelalter.

a. Historische Überlieferung

In der Mitte des 18. Jahrhunderts stand östlich des Ortskernes von Sulzburg im Bereich des heutigen Schwimmbades ein Verhüttungskomplex. Dies geht aus einer überlieferten Bergwerkskarte (Abb. 43) aus der Zeit um 1750/1753 hervor[181]. Auf dieser Karte sind im Zusammenhang mit dem Hüttenwerk eingezeichnet und benannt: *Nro 12. Die Schmeltzin, Nro 13. Die Röstöfen, Nro 14. Die Kohlscheur sowie Nro 11. Der hintere Weyher.* Das Gebäude der Schmelzhütte ist auf der Darstellung mit einem Wasserrad an seiner südlichen Außenwand versehen, das über ein Gerinne von dem Weiher aus mit Aufschlagwasser versorgt wird.

Auf der gleichen Karte sind im heutigen Riestergrund die Überreste einer "älteren Schmelzhütte" eingezeichnet (*Nro 32. Rudera Eines alten Schmeltzin Gebäws so noch seine Mauren hat*). Im Gelände sind auch heute noch an entsprechender Stelle Gebäudegrundrisse in Form von Mauerresten mit Mörtel sowie rottonige Ziegelfragmente einer ehemaligen Dachbedekkung vorzufinden. Die an dieser Stelle zahlreich aufgefundenen Siedlungsabfälle, im wesentlichen Haushaltskeramik und Fragmente von Ofenkacheln, stammen ausnahmslos aus dem Mittelalter (13./14. Jahrhundert)[182]. Metallurgische Abfälle, die auf eine Verhüttungsanlage deuten, wurden an dieser Stelle bislang nicht aufgefunden, so daß die Ansprache als "Hüttenwerk" vorerst in Zweifel gezogen werden muß.

Über die Produktion des Sulzburger Hüttenwerkes in der Mitte des 18. Jahrhunderts unterrichten Aufzeichnungen von Gyßer[183]; demnach wurden in den Jahren 1742 - 1750 aus den Erzen der Grube Himmelsehre insgesamt 1333 Mark und 12 Lot Silber an die Münze in Durlach geliefert. Dies entspricht etwa einer Silbermenge von 312 kg[184].

Abb. 43 Ausschnitt aus der Bergwerkskarte von Sulzburg von J. F. Sicck (um 1750) mit eingezeichnetem Verhüttungskomplex *(Nro. 11.: Der hintere Weyher, Nro. 12.: Die Schmeltzin, Nro. 13.: Die Röstöfen, Nro. 14.: Die Kohlscheur).* ►

179 KIRCHHEIMER 1976, MAUS 1977, MARTIN-KILCHER et al. 1979, GOLDENBERG/STEUER/ZIMMERMANN 1990, ZIMMERMANN 1990, S. 134 ff, STEUER 1991, S. 86 ff.

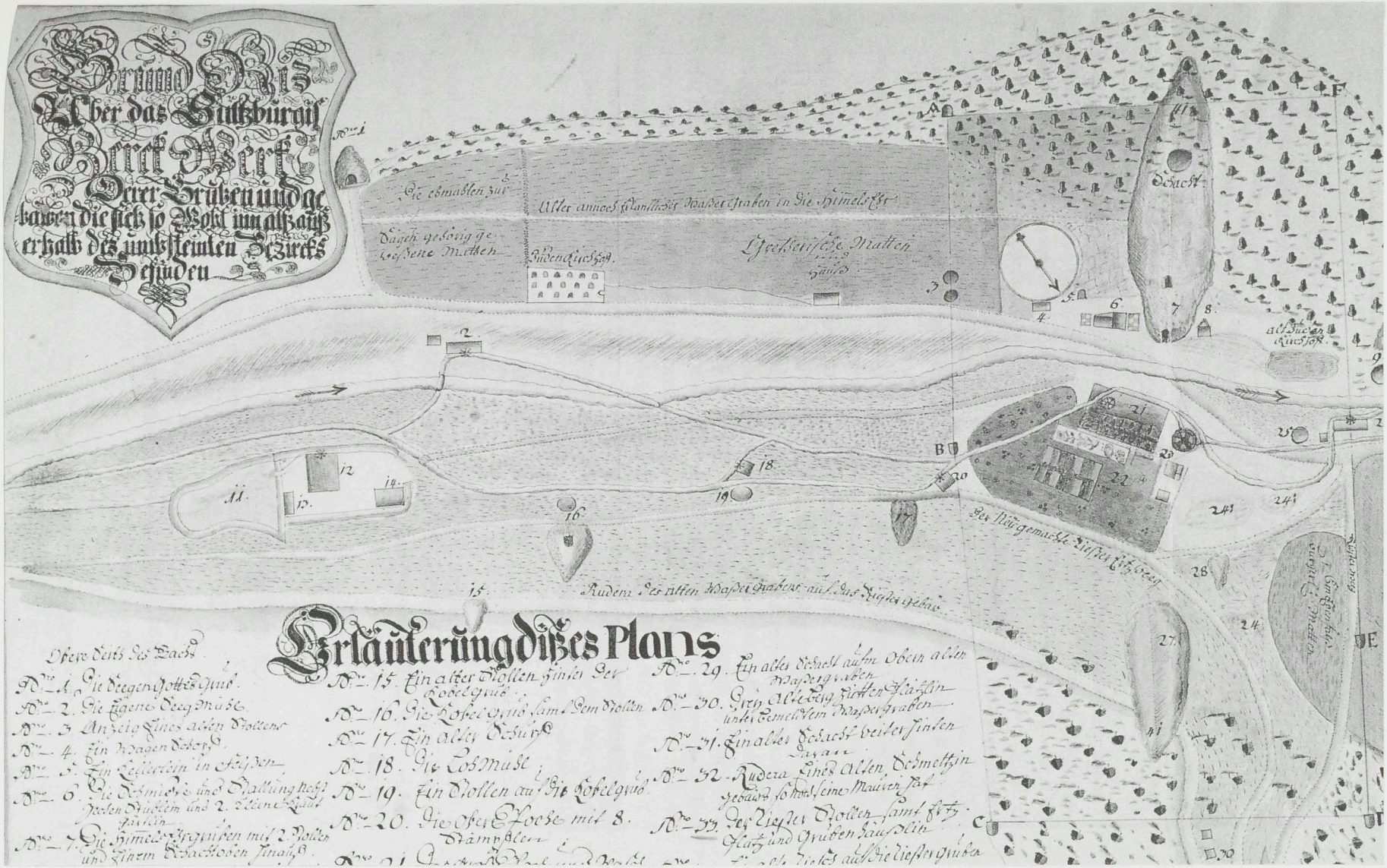
180 Zum historischen Bergbau bei Sulzburg vgl. z.B. DENNERT 1993.

181 Vgl. auch GOLDENBERG 1993c; Das Original dieser Karte befindet sich im Generallandesarchiv Karlsruhe (229/4036); der Hinweis auf die Existenz dieser Karte kam von H. Schmeltzer aus Emmendingen.

182 Vgl. GOLDENBERG 1990, S. 101, Abb. 10 und S. 102.

183 Zitiert in DENNERT 1993, S. 160 (Quellenhinweis: Generallandesarchiv Karlsruhe, 229/-103539).

184 Berechnungsgrundlage: 1 Mark Silber = 234 g, 16 Lot = 1 Mark.


Grundt Riß
Über das Gutzbürgl
Berck Werck
Derer Gruben und Ge
bauen die sich so Wohl im altzaitz
er halb des zunkhsteinlen Bezircks
befinden
Erläuterung dißes Plans
Obere Seits des Bachs
No. 1. Die Seegen Gottes Grub.
No. 2. Die Eigene Seegen Grub.
No. 3. Anzeig eines alten Stollens
No. 4. Ein Wagen Bahn.
No. 5. Ein Feldstein in Felsen
No. 6. Die Schmiede und Stallung neb
Wohnen Stuckhen und 2 kleine Zaun
gärten
No. 7. Die Himels Erquickung mit 2 Stollen
und einem Pochstoben samb
No. 15. Ein alter Stollen sambt der
Kobelgrub
No. 16. Die Kobelgrub sambt dem Stollen
No. 17. Ein alter Schacht
No. 18. Die Los Mühl
No. 19. Ein Stollen an die Kobelgrub
No. 20. Die obere Hoose mit 8.
Trämpfeln
No. 29. Ein altes Gezeug auf den Oberen alten
Wassergraben
No. 30. Drey alte Zeug Stollen Häuslin
unter Gemeldem Wassergraben
No. 31. Ein altes Gezeug beider Seiten
Zaun
No. 32. Ruderen eines alten Schmeltzhin
gebaus sambt seiner Mauren Fer
No. 33. Der Diesser Stollen sambt Platz
und Gruben Häuslein
Rudera des alten Wasser Grabens auf Das Zugen gebau
Der Neu gemachte Diesser Wasser Graben

b. Geländebefunde

Im Bereich des Sulzburger Freibades treten Schlackenfunde in der Böschung zwischen Straße, Parkplatz und Badgelände zutage. Durch die intensive Geländeüberprägung in diesem Bereich ist die Lokalisierung einer größeren Schlackenhalde derzeit nicht möglich. Die Fundsituation macht es sehr wahrscheinlich, daß hier die Abfallprodukte des Hüttenwerkes aus dem 18. Jahrhundert vorliegen.

c. Metallurgisches Fundmaterial

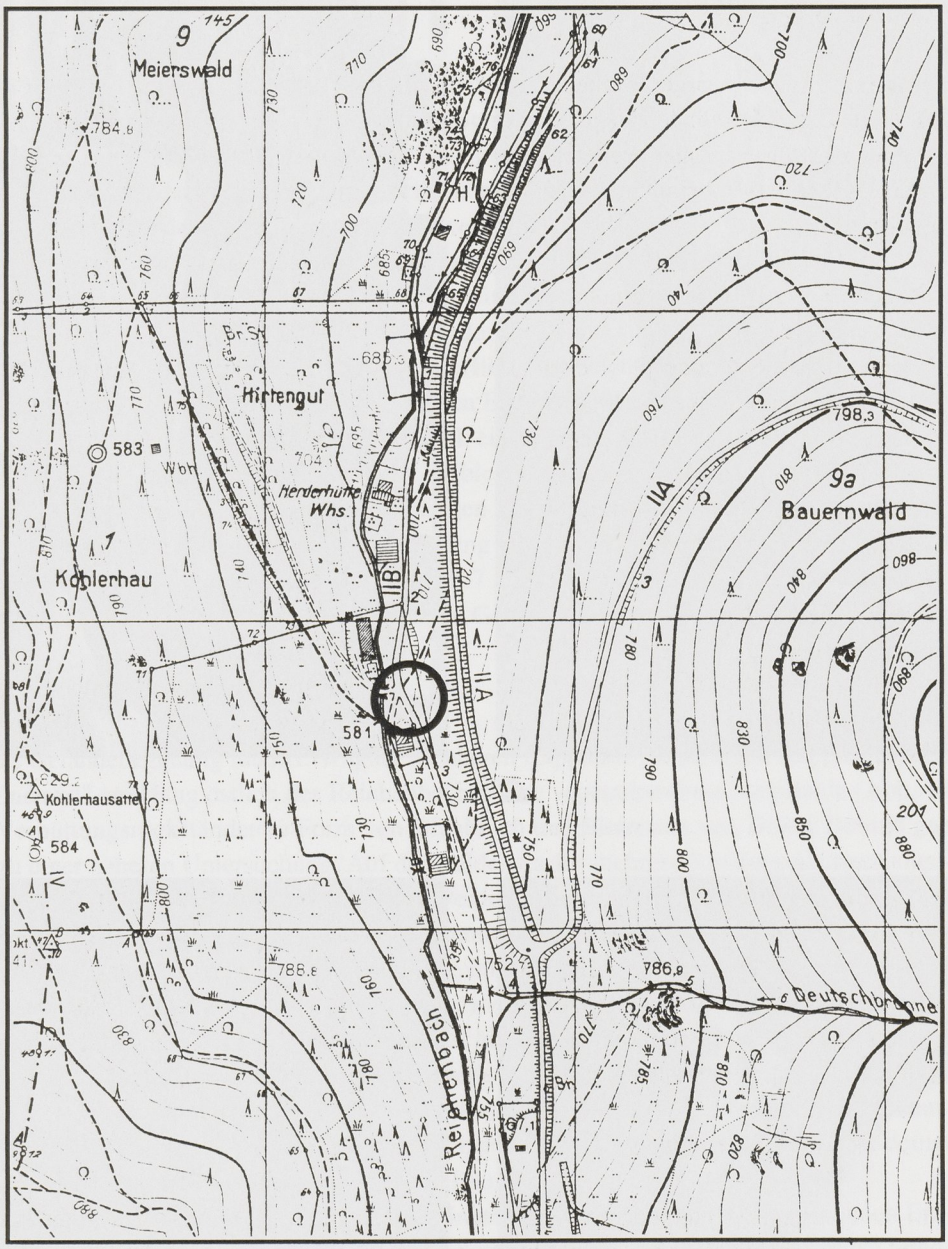
Es konnte nur ein einziger Schlackentyp aufgefunden werden; dieser ist plattig bis dickplattig ausgebildet, an der Oberfläche leicht wulstig und von dunkelgrauer bis dunkelbrauner, im Bruch schwarzer Farbe. Diffraktometeraufnahmen zeigen ein röntgenamorphes Glas und schwache Reflexe von Galenit (Proben G 25/1 und G 25/2). Nach der chemischen Pauschalanalyse handelt es sich bei den Schlacken um ein BaO/FeO/CaO-Silikatglas mit hohen BaO- und FeO-Gehalten (um 24 Gew.-% bzw. um 22 Gew.-%) sowie deutlichen Gehalten an Blei und Zink (jeweils zwischen 2 und 3 Gew.-% PbO bzw. ZnO). Der Kieselsäuregehalt liegt mit 32 Gew.-% relativ niedrig.

Im anpolierten Dünnschliff sind im Schlackenglas "metallische" Einschlüsse in Form von Galenit und Blei zu erkennen sowie mit diesen vergesellschaftete Stein- und Speisephasen wie Pyrrhotin (FeS), Cu/Fe-Sulfide, Sphalerit ((Zn,Fe)S), Cuprostibit (Cu_2Sb) und Eisenarsenide (Fe,Ni)As. Die Zusammensetzung der mit der Mikrosonde untersuchten metallischen Einschlußphasen läßt einen direkten Zusammenhang mit den im Riester- bzw. Himmelsehregang bei Sulzburg auftretenden Mineralparagenesen erkennen (Ganggruppe A, Quarz-Flußspat-Gänge mit Blei-Silber-Zinkerzen). Zwei im Jahre 1993 im Talgrund auf der Südseite des Sulzbaches durchgeführte Kernbohrungen über dem Streichen des Himmelsehreganges zwecks Wassersuche erfaßten unter anderem einige mineralisierte Klüfte, in denen neben Quarz und Schwerspat als Gangarten vor allem Bleiglanz, Zinkblende, Kupferkies und Pyrit/Markasit sowie silberhaltige Sb/As-Fahlerze und Arsenkies (FeAsS) beobachtet werden konnten[185]. Diese Proben dürften von ihrem Mineralbestand her voll und ganz den im 18. Jahrhundert im Himmelsehregang unterhalb der Talsohle abgebauten Vererzungen entsprechen.

d. Archäologische Bewertung

Aufgrund der intensiven modernen Geländeumgestaltung und Überbauung des fraglichen Bereiches ist momentan kein Ansatzpunkt für weitere archäologische Untersuchungen gegeben. Ein solcher könnte allenthalben in Zukunft bei Aushubarbeiten im Bereich der Badanlage zufällig aufgeschlossen werden.

185 Die Bearbeitung der entsprechenden Proben erfolgte durch P. Ganter, Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Freiburg.



4.5.3. Kappel - Großtal G 20

Befund:	Blei/Silber-Hüttenplatz
Zeitstellung:	18. Jahrhundert
Grundkarte (GK 5):	8013 - 24 Marxenhof
Koordinaten:	r: 341750 h: 531075 (Kartenausschnitt: 600 x 800 m)
historische Hinweise:	1745 Bau einer Schmelzhütte
Flurnamen:	-
Bergbaurevier:	Schauinsland
Lagerstättentyp:	Quarz-Schwerspat-Kalkspatgänge mit Blei-Zinkerzen (Ganggruppe E)

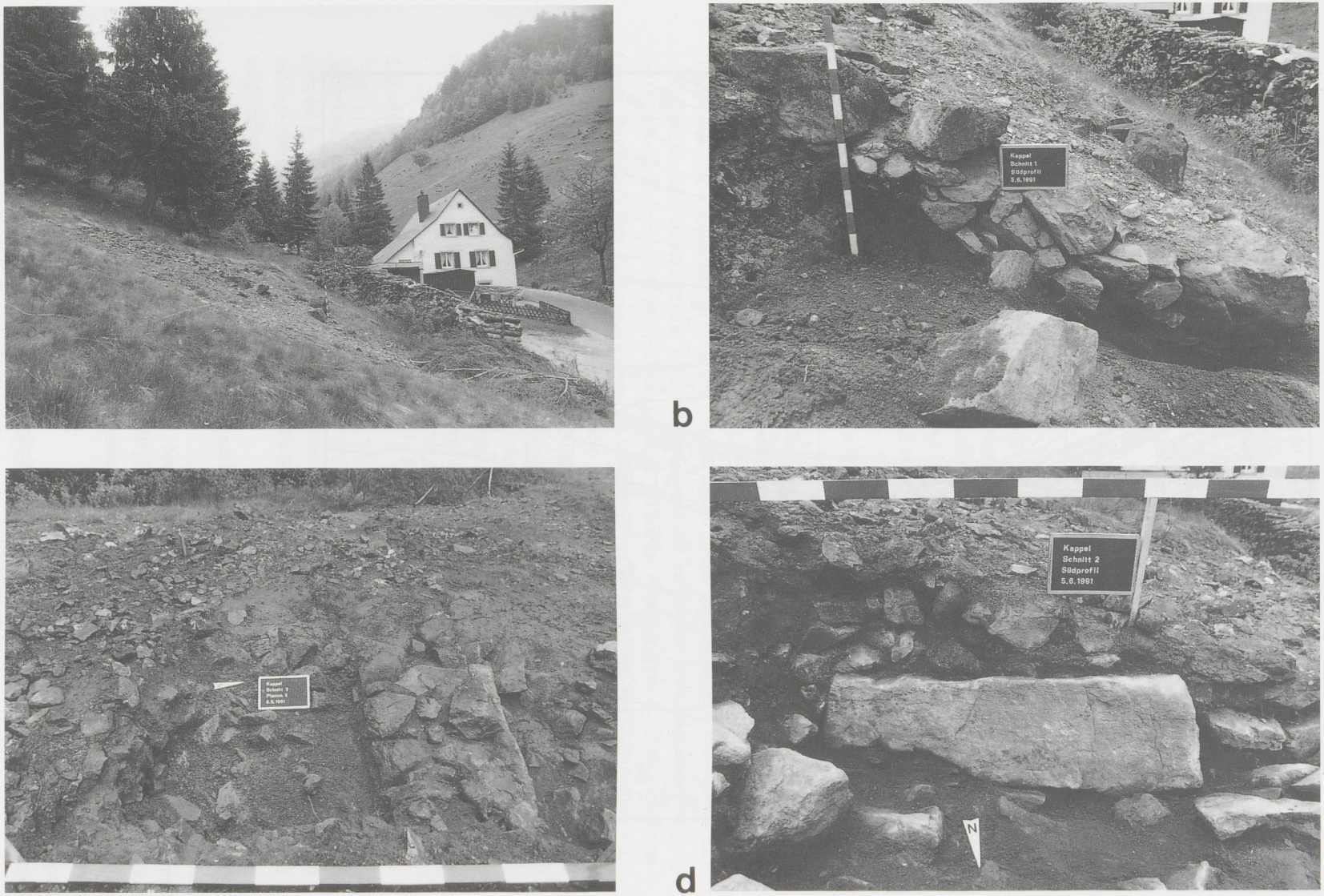


Abb. 44 Der Hüttenplatz Kappel - Großtal aus dem 18. Jahrhundert: (a) unbewachsene Halde, verursacht durch hohe Bleigehalte, (b) Mauerreste, (c) und (d) Ofenreste.

a. Historische Überlieferung

Über ein Hüttenwerk im Kapplertal aus der Mitte des 18. Jahrhunderts berichtet Metz 1966 in einem Aufsatz zur Geschichte des Bergbaus am Schauinsland[186]; aus dieser Publikation sind die folgenden Informationen übernommen. Im Jahre 1745 wurde im oberen Kapplertal beim "unteren Schauinslandstollen" eine Schmelzhütte errichtet, um die in den Gruben auf dieser Seite des Schauinslandes gewonnenen Erze zu verhütten. 1746 gehörten zu dem Hüttenwerk eine Schmelze mit Treibofen und drei Wohnungen, eine Anlage zum Pochen der Zuschläge (genannt werden Eisenschlacken und Kalkstein), eine Hütte für die Erzvorräte und eine zum Rösten, ein kleines Pochwerk, eine Bergschmiede mit Wohnung und eine Kohlscheuer mit angebauter Stallung. Über die Produktion dieses Hüttenwerkes liegen einige Angaben vor; so wurden im Jahre 1753 unter anderem 744 Fäßchen Bleiglätte verkauft, im Jahre 1755 mehrere Silberblicke im Gewicht von insgesamt 142 Mark eingeliefert und im Jahre 1760 Silberblicke im Gewicht von 237 Mark. Vor allem wegen Problemen bei der Holz- bzw. Holzkohleversorgung sowie wegen Streitigkeiten mit den ansässigen Bauern wegen einer Beeinträchtigung von Wald, Wiesen und Viehbestand durch Aufbereitung und Verhüttung, konnte sich der Bergbau im oberen Kapplertal nicht halten und mußte 1767 eingestellt werden; bereits im Jahre 1781 waren alle dem Berg- und Hüttenwerk zugehörigen Gebäude abgerissen und verschwunden.

b. Geländebefunde

Bei einer Geländebegehung fand H. Wagner im oberen Kapplertal im heutigen Kappler Ortsteil "Schauinsland" am Hang östlich des Reichenbaches eine vegetationsfreie Steinhalde (Abb. 44 a) mit Verhüttungsrückständen in Form von Ofenbruch und Bleiresten vor. Dieser Befund gab Anlaß zu einer näheren Untersuchung. Auf der Halde wurden mehrere Sondiergrabungen angesetzt, durch die eine Mauerstruktur aufgedeckt werden konnte. Mit 2 Grabungsschnitten wurde die Außenseite einer in Fallinie verlaufenden Steinmauer aus unbearbeiteten Bruchsteinen bzw. Gneisblöcken teilweise freigelegt (Abb. 44 b), die im unteren Bereich der Halde mit rechtwinkligem Eckverband abknickt; die gesamte Struktur weist auf den Unterbau eines am relativ steilen Hang stehenden größeren Gebäudekomplexes hin. Im oberen Bereich wurde die Mauer in ihrer vollen Breite freigelegt; sie ist an dieser Stelle rund 50 cm breit und zeigt an ihrer Basis einen größeren, mit seiner flachen Oberseite horizontal gesetzten Gneisblock als Fundamentplatte (Abb. 44 c). Eine im Profil erkennbare leichte Mulde vor der äußeren Mauerfront deutet die zur Fundamentsetzung ehemals ausgehobene Baugrube an.

Auf der nach innen gewandten Seite dieses Mauerabschnitts (Abb. 44 d) wurden, nach Entfernung einer geringmächtigen Hangschuttbedeckung, fast ausschließlich Gneisblöcke angetroffen, die Spuren einer extremen Hitzebeanspruchung aufweisen; sie zeigen charakteristische Brandrötung oder auch Bleichung, Sprengrisse und tiefreichende Vergrusung sowie teilweise Verschlackung. Oftmals sind Flächen dieser Ofensteine, insbesondere Rißflächen, mit Belägen von metallischem Blei überzogen. Blei liegt zwischen den Ofensteinen zahlreich in Form von abgelösten Blechen oder auch in Form von unförmigen Klumpen vor. Beim Abtiefen der weniger als 1 m^2 betragenden Grabungsfläche auf der Südseite der Mauer wurde insgesamt über ein kg Blei in der beschriebenen Form aufgefunden, was einer außerordentlich hohen Konzentra-

186 METZ 1966, S. 98 ff (Quellenhinweis: keine genaue Angabe; Generallandesarchiv Karlsruhe, Abt. 229 Kappel Nr. 51144 - 51233 und Abt. 229 Oberried Nr. 78144 - 78156 und 78357 - 78358).

tion in diesem Haldenbereich entspricht und die ausgeprägte Vegetationslücke erklärt. Schlakken wurden auf der untersuchten Halde nur ganz vereinzelt aufgefunden; diese finden sich dagegen häufiger im Talgrund im Reichenbach und in den umliegenden Gärten.

An der Basis dieser "Ofenversturzmasse" befinden sich durch Brandeinwirkung braunrot gefärbte, sandige Schichten, die vermutlich die mit Sand ausgelegte Sohle einer ehemaligen Ofenkonstruktion anzeigen. Über die einstige Funktion dieser Anlage können derzeit noch keine Aussagen gemacht werden; ein Treibherd kann allerdings praktisch ausgeschlossen werden, da keinerlei bleioxidhaltige Rückstände, wie sie in diesem Falle zu erwarten wären, aufgefunden wurden.

Der untersuchte Hüttenplatz kann aufgrund seiner Lage und in Anlehnung an die Ausführungen von Metz mit sehr großer Wahrscheinlichkeit dem aus dem 18. Jahrhundert überlieferten Hüttenwerk zugeordnet werden, obwohl Metz selbst den einstigen Standort noch weiter talaufwärts vermutete.

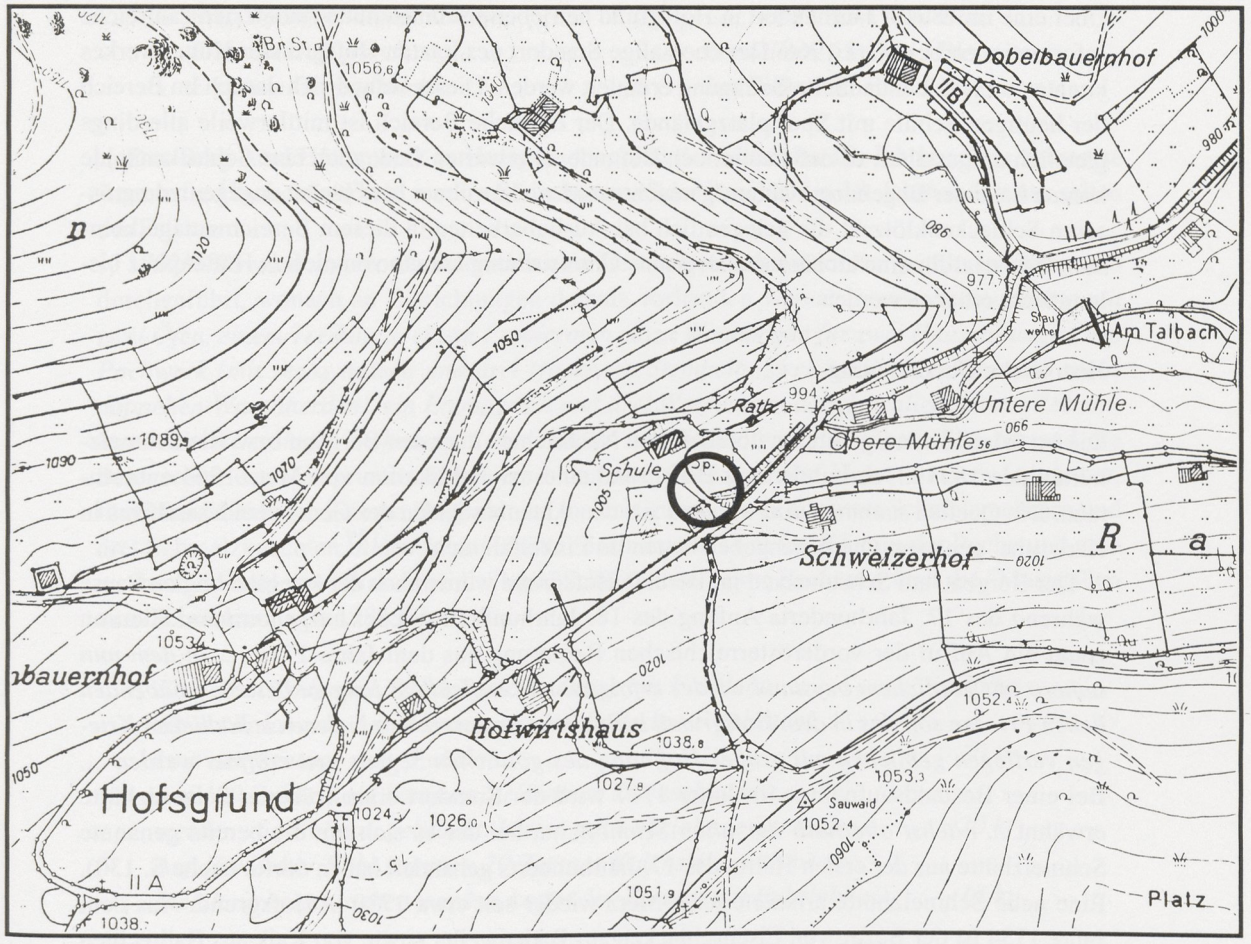
c. Metallurgisches Fundmaterial

Bei den nur in geringer Menge aufgefundenen Schlacken handelt es sich vor allem um plattige, teils glasig, teils kristallin erstarrte Schlacken von grünlich-dunkelgrauer bis schwarzer Farbe. Zwei näher untersuchte Schlacken können nach der chemischen Pauschalanalyse als CaO/FeO-Silikatschlacke (G 20/2, kristalline Hauptphase: Kirschsteinit, $CaFeSiO_4$) bzw. als FeO/ZnO-Silikatschlacke (G 20/8, kristalline Hauptphase: Willemit, $Zn_2[SiO_4]$) angesprochen werden. Die jeweils hohen ZnO-Gehalte (8 bzw. 24 Gew.-%) spiegeln eine besonders zinkreiche Zusammensetzung des Ausgangserzes wider und stehen damit im Einklang mit den zinkblendereichen Paragenesen der Erzgänge auf der Kappler Seite des Schauinslandrevieres. Ein Ansatz auf einem Ofenstein zeigt im Anschliff unaufgeschmolzene Chargenbestandteile aus einem feinkörnig aufbereitetem Erzkonzentrat mit Bleiglanz und Zinkblende (Taf. XXII, S. 237).

Das in großen Mengen auftretende Blei liegt in leicht biegbaren dünnen und porösen Blechen sowie in Klumpenform vor. Die Oberflächen dieser Bleifunde sind von einer dünnen braunen, Bereiche mit kleineren, tröpfchenartigen Gebilden von einer dünnen weißlichen Kruste überzogen. Die ausgebildeten Formen lassen vermuten, daß es sich hierbei, zumindest teilweise, um aus einer Dampfphase sublimiertes Blei handelt, das sich in Rissen und Fugen zwischen den Ofensteinen sowie an den Ofenwänden abgesetzt hat.

d. Archäologische Bewertung

Aufgrund einer weitgehend ungestörten Befundlage sind zumindest im Bereich der unbewachsenen Halde am Hang noch aussagekräftige Befunde zu erwarten. So dürfte der Grundriß und damit das Ausmaß des angeschnittenen Gebäudekomplexes anhand der noch vorhandenen Mauerzüge ermittelbar sein. Da im Innenraum des Komplexes die Basis einer ehemaligen Ofenanlage in ihren Grundstrukturen noch erhalten ist, bestehen zudem gute Aussichten, Aufbau und Funktion der Anlage durch weitere archäologische Ausgrabungen zu klären.



4.5.4. Hofsgrund G 41

Befund:	Blei/Silber-Hüttenplatz
Zeitstellung:	18./19. Jahrhundert
Grundkarte (GK 5):	8013 - 31 Schauinsland 8013 - 32 Steinwasen 8113 - 3 Hofsgrund 8113 - 4 Holzarbeit
Koordinaten:	r: 341795 h: 530782 (Kartenausschnitt: 800 x 600 m)
historische Hinweise:	erste Nachricht 1734, Betriebsende 1803
Flurnamen:	-
Bergbaurevier:	Schauinsland
Lagerstättentyp:	Quarz-Schwerspat-Kalkspatgänge mit Blei-Zinkerzen (Ganggruppe E)

Über eine im 18./19. Jahrhundert in Hofsgrund betriebene Schmelzhütte finden sich zahlreiche Informationen bei Metz 1966. Der ehemalige Standort des letzten Hofsgrunder Hüttenwerkes konnte durch eine mündliche Befragung ermittelt werden. Dieser befand sich danach im Bereich der heutigen Schule mit Sportplatzgelände. Der fragliche Bereich ist mittlerweile allerdings gänzlich umgestaltet, so daß kaum noch Befunde zu erwarten sind; auch eine Schlackenhalde konnte bei einer Begehung nicht ausgemacht werden. Anwohner berichteten dagegen von grösseren Schlackenklötzen, die gelegentlich bei Aushubarbeiten in diesem Bereich zutage kommen. Material für eine archäometallurgische Untersuchung konnte von diesem Hüttenplatz bislang nicht erhalten werden.

Historische Überlieferung

Die im folgenden aufgeführten überlieferten Nachrichten über den Bergbau bzw. die Schmelzhütten des 18./19. Jahrhunderts in Hofsgrund sind der Publikation von Metz 1966 entnommen. Die Quellen stammen überwiegend aus den Aktenbeständen des Generallandesarchives in Karlsruhe; genauere Quellenangaben liegen im Einzelfall nicht vor[187].

Der Bergbau am Schauinsland im Bereich Hofsgrund wurde nach der kriegsbedingten Pause während des 17. Jahrhunderts Anfang des 18. Jahrhunderts wieder aufgenommen. Hiervon zeugt ein Aufruf der vorderösterreichischen Regierung aus dem Jahre 1716: ... *in dem nun anhero mit göttlichem beystand wieder erfolgten und hoffentlich lang zu bestehen habenden lieben Frieden soll das in dem Hofsgrundt befindliche Bergwerkh so in denen schädlichen Kriegen verliegen geblieben mit großer Hoffnung des göttlichen Segens neu eröffnet werden* .... Bei einer Bestandsaufnahme im Jahre 1717 wird der Standort einer früheren Schmelzhütte erwähnt ... *nächst oberhalb der alten Schmöltz* ..., bei der es sich um die bereits genannte Schmelzhütte aus der ersten Hälfte des 17. Jahrhunderts gehandelt haben dürfte (siehe S. 130). Eine neue Schmelzhütte arbeitete nach Metz wieder seit etwa 1730 in Hofsgrund. Aus dem Jahre 1734 ist der Bezug von Eisenschlacken aus Badenweiler sowie von Kalk aus Ballrechten als Zuschläge für die Verhüttung überliefert. Von Dezember 1742 bis Juni 1743 wurden drei Silberblicke im Gewicht von 38 Mark an die Münze in Straßburg verkauft, von Oktober 1743 bis Mai 1744 Silber im Gewicht von 82 Mark abgeliefert. Außerdem gelangten um diese Zeit offensichtlich größere Mengen an Blei über Waldshut in die Schweiz.

Im Jahre 1735 erhielt der Unternehmer Litschgi die Erlaubnis zum Bau einer "eigenen" Schmelzhütte in Hofsgrund ... *wo früher schon eine gestanden* .... Aus den Ausführungen bei Metz geht allerdings nicht hervor, ob von nun an zwei Schmelzhütten in Hofsgrund arbeiteten oder nur eine. Die nachfolgenden Angaben scheinen sich jedoch alle auf das im Jahre 1735 genehmigte Hüttenwerk bzw. auf den Standort im Bereich der heutigen Schule zu beziehen.

Im Jahre 1741 wurden aus 2165 Zentnern gefördertem Erz 1004 Zentner Blei gewonnen. Das Probieren von Schauinsländer Erzen im *schmelzhittambt* zu Brixlegg in Tirol erbrachte im Jahre 1744 folgende Gehalte an Silber und Blei pro Zentner Erz:

---

187 METZ 1966, "Zur Geschichte des Bergbaus am Schauinsland". Als Quellen zu seiner Publikation führt METZ u.a. die folgenden Aktenbestände des Generallandesarchives in Karlsruhe auf: Abt. 79 (Breisgau Generalia), Bergwerke; Abt. 103 (St. Trudpert), Bergwerke; Abt. 229, Hofsgrund, Nr. 44780 - 44851; Abt. 229, Kappel, Nr. 51144 - 51233; Abt. 229, Oberried, Nr. 78144 - 78156, 78357 - 78358; Abt. 237 (Finanzministerium), Bergwerke; Abt. 391 (Forst- und Domänendirektion), Bergwerke.

- *Ertz Stolln Schau ins Landt* — *2 1/2 Lot Silber, 55 Pfund Blei*
- *Ertz von Hofsgrundt* — *2 Lot Silber, 65 Pfund Blei*
- *Ertz vom Gegendrumb* — *6 Lot Silber, 56 Pfund Blei*

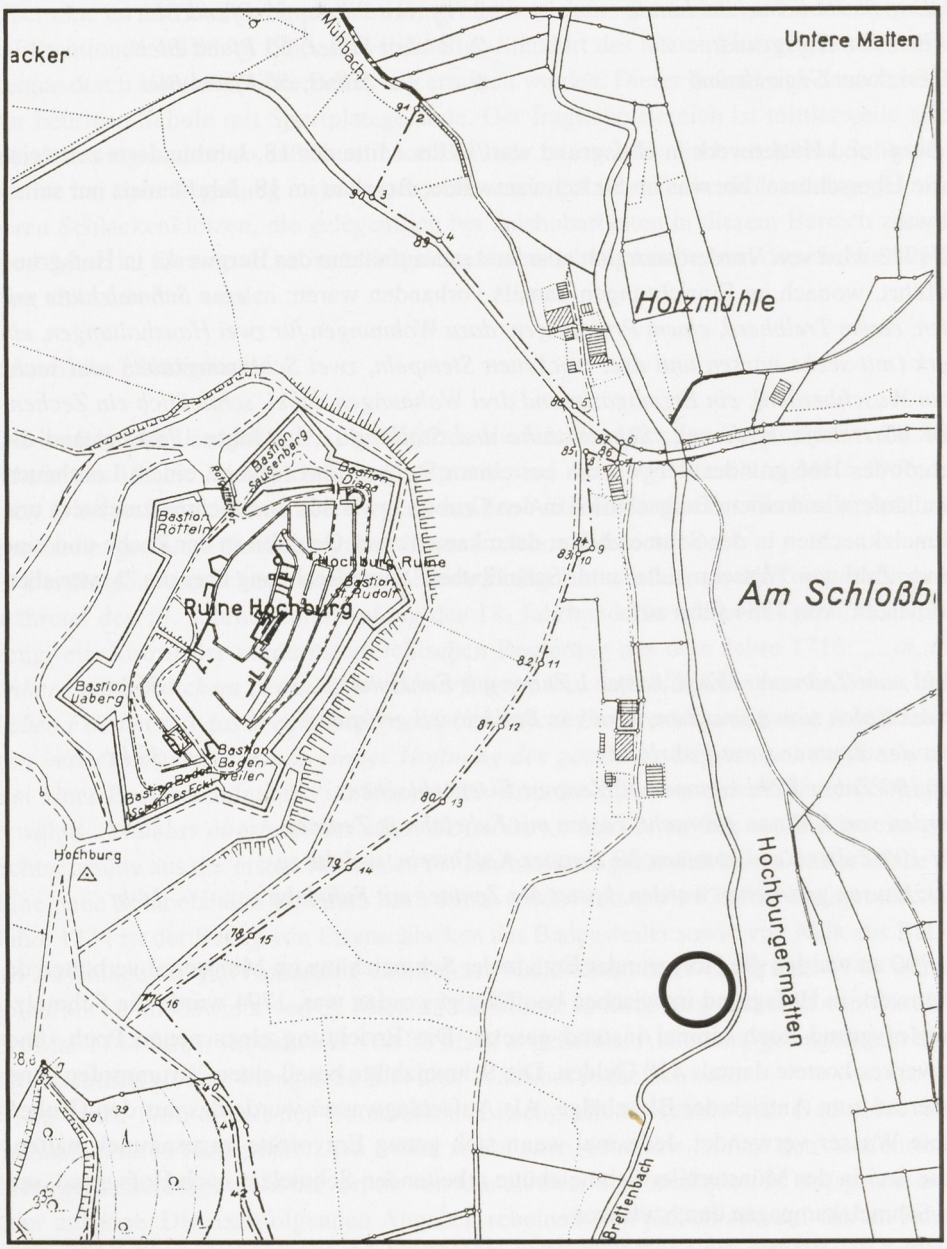
Das Berg- und Hüttenwerk in Hofsgrund warf in der Mitte des 18. Jahrhunderts zeitweise "namhafte Überschüsse" ab, was im Südschwarzwälder Bergbau im 18. Jahrhundert nur selten der Fall war.

1782/1783 wird von Vorderösterreich eine Bestandsaufnahme des Bergwerks in Hofsgrund durchgeführt, wonach an Einrichtungen damals vorhanden waren: ... *eine Schmelzhütte mit zwei Öfen, einem Treibherd, einem Probierofen, dazu Wohnungen für zwei Haushaltungen, ein Pochwerk (mit sechs nassen und drei trockenen Stempeln, zwei Schlämmgräben und sechs doppelten Waschherden), ein Erzmagazin und drei Wohnungen dabei, schließlich ein Zechenhaus mit Wirtschaft, Wohnung, Schreibstube und Stallung* .... Im Jahre 1784 bestand die Belegschaft des Hofsgrunder Bergwerkes aus einem Steiger, fünf Hauern, einem Lehrhauer, fünf Hundläufern und einem Bergschmied in den Gruben sowie aus zwei Schmelzmeistern und drei Schmelzknechten in der Schmelzhütte; dazu kamen zwei Gehilfen in der Poche und eine wechselnde Zahl von "Waschmaidle" und "Scheidbuben". Eine Rechnung über die "Materialien zum Schmelzen" von 1784 führt auf:

- *Kohl vom Todnauer Wald, kostet 1 Zuber mit Fuhrlohn* ..... *36 kr*
- *Etwas Kalch zum Anmachen, wird von Bollschweil gebracht, kost der Zentner samt Fuhrlohn* ..... *30 kr*
- *Auf 100 Zuber Kohl kommen 30 Zentner Eisenschlacken, werden von Kollnau gebracht, kosten mit Fuhrlohn je Zentner* ..... *20 kr*
- *Auf 100 Zuber Kohl kommen 20 Zentner Kalchstein, welche zu Merzhausen gebrochen werden, kostet der Zentner mit Fuhrlohn* ..... *14 kr*

Von 1790 an wurden die Hofsgrunder Erze in der Schmelzhütte im Münstertal verhüttet, da das Hüttenwerk in Hofsgrund inzwischen baufällig geworden war. 1794 wurde die Schmelzhütte in Hofsgrund noch einmal instand gesetzt. Die Errichtung eines neuen Poch- und Schmelzwerkes kostete damals 420 Gulden. Die Schmelzhütte besaß einen "Krummofen" und ein Wasserrad zum Antrieb der Blasebälge. Als Aufschlagwasser wurde das aus den Gruben abgeleitete Wasser verwendet. Jedesmal wenn sich genug Erzvorräte angesammelt hatten, kamen die drei in der Münstertäler Schmelzhütte arbeitenden Schmelzer nach Hofsgrund, um dort eine Schmelzkampagne durchzuführen.

Im Jahre 1801 lieferte die Schmelzhütte in Hofsgrund 43 Zentner Blei nach Basel, den Zentner um 15 Gulden, und erschmolz zum letzten Mal Bergsilber. 1803 wurden noch einmal 23 Zentner Blei gewonnen. Die Schmelzhütte wurde daraufhin noch einige Jahre unterhalten; 1807 waren die Radstuben von Poch- und Schmelzwerk schließlich eingestürzt, die Maschinerien verschwunden. Im Jahre 1810 war das Gebäude der ehemaligen Schmelzhütte zu einem Forsthaus umfunktioniert.



4.5.5. Sexau - am Schloßberg G 4

Befund:	Blei/Silber-Hütte
Zeitstellung:	18./19. Jahrhundert
Grundkarte (GK 5):	7813 - 27 Sexau Nord
Koordinaten:	r: 341846 h: 533134 (Kartenausschnitt: 600 x 800 m)
historische Hinweise:	1782 - 1807
Flurnamen:	"Schmelzsexau"
Bergbaurevier:	Freiamt (zeitweise auch Sulzburg ?)
Lagerstättentyp:	Quarz-Schwerspatgänge mit Bleiglanz, Fahlerz und Kupferkies



Abb. 45 Ausschnitt des Gemarkungsplanes des Schlosses Hachberg aus dem Jahre 1784 mit einer eingezeichneten Schmelzhütte (*Schmelze*).

Der Ort Sexau liegt ungefähr 10 km nördlich von Freiburg am westlichen Schwarzwaldrand. Etwa 1,5 km nördlich des Ortszentrums von Sexau befindet sich der aus nur wenigen Häusern bestehende Ortsteil "Schmelzsexau", unmittelbar unterhalb der Ruine Hochburg gelegen. Hier ist auf einem Acker nahe des Brettenbaches seit längerem eine größere Schlackenhalde einer ehemaligen Blei/Silber-Hütte bekannt.

a. Historische Überlieferung

Die zeitliche Einordnung des Hüttenwerkes bei Sexau kann nach den vorliegenden Überlieferungen in die Zeit der Wende zwischen 18. und 19. Jahrhundert erfolgen. Zum ersten Mal erscheint das Hüttenwerk als "Schmelze" eingezeichnet auf einer Karte aus dem Jahre 1784, auf der die Gemarkung des Schlosses Hachberg (= heutige Hochburg) dargestellt ist (Abb. 45). In der Erläuterung zu dieser Karte, die im Historischen Atlas von Baden-Württemberg enthalten ist[188], wird für die Betriebszeit der Schmelzhütte 1782 - 1807 angegeben, allerdings ohne weitere Quellenangaben. Nach Metz 1959 erfolgte der Bau des Hüttenwerkes um 1780; die Anlage bestand aus einer Röstanlage, einem Ofen zum Ausschmelzen des Bleis und einem kleinen, überwölbten Treibherd[189]. Zwischen 1782 und 1788 wurden nach Metz Erze aus dem Revier Freiamt und aus den Gruben im nahegelegenen Eberbachtal verhüttet; das Hüttenwerk wurde, mit Unterbrechungen, bis 1807 betrieben. Das Hüttengebäude und die gesamten Gerätschaften wurden im Jahre 1807 versteigert[190].

b. Geländebefunde

Anhand der Karte aus dem Jahre 1784 läßt sich der ehemalige Standort des Hüttenwerkes sehr gut ermitteln. Im Gelände ist an entsprechender Stelle heute noch eine ausgeprägte, rechteckige Geländemulde auf einem Wiesengrundstück, etwa 30 m westlich des Brettenbaches und 150 m südlich der nächsten Hofgruppe, zu erkennen (Abb. 46). Auf dem westlich an die Wiese unmittelbar anschließenden Acker kommen beim Pflügen regelmäßig große Mengen von schwarzen Schlacken zum Vorschein. Eine Sondiergrabung zwischen Geländemulde und Brettenbach erbrachte lediglich eine auf sandigem Auelehmuntergrund auflagernde, geringmächtige Kulturschicht mit Ziegelbruch, vereinzelten Schlacken und Holzkohleresten ohne weitere Befunde. Einzufügen ist an dieser Stelle - obwohl in keinem Zusammenhang mit dem untersuchten Hüttenplatz - der Fund von frühgeschichtlichen Keramikfragmenten in der Auelehmablagerung in einer Tiefe von 1,5 m[191]! Dies deutet auf umfangreiche Sedimentverlagerungen in geschichtlicher Zeit hin und steht damit in Einklang mit den Beobachtungen auf anderen Grabungsplätzen in den breiten Talauen am westlichen Schwarzwaldrand, in denen ebenfalls Aufsedimentierungen im Meterbereich seit dem späten Mittelalter nachgewiesen werden konnten[192].

---

188 Historischer Atlas von Baden-Württemberg, Karte I, 6; Beiwort von M. SCHAAB, S. 7.

189 Nach METZ 1959, S. 276 (ohne Quellenangabe).

190 Vgl. hierzu: Sexau 862 - 1962. Bilder aus Vergangenheit und Gegenwart. Ortschronik zur 1100-Jahr-Feier, 1962, S. 84 - 86. (ohne genauere Quellenangabe, Generallandesarchiv Karlsruhe).

191 Aufgefunden und bestimmt von H. Wagner während der Grabungsarbeiten.

192 Vgl. Fundplätze Denzlingen - Schweizermatten (S. 76 ff) und Seelbach - Dautenstein (S. 80 ff).



Abb. 46 Der neuzeitliche Hüttenplatz Sexau - Hochburg; Blick auf den ehemaligen Hüttenstandort am Brettenbach, angezeigt durch eine deutliche Geländemulde mit rechteckigem Umriß.

Durch das Abrutschen einiger größerer Uferbausteine aus der Bachbetteinfassung des Brettenbaches wurde auf Höhe des Hüttenstandortes eine größere Schüttung von Abfällen aus der Betriebszeit des Hüttenwerkes freigelegt, aus der vielfältiges und aufschlußreiches metallurgisches Material geborgen werden konnte.

c. Metallurgisches Fundmaterial

Das vielfältige metallurgische Fundmaterial setzt sich aus verschiedenartigen Schlacken, Ofensteinen und Ofenziegeln (Schamottesteine), Ofenansätzen sowie Keramikscherben zusammen. Unter den Schlackenfunden dominieren deutlich relativ homogen aufgebaute, schwarze Schlacken, die teilweise glasig, teilweise kristallin erstarrt sind. Besonders große Mengen dieses Schlackentyps finden sich auf dem bereits erwähnten Acker. Nach Diffraktometeraufnahmen und Mikrosondenanalysen liegen als kristalline Phasen in diesen Schlacken vor allem Bariumfeldspäte in Form von Mischkristallen der Feldspäte Adular ($KAlSi_3O_8$) und Celsian ($Ba[Al_2Si_2O_8]$) vor (Taf. XXIII a, S. 239), Ca/Fe-Silikate der Pyroxengruppe sowie noch nicht näher identifizierte Ba/Ca/Fe-Silikate. Nach den chemischen Analysen handelt es sich durchweg um BaO/FeO-Silikatschlacken (Proben G 4/1, G 4/7 und G 4/8) mit sehr hohen BaO-Gehalten (20 - 30 Gew.-%) und ebenfalls hohen Bleigehalten (bis 10 Gew.-% PbO). Als "metallische" Einschlußphasen konnten im wesentlichen Galenit- und Bleitröpfchen in den Schlacken festgestellt werden, wobei Galenit meist mit Pyrrhotin vergesellschaftet ist und beide Phasen gemeinsam damit einen kupferfreien Bleistein darstellen (Taf. XXIII b, S. 239).

Wie schon auf dem Hüttenplatz in Muggenbrunn aus dem 16. Jahrhundert konnten auch im Falle Sexau - Hochburg die Überreste einer Probierwerkstatt aufgefunden werden. Es handelt sich um zahlreiche Fragmente von kleineren schalenförmigen Probierscherben aus rotgebranntem Ton, die vor Gebrauch teilweise mit einem roten Pigmentstift nummeriert worden sind, sowie um kleine bauchige Gefäße (Abb. 47). Der noch erhaltene Schlackenspiegel in einer der schalenförmigen Scherben (Probe G 4/5) zeigt im Schliffbild ein homogenes Glas mit sich im oberen Bereich sammelnden Gasblasen und mit aufschwimmendem, feinkörnigem Barytsand (Taf. XXIII d, S. 239). Die Glasphase besteht nach Mikrosondenanalysen aus einem fast reinen Bleisilikatglas mit nur geringen Beimengungen an FeO und BaO (zusammen etwa 1 Gew.-%) und an Al_2O_3 (um 2 Gew.-%, resorbiert aus der Keramik). Die Glaszusammensetzung zeigt, daß praktisch noch keine Reaktion zwischen Bleisilikatschmelze und Baryt stattgefunden hat. Welchem Zweck das "Probieren" in diesem speziellen Fall gedient hat, ist noch ungeklärt, doch weist das Experimentieren mit Baryt deutlich auf die damals gezielte Anwendung dieses Minerals im Hüttenprozeß hin.

Zwei weitere Tiegelfunde können als Reste von Kupellenböden (Probierkupellen) bezeichnet werden (Taf. III b, S. 199). Sie sind von gelblichweißer bis grauweißer Farbe, auffallend schwer und porös. Beim Schleifen (zur Dünnschliffherstellung) reiben sie sehr schnell ab und verhalten sich damit wie Bleiglätte. Das charakteristische Schleifverhalten, das hohe spezifische Gewicht und die gelbliche Färbung lassen die Beteiligung von Bleioxiden, vor allem Massicotit, am Aufbau dieser Fundstücke vermuten. Eine Diffraktometeraufnahme zeigt jedoch im wesentlichen Reflexe von Cerussit und Calcit. Die Bleioxide liegen nicht, wie in Bleiglätteproben meistens beobachtet, in gut kristallisierter Form vor und werden deshalb durch die Röntgenaufnahme nur undeutlich erfaßt. Silber konnte in der untersuchten Probe (Probe G 4/4) mikroskopisch nicht festgestellt werden. Nach einer halbquantitativen Analyse handelt es sich bei dem verwendeten Tiegelmaterial um eine sehr SiO_2-arme Keramik, wahrscheinlich um ein ursprüngliches Gemenge aus Knochenasche und mergeligem Ton, wie es der hohe CaO-Gehalt (etwa 28 Gew.-%) und ein deutlicher Phosphorgehalt (etwa 1,5 Gew.-% P_2O_5) andeuten. Damit entspricht die Zusammensetzung dem für die Herstellung von Kupellen üblicherweise verwendeten Material. Deutliche Silbergehalte in dem Kupellenfragment konnten auch analytisch nicht festgestellt werden, so daß im vorliegenden Fall ein sehr silberarmes Blei kupelliert worden sein muß; es kann deshalb vermutet werden, daß es sich bei dem untersuchten Objekt um Relikte einer Kontrolluntersuchung von bereits entsilbertem Blei gehandelt hat.

d. Archäologische Bewertung

Dieser Hüttenplatz ist in seinen Grundstrukturen noch relativ gut erhalten. Es kann davon ausgegangen werden, daß die Grundmauern des Hüttengebäudes noch im Boden erhalten sind. Allerdings ist aufgrund der späteren Weiternutzung des Gebäudekomplexes als Tabakfabrik[193] damit zu rechnen, daß Ofenfundamente weitgehend abgetragen sind. Von großem Interesse ist vor allem die durch den Brettenbach angeschnittene Abfallhalde, da hier ein ausgesprochen vielfältiges Fundmaterial lagert; eine gezielte weitere Materialbergung an dieser Stelle wäre mit Hinblick auf die Rekonstruktion des Inventars von Hüttenwerk und Probierwerkstatt sinnvoll.

193 Quellenhinweis wie Anm. 190.

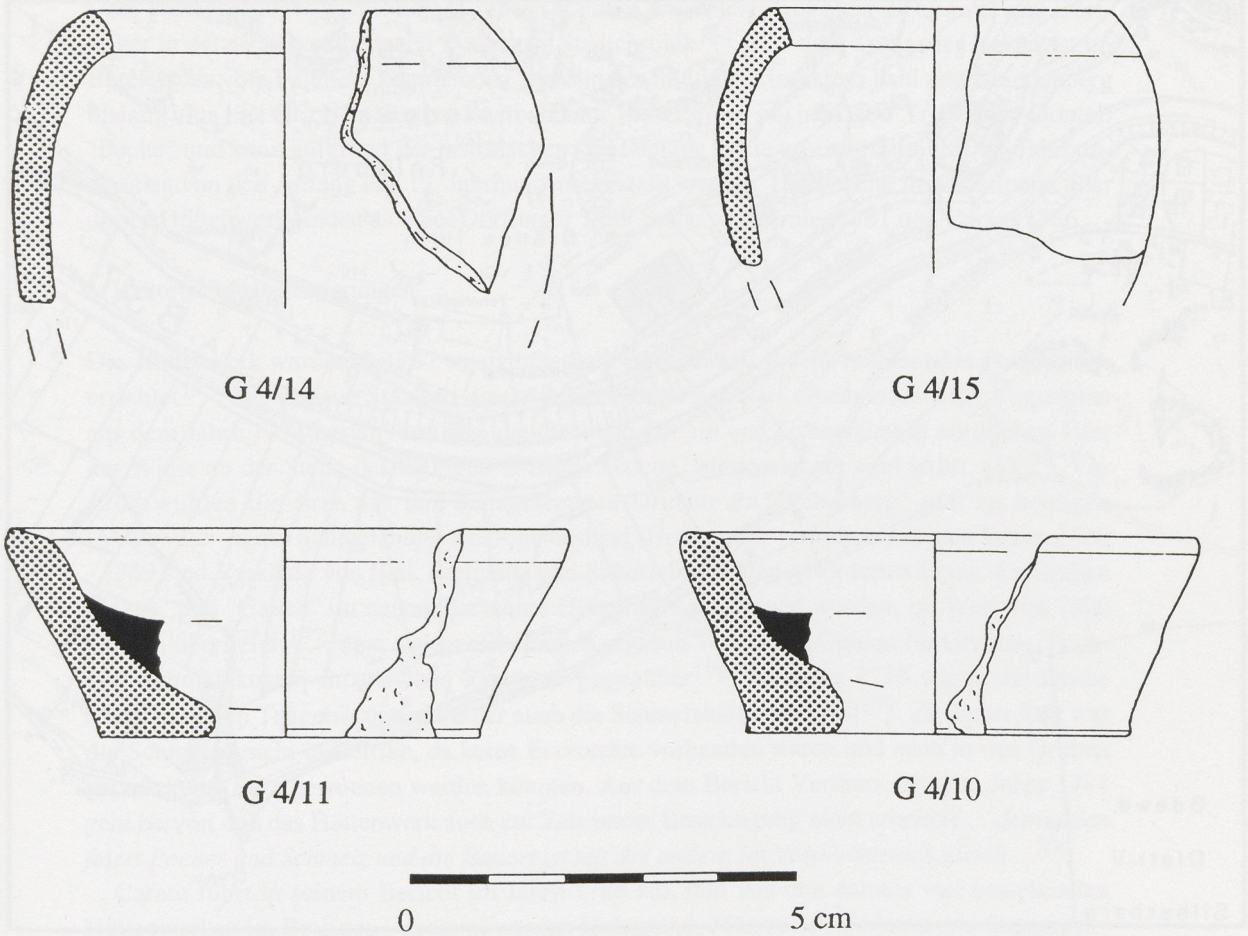
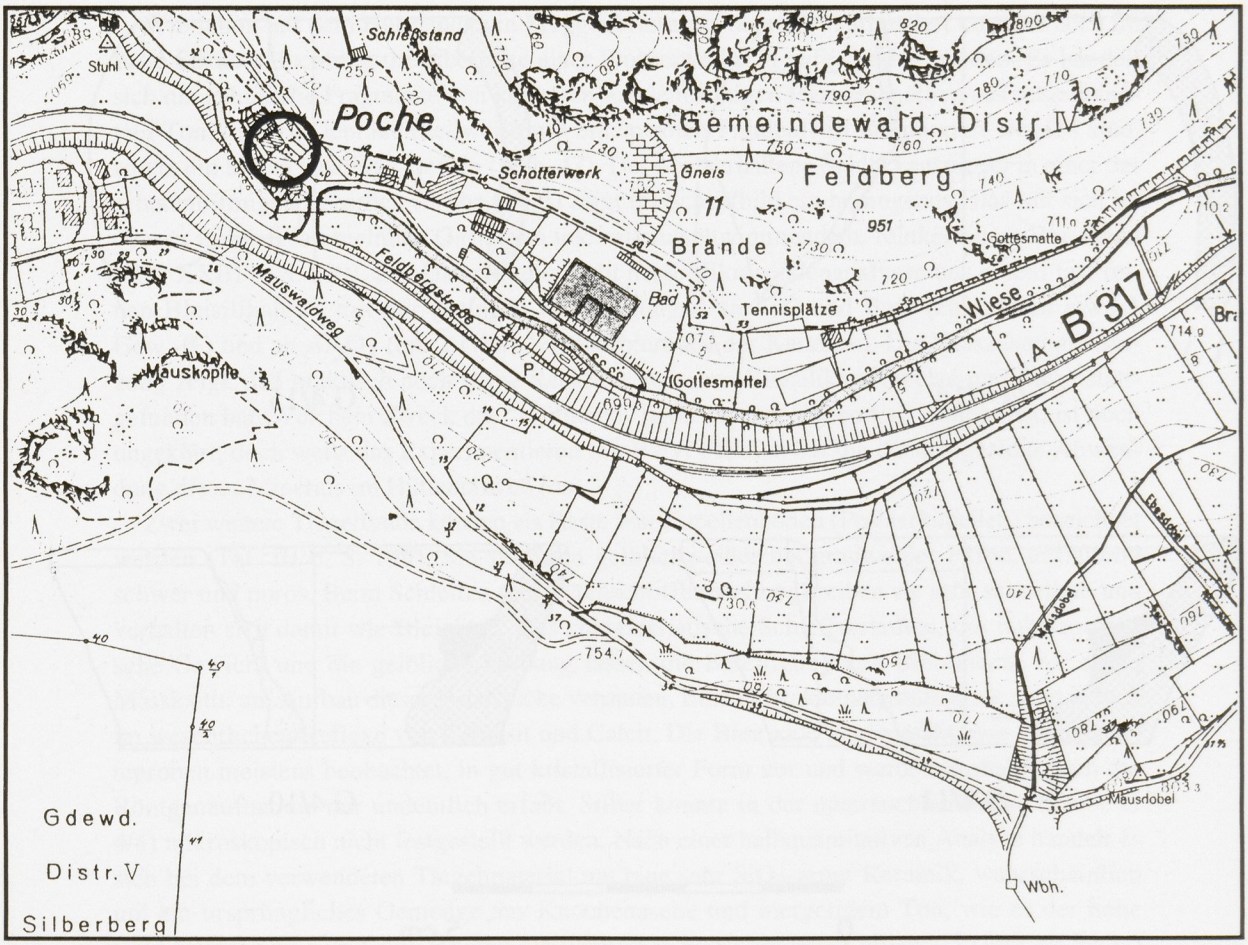


Abb. 47 Fragmente von kleinen Probiertiegeln aus rotgebranntem Ton; bauchige Gefäße ohne erhaltenen Boden (Fund-Nr. G 4/14 und G 4/15) und flache, schalenförmige Tiegel mit Schlackenspiegel (Fund-Nr. G 4/11 und G 4/10).



4.5.6. Todtnau - Poche G 12

Befund:	Blei/Silber(/Kupfer?)-Hüttenplatz
Zeitstellung:	18./19. Jahrhundert
Grundkarte (GK 5):	8113 - 34 Poche
Koordinaten:	r: 342214 h: 529991 (Kartenausschnitt: 800 x 600 m)
historische Hinweise:	mehrfach erwähnt zwischen 1767 und 1803
Flurnamen:	"Schmelzin", "Pochin" (Karte von 1772)
Bergbaurevier:	Todtnau
Lagerstättentyp:	Quarz-Flußspatgänge mit Blei-Silber-Zinkerzen (Ganggruppe A)

Über die Bergbaugeschichte des Todtnauer Raumes informieren vor allem Schlageter und Dörflinger in der 1989 erschienenen Todtnauer Stadtchronik[194]. Aus dem Todtnauer Revier ist im Bereich des vom Feldberg kommenden Wiesentales mit den Ortschaften Fahl und Brandenberg bislang nur ein einziger Hüttenplatz bekannt; dieser liegt im heutigen Todtnauer Ortsteil "Poche" und kann aufgrund der historischen Quellenlage in die zweite Hälfte des 18. Jahrhunderts und an den Anfang des 19. Jahrhunderts gestellt werden. Historische Informationen über dieses Hüttenwerk finden sich bei Dörflinger 1989 sowie bei Vernier 1781 und Carato 1786.

a. Historische Überlieferungen

Das Hüttenwerk wurde um 1767 wenig unterhalb eines damals bereits bestehenden Pochwerkes errichtet[195]. Der genaue Standort dieser Schmelzhütte geht aus einem erhaltenen Vogteiplan aus dem Jahre 1772 hervor, auf dem die Gebäude *Pochin* und *Schmelzin* am nördlichen Ufer der Wiese an der Stelle des heutigen Ortsteils "Poche" eingezeichnet sind (Abb. 48)[196]. Vor 1767 wurden die Erze aus den nahegelegenen Gruben am "Silberberg" und im heutigen "Mauswald" in der Schmelzhütte am Schauinsland (Hofsgrund) verhüttet. Aus den Jahren 1767 - 1769 sind Verkäufe von Blei, Bleiglätte und Silber, die aus den geförderten Erzen der Gruben "Maus" und "Gauch" im neuen Todtnauer Hüttenwerk gewonnen wurden, im Wert von 7500 Gulden überliefert[197]; dem stehen allerdings Ausgaben von 24000 Gulden für Gruben-, Poch- und Schmelzkosten im gleichen Zeitraum gegenüber[198]. Im Jahre 1776 wurde die Grube Maus mit allen Taggebäuden, darunter auch die Schmelzhütte, verkauft[199]. Zu dieser Zeit war die Schmelze nicht in Betrieb, da keine Erzvorräte vorhanden waren und auch in den Gruben gerade keine Erze gewonnen werden konnten. Aus dem Bericht Verniers aus dem Jahre 1781 geht hervor, daß das Hüttenwerk auch zur Zeit seiner Besichtigung nicht arbeitete ... *dermahlen feiert Pocher und Schmelz und die Bauart ist mit der andern im Vorderöstreich gleich* ...[200].

Carato führt in seinem Bericht im Jahre 1786 auf, daß von den damals vier bestehenden Hüttenwerken im Breisgau - genannt werden Hofsgrund, Münstertal, Todtnau und Suggental - lediglich die Hütten in Hofsgrund und in Todtnau mit ausreichenden Holzvorräten versehen wären, um den Schmelzbetrieb auf längere Sicht hin sicherstellen zu können[201]. Zum letzten Mal wird das Hüttenwerk von Todtnau im Zusammenhang mit einer Neuverleihung im Jahre 1803 erwähnt[202]. Faßt man alle vorliegenden Informationen zusammen, so kann festgehalten werden, daß die Betreiber des Todtnauer Hüttenwerkes - das einzige im Einzugsbereich des oberen Wiesentales in dieser Epoche - keine größeren wirtschaftlichen Erfolge zu verzeichnen hatten und daß das Hüttenwerk über längere Zeiträume hinweg immer wieder stillstand.

---

194 SCHLAGETER 1989, S. 9 ff und S. 181 ff bzw. DÖRFLINGER 1989, S. 213 ff.

195 DÖRFLINGER 1989, S. 220 (ohne Quellenangabe).

196 Eine Originalkarte befindet sich im Stadtarchiv Todtnau; B. Dörflinger aus Todtnau stellte freundlicherweise die beiden im Text abgebildeten Ausschnittsfotografien zur Verfügung (Abb. 48).

197 DÖRFLINGER 1989, S. 220 (ohne Quellenangabe).

198 Vermutlich sind hierbei Baukosten für das neu errichtete Hüttenwerk enthalten.

199 DÖRFLINGER 1989, S. 222 (ohne Quellenangabe).

200 VERNIER 1781, Absatz über die Grube Maus (in der vorliegenden, maschinengeschriebenen Abschrift des Landesbergamtes Baden-Württemberg in Freiburg auf S. 138).

201 CARATO 1786, Absatz über die Einrichtung der Erzeinlösung.

202 DÖRFLINGER 1989, S. 224 (ohne Quellenangabe).





Abb. 48 Ausschnitte aus dem Vogteiplan von Todtnau aus dem Jahre 1772 mit einem eingezeichnetem Pochwerk (*Pochin*) und einer Schmelzhütte (*Schmelzin*) an der Wiese (Bach).

b. Geländebefunde

Der Bereich des ehemaligen Hüttenstandortes am nördlichen Wieseufer im heutigen Ortsteil "Poche" ist heute völlig überbaut. Lediglich in der zur Wiese steilabfallenden Böschung etwa 75 m unterhalb der Brücke, die die Häusergruppe mit der Bundesstraße verbindet, können noch zahlreiche Verhüttungsabfälle, vermengt mit rezentem Bauschutt und Hausmüll, aufgefunden werden. Ein kleiner Einblick in eine Schlackenhalde ist hier nur noch am Böschungsfuß im Erosionsbereich der Wiese gegeben. An dieser Stelle wurden einige Proben genommen.

c. Metallurgisches Fundmaterial

Das metallurgische Fundmaterial umfaßt Schlacken, Ofensteine, Bleiglätte, Blei und Erzreste (Bleiglanz).

Bei den aufgefundenen Schlacken handelt es sich überwiegend um relativ homogen aufgebaute, plattige bis stückige, teils glasig, teils kristallin erstarrte Schlacken von grünlich-dunkelgrauer Farbe und mit rötlich-violett angewitterten Oberflächen. Nach Diffraktometeraufnahmen bilden Fluorit in den Proben G 12/1 und G 12/3 bzw. Fluorit und Hedenbergit ($CaFe[Si_2O_6]$) in der Probe G 12/2 die kristallinen Hauptphasen in diesen Schlacken. Im Schliffbild liegt eine glasige Matrix vor, in der dendritische Ausscheidungen von Fluorit zu erkennen sind (Taf. XXIV a und b, S. 241) sowie in Nestern auftretender Pyroxen (Hedenbergit). Die chemische Pauschalanalyse weist diese Schlacken als kieselsäurearm (unter 30 Gew.-% SiO_2) und extrem fluorreich aus mit einem Fluorgehalt zwischen 20 und 27 Gew.-%! Aus den analytisch bestimmten Fluor- und CaO-Gehalten lassen sich die Ausgangsgehalte von Flußspat in der aufgegebenen Charge auf 42 bis 55 Gew.-% berechnen. Der Fluorgehalt in der Glasmatrix ist mit 2,5 Gew.-% (gemessen in Probe G 12/2) relativ niedrig, so daß der größte Teil des Fluors in Form von aus der Schmelze beim Abkühlen ausgeschiedenem Fluorit vorliegen muß. Aufgrund eines relativ hohen FeO-Gehaltes (19 Gew.-%) konnte es in der Probe G 12/2 auch zur Kristallisation des Ca/Fe-Pyroxens Hedenbergit, $CaFe[Si_2O_6]$, kommen. Mit jeweils mehreren Gew.-% sind außerdem Al_2O_3, BaO und PbO am Aufbau der Schlacken beteiligt. Die untersuchten Schlacken sind weitgehend frei von metallischen Einschlüssen, was auf die durch den hohen Fluorgehalt anzunehmende extrem niedrige Viskosität der Schlackenschmelze zurückgeführt werden kann, aus der sich die metallischen Schmelzen demnach gut absetzen konnten.

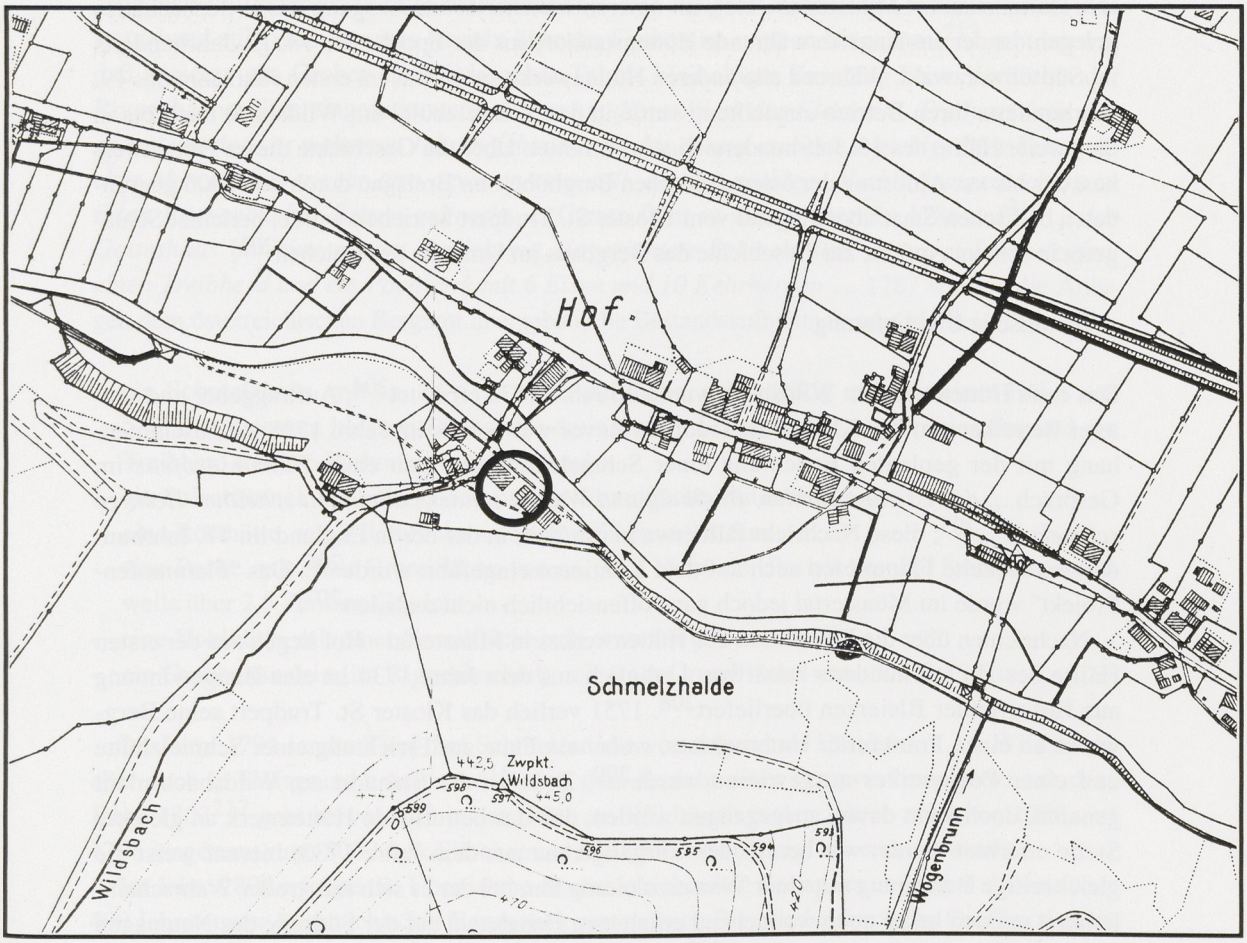
Als Ofenmauersteine wurden Natursteine (Gneis- und Porphyrbrocken) sowie Formziegel (Schamottesteine) aufgefunden.

Die vorgefundene Bleiglätte (Probe G 12/4) besteht nach Diffraktometeraufnahmen aus Lithargit, Massicotit und Cerussit, letzterer ist teilweise zu Hydrocerussit umgewandelt. In der untersuchten Bleiglätteprobe befand sich noch ein größeres Silberkorn, was die Herkunft der Bleiglätte aus dem Kupellationsprozeß in diesem Falle eindeutig belegt (Taf. XXIV c, S. 241). Auch eine halbquantitative Analyse der vom makroskopisch sichtbaren Silber befreiten Bleiglätteprobe ergab noch einen deutlichen Silbergehalt von etwa 0,2 Gew.-%.

d. Archäologische Bewertung

Die zeitliche Einordnung dieses Hüttenplatzes kann aufgrund der historischen Quellenlage zweifelsfrei erfolgen; die Quellen belegen gleichzeitig die in dieser Epoche im südlichen Schwarzwald allgemein verbreitete Unwirtschaftlichkeit des zugehörigen Bergwerkbetriebes.

Die Untersuchung der metallurgischen Abfallprodukte zeigt auf, daß in diesem Hüttenwerk im wesentlichen über eine Fluoritschlacke silberhaltiges Werkblei erzeugt wurde, das an Ort und Stelle kupelliert wurde. Ansatzpunkte für weiterführende archäologische Untersuchungen können aufgrund der Überbauung des fraglichen Geländes und damit der weitgehenden Abtragung ehemaliger Befunde nicht ausgewiesen werden. Eine archäologische Überwachung bei eventuellen künftigen Erdaushubarbeiten im Vorfeld von Neubebauungen wäre dennoch angebracht.



4.5.7. Münstertal - Hof G 7

Befund:	Blei/Silber/Kupfer-Hütte
Zeitstellung:	18./19. Jahrhundert
Grundkarte (GK 5):	8112 - 16 Kropbach 8112 - 17 Münstertal
Koordinaten:	r: 340807 h: 530263 (Kartenausschnitt: 800 x 600 m)
historische Hinweise:	1733 - 1864
Flurnamen:	"Schmelzhalde"
Bergbaurevier:	Münstertal, Untermünstertal (auch Schauinsland, Freiamt u.a.)
Lagerstättentyp:	Quarz-Flußspatgänge mit Blei-Silber-Zinkerzen (Ganggruppe A) Quarz-Schwerspat-Kalkspatgänge mit Blei-Zinkerzen (Ganggruppe E)

Der Hüttenstandort Münstertal - Hof, im unteren Münstertal am Ausgang des Wildsbachtales gelegen, ist der am längsten währende Hüttenstandort aus der Epoche des 18./19. Jahrhunderts im Südschwarzwald. Während alle anderen Hüttenwerke spätestens im ersten Jahrzehnt des 19. Jahrhunderts ihren Betrieb einstellten, wurde in der Schmelzhütte am Wildsbach noch bis in die zweite Hälfte des 19. Jahrhunderts hinein verhüttet. Über die Geschichte dieses Hüttenwerkes, das bis zur Ablösung der österreichischen Berghoheit im Breisgau durch den 1806 gegründeten badischen Staat überwiegend vom Kloster St. Trudpert betrieben wurde, berichtet Schlageter in seinem Aufsatz zur Geschichte des Bergbaus im Umkreis des Belchen[203].

a. Historische Überlieferung

Das erste Hüttenwerk am Wildsbach wurde im Jahre 1733 errichtet[204]; Auftraggeber und späterer Betreiber war das Kloster St. Trudpert. Zuvor war bereits im Jahre 1728 im Zusammenhang mit der geplanten Errichtung einer Schmelzhütte der Bau eines *Flammierofens* im Gespräch ... *das ist ohne Kohlen, Blaßbalg und Waßer, sondern allein mit scheither Holtz zu schmelzen* ...[205]; diese Nachricht fällt etwa in die Zeit, in der der in England im 17. Jahrhundert entwickelte Flammofen auch auf dem Kontinent eingeführt wurde[206]. Das "Flammofen-Projekt" wurde im Münstertal jedoch ganz offensichtlich nicht realisiert[207].

Nachrichten über die Produktion des Hüttenwerkes in Münstertal - Hof liegen aus der ersten Hälfte des 18. Jahrhunderts kaum vor. Lediglich aus dem Jahre 1734 ist eine Bleigewinnung aus Hofsgrunder Bleierzen überliefert[208]. 1751 verlieh das Kloster St. Trudpert seine Bergwerke an einen Frankfurter Unternehmer, wobei ein Platz zur Errichtung einer Schmelzhütte und eines Pochwerkes ausgewiesen wurde[209]. Zwar ist der Standort am Wildsbach nicht genannt, doch kann davon ausgegangen werden, daß das betreffende Hüttenwerk an gleicher Stelle errichtet wurde, wie bereits der Vorgängerbau aus dem Jahre 1733; hierauf weist die gleichzeitige Belehnung mit einer Wasserzuleitung hin, bei der es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um den heute noch weitgehend erhaltenen Hangkanal auf der Südseite des Neumagen am Fuß der "Schmelzhalde" handelt[210]. Im Jahre 1760 übernahm wiederum St. Trudpert die Gruben mit den zugehörigen Anlagen wie Schmelze, Poche, Kohlhütte und Waschwerk[211].

Zwischen 1764 und 1787 wurden unter der Betriebsleitung des Klosters St. Trudpert im Hüttenwerk am Wildsbach im Durchschnitt 50 bis 60 Pfund Silber jährlich produziert[212]. Zur Zeit der Begutachtungen der vorderösterreichischen Bergwerke durch Vernier 1781 und Carato 1786 kamen im Wildsbacher Hüttenwerk im wesentlichen die aus der nahegelegenen Grube

---

203 SCHLAGETER 1989, S. 237 ff.

204 SCHLAGETER 1989, S. 237 (Quellenhinweis: Generallandesarchiv Karlsruhe, 103/96).

205 Zitiert in SCHLAGETER 1989, S. 236 f (Quellenhinweis nicht ganz eindeutig, Generallandesarchiv Karlsruhe, 15/1 I. 5, I. 26 und XI. 3).

206 Über die Einführung des Flammofens in Frankreich (erster Nachweis 1732) vgl. BRULE 1991.

207 Vgl. SCHLAGETER 1989, S. 236.

208 SCHLAGETER 1989, S. 240 (Quellenhinweis: ungenau, Generallandesarchiv Karlsruhe, 103/96 Bl. 184 ?).

209 SCHLAGETER 1989, S. 246 (Quellenhinweis: Generallandesarchiv Karlsruhe, 103/13, 1751).

210 Reste dieses Hangkanals sind heute als Kulturdenkmal in den Münstertäler Bergbaulehrpfad integriert; vgl. hierzu MAUS 1983, S. 57 ff.

211 SCHLAGETER 1989, S. 247 (Quellenhinweis: Generallandesarchiv Karlsruhe, 103/12 und Archiv St. Trudpert, Repertorium Pater ELSENERs, S. 510 f).

212 SCHLAGETER 1989, S. 247 f (Quellenhinweis: Generallandesarchiv Karlsruhe, 103/51 und ERNST 1893 sowie ERNST 1894).

"Riggenbach" geförderten Erze zur Verhüttung. Alle übrigen Gruben des Klosters standen weitestgehend still. Aus Verniers Bericht über die Gruben im unteren Münstertal[213] geht hervor, daß Bleierze aus Gruben im Wildsbacher Tal als bleihaltiger Zuschlag beim Verhütten der Riggenbacher Erze eingesetzt wurden ... *es hat dieses Werk das Kloster St. Trudpert / wie mir gesagt wurde / vor mehreren Jahren gebauet, und das darauf eroberte ergiebige Bley Ertz, welches aber an Silber sehr arm gewesen seyn soll, als den nöthigen Verbleyhungszuschlag zu ihren Rückenbacher Ertzen gebracht* .... Carato führt in seinem Bericht 1786 auf[214] ... *das Gotteshaus hat eine eigene zimlich gut eingerichtete Schmelzhütte mit zwei Schmelzöfen, einen Treibherd und ein Pochwerk mit 6 Eisen und 10 Kehrherden* .... 1787 wurden die Anlagen dem österreichischen Bergamt übergeben; die Bestandsaufnahme nennt hierbei[215]:

- ein Schmelzhaus, mit ca. 24 x 12 m Grundfläche, zweistöckig und mit einer Höhe von 5,40 m, gemessen bis zum Dachstuhl; darinnen ein Schmelzofen, ein Probierofen und ein Treibherd sowie 6 Wohnräume für Personal
- ein Pulvertürmel, mit einer quadratischen Grundfläche von etwa 4 x 4 m
- eine Rösthütte, mit 5 Röstfeldern von jeweils etwa 9 x 5 m
- eine Poche, mit einer Grundfläche von ca. 34 x 15 m; der Pocher besaß 9 Stempel von jeweils über 2,5 Zentner Gewicht
- eine Kohlhütte, mit einer Grundfläche von etwa 8 x 6 m
- ein Grubenhäuslein (im Riggenbachtal), mit einer Grundfläche von etwa 5 x 3,6 m

Im Jahre 1794 sandte Tirol drei Schmelzer, die vorwiegend im Hüttenwerk am Wildsbach, aber auch in Hofsgrund arbeiteten[216]. Aus dem Bericht eines Bergwerkinspektors aus dem Jahre 1803[217] geht hervor, daß in der Hütte am Wildsbach in den Jahren zwischen 1790 und 1796 insgesamt rund 800 Mark Silber sowie 6361,5 Zentner Bleiglätte erzeugt wurden.

Im Jahre 1806 erfolgte die Übernahme des österreichischen Breisgaus und damit der seit über 400 Jahren unter österreichischer Berghoheit gestandenen Bergwerke durch das Großherzogtum Baden. Der neugegründete badische Staat verlegte den 1807 stillgelegten Standort des Hüttenwerkes Sexau - Hochburg ins untere Münstertal und ließ an der Stelle des alten Hüttenwerkes am Wildsbach ein neues errichten[218]. Die Produktion wurde 1808 aufgenommen[219]. Der Schwerpunkt der Erzgewinnung verlagerte sich in den kommenden Jahren von der Grube Riggenbach im unteren Münstertal auf die Gruben im Teufelsgrund im heutigen Münstertäler Ortsteil Mulden. Ein Bericht aus dem Jahre 1826 nennt die Zusammensetzung der Belegschaft

---

213 VERNIER 1781: die Gruben am "Willsbach" (in der vorliegenden, maschinengeschriebenen Abschrift des Landesbergamtes Baden-Württemberg/Freiburg auf S. 102 f).

214 CARATO 1786, Nr. 9: das "Bergwerck im Rückebach" (in der vorliegenden, maschinengeschriebenen Abschrift des Landesbergamtes Baden-Württemberg/Freiburg auf S. 79).

215 Angaben übernommen aus SCHLAGETER 1989, S. 250 (Quellenhinweis: Generallandesarchiv Karlsruhe 103/36).

216 SCHLAGETER 1989, S. 261 (Quellenhinweis: Priesner 1982, S. 263f, bzw. Generallandesarchiv Karlsruhe 79/129).

217 SCHLAGETER 1989, S. 262 (Quellenhinweis: Archiv Modena, Breisgau-Archivalien XX, Bericht von MOHR).

218 SCHLAGETER 1989, S. 264 f (Quellenhinweis: Generallandesarchiv Karlsruhe, 103/98, Bl. 79 und 391 sowie 103/98, Bl. 146).

219 SCHLAGETER 1989, S. 265 (Quellenhinweis: Generallandesarchiv Karlsruhe, 391/5, Bl. 21', 22).

des Hüttenwerkes am Wildsbach[220]: 2 Schmelzer, 2 Vorläufer, 2 Schichtaufläufer, 1 Poßler, 1 Kohlmeister. Die Belegschaft wurde bei längeren Produktionspausen in der Schmelzhütte auch im Grubenbetrieb eingesetzt. "Wascheisen" als Zuschlag für den Hüttenprozeß wurde aus den Eisenhüttenwerken in Oberweiler, Kandern, Hausen im Wiesental und Kollnau bezogen; 1828 kam Steinkohle aus Berghaupten bei Offenburg versuchsweise bei der Verhüttung zum Einsatz[221]. Im gleichen Jahr wurde das Hüttenwerk ausgebaut und ein Seigerofen errichtet[222].

Aus den 30-er und 40-er Jahren des 19. Jahrhunderts sind folgende Produktionsmengen überliefert: 1831: 600 Mark Silber, 1832: 700 Mark Silber, 1841/42: 1150 Mark und 8 Lot Silber sowie 1121 Zentner "Silberglätte" (aus 3172 Zentnern Schmelzerzen), 1842/43: über 1000 Mark Silber sowie 1070 Zentner "Silberglätte" (aus 2659 Zentnern Schmelzerzen)[223]; zeitweise gelangten in dieser Epoche im Wildsbacher Hüttenwerk auch Erze aus dem Kinzigtal zur Verhüttung. 1864 wurde der Bergbau im Münstertal und damit auch der Hüttenbetrieb eingestellt; die Gebäude des Hüttenwerkes wurden verkauft und zu einer Seidenspinnerei umfunktioniert[224].

b. Geländebefunde

An der Stelle des ehemaligen Hüttenwerkes im heutigen Ortsteil Hof der Gemeinde Münstertal befindet sich heute ein Gebäudekomplex der Bundeswehr (Materiallager). Sondiergrabungen erschienen hier wenig sinnvoll. Um dennoch Material für archäometallurgische Untersuchungen zu erhalten, wurde die außerhalb der Umzäunung liegende Böschung zum Neumagen mehrfach begangen. Dabei konnten Verhüttungsabfälle auf einer Strecke von etwa 80 m (von der Brücke über den Neumagen ausgehend bachaufwärts gemessen) beobachtet und beprobt werden. Die gesamte Böschung ist in diesem Bereich mit "modernem" Müll und Bauschutt überschüttet.

c. Metallurgisches Fundmaterial

Die metallurgischen Funde bestehen im wesentlichen aus Schlacken und Ofenbruch. Das Schlackenspektrum ist relativ heterogen zusammengesetzt. Es überwiegen jedoch dunkelgraue, plattige Varianten. Nach der Pauschalanalyse sind die für den Fundplatz charakteristischen dunklen und weitgehend kristallinen Schlacken sehr kieselsäurearm (um 25 Gew.-% SiO_2, Proben G 7/3 und G 7/5); lediglich eine vereinzelt aufgefundene, fluorreiche Schlacke (Probe G 7/7, Fluorgehalt 3 Gew.-%) weist einen höheren SiO_2-Gehalt von 38 Gew.-% sowie einen großen Glasanteil auf. Bei den plattigen Schlacken handelt es sich um Eisensilikatschlacken (G 7/3) mit einem FeO-Gehalt um 48 Gew.-% sowie mit CaO- und BaO-Gehalten um 9 bzw. 5 Gew.-%. Nach einer Röntgendiffraktometeraufnahme bestehen diese Schlacken im wesentlichen aus Fayalit (G 7/3). Im Dünnschliff sind langprismatische und tafelige Querschnitte von Fayalit in einer glasigen Grundmasse zu erkennen; als "metallische" Einschlußphasen treten hier vor

220 SCHLAGETER 1989, S. 276 (Quellenhinweis: Generallandesarchiv Karlsruhe, 103/98, Bl. 46').
221 SCHLAGETER 1989, S. 276 (Quellenhinweis: Generallandesarchiv Karlsruhe, 103/63 und 103/-64).
222 SCHLAGETER 1989, S. 268 (Quellenhinweis: ungenaue Quellenangabe, Generallandesarchiv Karlsruhe, 103/63, Bl. 13 ?).
223 SCHLAGETER 1989, S. 284 (Quellenhinweis: Generallandesarchiv Karlsruhe, 391/228, 397/-213, 391/215 und 391/220).
224 SCHLAGETER 1989, S. 285 (Quellenhinweis: Generallandesarchiv Karlsruhe, 237/32516 und Bergamt Freiburg, Archiv, 8.23, 8.26 und 8.28).

allem Pyrrhotin und Magnetit auf. Stellenweise sind in der Glasmatrix auch kleinere Fluoritausscheidungen zu beobachten. Ein grünlich-dunkelgrauer, unförmiger Schlackenfund (Probe G 7/5) kann als BaO/FeO/CaO-Silikatschlacke bezeichnet werden und weist einen sehr hohen BaO-Gehalt von 26,6 Gew.-% auf. Wie schon bei den Hüttenwerken von Sulzburg - Schwimmbad und Sexau - Hochburg kann bei dieser Schlackenzusammensetzung von einer gezielten Verwendung von Schwerspat als Flußmittel bei der Verhüttung ausgegangen werden. Auch hier treten Bariumfeldspäte im kristallinen Anteil der Schlacke auf.

Bei einem ebenfalls plattig ausgebildeten, jedoch spezifisch auffallend schweren Fundstück (Probe G 7/1, Raumgewicht: 4,3 g/cm^3) handelt es sich um einen "Bleistein", der im wesentlichen aus Pyrrhotin und Eisenoxiden mit Einschlüssen von metallischem Blei besteht. In diesem Bleistein liegen an mehreren Stellen größere Einschlüsse einer kristallinen Schlacke vor.

d. Archäologische Bewertung

Aufgrund der nach Einstellung des Hüttenbetriebes erfolgten ständigen Weiternutzung des Geländes als Standort für Industrieanlagen (Seidenspinnerei im 19. Jahrhundert) und der auch heute noch großflächigen Überbauung ist kaum noch mit erhaltenen Befunden zu rechnen; die ausgedehnte Abfallhalde aus der Betriebszeit des Hüttenwerkes, die in der Bachböschung noch auf einer größeren Strecke angeschnitten ist, birgt jedoch mit Sicherheit noch eine große Fülle an aufschlußreichem metallurgischen Fundmaterial.

5. Entwicklung der Hüttentechnologie

Um Verhüttungsverfahren aus technologischer Sicht charakterisieren zu können und um damit das Aufzeigen von Entwicklungsprozessen zu ermöglichen, stehen im Prinzip drei Informationsquellen zur Verfügung:

a. Der *archäologische Befund* - dieser liefert Material für naturwissenschaftliche Untersuchungen, ermöglicht die Zuordnung von Verhüttungsprodukten zu bestimmten technischen Befunden, kann Informationen über den Aufbau von Ofenanlagen liefern, über zeitliche Abfolgen von einzelnen Arbeitsschritten, über den Produktionsumfang sowie über Aufbau und Strukturen eines Hüttenkomplexes.

b. Die *Materialuntersuchung* - diese kann Aufschluß geben über die Herkunft von Rohstoffen, über Art und Zusammensetzung von Rohstoffen, Zwischen - und Endprodukten sowie über den Prozeßverlauf und die Prozeßparameter während der Verhüttung.

c. Die *historische Überlieferung* - diese kann Auskunft geben über die Betreiber eines Hüttenwerkes, über die apparative Ausstattung, über Herkunft und Art von Rohstoffen, über die Vorgehensweise bei der Verhüttung, über Produktionsmengen und Produktionskosten sowie über die jeweiligen politischen und wirtschaftlichen Rahmenbedingungen.

Alle drei Bereiche können darüberhinaus zur Datierung der jeweiligen Hüttenplätze beitragen (Keramikfunde, ^{14}C-Datierungen, historische Überlieferungen). Während für das Aufzeigen technologischer Entwicklungen in der Neuzeit historische Quellen eine große Bedeutung erlan-

gen können, muß die Erforschung der ur- und frühgeschichtlichen sowie mittelalterlichen Verhüttungsverfahren in der Regel ausschließlich auf archäologische Befunde und Materialuntersuchungen zurückgreifen.

Im folgenden werden die Entwicklungsprozesse im Hüttenwesen des Südschwarzwaldes zusammenfassend dargestellt, soweit dies nach dem derzeitigen Forschungsstand möglich ist. Da eine Freilegung von Ofenbefunden durch größere archäologische Ausgrabungen im Rahmen des Forschungsprojektes nicht durchgeführt werden konnte bzw. nicht vorgesehen war und auch die historischen Quellen im vorliegenden Falle nur selten Hinweise zu ortsbezogenen Technologieanwendungen enthalten, beruhen die Interpretationen in Bezug auf technologische Veränderungen überwiegend auf den Ergebnissen von mineralogisch/metallurgischen Untersuchungen an den Verhüttungsrückständen, speziell an den silikatischen Schlackenabfällen.

Um die technologischen Entwicklungen im Hüttenwesen mit Hilfe von Materialuntersuchungen erkennbar zu machen, muß zunächst eine sichere Datierung des herangezogenen archäometallurgischen Materials gewährleistet sein. Diese Voraussetzung konnte im vorliegenden Falle durch die kombinierte Auswertung von ^{14}C-Datierungen, archäologischen Profilaufnahmen und Keramikdatierungen sowie historischen Überlieferungen geschaffen werden; um gewisse Unsicherheitsfaktoren und Fehlermöglichkeiten auszugleichen, mit denen die angewandten Datierungsmethoden behaftet sein können, wurde bei der endgültigen Zeiteinstufung der jeweiligen Hüttenplätze relativ großzügig verfahren, das heißt, die Zeitangaben erfolgten - vor allem bei den mittelalterlichen Hüttenplätzen - in der Regel mit zwei Jahrhunderten (11./12. Jahrhundert, 12./13. Jahrhundert etc.). Eine weitere Voraussetzung ist eine möglichst hohe Zahl an Fundplätzen aus den jeweiligen Epochen, um den Untersuchungsergebnissen eine statistische Aussagekraft zu verleihen. In diesem Punkt sind zukünftige Ergänzungen wünschenswert, da insgesamt bislang nur relativ wenige datierte Hüttenplätze für vergleichende Untersuchungen zur Verfügung stehen; ungünstig wirkt sich in diesem Zusammenhang auch der große Einfluß der sehr variablen Erzzusammensetzungen auf die Verhüttungsverfahren aus.

Von besonderem Interesse ist ein überregionaler Vergleich mit den Verhältnissen in anderen mitteleuropäischen Bergbaurevieren mit ähnlichen Lagerstättenverhältnissen. Aus materialkundlicher Sicht liegen hierzu jedoch bislang nur wenige Publikationen vor, so daß weitere Resultate abgewartet werden müssen. Über Aspekte zur frühgeschichtlichen und mittelalterlichen Verhüttung von Buntmetallerzen in der Harzregion berichten zwei Arbeiten von Koerfer 1990 bzw. Heimbruch 1990[225], über das neuzeitliche Metallhüttenwesen im Spessart eine Publikation von Freymann 1991[226]. Archäometallurgische Untersuchungen zur mittelalterlichen und frühneuzeitlichen Blei-, Silber- und Kupfergewinnung finden derzeit unter anderem im Erzgebirge[227], im Siegerland[228], im Harz[229] und in den Vogesen[230] statt.

---

225 KOERFER 1990 bzw. HEIMBRUCH 1990; Dissertationen, Technische Universität Clausthal.

226 FREYMANN 1991 über Kupfer- und Silbergewinnung im Spessart im 17. - 19. Jahrhundert.

227 Über die Gewinnung von Blei und Silber im Hochmittelalter im sächsischen Erzgebirge vgl. ECKSTEIN/REHREN/HAUPTMANN 1994.

228 G. Gassmannn und Th. Rehren, Institut für Archäometallurgie, Deutsches Bergbau-Museum Bochum: Untersuchungen an Verhüttungsrückständen eines mittelalterlichen Hüttenplatzes der Blei/Silber-Gewinnung am Altenberg bei Müsen im Siegerland; Publikation in Vorbereitung.

229 L. Dierkes, Institut für Geowissenschaften an der Universität Mainz, Arbeitsgruppe Archäometallurgie: Archäometallurgische Untersuchungen an Buntmetallschlacken aus dem Harz.

230 P. Fluck, Institut Polytechnique de Sévenans, Unité propre de recherches CNRS "Paléométallurgie et Cultures": Archäometallurgische Untersuchungen auf mittelalterlichen und neuzeitlichen Hüttenplätzen der Blei/Silber/Kupfer-Gewinnung im Raum La Croix-aux-Mines, Le Bonhomme und St. Marie-aux-Mines in den mittleren Vogesen.

5.1. Typologie und Zusammensetzung der silikatischen Schlacken

Die silikatischen Schlacken bilden, da sie regelmäßig und meist in größeren Mengen auf den Hüttenplätzen auftreten, die wichtigsten archäometallurgischen Informationsträger. Um verfahrenstechnische Unterschiede deutlich zu machen, werden im folgenden die chemisch/mineralogische Zusammensetzung sowie die äußere Typologie der Schlacken herangezogen. Für den Vergleich wurden jene Schlacken ausgewählt, die beim Rohschmelzen der Erze angefallen sind, in den untersuchten Schlackenhalden daher mengenmäßig dominieren und für den jeweiligen Hüttenplatz aus typologischer Sicht charakteristisch sind.

Von entscheidender Bedeutung für die Zusammensetzung und damit für die Eigenschaften einer Schlackenschmelze sind einerseits die in den Verhüttungsprozeß eingebrachten Ausgangserze sowie andererseits die bewußt eingesetzten Zuschlagstoffe. Daneben spielen auch Verunreinigungen der Ausgangserze durch Gangart- und/oder Nebengesteinsbeimengungen sowie resorbiertes Ofenmaterial und Brennstoffrückstände eine gewisse Rolle. Faßt man die chemischen Pauschalanalysen von allen in den Vergleich einbezogenen Schlacken zusammen, so können die jeweiligen Zusammensetzungen - vereinfacht betrachtet - im Fünfstoffsystem SiO_2–Al_2O_3–FeO–CaO–BaO dargestellt werden; zu diesem System gesellen sich noch vor allem Fluor (als CaF_2 in den Schmelzprozeß eingebracht) und PbO (über das Ausgangserz bzw. über verbleiende Schmelzprozesse eingebracht) hinzu, sowie in einigen Fällen - lagerstättenbedingt - auch ZnO (aus Zinkblende) und P_2O_5 (aus dem Grünbleierz Pyromorphit). In den Hintergrund treten im Falle der bislang untersuchten Hüttenplätze dagegen die Elemente Mangan und Magnesium, was sich durch die in den abgebauten Lagerstätten des Südschwarzwalds zur Verfügung stehenden, mangan- und magnesiumarmen Rohstoffe erklären läßt. Die ausgesprochene Elementvielfalt bei der Schlackenzusammensetzung führt letztendlich zu einem außerordentlich komplexen physikalisch/chemischen System, das eine Bestimmung von Prozeßparametern anhand von bekannten Phasensystemen, wenn überhaupt, nur größenordnungsmäßig erlaubt.

Um das Verhalten metallurgischer Schlacken beim Abkühlvorgang beschreiben zu können und damit Aussagen über Prozeßtemperaturen zu ermöglichen, verwendet Bachmann 1980 das erweiterte Vierstoffsystem CaO(+BaO+Na_2O+K_2O)–FeO(+MnO+MgO)–Al_2O_3–SiO_2 und unterteilt dabei die Schlacken, in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung, in 5 Gruppen bzw. ordnet sie den folgenden 5 Teilsystemen zu[231]:

System 1:	Al_2O_3–An–FeO	An	=	Anorthit ($CaAl_2Si_2O_8$)
System 2:	An–SiO_2–FeO			
System 3:	An–Wo–FeO	Wo	=	Wollastonit ($CaSiO_3$)
System 4:	Ge–Wo–FeO			
System 5:	An–Ge–FeO	Ge	=	Gehlenit ($Ca_2Al_2SiO_7$)

Für die Einteilung gibt Bachmann in seiner Publikation ein entsprechendes Berechnungsprogramm an. Elemente wie Fluor, Blei und Phosphor werden hierbei nicht berücksichtigt. Die untersuchten Verhüttungsschlacken aus dem südlichen Schwarzwald lassen sich nach diesem Berechnungsschema, von wenigen Ausnahmen abgesehen, den (erweiterten) Systemen 2 und 3 zuordnen; allerdings ist eine Anwendung dieser Phasensysteme zur Abschätzung von

231 BACHMANN 1980, S.120 ff; mit einem Berechnungsprogramm für die Gruppeneinteilung in Fortran (Co-Autorin: S. Zacharias).

Prozeßtemperaturen im Falle der untersuchten Schlacken aufgrund der oft sehr komplexen Zusammensetzungen meist problematisch; die ermittelten Temperaturen stellen deshalb nur eine grobe Annäherung an die tatsächlichen Bedingungen dar. In Abb. 49 und Abb. 55 sind die ternären Phasensysteme An–SiO_2–FeO bzw. An–Wo–FeO nach Schairer 1942 dargestellt[232].

5.1.1. Phase I - Verhüttung im 11./12. Jahrhundert

Aus dieser Epoche liegen zwei Hüttenplätze vor, auf denen Kupfer aus Kupferkies (Münstertal - Süßenbrunn) bzw. Blei und Silber aus Bleiglanz und weiteren silberhaltigen Erzen (St. Marie-aux-Mines - Pfaffenloch) gewonnen wurden. Für den Vergleich wurden die für beide Fundplätze charakteristischen fayalitischen Fließschlacken herangezogen; diese sind nach einem Schlackenabstich vor dem jeweiligen Ofen mehr oder weniger flächig ausgeflossen und zeigen nach der Erstarrung charakteristische Oberflächenstrukturen in Form von ausgeprägten Fließwülsten, ähnlich einer Stricklava. Es handelt sich um relativ reine Eisensilikatschlacken mit FeO-Gehalten zwischen 35 und 45 Gew.-% (vgl. Abb. 51 und 53). Neben Quarz und Eisenmineralen wurden keine weiteren schlackenbildenden Fremdzuschläge verwendet - die übrigen am Aufbau der Schlacke beteiligten Elemente stammen im wesentlichen aus den beteiligten Erzen selbst, aus dem Ofenlehm und aus der Holzkohlenasche.

In den Schlacken aus der Blei/Silber-Gewinnung ist ein stärkerer Einbau von Al_2O_3 zu verzeichnen (≈ 6 Gew.-% gegenüber ≈ 4 Gew.-% bei der Kupfergewinnung) sowie eine deutliche Beteiligung von Blei (bis > 10 Gew.-% PbO); letzteres kommt in diesem Falle aus dem Ausgangserz (Bleiglanz) und liegt sowohl als PbO in der silikatischen Glasmatrix vor als auch in metallischer Form (nicht abgesetztes Werkblei). Offensichtlich hat die bleireiche Silikatschmelze eine stärkere Resorption von Ofenlehm begünstigt (größeres Lösungsvermögen für Al_2O_3). Die Schlacken beider Fundplätze sind durch Kristallisation von Fayalit als wesentlichem Schlackenbestandteil - neben einer glasigen Matrix - charakterisiert.

Im binären System FeO–SiO_2 liegen die niedrigsten Schmelztemperaturen im Bereich von 1180 °C, im ternären Phasensystem An–FeO–SiO_2 (System 2 bei Bachmann, siehe oben) bei 1070 °C (Abb. 49); die Liquidustemperaturen von fayalitischen Schlacken können danach etwa im Temperaturbereich zwischen 1100 und 1200 °C erwartet werden. Aufgrund der hohen PbO-Gehalte im Falle der Blei/Silber-Schlacken aus St. Marie-aux-Mines - Pfaffenloch kann bei diesen mit einer Tendenz zu eher niedrigeren[233], aufgrund der relativ hohen SiO_2-Gehalte im Falle der Kupferschlacken von Münstertal - Süßenbrunn bei jenen mit einer Tendenz zu eher höheren Liquidustemperaturen gerechnet werden. Ein weiterer Anhaltspunkt, der zur Abschätzung von Mindesttemperaturen herangezogen werden kann, ist im Falle der Kupfergewinnung durch den Schmelzpunkt von Chalkosin (Cu_2S) gegeben, der bei 1127 °C liegt und der zur Bildung einer Kupfersteinschmelze, wie sie in den untersuchten Proben im mikroskopischen Bild nachvollzogen werden konnte, überschritten werden muß.

Aus praktischen Gründen sollten die Prozeßtemperaturen in einer Größenordnung von mindestens + 50 °C über den für ein Aufschmelzen aller für die Bildung der Schlacken- und Metallschmelzen erforderlichen Mindesttemperaturen liegen. Denn nur ausreichend niedrig viskose

---

232 Übernommen aus Levin et al. 1956, S. 171, Fig. 468 und Fig. 469.

233 PbO wirkt in silikatischer Bindung meist deutlich schmelzpunktserniedrigend; so hat z.B. ein Bleisilikatglas mit einem PbO-Gehalt um 80 Gew.-% und einem SiO_2-Gehalt um 20 Gew.-% eine Liquidustemperatur unterhalb 800 °C (zum System PbO–SiO_2 vgl. Levin et al. 1956, S. 59, Fig. 99

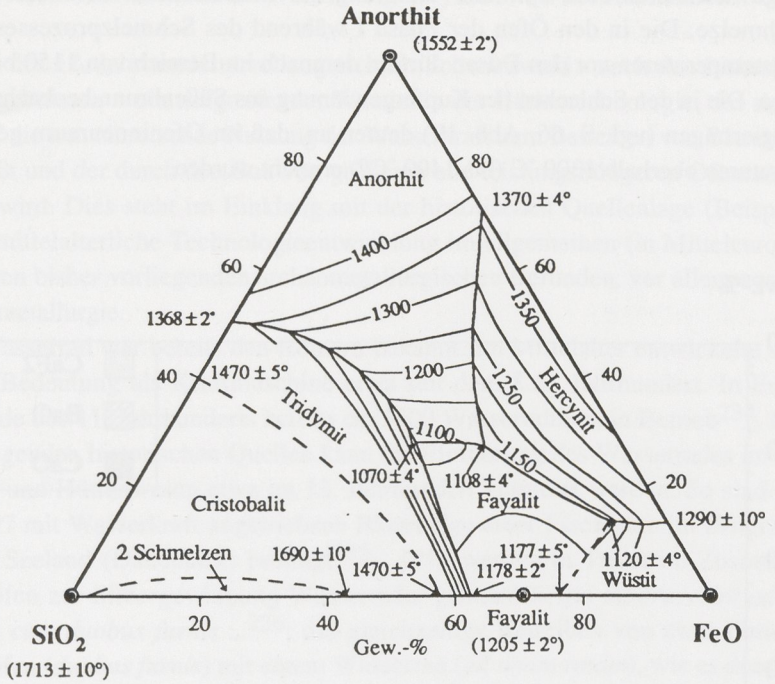


Abb. 49 Das ternäre Phasensystem An–SiO_2–FeO (nach SCHAIRER 1942).

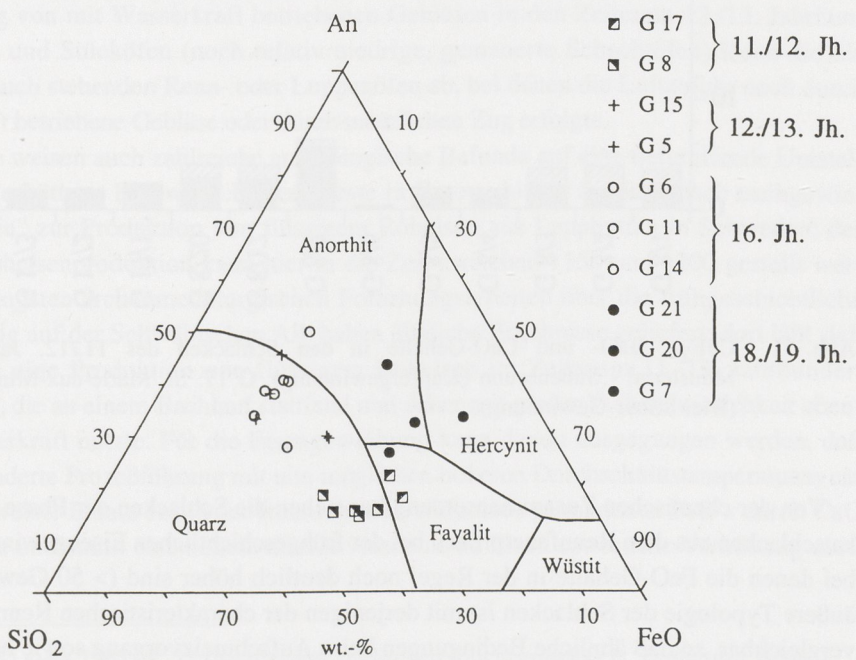


Abb. 50 Schlackenzusammensetzungen im System An–SiO_2–FeO (Berechnung nach BACHMANN 1980); G 17: St. Marie-aux-Mines - Pfaffenloch, G 8: Münstertal - Süßenbrunn, G 15: Seelbach - Dautenstein, G 5: Denzlingen - Schweizermatten, G 6: Münstertal - Hörhalde, G 11: Muggenbrunn, G 14: Oberried, G 21: Münstertal - Sägenbach, G 20: Kappel - Großtal, G 7 Münstertal - Hof.

Schmelzen gewährleisten eine optimale Trennung der metallreichen Schmelzen von der Schlackenschmelze. Die in den Öfen der Phase I während des Schmelzprozesses erzielten Durchschnittstemperaturen vor den Düsen dürften demnach im Bereich von 1150 bis 1250 °C gelegen haben. Die in den Schlacken der Kupfergewinnung aus Süßenbrunn beobachteten Kupfer/Eisen-Legierungen (vgl. S. 66, Abb. 19) deuten an, daß im Ofeninnenraum gelegentlich auch Temperaturen oberhalb 1300 °C (bis 1400 °C?) erreicht wurden.

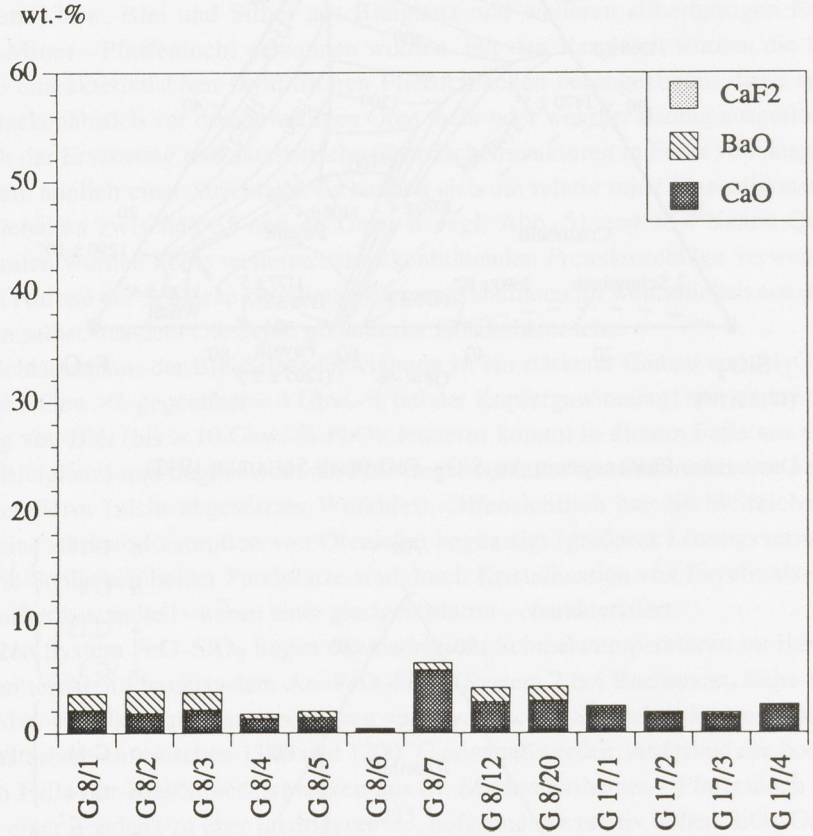


Abb. 51 CaF_2-, BaO- und CaO-Gehalte in den Schlacken des 11./12. Jahrhunderts; G 8: Münstertal - Süßenbrunn (Kupfergewinnung), G 17: St. Marie-aux-Mines - Pfaffenloch (Blei/Silber-Gewinnung).

Von der chemischen Zusammensetzung her stehen die Schlacken der Phase I den Eisensilikatschlacken aus dem Rennfeuerprozeß bei der frühgeschichtlichen Eisengewinnung sehr nahe, bei denen die FeO-Gehalte in der Regel noch deutlich höher sind (> 50 Gew.-%). Auch die äußere Typologie der Schlacken ist mit derjenigen der charakteristischen Rennfeuerschlacken vergleichbar, so daß ähnliche Bedingungen beim Aufschmelzvorgang sowie beim Schlackenabstich anzunehmen sind. Beim Rennfeuerverfahren war allerdings eine Verflüssigung des Zielmetalles Eisen nicht erforderlich bzw. wegen der sehr hohen Schmelztemperaturen des Eisens gar nicht möglich (Gewinnung von "Luppeneisen"). Für die Luftzufuhr kommen bei den Öfen der Phase I nur mit Körperkraft betriebene Gebläse (z.B. hand- oder fußbetriebene Blasebälge) oder natürlicher Zug (Windzug, Hangwind) in Betracht.

5.1.2. Phase II - Verhüttung im 12./13. bis 15. Jahrhundert

Im Laufe des 12. Jahrhunderts vollzog sich im Schwarzwald - nach den bisherigen Untersuchungsergebnissen - ein tiefgreifender Wandel in der Hüttentechnologie, der sich im wesentlichen auf die nun einsetzende Nutzung der Wasserkraft zum Betreiben von Blasebälgen zurückführen läßt und der durch den Bau von größeren und leistungsfähigeren Ofenanlagen gekennzeichnet wird. Dies steht im Einklang mit der historischen Quellenlage (Beispiele s. unten) über die mittelalterliche Technologieentwicklung im allgemeinen (in Mitteleuropa) und auch mit anderen bisher vorliegenden archäometallurgischen Befunden, vor allem aus dem Bereich der Eisenmetallurgie.

Das Wasserrad war bereits den Römern bekannt. Im Mittelalter entwickelte sich seine allgemeine Bedeutung als Kraftmaschine etwa seit dem 8./9. Jahrhundert. In England waren gegen Ende des 11. Jahrhunderts bereits ca. 5600 Wassermühlen in Betrieb[234]. Nach den bisher vorliegenden historischen Quellen kann die Einführung des Wasserrades im europäischen Bergbau- und Hüttenwesen etwa im 12. Jahrhundert vermutet werden. So sind z.B. aus dem Jahre 1197 mit Wasserkraft angetriebene Blasebälge einer Eisenhütte im Zisterzienserkloster Sorö auf Seeland (Dänemark) bezeugt[235]. 1214 werden in Trient im Zusammenhang mit Schmelzöfen zur Silbergewinnung Wasserräder genannt ... *qui laboraverint ad unam rotam argentum cum duobus furnis* ...[236]; das gleichzeitige Betreiben von zwei Blasebälgen bzw. Schmelzöfen (*duobus furnis*) mit einem Wasserrad (*ad unam rotam*), wie es durch dieses Zitat belegt wird, weist auf eine bereits fortgeschrittene Technik hin, deren Ursprünge damit sehr wahrscheinlich bis ins 12. Jahrhundert zurückreichen. Auch Gilles 1952 kommt in seiner Publikation über die Entwicklung der Eisenmetallurgie zu einem ähnlichen Ergebnis und setzt die Einführung von mit Wasserkraft betriebenen Gebläsen in den Zeitraum 12./13. Jahrhundert[237]; Blas- und Stücköfen (noch relativ niedrige, gemauerte Schachtöfen) lösen die bis dahin in Gebrauch stehenden Renn- oder Luppenöfen ab, bei denen die Luftzufuhr noch durch mit Körperkraft betriebene Gebläse oder durch natürlichen Zug erfolgte.

Mittlerweile weisen auch zahlreiche archäologische Befunde auf eine tiefgreifende Umstellung bei der Verhüttung hin, wie z.B. der älteste in Europa bisher archäologisch nachgewiesene "Hochofen" zur Produktion von flüssigem Roheisen aus Lapphyttan in Schweden; der Beginn der Roheisenproduktion kann hier in die Zeit zwischen 1150 und 1200 gestellt werden[238]. Die jüngsten archäometallurgischen Forschungsarbeiten über die frühgeschichtliche Eisengewinnung auf der Schwäbischen Alb haben ähnliche Ergebnisse geliefert; dort läßt sich bei Metzingen eine Produktion von flüssigem Roheisen im Zeitraum 11.-13. Jahrhundert nachweisen[239], die an einem Bachlauf stattfand und daher mit großer Wahrscheinlichkeit ebenfalls die Wasserkraft nutzte. Für die Eisengewinnung kann davon ausgegangen werden, daß durch die veränderte Prozeßführung mit nun möglichen höheren Durchschnittstemperaturen ein zumindest teilweiser Ersatz des in der Rennschlacke silikatisch gebundenen FeO's durch CaO erfolgen konnte und damit eine höhere direkte Ausbeute an Eisen sowie eine Verhüttung auch

---

234 Zitiert in KLEMM 1983, S. 52 (nach einem englischen Reichsgrundbuch "Domesday Book").
235 Zitiert in KLEMM 1983, S. 56.
236 Vgl. HÄGERMANN/LUDWIG 1986, S. 16 ff. und S. 44 f (Bergwerksurkunde des Bischofs von Trient vom 20. April 1214).
237 GILLES 1952, S. 414 ("Der Stammbaum des Hochofens").
238 Zur frühen Roheisenproduktion in Schweden vgl. MAGNUSSON 1993.
239 HAUPTMANN/YALÇIN 1992.

von eisenärmeren (kalkreichen) Erzen möglich wurde. Im Rennofen war aufgrund der niedrigen Prozeßtemperaturen eine Verflüssigung des Eisens noch nicht möglich gewesen.

Historische Hinweise auf eine frühe Wasserkraftnutzung liegen auch aus dem Südschwarzwälder Bergbau vor. So wurde z.B. im Jahre 1284 der spektakuläre Bau eines 15 km langen Wassergrabens von St. Peter ins Suggental genehmigt[240], um dort die mit Wasserkraft betriebenen Förder- und Aufbereitungsanlagen (und Verhüttungsanlagen ?) mit Aufschlagwasser zu versorgen. Bader 1882[241] erwähnt im Zusammenhang mit den Suggentaler Bergwerken den Bau einer "Schmelzhütte an der Elz" sogar schon im Jahre 1099; dies wäre, sollte die Überlieferung zutreffen, der früheste historische Hinweis überhaupt auf eine Wasserkraftnutzung zur Verhüttung im Schwarzwald.

Die Schlacken auf den Hüttenplätzen im Mittleren und Südlichen Schwarzwald ab dem 12./13. Jahrhundert unterscheiden sich schon von ihrer äußeren Typologie her deutlich von den älteren fayalitischen Fließschlacken aus dem 11./12. Jahrhundert. Es handelt sich nahezu ausnahmslos um glasig erstarrte Schlacken[242] von auffallend graugrüner bis blauer Färbung; diese Schlacken sind aufgrund ihrer äußeren Form wahrscheinlich in speziell geschaffenen Schlackengruben bzw. Vorherden erstarrt, da ihnen die für flächiges Ausfließen vor dem Ofen charakteristischen Oberflächenstrukturen fehlen. Das überwiegend obsidianartige Erstarrungsverhalten ist im wesentlichen auf hohe SiO_2-Gehalte bei gleichzeitig hohen Prozeßtemperaturen zurückzuführen. Die häufig zu beobachtende Blaufärbung scheint mit den hohen SiO_2-Gehalten sowie mit der Glasstruktur dieser Schlacken in Zusammenhang zu stehen (optische Effekte, hervorgerufen durch die Mikrostruktur des Glases?).

Zwei untersuchte Hüttenplätze aus dem mittleren Schwarzwald (Denzlingen - Schweizermatten, Seelbach - Dautenstein) datieren in das 12./13. Jahrhundert und repräsentieren die Anfangsphase der neuen Technologieanwendung. Die äußere Typologie der Schlacken läßt bereits erkennen, daß hier andere Ofentypen als noch bei Phase I verwendet wurden (obsidianartig erstarrte Gläser von graublauer bis blauer Farbe). Die geographische Lage - abseits von den Lagerstätten, in Talauen und in unmittelbarer Nähe fließender Gewässer - weist auf die Nutzung der Wasserkraft hin.

Die Schlackenzusammensetzungen lassen noch keinen gezielten Zuschlag von anderen Flußmitteln neben Quarz und Eisenmineralen erkennen. Es handelt sich jedoch bereits um Mischsilikate mit deutlich niedrigeren FeO-Gehalten (25 bzw. 16 Gew.-% FeO) als in den Schlacken der Phase I (35 bis 45 Gew.-% FeO). FeO als Schlackenbildner wird nun teilweise durch CaO und BaO (zusammen zwischen 10 und 20 Gew.-%) ersetzt (Abb. 51, 52 und 53), deren Gehalte durchaus noch aus den die Ausgangserze begleitenden Gangarten abgeleitet werden können (Carbonate, Baryt). Die Schlacken des Hüttenplatzes Denzlingen - Schweizermatten zeigen einen extrem hohen SiO_2-Gehalt (um 60 Gew.-%) und geben damit einen Hinweis auf höhere Prozeßtemperaturen, da mit zunehmendem SiO_2-Gehalt die Liquidustemperatur einer Schlackenschmelze sowie auch ihre Viskosität im allgemeinen ansteigen. Im ternären System An–FeO–SiO_2 (System 2 bei Bachmann, siehe oben) lassen sich aufgrund der komplexen Schlackenzusammensetzungen die Prozeßtemperaturen nur schwer abschätzen. Im Vergleich zu den Eisensilikatschlacken der Phase I ist die Tendenz zu höheren Prozeßtemperaturen nur gegenüber den PbO-haltigen fayalitischen Schlacken der Blei/Silber-Gewinnung von St.

---

240 HEFELE 1942, S. 18, Nr. 12.

241 Zitiert in METZ 1961, S. 287 (Quellenhinweis: BADER 1882, S. 113; es handelt sich hierbei offensichtlich um eine verlorengegangene, historisch nicht abgesicherte Überlieferung).

242 Über die Bildung von oxidischen Gläsern vgl. z.B. FRISCHAT 1984.

Marie-aux-Mines - Pfaffenloch deutlich erkennbar (Abb. 50). Der im 12./13. Jahrhundert beim Reduktionsschmelzen im Schachtofen eingesetzte Temperaturbereich kann nach einer vorsichtigen Schätzung mit 1250 bis 1350 °C angegeben werden.

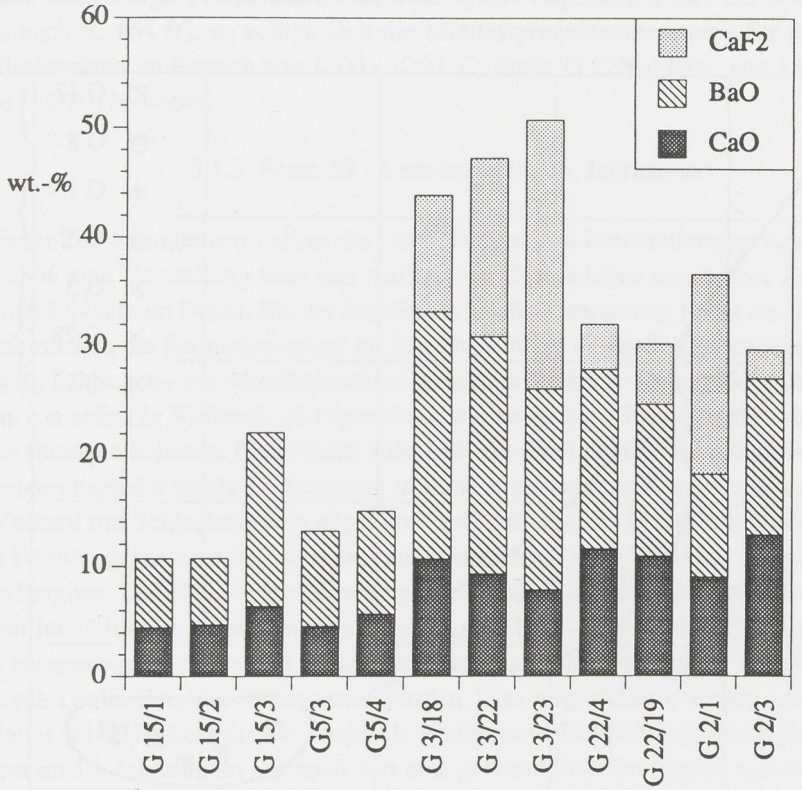


Abb. 52 CaF_2-, BaO- und CaO-Gehalte in den Schlacken des 12./13. bis 15. Jahrhunderts; G 15: Seelbach - Dautenstein, G 5: Denzlingen - Schweizermatten, G 3: St. Ulrich - Langdobel, G 22: Münstertal - Willnau, G 2: Münstertal - Gschwand.

Bei drei Hüttenplätzen aus dem südlichen Schwarzwald, die ins 13./14. Jahrhundert (St. Ulrich - Langdobel, Münstertal - Willnau) bzw. ins 14./15. Jahrhundert (Münstertal - Gschwand) datieren, konnte der gezielte Einsatz von Flußspat als Flußmittel bei der Verhüttung zweifelsfrei nachgewiesen werden (vgl. Kap. 4.3.3., 4.3.4. und 4.3.5., S. 85 ff). Die Beteiligung von FeO am Aufbau der Schlacken tritt nun weitgehend in den Hintergrund (< 12 Gew.-%) und erreicht bei den Schlacken von St. Ulrich - Langdobel sogar Werte von unter 3 Gew.-%! CaO und BaO bzw. auch CaF_2 übernehmen die Funktion als hauptsächliche Schlackenbildner (zusammen zwischen 30 und 50 Gew.-%, siehe auch Abb. 53) neben SiO_2. Der Fluorgehalt führt in diesen Schlacken zur Ausscheidung einer Fluoritphase aus der abkühlenden Schlackenschmelze (meist in dendritischer Form), aber auch in der Glasphase können nach Mikrosondenanalysen bis maximal 7,5 Gew.-% Fluor enthalten sein.

Nach der Einteilung von Bachmann (siehe oben), die Fluorgehalte unberücksichtigt läßt, würden diese Schlacken ins Anorthitfeld des (erweiterten) Systems An–FeO–Wo (System 3) fallen, mit Liquidustemperaturen zwischen 1300 und 1400 °C (Abb. 55). Aufgrund der hohen Fluorgehalte müssen jedoch erheblich tiefere Liquidustemperaturen angenommen werden; so

haben eigene Schmelzversuche im Muffelofen für diese Schlacken Liquidustemperaturen unterhalb von 1100 °C erbracht! Die Anwendung des ternären Phasensystems An–FeO–Wo stellt sich demnach in diesem Falle für die Abschätzung der Prozeßtemperaturen als wenig sinnvoll dar.

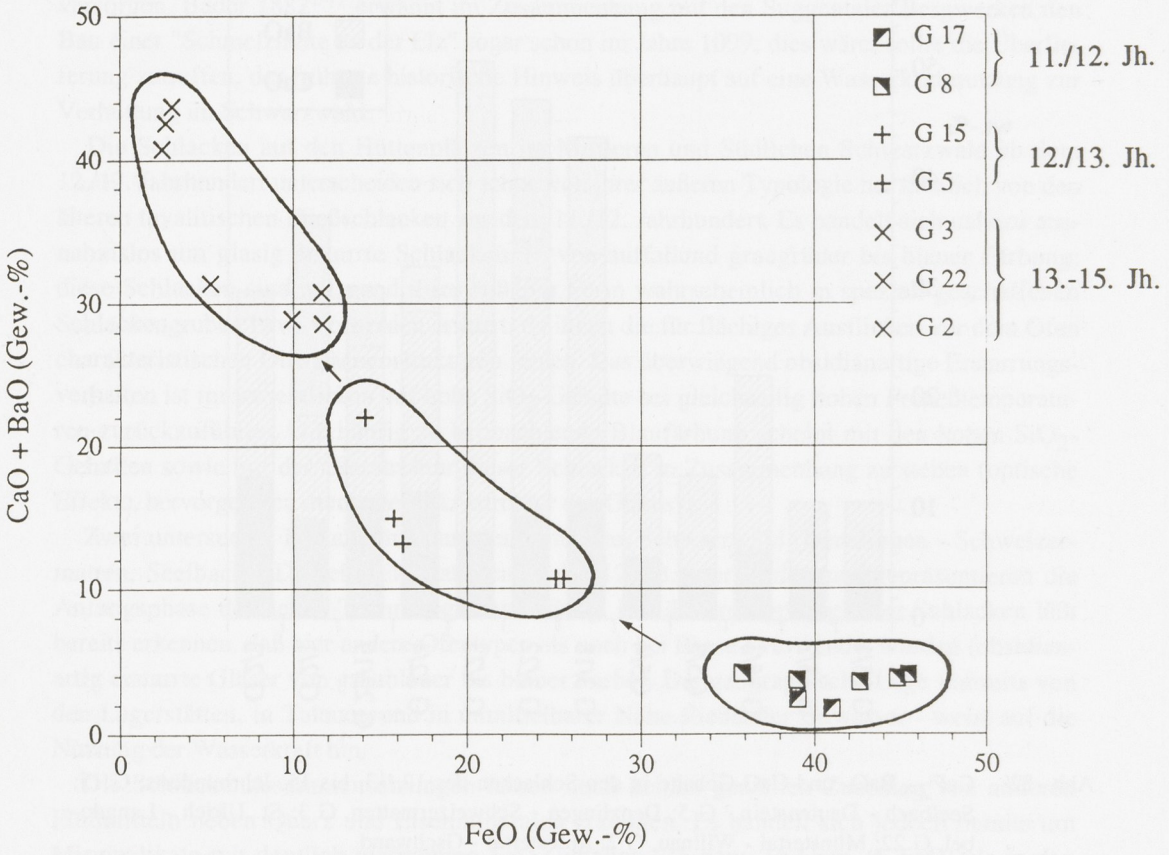


Abb. 53 Veränderung der Schlackenzusammensetzungen im Laufe des Mittelalters von FeO-Silikatschlacken (fayalitische Schlacken) im 11./12. Jahrhundert hin zu kieselsäurereichen CaO/BaO-Mischsilikatschlacken im 12./13. bis 15. Jahrhundert; G 17: St. Marie-aux-Mines - Pfaffenloch, G 8: Münstertal - Süßenbrunn, G 15: Seelbach - Dautenstein, G 5: Denzlingen - Schweizermatten, G 3: St. Ulrich - Langdobel, G 22: Münstertal - Willnau, G 2: Münstertal - Gschwand.

Um die tatsächlichen Prozeßtemperaturen dennoch größenordnungsmäßig einzugrenzen, kann die Betrachtung der in den Schlackenhalden von Münstertal - Willnau und Münstertal - Gschwand aufgefundenen Eisensauen weiterhelfen. Zwei Pauschalanalysen solcher Eisensauen zeigen jeweils einen hohen Phosphorgehalt von 6,6 Gew.-% (Probe G 22/6a) bzw. 5,1 Gew.-% (Probe G 2/20); übertragen in das binäre System Fe–P (Abb. 34, S. 97) lassen sich hieraus Liquidustemperaturen für eine entsprechend zusammengesetzte Eisenschmelze im Bereich von 1220 bzw. 1330 °C abschätzen (Fe/P-Verhältnis: 91,5 : 8,5 bzw. 94 : 6). Form und Aufbau der Fundstücke sowie die mikroskopischen Beobachtungen belegen, daß das phosphorhaltige

Eisen beim Verhüttungsvorgang als Schmelze mit genügend niedriger Viskosität vorgelegen haben muß, um dem flüssigen Werkblei ein Absinken zu ermöglichen. Kalkuliert man einerseits eine gewisse Schmelzpunktserniedrigung durch weitere Beimengungen im Eisen mit ein (z.B. geringe Kohlenstoffgehalte) und berücksichtigt andererseits die aus prozeßtechnischen Gründen notwendige Temperaturüberschreitung des Liquiduspunktes um etwa 50 °C (siehe hierzu auch S. 164 ff), so sollten sich die Mindestprozeßtemperaturen für die Bildung der Metallschmelzen im Bereich von 1200 - 1250 °C (Probe G 22/6a) bzw. von 1300 bis 1350 °C (Probe G 2/20) bewegen.

5.1.3. Phase III - Verhüttung im 16. Jahrhundert

Aus dieser Zeit vermitteln vor allem die Darstellungen und Beschreibungen Agricolas aus dem Jahre 1556 eine Vorstellung über den Aufbau von Ofenanlagen sowie über Arbeitsvorgänge und Prozeßabläufe im Detail. Bei der Blei/Silber/Kupfer-Gewinnung findet das Rohschmelzen - im wesentlichen die Reduktionsarbeit im Schachtofen - in dieser Zeit überwiegend in Krummöfen statt; Schlacken- und Metallschmelzen werden in Vorherde abgestochen (Tiegelöfen) oder fließen von selbst in Vorherde ab (Spuröfen). Die endgültige Trennung der Metallschmelzen von der flüssigen Schlacke findet meist außerhalb der Öfen in den Vorherden statt. Die Schlakken werden nach der erfolgten Trennung in noch teigigem oder schon erstarrtem Zustand aus dem Vorherd mit Schlackenhaken abgehoben und entfernt, die Metallschmelzen ausgeschöpft und in Formen gegossen oder, wenn sie bereits erstarrt sind, als "Kuchen" ausgehoben.

Das Bergbau- und Hüttenwesen dieser Epoche wurde in den vorderösterreichischen Bergbaurevieren im südlichen Schwarzwald sehr stark von Tirol aus beeinflußt[243]; es kann deshalb davon ausgegangen werden, daß die angewandten Verhüttungstechniken weitgehend aus dem damaligen Tiroler Bergbau übernommen wurden. Dies mag erklären, warum z.B. der im späten Mittelalter im südlichen Schwarzwald als Flußmittel offensichtlich mit Erfolg eingesetzte Flußspat im 16. Jahrhundert nur noch dort eine gewisse Rolle zu spielen scheint, wo Erze mit fluoritischer Gangart verarbeitet wurden. In den Lagerstätten der Bergbaureviere in Tirol (Schwaz, Brixlegg u.a.) kommt Flußspat so gut wie nicht vor[244], so daß dieses Mineral in der dortigen Basistechnologie keine Funktion gehabt haben wird.

Auf den Südschwarzwälder Hüttenplätzen des 16. Jahrhunderts finden sich in den Fundhorizonten, wie schon auf den Hüttenplätzen der Phase II, nahezu ausschließlich obsidianartig erstarrte Glasschlacken von grüngrauer bis blauer Farbe. Auch in diesem Falle begünstigt ein hoher SiO_2-Gehalt in den Schlacken (zwischen 50 und 60 Gew.-% in den Fällen Münstertal - Hörhalde, Muggenbrunn, Oberried und Wieden - Königshütte, um 42 Gew.-% im Falle Todtnau - Schönenbach) in Verbindung mit hohen Prozeßtemperaturen und rascher Abkühlung nach dem Abstich die glasige Erstarrung. Betrachtet man die Pauschalzusammensetzungen der Schlacken aus dieser Epoche, so läßt sich keinerlei Bevorzugung einer bestimmten Zuschlagart - neben Quarz - erkennen (siehe auch Abb. 57). Es handelt sich vielmehr um ausgesprochene Mischsilikate, deren Zusammensetzung offenbar stark von den jeweiligen Ausgangserzen abhängig ist. Die Schlackenzusammensetzungen können, mit Ausnahme der fluorreichen Varianten von Todtnau - Schönenbach und Wieden - Königshütte, im System An–FeO–SiO_2 dargestellt werden, fallen dort überwiegend in den SiO_2-gesättigten Bereich (Cristobalit/-

---

243 Dies geht aus den zahlreichen Arbeiten Schlageters über das Hüttenwesen dieser Zeit eindeutig hervor.

244 Vgl. hierzu z.B. GSTREIN 1986, GSTREIN 1988 sowie GSTREIN 1989.

Tridymit-Feld) und deuten auf Prozeßtemperaturen im Bereich von 1250 bis 1400 °C hin (Abb. 50).

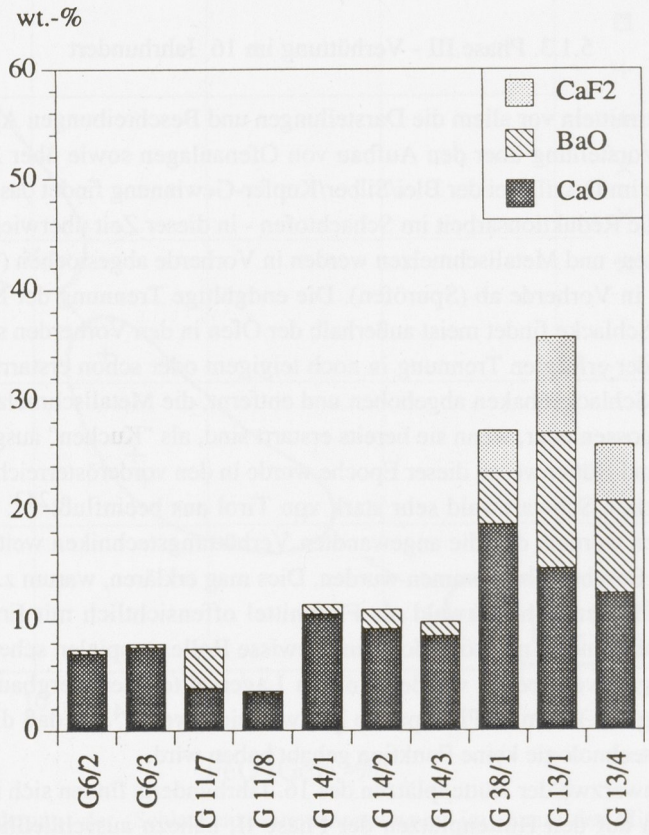


Abb. 54 CaF_2-, BaO- und CaO-Gehalte in den Schlacken des 16. Jahrhunderts; G 6: Münstertal - Hörhalde, G 11: Muggenbrunn, G 14: Oberried, G 38: Wieden - Königshütte, G 13: Todtnau - Schönenbach.

Aus dem überlieferten Schwazer Bericht aus dem Jahre 1540 über den Bergbau bei Todtnau (siehe S. 106 f) gehen nähere Einzelheiten über die Art der Rohstoffe, die damals bei der Verhüttung in den vorderösterreichischen Hüttenwerken eingesetzt wurden, hervor. Als wesentliche schlackenbildende Zuschlagstoffe werden dabei Retourschlacken genannt, also in den Hüttenprozeß rückgeführte Schlackenabfälle aus vorangegangenen Verhüttungsdurchgängen. Ein Einsatz von speziellen Flußmitteln wie Flußspat oder Kalkstein wird dagegen nicht erwähnt. Die übrigen Angaben in dieser Überlieferung beziehen sich auf "Frisch Werke", das heißt auf bleireiche Zusätze (Blei, Bleiglätte, Herd) und Kupferstein, die vor allem für die Metallausbringung, nicht aber für die Schlackenzusammensetzung von Bedeutung waren.

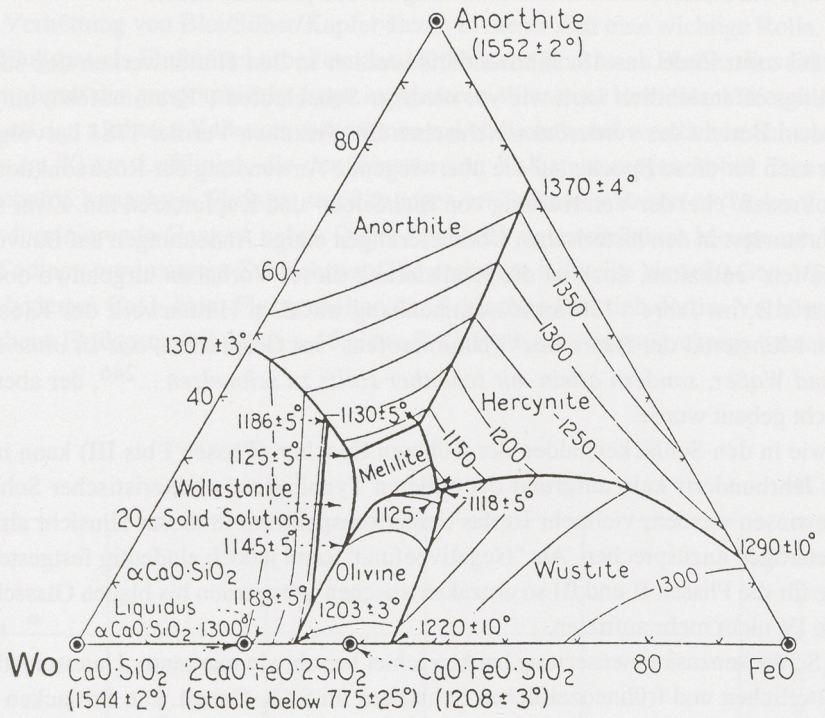


Abb. 55 Das ternäre Phasensystem An–Wo–FeO nach SCHAIRER 1942.

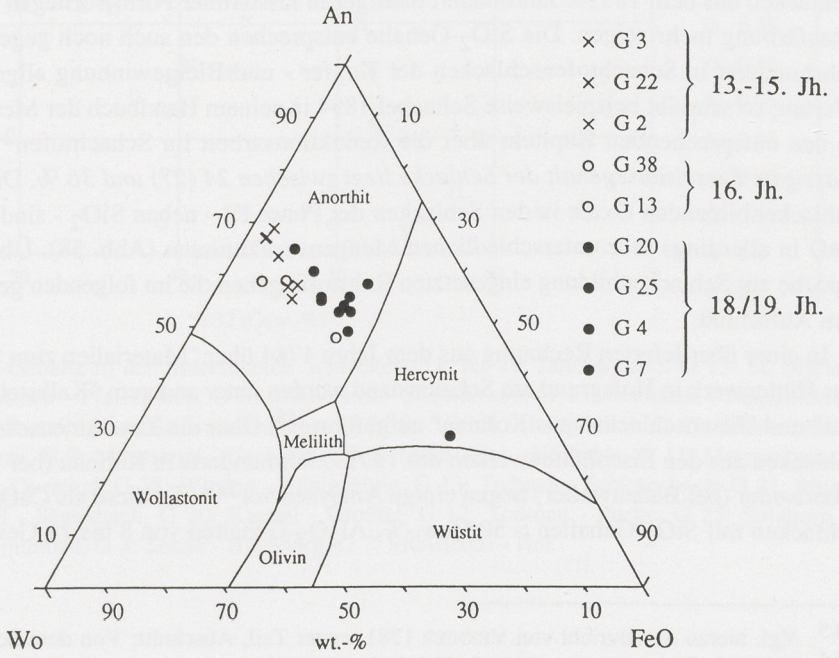


Abb. 56 Schlackenzusammensetzungen im System An–Wo–FeO (Berechnung nach BACHMANN 1980); G 3: St. Ulrich - Langdobel, G 22: Münstertal - Willnau, G 2: Münstertal - Gschwand, G 38: Wieden - Königshütte, G 13: Todtnau - Schönenbach, G 20: Kappel - Großtal, G 25: Sulzburg - Schwimmbad, G 4: Sexau - Hochburg, G 7: Münstertal - Hof.

5.1.4. Phase IV - Verhüttung im 18./19. Jahrhundert

Zumindest bis zum Ende des 18. Jahrhunderts wurden in den Hüttenwerken des südlichen Schwarzwaldes offensichtlich nach wie vor niedrige Schachtöfen ("Krummöfen") eingesetzt, wie es aus dem Bericht des vorderösterreichischen Bergbeamten Vernier 1781 hervorgeht[245]. Dies deutet auch für diese Epoche auf die überwiegende Anwendung der Röstreduktionsarbeit ("deutscher Prozeß") bei der Verarbeitung von Blei/Silber- und Kupfererzen hin. Zwar sind aus dem 18. Jahrhundert in den historischen Überlieferungen einige Andeutungen auf Bauvorhaben für "Flammöfen" enthalten, doch ist die Realisierung dieser Vorhaben nirgendwo dokumentiert. So war z.B. im Jahre 1728 im Zusammenhang mit dem Hüttenwerk des Klosters St. Trudpert im Münstertal der Bau eines "Flammierofens" im Gespräch ... *das ist ohne Kohlen, Blaßbalg und Waßer, sondern allein mit scheither Holtz zu schmelzen* ...[246], der aber offensichtlich nicht gebaut wurde.

Anders wie in den Schlackenhalden der früheren Epochen (Phasen I bis III) kann im Falle des 18./19. Jahrhunderts kein aufgrund der äußeren Typologie charakteristischer Schlackentypus ausgewiesen werden; vielmehr ist das Schlackenspektrum in dieser Hinsicht als ausgesprochen heterogen anzusprechen. Als "Negativbefund" kann jedoch eindeutig festgestellt werden, daß die für die Phasen II und III so charakteristischen grüngrauen bis blauen Glasschlacken in der Phase IV nicht mehr auftreten.

Von der Schlackenzusammensetzung her betrachtet besteht ein markanter Unterschied zu den spätmittelalterlichen und frühneuzeitlichen Schlacken im SiO_2-Gehalt. Die Schlacken aus der Zeit des 18./19. Jahrhunderts sind grundsätzlich von stark basischem Charakter mit SiO_2-Gehalten zwischen 24 und 37 Gew.-% gegenüber 39 bis 63 Gew.-% SiO_2 in den Schlacken der Phasen II und III (Abb. 57). Dieser geringere SiO_2-Gehalt ist mit ein Grund dafür, daß die Schlacken aus dem 18./19. Jahrhundert häufiger in kristalliner Form vorliegen und auch keine Blaufärbung mehr zeigen. Die SiO_2-Gehalte entsprechen den auch noch gegen Ende des 19. Jahrhunderts in Schachtofenschlacken der Kupfer - und Bleigewinnung allgemein üblichen Werten; so schreibt beispielsweise Schnabel 1894 in seinem Handbuch der Metallhüttenkunde in den entsprechenden Kapiteln über die Reduktionsarbeit im Schachtofen[247]: *Der zweckmässigste Kieselsäuregehalt der Schlacke liegt zwischen 24 (27) und 36 %.* Die wesentlichen schlackenbildenden Oxide in den Schlacken der Phase IV - neben SiO_2 - sind FeO, CaO und BaO in allerdings sehr unterschiedlichen Mengenverhältnissen (Abb. 58). Über die in dieser Epoche zur Schlackenbildung eingesetzten Rohstoffe geben die im folgenden gemachten Angaben Aufschluß.

In einer überlieferten Rechnung aus dem Jahre 1784 über "Materialien zum Schmelzen" für das Hüttenwerk in Hofsgrund am Schauinsland werden unter anderem "Kalkstein aus Merzhausen" und "Eisenschlacken aus Kollnau" aufgeführt[248]. Über die Zusammensetzung von Eisenschlacken aus den Eisenhüttenwerken des 18./19. Jahrhunderts in Kollnau (bei Waldkirch) und Oberweiler (bei Badenweiler) liegen einige Analysen vor[249], die diese als CaO/Al_2O_3-Silikatschlacken mit SiO_2-Gehalten > 50 Gew.-%, Al_2O_3-Gehalten von 8 bis 14 Gew.-% und CaO-

---

245 Vgl. hierzu den Bericht von VERNIER 1781, erster Teil, Abschnitt: Von dem Schmelzen.

246 Zitiert in SCHLAGETER 1989, S. 236 f (Quellenhinweis nicht ganz eindeutig, Generallandesarchiv Karlsruhe, 15/1 I. 5, I. 26 und XI. 3).

247 SCHNABEL 1894, S. 89 (Kupfergewinnung) bzw. S. 346 (Bleigewinnung).

248 Zitiert in METZ 1966, S. 116; siehe auch im Text S. 145.

249 GOLDENBERG 1990, S. 171 sowie GOLDENBERG 1993, S. 244; vgl. auch S. 256 im Anhang.

Gehalten von 25 bis 30 Gew.-% ausweisen. CaO als schlackenbildendes Oxid spielt demnach bei der Verhüttung von Blei/Silber/Kupfer-Erzen in dieser Zeit eine wichtige Rolle.

Mit Flußspat als Flußmittel arbeitete das Hüttenwerk Todtnau - Poche; dies läßt sich unter anderem durch die geographische Lage im hinteren Wiesental bzw. durch die großen Entfernungen zu den nächsten Kalksteinvorkommen am südlichen und westlichen Schwarzwaldrand erklären (> 20 km Luftlinie), die den Einsatz von Kalkstein wegen hoher Transportkosten unwirtschaftlich machten. Flußspat stand dagegen im Todtnauer Revier als in den dortigen Erzgängen dominierende Gangart neben Quarz in nahezu unbeschränkter Menge zur Verfügung. Die in Todtnau produzierten Schlackenabfälle enthalten teilweise bis > 20 Gew.-% Fluor; aus den analysierten CaO- bzw. Fluorgehalten der Schlacken läßt sich der im Verhüttungsprozeß aufgegebene Flußspatanteil zu bis > 40 Gew.-% CaF_2 in der Ausgangscharge berechnen!

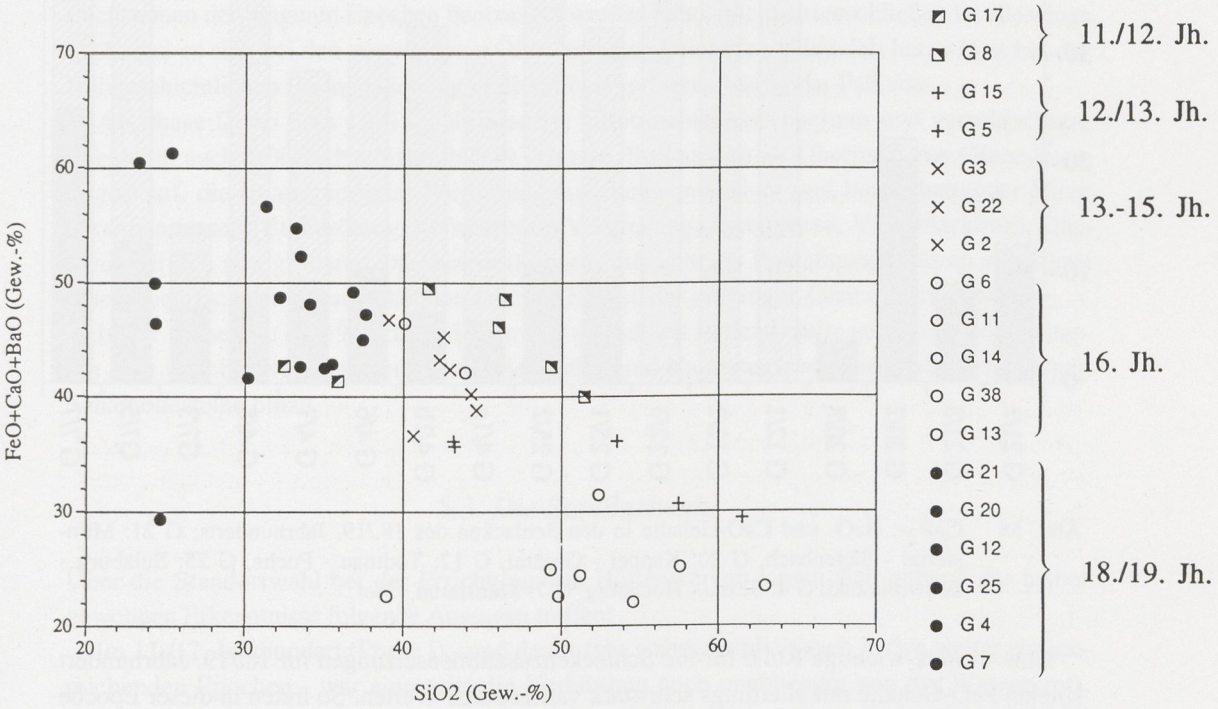


Abb. 57 SiO_2-Gehalte in den untersuchten Schlacken (11. bis 19. Jahrhundert); G 17: St. Marie-aux-Mines - Pfaffenloch, G 8: Münstertal - Süßenbrunn, G 15: Seelbach - Dautenstein, G 5: Denzlingen - Schweizermatten, G 3: St. Ulrich - Langdobel, G 22: Münstertal - Willnau, G 2: Münstertal - Gschwand, G 6: Münstertal - Hörhalde, G 11: Muggenbrunn, G 14: Oberried, G 38: Wieden - Königshütte, G 13: Todtnau - Schönenbach, G 21: Münstertal - Sägenbach, G 20: Kappel - Großtal, G 12: Todtnau - Poche, G 25: Sulzburg - Schwimmbad, G 4: Sexau - Hochburg, G 7: Münstertal - Hof.

In den Ausführungen über die Hüttenplätze des 18./19. Jahrhunderts wurde gezeigt, daß in einigen Hüttenwerken dieser Zeit - unter anderem aus wirtschaftlichen Gründen - Schwerspat anstelle von CaO-liefernden Zuschlägen bei der Verhüttung eingesetzt wurde, so z.B. in Sulzburg - Schwimmbad, Münstertal - Hof und Sexau - Hochburg. Der BaO-Gehalt in den entspre-

chenden Schlacken beträgt zwischen 20 und 30 Gew.-%. Häufig treten in diesen Schlacken Bariumfeldspäte als kristalline Hauptbestandteile auf. Schwerspat stand als verbreitete Gangart in den betreffenden Lagerstätten in großen Mengen zur Verfügung. Ähnlich hohe BaO-Gehalte konnten in den Schlacken der älteren Epochen nur in einem Falle (St. Ulrich - Langdobel, 13./14. Jahrhundert) festgestellt werden.

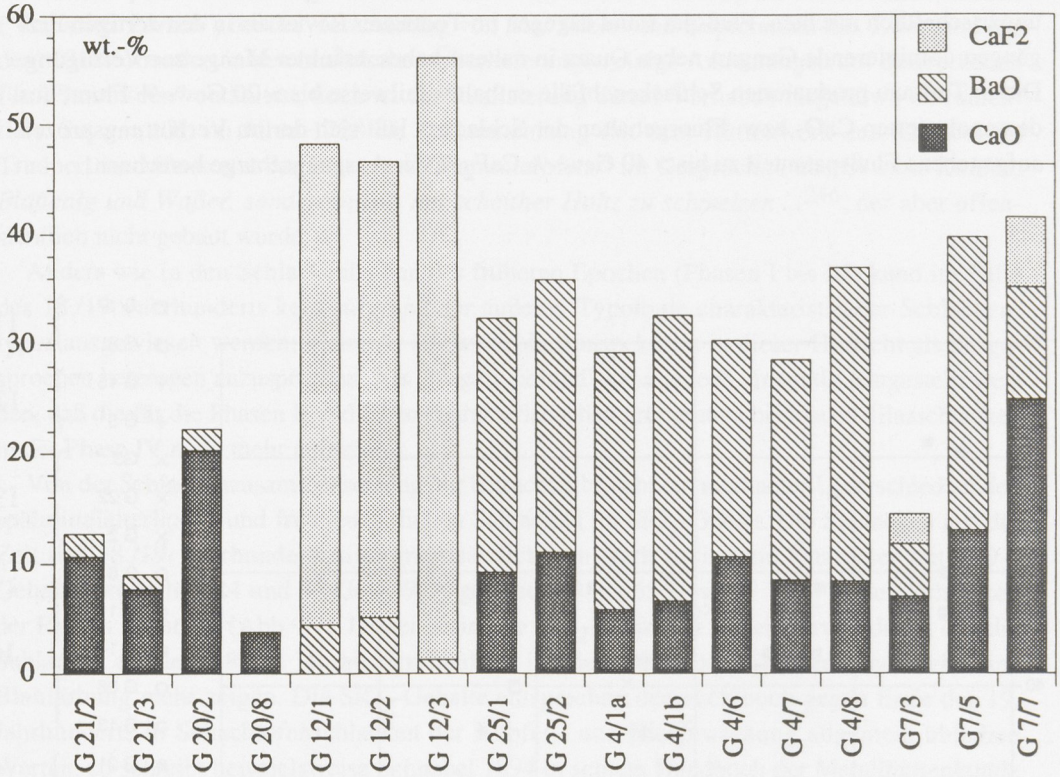


Abb. 58 CaF_2-, BaO- und CaO-Gehalte in den Schlacken des 18./19. Jahrhunderts; G 21: Münstertal - Sägenbach, G 20: Kappel - Großtal, G 12: Todtnau - Poche, G 25: Sulzburg - Schwimmbad, G 4: Sexau - Hochburg, G 7: Münstertal - Hof.

Eine weitere wichtige Rolle für die Schlackenzusammensetzungen im 18./19. Jahrhundert spielen FeO-Gehalte mit allerdings sehr stark variierenden Werten. So treten in dieser Epoche auch wieder größere Mengen von fayalitischen Schlacken in Erscheinung, wie z.B. auf den Hüttenplätzen Münstertal - Sägenbach und Münstertal - Hof.

Die CaO- und BaO-Silikatschlacken dieser Epoche können bedingt im (erweiterten) Phasensystem An–FeO–Wo (Abb. 54; System 3 nach Bachmann) dargestellt werden, fallen dort in das Anorthitfeld und weisen auf Liquidustemperaturen im Bereich zwischen 1200 und 1350 °C hin (Abb. 55), was wiederum Prozeßtemperaturen im Bereich von 1250 bis 1400 °C entsprechen würde. Allerdings führen hohe BaO-Gehalte in Schlacken im allgemeinen zu einer deutlichen Herabsetzung der Schmelztemperaturen (bis < 1100 °C)[250], so daß die Heranziehung des Phasensystems An–FeO–Wo zur Abschätzung von Prozeßtemperaturen auch in diesem Falle problematisch ist.

250 Zum Einfluß von BaO auf die Schmelztemperaturen von Silikatschlacken vgl. TAFEL 1951, S. 323.

5.2. Das Material zum Ofenbau

Während der Geländearbeiten wurden bei den Sondiergrabungen in der Regel auch Reste von Ofenbruch aufgefunden, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit allerdings nicht näher untersucht werden konnten. Dennoch erlaubt eine makroskopische Charakterisierung bzw. die Materialansprache erste Aussagen über die zum Ofenbau zu den verschiedenen Zeiten verwendeten Materialien.

Auf den Hüttenplätzen der Phase I (11./12. Jahrhundert) wurden als Reste von Ofenmaterial nahezu ausschließlich verziegelte und einseitig verschlackte Lehmfragmente aufgefunden, die die ehemalige Lehmauskleidung von Ofeninnenräumen repräsentieren. Aus diesem Befund lassen sich - mit Vorbehalt - folgende Schlüsse ziehen: Die verwendeten Öfen waren von ihren Abmessungen her relativ klein, die Prozeßtemperaturen relativ niedrig und der Betrieb erfolgte nicht kontinuierlich - andernfalls hätte eine wesentlich stärkere Beeinflussung von am Aufbau der Öfen beteiligten Mauersteinen durch die einwirkende Hitze eintreten müssen, wie es bei den Ofensteinen der jüngeren Epochen beobachtet werden kann. Nicht auszuschließen ist allerdings auch, daß es sich bei den verwendeten Öfen um reine Lehmöfen gehandelt hat, wie es bei der frühgeschichtlichen Eisengewinnung im Rennfeuerverfahren häufig der Fall war.

Ab Phase II (ab dem 12./13. Jahrhundert) treten neben verziegeltem und verschlacktem Ofenlehm auch größere Natursteinblöcke (Gneise, Sandsteine) als Überreste von Ofenmauerungen auf, die in ausgeprägter Form die Einwirkung intensiver und langanhaltender Hitze erkennen lassen (Brandrötung, tiefreichende Vergrusung, Sprengrisse, Verschlackung). Dies kann mit den nun größeren Ofenkonstruktionen, mit höheren Prozeßtemperaturen sowie mit einem mehrfachen bzw. auch kontinuierlichen Betrieb der jeweiligen Öfen erklärt werden.

In der Phase IV (18./19. Jahrhundert) treten schließlich zu den bereits genannten und weiterhin zum Ofenbau verwendeten Materialien Lehm und Natursteine auch in größerem Umfang Schamottesteine hinzu.

5.3. Die Standortwahl

Über die Standortwahl bei der Errichtung von Hüttenwerken lassen sich anhand der bisher gewonnen Erkenntnisse folgende Aussagen treffen:

Im 11./12. Jahrhundert (Phase I) - und damit sehr wahrscheinlich auch in den weiter zurückreichenden Epochen - war einerseits die Verhüttung noch unabhängig von der Wasserkraft, andererseits dürfte die Versorgung mit Holzkohle aufgrund der noch wenig berührten Wälder kaum problematisch gewesen sein. Die Wahl des Standortes konnte deshalb in dieser Hinsicht relativ flexibel gehandhabt werden. So liegen die beiden einzigen aus dieser Epoche bekannten Hüttenplätze (Münstertal - Süßenbrunn, St. Marie-aux-Mines - Pfaffenloch) abseits von fliessenden Gewässern, in Hanglage und in unmittelbarer Nähe der jeweiligen Lagerstätte.

Diese Standortbeschreibung kann jedoch nicht für Hüttenplätze aus dieser frühen Epoche verallgemeinert werden. Vielmehr ist davon auszugehen, daß die meisten Hüttenwerke dieser Zeit in Siedlungsnähe - also überwiegend in den Talausgängen am Schwarzwaldrand - gestanden haben. Andernfalls hätten während der intensiven Geländeprospektion aufgrund der im allgemeinen günstigen Erhaltungs- und Lokalisierungsbedingungen für Schlackenhalden in Hanglage zahlreiche weitere Hüttenplätze aus dieser Zeit aufgefunden werden müssen; so bereitete z.B. die Auffindung von mittelalterlichen Bergschmiedeplätzen unmittelbar bei den Abbau-

stellen und mit in der Regel nur kleinen Schlackenhalden keine großen Schwierigkeiten[251]. Eine andere Ausgangssituation ist dagegen in den Talauen und in den Schwemmfächerbereichen am Schwarzwaldrand gegeben. Hier haben seit dem späten Mittelalter erhebliche Sedimentbewegungen (Erosion und Sedimentation) stattgefunden, die heute noch vorhandene hochmittelalterliche und ältere Kulturschichten bzw. Bodenbefunde stellenweise metermächtig überdecken können[252]. Bei Bollschweil, südlich von Freiburg, konnte beispielsweise 1993 in einer Baugrube unter einer 70 cm mächtigen Auelehmbedeckung eine offensichtlich hochmittelalterliche Kulturschicht mit Befunden einer Blei/Silber-Erzverhüttung dokumentiert werden[253].

Ab dem 12./13. Jahrhundert spielt die Möglichkeit der Wasserkraftnutzung bei der Wahl der Hüttenstandorte eine entscheidende Rolle. Alle lokalisierten Hüttenplätze liegen von nun an systematisch in der Nähe von Bachläufen, können dabei allerdings auch bis in die Hochlagen des Südschwarzwaldes angetroffen werden, wie beispielsweise im Schauinslandbereich (z.B. Münstertal - Willnau, Münstertal - Sägenbach). Wo Aufschlagwasser nicht unmittelbar aus einem Bachlauf entnommen werden konnte, wurde dieses über Wassergräben ("Wuhre") aus dafür speziell angelegten Staubecken ("Kunstteiche") herbeigeführt.

Verursacht durch den immensen Holzverbrauch der Montanindustrie, der seit dem Mittelalter zudem auch von anderen Gewerben, wie z.B. der Glasproduktion, mitgetragen wurde, rückte schon früh der Faktor Holz zum entscheidenden Kriterium bei der Standortwahl auf. Dies veranschaulichen Beispiele wie die aufgezeigte Verlagerung von Hüttenstandorten im Bereich Schauinsland/Oberes Münstertal (siehe auch S. 112 f) im Laufe des späten Mittelalters und der frühen Neuzeit oder auch die Errichtung eines Hüttenwerkes in Oberried im 16. Jahrhundert zur Verhüttung von Erzen aus den Revieren im 70 km (Luftlinie) entfernt gelegenen Lebertal in den Vogesen (siehe auch S. 126).

---

251 Vgl. hierzu GOLDENBERG 1990, S. 96 ff und S. 163 ff.

252 Vgl. hierzu auch die Ausführungen zu den Hüttenplätzen Denzlingen - Schweizermatten (S. 76 ff) und Seelbach - Dautenstein (S. 80 ff) sowie ZOLLINGER/MÄCKEL 1989.

253 Vgl. hierzu SIEBENSCHOCK/WAGNER 1994.

6. Zusammenfassung

Mit der vorliegenden Arbeit wird der Forschungsstand zum Thema "frühes Metallhüttenwesen im Südschwarzwald" als Teilaspekt der im Jahre 1987 an der Universität Freiburg begonnenen interdisziplinären Erforschung der Schwarzwälder Montangeschichte vorgestellt. Grundlage und Ausgangspunkt für diese Arbeit bildeten das vorhandene und bereits umfangreich dokumentierte historische Quellenmaterial zur Bergbaugeschichte im Schwarzwald, das ebenfalls zur Verfügung stehende breite Basiswissen zu den Schwarzwälder Lagerstätten sowie die Ergebnisse des von der Volkswagen-Stiftung von 1987 bis 1990 geförderten montanarchäologischen Prospektionsprojektes *"Zur Frühgeschichte des Erzbergbaus und der Verhüttung im südlichen Schwarzwald"*.

Wesentliche Aufgabe des im Rahmen des Schwerpunktes *"Archäometallurgie"* von der Volkswagen-Stiftung geförderten Forschungsprojektes war es, ein möglichst breites Grundwissen über das im Schwarzwald noch weitgehend unerforschte Metallhüttenwesen zu erarbeiten, auf welchem nachfolgende archäologische und archäometallurgische Untersuchungen mit speziellen Fragestellungen aufbauen können. In erster Linie galt es, Hüttenplätze der Blei-, Silber- und Kupfergewinnung aufzufinden, diese zu datieren, den Erhaltungszustand von Geländebefunden festzustellen sowie das archäometallurgische Fundmaterial aufzunehmen, zu charakterisieren und - soweit möglich - zu interpretieren. Die hierbei erzielten Ergebnisse, insbesondere diejenigen aus den naturwissenschaftlichen Untersuchungen an den Verhüttungsrückständen, sollten darüberhinaus Erkenntnisse zur Entwicklung der Hüttentechnologie in diesem Regionalraum liefern.

Die vorliegende Arbeit umschreibt zu Beginn mit einer kurzen Einführung den historischen und lagerstättenkundlichen Rahmen für den Südschwarzwälder Bergbau sowie die kulturhistorische Fragestellung. Da die Forschungsergebnisse sich nicht nur an den sich mit Archäometallurgie beschäftigenden Naturwissenschaftler wenden, sondern auch und vor allem an den Montanarchäologen und Montanhistoriker, erschien es angebracht, in der Einführung auch einige hüttenkundliche Grundlagen zu vermitteln. Diese gehen auf Grundprinzipien der pyrometallurgischen Metallgewinnung ein, auf Ausgangserze, pyrometallurgische Abfallprodukte und deren Bedeutung für Prozeßrekonstruktionen sowie auf mögliche Ofenkonstruktionen.

Der katalogartig aufgebaute Hauptteil der Arbeit stellt die untersuchten Hüttenplätze im einzelnen vor. Dieser Teil ist chronologisch aufgebaut und dabei in verschiedene Epochen gegliedert, beginnend mit der Frühgeschichte. Als Kriterien für die Gliederung wurden - neben der Datierung als Grundvoraussetzung - Standortaspekte, archäologische Befunde, Schlackentypologien, mineralogisch/metallurgische Untersuchungsergebnisse und historische Quellen herangezogen. Die Beschreibung der einzelnen Hüttenplätze beginnt jeweils mit einer genauen Lageangabe; sodann werden historische Überlieferungen - soweit vorhanden - wiedergegeben und die Geländebefunde beschrieben. Die Vorstellung des metallurgischen Fundmaterials wird ergänzt von einer Bilddokumentation sowie zahlreichen Analysetabellen im Anhang. Zu jedem Fundplatz wird im Anschluß an die Befundbeschreibung eine kurze Bewertung im Hinblick auf die Möglichkeiten weiterführender archäologischer Untersuchungen abgegeben.

Dem Katalogteil folgen schließlich Ausführungen über technologische Entwicklungen im Südschwarzwälder Metallhüttenwesen, soweit diese anhand der bisherigen Untersuchungsergebnisse aufgezeigt werden können. Hierbei sind auch einige Hüttenplätze aus dem Mittleren Schwarzwald sowie ein Hüttenplatz aus den Vogesen mitberücksichtigt.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die in relativ großer Zahl vorliegenden Publikationen zur Montangeschichte des Südschwarzwaldes stellen einerseits eine solide Forschungsgrundlage für die Zeit ab dem Späten Mittelalter dar und zeigen andererseits, daß in den verschiedenen Archiven ein überaus vielfältiges Aktenmaterial vorhanden ist, das als wertvolle Informationsquelle bei weitem noch nicht ausgeschöpft zu sein scheint. Dieses Material wird von den jeweiligen Bearbeitern in mehr oder weniger umfangreichen Auszügen präsentiert und interpretiert. Vollständige und wortgetreue Wiedergaben der jeweiligen Originale sind dabei allerdings nicht immer die Regel; auch kommt es relativ häufig vor, daß keine Quellenangaben gemacht werden, so daß die Überprüfung bzw. Vervollständigung im Bedarfsfalle nicht erfolgen kann. Eine zusammenfassende Auswertung aller bislang publizierten historischen Informationen über das Bergbau- und Hüttenwesen bzw. über die jeweiligen politischen und wirtschaftlichen Rahmenbedingungen in den einzelnen Epochen - unterstützt von gezielten Archivstudien - durch einen Montanhistoriker wäre für die Zukunft äußerst wünschenswert.

2. Die Auffindung von frühen Hüttenplätzen im Südschwarzwald (mittelalterlich und älter) gestaltet sich als ausgesprochen schwierig. Mit zunehmendem Alter verringert sich die Zahl lokalisierbarer Befunde drastisch. Das Volumen der noch vorhandenen Schlackenhalden bzw. die Menge an metallurgischen Abfallprodukten ist zudem, von wenigen Ausnahmen abgesehen, überraschend gering und steht in keinem Vergleich zu den beispielsweise aus dem Vorderen Orient bekannten Schlackenhalden ur- und frühgeschichtlicher Metallgewinnung mit Tausenden und Hunderttausenden von Tonnen Schlacke. Für diesen Umstand gibt es im wesentlichen zwei Erklärungen: Zum einen handelt es sich bei den Lagerstätten im südlichen Schwarzwald um vergleichsweise kleine Erzvorkommen, woraus eine von vorneherein relativ bescheidene Gesamtproduktionsmenge abzuleiten ist, zum anderen sind im Schwarzwald einschneidende geomorphodynamische Prozesse seit dem Mittelalter nachweisbar, die zu einer weitgehenden Abtragung von Schlackenhalden und Hüttenplätzen in Erosionsbereichen bzw. zu einer Überlagerung von Befunden mit Sedimenten in den tiefergelegenen Talauen geführt haben. Die Erfahrungen der letzten Jahre in Freiburg haben gezeigt, daß es für den äußerst schwierigen Nachweis früh- oder urgeschichtlicher Bergbau- und Verhüttungsaktivitäten zunächst unbedingt notwendig ist, sich eingehend auch mit der jüngeren Bergbaugeschichte seit dem Mittelalter und bis ins letzte Jahrhundert zu befassen; nur auf diesem Wege kann es letztendlich gelingen, die stark überprägten älteren Spuren - dort, wo sie noch vorhanden sind - aus den jüngeren Befunden herauszufiltern und so für archäologische Untersuchungen zugänglich zu machen.

3. Während bei Oberflächenbegehungen Verhüttungsabfälle meist nur in Form von Schlakken aufgefunden werden können, die zudem zeitlich nicht näher einzuordnen sind, haben die durchgeführten Sondiergrabungen mit wenig Aufwand ein wesentlich vielfältigeres metallurgisches Fundmaterial erbracht sowie darüberhinaus in fast allen Fällen auch datierbares Material in Form von Keramikscherben und Holz- bzw. Holzkohleproben aus stratigraphisch definierten Schichten geliefert. Die gewählte Untersuchungsmethode - kleine Sondiergrabungen von in der Regel 2 x 1 m Grundfläche in Schlackenhalden - hat sich dabei für die Bewältigung der gestellten Aufgaben bestens bewährt. Diese zeitsparende und kostengünstige Vorgehensweise ist für vergleichbare Vorhaben, die zunächst den Charakter einer Erkundung des archäologischen bzw. archäometallurgischen Informationsgehaltes einzelner Fundplätze aufweisen, zu empfehlen.

Die Ergebnisse dieser kleinräumigen Untersuchungen liefern darüberhinaus gute Auswahlkriterien für eventuelle spätere archäologische Ausgrabungen.

4. In Bezug auf die Erhaltung von Bodenbefunden kann festgestellt werden, daß in den höheren Lagen des südlichen Schwarzwaldes trotz Erosionseinwirkung noch relativ aussichtsreiche Befundsituationen angetroffen werden können. Dies gilt ebenso und insbesondere für Befunde in Hanglagen, die nicht im unmittelbaren Abtragungs- bzw. Sedimentationsbereich von fliessenden Gewässern liegen. Für die anzunehmenden zahlreichen Hüttenwerke der frühen Epochen (mittelalterlich und älter), die ehemals in den Talbereichen gestanden haben dürften und deren Standorte bislang noch nicht lokalisiert wurden, kann davon ausgegangen werden, daß Befunde mancherorts durchaus noch in guter Erhaltung vorhanden sind, diese aber von Sedimenten überlagert im Boden verborgen liegen und nur durch zufällige Beobachtungen, z.B. bei Bebauungsmaßnahmen, ans Tageslicht befördert werden.

5. Die Datierung der aufgefundenen Hüttenplätze läßt sich durch eine kombinierte Auswertung von ^{14}C-Daten, Keramikfunden und historischen Überlieferungen in den meisten Fällen gut bewerkstelligen, wobei Bestimmungen von ^{14}C-Altern für die Neuzeit in der Regel nicht notwendig bzw. ab dem 17. Jahrhundert (ab etwa 1650) auch kaum mehr möglich sind. Für die älteren Hüttenplätze (mittelalterlich und älter) ist dagegen eine Hinzuziehung von ^{14}C-Datierungen unerläßlich. Dabei ist darauf zu achten, daß Einzeldaten aus der Radiocarbondatierung grundsätzlich mit Vorsicht zu genießen sind, da erfahrungsgemäß immer wieder unerklärliche "Ausreißer" auftreten können. Zwei bis drei Bestimmungen an unterschiedlichen Proben aus dem gleichen Befundzusammenhang sind deshalb zur Absicherung von Datierungsergebnissen in jedem Falle anzustreben.

6. Über die mineralogisch/chemische Untersuchung des Fundmaterials können zahlreiche Erkenntnisse über Herkunft und Art von bei der Verhüttung eingesetzten Rohstoffen gewonnen werden, ebenso über einzelne pyrotechnische Verfahrensschritte sowie über hüttentechnische Entwicklungsprozesse. So läßt sich bei den mittelalterlichen Hüttenplätzen meist der direkte Bezug zu denjenigen Lagerstätten herstellen, aus denen die verhütteten Erze gefördert wurden. Es kann aufgezeigt werden, daß neben der Gewinnung von Blei und Silber auch die Gewinnung von Kupfer im südlichen Schwarzwald eine nicht unwesentliche Rolle gespielt hat. Oftmals lassen sich in diesem Zusammenhang Blei/Silber- und Kupfermetallurgie nicht ohne weiteres voneinander trennen, was auf die meist polymetallischen Ausgangserze zurückzuführen ist, die eine gleichzeitige bzw. sukzessive Gewinnung der verschiedenen Metalle erforderlich machten bzw. ermöglichten. Bei der Verhüttung von Blei-, Silber- und Kupfererzen spielte im südlichen Schwarzwald die Reduktionsarbeit im Schachtofen - später der "deutsche Prozeß" genannt - bis ins 19. Jahrhundert hinein eine maßgebliche Rolle; dabei wurden, zumindest seit dem späten Mittelalter und soweit es sich nachvollziehen läßt, im wesentlichen niedrige Schachtöfen, sogenannte Krummöfen, eingesetzt.

7. In Bezug auf die technologische Entwicklung im Hüttenwesen des Südschwarzwaldes lassen sich verschiedene zeitliche Phasen unterscheiden, die im wesentlichen mit der allgemeinen gesellschaftlichen und technologischen Entwicklung in der Geschichte Mitteleuropas im 2. Jahrtausend n. Chr. konform gehen, was sich durch die enge Vernetzung und gegenseitige Beeinflussung der verschiedenen Bereiche wie Grundstoffproduktion, Handel und Wirtschaft, Gesellschaft und Politik leicht erklären läßt. Besonders hervorzuheben ist in diesem Zusam-

menhang der gelungene Nachweis tiefgreifender Veränderungen im mittelalterlichen Metallhüttenwesen im Laufe des 12. Jahrhunderts durch die Einführung der Wasserkraftnutzung. Diese Veränderungen betreffen unter anderem Ofenbauweise, Gebläsetechnik, Rohstoffzusammenstellung und Produktionsumfang und lassen deutliche Parallelen zu anderen Produktionszweigen, wie z.B. der Eisengewinnung oder auch der Glasherstellung, erkennen. Mit diesem "technologischen Aufbruch" wird praktisch die nachfolgende Entwicklung zum montantechnischen Hochstand zur Zeit Agricolas im 16. Jahrhundert eingeleitet.

Mit der Einführung von mit Wasserkraft betriebenen Gebläsen erweiterten sich die hüttentechnischen Möglichkeiten erheblich. Ein Grund hierfür waren nun leichter zu erreichende höhere Prozeßtemperaturen. Hierdurch konnte wiederum die Zusammenstellung der Rohstoffe bzw. der Einsatz von Zuschlagstoffen variabler gestaltet werden. Wurde noch im 11./12. Jahrhundert vor allem über fayalitische Schlacken mit relativ niedrigen Liquidustemperaturbereichen (1150 bis 1250 °C) verhüttet, so kamen nach dem Technologieumschwung im 12./13. Jahrhundert und bis zum 16. Jahrhundert besonders kieselsäurereiche Schlacken, die höhere Prozeßtemperaturen erforderlich machten (1250 - 1350 °C), zum Einsatz. Eine Bereicherung der hüttentechnischen Verfahren stellt zweifellos der gezielte Einsatz von Flußspat als Flußmittel dar, der - erstmals für das mitteleuropäische Hüttenwesen - bereits im 13./14. Jahrhundert nachgewiesen werden kann.

Spätestens seit dem 16. Jahrhundert geht mit dem Hüttenwesen eine naturwissenschaftliche, chemisch/analytische Betrachtungsweise einher, die in der Unterhaltung von chemischen Laboratorien, in diesem Falle von Probierwerkstätten, zum Ausdruck kommt. Überreste einer solchen Probierwerkstatt aus dem 16. Jahrhundert konnten in Form von technischer Keramik (Probiertiegel und Muffelfragmente) auf dem Hüttenplatz Muggenbrunn aufgefunden werden. Bemerkenswert ist hierbei die verblüffende Übereinstimmung der aufgefundenen Objekte mit den bei Agricola abgebildeten und beschriebenen Utensilien einer Probierwerkstatt aus dem 16. Jahrhundert.

8. Die Standortwahl für Hüttenwerke richtet sich verständlicherweise in erster Linie nach der Verfügbarkeit der benötigten Rohstoffe. Hierzu gehören jedoch nicht nur die Erze, Zuschläge und Holz bzw. Holzkohle sondern beispielsweise auch Wasser und ein geeigneter Lehm zum Ofenbau sowie seit dem 12. Jahrhundert auch Wasser als Energieträger. Da die Innenauskleidung der Öfen i.d.R. aus Lehm bestand, der einer starken und schnellen Abnutzung während der Verhüttung unterlag, waren häufige Ausbesserungen und Erneuerungen der Lehmaufträge notwendig, die einen dauernden Bedarf an Wasser und größeren Mengen an Lehm hervorriefen. Zwei untersuchte Hüttenplätze in Hanglage aus dem 11./12. Jahrhundert belegen dies eindrücklich durch ihre jeweilige Positionierung in unmittelbarer Nähe eines Quellaustrittes. Seit dem 12./13. Jahrhundert sind die Standorte - verursacht durch die einsetzende Nutzung der Wasserkraft zur Aufbereitung und zum Betreiben von Blasebälgen - an die Nähe von fließenden Gewässern gebunden. Eine Abhängigkeit der Standortwahl für den Bau von Verhüttungsanlagen von dem Energieträger Holz kann erstmals anhand von Standortwechseln, die eindeutig dem Wald folgen, für das spätmittelalterliche Hüttenwesen nachgewiesen werden.

—

In der Zusammenschau der vielfältigen archäologischen und archäometallurgischen Befunde und historischen Überlieferungen spiegelt sich die wechselhafte Geschichte des Montanwesens im Südschwarzwald wider, lassen sich Blütezeiten und Niedergangsphasen des Blei-, Silber- und

Kupferbergbaus sowie technologische Entwicklungen rekonstruieren und nachvollziehen. Die Forschungsergebnisse geben dabei letztendlich sehr viel mehr neue Fragen auf als sie Fragen beantworten - wie es im Wesen der Wissenschaft begründet liegt. Durch den ausgesprochen interdisziplinären Charakter und durch den unmittelbaren Bezug zur Kultur- und Technikgeschichte Mitteleuropas übt das sich eröffnende, weite Forschungsfeld der Montanarchäologie bzw. Archäometallurgie einen besonderen wissenschaftlichen Reiz aus. Für die Förderung des durchgeführten Forschungsprojektes sei deshalb zum Abschluß noch einmal ein ganz besonderer Dank an die Volkswagen-Stiftung gerichtet.

7. Literaturverzeichnis

AGRICOLA, G. (1556):
De Re Metallica Libri XII. Zwölf Bücher vom Berg- und Hüttenwesen. Übersetzt und bearbeitet von SCHIFFNER, C. (Düsseldorf 1978).

ALBIEZ, G. (1973):
Geschichte des Bergbaus im Münstertal (Südschwarzwald). Badische Heimat 53, S. 111 - 128.

BACHMANN, H.-G. (1977):
Bleiglätte-Fund aus der Nordeifel. Ein Hinweis auf Silbergewinnung in der römischen Rheinzone. Bonner Jahrbücher 177, S. 617 - 622.

BACHMANN, H.-G. (1980):
Early copper smelting techniques in Sinai and in the Negev as deduced from slag investigations. In: CRADDOCK, P.T. (Hrsg.): Scientific Studies in Early Mining and Extractive Metallurgy. British Museum Occasional Paper 20, S. 103 - 134.

BACHMANN, H.-G. (1982):
The identification of slags from archaeological sites. Institute of Archaeology, London, Occasional Publication 6.

BACHMANN, H.-G. (1982):
Archäometallurgische Untersuchungen zur antiken Silbergewinnung in Laurion. Teil 2: Charakterisierung von Bleiverhüttungsschlacken aus Laurion. Erzmetall 35, Heft 5, S. 246 - 251.

BACHMANN, H.-G., LUTZ, C. & THIEMANN, U. (1989):
Schlackenviskositäten - Experimentelle Bestimmung und theoretische Berechnung. Der Anschnitt, Beiheft 7, S. 137 - 140.

BACHMANN, H.-G. (1993a):
Vom Erz zum Metall (Kupfer, Silber, Eisen). Die chemischen Prozesse im Schaubild. In: STEUER, H. & ZIMMERMANN, U. (Hrsg.): Alter Bergbau in Deutschland. Archäologie in Deutschland, Sonderheft, S. 35 - 40.

BACHMANN, H.-G. (1993b):
Zur frühen Blei- und Silbergewinnung in Europa. In: STEUER, H. & ZIMMERMANN, U. (Hrsg.): Montanarchäologie in Europa - Berichte zum Internationalen Kolloquium "Frühe Erzgewinnung und Verhüttung in Europa", Freiburg i.Br., 4. - 7. Okt. 1990. Archäologie und Geschichte, Bd. 4, S. 231 - 248.

BACKER, S., DÖRFLER, W., GANZELEWSKI, M., HAFFNER, A., HAUPTMANN, A., JÖNS, H., KROLL, H. & KRUSE, R. (1992):
Frühgeschichtliche Eisengewinnung und -verarbeitung am Kammberg bei Joldelund. In: MÜLLER-WILLE, M. & HOFFMANN, D. (Hrsg.): Der Vergangenheit auf der Spur. (Neumünster), S. 83 - 110.

BADER, J. (1882):
Geschichte der Stadt Freiburg. Band I. (Freiburg).

BENOIT, P. & BIDEAU, A. (Hrsg.) (1994):
Mines et Métallurgie. (Beiträge zum Internationalen Kolloquium: Archéologie. Argent, plomb et cuivre dans l'histoire. Villeurbanne, Dezember 1991). Les chemins de la Recherche 21 (Programme Rhône-Alpes), 1994.

BERGER, L. (1963):
Die Ausgrabungen am Petersberg in Basel. Ein Beitrag zur Frühgeschichte Basels. (Basel).
BERWARDUM, C. (1673):
Interpres Phraseologiae Metallurgicae. Reprint, bibliophile Bücher vom Bergbau (Essen 1987).
BEYER, A. (1794)
Geognostische und bergmännische Bemerkungen auf einer im Jahr 1788 gemachten Reise, aus dem Churfürstlich Sächsischen Erzgebirge in die Hochfürstlich Markgräflich Badenschen Lande. Beyträge zur Bergbaukunde (Dresden), S. 1 - 78.
BIRINGUCCIO, V. (1540):
De la Pirotechnia. Deutsche Übersetzung von O. Johannsen (Braunschweig 1925).
BLIEDTNER, M. & MARTIN, M. (1986):
Erz- und Minerallagerstätten des Mittleren Schwarzwaldes. (Freiburg).
BRULE, A. (1994):
L'introduction en France du four à réverbère: l'apport de l'analyse historique. In: BENOIT, P. & BIDEAU, A. (Hrsg.): Mines et Métallurgie. Les chemins de la Recherche 21 (Programme Rhône-Alpes), S. 285 - 300.
BRUNN, A., WAGNER, H. & ZIMMERMANN, U. (1991):
Ein mittelalterliches Bergbaurevier am Birkenberg bei St. Ulrich, Gemeinde Bollschweil, Kreis Breisgau-Hochschwarzwald. Archäologische Ausgrabungen in Baden-Württemberg 1990, S. 297 - 303.
BRUNN, A., GOLDENBERG, G. & ZIMMERMANN, U. (1993):
Weitere montanarchäologische Untersuchungen im mittelalterlichen Bergbaurevier am Birkenberg bei St. Ulrich, Gde. Bollschweil, Kreis Breisgau-Hochschwarzwald. Archäologische Ausgrabungen in Baden-Württemberg 1992, S. 380 - 384.
BURGATH, K.-P. (1990):
Montanhistorische Untersuchungen im Mittel- und Südschwarzwald I. Mitt. bad. Landesver. Naturkunde u. Naturschutz, N.F. 15 (Freiburg), S. 1 - 37.
CARATO, H. (1786):
Hauptbericht über die in den k. k. Vorlanden wirklich im Bau stehenden und über einige der von den Alten aufgelassenen Bergwerke. Unveröffentl. Manuskript, Generallandesarchiv Karlsruhe.
CELIS, G. (1991):
Eisenhütten in Afrika - Beschreibung eines traditionellen Handwerks. Museum für Völkerkunde (Frankfurt a.M.).
CRADDOCK, P. T. (Hrsg.) (1980):
Scientific Studies in Early Mining and Extractive Metallurgy. British Museum Occasional Paper 20 (London).
CRADDOCK, P. T. & HUGHES, M. J. (Hrsg.) (1985):
Furnaces and Smelting Technology in Antiquity. British Museum Occasional Paper 48 (London).
CZEDIK-EYSENBERG, F. (1958):
Beiträge zur Metallurgie des Kupfers in der Urzeit. Archaeologica Austriaca 3, 1958, S. 1 - 18.
DEER, W. A., HOWIE, R. A. & ZUSSMAN, J. (1992):
An introduction to the Rock-Forming Minerals. 1992.
DEHN, E. (1993):
Geochemische Untersuchungen an Sedimenten des Feldsees (Südschwarzwald). Unveröffentlichte Diplomarbeit (Göttingen).
DENNERT, V. (1993):
Der Bergbau vom Mittelalter bis heute. In: Geschichte der Stadt Sulzburg, Band I. (Freiburg), S. 119 - 217.
DÖRFLINGER, B. (1989):
Wiederaufnahme des Bergbaus im 18. Jahrhundert. In: Todtnau, Stadt und Ferienland im südlichen Hochschwarzwald. (Freiburg), S. 213 - 247.
ECKSTEIN, K., HAUPTMANN, A., REHREN, T., RICHTER, U. & SCHWABENICKY, W. (1994):
Hochmittelalterliches Montanwesen im sächsischen Erzgebirge und seinem Vorland. Der Anschnitt 46, Heft 4-5, S. 114 - 132.

EIBNER, C. (1982):
Kupfererzbergbau in Österreichs Alpen. In: HÄNSEL, B. (Hrsg.): Südosteuropa zwischen 1600 und 1000 v. Chr. Prähistorische Archäologie in Südosteuropa 1, S. 399 - 408.

ERCKER, L. (1580):
Beschreibung der allervornehmsten mineralischen Erze und Bergwerksarten vom Jahre 1580. Freiberger Forschungshefte D 34, Berlin 1960.

ERNST, C. VON (1893):
Zur Geschichte der Münzstätte Günzburg. Mitteilungen der bayerischen numismatischen Gesellschaft, 12, S. 1 - 80.

ERNST, C. VON (1894):
Zur Geschichte der Münzstätte Günzburg. Mitteilungen der bayerischen numismatischen Gesellschaft 13, S. 1 - 80.

ESCHENLOHR, L. & SERNEELS, V. (1991):
Les bas fourneaux mérovingiens de Boécourt, Les Boulies (Ju, Suisse). Cahier d'archéologie jurassienne 3 (Porrentruy).

FABER, W. (1954):
Mikroskopie der Metallhütten-Schlacken. In: FREUND, H. (Hrsg.): Mikroskopie der Bodenschätze, Teil 2: Mikroskopie der Erze, Aufbereitungsprodukte und Hüttenschlacken. Handbuch der Mikroskopie in der Technik, Band II. (Frankfurt), S. 519 - 594.

FLUCK, P. & LOUGNON, J. (1984):
Les grands traits de la métallogénie des Vosges. Fortschritte der Mineralogie, 62, Beiheft 1, S. 53 - 65.

FLUCK, P. (1990):
Sainte-Marie-aux-Mines: Le Haut-Altenberg (Campagnes 1982 - 1987). In: L'archéologie des mines et de la métallurgie - panorama des sites vosgiens. Pierres et Terre 34, S. 68 - 74.

FLUCK, P., FLORSCH, N. & GOLDENBERG, G. (1994):
La métallurgie du cuivre et du plomb argentifère dans les Vosges Centrales (Xe - XVIIIe siècle) - Approche archéologique et archéométrique. In: BENOIT, P. & BIDEAU, A. (Hrsg.): Mines et Métallurgie. Les chemins de la Recherche 21 (Programme Rhône-Alpes), S. 135 - 171.

FLUCK, P. & STEIN, S. (1992):
Espèces minérales des principaux districts miniers du massif vosgien. Pierres et Terre 35.

FREESTONE, I. (1989):
Refractory Materials and Their Procurement. Der Anschnitt, Beiheft 7, S. 155 - 162.

FREISE, F. (1908):
Geschichte der Bergbau- und Hüttentechnik. Band I: Das Altertum. Reprint (Vaduz 1971).

FREUND, H. (Hrsg.) (1954):
Mikroskopie der Bodenschätze, Teil 2: Mikroskopie der Erze, Aufbereitungsprodukte und Hüttenschlacken. Handbuch der Mikroskopie in der Technik, Band II. (Frankfurt).

FREYMANN, K. (1991):
Der Metallerzbergbau im Spessart. Ein Beitrag zur Montangeschichte des Spessarts. Veröffentl. des Geschichts- und Kunstvereins Aschaffenburg 33.

FRISCHAT, G. H. (1984):
Oxidische Gläser und Glasschmelzen. In: KOCH, K. & JANKE, D. (Hrsg.): Schlacken in der Metallurgie. (Düsseldorf 1984), S. 83 - 93.

GASSMANN, G. (1991):
Der südbadische Eisenerzbergbau: Geologischer und montanhistorischer Überblick. Dissertation (Freiburg).

GEHLEN, K. VON (1952):
Die Gesteine und die blei-zink-führenden Flußspatgänge der Umgebung von Wieden. Dissertation (Freiburg).

GILLES, J. W. (1952):
Der Stammbaum des Hochofens. Archiv für das Eisenhüttenwesen 23, Heft 11/12, S. 407 - 415.

GLEITSMANN, R.-J. (1984):
Der Einfluß der Montanwirtschaft auf die Waldentwicklung Mitteleuropas. In: Montanwirtschaft Mitteleuropas vom 12. bis 17. Jahrhundert. Der Anschnitt, Beiheft 2 (Bochum), S. 24 - 39.

GÖDING, H. (1598):
Das ander Buch der alten fürnembsten Historien des streitbaren und beruffnen Volcks der Sachsen. (Braunschweig). Sächsische Landesbibliothek Dresden.

GOLDENBERG, G., STEUER, H. & ZIMMERMANN, U. (1989):
Montanarchäologische Untersuchungen im südlichen Schwarzwald. Archäologische Ausgrabungen in Baden-Württemberg 1988, S. 194 - 202.

GOLDENBERG, G. (1990a):
Die montanarchäologische Prospektion - Methoden und Ergebnisse. In: Erze, Schlacken und Metalle - Früher Bergbau im Südschwarzwald. Freiburger Universitätsblätter 109, S. 85 - 113.

GOLDENBERG, G. (1990b):
Die Schlacken und ihre Analysen - Relikte der Metallgewinnung und Metallverarbeitung. In: Erze, Schlacken und Metalle - Früher Bergbau im Südschwarzwald. Freiburger Universitätsblätter 109, S. 147 - 172.

GOLDENBERG, G. (1993a):
Frühe Umweltbelastungen durch Bergbau und Hüttenwesen. In: STEUER, H. & ZIMMERMANN, U. (Hrsg.): Alter Bergbau in Deutschland. Archäologie in Deutschland, Sonderheft, S. 107 - 113.

GOLDENBERG, G. (1993b):
Frühe Blei-, Silber- und Kupfergewinnung im Südschwarzwald - Hüttenplätze und Bergschmieden. In: STEUER, H. & ZIMMERMANN, U. (Hrsg.): Montanarchäologie in Europa - Berichte zum Internationalen Kolloquium "Frühe Erzgewinnung und Verhüttung in Europa", Freiburg i.Br., 4. bis 7. Okt. 1990. Archäologie und Geschichte, Bd. 4, S. 231 - 248.

GOLDENBERG, G. (1993c)
Eine Bergwerkskarte über das sulzburgische Bergwerk von J. F. Sicck aus der Mitte des 18. Jahrhunderts. In: Geschichte der Stadt Sulzburg, Band I. (Freiburg), S. 219 - 221.

GOLDENBERG, G. & WAGNER, H. (1994):
La métallurgie des non-ferreux dans la Forêt Noire du Moyen-Age au 19e siècle. In: BENOIT, P. & BIDEAU, A. (Hrsg.): Mines et Métallurgie. Les chemins de la Recherche 21 (Programme Rhône-Alpes), S. 59 - 75.

GRANDEMANGE, J. (1991):
Les mines d'argent du duché de Lorraine au XVIe siècle. Histoire et archéologie du Val de Lièpvre (Haut-Rhin). Documents d'Archéologie Française 30 (Paris).

GROSCHOPF, R. & SCHREINER, A. (1980):
Erläuterungen zu Blatt 7913 Freiburg i.Br. - Nordost. Geologische Karte Baden-Württemberg 1 : 25000 (Stuttgart).

GROSS, H. (um 1550):
La Rouge Myne de Sainct Nicolas de la Croix (Vogesen). 25 Federzeichnungen aus dem Lothringer Bergbau. Aus: WINKELMANN, H.: Bergbuch des Lebertals. Gewerkschaft Eisenhütte Westfalia (Wethmar 1962).

GSTREIN, P. (1986):
Geologie - Lagerstätten - Bergbautechnik. In: EGG, E., GSTREIN, P. & STERNAD, H.: Stadtbuch Schwaz. Natur - Bergbau - Geschichte. (Schwaz), S. 9 - 77.

GSTREIN, P. (1988):
Geologie, Mineralogie und Bergbau des Gebietes um Brixlegg. In: Brixlegg, eine Tiroler Gemeinde im Wandel der Zeiten. (Brixlegg), S. 11 - 62.

GSTREIN, P. (1989):
Bergbau, Geologie und Mineralien von Schwaz, Tirol. Bode Verlag (Haltern).

GURLT, A. (1877):
Bergbau und Hüttenkunde. In: Die gesamten Naturwissenschaften, Bd. III, S. 597 - 768.

GURLT, A. (1884):
Auffindung und Untersuchung von vorgeschichtlichen Metallgewinnungs- oder Hüttenstätten. Jahrbücher d. Vereins von Alterthumsfreunden i. Rheinlande, Heft LXXVIII (Bonn), S. 235 - 255.

HABASHI, F. (1978):
Chalcopyrite - Its Chemistry and Metallurgy. (New York).

HÄGERMANN, D. & LUDWIG, K.-H. (1986):
Europäisches Montanwesen im Hochmittelalter. Das Trienter Bergrecht 1185 - 1214. Böhlau-Studien-Bücher (Köln).

HANSEN, M. & ANDERKO, K. (1958):
Constitution of Binary Alloys. (New York).

HAUPTMANN, A. (1985):
5000 Jahre Kupfer in Oman. Bd.1. Die Entwicklung der Kupfermetallurgie vom 3. Jahrtausend bis zur Neuzeit. Der Anschnitt, Beiheft 4.

HAUPTMANN, A., PERNICKA, E. & WAGNER, G. (1988):
Untersuchungen zur Prozeßtechnik und zum Alter der frühen Blei-Silbergewinnung auf Thasos. Der Anschnitt, Beiheft 6, S. 88 - 112.

HAUPTMANN, A. (1989):
The Earliest Periods of Copper Metallurgy in Feinan, Jordan. Der Anschnitt, Beiheft 7, S. 119 - 135.

HAUPTMANN, A., PERNICKA, E. & WAGNER, G. (Hrsg.) (1989):
Archäometallurgie der Alten Welt. Beiträge zum Internationalen Symposium "Old World Archaeometallurgy", Heidelberg 1987. Der Anschnitt, Beiheft 7.

HAUPTMANN, A. & YALÇIN, Ü. (1992):
Frühe Eisengewinnung auf der Schwäbischen Alb: Die naturwissenschaftliche Untersuchung der archäometallurgischen Funde. 5. Heidenheimer Archäologie-Colloquium "Frühe Eisenverhüttung auf der Ostalb", Heidenheim 11. Oktober 1991, S. 47 - 61.

HEFELE, F. (1942):
Freiburger Urkundenbuch, II. Band. (Freiburg).

HEFELE, F (Bearb.). (1957):
Freiburger Urkundenbuch, III. Band - Texte. (Freiburg).

HEIMBRUCH, G. (1990):
Archäometrie an Verhüttungsrelikten der Harzregion. Dissertation (Clausthal).

HOPPE, A., FOELLMER, A. & NOELTNER, T. (1993):
Historischer Erzbergbau im Schwarzwald und Schwermetalle in Böden der Staufener Bucht (südliche Oberrheinebene). In: STEUER, H. & ZIMMERMANN, U. (Hrsg.): Montanarchäologie in Europa - Berichte zum Internationalen Kolloquium "Frühe Erzgewinnung und Verhüttung in Europa", Freiburg i.Br., 4. bis 7. Okt. 1990. Archäologie und Geschichte, Bd. 4, S. 231 - 248.

JAKOB, K.T., FITZNER, K. & ALCOCK, C.B. (1977):
Activities in the Spinell Solid Solution, Phase Equilibria and Thermodynamic Properties of Ternary Phases in the System Cu-Fe-O. Metallurgical Transactions B, Vol. 8 B, S. 451 - 460.

JÖNS, H. (1993):
Eisengewinnung im norddeutschen Flachland. In: STEUER, H. & ZIMMERMANN, U. (Hrsg.): Alter Bergbau in Deutschland. Archäologie in Deutschland, Sonderheft, S. 63 - 69.

JOVANOVIC, B. (1989):
Die Rolle des Kupfers in der Ökonomie der frühäneolithischen Gruppen des Balkans. In: HAUPTMANN, A., PERNICKA, E. & WAGNER, A. (Hrsg.): Archäometallurgie der Alten Welt. Beitr. z. Internat. Sympos. "Old World Archaeometallurgy", Heidelberg 1987. Der Anschnitt, Beiheft 7, S. 13 - 17.

KAISER, H. & SCHLOMANN, C. (1984):
Die Blei-Zink-Lagerstätte am Schauinsland im Schwarzwald. Lapis 9, Heft 9, S. 13 - 23.

KALTWASSER, S. (1988):
Zum Stand der archäologischen Kenntnisse über den frühen Bergbau auf Silber im badischen Schwarzwald. Unveröffentl. Magisterarbeit (Freiburg).

KEESMANN, I. (1993):
Naturwissenschaftliche Untersuchungen zur antiken Kupfer- und Silberverhüttung in Südwestspanien. In: STEUER, H. & ZIMMERMANN, U. (Hrsg.): Montanarchäologie in Europa - Berichte zum Internationalen Kolloquium "Frühe Erzgewinnung und Verhüttung in Europa", Freiburg i.Br., 4. bis 7. Okt. 1990. Archäologie und Geschichte, Bd. 4, S. 105 - 122.

KEESMANN, I. (1994):
Rio Tinto: Die Technik der Silbergewinnung zu Beginn des Mittelalters. In: BENOIT, P. & BIDEAU, A. (Hrsg.): Mines et Métallurgie. Les chemins de la Recherche 21 (Programme Rhône-Alpes), S. 7 - 20.

KIRCHHEIMER, F. (1971):
Das Alter des Silberbergbaus im südlichen Schwarzwald. (Freiburg).

KIRCHHEIMER, F. (1976):
Bericht über Spuren römerzeitlichen Bergbaus in Baden-Württemberg. Der Aufschluß 27, S. 361 - 371.

KLEMM, F. (1983):
Geschichte der Technik. Der Mensch und seine Erfindungen im Bereich des Abendlandes. Buchreihe "Kulturgeschichte der Naturwissenschaften und der Technik", Deutsches Museum.

KLOCKMANN, F., RAMDOHR, P. & STRUNZ, H. (1978):
Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie. (Stuttgart).

KOCH, K. & JANKE, D. (Hrsg.) (1984):
Schlacken in der Metallurgie. (Düsseldorf).

KOERFER, S. (1990):
Mineralogie und Petrographie von Verhüttungsrelikten aus dem Harzer Raum. Dissertation (Clausthal).

KROKER, W. & WESTERMANN, E. (Bearb.): (1984):
Montanwirtschaft Mitteleuropas vom 12. bis 17. Jahrhundert. Stand, Wege und Aufgaben der Forschung. Der Anschnitt, Beiheft 2.

LAX, E. & SYNOWIETZ, C. (Hrsg.) (1967):
Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Band 1: Makroskopische physikalisch-chemische Eigenschaften. Dritte Auflage. Berlin 1967.

LEONHARD, K. C. VON (1858):
Hüttenerzeugnisse und andere auf künstlichem Weg gebildete Mineralien. (Stuttgart).

LEVIN, E., MCMURDIE, H. & HALL, F. (1956):
Phase Diagrams for Ceramists. The American Ceramic Society (Columbus - Ohio).

LEVIN, B. & HAUPTMANN, A. (1984):
Kodo-zuroku - Illustrierte Darstellung der Kupfergewinnung in Japan. (Übersetzung und Bearbeitung einer japanischen Ausgabe aus dem Jahr 1801). Veröffentlichungen aus dem Deutschen Bergbau-Museum Bochum, Nr. 29.

LURASCHI, A. & ELLIOTT, F . (1976):
Phase Relationships in the Cu-Fe-O-SiO_2-System. Metallurgical Society AIME Symposium, Las Vegas 1976, S. 91 - 124.

LUTZ, C., BACHMANN, H.-G. & THIEMANN, U. (1988):
Zur Viskosität von Buntmetall-Verhüttungsschlacken: Experimentelle Bestimmung und rechnerische Ermittlung. Erzmetall 41, Heft 7/8, S. 394 - 398.

MAGNUSSON, G. (1993):
Early iron manufacturing in Sweden. In: STEUER, H. & ZIMMERMANN, U. (Hrsg.): Montanarchäologie in Europa - Berichte zum Internationalen Kolloquium "Frühe Erzgewinnung und Verhüttung in Europa", Freiburg i.Br., 4. bis 7. Okt. 1990. Archäologie und Geschichte, Bd. 4, S. 477 - 496.

MARTIN-KILCHER, S., MAUS, H. & WERTH, W. (1979):
Römischer Bergbau bei Sulzburg "Mühlematt", Kreis Breisgau-Hochschwarzwald. Fundberichte aus Baden-Württemberg 4, S. 170 - 203.

MAUS, H. (1977):
Römischer Bergbau bei Sulzburg (Baden). Der Aufschluß 28, S. 165 - 176.

MAUS, H. (1983):
Führer zum geologisch-bergbaugeschichtlichen Wanderweg der Gemeinde Münstertal/Schwarzwald. (Münstertal).

MAUS, H. (1990):
Die Erzlagerstätten des Südschwarzwaldes. In: Erze, Schlacken und Metalle - Früher Bergbau im Südschwarzwald. Freiburger Universitätsblätter 109, 1990, S. 33 - 42.

MAUS, H. (1993):
Geologie und früher Bergbau bei Sulzburg. In: Geschichte der Stadt Sulzburg, Band I. (Freiburg), S. 9 - 71.

METZ, R., RICHTER, M. & SCHÜRENBERG, H. (1957):
Die Blei-Zink-Erzgänge des Schwarzwaldes. Beihefte zum Geologischen Jahrbuch 29 (Hannover).

METZ, R. (1959):
Alter und neuer Bergbau in den Lahrer und Emmendinger Vorbergen. Alemannisches Jahrbuch 1959 S. 255 ff.

METZ, R. (1961):
Der frühere Bergbau im Suggental und der Urgraben am Kandel im Schwarzwald. Alemannisches Jahrbuch 1961, S. 281 - 316.

METZ, R. (1966):
Zur Geschichte des Bergbaus am Schauinsland. In: Der Schwarzwald in Einzeldarstellungen - Bd. 1: Der Schauinsland. (Freiburg).

METZ, R. (1967):
Bergbau und Hüttenwesen in den Vorlanden. In: Metz, F. (Hrsg.): Vorderösterreich. (Freiburg), S. 139 - 194.

METZ, R. (1980):
Geologische Landeskunde des Hotzenwaldes, mit Exkursionen, besonders in dessen alten Bergbaugebieten. (Lahr).

MOESTA, H., RÜFFLER, R. & SCHNAU-ROTH, G. (1989):
Zur Verfahrenstechnik der bronzezeitlichen Kupferhütten am Mitterberg. Der Anschnitt, Beiheft 7, S. 141 - 153.

MOESTA, H. & SCHLICK, G. (1989):
The Furnace of Mitterberg - An Oxidizing Bronze Age Copper Process. Bulletin of the Metals Museum of the Japan Institute of Metals, Vol. 14, S. 5 - 16.

MÜNSTER, S. (1628):
Cosmographia. Faksimile-Ausgabe nach dem Original von 1628. Antiqua-Verlag (Lindau 1978).

MUHLY, J. (1989):
Cayönü Tepesi and the Beginnings of Metallurgy in the Ancient World. In: HAUPTMANN, A., PERNICKA, E. & WAGNER, A. (Hrsg.): Archäometallurgie der Alten Welt. Beiträge z. Intern. Sympos. "Old World Archaeometallurgy", Heidelberg 1987. Der Anschnitt, Beiheft 7, S. 1 - 11.

PAWLEK, F. (1983):
Metallhüttenkunde. (Berlin).

PERNICKA, E., LUTZ, C., BACHMANN, H.-G., WAGNER, G., ELITZSCH, C. & KLEIN, E. (1985): Alte Blei-Silber-Verhüttung auf Sifnos. Der Anschnitt, Beiheft 3, S. 185 - 199.

PIETSCH, E. et al. (1942):
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: Antimon. (Berlin).

PLINIUS SECUNDUS (1.Jh. n. Chr.):
Plinius der Ältere über Blei und Zinn: Naturalis historia 34, 156 -178 und 33, 94 und 106 - 108. Übersetzt und kommentiert von der Projektgruppe Plinius des Arbeitskreises Archäometrie und der Fachgruppe Analytische Chemie, Gesellschaft Deutscher Chemiker (Tübingen 1989).

PLINIUS SECUNDUS (1. Jh. n. Chr.):
Naturkunde, Buch 33: Metallurgie. Lateinisch-deutsche Ausgabe. Herausgegeben und übersetzt von KÖNIG, R. in Zusammenarbeit mit WINKLER, G. (München 1984).

POINSIGNON, A. (1887):
Die verschollene Burg Birchiberg. Der Schauinsland 13, S. 79 - 84.

POINSIGNON, A. (1890):
Die Urkunden des Heiliggeistspitals zu Freiburg im Breisgau. I. Band. 1255 - 1400. (Freiburg).

PRIESNER, P. (1982):
Der Bergbau im Schauinsland von 1340 - 1954. (Freiburg).

RAMDOHR, P. (1975):
Die Erzmineralien und ihre Verwachsungen. 4. Auflage (Berlin).

RÖßLER, B. (1700):
Speculum Metallurgiae Politissimum - Hell-polierter Berg-Bau-Spiegel. Reprint (Leipzig 1980).

ROSENHAINER, F. (1968):
Die Geschichte des Unterharzer Hüttenwesens von seinen Anfängen bis zur Gründung der Kommunionverwaltung im Jahre 1635. Beiträge zur Geschichte der Stadt Goslar, Heft 24 (Goslar).
ROSENQVIST, T. (1983):
Principles of Extractive Metallurgy.
SCHIEDLAUSKY, G. (1953):
Die Freiburger Münsterfenster. Der Anschnitt 5, Heft 2, S. 4 - 10.
SCHILLINGER, E. (1954):
Kollnau - ein vorderösterreichisches Eisenwerk des 18. Jahrhunderts. Alemannisches Jahrbuch 1954, S. 279 - 340.
SCHLAGETER, A. (1970):
Der mittelalterliche Bergbau im Schauinslandrevier. Schauinsland 88, S. 125 - 171.
SCHLAGETER, A. (1971):
Der mittelalterliche Bergbau im Schauinslandrevier. Teil II. Schauinsland 89, S. 95 - 134.
SCHLAGETER, A. (1982):
Die vorderösterreichischen Schmelzwerke in den alten Vogteien Todtnau und Oberried (1550 - 1580). Der Schauinsland 101, S. 169 - 192.
SCHLAGETER, A. (1989a):
Zur Geschichte des Bergbaus im Umkreis des Belchen. In: Der Belchen. Natur- und Landschaftsschutzgebiete Baden-Württemberg 13 (Karlsruhe), S. 127 - 309.
SCHLAGETER, A. (1989b):
Geschichte des Todtnauer Silberbergbaus im Mittelalter 1250 - 1565. In: Todtnau, Stadt und Ferienland im südlichen Hochschwarzwald. (Freiburg), S. 181 - 212.
SCHLAGETER, A. (1993):
Das Geheimnis der Freiburger Silbergrube über dem Sternwaldeck. Freiburger Almanach, Jhb. 44, S. 61 - 69.
SCHLEGEL, H. & SCHÜLLER, A. (1952):
Die Schmelz- und Kristallisationsgleichgewichte im System Kupfer-Eisen-Schwefel und ihre Bedeutung für die Kupfergewinnung. Freiberger Forschungshefte, Reihe B, Heft 2 (Berlin), S. 1 - 32.
SCHMID, E. (1980):
Der jungsteinzeitliche Abbau auf Silex bei Kleinkems, Baden-Württemberg. In: WEISGERBER, G., SLOTTA, R. & WEINER, J. (Hrsg.): 5000 Jahre Feuersteinbergbau. Die Suche nach dem Stahl der Steinzeit. Veröffentl. aus dem Deutschen Bergbaumuseum 22 (Bochum), S. 141 - 165.
SCHNABEL, C. (1894):
Handbuch der Metallhüttenkunde. Erster Band. Kupfer, Blei, Silber, Gold. (Berlin).
SCHNABEL, C. (1903):
Lehrbuch der allgemeinen Hüttenkunde. (Berlin).
SCHNÜRER, A. (1988):
Zum Dieselmuter Bergweistum von 1372. Der Anschnitt 40, Heft 4, S. 122 - 127.
SCHÖNBERG, A. VON (1693):
Ausführliche Berg-Information. Redens-Arten bey Berg- und Schmeltz-Wercken. Reprint, bibliophile Bücher vom Bergbau, Essen (Glückauf) 1987.
SCHUMANN, H. (1991):
Metallographie. (Leipzig).
SCHWELLENTHIN, J., WOLF, U. & SCHNEIDER, J. (1993):
Rekonstruktion der Sedimentations- und Belastungsgeschichte kleiner Seen im südlichen Baden-Württemberg am Beispiel des Titisees (Südschwarzwald). Zbl. Geol. Paläont. Teil 1, Heft 6, 1992, S. 731 - 740.
SIEBENSCHOCK, M. & WAGNER, H. (1994):
Mittelalterliche Bleierzverhüttung in Bollschweil, Kreis Breisgau-Hochschwarzwald. Archäologische Ausgrabungen in Baden-Württemberg 1993, S. 320 - 323.
SLOTTA, R. (1983):
Technische Denkmäler in der Bundesrepublik Deutschland 4. Der Metallerzbergbau, Teil II. Deutsches Bergbau-Museum Bochum.

SLOTTA, R. & BARTELS, C. (1990):
Meisterwerke bergbaulicher Kunst vom 13. bis 19. Jahrhundert. Veröffentlichungen aus dem Deutschen Berbau-Museum Bochum, Nr. 48.

SOUKUP, R. W. & OSTEN, S. VON (1991):
Schmelztiegel, Phiolen, Destillierhelme ...: die 400 Jahre lang verborgen gebliebene Hinterlassenschaft eines Scheidekünstlers. Chemie und Schule Heft 1/1991 (Salzburg), S. 13 - 17.

STEUER, H., GOLDENBERG, G. & ZIMMERMANN, U. (1988):
Untersuchungen zur Frühgeschichte des Erzbergbaus und der Verhüttung im südlichen Schwarzwald. Archäologische Ausgrabungen in Baden-Württemberg 1987, S. 328 - 336.

STEUER, H. (1990):
Zur Frühgeschichte des Erzbergbaus und der Verhüttung im südlichen Schwarzwald. Literaturübersicht und Begründung eines Forschungsprogramms. Archäologie und Geschichte. Freiburger Forschungen zum ersten Jahrtausend in Südwestdeutschland. Band 1. (Sigmaringen), S. 387 - 415.

STEUER, H., GOLDENBERG, G., ZIMMERMANN, U. & BRUNN, A. (1990):
Zum Fortgang der montanarchäologischen Untersuchungen im südlichen Schwarzwald. Archäologische Ausgrabungen in Baden-Württemberg 1989, S. 226 - 241.

STEUER, H. (1991):
Erzbergbau im Schwarzwald zur Salierzeit. In: BÖHME, W. (Hrsg.): Siedlungen und Landesausbau zur Salierzeit. Teil 2 - In den südlichen Landschaften des Reiches. (Sigmaringen), S. 67 - 96.

STEUER, H. & ZIMMERMANN, U. (Hrsg.) (1993a):
Alter Bergbau in Deutschland. Archäologie in Deutschland, Sonderheft 1993.

STEUER, H. & ZIMMERMANN, U. (Hrsg.) (1993b):
Montanarchäologie in Europa - Berichte zum Internationalen Kolloquium "Frühe Erzgewinnung und Verhüttung in Europa", Freiburg i.Br., 4. bis 7. Okt. 1990. Archäologie und Geschichte, Bd. 4.

STROMER, W. VON (1984):
Wassersnot und Wasserkünste im Bergbau des Mittelalters und der frühen Neuzeit. In: KROKER, W. & WESTERMANN, E. (Bearb.): Montanwirtschaft Mitteleuropas vom 12. bis 17. Jahrhundert. Der Anschnitt, Beiheft 2, S. 50 - 72.

STUIVER, M. & PEARSON, G. (1986):
High-precision calibration of the radiocarbon time scale, AD 1950 - 500 BC. Radiocarbon 28, Nr. 2B, S. 805 - 839.

SUHLING, L. (1976):
Der Seigerhüttenprozeß. Die Technologie des Kupferseigerns nach dem frühen metallurgischen Schrifttum. (Stuttgart).

SUHLING, L. (1983):
Aufschließen, Gewinnen und Fördern. Geschichte des Bergbaus. Buchreihe "Kulturgeschichte der Naturwissenschaften und der Technik", Deutsches Museum.

SUHLING, L. (1984):
Schmelztechnische Entwicklungen im ostalpinen Metallhüttenwesen des 15. und 16. Jahrhunderts. In: KROKER, W. & WESTERMANN, E. (Bearb.): Montanwirtschaft Mitteleuropas vom 12. bis 17. Jahrhundert. Der Anschnitt, Beiheft 2, S. 125 - 130.

SUHLING, L. (1994):
Die Technologie des Kupferseigerns in Zentraleuropa im 15. und 16. Jahrhundert - Technische, ökonomische und politische Aspekte. In: BENOIT, P. & BIDEAU, A. (Hrsg.): Mines et Métallurgie. Les chemins de la Recherche 21 (Programme Rhône-Alpes), S. 97 - 106.

TAFEL, V. (1951):
Lehrbuch der Metallhüttenkunde. Band I: Gold, Silber, Platinmetalle, Kupfer, Quecksilber, Wismut. 2. Auflage, neubearbeitet und erweitert von K. WAGENMANN (Hrsg.) (Leipzig).

TAFEL, V. (1953):
Lehrbuch der Metallhüttenkunde. Band II: Blei, Zinn, Antimon, Zink, Kadmium. 2. Auflage, neubearbeitet und erweitert von K. WAGENMANN (Hrsg.) (Leipzig).

TARKIAN, M. & LIEßMANN, W. (1990):
A Guide for Optical and Analytical Identification of Ore Minerals. Clausthaler Geologische Abhandlungen 47.

TYLECOTE, R. F. (1987):
The early history of metallurgy in Europe. (London).
VERNIER, J. (1781):
Von dem Bergwesen in Vorderösterreich überhaupt und von denen Vorderösterreichischen Bergwerken in Sonderheit. Unveröffentl. Manuskript (Schwaz 1781), Generallandesarchiv Karlsruhe.
WALENTA, K. (1957a):
Alter Bergbau auf Antimon und Silber bei Sulzburg im südlichen Schwarzwald. Markgrafschaft 9, S. 3 - 8.
WALENTA, K. (1992):
Die Mineralien des Schwarzwaldes und ihre Fundstellen. (München).
WEDEPOHL, K. H. (1993):
Die Herstellung mittelalterlicher und antiker Gläser. Abhandlungen der Akademie der Wissenschaften und der Literatur, mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse, Jhg. 1993, Heft 3 (Mainz).
WIDEMANN, N. (1988):
Die neuen Gang- und Nebengesteins-Aufschlüsse im Bereich der Grube "Gottesehre" bei Urberg im Südschwarzwald. Unveröffentl. Diplomarbeit (Freiburg).
WILSDORF, H. (1987):
Kulturgeschichte des Bergbaus. Ein illustrierter Streifzug durch Zeiten und Kontinente. (Essen).
WILSDORF, H. & FRIEDRICH, J. (1954):
Die Bergbaukunde und ihre Nachbargebiete in der Cosmography des Sebastian Münster. Freiberger Forschungshefte Kultur und Technik D 5 (Berlin), S. 65 - 222.
WIMMENAUER, W. (1980):
The mineral deposits of the Schwarzwald (Black Forest). Erzmetall 33, Heft 3, S. 150 - 152.
ZETTLER, A. (1993):
Sulzburg im früheren Mittelalter. In: Geschichte der Stadt Sulzburg, Bd. 1. (Freiburg), S. 277 - 333.
ZIMMERMANN, U. (1990):
Die Ausgrabungen in alten Bergbaurevieren des südlichen Schwarzwaldes. In: Erze, Schlacken und Metalle - Früher Bergbau im Südschwarzwald. Freiburger Universitätsblätter 109, S. 115 - 146.
ZIMMERMANN, U. & GOLDENBERG, G. (1990):
Mittelalterlicher Kupferbergbau und Kupferverhüttung in Münstertal-Süßenbrunn, Kreis Breisgau-Hochschwarzwald. Archäologische Ausgrabungen in Baden-Württemberg 1989, S. 230 - 235.
ZIMMERMANN, U. & GOLDENBERG, G. (1991):
Urgeschichtlicher Hämatitbergbau im Südschwarzwald. Der Anschnitt 43, Heft 1, S. 2 - 10.
ZIMMERMANN, U. (1993a):
Untersuchungen zum frühen Bergbau im Südschwarzwald. In: STEUER, H. & ZIMMERMANN, U. (Hrsg.): Montanarchäologie in Europa - Berichte z. Internat. Kolloquium "Frühe Erzgewinnung und Verhüttung in Europa", Freiburg i.Br., 4. - 7. Okt. 1990. Archäologie und Geschichte, Bd. 4, S. 201 - 229.
ZIMMERMANN, U. (1993b):
Früher Bergbau in Bollschweil. Zum Stand der montanarchäologischen Untersuchungen im Möhlintal. In: Bollschweil - Chronik des Ortes. Band 1 (St. Ulrich). (Bollschweil), S. 9 - 43.
ZOLLINGER, G. & MÄCKEL, R. (1989):
Quartäre Geomorphodynamik im Einzugsgebiet des Sulzbaches und der Möhlin, Südbaden. Berichte der naturforschenden Gesellschaft Freiburg i.Br. 77/78, S. 81 - 98.

Nachtrag:

SCOTT, D.A. (1991):
Metallography and microstructure of ancient and historic metals.

8. Tafeln

makroskopische Aufnahmen von Verhüttungsrückständen:

Taf. I Schlacken der Blei/Silber- und der Kupfergewinnung aus dem 11./12. Jh.
Taf. II Schlacken aus verschiedenen Epochen (12./13., 13./14., 16. und 18./19. Jh.)
Taf. III Metallreiche Verhüttungsrückstände: Bleiglätte, Kupelle, Rohkupfer, Blei
Taf. IV Ofenmaterial: verschlackte Lehmfragmente, Sandstein, Gneis, Schamottestein

mikroskopische Aufnahmen von Verhüttungsrückständen:

Taf. V Kupfergewinnung (11./12. Jh.): Ausgangserz, Röstprodukt
Taf. VI Kupfergewinnung (11./12. Jh.): Kupferstein-Einschlüsse in Schlacken
Taf. VII Kupfergewinnung (11./12. Jh.): Silikat-Phasen und Oxid-Phasen in Schlacken
Taf. VIII Kupfergewinnung (11./12. Jh.): Kupfer in Kupferstein und in Keramik
Taf. IX Kupfergewinnung (11./12. Jh.): entmischte Kupfer/Eisen-Legierungen
Taf. X Blei/Silber-Gewinnung (11./12. Jh.): fayalitische Schlacke
Taf. XI Blei/Silber-Gewinnung (11./12. Jh.): Speise-Phasen in Blei-Einschlüssen
Taf. XII Blei/Silber-Gewinnung (11./12. Jh.): Speise-Phasen in Blei-Einschlüssen, Bleiglätte
Taf. XIII Bleiglätte, Cristobalit in Schlacke
Taf. XIV Blei/Silber-Gewinnung (13./14. Jh.): Glasschlacke, Stein-Einschlüsse
Taf. XV Blei/Silber-Gewinnung (13./14. Jh.): Stein, Speise, Eisensau und Werkblei
Taf. XVI Blei/Silber-Gewinnung (13./14. Jh.): Einschlüsse in Werkblei, Bleiglätte
Taf. XVII Blei/Silber-Gewinnung (14./15. Jh.): Glasschlacke mit Blei-Einschlüssen
Taf. XVIII Blei/Silber-Gewinnung (13./14. Jh.): Eisensau, Schreibersit
Taf. XIX Blei/Silber-Gewinnung (16. Jh.): Sphalerit und Metallegierungen in Schlacke
Taf. XX Blei/Silber-Gewinnung (16. Jh.): Glasschlacke mit Melilith-Akkumulaten und Blei-Einschlüssen
Taf. XXI Blei/Silber-Gewinnung (18. Jh.): Blei- und Galenit-Einschlüsse in Schlacke
Taf. XXII Blei/Silber-Gewinnung (18. Jh.): angeschmolzene Chargenrelikte aus Galenit und Sphalerit
Taf. XXIII Blei/Silber-Gewinnung (18./19. Jh.): Feldspatschlacke mit Bleistein-Einschlüssen, Ofenansatz aus Blei und Galenit, Probiertiegel mit Bleisilikatglas
Taf. XXIV Blei/Silber-Gewinnung (18./19. Jh.): Fluoritschlacke, Silberkorn in Bleiglätte

dunkelgraue, fayalitische Fließschlacke
mit wulstiger Oberfläche

Blei/Silber-Erzverhüttung
St. Marie-aux-Mines - Pfaffenloch
(11./12. Jh.)

dunkelgraue, heterogene und blasenreiche Kupferschlacken mit grünen Sekundärmineralen

Kupferkiesverhüttung
Münstertal - Süßenbrunn
(11./12. Jh.)

dunkelgraue, fayalitische
Fließschlacken, strickförmig erstarrt

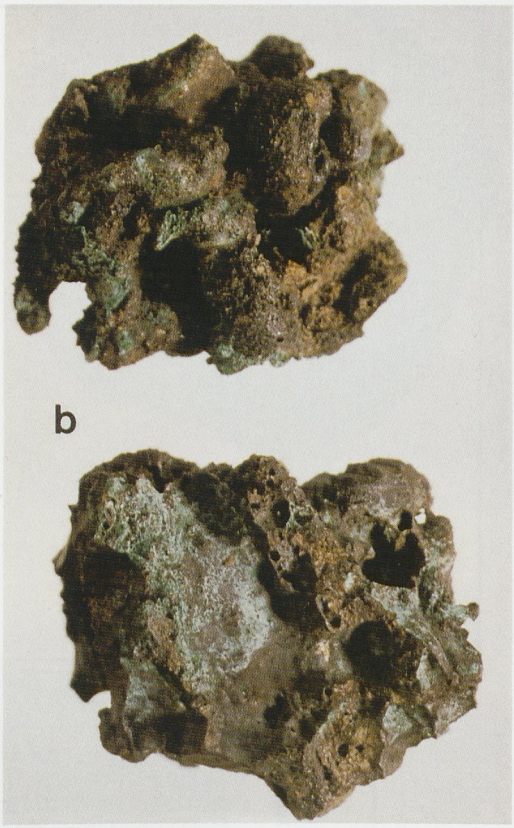
Blei/Silber-Erzverhüttung
St. Marie-aux-Mines - Pfaffenloch
(11./12. Jh.)

dunkelgraue, fayalitische Fließschlacke
mit wulstiger Oberfläche

Kupferkiesverhüttung
Münstertal - Süßenbrunn
(11./12. Jh.)

Tafel I


a


b


c


d

graublaue Glasschlacke,
obsidianartig erstarrt,
scharfkantig zersprungen
(Probe G 22/4)

Blei/Silber-Erzverhüttung
Münstertal - Willnau
(13./14. Jh.)

blaue, hellgrau angewitterte,
blasige Glasschlacke
(Probe G 11/7)

Blei/Silber-Erzverhüttung
Muggenbrunn
(16. Jh.)

blaugraue, heterogene, blasige Glasschlacke
mit unaufgeschmolzenen Chargenrelikten
und Holzkohleeinschlüssen
(Probe G 5/3, gesägt und angeschliffen)

Blei/Silber-Erzverhüttung
Denzlingen - Schweizermatten
(12./13. Jh.)

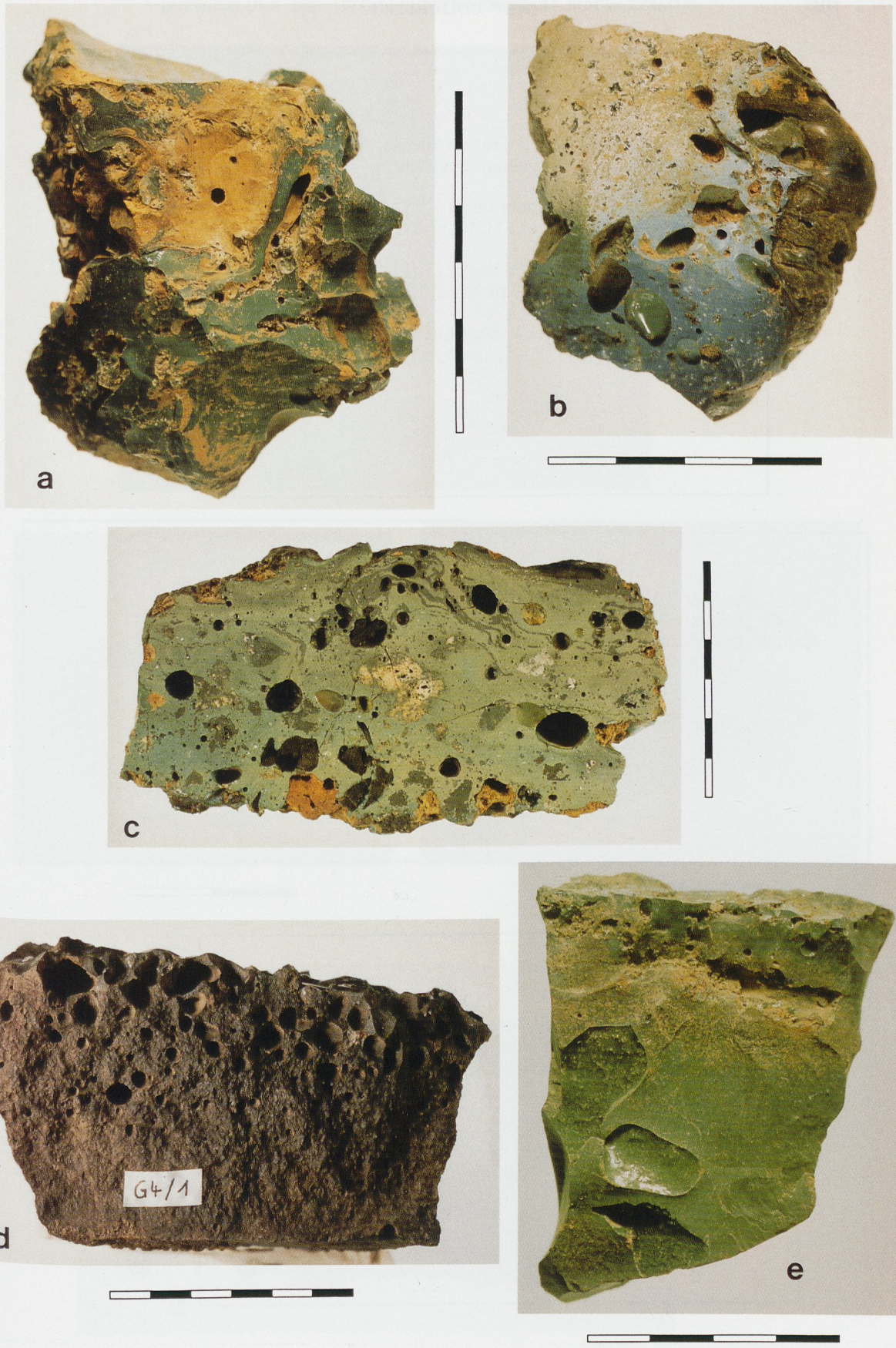
grauschwarze, blasige, kristalline
Feldspatschlacke
(Probe G 4/1)

Blei/Silber-Erzverhüttung
Sexau - Hochburg
(18./19. Jh.)

graugrüne Fluoritschlacke,
Glas mit Fluorit
(Probe G 12/1)

Blei/Silber-Erzverhüttung
Todtnau - Poche
(18./19. Jh.)

Tafel II


a
b
c
d
G4/1
e

mit weißlichen Krusten überzogene
Bleiglättebröckchen

Muggenbrunn (16. Jh.)
(Probe G 11/10, oben)

Münstertal - Willnau (13./14. Jh.)
(Probe G 22/8, unten links)

Denzlingen - Schweizermatten (12./13. Jh.)
(Probe G 5/5, unten rechts)

gelblichweißer Kupellenboden,
bestehend aus Bleicarbonat,
Calciumcarbonat und Bleioxiden
(Probe G 4/13)

Blei/Silber-Erzverhüttung
Sexau - Hochburg
(18./19. Jh.)

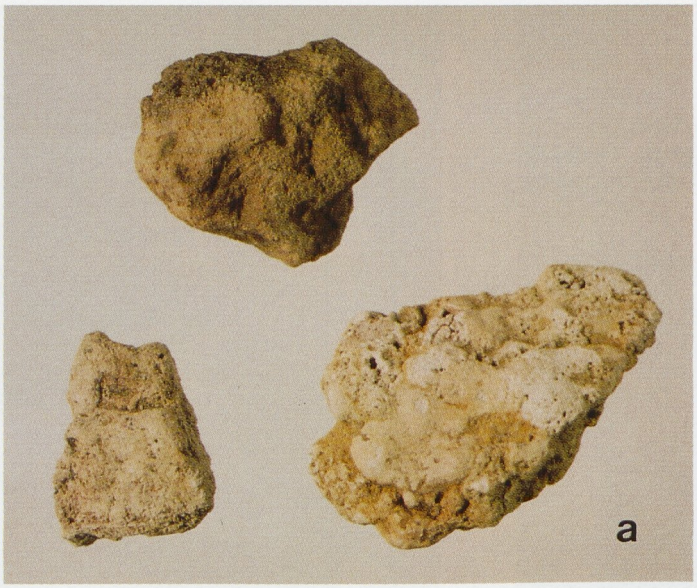
blasiger Rohkupfertropfen

Kupferkiesverhüttung
Münstertal - Süßenbrunn
(11./12. Jh.)

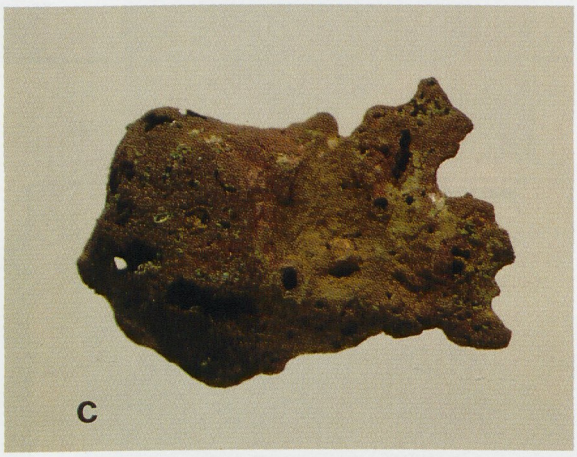
massiver Bleiklumpen, mit weißlicher
Verwitterungskruste
(Probe G 20/4)

Blei/Silber-Erzverhüttung
Kappel - Großtal
(18. Jh.)

Tafel III


a


b


c


d

Ofenlehm
rötlich-dunkelgraue, einseitig
verschlackte Lehmfragmente

Kupferkiesverhüttung
Münstertal - Süßenbrunn
(11./12. Jh.)

Ofenstein
rötlicher Sandstein,
auf einer Seite gebleicht,
mit Schlackenansatz
(Probe G 3/16)

Blei/Silber/Kupfer-
Erzverhüttung
St. Ulrich - Langdobel
(13./14. Jh.)

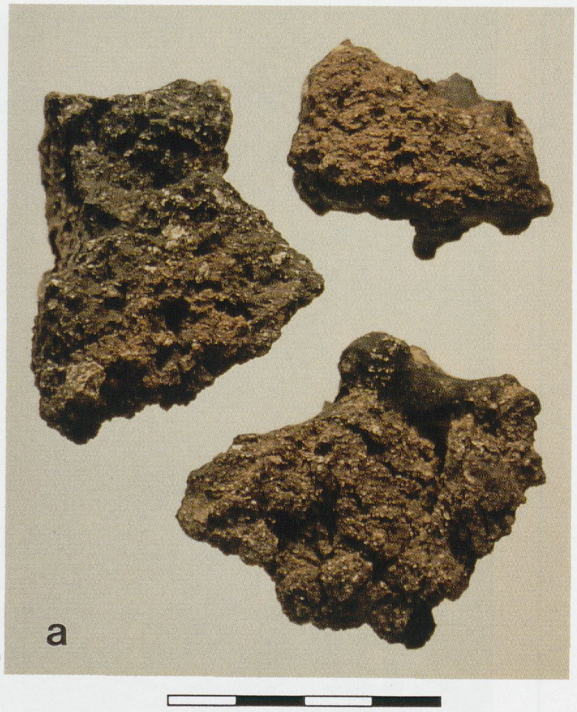
Ofenstein
heller Gneisbrocken,
mit gelben Belägen
(Probe G 3/14)

Blei/Silber/Kupfer-Erzverhüttung
St. Ulrich - Langdobel
(13./14. Jh.)

Ofenziegel
rotgebrannter Schamottestein,
mit Ansätzen von Bleisulfiden
und metallischem Blei aus dem
Hüttenrauch

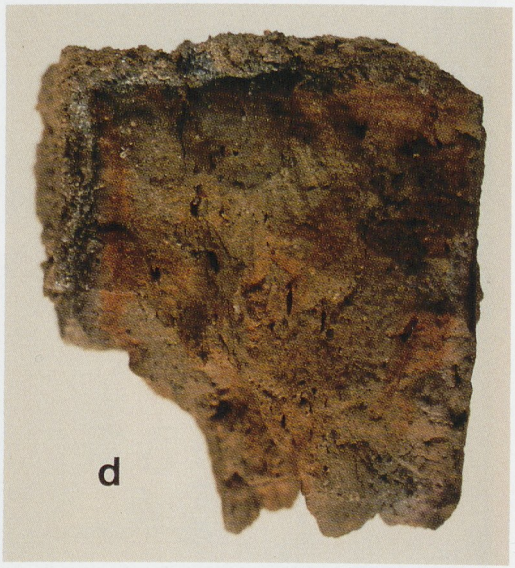
Blei/Silber-Erzverhüttung
Sexau - Hochburg
(18./19. Jh.)

Tafel IV


a


b


c


d

Tafel V

Kupferkiesverhüttung Münstertal - Süßenbrunn (11./12. Jh.)

a.

G 8/32, Erzprobe:

Chalkopyrit (Cp, hell) in limonitischer Masse (Li)

Auflicht; Bildbreite: 2.4 mm

b.

G 8/27, Röstprodukt:

reliktischer Chalkopyrit (Cp) mit bei der Verbrennung neugebildetem Magnetit (Mt) in Masse aus zersetztem Chalkopyrit; Limonit (Li)

Auflicht; Bildbreite: 0.6 mm

c.

G 8/27, Röstprodukt:

Randbereich der Probe mit reliktischem Chalkopyrit (Cp, bereits an Fe und S abgereichert), umgeben von Zersetzungsprodukten (≈ Bornit + Covellin Bn/Cv); Außenhaut aus Magnetit (Mt) und Hämatit (Hm)

Auflicht; Bildbreite: 0.6 mm

d.

G 8/27, Röstprodukt:

bornitischer Mischkristall (Bn) als Umwandlungsprodukt aus Chalkopyrit neben Magnetit (Mt) und Hämatit (Hm)

Auflicht; Bildbreite: 0.6 mm

a

b

c

d

Tafel VI

Kupferkiesverhüttung Münstertal - Süßenbrunn (11./12. Jh.)

a.

G 8/1, fayalitische Fließschlacke:

Grundmasse aus Glas und fiederförmig kristallisiertem Fayalit (Gl, Fa), mit Gasblase (B) und von dieser eingefangenem Kupfersteintropfen (Cs, mit Entmischungsstrukturen, pauschale Zusammensetzung: Chalkosin); im Kern des Kupfersteins metallisches Kupfer (Cu)

Auflicht; Bildbreite: 0.6 mm

b.

G 8/4, heterogene Schlacke:

garbenförmige Fayalitkristalle (Fa) neben idiomorph und dendritisch ausgebildetem Magnetit (Mt) in glasiger Grundmasse; rundliche Einschlüsse von Kupferstein (Covellin Cv, Chalkosin Cs) und metallischem Kupfer (Cu)

Auflicht; Bildbreite: 1.2 mm

c.

G 8/4, heterogene Schlacke:

Einschlüsse von Kupferstein aus Covellin (Cv) und Chalkosin (Cs), letzterer umgeben von einem Saum aus Eisenoxiden

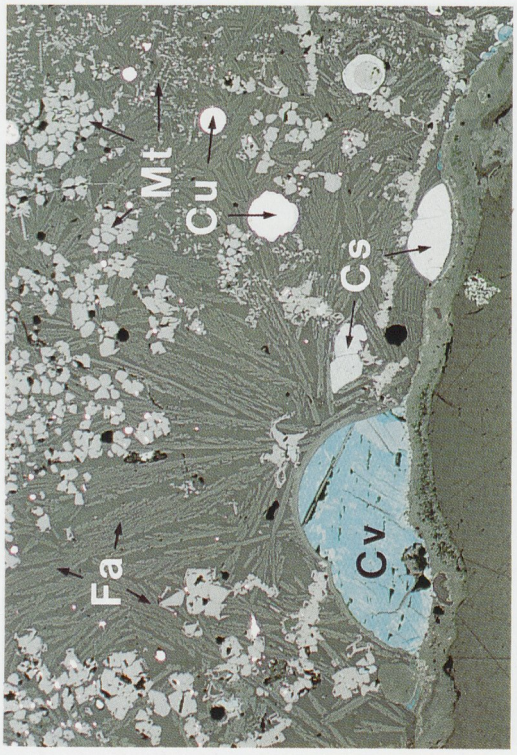
Auflicht; Bildbreite: 2.4 mm

d.

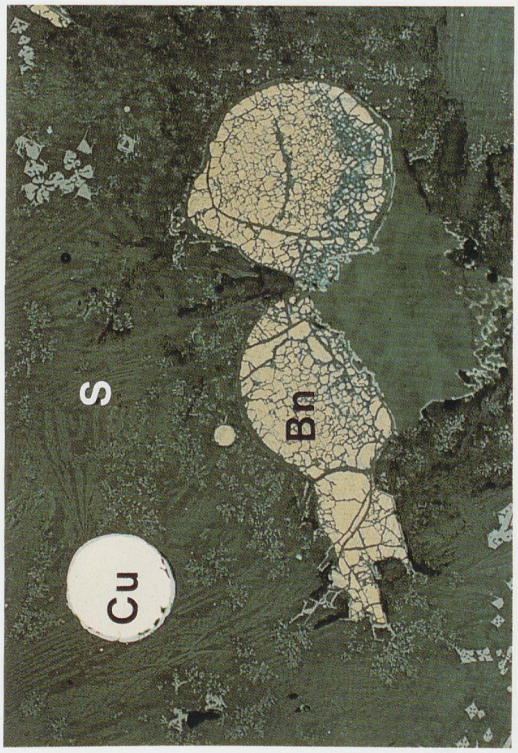
G 8/7, heterogene Schlacke:

Einschlüsse von tropfenförmigem Kupferstein (Bornitmischkristall Bn, Netzstruktur) und metallischem Kupfertropfen (Cu) in silikatischer Grundmasse (S)

Auflicht; Bildbreite: 0.5 mm



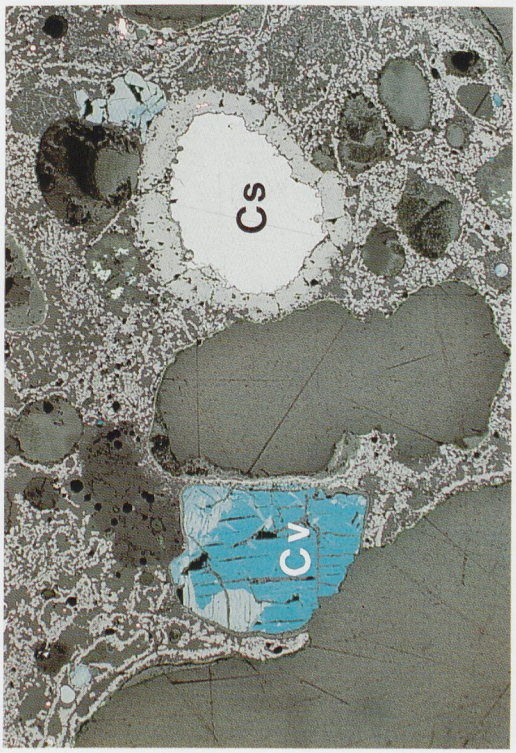
b



d



a



c

Tafel VII

Kupferkiesverhüttung Münstertal - Süßenbrunn (11./12. Jh.)

a.

G 8/7, heterogene Schlacke:

sperriges Gefüge aus langprismatischen Fayalitkristallen (Fa), mit dendritischen Eisenoxiden (weiß) und Leucit (Lc, dunkle Phase in der Grundmasse); dazwischen Kupfersteintropfen (hell)

Auflicht; Bildbreite: 1.2 mm

b.

G 8/7, heterogene Schlacke:

sperriges Gefüge aus langprismatischen Fayalitkristallen (Fa) mit sternförmig kristallisiertem Leucit (Lc, dunkel) und Kupfersteintröpfchen (hell)

Auflicht; Bildbreite: 1.2 mm

c.

G 8/7, heterogene Schlacke:

Skelettkristalle von Magnetit (Mt, hellgrau) und Kupfertröpfchen (Cu, hell) in glasiger Grundmasse (Gl, grau); Kupfer teilweise von Magnetit umwachsen

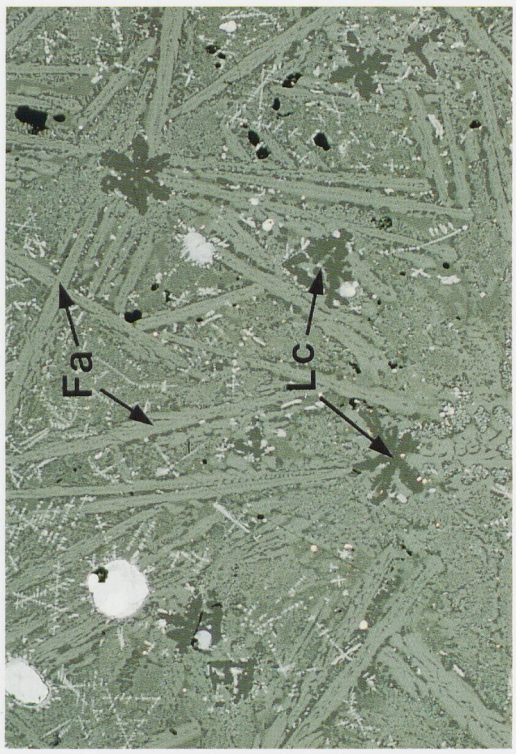
Auflicht; Bildbreite: 0.5 mm

d.

G 8/4, heterogene Schlacke:

im Randbereich der Schlacke gebildete Oxidphasen Magnetit (Mt), Delafossit (Df) und Cuprit (Cup) in glasiger Grundmasse (Gl)

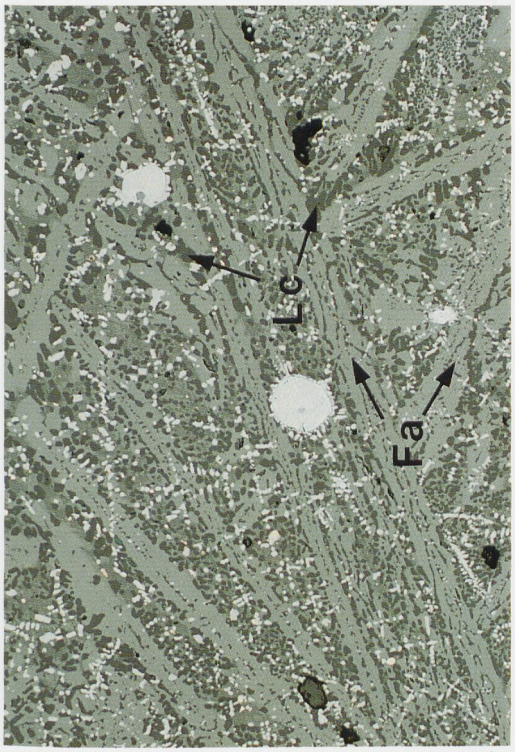
Auflicht - Ölimmersion; Bildbreite: 0.24 mm



b



d



a



c

Tafel VIII

Kupferkiesverhüttung Münstertal - Süßenbrunn (11./12. Jh.)

a.

G 8/18, Schlacke/Stein:

Übergangsbereich zwischen silikatischer Schlacke (S, dunkel) und abgesetztem Stein aus Kupfereisensulfiden (Bornitmischkristalle, Bn) und metallischem Kupfer (Cu, hell); in der Schlacke absinkender Kupfersteintropfen

Auflicht; Bildbreite: 0.6 mm

b.

G 8/13, Kupferstein:

entmischter Kupferstein (Bornit/Digenit, Bn/Dg) umschließt Blasenraum mit metallischem Kupfer (Cu)

Auflicht; Bildbreite: 0.5 mm

c.

G 8/18, Schlacke/Stein:

bornitischer Kupferstein (Bn) umschließt Blasenraum mit Haarkupfer

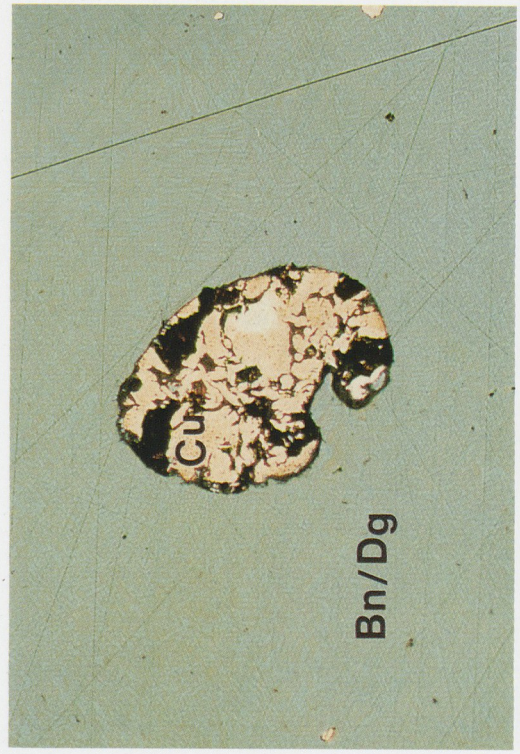
Auflicht; Bildbreite: 1.2 mm

d.

G 8/6, verschlackter Ofenlehm:

in Lehmmasse (L, dunkel) eingedrungenes metallisches Kupfer (Cu, hell), zum großen Teil zu Cuprit (Cup, grau) oxidiert

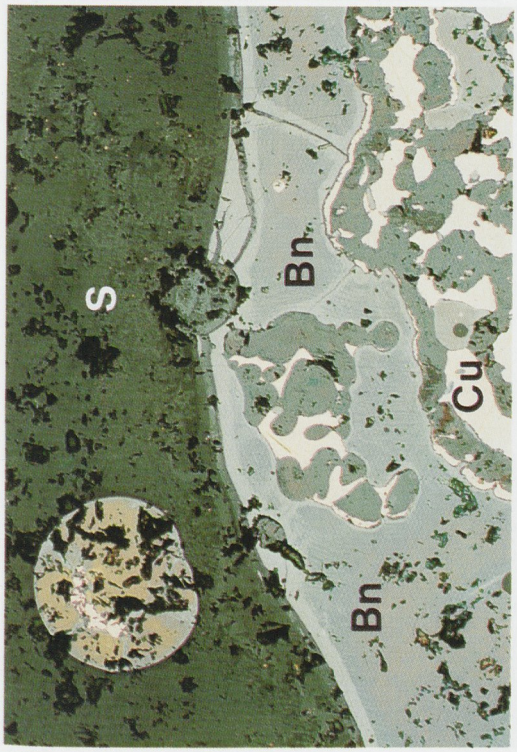
Auflicht - Ölimmersion; Bildbreite: 2.4 mm



b



d



a



c

Tafel IX

Kupferkiesverhüttung Münstertal - Süßenbrunn (11./12. Jh.)

a.

G 8/18, Schlacke/Stein:

entmischte Kupfer/Eisen-Legierungen neben Bornit (Bn) als Einschluß in glasiger Grundmasse (Gl, schwarz); Phase 1: Cu98/Fe2, Phase 2: Fe90/Cu10

Auflicht; Bildbreite: 0.6 mm

b.

G 8/18, Schlacke/Stein:

wie Abb. a., Präparatoberfläche mit Kohlenstoff bedampft; die Phasentrennung wird hierbei deutlicher sichtbar

Auflicht; Bildbreite: 0.6 mm

c.

G 8/18, Schlacke/Stein:

Entmischungsstrukturen von Kupfer/Eisen-Legierungen; Phase 1: Cu98/Fe2 (hell), Phase 2: Fe90/Cu10 (grau, leicht angelaufen), daneben Bornit (Bn)

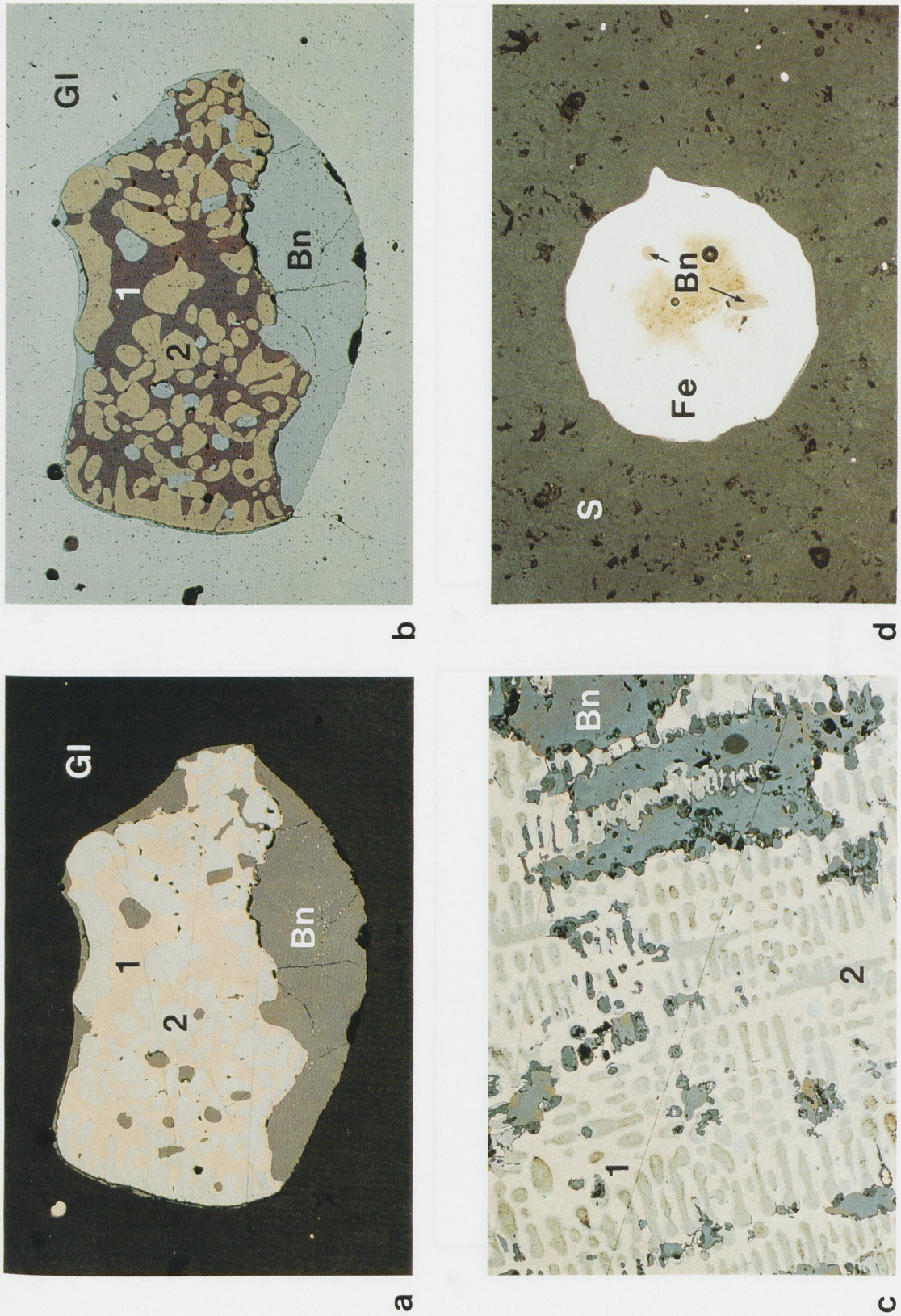
Auflicht; Bildbreite: 0.6 mm

d.

G 8/18, Schlacke/Stein:

Einschluß von metallischem Eisen (Fe, weiß, vermutlich mit Cu-Gehalt) in silikatischer Grundmasse (S); im Eisen kleinere, rundlich-ovale Borniteinschlüsse (Bn); die Tropfenform des Eisens ist aufgrund des sehr hohen Schmelzpunktes nur annähernd erreicht

Auflicht; Bildbreite: 0.6 mm


Gl
1
2
Bn
a
Gl
1
2
Bn
b
Bn
1
2
c
S
Fe
Bn
d

Tafel X

Blei/Silbererz-Verhüttung St. Marie-aux-Mines - Pfaffenloch (11./12. Jh.)

a.

G 17/1, fayalitische Fließschlacke:

langprismatische Fayalitkristalle in glasiger Grundmasse; im Glas winzige Eisenoxiddendriten, Sulfideinschluß (weiß)

Auflicht; Bildbreite: 0.6 mm

b.

G 17/1, fayalitische Fließschlacke:

tafelige und leistenförmige Fayalitquerschnitte in glasiger Grundmasse

Auflicht; Bildbreite: 0.6 mm

c.

G 17/1, fayalitische Fließschlacke:

zwei übereinandergeflossene Schlackenzungen mit dünner Eisenoxidhaut (helle Linie in der Bildmitte) auf der Grenzfläche, untere Lage (linke Bildhälfte) gröberkristallin wegen langsamerer Abkühlung

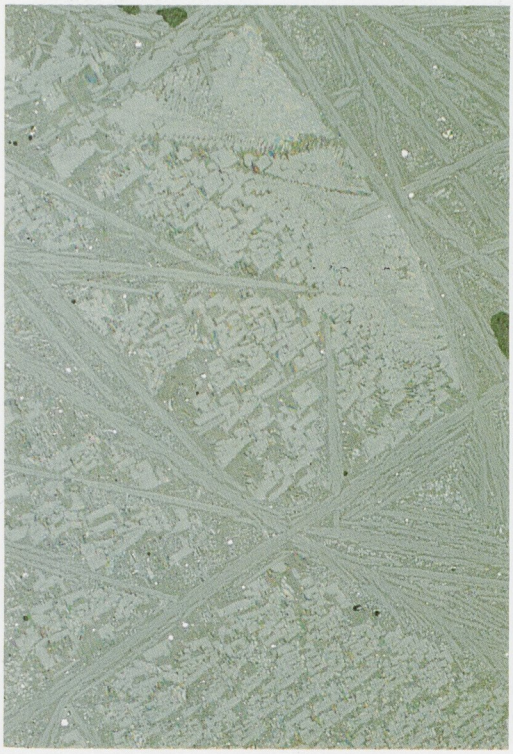
Auflicht; Bildbreite: 1.2 mm

d.

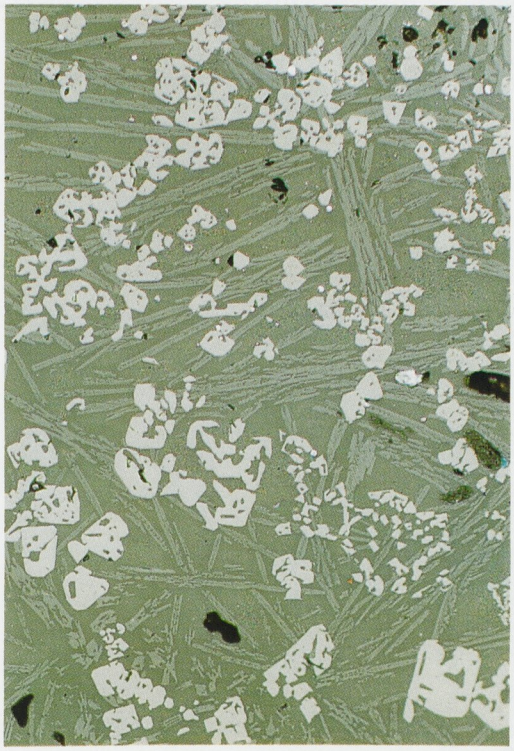
G 17/3, fayalitische Fließschlacke:

sperriges Gefüge aus langprismatischen Fayalitkristallen in glasiger Grundmasse, dazwischen Skelettkristalle von Magnetit (hell)

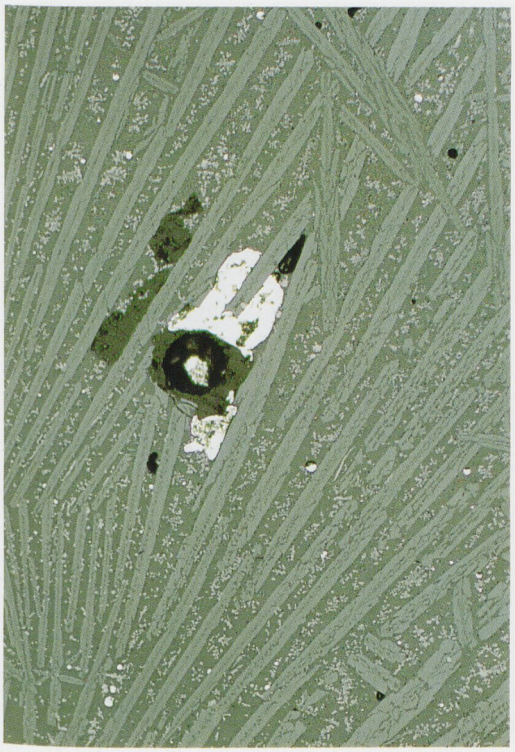
Auflicht; Bildbreite: 0.6 mm



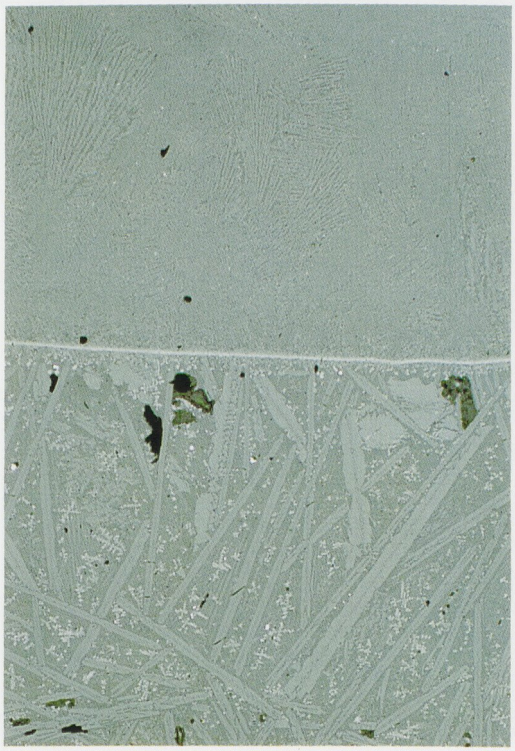
b



d



a



c

Tafel XI

Blei/Silbererz-Verhüttung St. Marie-aux-Mines - Pfaffenloch (11./12. Jh.)

a.

G 17/3, fayalitische Fließschlacke:

Einschluß von metallischem Blei (Pb, schlechte Politur, angelaufen) mit Koutekit und Galenit (Ko und Ga, auf der Aufnahme nicht unterscheidbar), nadelförmigen Querschnitten von Nickelin (Nc) und Kutinait (kleinere Bereiche innerhalb des Koutekits, nicht erkennbar)

Auflicht; Bildbreite: 0.6 mm

b.

G 17/3, fayalitische Fließschlacke:

wie Abb. a., Präparatoberfläche mit Kohlenstoff bedampft; Blei (Pb), Koutekit (Ko), Galenit (Ga), Nickelin (Nc), Kutinait (Ku, kaum erkennbar)

Auflicht; Bildbreite: 0.6 mm

c.

G 17/3, fayalitische Fließschlacke:

Bleieinschluß (Pb, schlechte Politur, angelaufen) mit Galenit (Ga) und Koutekit (Ko), Dyskrasit (Dy) als weiße Würmchen im Blei; linke Bildhälfte: Magnetit-Skelettkristalle, Fayalit und Glas

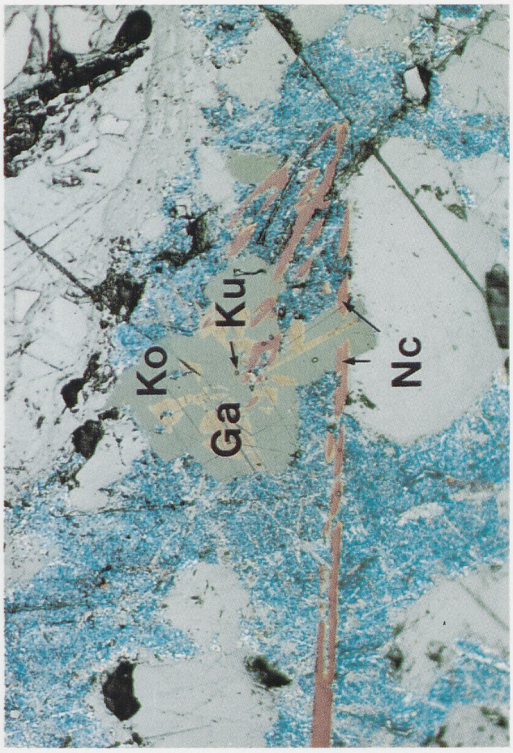
Auflicht; Bildbreite: 0.6 mm

d.

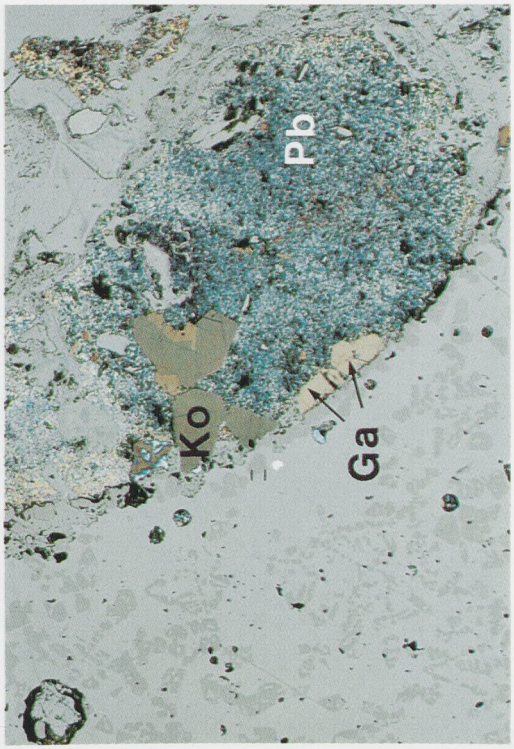
G 17/3, fayalitische Fließschlacke:

wie Abb. c., Präparatoberfläche mit Kohlenstoff bedampft; Blei (Pb), Koutekit (Ko), Galenit (Ga)

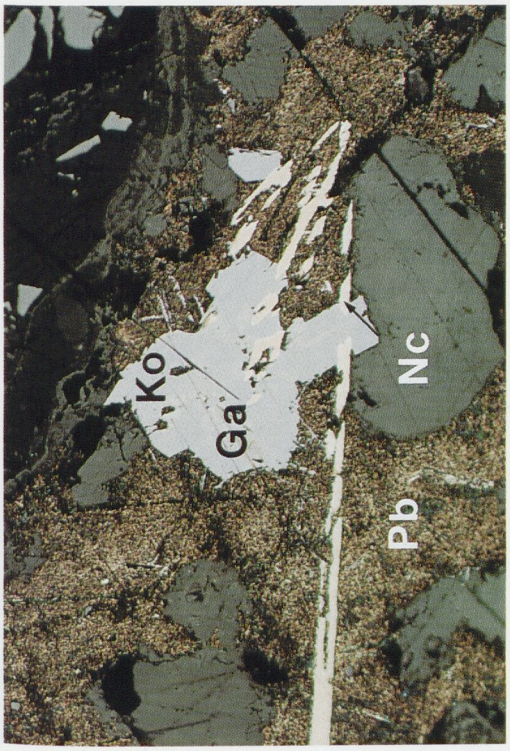
Auflicht; Bildbreite: 0.6 mm



b



d



a



c

Tafel XII

Blei/Silbererz-Verhüttung St. Marie-aux-Mines - Pfaffenloch (11./12. Jh.)

a.

G 17/3, fayalitische Fließschlacke:

Bleieinschluß (Pb, schlechte Politur) mit schwammartigem Nickelin (Nc) neben Galenit (Ga, mit charakteristischen Spaltausbrüchen) und Koutekit (Ko); in der Grundmasse Magnetit (Mt) und Glas (Gl)

Auflicht - Ölimmersion; Bildbreite: 0.24 mm

b.

G 17/3, fayalitische Fließschlacke:

wie Abb. a., Präparatoberfläche mit Kohlenstoff bedampft; Blei (Pb) mit Nickelinschwamm (Nc), Galenit (Ga) und Koutekit (Ko)

Auflicht; Bildbreite: 0.24 mm

c.

G 17/5, Bleiglätte:

(rot) durchscheinende Kristalle des Bleioxids Lithargit (Li), dazwischen Cerussitkörner (Ce, hell)

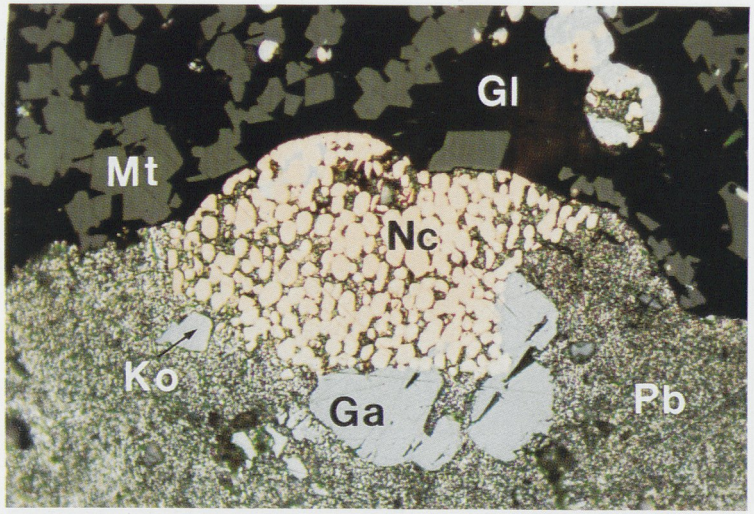
Durchlicht; Bildbreite: 1.2 mm

d.

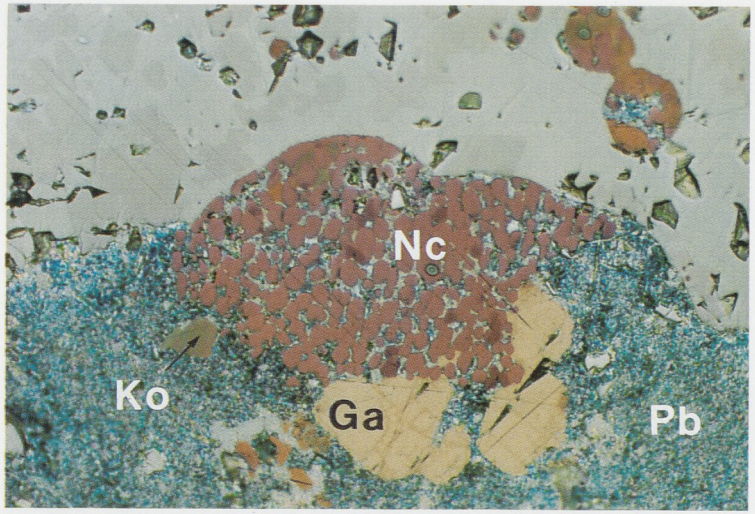
G 17/5, Bleiglätte:

Querschnitte von tafeligem Lithargit (Li, rot durchscheinend) neben Massicotit (Ma, gelb durchscheinend)

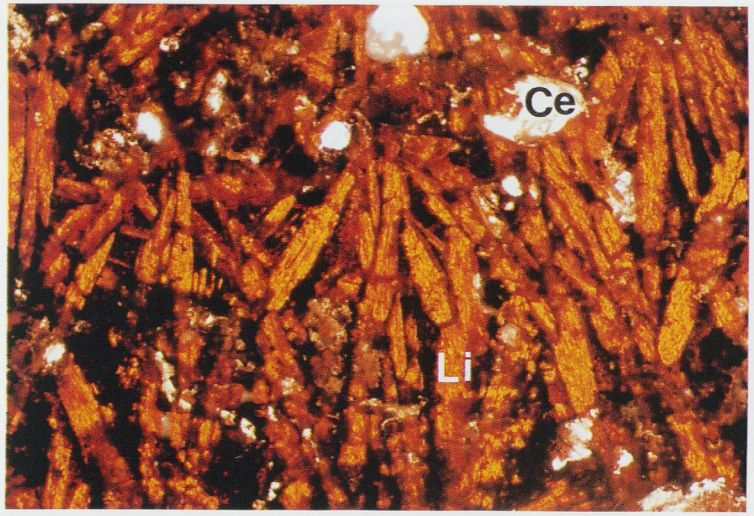
Auflicht; Bildbreite: 1.2 mm



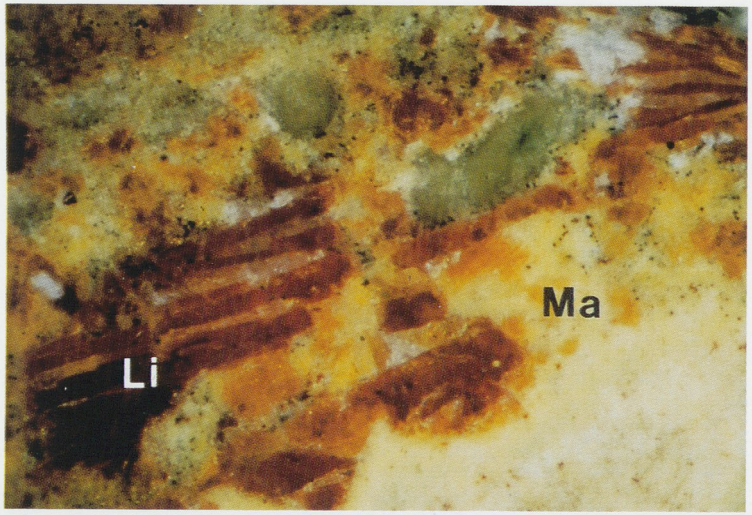
a



b



c



d

Tafel XIII

Blei/Silbererz-Verhüttung Denzlingen - Schweizermatten (12./13. Jh.)

a.

G 5/5, Bleiglätte:

sperriges Gefüge aus Bleioxidkristallen (i.w. rot durchscheinender Lithargit Li), auf den Zwischenräumen farbloser Cerussit (Ce)

Durchlicht; Bildbreite: 1.2 mm

b.

G 5/5, Bleiglätte:

wie Abb. a., sperriges Gefüge aus Bleioxidkristallen im reflektierenden Licht (i.w. Lithargit Li); dazwischen Cerussit (Ce) und Funken von metallischem Kupfer (Cu)

Auflicht; Bildbreite: 1.2 mm

Blei/Silber/Kupfererz-Verhüttung St. Ulrich - Langdobel (13./14. Jh.)

c.

G 3/18, Glasschlacke:

Cristobaliteinschluß (Cb) mit Ballenstruktur in glasiger Grundmasse, dendritisch ausgebildete Fluoritkristalle im Glas

Durchlicht; Bildbreite: 0.6 mm

d.

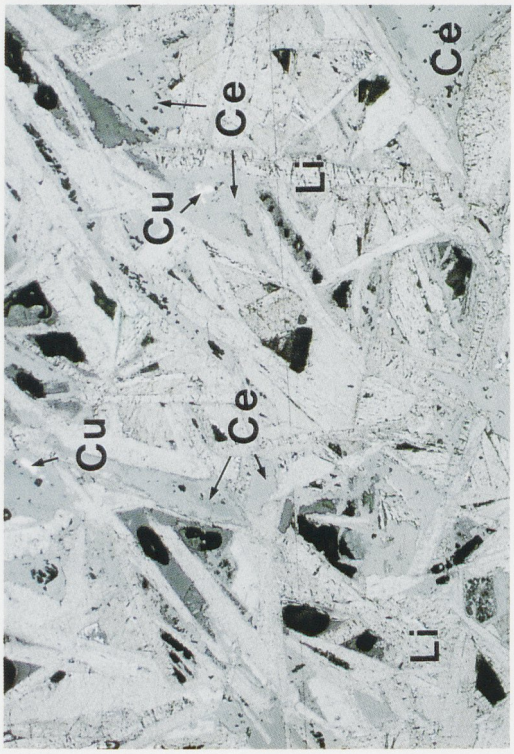
G 3/18, Glasschlacke:

wie Abb. c., im reflektierenden Licht wird die charakteristische Ballenstruktur des Cristobalits (Cb) besonders deutlich; feine Fluoritdendriten im umgebenden Glas

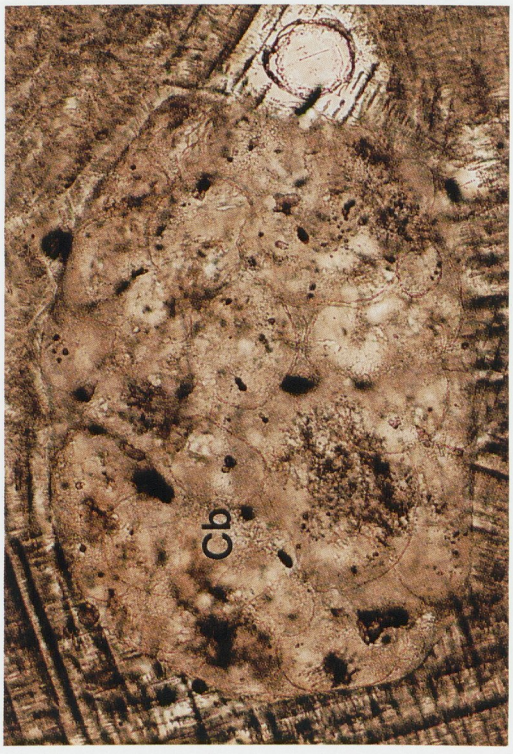
Auflicht; Bildbreite: 0.6 mm



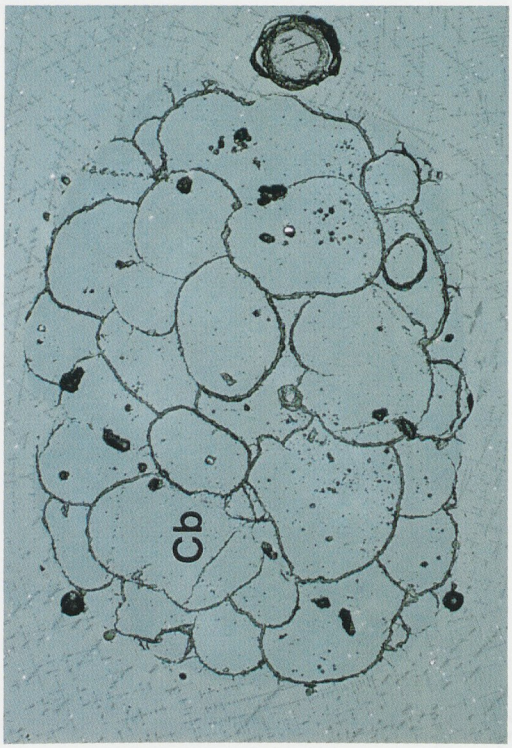
a



b



c



d

Tafel XIV

Blei/Silbererz-Verhüttung Münstertal - Willnau (13./14. Jh.)

a.

G 22/19, Glasschlacke:

makroskopisch blaugraues, in Schliffdicke braun durchscheinendes, schlieriges Glas

Durchlicht; Bildbreite: 2.4 mm

b.

G 22/19, Glasschlacke:

schlieriges, braun durchscheinendes Glas mit Quarzeinschlüssen (Qz)

Durchlicht; Bildbreite: 2.4 mm

c.

G 22/4, Glasschlacke:

Einschluß von Steinphasen; Pyrrhotin (Pr), Bornit (Bn); dazwischen metallisches Eisen (Fe, P-haltig)

Auflicht - Ölimmersion; Bildbreite: 0.2 mm

d.

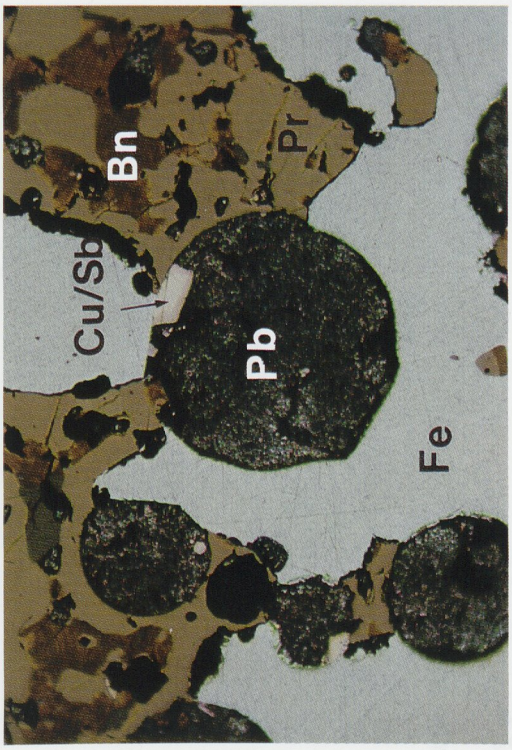
G 22/4, Glasschlacke:

Steineinschluß mit Pyrrhotin (Pr), Bornit (Bn), metallischem Eisen (Fe) und Bleitropfen (Pb); Ausscheidung von Speisephasen (Cu/Sb) auf der Bleioberfläche

Auflicht - Ölimmersion; Bildbreite: 0.24 mm



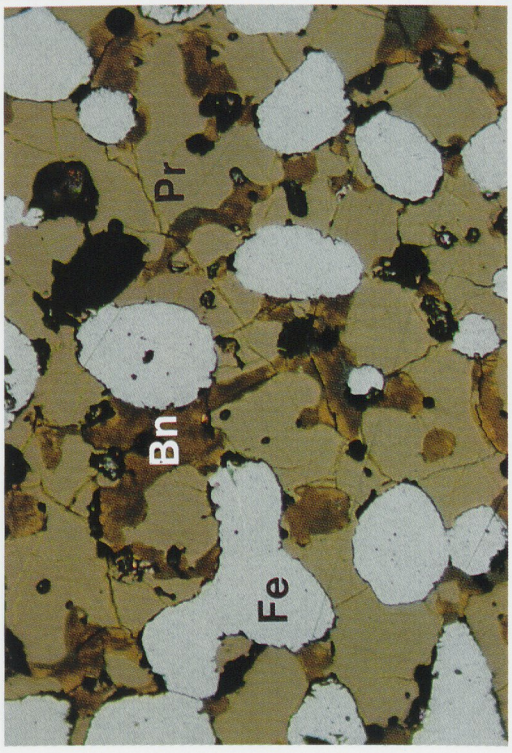
b



d



a



c

Tafel XV

Blei/Silbererz-Verhüttung Münstertal - Willnau (13./14. Jh.)

a.

G 22/4, Glasschlacke:

Steineinschluß mit Pyrrhotin/Bornit-Eutektikum (Pyrrhotin hell, Bornit dunkel)

Auflicht - Ölimmersion; Bildbreite: 0.24 mm

b.

G 22/6b, Stein/Eisensau:

Übergangsbereich von Steinphasen (Pyrrhotin Pr, Bornit Bn) zu Blei (Pb) mit Ausbildung einer dünnen Speiselage aus Cu/Ni/Sb-Speise (S, helle Phasen in der Bildmitte)

Auflicht - Ölimmersion; Bildbreite: 0.24 mm

c.

G 22/6a, Stein/Eisensau:

Übergangsbereich von Steinphasen (Pyrrhotin Pr und Bornit Bn, mit metallischem Kupfer Cu) zu Eisensau (Fe, P-haltiges Eisen)

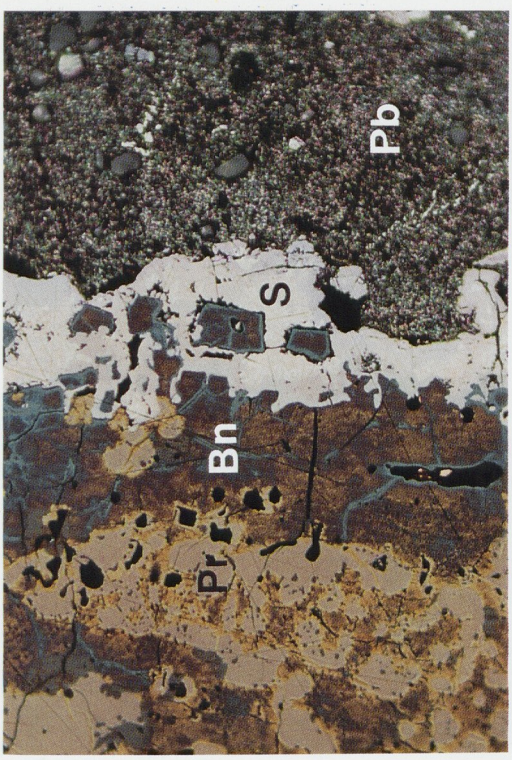
Auflicht - Ölimmersion; Bildbreite: 0.24 mm

d.

G 22/6b, Stein/Eisensau:

Schreibersitkristall (Sr) mit charakteristischen Spaltrissen und buchtigen Rändern neben P-haltigem Eisen (Fe), daneben Einschlüsse von Pyrrhotin/Bornit (dunkel)

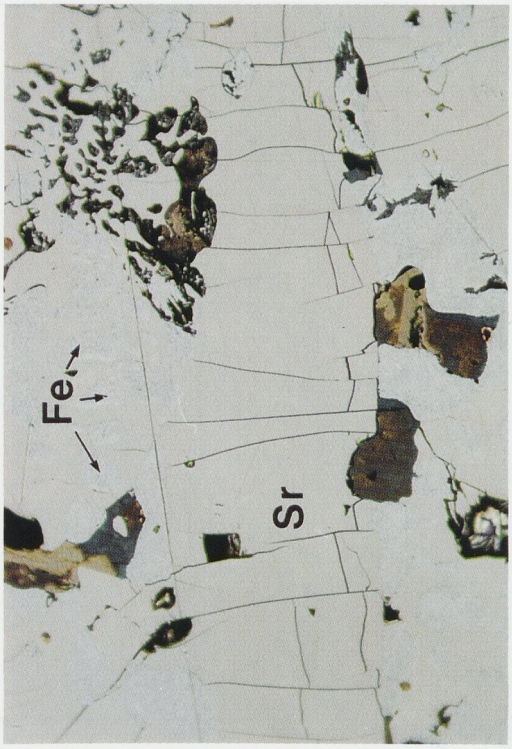
Auflicht - Ölimmersion; Bildbreite: 0.24 mm



b



a



d



c

Tafel XVI

Blei/Silbererz-Verhüttung Münstertal - Willnau (13./14. Jh.)

a.

G 22/6b, Stein/Eisensau:

Übergangsbereich von Eisensau (P-haltiges Eisen Fe und Schreibersit Sr) zu Blei (Pb) mit dünner Schicht aus Stein- und Speisephasen (Bornit Bn, Cu/Sb-Phasen), im Blei eingeschlossen: Bornit (Bn), metallisches Kupfer (Cu), Cu/Sb-Phasen, Sphalerit (Sp)

Auflicht - Ölimmersion; Bildbreite: 0.2 mm

b.

G 22/9, Werkblei:

Einschlüsse in Blei (Pb, schlechte Politur) von Dyskrasit (Dy), Cuprostibit (Cu/Sb), Breithauptit (Bh), Koutekit (Ko) und metallischem Antimon (Sb)

Auflicht - Ölimmersion; Bildbreite: 0.24 mm

c.

G 22/6b, Stein/Eisensau:

Einschluß von Werkblei (Pb, mit Schleifkörnern aus der Präparation S) mit würmchenartigen Ausscheidungen von Dyscrasit (Dy, häufigste und meist auch einzige mikroskopisch sichtbare Silberphase im Blei)

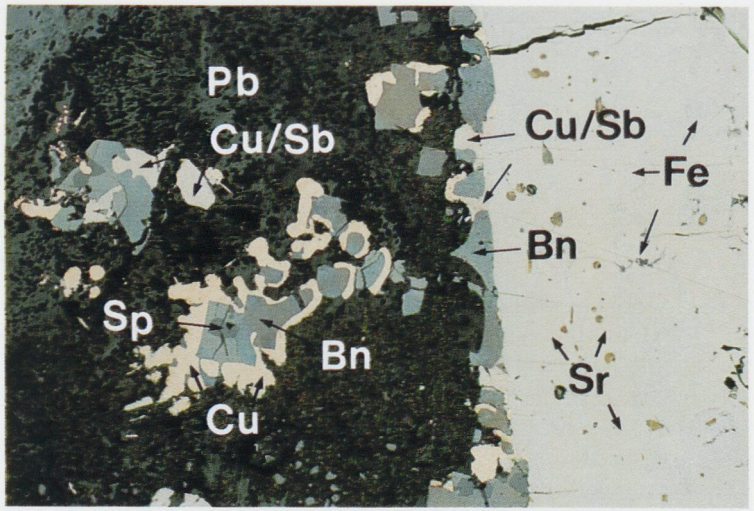
Auflicht - Ölimmersion; Bildbreite: 0.2 mm

d.

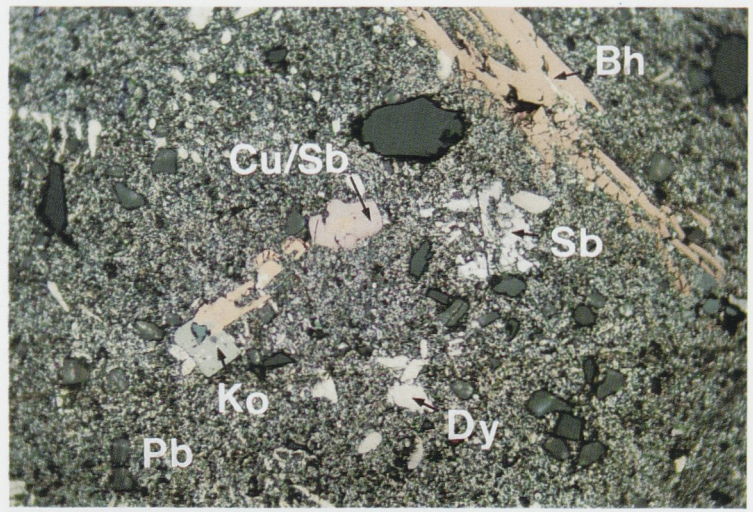
G 22/8, Bleiglätte:

(rot) durchscheinender Lithargit (Li) neben (gelblich) durchscheinendem Massicotit (Ma) und farblosem Cerussit (Ce)

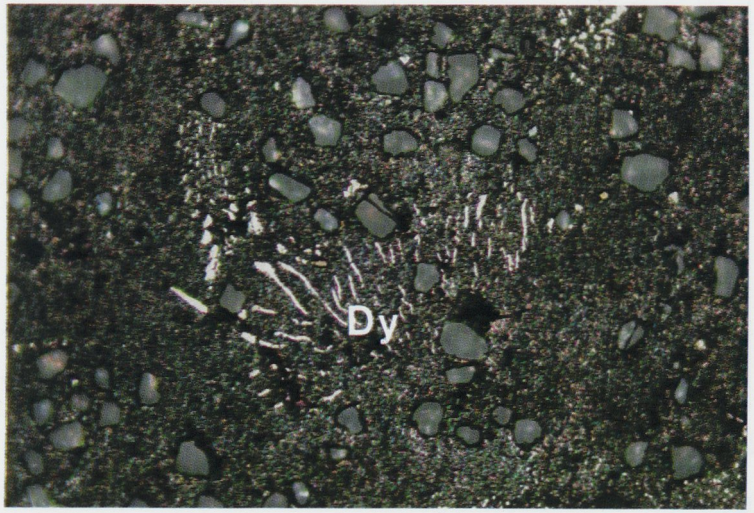
Durchlicht; Bildbreite: 2.4 mm



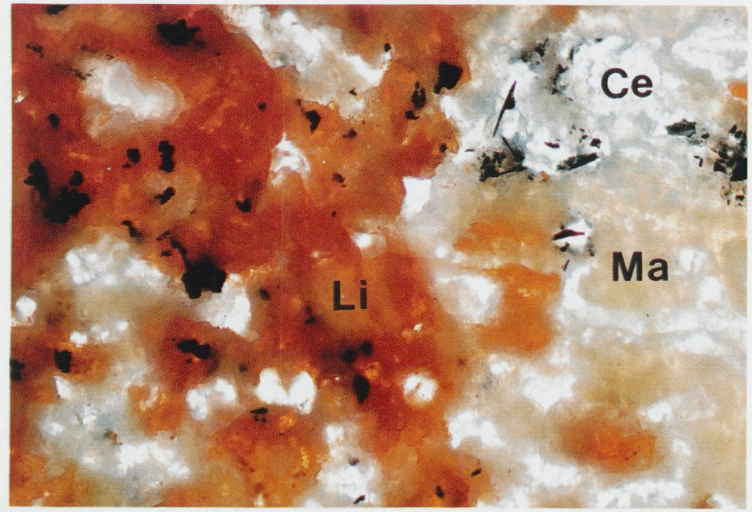
a



b



c



d

Tafel XVII

Blei/Silbererz-Verhüttung Münstertal - Gschwand (14./15. Jh.)

a.

G 2/1, Glasschlacke:

makroskopisch blaues, in Dünnschliffdicke braun durchscheinendes, schlieriges Glas, mit dendritischen Fluoritausscheidungen (Fl)

Durchlicht; Bildbreite: 4.7 mm

b.

G 2/1, Glasschlacke:

dendritisch kristallisierter Fluorit in braun durchscheinendem Glas

Durchlicht; Bildbreite: 2.4 mm

c.

G 2/1, Glasschlacke:

von Gasblase (B) eingefangener tropfenförmiger Bleieinschluß (Pb, schlechte Politur), umgeben von Galenit (Ga, Spaltausbrüche); im Blei Einschlüsse von metallischem Antimon (Sb, weiß) und Cuprostibit (Cu/Sb, länglicher Querschnitt); Glas (Gl)

Auflicht/Durchlicht - Ölimmersion; Bildbreite: 0.24 mm

d.

G 2/21, Glasschlacke:

tropfenförmiger Bleieinschluß (Pb, schlechte Politur) mit eingeschlossenen Sb-Phasen (Sb, weiß) in Glas (Gl)

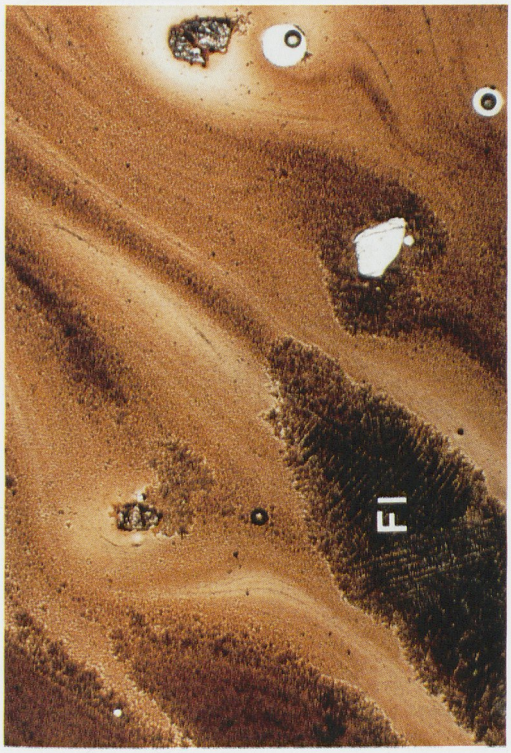
Auflicht/Durchlicht - Ölimmersion; Bildbreite: 2.4 mm



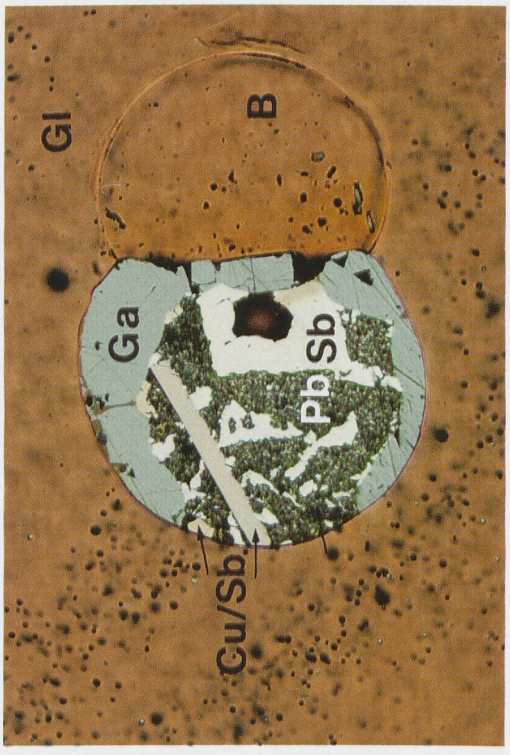
b



d



a



c

Tafel XVIII

Blei/Silbererz-Verhüttung Münstertal - Gschwand (14./15. Jh.)

a.

G 2/22, Eisensau:

eutektische Phasen aus P-haltigem Eisen (Fe) zwischen Schreibersitkristallen (Sr); Pyrrhotin (Pr) mit eingeschlossenem Sphalerit (Sp)

Auflicht; Bildbreite: 0.6 mm

b.

G 2/22, Eisensau:

Schreibersitkristalle (Sr, weiß, mit deutlichen Spaltrissen und buchtigen Rändern), dazwischen zu Eisenhydroxiden (Li, schwarz) umgewandeltes P-haltiges Eisen; Pyrrhotin (Pr)

Auflicht; Bildbreite: 0.6 mm

c.

G 2/22, Eisensau:

Bleieinschluß (Pb, stark korrodiert, rechte Bildseite) in Eisensau (Fe, weiß, linke Bildseite), dazwischen Pyrrhotinsaum (Pr, Bildmitte)

Auflicht; Bildbreite: 1.2 mm

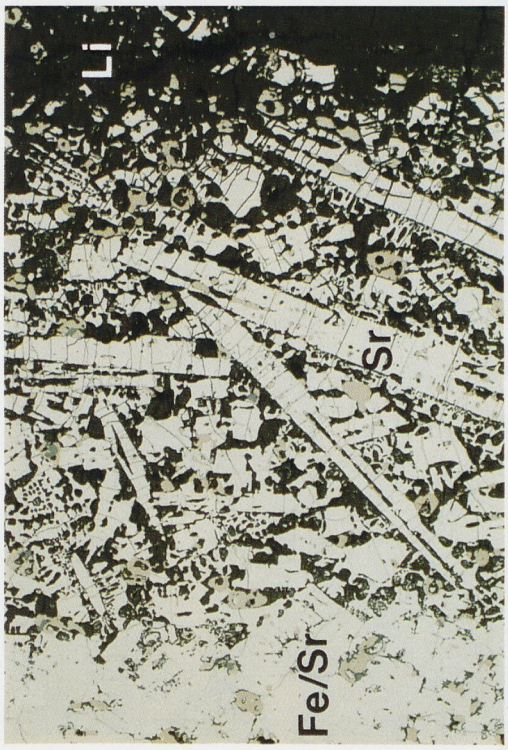
d.

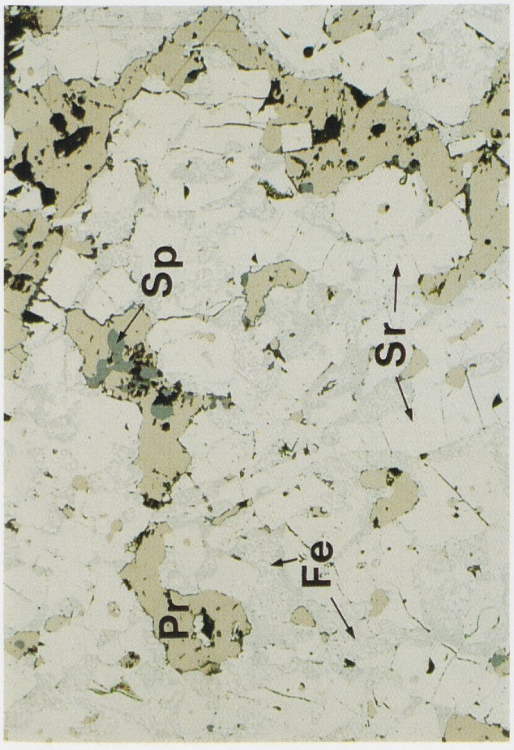
G 2/22, Eisensau:

Korrosionsbereich einer Eisensau (Fe/Sr) mit langprismatischen Schreibersitkristallen (Sr, weiß) und Pyrrhotin; P-haltiges Eisen zu Eisenhydroxiden (Li, schwarz) umgewandelt

Auflicht; Bildbreite: 1.2 mm


Sr
Pr
Sr
b


Li
Sr
Fe/Sr
d


Sp
Sr
Fe
Pr
a


Pb
Pr
Fe
c

Tafel XIX

Blei/Silbererz-Verhüttung Muggenbrunn (16. Jh.)

a.

G 11/7, Glasschlacke:

makroskopisch blaugraues, in Schliffdicke braun durchscheinendes Glas (Gl) mit tropfenförmigem Einschluß einer Eisenlegierung (Fe, ≈ Fe86/Si5/Cu2/Ni2/S3/P1), umgeben von einem Saum aus Pyrrhotin (Pr) und Bornit (Bn)

Auflicht/Durchlicht; Bildbreite: 0.6 mm

b.

G 11/7, Glasschlacke:

größerer Sphaleriteinschluß (Sp), mit Cristobalit (Cb, Ballenstruktur) verwachsen, in Glas (Gl)

Auflicht; Bildbreite: 1.2 mm

c.

G 11/7, Glasschlacke:

Einschluß von Sphalerit (Sp) mit Bornitmischkristall (Bn), in letzterem Ni-Phasen Pentlandit (Pe) und Shandit (Sh)

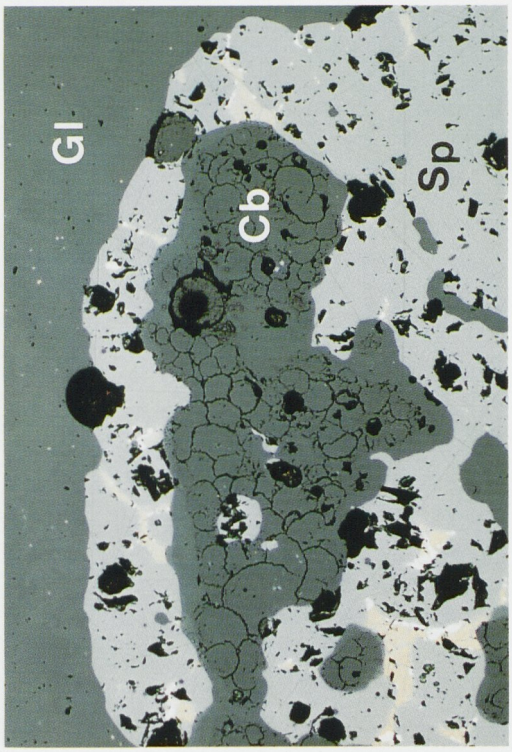
Auflicht - Ölimmersion; Bildbreite: 0.24 mm

d.

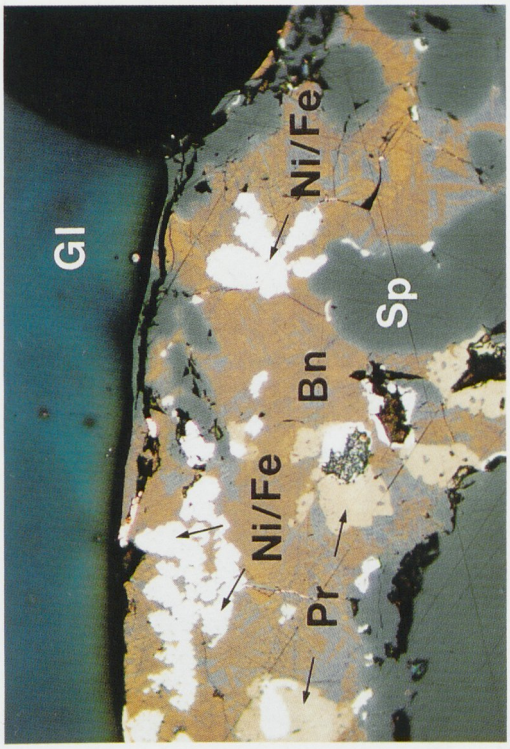
G 11/7, Glasschlacke:

Einschluß in Glas (Gl) mit Bornit (Bn) neben Sphalerit (Sp) und Pyrrhotin (Pr) sowie einer Ni/Fe-Legierung (Ni/Fe, ≈ Fe9/Ni5/Cu)

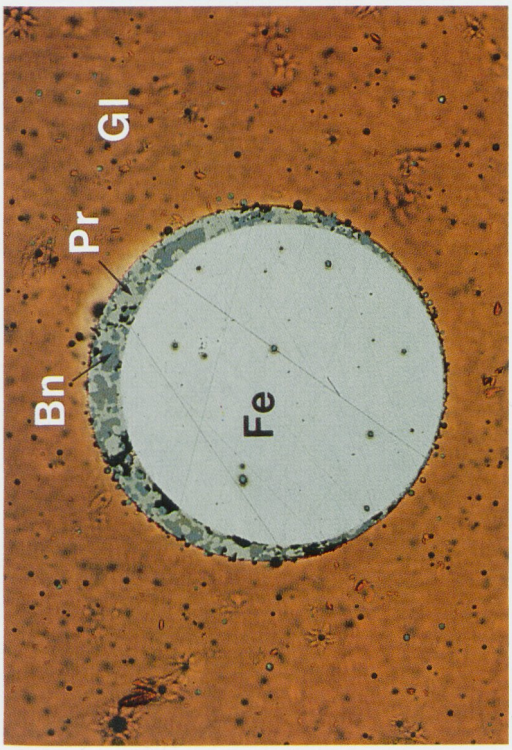
Auflicht - Ölimmersion; Bildbreite: 0.24 mm



b



d



a



c

Tafel XX

Blei/Silbererz-Verhüttung Oberried (16. Jh.)

a.

G 14/4, Glasschlacke:

makroskopisch schwarzes, in Schliffdicke rotbraun durchscheinendes, schlieriges Glas mit Kristallakkumulaten von Melilith (farblos, leistenförmige Querschnitte)

Durchlicht; Bildbreite: 2.4 mm

b.

G 14/4, Glasschlacke:

Ansammlung von Melilithkristallen in Glas

Auflicht; Bildbreite: 0.6 mm

c.

G 14/4, Glasschlacke:

tropfenförmiger Bleieinschluß (Pb, schlechte Politur) mit randlichen Cu/Ni/Sb-Phasen und während der Präparation hängengebliebenen Schleifkörnern (S); Melilithkristalle (Me) im umgebenden Glas (Gl)

Auflicht; Bildbreite: 0.6 mm

d.

G 14/4, Glasschlacke:

rundlicher Einschluß von Blei (Pb, schlechte Politur, mit Schleifkörnern), umgeben von einem Chalkosin/-Galenit-Eutektikum (Cs/Ga); Melilithkristalle (Me) im Glas (Gl)

Auflicht; Bildbreite: 0.6 mm

a
b
c
Cu/Ni/Sb
Gl
Pb
S
Me
d
Gl
Me
Cs
Pb
Ga

Tafel XXI

Bleierz-Verhüttung Münstertal - Sägenbach (18. Jh.)

a.

G 21/11, heterogene, bleireiche Schlacke:

feinkörniger und scharfkantiger Fluoritsand (dunkelgraue Körner), neben angelöstem Galenit (weiß) in glasiger Grundmasse (grau)

Durchlicht; Bildbreite: 0.6 mm

b.

G 21/11, heterogene, bleireiche Schlacke:

Bleitropfen (linke Bildhälfte), umgeben von Galenit (weiß), daneben leicht angerundete Fluoritkörner (schwarz) in silikatischer (?) Grundmasse

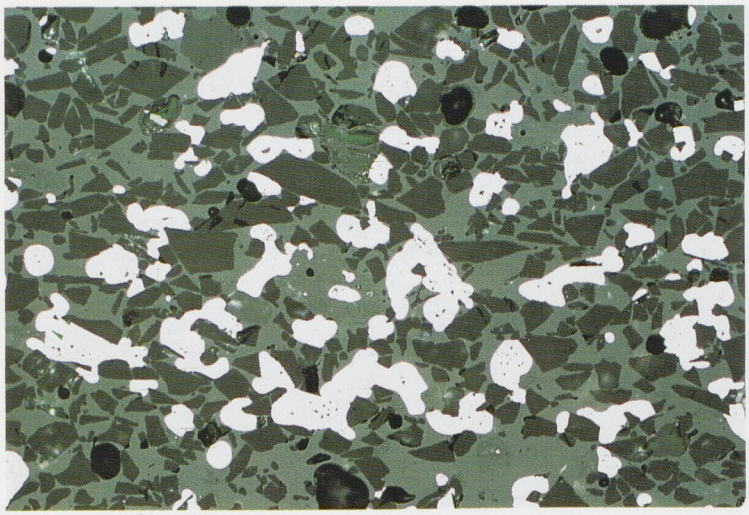
Auflicht; Bildbreite: 0.6 mm

c.

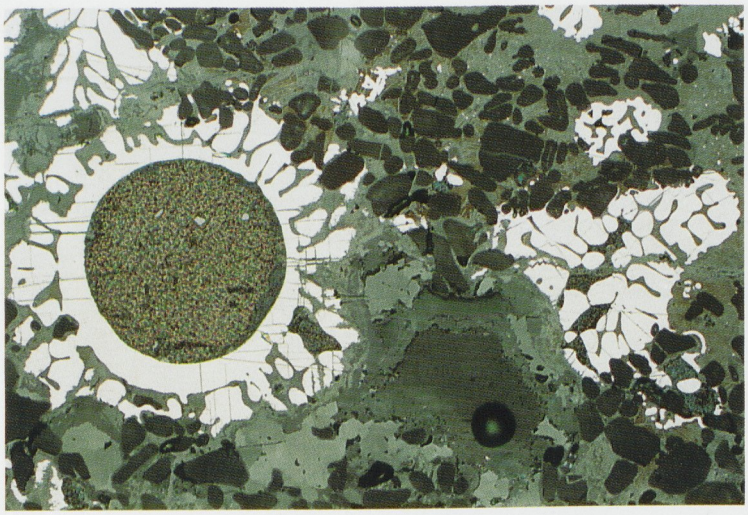
G 21/11, heterogene, bleireiche Schlacke:

Bleitropfen (durchsetzt mit feinem Schleifpulverstaub aus der Präparation) mit vom Rand aus hineinwachsenden Galenitkristallen (weiß, mit charakteristischen Spaltausbrüchen)

Auflicht; Bildbreite: 2.4 mm



a



b



c

Tafel XXII

Blei/Silbererz-Verhüttung Kappel - Großtal (18. Jh.)

a.

G 20/6, Chargenrelikt:

Galenit (weiß) und Sphalerit (grau) in verwachsener Form als Relikt des Ausgangserzes, in silikatischer (?) Grundmasse

Durchlicht; Bildbreite: 2.4 mm

b.

G 20/6, Chargenrelikt:

feinkörniges Erzkonzentrat aus Galenit (weiße Körner) und Sphalerit (graue Körner) in silikatischer (?) Matrix; beginnende randliche Auflösung des Galenits

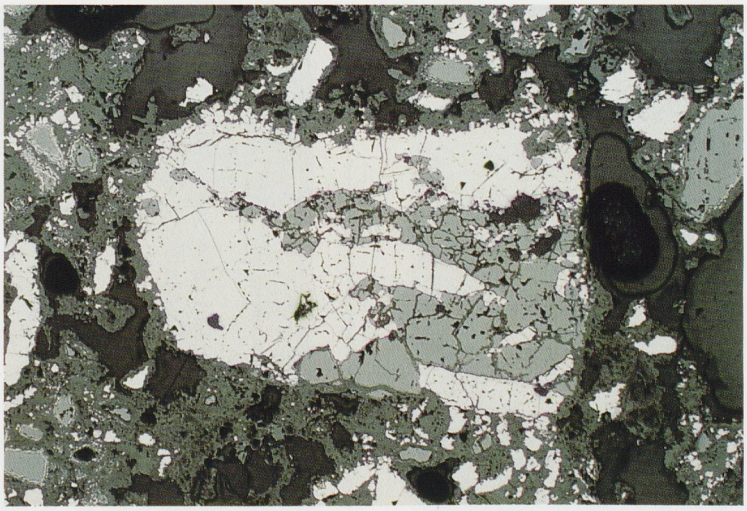
Auflicht; Bildbreite: 1.2 mm

c.

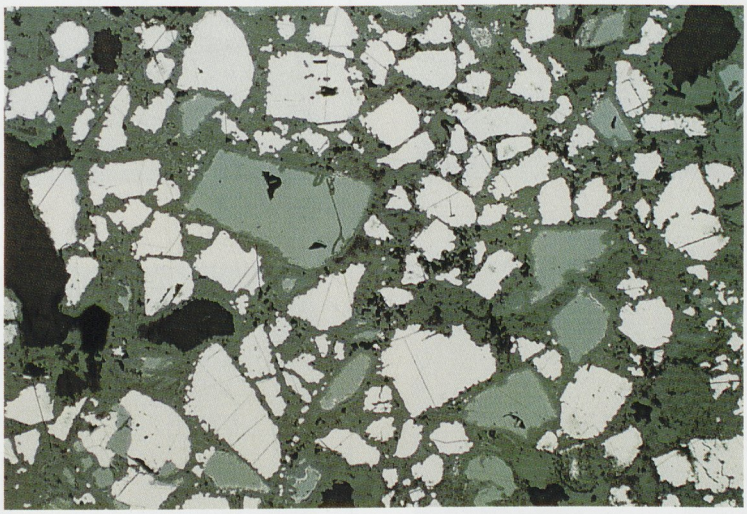
G 20/6, Chargenrelikt:

fortgeschrittenes Stadium der Umsetzung; Galenit (weiß) in Auflösung begriffen, Sphaleritkörner noch erhalten (grau, von Galenittröpfchen umgeben), aber bereits rundlich verformt

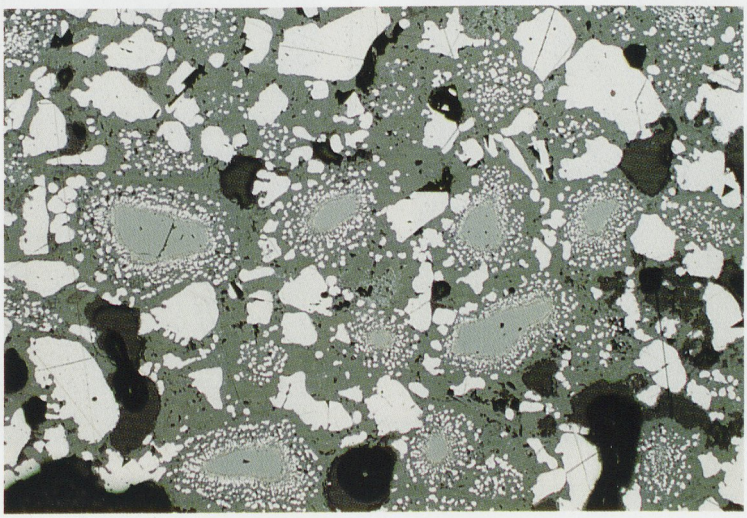
Auflicht; Bildbreite: 1.2 mm



a



b



c

Tafel XXIII

Blei/Silbererz-Verhüttung Sexau - am Schloßberg (18./19. Jh.)

a.

G 4/7a, kristalline Feldspatschlacke:

Ba-Feldspat Hyalophan (Hp) neben unbestimmten Ba/Fe/Ca-Silikaten und Ca/Fe-Silikaten

Auflicht; Bildbreite: 0.6 mm

b.

G 4/1b, kristalline Feldspatschlacke:

tropfenförmiger Einschluß von Galenit (Ga, weiß, mit Spaltrissen) und Pyrrhotin (Pr) sowie Magnetit (Mt) in silikatischer Grundmasse

Auflicht; Bildbreite: 0.6 mm

c.

G 4/3, Ofenziegel mit Ansatz:

aus dem Hüttenrauch sublimiertes Bleisulfid (Galenit Ga, weiß, mit charakteristischen Spaltausbrüchen), teilweise zu Blei (Pb) reduziert, auf Ofenziegel (K)

Auflicht; Bildbreite: 2.4 mm

d.

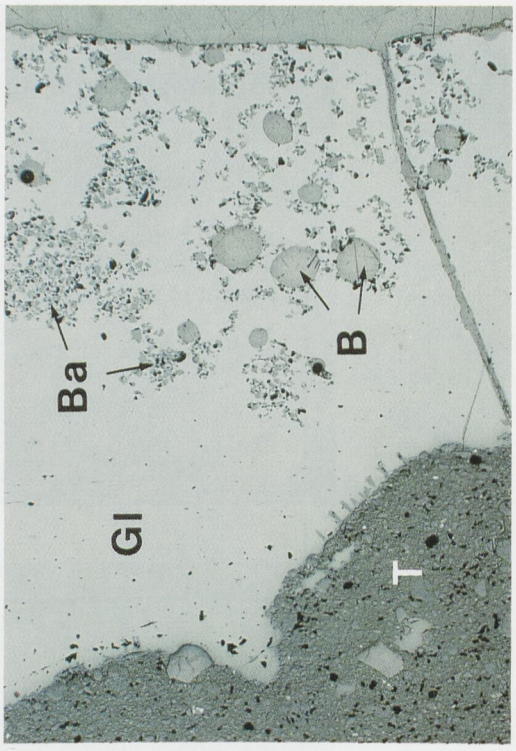
G 4/5, Probiertiegel mit Schlackenspiegel:

Bleisilikatglas (Gl) mit Barytsand (Ba) und Gasblasen (B) über Tiegelkeramik (T); linke Bildseite = unten, rechte Bildseite = oben

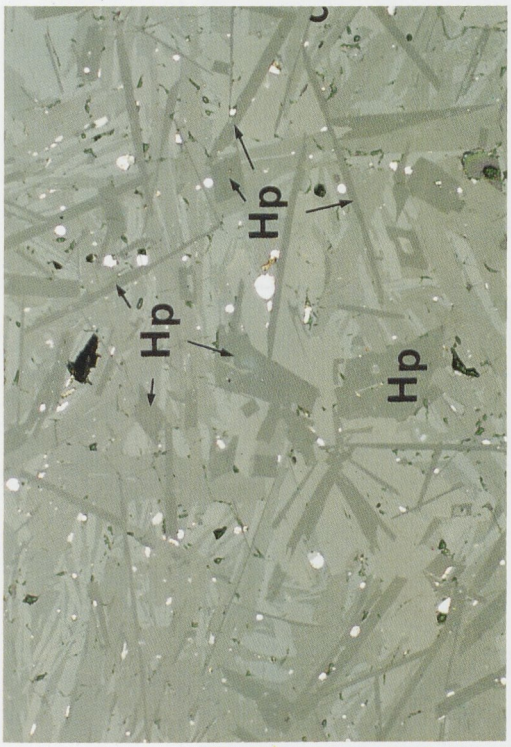
Auflicht; Bildbreite: 4.7 mm



b



d



a

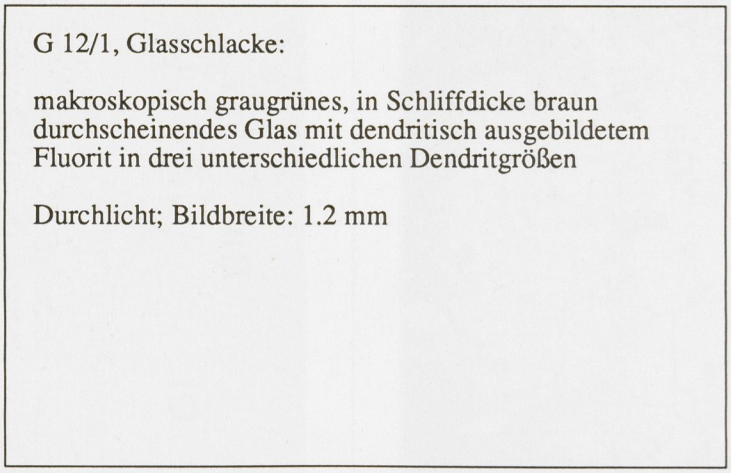


c

Tafel XXIV

Blei/Silbererz-Verhüttung Todtnau - Poche (18./19. Jh.)

a.

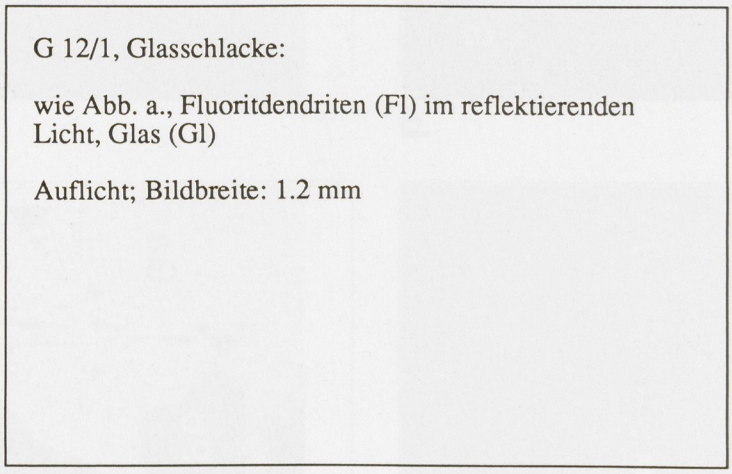


G 12/1, Glasschlacke:

makroskopisch graugrünes, in Schliffdicke braun durchscheinendes Glas mit dendritisch ausgebildetem Fluorit in drei unterschiedlichen Dendritgrößen

Durchlicht; Bildbreite: 1.2 mm

b.

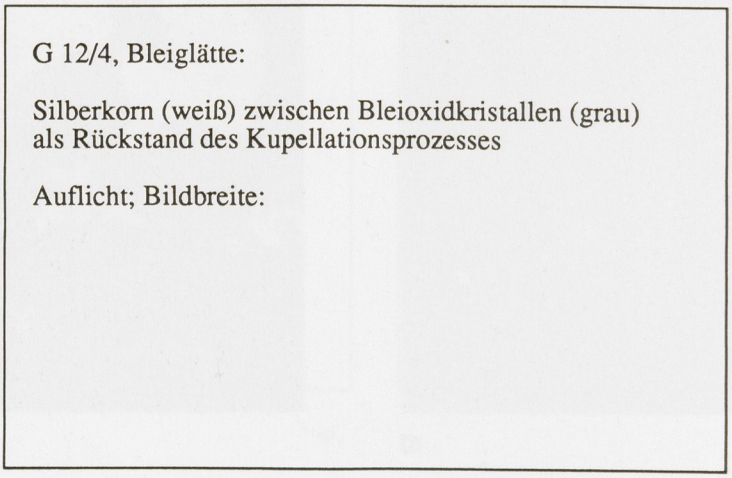


G 12/1, Glasschlacke:

wie Abb. a., Fluoritdendriten (Fl) im reflektierenden Licht, Glas (Gl)

Auflicht; Bildbreite: 1.2 mm

c.



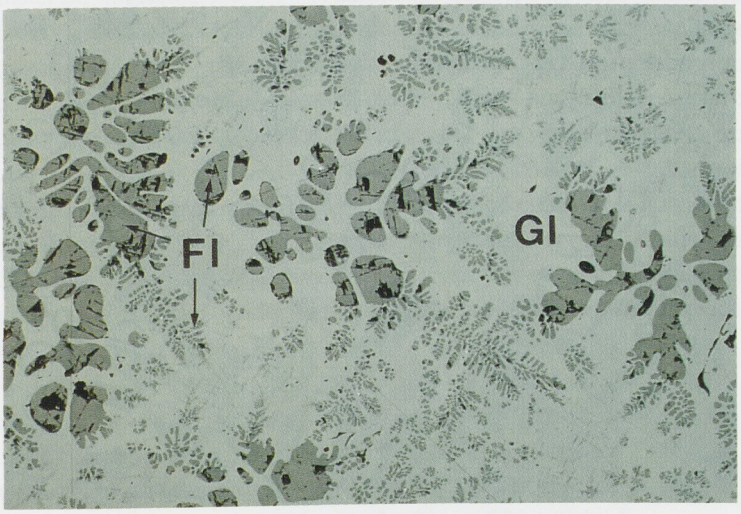
G 12/4, Bleiglätte:

Silberkorn (weiß) zwischen Bleioxidkristallen (grau) als Rückstand des Kupellationsprozesses

Auflicht; Bildbreite:



a



b



c

9. Anhang

Inhaltsübersicht

a. Untersuchte Hüttenplätze (Fundortliste) 243
b. Radiocarbon-Datierungen (^{14}C) 244
c. Analysemethoden 245
d. Röntgendiffraktometer-Aufnahmen (Beispiele) 247
e. Mineralphasen aus den Verhüttungsrückständen (Mineralformeln) 248
f. Analysentabellen 249
- Pauschalanalysen von Standardproben 249
- Pauschalanalysen von Schlacken der Blei/Silber/Kupfer-Gewinnung 250
- Pauschalanalysen von Schlacken der Eisengewinnung 256
- Pauschalanalysen von Bleiglätte (halbquantitativ) 257
- Pauschalanalysen von Blei (halbquantitativ) 257
- Pauschalanalysen von Eisensauen (halbquantitativ) 257
- Mikrosonden-Analysen von Glasphasen in Schlacken 258
- Mikrosonden-Analysen von Blei/Zink-Silikaten in einem Probiertiegel . . . 261
- Mikrosonden-Analysen von Olivin in Schlacken 262
- Mikrosonden-Analysen von Steinphasen 263
- Mikrosonden-Analysen von Kupfer und Kupferlegierungen 266
- Mikrosonden-Analysen von Speisephasen 267
- Mikrosonden-Analysen von Eisen und Eisenphosphiden 271
g. Liste aller im Text und im Anhang erwähnten Proben 272

a. Untersuchte Hüttenplätze

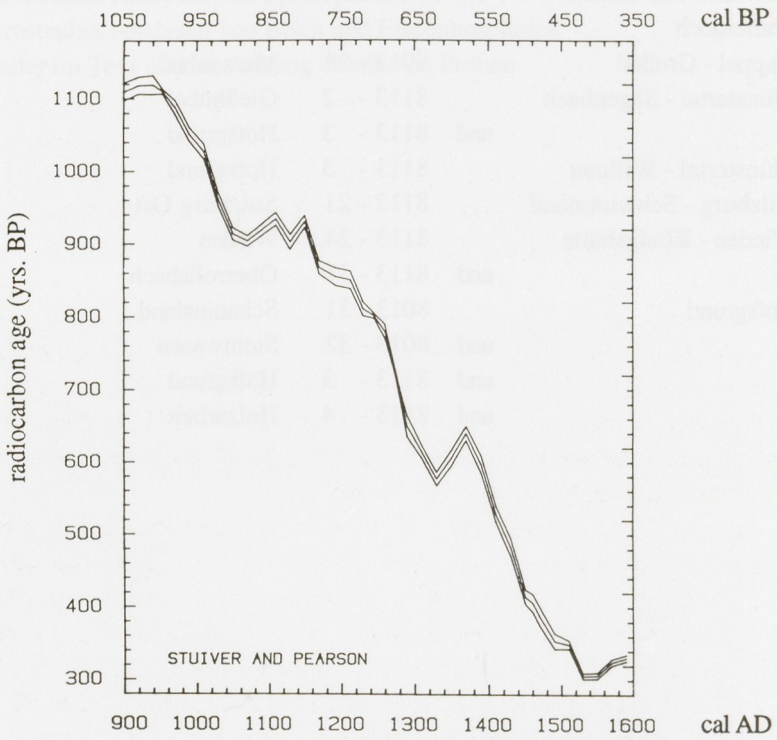
(Fundortkürzel, Fundortbezeichnung, GK 5 - Blattnummer, Blattbezeichnung, Zeitstellung)

G 1	Sulzburg - Wegscheidekopf		8112 - 26	Britzingen Lausberg	14./15./16.
		und	8112 - 27	Seefelder Höhe	und 18. Jh.
G 2	Münstertal - Gschwand		8113 - 2	Gießhübel	14./15. Jh.
G 3	St. Ulrich - Langdobel		8012 - 30	Leimbach	13./14. Jh.
G 4	Sexau - Hochburg		7813 - 27	Sexau Nord	18./19. Jh.
G 5	Denzlingen - Schweizermatten		7913 - 18	Heuweiler	12./13. Jh.
G 6	Münstertal - Hörhalde		8113 - 9	Hörhalde	16. Jh.
G 7	Münstertal - Hof		8112 - 16	Kropbach	18./19. Jh.
		und	8112 - 17	Münstertal	
G 8	Münstertal - Süßenbrunn		8112 - 23	Rotenbuck	11./12. Jh.
G 9	Sulzburg - Riestermatt		8112 - 21	Sulzburg Ost	römisch
G 11	Muggenbrunn		8113 - 18	Muggenbrunn	16. Jh.
G 12	Todtnau - Poche		8113 - 34	Poche	18./19. Jh.
G 13	Todtnau - Schönenbach		8113 - 26	Todtnauberg Süd	16. Jh.
G 14	Oberried		8013 - 26	Oberried	16. Jh.
G 15	Seelbach - Dautenstein		7613 - 34	Seelbach	12./13. Jh.
G 17	St. Marie-aux-Mines - Pfaffenloch		. . . . .		11./12. Jh.
G 20	Kappel - Großtal		8013 - 24	Marxenhof	18. Jh.
G 21	Münstertal - Sägenbach		8113 - 2	Gießhübel	18. Jh.
		und	8113 - 3	Hofsgrund	
G 22	Münstertal - Willnau		8113 - 3	Hofsgrund	13./14. Jh.
G 25	Sulzburg - Schwimmbad		8112 - 21	Sulzburg Ost	18. Jh.
G 38	Wieden - Königshütte		8113 - 24	Wieden	16. Jh.
		und	8113 - 31	Oberrollsbach	
G 41	Hofsgrund		8013 - 31	Schauinsland	18./19. Jh.
		und	8013 - 32	Steinwasen	
		und	8113 - 3	Hofsgrund	
		und	8113 - 4	Holzarbeit	

b. Radiocarbon-Datierung (^{14}C)

Kennummer des ^{14}C-Labors	Proben-Nr.	Material	^{14}C - Gehalt (%)	^{14}C - Alter BP	$\delta\ ^{13}C$ (‰)	kalibrierte Alter AD nach Reimers und Stuiver 1987
HD 14459 - 14108	G 2/18	Holzkohle	92,3 ± 0,5	645 ± 40	- 25,32	cal AD 1280 - 1385
HD 14460 - 14148	G 2/19	Holzkohle	94,2 ± 0,6	480 ± 50	- 25,94	cal AD 1405 - 1455
HD 14461 - 14335	G 3/19	Holz	90,1 ± 0,5	840 ± 40	- 24,79	cal AD 1164 - 1246
HD 14462 - 14187	G 3/20	Holz	89,9 ± 0,9	855 ± 80	- 24,15	cal AD 1045 - 1153
HD 14463 - 14269	G 15/6	Holz	95,7 ± 0,2	350 ± 16	- 28,03	cal AD 1479 - 1622
HD 14464 - 14147	G 15/7	Holzkohle	89,4 ± 0,4	895 ± 35	- 26,27	cal AD 1041 - 1191
HD 14465 - 14136	G 17/8	Holzkohle	88,6 ± 0,3	975 ± 30	- 24,54	cal AD 1010 - 1045
HD 14466 - 14128	G 17/9	Holzkohle	88,5 ± 0,4	985 ± 35	- 24,27	cal AD 995 - 1045
HD 14674 - 14492	G 5/1	Holzkohle	90,1 ± 0,3	835 ± 25	- 25,59	cal AD 1177 - 1230
HD 14675 - 14495	G 5/2	Holzkohle	89,9 ± 0,3	860 ± 30	- 25,42	cal AD 1163 - 1221
HD 14676 - 14882	G 22/2	Holz	92,3 ± 0,3	640 ± 25	- 24,44	cal AD 1285 - 1382
HD 14677 - 14883	G 22/3	Holz	92,6 ± 0,3	615 ± 25	- 24,03	cal AD 1294 - 1392
Hv 16923	SüsA 532	Holz		935 ± 55	- 26,3	cal AD 1005 - 1185
Hv 16924	SüsA 453	Holzkohle		1155 ± 60	- 24,9	cal AD 775 - 980
Hv 16925	SüsA 177	Holzkohle		910 ± 65	- 26,6	cal AD 1025 - 1210
Hv 15998	Seelbach	Holzkohle	91,3 ± 0,9	730 ± 75	- 17,4	cal AD 1225 - 1375

Ergebnisse von Altersbestimmungen an Holz- und Holzkohlefunden (^{14}C-Laboratorien: HD = Heidelberg, Hv = Hannover).



Verlauf der Kalibrationskurve für den Zeitraum 900 (cal) AD bis 1600 (cal) AD nach STUIVER & PEARSON 1986.

c. Analysemethoden

1. Probenaufbereitung

Die für mineralogisch-chemische Untersuchungen ausgewählten Proben wurden nach einer makroskopischen Beschreibung (Charakterisierung der äußeren Merkmale, Wägung, Abmessung, Bestimmung des Raumgewichtes, fotographische Dokumentation) geteilt (zersägt); ein Teil der jeweiligen Probe wurde für die Herstellung eines Dünnschliffpräparates und ein Teil für die Herstellung von Probenpulver herangezogen; ein weiterer Teil wurde jeweils als Belegstück zurückbehalten. Das Mahlen der Proben erfolgte, nach einer Vorzerkleinerung mit Hammer und Amboß, in einer Scheibenschwingmühle.

2. Bestimmung kristalliner Probenbestandteile mit Röntgendiffraktometrie (Ausgangsmaterial: Probenpulver)

Zur Identifizierung von kristallinen Hauptbestandteilen in Schlacken und anderen Verhüttungsrückständen wurde ein Röntgen-Diffraktometer eingesetzt (Philips PW 1730/10). Die bereits mit relativ wenig Aufwand zu erhaltenen Diffraktogramme eignen sich sehr gut für eine erste Materialansprache - nach der makroskopischen Beschreibung - bzw. auch für die Zuordnung von Proben zu bestimmten Materialgruppen (Beispiele siehe unten, S. 247).

3. Chemische Pauschalanalyse (Ausgangsmaterial: Probenpulver)

Der Versuch, die gepulverten Schlackenproben mit einem geeigneten Schmelzmittel in Graphittiegeln aufzuschmelzen und Tabletten für die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) zu gießen, erbrachte aufgrund des sehr unterschiedlichen und zudem oft heterogen zusammengesetzten Probenmaterials kein zufriedenstellendes Ergebnis. Häufig traten beim Tablettengießen aus der Schmelze unerwünschte Reaktionen auf (Entgasung mit starker Blasenbildung, Absetzen von nicht in die Glasschmelze aufgenommenen Phasen, Zerspringen der Tabletten beim Abkühlen), so daß eine genaue Messung, für die ein homogen erstarrtes Glas erforderlich gewesen wäre, in vielen Fällen nicht gewährleistet werden konnte.

Die Zusammensetzung der silikatischen Schlacken wurde daraufhin mit Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) bestimmt (Gerät: Perkin Elmer 3030). Hierzu erfolgte ein Flußsäure/-Perchlorsäure-Aufschluß des jeweiligen Probenpulvers im Platintiegel mit anschließendem Abrauchen auf heißem Sandbad und Aufnahme des zurückbleibenden Kristallisates mit konzentrierter Salzsäure (und H_20 bidest). Gemessen wurden in der Flamme die Gehalte an den Elementen Al, Fe, Mn, Ca, Mg, Na, K, Ba, Pb, Cu und Zn.

Die Bestimmung der SiO_2-Gehalte erfolgte an Pulvertabletten (Preßtabletten, 4 Teile Probenpulver auf ein Teil Wachs) mit Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) am Geologischen Landesamt Baden-Württemberg in Freiburg. Dort stand ein Sequenzröntgenspektrometer (Philips PW 1480, WDS) mit geeignetem Meßprogramm (Uniquant) zur Verfügung. Neben SiO_2 und neben den bereits bei den AAS-Messungen aufgezählten Elementen wurden hierbei u.a. auch die Gehalte an TiO_2, P_2O_5, F und S sowie an Co, Ni, As, Sr, Mo, Ag und Sb erfaßt (das Programm mißt insgesamt 60 Elemente pro Probe). Der Vergleich der Meßwerte von mitgemessenen Standardproben mit den Sollwerten erbrachte für die Haupt- und Nebenelemente im allgemeinen eine gute Übereinstimmung (s. S. 249). Weniger geeignet ist das verwendete RFA-Programm aufgrund der relativ geringen Empfindlichkeit allerdings für die quantitative

Messung von Spurenelementgehalten (< 1000 ppm), so daß für die Gehalte dieser Elemente nur Größenordnungen ermittelt werden konnten. Für die mit RFA bestimmten Kieselsäuregehalte mußte ein Korrekturfaktor in Abhängigkeit vom jeweiligen FeO-Gehalt der Proben berücksichtigt werden, da die SiO_2-Gehalte verglichen mit den Sollwerten für die Standards deutlich zu niedrig ausfielen (s. S. 249). Als Standards für die Messung silikatischer Schlacken mit AAS und RFA standen zur Verfügung:

ESK 1 Eisensilikatschlacke (zur Verfügung gestellt von der Arbeitsgruppe Archäometallurgie am Geowissenschaftlichen Institut der Universität Mainz, wofür Herrn Prof. Dr. I. Keesmann und Herrn Dipl.-Min. A. Kronz gedankt sei).

ID 1/2a Eisen-Mangan-Silikatschlacke (zur Verfügung gestellt vom Institut für Archäometallurgie am Deutschen Bergbau-Museum in Bochum, wofür Herrn Dr. A. Hauptmann und Herrn Dr. Th. Rehren gedankt sei).

S 14 bleihaltiges Bachsediment

126 A Bleisilikatglas

SG 4G fluorhaltiges Silikatglas

Die Zusammensetzungen von metallreichen Zwischen- und Abfallprodukten wurden halbquantitativ ebenfalls mit RFA (Programm Uniquant) bestimmt. Bei der Herstellung von Pulvertabletten aus Bleiglätteproben wurden wegen der meist nur geringen zur Verfügung stehenden Probenmengen Doubletten angefertigt, das heißt das Probenpulver/Wachs-Gemisch wurde auf eine vorgepreßte Unterlage (in diesem Falle aus Schmelzmittel Merck A 12) aufgepreßt.

Für die Analyse von metallischem Blei wurden Bleiproben in kleinen abgedeckten Tontiegelchen mit dem Bunsenbrenner aufgeschmolzen, die Schmelze mit einem grünen, entrindeten Zweig umgerührt, von aufschwimmenden Verunreinigungen befreit und auf ein Tonschälchen ausgegossen. Nach dem Erkalten wurden aus den so erhaltenen Bleikörpern zwischen zwei Stahlzylindern und mit einem Fäustel mehr oder weniger runde Scheiben von der Größe einer Pulvertablette getrieben, die daraufhin ebenfalls mit der RFA halbquantitativ analysiert werden konnten (S-, Ni-, Cu-, Ag- und Sb-Gehalte im Blei, s. S. 257).

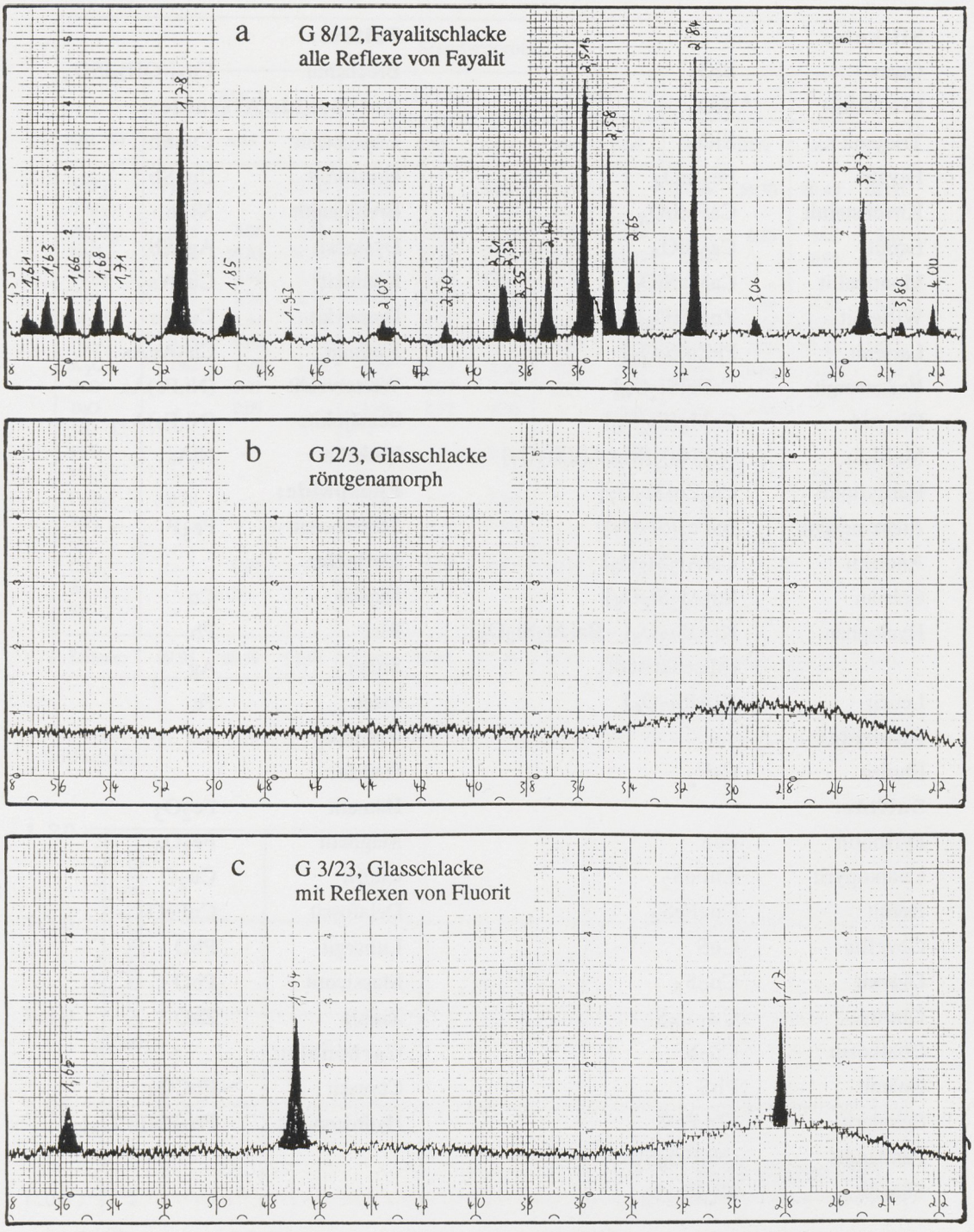
4. Mikroskopie (Ausgangsmaterial: polierte Dünnschliffe)

Die optischen Untersuchungen an polierten Dünnschliffpräparaten, die fotographische Dokumentation von Mikrogefügen und Einschlußphasen in den Schlacken sowie die Vorbereitung der Dünnschliffpräparate für die Phasenanalyse am Rasterelektronenmikroskop erfolgten mit einem kombinierten Durchlicht/Auflicht-Polarisationsmikroskop (Leitz Orthoplan), das von der Volkswagen-Stiftung im Rahmen der Projektförderung zur Verfügung gestellt wurde.

5. Phasenanalyse am Rasterelektronenmikroskop (Ausgangsmaterial: polierte Dünnschliffe)

Für die Analyse von Glasphasen, Silikatmineralen, Metallverbindungen und Metallen in den Schlacken und in anderen Verhüttungsrückständen konnte das Rasterelektronenmikroskop mit wellenlängendispersivem Analysesystem am Institut für Archäometallurgie am Deutschen Bergbau-Museum in Bochum genutzt werden (JEOL 6400, ausgerüstet mit EDS und WDS), wofür Herrn Dr. A. Hauptmann und Herrn Dr. Th. Rehren gedankt sei. Einige Messungen erfolgten auch an dem mit EDS ausgerüsteten Rasterelektronenmikroskop des Mineralogisch-Petrographischen Institutes in Freiburg (Gerätetyp Camebridge, Stereoscan S 4-10).

d. Röntgendiffraktometer-Aufnahmen (Beispiele)



Beispiele für Röntgendiffraktogramme von Schlackenproben: a) Fayalit-Schlacke (Münstertal - Süßenbrunn), b) röntgenamorphe Glasschlacke (Münstertal - Gschwand), c) Glasschlacke mit kristallisiertem Fluorit (St. Ulrich - Langdobel).

e. Mineralphasen aus den Verhüttungsrückständen (Mineralformeln)

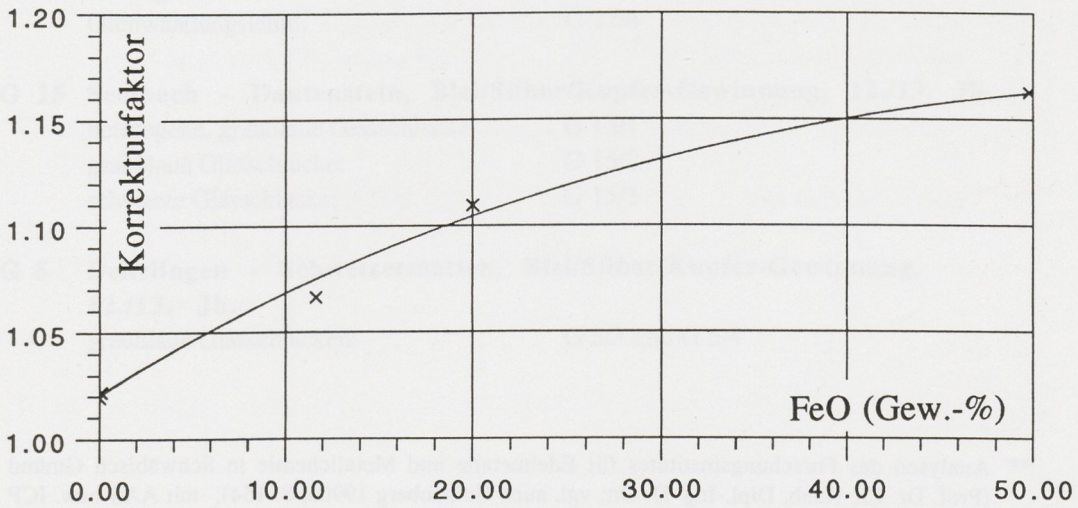
Silikate:	
Quarz	SiO_2
Cristobalit	SiO_2
Tridymit	SiO_2
Fayalit	Fe_2SiO_4
Kirschsteinit	$CaFeSiO_4$
Larnit	Ca_2SiO_4
Monticellit	$CaMgSiO_4$
Willemit	$Zn_2[SiO_4]$
Larsenit	$PbZn[SiO_4]$
Hedenbergit	$CaFe[Si_2O_6]$
Diopsid	$CaMg[Si_2O_6]$
Melilith	$(Ca,Na)_2(Mg,Al)[Si_2O_7]$
Hardystonit	$Ca_2Zn[Si_2O_7]$
Andremeyerit	$BaFe_2[Si_2O_7]$
Anorthit	$Ca[Al_2Si_2O_8]$
Celsian	$Ba[Al_2Si_2O_8]$
Hyalophan	$K[AlSi_3O_8]$ - $Ba[Al_2Si_2O_8]$ (Mischkristall)
Leucit	$K[AlSi_2O_6]$
Fluoride:	
Fluorit	CaF_2
Sulfide:	
Pyrrhotin	FeS
Chalkopyrit	$CuFeS_2$
Bornit	Cu_5FeS_4
Covellin	CuS
Digenit	Cu_9S_5
Djurleit	$Cu_{1,96}S$
Chalkosin	Cu_2S
Galenit	PbS
Sphalerit	(Zn,Fe)S
Pentlandit	$(Ni,Fe)_9S_8$
Shandit	$Ni_3Pb_2S_2$

Sulfate:	
Brochantit	$Cu_4[(OH)_6\|SO_4]$
Antimonide/Arsenide:	
Cuprostibit	Cu_2Sb
Horsfordit	Cu_5Sb
Breithauptit	NiSb
Dyskrasit	Ag_3Sb
Koutekit	Cu_5As_2
Domeykit	Cu_3As
Kutinait	Cu_2AgAs
Westerveldit	(Ni,Fe)As
Seinäjokite	$(Ni,Fe)As_2$
Nickelin	NiAs
Phosphide:	
Schreibersit	Fe_3P
Metalle:	
Kupfer	Cu
Blei	Pb
Silber	Ag
Eisen	Fe
Antimon	Sb
Oxide:	
Hämatit	Fe_2O_3
Magnetit	Fe_3O_4
Cuprit	Cu_2O
Delafossit	$CuFeO_2$
Lithargit	PbO
Massicotit	PbO
Zinkit	ZnO
Carbonate:	
Cerussit	$PbCO_3$
Hydrocerussit	$Pb_3[OH\|CO_3]_2$

f. Analysentabellen

Standardproben												
	ESK 1			ID 1/2a			S14		126 A		SG 4G	
(wt.-%)	soll	AAS	RFA	soll	AAS	RFA	soll	AAS	soll	RFA	soll	RFA
SiO_2	31.86	-	27.40	35.50	-	32.00	35.82	-	57.80	56.70	69.49	68.00
TiO_2	0.33	-	0.31	0.32	-	0.28	0.60	-	-	-	0.04	0.03
Al_2O_3	6.95	7.06	6.60	6.52	6.66	6.10	6.68	6.44	0.13	0.13	3.02	2.80
FeO_t	49.78	50.83	49.31	19.97	20.38	21.15	25.11	25.51	0.01	-	0.09	0.14
MnO	4.65	4.48	4.40	17.29	17.50	17.30	1.14	1.25	-	-	-	-
CaO	2.75	2.74	2.70	10.60	10.59	10.70	1.29	1.33	1.03	1.30	4.24	4.40
MgO	1.45	1.44	1.10	1.44	1.21	1.10	3.20	3.03	0.51	0.58	< 0.05	0.10
Na_2O	0.25	0.09	0.20	0.55	0.46	0.65	0.25	0.21	3.58	2.50	15.45	14.80
K_2O	1.62	1.74	1.70	1.79	1.77	1.80	0.35	0.41	10.00	10.80	0.57	0.53
ZnO	-	0.01	-	0.05	0.07	0.12	0.77	0.80	1.02	1.40	3.28	3.50
BaO	-	0.09	-	2.79	2.72	2.50	-	0.10	1.04	1.30	-	-
SrO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PbO	-	-	-	0.03	-	0.05	1.51	1.63	23.98	23.80	-	-
F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.96	5.20
P_2O_5	0.30	-	0.22	2.54	-	2.50	-	-	-	-	-	-
SO_3	-	-	-	0.77	-	0.60	-	-	-	-	< 0.05	0.05
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	-	0.02	-	0.33	0.28	0.34	0.06	0.04	-	-	-	-
As	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sb	-	-	-	-	-	-	-	-	0.24	0.35	-	-
Summe:	99.94	68.49	93.94	100.49	61.64	97.19	76.78	40.74	99.33	98.86	101.14	99.54

Meßergebnisse von AAS- und RFA-Analysen an Standardproben im Vergleich zu den jeweiligen Sollwerten.



Verlauf der Korrekturkurve zur Ermittlung des Korrekturfaktors für die mit RFA bestimmten SiO_2-Gehalte in Abhängigkeit des jeweiligen FeO-Gehaltes der Probe.

Pauschalanalysen									
(wt.-%)	G 8/1 **	G 8/2 **	G 8/3 *	G 8/4 **	G 8/5 **	G 8/6 **	G 8/7 **	G 8/12 *	G 8/20 *
SiO_2	46.0	46.4	49.3	54.8	66.1	59.5	36.2	41.6	51.5
TiO_2	0.12	0.10	0.14	0.32	0.13	0.57	0.23	0.15	0.17
Al_2O_3	3.60	3.40	3.40	10.2	4.20	17.4	8.10	2.70	4.00
FeO_t	42.6	44.8	39.0	17.6	19.7	6.20	33.3	45.4	35.8
MnO	0.66	0.93	0.70	0.14	0.21	-	0.28	0.66	0.72
CaO	2.10	1.80	2.10	1.30	1.40	0.40	5.70	2.80	2.90
MgO	0.46	0.50	0.38	0.61	0.43	0.80	1.16	0.54	0.73
Na_2O	0.40	0.40	0.14	1.10	0.30	0.50	0.60	0.11	0.36
K_2O	1.45	1.20	1.70	3.25	1.57	3.25	2.89	1.90	2.20
ZnO	-	0.04	-	-	0.04	-	0.06	0.13	0.07
BaO	1.45	2.01	1.60	0.38	0.52	-	0.65	1.30	1.30
SrO	-	n.b.	-	-	-	-	-	-	-
PbO	0.19	-	0.14	0.16	0.31	0.32	0.06	0.34	0.08
F	-	n.b.	-	-	-	-	-	-	-
P_2O_5	0.3	n.b.	0.3	0.3	0.3	0.4	0.9	0.4	0.3
S	0.3	n.b.	0.3	1.1	0.3	-	0.9	0.2	0.3
Ni	-	n.b.	-	-	-	-	-	-	-
Cu	1.10	1.60	1.04	8.00	2.10	9.30	9.80	1.36	1.04
As	-	n.b.	-	-	-	0.03	-	-	-
Sb	-	n.b.	-	0.04	0.06	0.06	0.03	0.03	-
Summe:	100.76	103.18	100.23	99.31	97.69	98.68	100.82	99.56	101.47

G 8 Münstertal - Süßenbrunn, Kupfergewinnung, 11./12. Jh.

fayalitische Fließschlacken: G 8/1, G 8/2, G 8/3, G 8/12 und G 8/20
heterogene Schlacken: G 8/4, G 8/5 und G 8/7
Ofenwandungslehm: G 8/6

** Analysen des Forschungsinstitutes für Edelmetalle und Metallchemie in Schwäbisch Gmünd (Prof. Dr. Ch. Raub, Dipl.-Ing. D. Ott; vgl. auch Goldenberg 1990a, S. 154); mit AAS bzw. ICP wurden dort gemessen: SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, FeO_t, MnO, CaO, MgO, Na_2O, K_2O, ZnO, BaO, PbO und Cu; die übrigen in der Tabelle aufgeführten Elemente wurden am Geologischen Landesamt Baden-Württemberg in Freiburg mit RFA gemessen.

* Alle Elemente mit RFA gemessen (Geologisches Landesamt, Dr. M. Martin).

Pauschalanalysen									
(wt.-%)	G 17/1	G 17/2	G 17/3	G 17/4 *	G 15/1	G 15/2	G 15/3	G5/3	G5/4
SiO_2	35.9	59.7	32.5	66.7	43.2	43.1	53.6	61.5	57.5
TiO_2	0.48	0.48	0.35	0.82	0.13	0.13	0.20	0.22	0.26
Al_2O_3	6.99	7.58	5.21	11.3	3.23	2.94	3.51	5.17	5.52
FeO_t	39.0	24.0	41.0	13.2	25.0	25.5	14.1	16.3	15.8
MnO	1.35	0.86	1.20	0.50	1.80	1.84	0.98	1.16	1.15
CaO	2.39	1.67	1.59	2.50	4.42	4.69	6.33	4.51	5.63
MgO	1.28	0.94	0.99	1.80	1.36	1.41	1.56	1.48	1.52
Na_2O	0.26	0.34	0.31	1.20	0.15	0.13	0.18	0.29	0.30
K_2O	2.00	2.22	1.68	3.40	1.72	1.75	2.44	2.17	2.38
ZnO	0.26	0.16	1.14	0.19	6.33	6.57	0.63	1.00	1.16
BaO	-	0.17	0.17	-	6.27	6.00	15.7	8.64	9.29
SrO	-	-	-	-	0.11	0.11	0.35	0.16	0.17
PbO	10.1	6.36	16.3	1.90	0.66	0.70	0.39	0.45	0.35
F	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P_2O_5	0.3	-	-	0.3	0.2	0.2	0.4	0.3	0.4
S	0.3	0.3	0.4	0.2	3.4	3.5	0.4	0.6	0.3
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	0.25	0.17	0.41	0.07	0.48	0.55	0.14	0.53	0.26
As	0.17	0.14	0.64	0.08	-	-	-	-	-
Sb	0.05	0.03	0.08	-	-	-	-	0.04	-
Summe:	100.98	105.14	103.95	104.13	98.51	99.14	100.95	104.51	101.92

G 17 St. Marie-aux-Mines - Pfaffenloch, Blei/Silber(/Kupfer?)-Gewinnung, 11./12. Jh.

fayalitische Fließschlacken: G 17/1 und G 17/3
heterogene Schlacken: G 17/2
Ofenwandungslehm: G 17/4

G 15 Seelbach - Dautenstein, Blei/Silber/Kupfer-Gewinnung, 12./13. Jh.

heterogene, graublaue Glasschlacke: G 15/1
graublaue Glasschlacke: G 15/2
schwarze Glasschlacke: G 15/3

G 5 Denzlingen - Schweizermatten, Blei/Silber/Kupfer-Gewinnung, 12./13. Jh.

graublaue Glasschlacken: G 5/3 und G 5/4

Analysenwerte mit AAS (Al_2O_3, FeO_t, MnO, CaO, MgO, Na_2O, K_2O, ZnO, BaO, PbO, Cu) und RFA (SiO_2, TiO_2, SrO, F, P_2O_5, S, Ni, As, Sb) ermittelt (Erläuterungen s. S. 245 f).

* Alle Werte mit RFA ermittelt.

Pauschalanalysen							
(wt.-%)	G 3/18	G 3/22	G 3/23	G 22/4 *	G 22/19	G 2/1	G 2/3
SiO_2	42.3	42.5	39.1	42.9	44.2	40.7	44.6
TiO_2	0.21	0.19	0.16	0.28	0.19	0.29	0.27
Al_2O_3	3.56	3.39	4.48	6.20	4.24	7.79	6.45
FeO_t	2.43	2.65	3.01	11.6	11.7	5.21	9.91
MnO	0.07	0.06	0.05	0.15	0.17	0.15	0.10
CaO	18.3	21.1	25.6	14.5	14.9	22.1	14.8
MgO	0.51	0.49	0.44	0.86	0.63	1.07	0.95
Na_2O	0.25	0.26	0.21	0.62	0.45	0.90	0.68
K_2O	1.35	1.09	0.99	2.40	1.43	2.01	1.89
ZnO	0.13	0.14	0.12	0.71	3.28	0.95	1.72
BaO	22.5	21.5	18.2	16.3	13.7	9.33	14.2
SrO	0.49	0.38	0.33	0.24	0.18	0.14	0.19
PbO	1.53	0.64	0.47	0.77	1.87	4.36	1.89
F	5.2	8.0	12.0	2.0	2.7	8.9	1.3
P_2O_5	0.2	-	-	0.9	1.3	0.5	1.3
S	-	0.2	-	0.3	0.3	-	0.2
Ni	-	-	-	-	-	-	-
Cu	0.11	0.23	0.05	0.10	0.03	0.04	0.07
As	-	-	-	-	-	-	-
Sb	0.11	0.05	-	-	-	0.11	-
Summe:	99.18	102.88	105.12	100.82	101.30	104.46	100.47

G 3 St. Ulrich - Langdobel, Blei/Silber/Kupfer-Gewinnung, 13./14. Jh.
blaugraue Glasschlacke: G 3/18
grüngraue Glasschlacken: G 3/22 und G 3/23

G 22 Münstertal - Willnau, Blei/Silber-Gewinnung, 13./14. Jh.
graublaue Glasschlacken: G 22/4 und G 22/19

G 2 Münstertal - Gschwand, Blei/Silber(/Kupfer?)-Gewinnung, 14./15. Jh.
blaue Glasschlacken: G 2/1 und G 2/3

Analysenwerte mit AAS und RFA ermittelt (Erläuterungen s. S. 245 f).
* Alle Werte mit RFA ermittelt.

Pauschalanalysen										
(wt.-%)	G 13/1	G 13/4	G6/2	G6/3	G 11/7	G 11/8	G 14/1	G 14/2	G 14/3	G 38/1
SiO_2	43.9	40.1	49.8	51.2	54.6	49.3	39.0	57.6	63.0	52.4
TiO_2	0.19	0.20	0.26	0.27	0.42	0.34	0.29	0.36	0.32	0.45
Al_2O_3	4.09	4.02	8.07	7.76	9.19	8.03	5.32	6.37	5.76	9.59
FeO_t	8.97	22.1	15.3	16.6	14.7	21.4	11.3	14.3	13.6	5.46
MnO	0.23	0.27	0.24	0.29	0.15	0.22	0.66	1.54	1.52	0.12
CaO	21.0	16.1	7.04	7.60	3.86	3.36	10.5	9.25	8.60	21.4
MgO	0.82	0.81	1.57	1.67	1.24	1.36	2.14	3.00	2.88	1.13
Na_2O	0.47	0.51	0.79	0.88	0.99	0.84	0.66	0.46	0.45	0.97
K_2O	1.22	1.59	3.65	3.90	3.79	1.50	2.23	2.73	2.63	2.21
ZnO	2.46	3.44	11.4	10.0	7.96	7.18	0.70	0.13	0.15	0.65
BaO	12.2	8.32	0.35	0.29	3.59	0.20	0.82	1.66	1.23	4.62
SrO	0.19	0.12	0.05	0.06	0.08	-	0.08	0.06	0.05	0.10
PbO	0.65	2.21	0.61	0.50	0.56	1.82	24.3	3.62	3.93	0.74
F	4.3	2.5	-	-	-	-	-	-	-	1.9
P_2O_5	0.2	0.2	0.6	0.6	0.3	0.5	1.0	0.4	0.3	0.3
S	0.4	0.6	1.1	1.0	0.5	0.6	-	0.2	0.2	0.2
Ni	-	-	0.07	0.08	0.04	0.03	0.05	-	-	-
Cu	-	0.09	0.23	0.25	0.24	0.41	0.47	0.09	0.12	-
As	-	-	-	-	-	-	0.03	-	-	-
Sb	-	0.04	-	-	-	-	0.75	0.08	0.06	-
Summe:	101.20	103.11	101.09	102.92	102.24	97.17	100.29	101.81	104.84	102.25

G 13 Todtnau - Schönenbach, Blei/Silber(/Kupfer?)-Gewinnung, 16. Jh.
grüngraue Glasschlacke: G 13/1
blauschwarze Glasschlacke: G 13/4

G 6 Münstertal - Hörhalde, Blei/Silber-Gewinnung, 16. Jh.
graublaue Glasschlacken: G 6/2 und G 6/3

G 11 Muggenbrunn, Blei/Silber/Kupfer-Gewinnung, 16. Jh.
blaue Glasschlacke: G 11/7
grauschwarze Glasschlacke: G 11/8

G 14 Oberried, Blei/Silber/Kupfer-Gewinnung, 16. Jh.
schwarze Glasschlacke: G 14/1
graublaue Glasschlacken: G 14/2 und G 14/3

G 38 Wieden - Königshütte, Blei/Silber(/Kupfer?)-Gewinnung, 16. Jh.
graublaue Glasschlacke: G 38/1

Analysenwerte mit AAS und RFA ermittelt (Erläuterungen s. S. 245 f).

Pauschalanalysen							
(wt.-%)	G 21/2	G 21/3	G 20/2	G 20/8	G 12/1	G 12/2	G 12/3
SiO_2	35.0	32.2	33.5	24.7	30.2	24.3	24.4
TiO_2	0.22	0.20	0.24	0.17	0.29	0.19	0.25
Al_2O_3	5.65	4.55	5.66	3.01	7.93	4.62	6.27
FeO_t	29.8	39.8	20.4	25.6	7.34	19.3	8.11
MnO	0.16	0.20	0.55	0.30	0.11	0.22	0.13
CaO	10.7	7.66	20.3	3.78	29.9	25.6	37.1
MgO	0.76	0.69	1.54	1.00	1.26	0.86	1.00
Na_2O	0.57	0.54	0.45	0.45	0.69	0.60	0.70
K_2O	1.61	1.63	1.97	1.60	1.77	1.13	1.27
ZnO	0.14	0.15	7.8	24.0	-	0.61	0.03
BaO	2.02	1.37	1.96	-	4.41	5.07	1.22
SrO	-	-	0.05	-	0.06	0.07	-
PbO	4.33	4.58	0.88	13.6	2.48	5.44	1.88
F	-	-	-	-	21.3	20.2	26.7
P_2O_5	9.7	8.0	2.7	0.3	0.7	0.4	0.8
S	-	-	1.6	2.7	-	-	-
Ni	-	-	-	-	0.03	-	-
Cu	0.05	0.05	0.07	-	-	0.09	-
As	-	-	-	-	-	-	-
Sb	-	-	-	0.15	-	0.05	-
Summe:	100.74	101.57	99.69	101.34	108.43	108.79	109.90

G 21 Münstertal - Sägenbach, Blei/Silber-Gewinnung, 18. Jh.
dunkelgraue, plattige Fayalit-Schlacken: G 21/2 und G 21/3

G 20 Kappel - Großtal, Blei/Silber-Gewinnung, 18. Jh.
dunkelgraue, plattige Kirschsteinit-Schlacke: G 20/2
dunkelgraue, plattige Willemit-Schlacke: G 20/8

G 12 Todtnau - Poche, Blei/Silber(/Kupfer?)-Gewinnung, 18./19. Jh.
grüngraue Fluorit-Schlacken: G 12/1 und G 12/3
grüngraue Fluorit/Hedenbergit-Schlacke: G 12/2

Analysenwerte mit AAS und RFA ermittelt (Erläuterungen s. S. 245 f).

Pauschalanalysen										
(wt.-%)	G 25/1	G 25/2	G 4/1a	G 4/1b	G 4/6	G 4/7	G 4/8 *	G7/3	G7/5	G 7/7 *
SiO_2	33.2	31.3	34.1	33.5	37.5	35.5	36.8	25.4	23.3	37.6
TiO_2	0.27	0.26	0.28	0.29	0.33	0.31	0.31	0.18	0.23	0.39
Al_2O_3	3.53	3.35	3.61	3.30	4.34	3.79	4.60	2.17	2.25	5.40
FeO_t	22.4	20.9	19.0	19.7	14.8	14.3	12.3	47.7	20.9	7.56
MnO	0.17	0.16	0.43	0.54	0.54	0.49	0.46	0.45	0.23	0.33
CaO	9.18	11.0	5.78	6.58	10.6	8.46	8.40	8.90	13.0	29.5
MgO	0.69	0.73	0.99	1.07	1.64	1.36	1.10	0.49	0.81	0.80
Na_2O	0.34	0.34	0.34	0.37	0.45	0.37	0.60	0.18	0.20	0.39
K_2O	1.61	1.74	1.97	2.02	2.87	2.26	2.50	0.98	0.75	1.80
ZnO	1.98	3.19	0.10	0.10	0.09	0.07	0.09	3.47	0.26	0.32
BaO	23.2	24.9	23.4	26.1	19.7	20.0	28.5	4.76	26.6	10.2
SrO	0.28	0.31	0.50	0.58	0.86	0.81	0.66	0.10	1.10	0.28
PbO	2.70	3.01	9.95	7.44	4.30	8.38	2.00	1.46	2.48	2.50
F	-	-	-	-	-	-	-	1.30	-	3.10
P_2O_5	0.4	0.6	0.4	0.4	0.6	0.6	0.7	0.5	4.2	0.5
S	0.9	1.3	1.2	0.7	0.5	1.4	0.6	2.8	1.3	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	0.05	0.05	0.10	0.07	0.04	0.07	0.06	0.03	0.02	-
As	-	0.08	-	-	-	-	-	-	0.08	-
Sb	0.03	0.05	0.04	0.03	-	-	-	-	-	-
Summe:	100.87	103.19	102.16	102.77	99.05	98.25	99.7	100.86	97.74	100.67

G 25 Sulzburg - Schwimmbad, Blei/Silber(/Kupfer?)-Gewinnung, 18. Jh.
schwarze Glasschlacken: G 25/1 und G 25/2

G 4 Sexau - Hochburg, Blei/Silber-Gewinnung, 18./19. Jh.
schwarze Feldspat-Schlacken: G 4/1a, G 4/1b und G 4/8
graugrüne Feldspat-Schlacke: G 4/7
schwarze Glasschlacke: G 4/6

G 7 Münstertal - Hof, Blei/Silber/Kupfer-Gewinnung, 18./19. Jh.
dunkelgraue, plattige Fayalit-Schlacke: G 7/3
dunkelgraue Feldspat-Schlacke: G 7/5
dunkelgraue Glasschlacke: G 7/7

Analysenwerte mit AAS und RFA ermittelt (Erläuterungen s. S. 245 f).
* Alle Werte mit RFA ermittelt.

Pauschalanalysen										
(wt.-%)	Obw 89-47	Obw 89-48	Obw 89-49	Obw 89-50	Obw 89-51	Kln 89-52	Kln 89-53	Kln 89-54	Kln 89-55	Kln 89-56
SiO_2	53.50	54.60	60.30	50.50	48.80	59.90	65.70	69.10	65.00	63.30
TiO_2	1.40	0.95	1.18	1.22	1.43	0.62	0.57	0.50	0.60	0.63
Al_2O_3	12.10	10.20	12.10	14.00	12.50	7.90	8.90	7.40	8.30	8.70
FeO_t	2.40	2.80	1.40	2.40	3.10	22.10	2.40	6.30	3.10	3.90
MnO	0.14	0.25	0.21	0.08	0.18	1.05	1.16	1.68	1.55	1.29
CaO	28.30	28.30	34.10	29.10	28.10	17.80	27.10	25.20	27.10	25.60
MgO	0.41	0.50	0.45	0.43	0.45	1.18	0.99	0.76	0.99	0.96
Na_2O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K_2O	0.42	0.49	0.71	0.36	0.46	0.83	1.45	1.16	1.01	1.04
ZnO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BaO	-	-	-	-	0.47	-	0.39	0.10	0.09	0.08
PbO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P_2O_5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Summe:	98.67	98.09	110.45	98.09	95.49	111.38	108.66	112.20	107.74	105.50

Obw 89 Badenweiler - Oberweiler, Eisengewinnung, 18./19. Jh.
schwarze Glasschlacken: Obw 89-47 bis Obw 89-51

Kln 89 Kollnau, Eisengewinnung, 18./19. Jh.
Glasschlacken: Kln 89-52 bis Kln 89-56

Pauschalanalysen (Forschungsinstitutes für Edelmetalle und Metallchemie in Schwäbisch Gmünd; vgl. auch Goldenberg 1990a, S. 171); alle Analysenwerte mit AAS bzw. ICP gemessen.

	Bleiglätte							Kupelle
(wt.-%)	G 2/4	G 2/23	G 5/5	G 11/10	G 12/4	G 17/5	G 22/8	G 4/4
SiO_2	3.0	4.5	1.2	4.4	3.1	5.9	0.8	7.5
TiO_2	-	-	-	0.15	-	0.12	-	0.10
Al_2O_3	0.20	1.3	0.29	2.2	0.23	1.7	0.20	1.6
FeO_t	-	0.4	0.4	1.8	-	6.7	-	0.6
MnO	-	-	-	0.21	-	0.22	-	0.68
CaO	7.2	3.4	0.2	3.0	7.7	5.0	0.1	27.9
MgO	0.84	0.68	0.33	0.60	0.99	1.1	0.31	1.0
Na_2O	0.16	0.11	0.20	-	0.19	0.14	0.20	0.16
K_2O	-	0.83	-	0.29	-	1.5	-	-
ZnO	0.08	0.43	0.04	1.1	0.03	0.12	-	-
PbO	81.7	85.9	94.7	79.8	85.3	73.1	96.4	57.6
P_2O_5	0.6	0.8	-	1.5	1.0	-	-	1.5
SO_3	5.1	0.5	0.7	-	-	0.7	0.3	0.4
Ni	0.12	-	0.36	2.4	0.16	0.60	0.66	-
Cu	-	-	-	-	-	0.43	-	-
As	0.03	-	-	-	0.23	-	-	-
Ag	0.03	-	-	-	0.23	-	-	-
Sb	0.06	0.35	-	0.82	-	0.08	-	-
Summe:	99.13	99.10	98.37	98.27	98.91	97.38	98.99	99.01

	Blei					
wt.-%	G 2/24	G 12/7	G 20/4	G 22/6a	G 22/9a	G 22/9b
Pb	97.1	97.3	98.0	92.3	92.7	95.0
S	-	0.2	-	0.2	0.3	0.5
Ni	-	-	-	0.08	0.54	0.12
Cu	0.86	-	-	3.50	0.27	0.59
Ag	0.20	0.21	0.10	0.61	1.70	2.10
Sb	-	0.25	-	0.07	2.90	0.12
Summe:	98.16	97.95	98.10	96.78	98.37	98.44

	P-Eisen	
wt.-%	G2/20	G22/6a
P	5.1	6.6
S	4.6	2.3
Fe	83.7	78.0
Co	0.21	1.27
Ni	0.35	2.73
Cu	1.21	3.58
Zn	0.37	0.11
As	0.85	2.03
Mo	0.37	1.04
Sb	0.50	0.56
Pb	1.16	0.93
Summe:	98.43	99.20

Zusammensetzung von Bleiglätte, einem Kupellen-Fragment, Blei und Eisensauen (halbquantitative RFA; Geologisches Landesamt Baden-Württemberg, Freiburg).

G 2 Münstertal - Gschwand
G 4 Sexau - Hochburg
G 5 Denzlingen - Schweizermatten
G 11 Muggenbrunn
G 12 Todtnau - Poche
G 17 St. Marie-aux-Mines - Pfaffenloch
G 20 Kappel - Großtal
G 22 Münstertal - Willnau

Glasanalysen												
(wt.-%)	G9/2-4 pt 7	G9/2-4 pt 8	G9/2-1 pt 13	G9/2-2 pt 16	G9/2-2 pt 17	G 9/2 Mw (5)	G 9/1-3	G 9/1-4	G 9/1-7	G 9/1-2	G 9/1-6	G 9/1 Mw (5)
SiO_2	49.93	48.40	41.94	51.50	50.59	48.47	45.75	49.68	53.46	45.34	58.77	50.60
TiO_2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Al_2O_3	3.48	3.57	3.25	3.19	1.02	2.90	5.98	4.53	7.90	4.66	6.45	5.90
FeO_t	4.12	4.47	9.09	12.18	13.48	8.67	3.98	3.68	3.86	4.33	3.75	3.92
MnO	0.06	0.00	0.19	0.16	0.06	0.09	0.11	0.08	0.15	0.09	0.10	0.11
CaO	19.54	19.96	18.63	17.92	22.07	19.62	11.44	14.48	12.95	13.04	15.35	13.45
MgO	0.83	0.85	2.39	6.05	8.69	3.76	0.71	1.20	1.78	1.02	1.16	1.17
Na_2O	0.53	0.52	0.52	0.31	0.17	0.41	0.48	0.45	0.82	0.59	0.44	0.56
K_2O	0.99	0.95	1.16	1.42	0.14	0.93	1.44	1.28	1.66	1.38	1.33	1.42
ZnO	0.83	0.72	1.47	0.97	1.04	1.01	0.74	1.14	0.25	1.41	0.22	0.75
BaO	12.46	12.00	5.49	0.54	0.00	6.10	18.84	11.63	7.28	16.43	8.78	12.59
PbO	3.34	2.68	8.26	0.76	0.33	3.07	7.75	11.37	2.14	9.82	2.13	6.64
F	4.09	4.56	7.22	0.63	0.10	3.32	5.40	4.94	1.93	4.20	4.56	4.21
P_2O_5	0.13	0.05	0.02	0.00	0.00	0.04	0.08	0.15	0.32	0.08	0.00	0.13
Summe:	100.33	98.73	99.63	95.63	97.69	98.40	102.70	104.61	94.50	102.39	103.04	101.45

Glasanalysen								
(wt.-%)	G 8/1-2 pt 5	G 8/1-1 pt 5	G 8/4-2 pt 10	G 8/4-2 pt 11	G 8/7-5 pt 6	G 17/1-3 pt 3	G 17/1-3 pt 5	G 17/3-3 pt 5
SiO_2	43.18	48.73	43.89	49.24	40.61	40.16	39.48	35.75
TiO_2	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb
Al_2O_3	3.30	3.61	12.63	12.72	6.82	10.86	13.81	11.72
FeO_t	43.87	44.10	24.95	23.37	24.59	19.49	15.67	19.27
MnO	0.83	0.76	0.24	-	-	0.81	0.70	1.01
CaO	2.51	1.30	7.57	7.80	15.34	5.61	5.13	6.47
MgO	0.48	0.46	-	-	-	-	-	-
Na_2O	-	-	-	-	2.64	-	-	-
K_2O	-	1.10	3.82	3.38	0.63	2.11	3.11	2.79
ZnO	-	-	-	-	-	-	-	0.59
BaO	1.73	1.25	1.53	1.54	5.81	-	-	-
PbO	-	-	-	-	-	19.95	19.07	15.30
F	-	-	-	-	-	-	-	-
P_2O_5	-	-	-	0.85	1.63	-	-	-
Summe:	95.90	101.31	94.63	98.90	98.07	98.99	96.97	92.90

Zusammensetzung von Glasphasen in Schlacken (Mw = Mittelwert aus x Messungen) - Mikrosondenanalysen, WDS, IfA Bochum.

G 9/1 Sulzburg - Riestermatt, Schlackenkörner aus römischem Mörtel

G 9/2 Sulzburg - Riestermatt, Schlackenkörner aus Sedimentablagerung, römisch (?)

G 8 Münstertal - Süßenbrunn, Kupfergewinnung: fayalitische Fließschlacke (G 8/1), heterogene Schlacken (G 8/4 und G 8/7)

G 17 St. Marie-aux-Mines - Pfaffenloch, Blei/Silber-Gewinnung: fayalitische Fließschlacken (G 17/1 und G 17/3)

Glasanalysen											
(wt.-%)	G 3/22-3	G 3/22-4 pt 3	G 3/22-2 pt 10	G 3/22-1 pt 12	G 3/22 Mw (4)	G 22/4-1 pt a	G 22/4-1 pt b	G 22/4-1 pt c	G 22/4-1 pt d	G 22/4-5 pt 8	G 22/4 Mw (5)
SiO_2	45.03	45.59	44.94	45.88	45.36	41.95	44.09	41.28	43.61	43.29	42.84
TiO_2	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb
Al_2O_3	4.00	3.97	3.77	3.71	3.86	6.72	6.87	6.75	6.82	6.81	6.79
FeO_t	2.94	2.67	2.53	2.24	2.60	9.86	9.82	10.46	11.15	9.89	10.24
MnO	0.10	0.12	0.15	0.12	0.12	0.15	0.15	0.16	0.12	0.13	0.14
CaO	16.62	16.98	17.46	16.66	16.93	14.46	14.39	15.06	12.55	13.61	14.01
MgO	0.55	0.50	0.49	0.50	0.51	0.99	0.93	0.97	0.69	0.93	0.90
Na_2O	0.36	0.35	0.34	0.35	0.35	0.81	0.82	0.93	0.99	0.80	0.87
K_2O	1.23	1.21	1.05	1.08	1.14	2.42	2.31	2.28	2.39	2.39	2.36
ZnO	0.04	0.01	0.06	0.00	0.03	0.27	0.32	0.96	0.38	0.37	0.46
BaO	21.87	24.77	23.80	23.83	23.57	16.67	16.34	16.00	17.04	15.53	16.32
PbO	0.00	0.23	0.23	0.18	0.16	0.29	0.36	0.34	1.02	0.46	0.49
F	5.63	6.80	6.07	5.60	6.03	5.15	6.06	5.06	2.88	5.08	4.85
P_2O_5	0.16	0.18	0.24	0.36	0.24	0.86	0.55	0.44	0.88	0.70	0.69
Summe:	98.53	103.38	101.13	100.51	100.89	100.60	103.01	100.69	100.52	99.99	100.96

Glasanalysen						
(wt.-%)	G 2/1-1 pt 7	G 2/1-3 pt 12	G 2/1-4 pt 9	G 2/1-5	G 2/1 Mw (4)	G 2/3
SiO_2	43.61	38.76	43.07	48.40	43.46	44.70
TiO_2	nb	nb	nb	nb	nb	nb
Al_2O_3	8.19	8.00	8.42	8.67	8.32	6.89
FeO_t	5.10	5.43	5.34	5.21	5.27	10.15
MnO	0.11	0.11	0.18	0.17	0.14	0.08
CaO	16.53	17.16	17.07	17.36	17.03	14.58
MgO	1.08	1.12	1.13	1.21	1.14	0.91
Na_2O	0.72	1.04	0.99	1.16	0.98	0.78
K_2O	1.82	2.14	2.26	2.12	2.09	1.83
ZnO	0.46	0.59	0.52	0.30	0.47	nb
BaO	9.88	10.32	9.63	9.05	9.72	13.96
PbO	4.09	4.41	4.43	2.90	3.96	1.72
F	6.48	7.32	7.55	3.66	6.25	3.70
P_2O_5	0.62	0.57	0.39	0.40	0.50	nb
Summe:	98.69	96.97	100.98	100.61	99.31	99.30

Zusammensetzung von Glasphasen in Schlacken - Mikrosondenanalysen, WDS, IfA Bochum.

G 3 St. Ulrich - Langdobel, Blei/Silber/Kupfer-Gewinnung: Glasschlacke (G 3/22)

G 22 Münstertal - Willnau, Blei/Silber-Gewinnung: Glasschlacke (G 22/4)

G 2 Münstertal - Gschwand, Blei/Silber(/Kupfer)-Gewinnung: Glasschlacken (G 2/1 und G 2/3)

	braunes Glas				opakes Glas (Sphärolithe)					helles Glas		
(wt.-%)	G 11/8-R1 pt 40	G 11/8-R2 pt 41	G 11/8-R4 (a) pt 46	G 11/8 Mw (3)	G 11/8-R3 pt 42	G 11/8-R3 pt 43	G 11/8-R4 (b) pt 47	G 11/8-R4 (c) pt 48	G 11/8 Mw (4)	G 11/8-R3 pt 44	G 11/8-R3 pt 45	G 11/8 Mw (2)
SiO_2	52.0	51.3	49.6	50.99	48.9	50.6	51.7	52.0	50.79	51.7	51.8	51.72
TiO_2	0.4	0.3	0.3	0.36	0.4	0.4	0.4	0.3	0.36	0.4	0.4	0.36
Al_2O_3	9.5	9.4	9.3	9.42	9.1	9.4	9.4	9.5	9.35	9.3	9.2	9.26
FeO_t	22.2	22.1	23.5	22.59	23.0	22.8	22.8	22.8	22.85	22.3	22.1	22.20
MnO	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb
CaO	4.9	4.9	4.6	4.77	5.0	4.8	4.9	4.8	4.87	4.7	4.8	4.72
MgO	1.6	1.5	1.2	1.42	1.2	1.4	1.1	1.4	1.28	1.3	1.3	1.33
Na_2O	1.0	1.1	1.1	1.05	0.9	0.9	1.0	0.9	0.90	1.2	1.0	1.10
K_2O	3.4	3.4	3.3	3.37	3.3	3.2	3.4	3.4	3.32	3.4	3.4	3.40
ZnO	2.7	2.7	3.0	2.82	2.9	2.8	2.9	2.9	2.89	2.7	3.0	2.84
BaO	0.2	0.3	0.3	0.23	0.3	0.3	0.3	0.3	0.30	0.3	0.3	0.30
PbO	1.7	1.9	1.6	1.75	1.7	1.8	1.8	1.7	1.78	1.6	1.4	1.49
F	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
P_2O_5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.45
Summe:	100.06	99.34	98.22	99.21	97.37	98.72	100.03	100.46	99.15	99.34	98.96	99.15

	Glasanalysen							
(wt.-%)	G 11/7-R1 pt 51	G 11/7-R2 pt 52	G 11/7-R3 pt 53	G 11/7-R5 pt 54	G 11/7-R7 pt 55	G 11/7 Mw (5)	G 14/1-1 pt 12	G 14/3
SiO_2	54.8	54.8	56.6	55.5	57.1	55.76	38.50	55.51
TiO_2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6	0.52	nb	nb
Al_2O_3	10.2	10.4	10.7	9.9	10.4	10.34	5.62	7.06
FeO_t	15.5	14.9	14.6	14.8	14.7	14.88	11.09	14.59
MnO	nb	nb	nb	nb	nb	nb	0.62	1.58
CaO	4.2	4.2	4.1	4.0	4.2	4.12	11.25	9.75
MgO	1.3	1.2	1.4	1.3	1.3	1.28	2.25	3.16
Na_2O	1.0	1.2	1.0	1.2	1.0	1.08	0.68	0.50
K_2O	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.12	2.09	2.52
ZnO	3.2	3.1	3.1	3.6	3.1	3.21	nb	nb
BaO	3.5	3.4	3.4	3.5	3.5	3.45	0.76	1.20
PbO	0.4	0.1	0.3	0.5	0.3	0.31	25.38	3.34
F	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	nb	0.60
P_2O_5	0.4	0.3	0.4	0.3	0.4	0.37	0.81	nb
Summe:	99.15	98.16	100.15	99.19	100.58	99.45	99.05	99.81

Zusammensetzung von Glasphasen in Schlacken - Mikrosondenanalysen, WDS, IfA Bochum.

G 11 Muggenbrunn, Blei/Silber(/Kupfer)-Gewinnung: Glasschlacke (G 11/7 und G 11/8)
G 14 Oberried, Blei/Silber/Kupfer-Gewinnung: Glasschlacken (G 14/1 und G 14/3)

Glasanalysen												
(wt.-%)	G 25/2-2 pt 20	G 25/2-2 pt 19	G 25/2-1 pt 14	G 25/2-1 pt 15	G 25/2 Mw (4)	G 25/2	G 4/6-4 pt 6	G 4/5 a	G 4/5 b	G 4/5 c	G 4/5 d	G 4/5 Mw (4)
SiO_2	30.00	31.02	31.28	31.41	30.93	31.95	40.14	16.77	15.19	15.12	14.44	15.38
TiO_2	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb
Al_2O_3	3.17	3.30	3.38	3.43	3.32	3.75	4.59	2.34	2.04	1.95	1.95	2.07
FeO_t	14.86	15.16	15.59	16.26	15.47	18.96	15.41	0.63	0.63	0.57	0.56	0.60
MnO	0.13	0.12	0.10	0.11	0.12	0.16	0.49	0.00	0.01	0.03	0.02	0.02
CaO	9.00	8.69	8.60	8.63	8.73	11.64	11.02	0.12	0.07	0.09	0.15	0.11
MgO	0.77	0.73	0.70	0.73	0.73	0.75	1.65	0.12	0.08	0.10	0.08	0.10
Na_2O	0.51	0.57	0.56	0.58	0.56	0.55	0.53	0.12	0.07	0.10	0.12	0.10
K_2O	1.82	1.93	1.88	1.88	1.88	1.39	2.77	0.55	0.51	0.52	0.49	0.52
ZnO	1.53	1.68	1.65	1.55	1.60	1.09	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
BaO	23.92	24.66	23.19	23.79	23.89	25.47	19.89	0.40	0.52	0.62	0.35	0.47
PbO	0.90	0.86	1.10	0.84	0.93	0.88	1.89	78.18	80.04	79.52	79.34	79.27
F	0.50	0.25	0.39	0.28	0.36	nb	nb	0.17	0.05	0.00	0.27	0.12
P_2O_5	0.38	0.67	0.48	0.83	0.59	nb	nb	0.10	0.09	0.08	0.00	0.07
Summe:	87.49	89.64	88.90	90.32	89.09	96.59	98.38	99.50	99.31	98.70	97.77	98.82

Zusammensetzung von Glasphasen in Schlacken - Mikrosondenanalysen, WDS, IfA Bochum.

G 25 Sulzburg - Schwimmbad, Blei/Silber-Gewinnung: Glasschlacke (G 25/2)

G 4 Sexau - Hochburg, Blei/Silber-Gewinnung: Glasschlacke (G 4/6), Probiertiegel mit Bleisilikatglas (G 4/5)

	Willemit			Larsenit			Zinkit	Glas		
(wt.-%)	G 11/6-1 pt 2	G 11/6-1 pt 1	G 11/6-1 Mw (2)	G 11/6-1 pt 4	G 11/6-1 pt 6	G 11/6-1 Mw (2)	G 11/6-1 pt 2a	G 11/6-1 pt 3	G 11/6-2 pt 6	G 11/6 Mw (2)
SiO_2	27.58	28.11	27.85	16.99	16.43	16.71	-	9.25	4.47	6.86
TiO_2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al_2O_3	0.23	0.28	0.26	0.27	0.50	0.39	-	2.27	1.90	2.09
FeO_t	0.49	0.63	0.56	0.46	0.61	0.54	1.40	1.62	1.67	1.65
MnO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CaO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MgO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na_2O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K_2O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ZnO	70.20	69.54	69.87	20.98	20.02	20.50	95.12	1.53	1.11	1.32
BaO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PbO	-	-	-	61.65	61.25	61.45	-	82.74	82.98	82.86
F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
P_2O_5	-	-	-	-	-	-	-	0.25	0.13	0.19
Summe:	98.50	98.56	98.53	100.35	98.81	99.58	96.52	97.41	92.13	94.77

Zusammensetzung von Silikatphasen im Schlackenspiegel eines Probiertiegels (Probe G 11/6) (Willemit: $Zn_2[SiO_4]$, Larsenit: $PbZn[SiO_4]$, Zinkit: ZnO, Glas: Bleisilikatglas) - Mikrosondenanalysen, WDS, IfA Bochum.

G 11 Muggenbrunn, Blei/Silber(/Kupfer)-Gewinnung, 16. Jh.

Olivin							
Proben-Nr.:	G 8/7-5 pt 4	G 8/7-5 pt 5	G 8/7-4 pt 1	G 8/7-4 pt 4	G 8/7-3 pt 2	G 8/4-2 pt 9	G 8/4-2 pt 12
SiO_2 (wt.-%)	30.67	30.85	30.40	27.34	29.38	29.40	33.09
FeO_t	60.80	50.47	62.72	62.91	61.82	65.27	58.61
MnO	0.76	0.61	0.69	0.73	0.68	0.70	0.63
CaO	2.49	14.63	1.70	2.21	3.00	0.69	0.61
MgO	5.06	1.31	4.77	3.94	3.53	2.49	2.23
ZnO	-	-	-	-	-	-	-
Summe:	99.78	97.87	100.28	97.13	98.41	98.55	95.17
	Formelberechnung auf der Basis von 4 Sauerstoffatomen:						
Si	0.997	1.011	0.990	0.942	0.983	0.993	1.106
Fe	1.653	1.383	1.709	1.812	1.730	1.844	1.638
Mn	0.021	0.017	0.019	0.021	0.019	0.020	0.018
Ca	0.087	0.514	0.059	0.082	0.108	0.025	0.022
Mg	0.245	0.064	0.232	0.202	0.176	0.125	0.111
Zn	-	-	-	-	-	-	-
fa	83.28	70.54	85.45	86.46	85.91	92.46	92.49
fo	12.35	3.26	11.58	9.65	8.75	6.29	6.27
la	4.37	26.20	2.97	3.89	5.34	1.25	1.23

Olivin								
Proben-Nr.:	G 17/1-2 pt 4	G 17/1-2 pt 2	G 17/1-2 pt 7	G 17/1-3 pt 2	G 17/1-3 pt 6	G 17/3-3 pt 3	G 17/3-3 pt 4	G 17/3-3 pt 7
SiO_2 (wt.-%)	32.21	31.74	29.53	30.84	24.33	28.97	22.98	27.61
FeO_t	59.13	60.25	64.02	60.67	65.13	60.15	62.83	63.15
MnO	2.14	2.33	2.28	2.27	2.41	2.55	2.95	2.84
CaO	0.48	-	-	-	0.49	0.43	0.45	-
MgO	3.50	5.51	2.29	4.94	2.26	5.40	2.69	3.37
ZnO	-	-	-	-	-	-	0.35	0.33
Summe:	97.46	99.83	98.12	98.72	94.62	97.50	92.25	97.30
	Formelberechnung auf der Basis von 4 Sauerstoffatomen:							
Si	1.061	1.023	1.001	1.014	0.892	0.974	0.869	0.954
Fe	1.629	1.625	1.816	1.668	1.998	1.692	1.987	1.826
Mn	0.060	0.064	0.065	0.063	0.075	0.073	0.095	0.083
Ca	0.017	-	-	-	0.019	0.015	0.018	-
Mg	0.172	0.265	0.116	0.242	0.124	0.271	0.152	0.174
Zn	-	-	-	-	-	-	0.010	0.008
fa	89.61	85.98	94.01	87.33	93.33	85.53	92.12	91.31
fo	9.46	14.02	5.99	12.67	5.77	13.69	7.03	8.69
la	0.93	-	-	-	0.90	0.78	0.85	-

Zusammensetzung von Olivin in Schlacken - Mikrosondenanalysen, WDS, IfA Bochum;
fa = Fayalit (Fe_2SiO_4) fo = Forsterit (Mg_2SiO_4) la = Larnit (Ca_2SiO_4)

G 8 Münstertal - Süßenbrunn, Kupfergewinnung, 11./12. Jh. (heterogene Schlacken)

G 17 St. Marie-aux-Mines - Pfaffenloch, Blei/Silber-Gewinnung, 11./12. Jh. (fayalitische Fließschlacken)

	Stein-Phasen (Kupfer/Eisen-Sulfide)									
	G 8/1-1 pt 3	G 8/1-1 pt 2	G 8/1-2 pt 2	G 8/1-2 pt 10	G 8/4-1 pt 1	G 8/4-2 pt 3	G 8/4-2 pt 1	G 8/4-2 pt 13	G 8/4-3 pt 1	G 8/4-3 pt 2
Fe (wt.-%)	0.57	2.89	1.33	5.72	0.02	0.36	0.08	2.37	-	-
Cu	77.90	72.65	76.05	64.59	75.87	79.02	71.67	78.46	68.70	78.64
S	20.12	21.32	20.82	23.00	21.07	20.87	28.83	17.43	30.84	21.23
Summe:	98.59	96.86	98.20	93.31	96.96	100.25	100.58	98.26	99.54	99.87
Fe (at.-%)	0.55	2.78	1.27	5.58	0.02	0.34	0.07	2.34	-	-
Cu	65.78	61.47	64.00	55.35	64.49	65.42	55.60	67.81	52.92	65.15
S	33.66	35.75	34.73	39.07	35.49	34.24	44.33	29.85	47.08	34.85
Summe:	99.99	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

	Stein-Phasen (Kupfer/Eisen-Sulfide)									
	G 8/7-1 pt 1	G 8/7-1 pt 2	G 8/7-2 pt 1	G 8/7-2 pt 2	G 8/7-2 pt 3	G 8/7-3 pt 7	G 8/7-5 pt 7	G 8/7-6 pt 2	G 8/7-6 pt 4	G 8/7-6 pt 6
Fe (wt.-%)	-	-	9.69	9.17	0.38	10.47	6.65	0.03	1.07	3.88
Cu	78.22	79.39	55.88	58.18	67.15	64.89	70.20	77.73	76.14	72.03
S	20.47	20.42	29.79	31.03	32.26	25.46	22.51	21.14	22.02	22.81
Summe:	98.69	99.81	95.36	98.38	99.79	100.82	99.36	98.90	99.23	98.72
Fe (at.-%)	-	-	8.76	8.02	0.33	9.36	6.18	0.03	1.00	3.63
Cu	65.84	66.24	44.37	44.71	51.06	50.99	57.37	64.96	62.93	59.21
S	34.16	33.76	46.88	47.27	48.61	39.64	36.45	35.01	36.07	37.16
Summe:	100.00	100.00	100.01	100.00	100.00	99.99	100.00	100.00	100.00	100.00

	Stein-Phasen (Kupfer/Eisen-Sulfide)									
	G 8/7-7 pt 4	G 8/7-8 pt 3	G 8/7-8 pt 2	G 8/7-10 pt 3	G 8/7-10 pt 2	G 8/13-1 pt 3	G 8/13-1 pt 4	G 8/13-2 pt 3	G 8/18-3 pt 1	G 8/18-3 pt 2
Fe (wt.-%)	-	7.11	0.14	11.06	14.16	7.18	6.95	6.78	11.52	12.76
Cu	78.04	68.81	68.92	53.06	52.49	67.09	66.70	66.59	61.19	60.94
S	20.51	25.68	30.69	26.09	30.34	24.71	24.66	24.18	25.47	24.49
Summe:	98.55	101.60	99.75	90.21	96.99	98.98	98.31	97.55	98.18	98.19
Fe (at.-%)	-	6.33	0.12	10.72	12.51	6.58	6.40	6.31	10.50	11.71
Cu	65.75	53.84	53.06	45.21	40.78	54.00	54.01	54.49	49.04	49.15
S	34.25	39.82	46.82	44.06	46.71	39.42	39.58	39.20	40.46	39.14
Summe:	100.00	99.99	100.00	99.99	100.00	100.00	99.99	100.00	100.00	100.00

Zusammensetzung von Kupfersteinphasen in den Verhüttungsrückständen der Kupfergewinnung von Münstertal - Süßenbrunn (G 8) - Mikrosondenanalysen, WDS, IfA Bochum.

G 8/1: fayalitische Fließschlacke, G 8/4 und G 8/7: heterogene Schlacken, G 8/13: Kupferstein, G 8/18: Kupfer/Eisen-Sau

	Stein-Phasen (Kupfer/Eisen-Sulfide)									
	G 8/18-1 pt 1	G 8/18-1 pt 3	G 8/27-1 pt 1	G 8/27-1 pt 2	G 8/27-5 pt 1	G 8/27-5 pt 2	G 8/27-5 pt 3	G 8/27-5 pt 4	G 8/27-3 pt 1	G 8/27-3 pt 2
Fe (wt.-%)	30.09	12.83	8.12	8.05	14.57	12.85	9.16	15.20	17.85	17.23
Cu	33.09	58.85	63.59	63.43	56.32	60.78	60.43	55.80	50.67	52.71
S	32.82	26.67	28.30	28.52	29.11	26.37	30.41	29.00	31.48	30.06
Summe:	96.00	98.35	100.01	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Fe (at.-%)	25.86	11.56	7.17	7.10	12.69	11.45	7.95	13.24	15.23	14.86
Cu	25.00	46.59	49.33	49.13	43.13	47.61	46.09	42.74	38.00	39.97
S	49.14	41.85	43.50	43.77	44.18	40.94	45.96	44.02	46.77	45.17
Summe:	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

	Stein-Phasen (Kupfer/Eisen-Sulfide)							
	G 8/27-4 pt 1	G 8/27-4 pt 2	G 8/27-4 pt 3	G 8/27-4 pt 4	G 8/27-4 pt 5	G 8/27-4 pt 6	G 8/27-2 pt 1	G 8/27-2 pt 2
Fe (wt.-%)	14.62	3.97	8.0	14.5	10.8	10.2	20.1	19.7
Cu	56.35	68.07	63.1	56.0	60.0	60.6	50.0	49.2
S	29.03	27.96	28.8	29.4	29.2	29.2	29.9	31.1
Summe:	100.00	100.00	100.00	100.00	99.99	100.00	100.00	100.00
Fe (at.-%)	14.86	3.53	7.1	12.6	9.4	8.9	17.3	16.8
Cu	39.97	53.18	48.8	42.8	46.1	46.6	37.9	37.0
S	45.17	43.29	44.2	44.6	44.4	44.5	44.8	46.3
Summe:	100.00	100.00	100.01	100.00	100.00	100.00	100.01	100.00

	Stein-Phasen (Cu/Fe-Sulfide)									
	G3/22-1 pt 1	G3/22-1 pt 13	G3/22-2 pt 1	G3/22-2 pt 3	G22/4-6 pt 6	G22/4-2 pt 11	G22/4-2 pt 10	G22/6b-3 pt 22	G22/6b-3 pt 12	G22/6b-7 pt 8
S (wt.-%)	37.71	26.41	37.59	27.41	36.03	36.83	28.60	38.24	27.85	28.76
Fe	62.44	11.19	61.56	14.42	59.83	63.40	16.56	63.87	13.99	15.72
Cu	2.34	63.88	2.51	57.96	6.33	1.53	55.19	-	59.93	57.38
Summe:	102.49	101.48	101.66	99.79	102.19	101.76	100.35	102.11	101.77	101.86
S (at.-%)	50.45	40.59	50.66	42.21	48.97	49.77	43.36	51.04	42.12	43.09
Fe	47.97	9.87	47.63	12.75	46.69	49.19	14.41	48.96	12.15	13.53
Cu	1.58	49.54	1.71	45.04	4.34	1.04	42.23	-	45.73	43.38
Summe:	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Zusammensetzung von Kupfersteinphasen in den Verhüttungsrückständen von Münstertal - Süßenbrunn (G 8), St. Ulrich - Langdobel (G 3) und Münstertal - Willnau (G 22) - Mikrosondenanalysen, WDS, IfA Bochum (Probe G 8/27: Mikrosondenanalysen, EDS, Mineralogisch-Petrographisches Institut Freiburg).

G 8/18: Kupfer/Eisen-Sau, G 8/27: Röstprodukt, G 3/22 und G 22/4: Glasschlacken, G 22/6b: Stein/Eisensau

	Stein-Phasen (Cu/Fe-Sulfide)								↓
	G2/1-3 pt 9	G2/1-4 pt 6	G2/1-3 pt 9	G2/1-4 pt 6	G14/1-1 pt 9	G25/2-2 pt 11	G25/2-2 pt 13	G 4/7a-2 pt 8	G14/1-3 pt 4
S (wt.-%)	26.26	24.69	26.26	24.69	19.89	36.87	31.71	36.81	16.96
Fe	10.64	7.24	10.64	7.24	-	62.43	20.99	60.94	-
Cu	58.55	62.73	58.55	62.73	70.54	0.58	42.07	-	40.37
Pb	-	-	-	-	3.30	-	-	-	42.73
Summe:	95.45	94.66	95.45	94.66	93.73	99.88	94.77	97.75	100.06
S (at.-%)	42.41	40.81	42.41	40.81	35.52	50.50	48.79	51.27	38.60
Fe	9.87	6.87	9.87	6.87	-	49.10	18.55	48.73	-
Cu	47.72	52.32	47.72	52.32	63.57	0.40	32.66	-	46.35
Pb	-	-	-	-	0.91	-	-	-	15.05
Summe:	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

	Galenit			Sphalerit			
	G2/1-3 pt 1	G2/1-4	G25/2-2 pt 9	G3/22-1 pt 14	G14/1-4 pt5	G25/2-1 pt 17	G25/2-2 pt 10
S (wt.-%)	13.09	13.31	13.59	35.42	34.49	34.13	31.85
Fe	-	-	-	32.12	25.64	23.52	26.62
Cu	-	-	-	2.33	-	-	-
Zn	-	-	-	25.86	28.49	31.42	20.05
Pb	87.66	87.75	85.47	-	-	-	-
Summe:	100.75	101.06	99.06	95.73	88.62	89.07	78.52
S (at.-%)	49.10	49.50	50.68	52.30	54.59	54.13	55.91
Fe	-	-	-	27.23	23.30	21.42	26.83
Cu	-	-	-	1.73	-	-	-
Zn	-	-	-	18.73	22.11	24.45	17.26
Pb	50.90	50.50	49.32	-	-	-	-
Summe:	100.00	100.00	100.00	99.99	100.00	100.00	100.00

Zusammensetzung von Kupfersteinphasen in den Verhüttungsrückständen von Münstertal - Gschwand (G 2), Oberried (G 14), Sulzburg - Schwimmbad (G 25), Sexau - Hochburg (G 4) und St. Ulrich - Langdobel (G 3) - Mikrosondenanalysen, WDS, IfA Bochum (↓= eutektische Verwachsung von Galenit, PbS und Chalkosin, Cu_2S).

G 2/1, G 14/1, G 25/2 und G 3/22: Glasschlacken, G 4/7a: kristalline Feldspatschlacke

	Kupfer und Kupferlegierungen									
	G 8/1-1 pt 1	G 8/1-1 pt 6	G 8/1-1 pt 8	G 8/1-2 pt 1	G 8/1-2 pt 7	G 8/4-2 pt 5	G 8/7-2 pt 6	G 8/7-5 pt 3	G 8/7-7 pt 1	G 8/7-10 pt 1
Fe (wt.-%)	-	-	-	-	-	0.52	2.05	1.81	-	0.25
Cu	88.05	61.29	44.89	86.54	62.01	98.26	97.29	98.69	96.79	97.02
As	-	5.53	-	2.97	3.61	-	-	-	-	-
Sb	6.35	31.75	37.13	6.06	30.32	1.27	0.42	0.70	0.36	0.61
Pb	-	-	13.55	-	-	-	-	-	-	-
Summe:	94.40	98.57	95.57	95.57	95.94	100.05	99.76	101.20	97.15	97.88
Fe (at.-%)	-	-	-	-	-	0.59	2.34	2.04	-	0.29
Cu	96.37	74.25	65.61	93.84	76.65	98.74	97.44	97.60	99.68	99.38
As	-	5.68	-	2.73	3.78	-	-	-	-	-
Sb	3.63	20.07	28.31	3.43	19.56	0.66	0.22	0.36	0.13	0.33
Pb	-	-	6.08	-	-	-	-	-	-	-
Summe:	100.00	100.00	100.00	100.00	99.99	99.99	100.00	100.00	99.81	100.00

	Kupfer und Kupferlegierungen				Kupfer/Eisen-Legierungen					
	G 8/7-11 pt 1	G 8/13-1 pt 3	G 8/13-2 pt 2	G 8/13-3 pt 1	G 8/18-3 pt 4	G 8/18-3 pt 5	G 8/18-3 pt 6	G 8/18-3 pt 3	G 8/18-4 pt 3	G 8/18-4 pt 5
Fe (wt.-%)	3.25	-	-	0.58	88.89	1.56	3.37	89.71	88.72	3.12
Ni	-	-	1.28	-	-	-	-	-	-	-
Cu	96.41	97.02	74.39	93.76	8.97	95.21	95.12	9.35	7.71	91.94
Sb	1.12	-	17.16	0.04	-	2.05	0.15	-	-	0.85
Pb	-	-	2.22	-	-	-	-	-	-	-
Summe:	100.78	97.02	95.05	94.38	97.86	98.82	98.64	99.06	96.43	95.91
Fe (at.-%)	3.68	-	-	0.70	91.86	1.81	3.88	91.61	92.90	3.70
Ni	-	-	1.62	-	-	-	-	-	-	-
Cu	95.74	100.00	87.09	99.28	8.14	97.10	96.05	8.39	7.10	95.83
Sb	0.58	-	10.49	0.02	-	1.09	0.08	-	-	0.46
Pb	-	-	0.80	-	-	-	-	-	-	-
Summe:	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.01	100.00	100.00	99.99

Zusammensetzung von Kupfer und Kupferlegierungen in den Verhüttungsrückständen der Kupfergewinnung von Münstertal - Süßenbrunn (11./12. Jh.) - Mikrosondenanalysen, WDS, IfA Bochum.

G 8/1: fayalitische Fließschlacke, G 8/4 und G 8/7: heterogene Schlacken, G 8/13: Kupferstein, G 8/18: Kupfer/Eisen-Sau

	Speise-Phasen (Arsenide, Antimonide)									
	G17/1-1 pt 1	G17/1-1 pt 3	G17/3-4 pt 11	G17/3-1 pt 10	G17/3-1 pt 3	G17/3-1 pt 11	G17/3-4 pt 2	G17/3-4 pt 6	G17/3	G17/3-5 pt 1
S (wt.-%)	-	-	-	0.09	-	0.09	-	-	-	-
Fe	13.91	5.87	-	0.48	-	0.35	-	-	-	-
Co	0.83	0.36	-	-	0.10	-	0.02	0.67	-	-
Ni	12.23	33.40	-	-	40.55	1.24	-	39.37	-	-
Cu	1.43	2.53	41.40	43.66	0.62	63.49	67.29	1.13	-	65.92
As	74.56	56.31	26.10	25.30	56.19	30.43	32.66	58.47	-	31.32
Ag	-	-	31.95	23.14	-	-	-	-	72.16	-
Sb	-	-	-	-	-	-	-	-	20.90	-
Pb	-	-	-	1.37	-	0.44	-	-	9.98	-
Summe:	102.96	98.47	99.45	94.04	97.46	96.04	99.97	99.64	103.04	97.24
S (at.-%)	-	-	-	0.23	-	0.19	-	-	-	-
Fe	16.73	7.15	-	0.69	-	0.43	-	-	-	-
Co	0.95	0.41	-	-	0.12	-	0.03	0.77	-	-
Ni	13.99	38.66	-	-	47.56	1.47	-	45.31	-	-
Cu	1.51	2.70	50.27	54.64	0.67	69.50	70.82	1.20	-	71.28
As	66.82	51.08	26.88	26.85	51.65	28.26	29.15	52.72	-	28.72
Ag	-	-	22.85	17.06	-	-	-	-	75.27	-
Sb	-	-	-	-	-	-	-	-	19.31	-
Pb	-	-	-	0.53	-	0.15	-	-	5.42	-
Summe:	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Phase:	A	B	C	C	D	E	E	D	F	E

A = Seinäjokite $(Ni,Fe)As_2$ B = Westerveldit (Ni,Fe)As
C = Kutinait Cu_2AgAs D = Nickelin NiAs
E = Koutekit Cu_5As_2 F = Dyscrasit Ag_3Sb

Zusammensetzung von Speisephasen in den Verhüttungsrückständen von St. Marie-aux-Mines - Pfaffenloch (G 17) - Mikrosondenanalysen, WDS, IfA Bochum.

G 17/1 und G 17/3: fayalitische Fließschlacken

	Speise-Phasen (Antimonide)									
	G3/22-2 pt 5	G3/22-2 pt 6	G22/4-6 pt 7	G22/4-6 pt 8	G22/4-2 pt 2	G22/6b-3 pt 21	G22/6b-7 pt 1	G22/6b-7 pt 2	G22/6b-7 pt 4	G22/6b-7 pt 5
S (wt.-%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	-	1.98	1.60	1.39	0.47	-	-	-	-	-
Co	1.94	2.31	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	34.86	26.19	21.03	18.89	2.67	2.02	-	-	5.68	36.79
Cu	1.73	-	28.21	1.99	46.85	48.33	-	-	46.81	1.08
As	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag	-	-	-	-	-	-	75.36	71.39	-	-
Sb	64.60	45.22	44.98	40.43	49.10	48.31	23.34	22.12	48.52	61.67
Pb	-	21.62	5.74	41.86	-	-	-	-	-	-
Summe:	103.13	97.32	101.56	104.56	99.54	98.66	98.70	93.51	101.01	99.54
S (at.-%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	-	3.57	2.34	2.74	0.71	-	-	-	-	-
Co	2.79	3.94	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	50.13	44.76	29.17	35.27	3.81	2.89	-	-	7.85	54.49
Cu	2.29	-	36.15	3.43	61.72	63.81	-	-	59.79	1.47
As	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag	-	-	-	-	-	-	78.47	78.46	-	-
Sb	44.79	37.27	30.08	36.41	33.76	33.30	21.53	21.54	32.35	44.04
Pb	-	10.47	2.26	22.15	-	-	-	-	-	-
Summe:	100.00	100.01	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Phase:					G	G	F	F	G	

F = Dyscrasit Ag_3Sb G = Cuprostibit Cu_2Sb

Zusammensetzung von Speisephasen in den Verhüttungsrückständen von St. Ulrich - Langdobel (G 3) und Münstertal - Willnau (G 22), - Mikrosondenanalysen, WDS, IfA Bochum.

G 3/22 und G 22/4: Glasschlacken, G 22/6b: Stein/Eisensau

	Speise-Phasen (Antimonide)									
	G2/1-3 pt 6	G2/1-3 pt 2	G2/1-3 pt 10	G2/1-4 pt2	G2/1-3 pt 6	G2/1-3 pt 2	G2/1-3 pt 10	G2/1-4 pt 2	G2/3-6 pt 5	G2/22-1 pt 5
S (wt.-%)	-	-	-	-	-	-	-	-	3.90	-
Fe	-	0.89	-	-	-	0.89	-	-	3.76	2.39
Co	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	1.24	29.57	1.28	1.55	1.24	29.57	1.28	1.55	31.74	1.64
Cu	47.36	4.11	48.39	46.05	47.36	4.11	48.39	46.05	7.20	45.96
As	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sb	47.99	62.75	48.73	48.58	47.99	62.75	48.73	48.58	51.50	49.59
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Summe:	96.59	97.32	98.40	96.18	96.59	97.32	98.40	96.18	98.10	99.58
S (at.-%)	-	-	-	-	-	-	-	-	9.61	-
Fe	-	1.44	-	-	-	1.44	-	-	5.32	3.55
Co	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	1.82	45.80	1.84	2.29	1.82	45.80	1.84	2.29	42.70	2.32
Cu	64.22	5.88	64.34	63.01	64.22	5.88	64.34	63.01	8.95	60.22
As	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sb	33.96	46.87	33.81	34.70	33.96	46.87	33.81	34.70	33.42	33.91
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Summe:	100.00	99.99	100.00	100.00	100.00	99.99	100.00	100.00	100.00	100.00
Phase:	G	H	G	G	G	H	G	G		G

G = Cuprostibit Cu_2Sb H = Breithauptit NiSb

Zusammensetzung von Speisephasen in den Verhüttungsrückständen von Münstertal - Gschwand (G 2) - Mikrosondenanalysen, WDS, IfA Bochum.

G 2/1 und G 2/3: Glasschlacken, G 2/22: Eisensau

	Speise-Phasen (Antimonide, Arsenide)					
	G14/1-1 pt 7	G14/1-1 pt 3	G14/1-3 pt 3	G25/2-2 pt 3	G25/2-1 pt 16	G25/2-1 pt 20
S (wt.-%)	-	-	-	-	2.65	3.21
Fe	-	-	-	-	38.96	38.60
Co	-	-	-	-	-	-
Ni	1.76	1.58	2.20	-	2.67	2.62
Cu	47.43	44.09	46.04	44.72	-	-
As	13.55	2.33	-	-	47.90	49.06
Ag	-	-	-	-	-	-
Sb	37.65	49.36	49.49	47.78	2.83	3.36
Pb	-	-	-	4.17	-	-
Summe:	100.39	97.36	97.73	96.67	95.01	96.85
S (at.-%)	-	-	-	-	5.55	6.59
Fe	-	-	-	-	46.88	45.53
Co	-	-	-	-	-	-
Ni	2.37	2.33	3.21	-	3.05	2.94
Cu	58.94	59.95	62.00	63.04	-	-
As	14.28	2.69	-	-	42.96	43.12
Ag	-	-	-	-	-	-
Sb	24.42	35.03	34.79	35.15	1.56	1.82
Pb	-	-	-	1.80	-	-
Summe:	100.01	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Phase:		G	G	G	B	B

G = Cuprostibit Cu_2Sb B = Westerveldit FeAs

Zusammensetzung von Speisephasen in den Verhüttungsrückständen von Oberried (G 14) und Sulzburg - Schwimmbad (G 25) - Mikrosondenanalysen, WDS, IfA Bochum.

G 14/1 und G 25/2: Glasschlacken

	Eisen und Eisenlegierungen									
	G3/22-4 pt 1	G3/22-4 pt 4	G3/22-4 pt 5	G22/4-6 pt 10	G22/4-2 pt 6	G22/6b-8 pt 5	G22/6b-8 pt 4	G22/6b-8 pt 11	G22/6b-8 pt 4	G2/3-5
P (wt.-%)	4.87	6.21	3.51	1.14	1.00	-	-	-	-	4.35
S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	95.09	88.76	96.81	95.39	98.03	90.23	91.77	91.65	91.97	93.03
Co	-	-	-	0.77	0.64	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	0.76	0.70	-	-	3.99	3.56	-
Cu	-	3.82	-	0.96	0.79	-	-	1.87	1.80	-
Sb	1.43	1.08	1.52	-	-	-	-	-	-	-
Summe:	101.39	99.87	101.84	99.02	101.16	90.23	91.77	97.51	97.33	97.38
P (at.-%)	8.39	10.78	6.11	2.06	1.77	-	-	-	-	7.78
S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	90.98	85.51	93.22	95.64	96.30	100.00	100.00	94.39	94.87	92.22
Co	-	-	-	0.73	0.59	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	0.72	0.65	-	-	3.91	3.49	-
Cu	-	3.23	-	0.84	0.68	-	-	1.70	1.63	-
Sb	0.62	0.48	0.67	-	-	-	-	-	-	-
Summe:	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

	Eisen (phosphorhaltig)						Schreibersit			
	G2/3-5	G2/3-5	G2/3-5	G2/3-5	G2/22-2 pt 3	G2/22-2 pt 3	G22/6b-8 pt 2	G22/6b-8 pt 10	G2/22-2 pt 1	G2/22-3 pt 1
P (wt.-%)	3.56	10.09	2.14	12.06	-	-	15.00	15.15	14.66	14.51
S	-	0.82	-	0.65	-	-	-	-	-	-
Fe	95.42	87.05	93.46	90.82	94.00	95.13	84.33	84.19	84.98	86.05
Summe:	98.98	97.96	95.60	103.53	94.00	95.13	99.33	99.34	99.64	100.56
P (at.-%)	6.29	17.05	3.96	19.12	-	-	24.29	24.50	23.72	23.32
S	-	1.34	-	1.00	-	-	-	-	-	-
Fe	93.71	81.60	96.04	79.88	100.00	100.00	75.71	75.50	76.28	76.68
Summe:	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Zusammensetzung von Eisen und Eisenphosphiden in den Verhüttungsrückständen von St. Ulrich - Langdobel (G 3), Münstertal - Willnau (G 22) und Münstertal - Gschwand (G 2) - Mikrosondenanalysen, WDS, IfA Bochum (Schreibersit = Fe_3P).

G 3/22, G 22/4 und G 2/3: Glasschlacken, G 22/6b: Stein/Eisensau, G 2/22: Eisensau

g. Liste aller im Text und im Anhang erwähnten Proben

G 9 Sulzburg - Riestermatt, Relikte römischer Blei/Silber-Gewinnung:
- Schlackenkörner (Glasschlacken): G 9/1, G 9/2 (röm. ?)

G 8 Münstertal - Süßenbrunn, Kupfergewinnung, 11./12. Jh.:
- fayalitische Fließschlacken: G 8/1, G 8/2, G 8/3, G 8/12, G 8/20
- heterogene Schlacken: G 8/4, G 8/5, G 8/7
- Ofenwandungslehm: G 8/6
- Kupferstein: G 8/13
- Kupfer/Eisen-Sau: G 8/18
- Röstgut: G 8/27
- Erzprobe: G 8/32
- Holz (^{14}C-Probe): Süs A 532
- Holzkohlen (^{14}C-Probe): Süs A 453, Süs A 177

G 17 St. Marie-aux-Mines - Pfaffenloch, Blei/Silber(/Kupfer?)-Gewinnung, 11./12. Jh.:
- fayalitische Fließschlacken: G 17/1, G 17/3
- heterogene Schlacken: G 17/2
- Ofenwandungslehm: G 17/4
- Bleiglätte: G 17/5
- Holzkohlen (^{14}C-Probe): G 17/8, G 17/9

G 15 Seelbach - Dautenstein, Blei/Silber/Kupfer-Gewinnung, 12./13. Jh.:
- heterogene, graublaue Glasschlacke: G 15/1
- graublaue Glasschlacke: G 15/2
- schwarze Glasschlacke: G 15/3
- Holz (^{14}C-Probe): G 15/6
- Holzkohlen (^{14}C-Proben): G 15/7, Probe "Seelbach"

G 5 Denzlingen - Schweizermatten, Blei/Silber/Kupfer-Gewinnung, 12./13. Jh.:
- Holzkohlen (^{14}C-Probe): G 5/1, G 5/2
- graublaue Glasschlacken: G 5/3, G 5/4
- Bleiglätte: G 5/5

G 3 St. Ulrich - Langdobel, Blei/Silber/Kupfer-Gewinnung, 13./14. Jh.:
- Ofensteine (Gneis und Sandstein): G 3/14, G 3/16
- blaugraue Glasschlacke: G 3/18
- Holz (^{14}C-Proben): G 3/19, G 3/20
- grüngraue Glasschlacken: G 3/22, G 3/23

G 22 Münstertal - Willnau, Blei/Silber-Gewinnung, 13./14. Jh.:
- graublaue Glasschlacken: G 22/4, G 22/19
- Holz (^{14}C-Proben): G 22/2, G 22/3
- Stein/Eisensau: G 22/6a, G 22/6b
- Blei: G 22/6a, G 22/9a, G 22/9b
- Bleiglätte: G 22/8

G 2 Münstertal - Gschwand, Blei/Silber(/Kupfer?)-Gewinnung, 14./15. Jh.:
- blaue Glasschlacken: G 2/1, G 2/3, G 2/21
- Bleiglätte: G 2/4, G 2/23
- Holzkohlen (^{14}C-Proben): G 2/18, G 2/19
- Eisensau: G 2/20, G 2/22
- Blei: G 2/24

G 13 Todtnau - Schönenbach, Blei/Silber(/Kupfer?)-Gewinnung, 16. Jh.:
- grüngraue Glasschlacke: G 13/1
- blauschwarze Glasschlacke: G 13/4

G 6 Münstertal - Hörhalde, Blei/Silber-Gewinnung, 16. Jh.:
- graublaue Glasschlacken: G 6/2, G 6/3

G 11 Muggenbrunn, Blei/Silber/Kupfer-Gewinnung, 16. Jh.:
- Probiertiegel (vollständig): G 11/1
- Muffelfragmente: G 11/2, G 11/3, G 11/4
- Tiegelfragment: G 11/5
- Probiertiegel mit Bleisilikatglas: G 11/6
- blaue Glasschlacke: G 11/7
- grauschwarze Glasschlacke: G 11/8
- Bleiglätte: G 11/10

G 14 Oberried, Blei/Silber/Kupfer-Gewinnung, 16. Jh.:
- schwarze Glasschlacken: G 14/1, G 14/4
- graublaue Glasschlacken: G 14/2, G 14/3

G 38 Wieden - Königshütte, Blei/Silber(/Kupfer?)-Gewinnung, 16. Jh.:
- graublaue Glasschlacke: G 38/1

G 21 Münstertal - Sägenbach, Blei/Silber-Gewinnung, 18. Jh.:
- dunkelgraue, plattige Fayalit-Schlacken: G 21/2, G 21/3
- heterogene Schlacke: G 21/11
- Larsenit-Schlacke: G 21/12

G 20 Kappel - Großtal, Blei/Silber-Gewinnung, 18. Jh.:
- dunkle, plattige Kirschsteinit-Schlacke: G 20/2
- Blei: G 20/4
- Chargenrelikt: G 20/6
- dunkle, plattige Willemit-Schlacke: G 20/8

G 12 Todtnau - Poche, Blei/Silber(/Kupfer?)-Gewinnung, 18./19. Jh.:
- grüngraue Fluorit-Schlacken: G 12/1, G 12/3
- grüngraue Fluorit/Hedenbergit-Schlacke: G 12/2
- Bleiglätte: G 12/4
- Blei: G 12/7

G 25	Sulzburg - Schwimmbad, Blei/Silber(/Kupfer?)-Gewinnung, 18. Jh.:	
	- schwarze Glasschlacken:	G 25/1, G 25/2
G 4	Sexau - Hochburg, Blei/Silber-Gewinnung, 18./19. Jh.:	
	- schwarze Feldspat-Schlacken:	G 4/1a, G 4/1b, G 4/8
	- Ofenziegel mit Galenit-Ansatz:	G 4/3
	- Kupellenfragment:	G 4/4, G 4/13
	- Probiertiegel mit Bleisilikatglas:	G 4/5
	- schwarze Glasschlacke:	G 4/6
	- graugrüne Feldspat-Schlacke:	G 4/7
	- Probiertiegel mit Bleisilikatglas:	G 4/10, G 4/11
	- Probiertiegel (ohne Boden):	G 4/14, G 4/15
G 7	Münstertal - Hof, Blei/Silber/Kupfer-Gewinnung, 18./19. Jh.:	
	- Bleistein:	G 7/11
	- dunkelgraue, plattige Fayalit-Schlacke:	G 7/3
	- dunkelgraue Feldspat-Schlacke:	G 7/5
	- dunkelgraue Glasschlacke:	G 7/7
Obw	Badenweiler - Oberweiler, Eisengewinnung, 18./19. Jh.:	
	- schwarze Glasschlacken:	Obw 89-47 bis Obw 89-51
Kln	Kollnau, Eisengewinnung, 18./19. Jh.:	
	- Glasschlacken:	Kln 89-52 bis Kln 89-56

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 Geländeprospektion im Rahmen dieses Projektes erbrachte bei Sulzburg im Südschwarzwald den Nachweis einer mehrphasigen Verhüttung von Antimonerzen seit dem Spätmittelalter[2]. 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 Antimons[3]

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 g/cm^3. Der Schmelzpunkt liegt bei 630,5 °C, der Siedepunkt bei 1645 °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 g/t vertreten. Für die pyrometallurgische Darstellung des Antimons sind der niedrige Schmelzpunkt des Antimonsulfids Sb_2S_3 (= Antimonit) von 546 °C, sein Eutektikum mit Sb_2O_3 (= Valentinit bzw. Senarmontit) bei 485 °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" bezeichnet[4].

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 g/cm^3, die Mohshärte 2. Der Schmelzpunkt liegt bei 546 °C, der Siedepunkt bei 857 °C. Beim Erhitzen von Sb_2S_3 an der Luft beginnt bei 190 °C die Oxidation zu Sb_2O_3, die bei 340 °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 °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_3Sb	27,3
Oxide:		
Valentinit (orh.)	Sb_2O_3	83,5
Senarmontit (kub.)	Sb_2O_3	83,5
Cervantit (Antimonocker z.T.)	Sb_2O_4	79,2
Hydroxide:		
Stibiconit (Antimonocker z.T.)	$SbSb_2O_6OH$	76,4
Bindheimit	$Pb_2Sb(O,OH,F,H_2O)_7$	
Oxisulfide:		
Kermesit	Sb_2S_2O	75,2
Sulfide:		
Antimonit	Sb_2S_3	71,7
Sulfosalze:		
Berthierit	$FeSb_2S_4$	57,0
Tetraedrit	$Cu_{12}Sb_4S_{13}$	29,2
Chalkostibit	$CuSbS_2$	48,8
Stibioenargit	$Cu_3(Sb,As)S_4$	
Bournonit	$PbCuSbS_3$	24,9
Livingstonit	$HgSb_4S_8$	51,6
Zinckenit	$PbSb_2S_4$	42,1
Plagionit	$Pb_5Sb_8S_{17}$	38,1
Semseyit	$Pb_9Sb_8S_{21}$	27,7
Jamesonit	$Pb_4FeSb_6S_{14}$	35,4
Boulangerit	$Pb_5Sb_4S_{11}$	26,0
Meneghinit	$Pb_{13}CuSb_7S_{24}$	19,5
Miargyrit	$AgSbS_2$	41,5
Pyrargyrit	Ag_3SbS_3	22,5
Stephanit	$5Ag_2S{\cdot}Sb_2S_3$	15,4
Polybasit	$(Ag,Cu)_{16}Sb_2S_{11}$	
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 Sb_2S_3-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 Quiring[5] 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 beschrieben[6]. 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 Probierbuch heißt es vergleichbar[8]: *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:

$$2\ Sb_2S_3 + 9\ O_2 \longrightarrow 2\ Sb_2O_3 + 6\ SO_2$$
$$2\ Sb_2O_3 + O_2 \longrightarrow 2\ Sb_2O_4$$

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, Fortschaufelungsöfen 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 ($Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$), Pottasche ($KAl[SO_4]_2 \cdot 12\ H_2O$) oder Glaubersalz ($Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$) fördert die Ausbringung durch die Bildung einer Schlacke, die Verunreinigungen aufnimmt und das Abdampfen von Sb als Sb_2O_3 weitgehend verhindert.

$$Sb_2O_4 + 2\ C \longrightarrow 2\ Sb + 2\ CO_2$$

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:

$$2\ Sb_2O_3 + Sb_2S_3 \longrightarrow 6\ Sb + 3\ SO_2$$

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:

$$Sb_2S_3 + 3\ Fe \longrightarrow 2\ Sb + 3\ FeS$$

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.

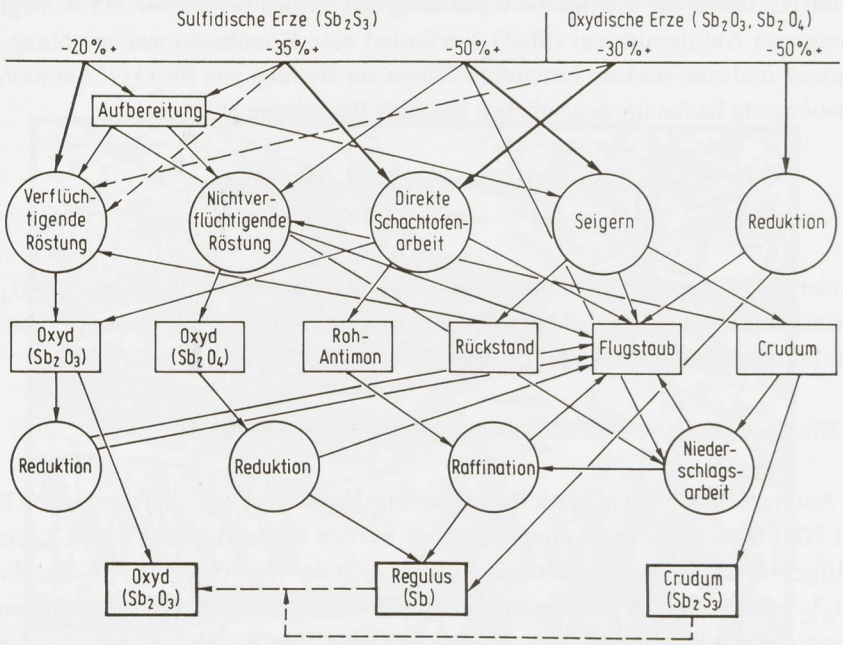


Abb. 2 Verfahren zur Verhüttung von Antimonerzen (aus Pawlek 1983).

2. Verwendung von Antimonprodukten[9]

Wie im vorhergehenden Kapitel aufgezeigt, können bei der metallurgischen Verarbeitung von Antimonsulfiderz 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 Antike[10]

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. Augenbrauenschminke) 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 beigemischtem 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 haben[13]. 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 aus[14]. 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 Antimonsulfiderz 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 Antimonsulfiderzen war bekannt[15], 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 1563[16]: *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 beschreibt[17]: *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 hin[18].



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 Agricola[19]: *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 fragen[21]: *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 erstikken 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 beziffert[22].

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 Emaillen, 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 Sovana; dieses Erz halten die Fachleute für das beste aller bekannten*

---

22 Nach N. Lemery 1707, zititert 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 Besitzung 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 Verwendung[25]

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 Artilleriegeschoß. 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) an[26].

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 %
Emaille 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 aufteilen[28]:

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 Zündreibeköpfen 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 Antimonzinnober ($Sb_2O_3 \cdot 2Sb_2S_3$) 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 Gußemaille Verwendung. In der Textilindustrie wird Antimonoxid bei der Herstellung von Feuerfeststoffen eingesetzt, z.B. um Gewebe schwer entflammbar zu machen (Möbel- und Polsterindustrie). Antimonsalze 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.

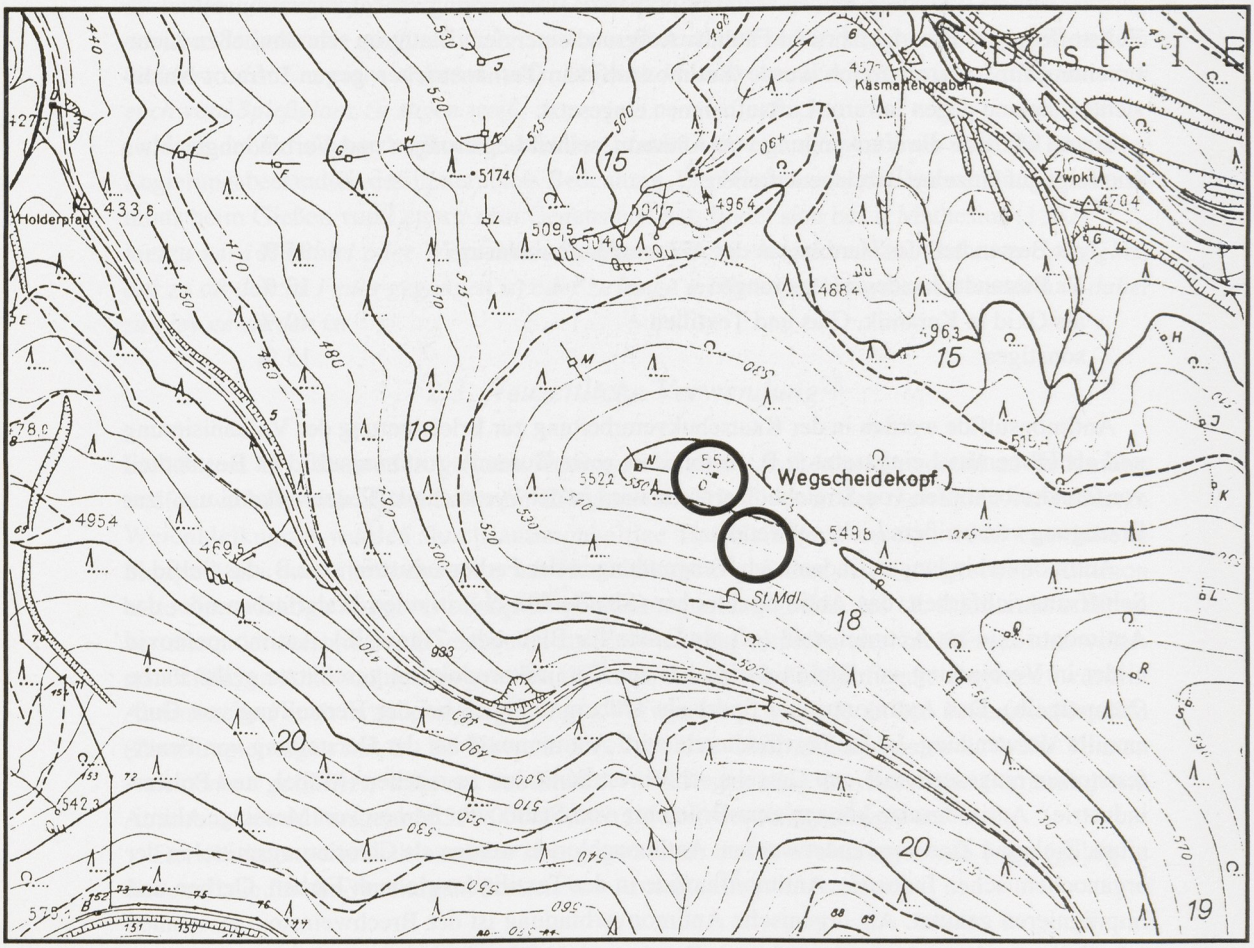


Abb. 4 Ausschnitt (800 x 600 m) aus der Grundkarte (GK 5) mit Lage der Antimon-Grube am Wegscheidekopf (Stollenmundloch) und Lage der Verhüttungsplätze; Blatt 8112 - 26 (Britzingen Lausberg) und 8112 - 27 (Seefelder Höhe).

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 zusammensetzen[29].

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 Rheingrabentektonik. 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" an[30]. DILL[31] 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 "scherzonengebundenen 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 unterteilen[32]:

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

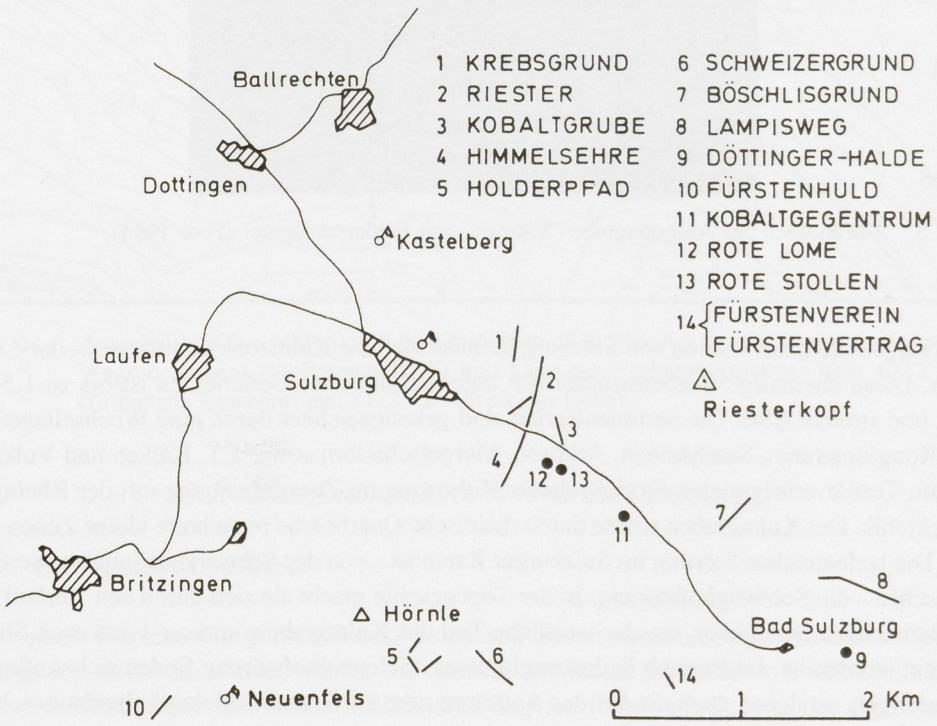


Abb. 6 Die Erzgänge bei Sulzburg (nach MAUS 1979).

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° - 130° und fällt mit 55° - 75° nach SW ein. Walenta gibt für diesen Erzgang folgenden Mineralbestand an[33]: Quarz SiO_2 als Hauptgangart, Antimonit Sb_2S_3, Bleispießglanze (Plagionit $Pb_5Sb_8S_{17}$, Zinckenit $PbSb_2S_4$, Boulangerit $Pb_5Sb_4S_{11}$, Semseyit $Pb_9Sb_8S_{21}$), 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 $CaFe[CO_3]_2$.

Als sekundäre Bildungen treten folgende Minerale auf: Antimonocker $(Ca,Na)Sb_2O_6(OOH)$, Cervantit Sb_2O_4, Bindheimit $Pb_2Sb(O,OH,F,H_2O)_7$, Valentinit Sb_2O_3, Schwefel S und Gips $CaSO_4 \cdot H_2O$. Erwähnenswert ist noch der Nachweis von Pechblende $(U,Th)O_2$ im Stollen der Antimongrube[34]. 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 an[35]:

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 Sulzburg[36]. Die ältesten Bergbauspuren bei Sulzburg weisen mit den Hämatitabbauen von Bad Sulzburg und vom Rammelsbach im nahegelegenen Münstertal in das Neolithikum[37]. Archäologisch nachgewiesen werden konnte mittlerweile auch ein römischer Bergbau auf Blei/Silber-Erze im Tal von Sulzburg[38].

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 anderem[39] ... *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 gehört[40]. 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 Bergbauspuren - zahlreiche Pingen sowie ein kleineres, sehr gut erhaltenes Grubengebäude mit eindrucksvollen Spuren der Schlägel- und Eisenarbeit und vom Feuersetzen - 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 1722[41].

Die Arbeiten ruhten daraufhin bis zum Jahre 1785, als es unter Markgraf Karl Friedrich erneut zu einer fünfjährigen bergbaulichen Tätigkeit kam[42]. 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 Wassereinbrüchen konfrontiert, welche den weiteren Abbau deutlich erschwerten[43]. 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.

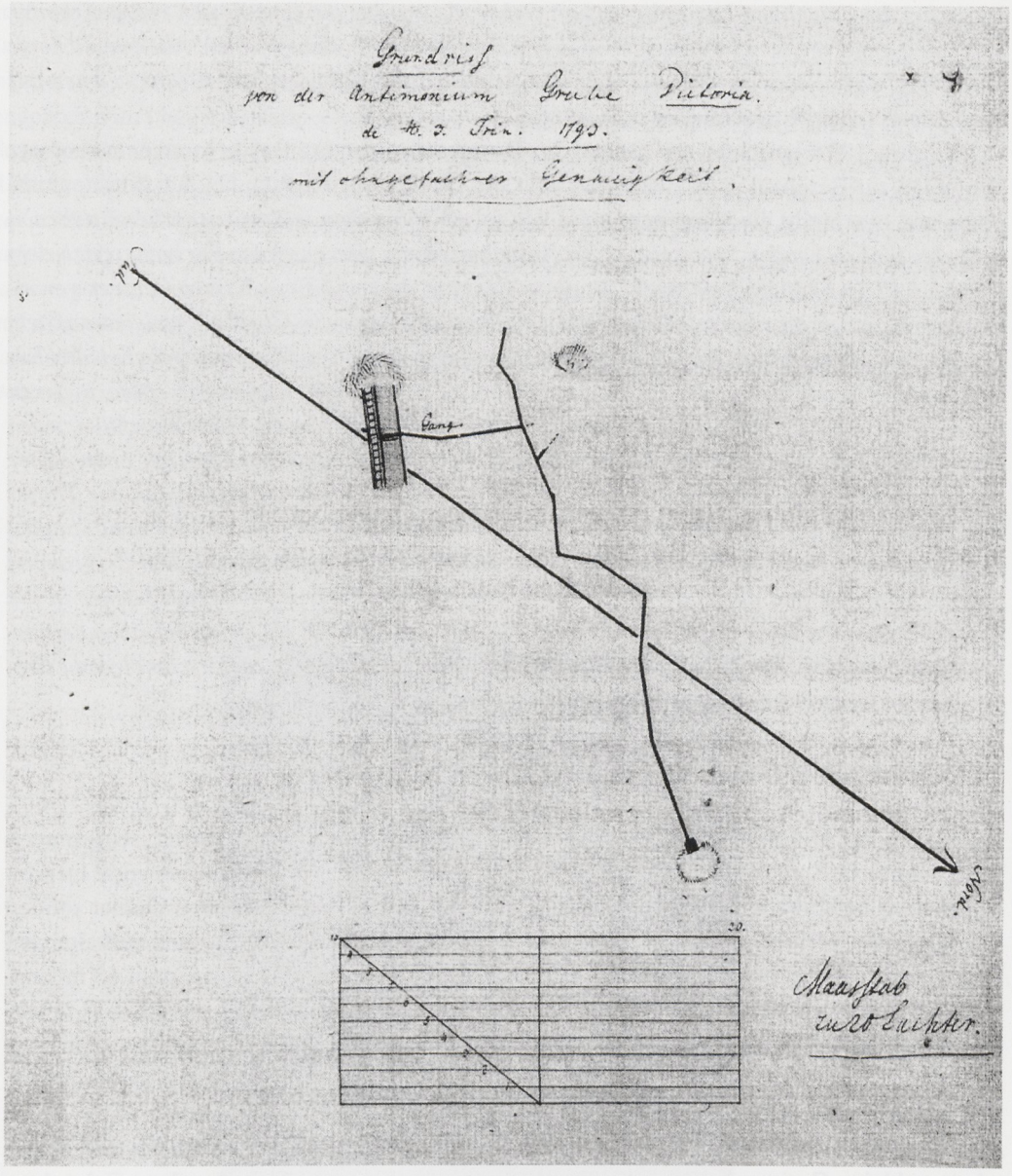


Abb. 7 Grundriß der Antimongrube "Victoria" (Volz 1793, aus DENNERT 1993).

Einen ersten historischen Hinweis auf eine Verarbeitung von Antimonerzen gibt ein überlieferter Akteneinblick, der sich auf die Jahre 1658 und 1659 bezieht[44]: ... *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 Innhalt 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 Bergassesor August Beyer in seinem Aufsatz "Beyträge zur Bergbaukunde" detailliert über die Crudum-Gewinnung bei der Antimoniumgrube und beschreibt die Vorgehensweise wie folgt[45]: *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, ausgeschmölzet. 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 ist[46]. 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 aufgenommen[47]. 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 es[48]: *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 fernerem Abteufen des Schachtes Silberfedererz und viel Bleiglanz, zugleich aber auch braunes ingleichen weisser dem Weissgiltigerze aehnlich sehendes Braunsteinerz eingebrochen haben.*

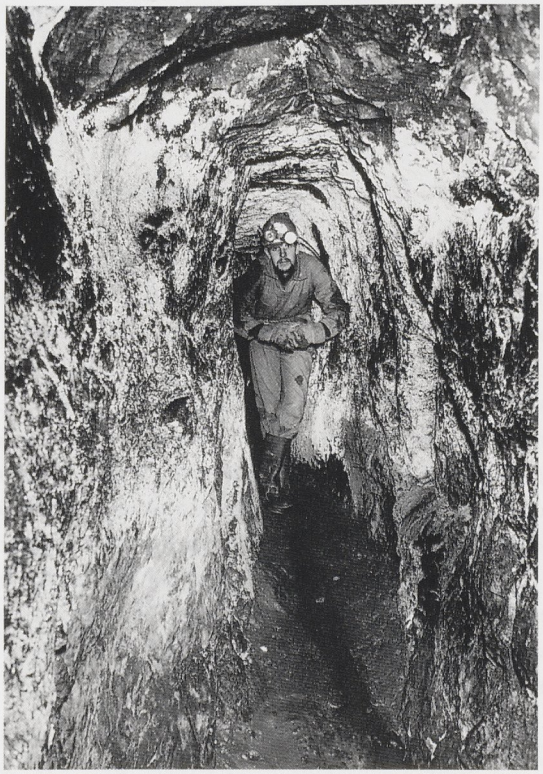


Abb. 8 Streckenabschnitt in Schlägel- und Eisenarbeit in der Antimongrube Victoria (Foto 1994, mit G. Markl).

48 BEYER 1794, S. 57 ff.

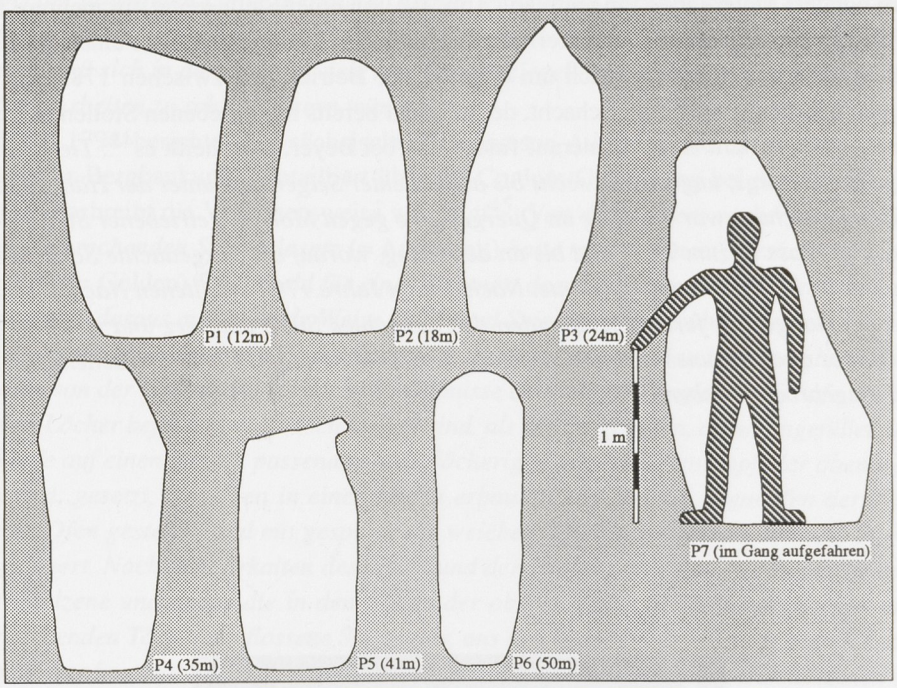


Abb. 9 Stollenprofile der Antimongrube mit zunehmender Entfernung vom Mundloch (nach GOLDENBERG 1994).

3.2. Die archäologischen Untersuchungen im Bereich der Antimongrube

Die Halden des Antimonitbergbaus am Wegscheidekopf 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 sichergestellt[49]. 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" erkannt[50]. Begehungen auf den Halden des oben beschriebenen Pingenzuges erbrachten hierbei Keramikfunde, die aufgrund unterschiedlicher Machart, Randformen und Brennfarben zunächst zwei verschiedene Betriebsperioden erkennen ließen[51]. Eine dritte Betriebsperiode konnte im Zuge von Geländebegehungen durch N. Kindler[52] 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.

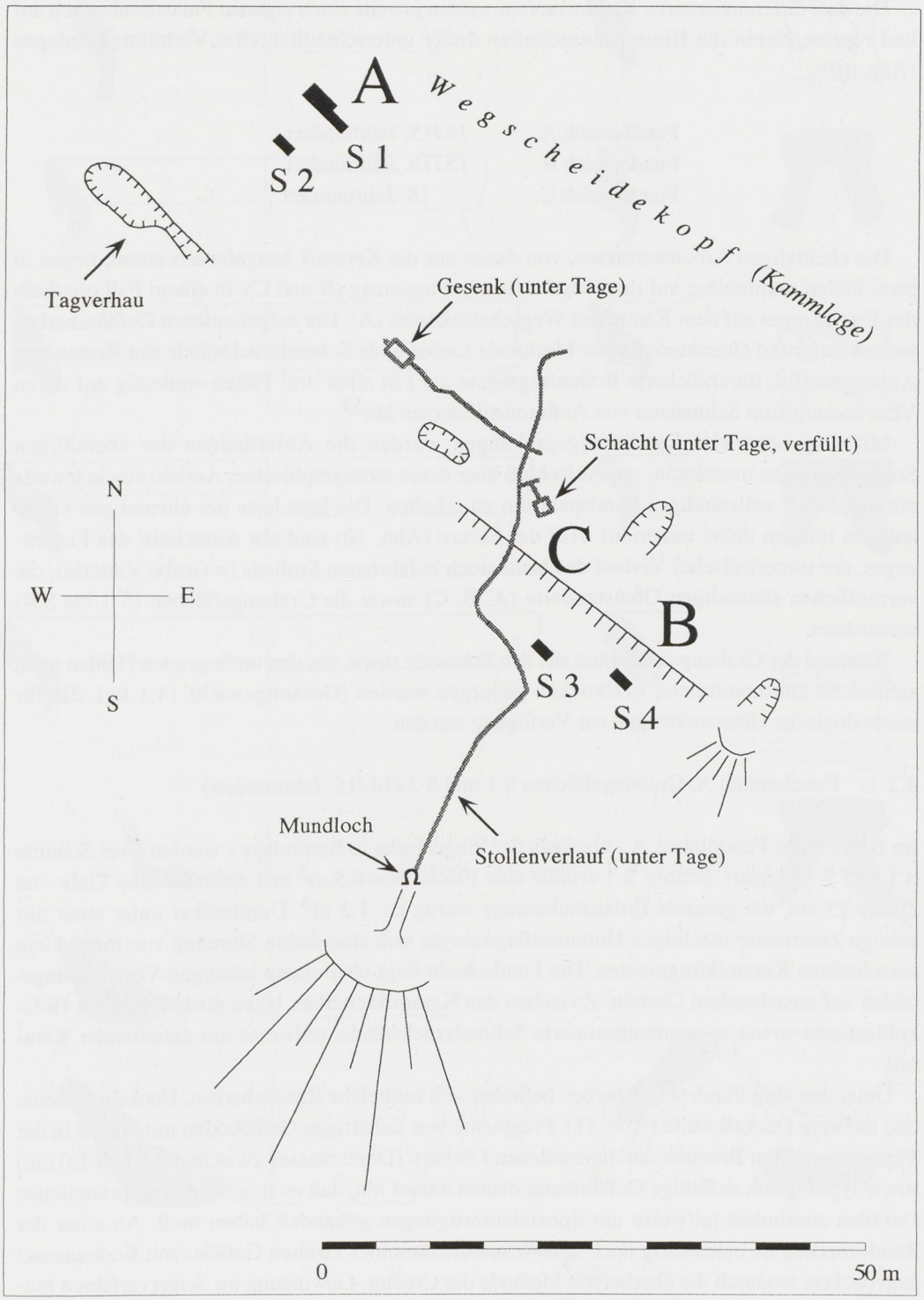


Abb. 10 Skizze der Bergbauspuren am Wegscheidekopf mit Stollenverlauf, Ofenplätzen (A, B, C) und Grabungsflächen 1993 (S 1 bis S 4).

Die drei differenzierbaren Keramiksorten weisen jeweils einen eigenen Fundstreubereich 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, durchlöcherte Bodenfragmente u.a.) in allen drei Fällen eindeutig auf deren Verwendung zum Schmelzen von Antimonsulfiderzen hin[53].

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 Pingenreihe in Kammlage - wurden zwei Schnitte S 1 und S 2 plaziert. Schnitt S 1 erfaßte eine Fläche von 6,5 m^2 und erreichte eine Tiefe von 20 bis 25 cm, die gesamte Erdaushubmenge betrug ca. 1,3 m^3. 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.

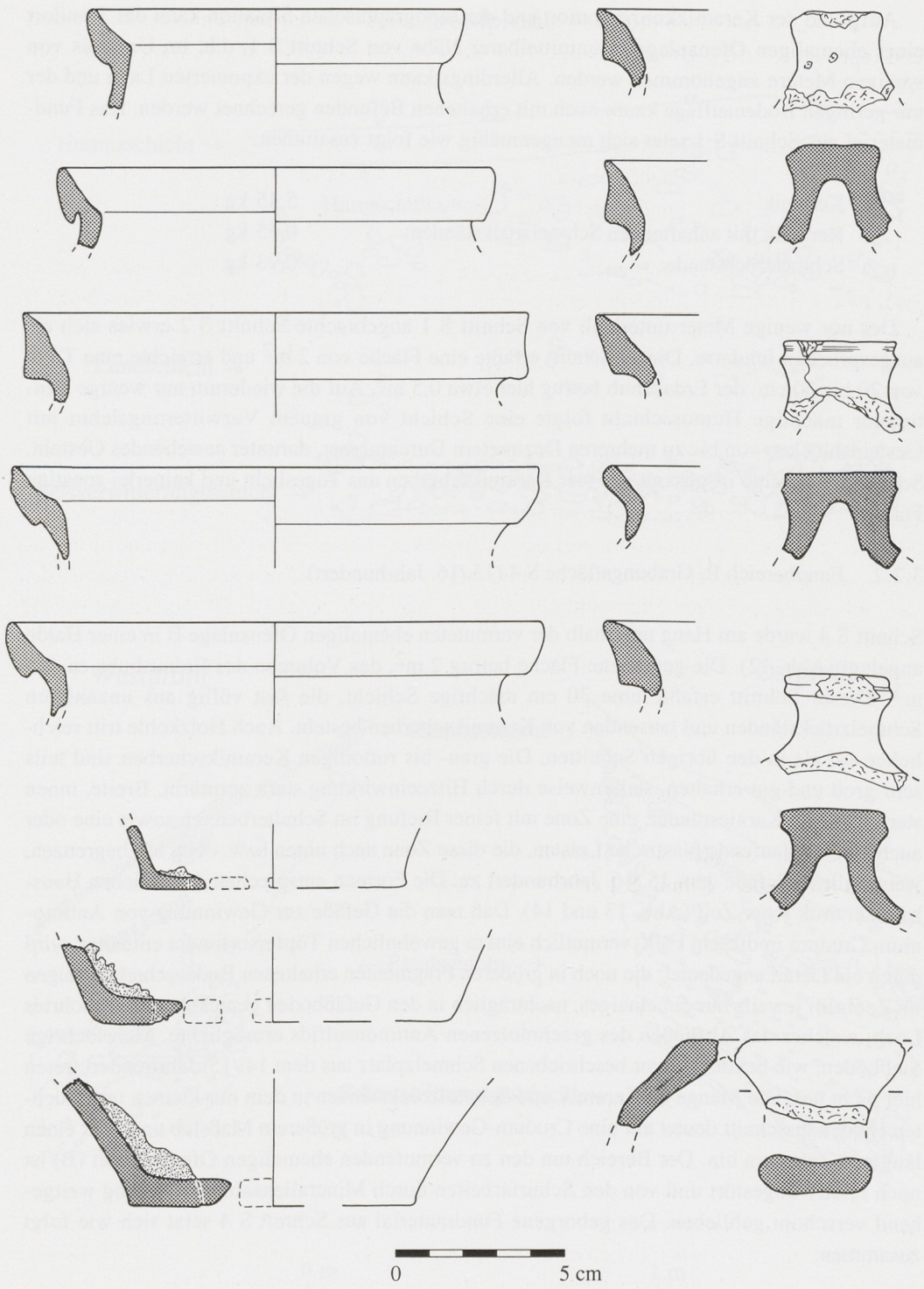


Abb. 11 Fragmente von Schmelzgefäßen aus dem 14./15. Jahrhundert: Deckelknäufe, Randscherben, Henkelfragment, Siebböden (Funde: Kindler, Goldenberg und Grabung 1993 - S 1).

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 m^2 und erreichte eine Tiefe von 20 bis 30 cm; der Erdaushub betrug hier etwa 0,5 m^3. 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 m^2, das Volumen des Erdaushubs ca. 2,5 m^3. 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 rottonigen Keramikscherben sind teils sehr groß und gut erhalten, stellenweise durch Hitzeeinwirkung stark zermürbt. Breite, innen stark gekehlte 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

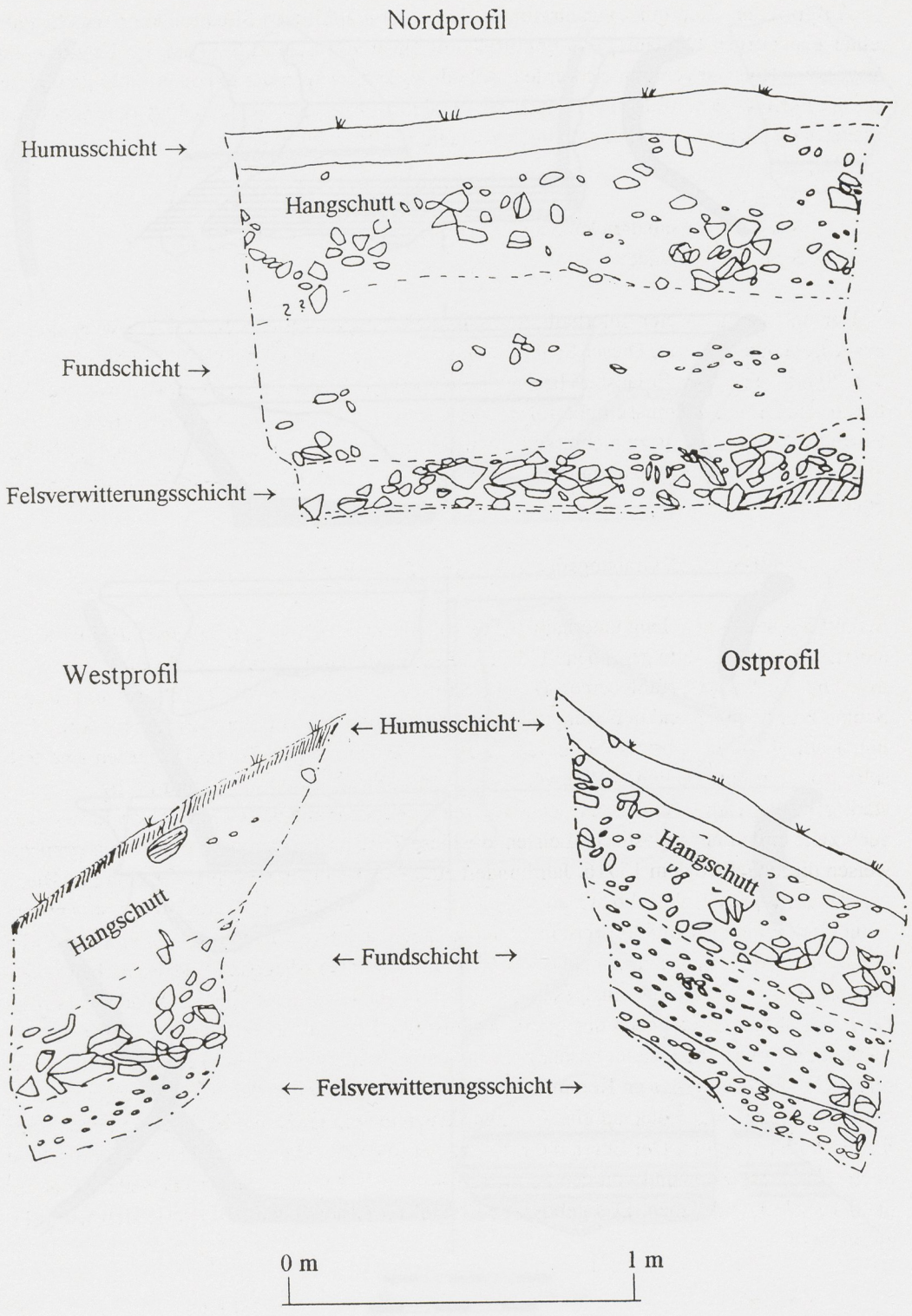


Abb. 12 Grabung 1993 - Schnitt S 4, Profilzeichnungen.

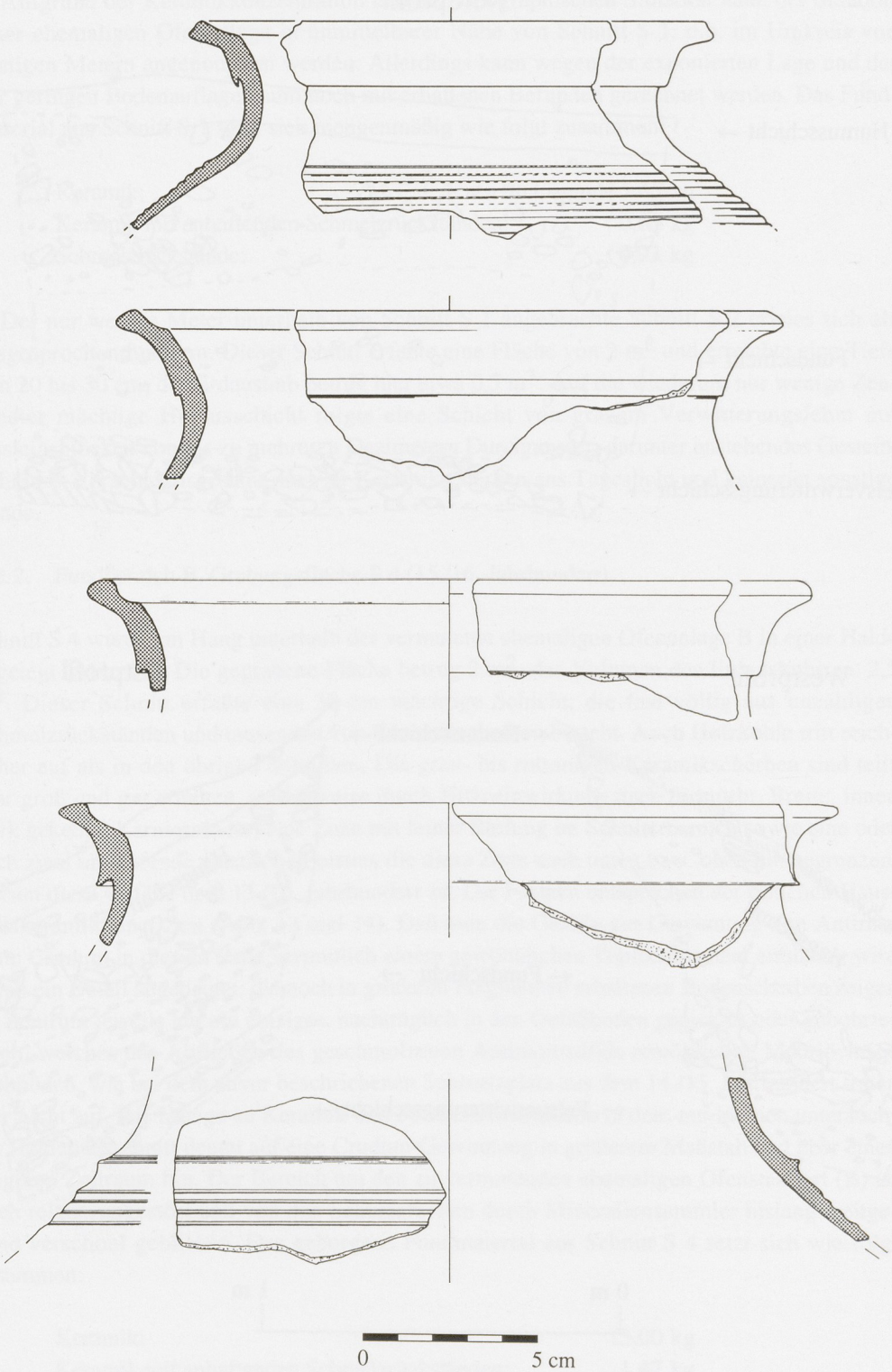


Abb. 13 Fragmente von Schmelzgefäßen aus dem 15./16. Jahrhundert (Funde: Goldenberg und Grabung 1993 - S 4).

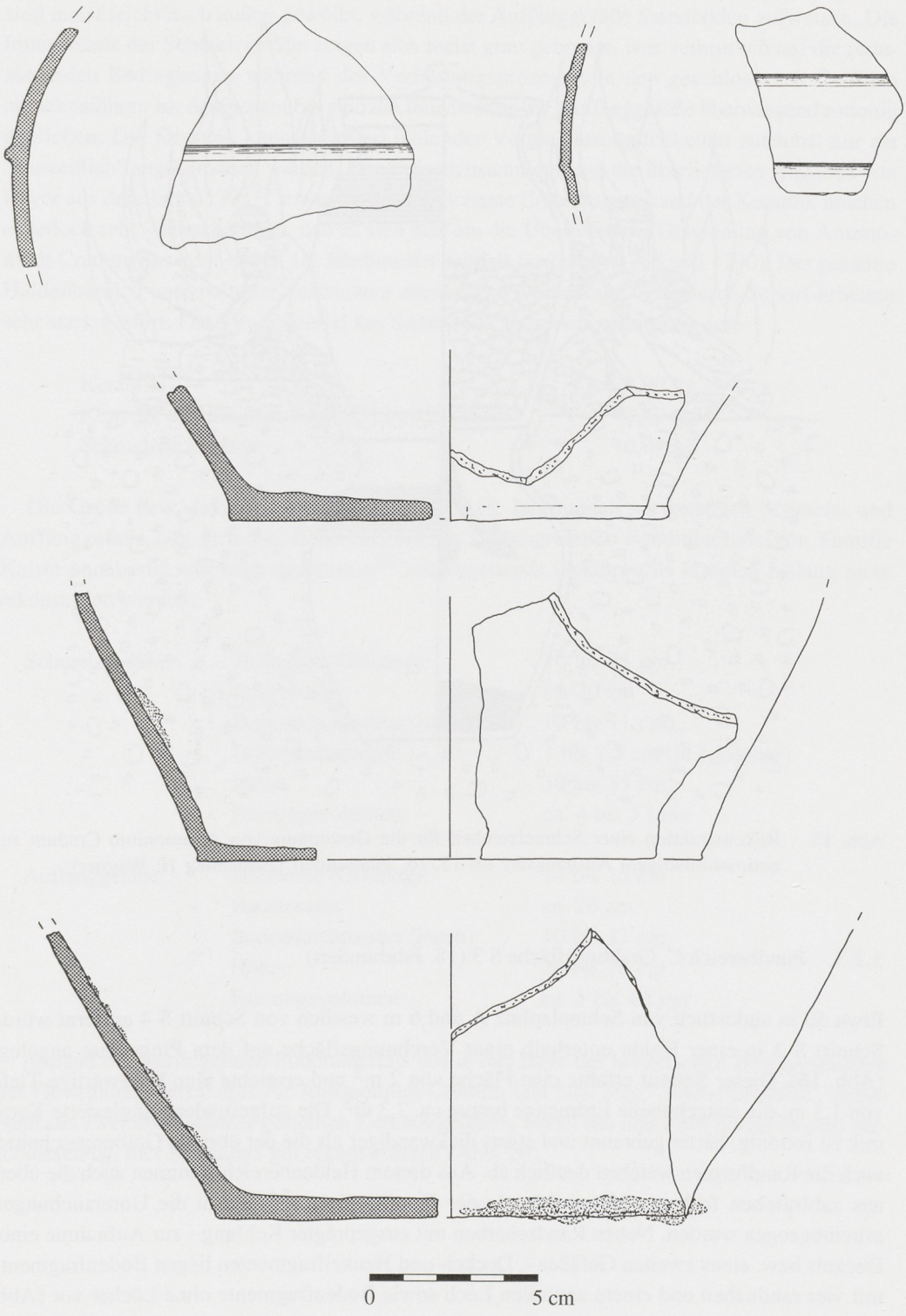


Abb. 14 Fragmente von Schmelzgefäßen aus dem 15./16. Jahrhundert (Funde: Goldenberg und Grabung 1993 - S 4).

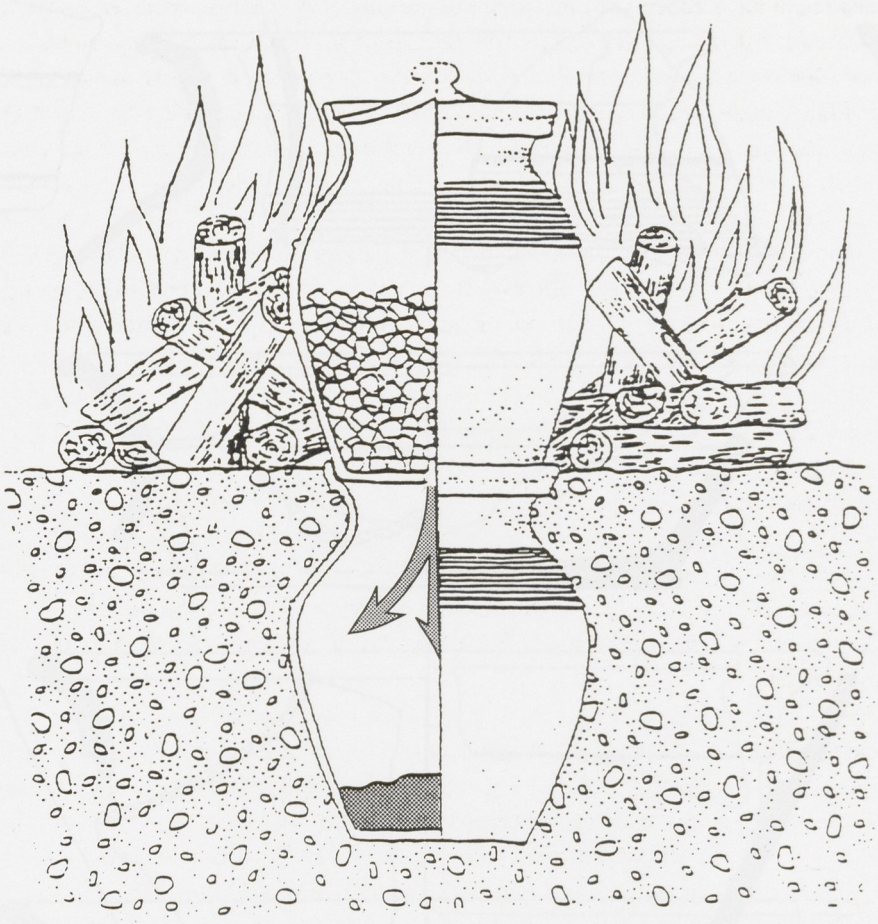


Abb. 15 Rekonstruktion einer Schmelzeinheit für die Gewinnung von Antimonium Crudum aus antimonithaltigem Ausgangserz im 15./16. Jahrhundert (Zeichnung H. Wagner) .

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 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 Kaiser[54], 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 1794[55] 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 Schurf-arbeiten 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 Fassungsvolumen der im 18. Jahrhundert verwendeten Schmelz- und Auffanggefäße läßt sich vor allem anhand des umfangreichen Fundmaterials von Familie Kaiser annähernd wie folgt bestimmen[56] (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
	Fassungsvolumen:	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
	Fassungsvolumen:	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.

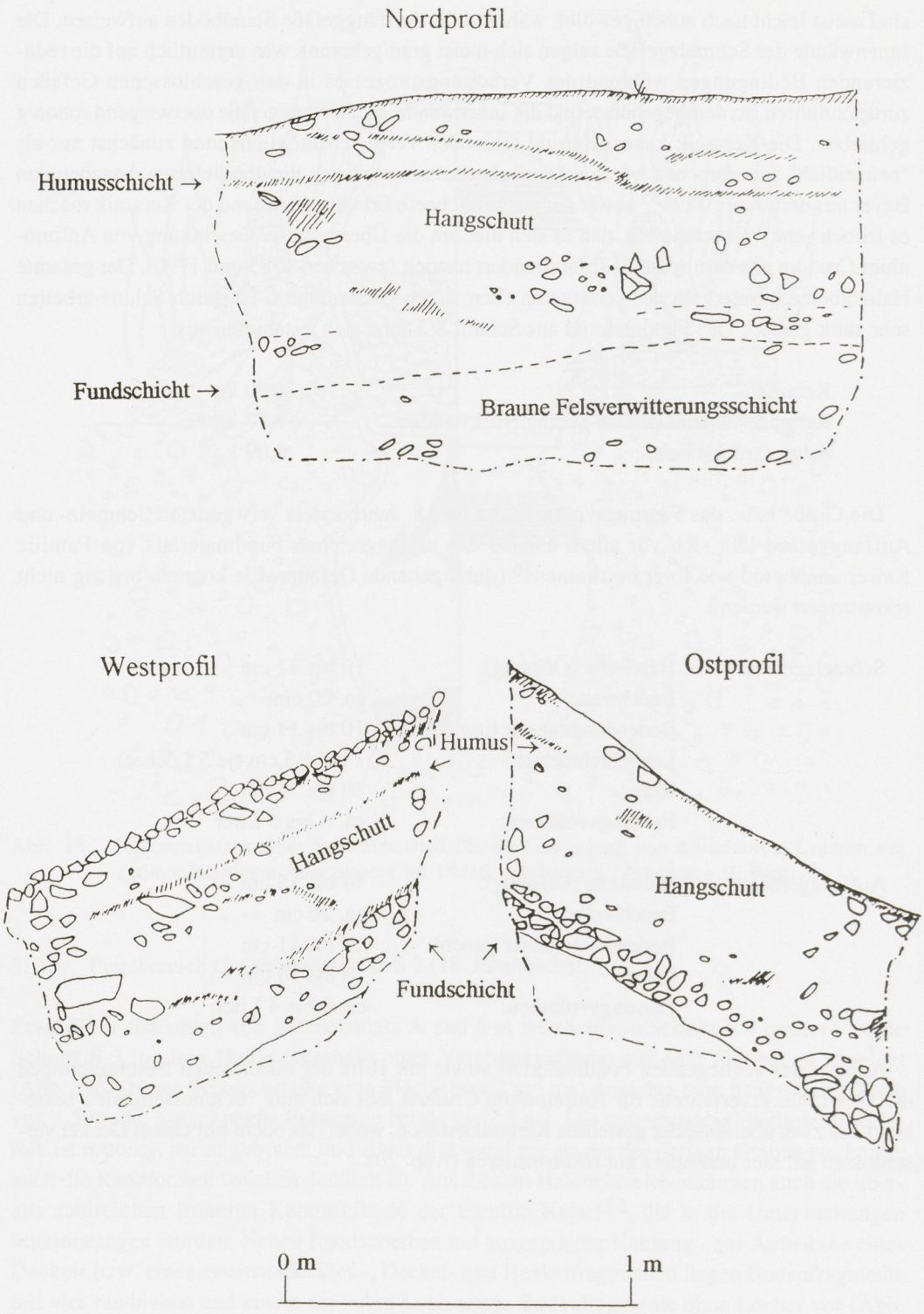


Abb. 16 Grabung 1993 - Schnitt S 3, Profilzeichnungen.

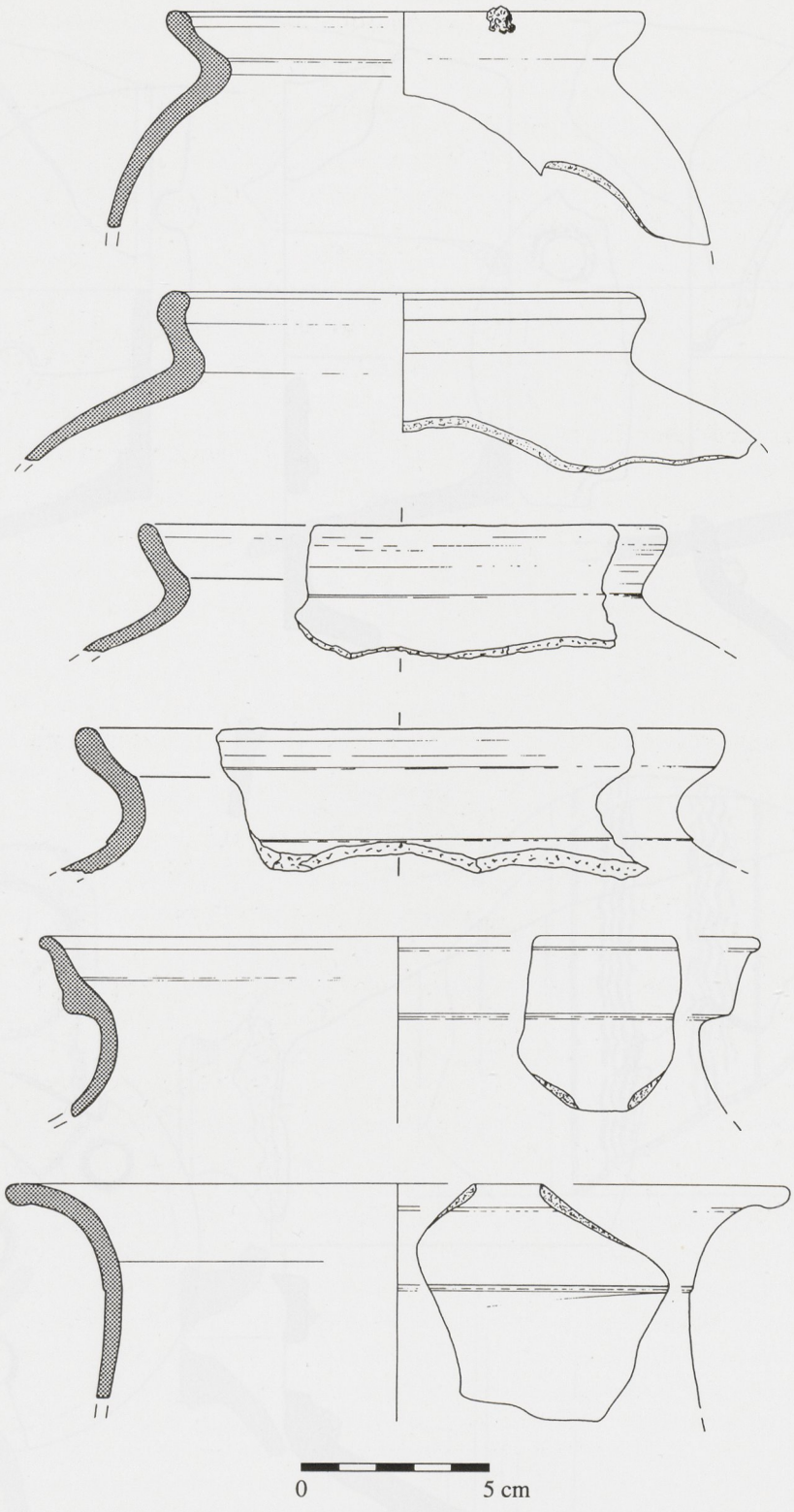


Abb. 17 Fragmente (Randscherben) von Schmelz- und Auffanggefäßen aus dem 18. Jahrhundert (Funde: Kaiser, Bernauer und Grabung 1993 - S 3).

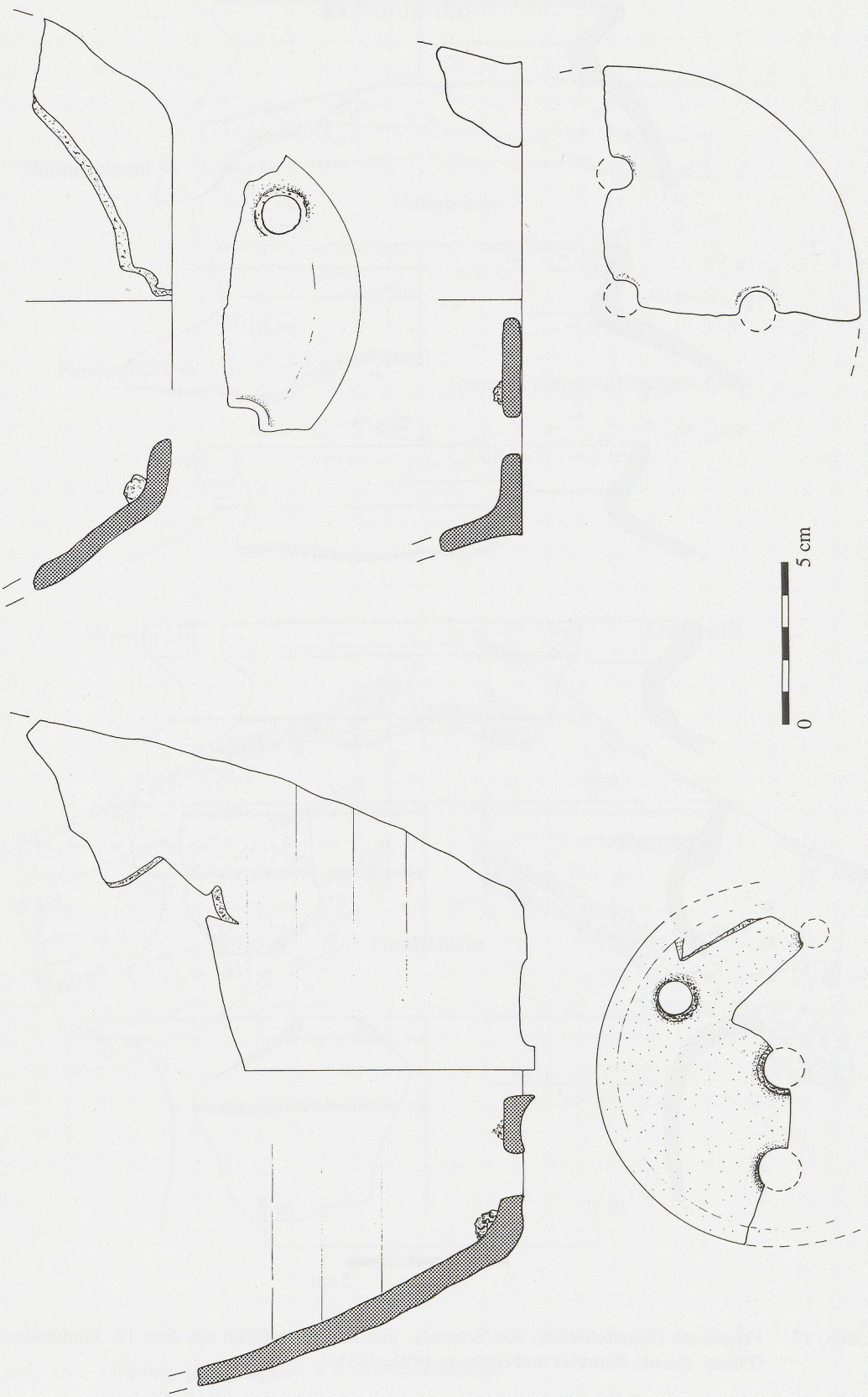


Abb. 18 Fragmente von Schmelzgefäßen mit Siebböden aus dem 18. Jahrhundert (Funde: Kaiser).

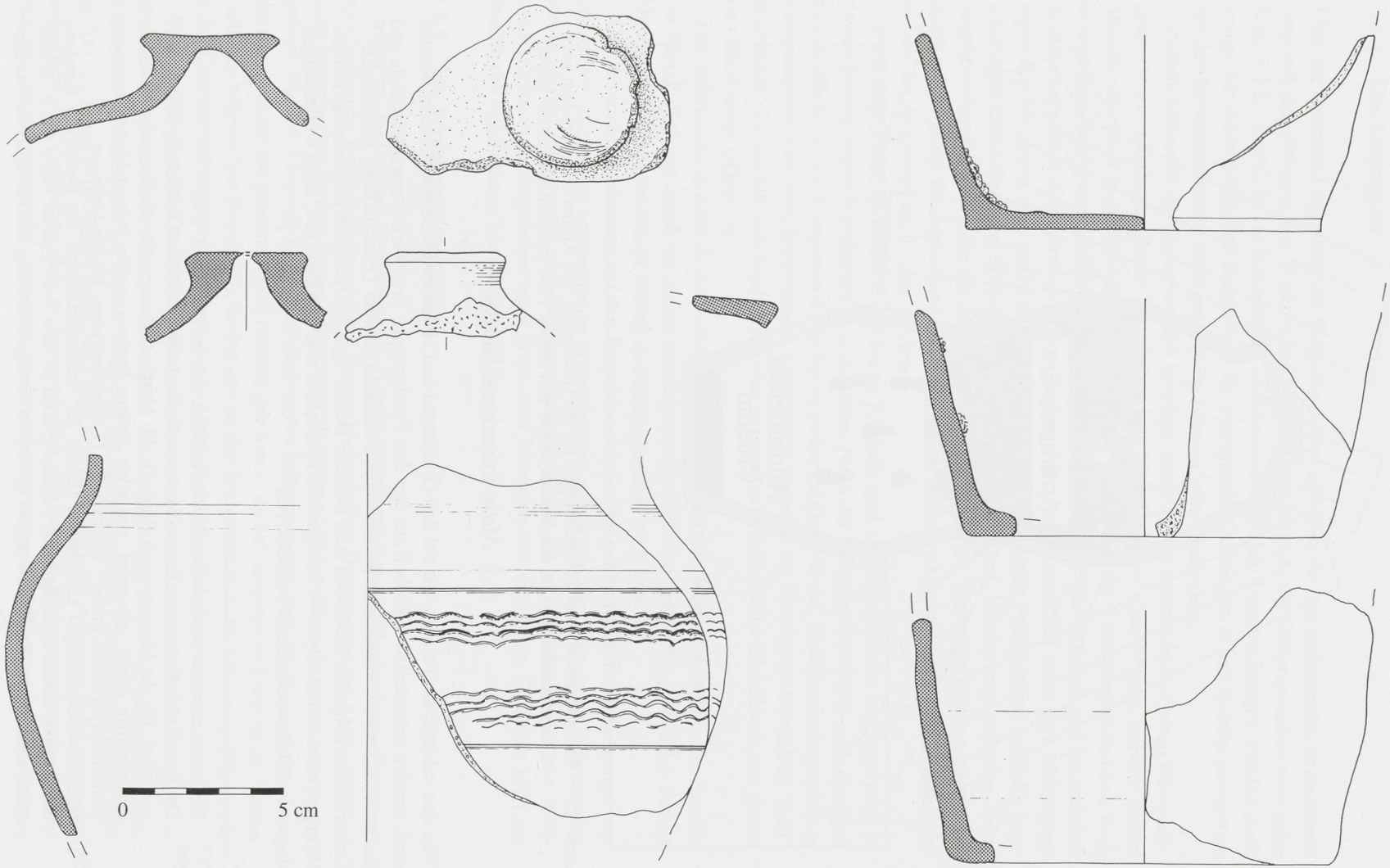


Abb. 19 Fragmente von Gefäßdeckeln, Schmelz- und Auffanggefäßen aus dem 18. Jahrhundert: Deckelknäufe, Deckelrand, Gefäßfragment mit Wellenverzierung, Standböden ohne Löcher (Funde: Kaiser).

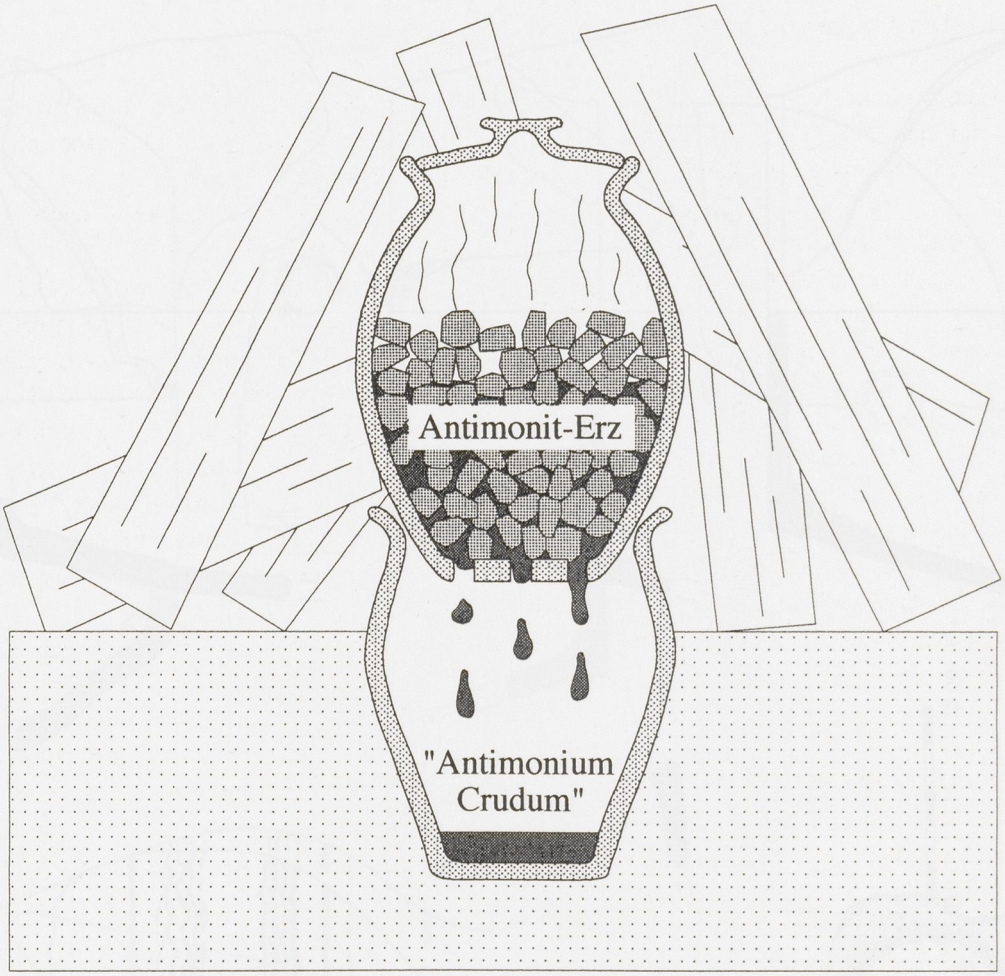


Abb. 20 Rekonstruktion einer Schmelzeinheit für die Gewinnung von Antimonium Crudum nach den Keramikfunden und den Schilderungen von BEYER 1794 (nach GOLDENBERG 1994).

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 unterzogen[57]. Dabei kamen folgende Methoden zum Einsatz: Durch- und Auflichtpolarisationsmikroskopie, Röntgenfluoreszenzanalyse[58], Röntgendiffraktometrie und energie- bzw. auch wellenlängendispersive Elektronenmikrosondenanalytik[59].

---

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 Bergbau-Museums 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 Bleispießglanze 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 Zwillingslamellierung 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 Bleispießglanze ergab die Zusammensetzung von Heteromorphit ($Pb_{11}Sb_{12}S_{29}$), 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 (= Spießglas) 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 (Sb_2S_2O) 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.

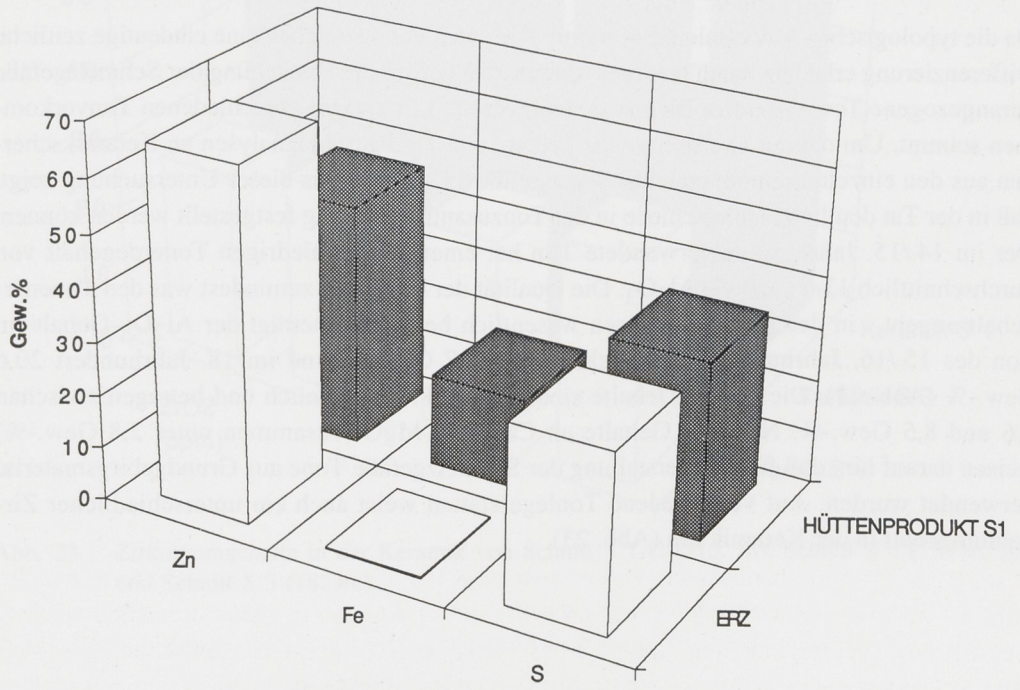


Abb. 21 Vergleich der Zusammensetzung von Zinkblende in den Ausgangserzen und in den Hüttenprodukten (Proben aus Schnitt S 1).

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).

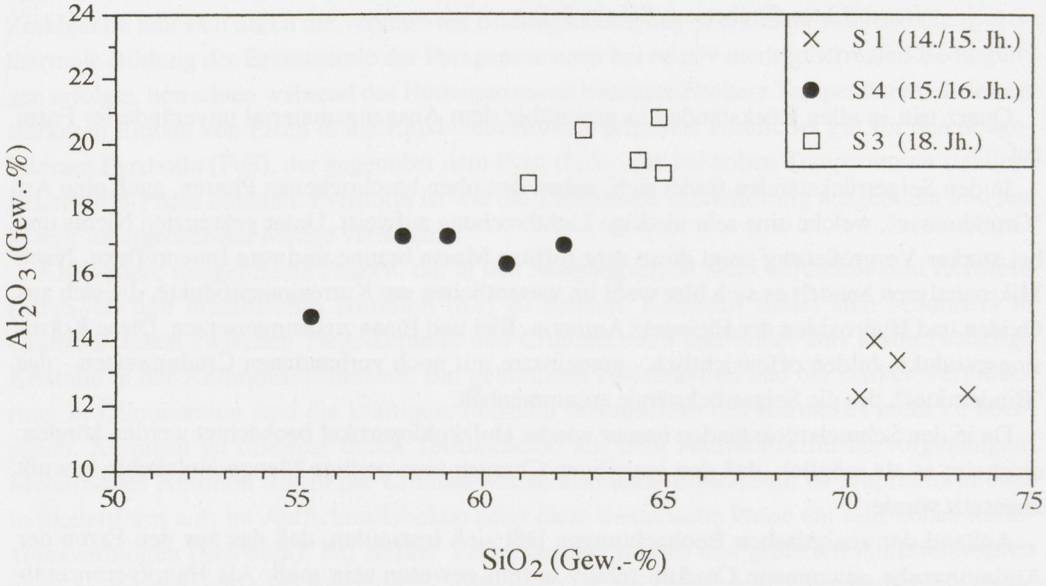


Abb. 22 Tonzusammensetzung der Keramik aus den unterschiedlichen Zeithorizonten (SiO_2/Al_2O_3-Verhältnis in der Keramik von den Schnitten S 1, S 3 und S 4).

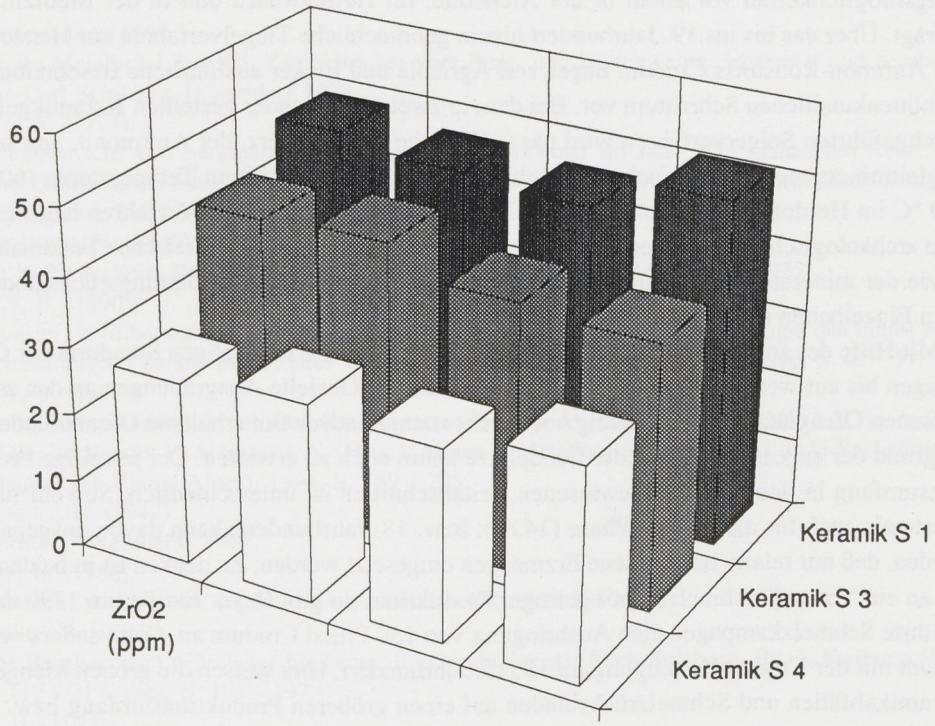


Abb. 23 Zirkoniumgehalte in der Keramik von Schnitt S 1 (14./15. Jh), Schnitt S 4 (15./16. Jh.) und Schnitt S 3 (18. Jh.).

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

4. Zusammenfassung

Durch eine Geländeprospektion und mehrere Sondierungsgrabungen wurde im Bereich der historischen Antimongrube am Wegscheidekopf 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 hydrothermaler 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 untersucht[60]. 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. DILL[61] beschreibt die Reste einer früheren Antimonerzverhüttung bei Roznava in den slowakischen Westkarpaten. TYLECOTE[62] berichtet über archäometallurgische Untersuchungen zur Gewinnung von Antimon-Sulfid bzw. von metallischem Antimon aus dem Antimonerz Jamesonit ($Sb_6Pb_4FeS_{14}$) 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 Markgräflich 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. Freiberger 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 römerzeitlichen 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. & LIEßMANN, 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

a.

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.

b.

Keramikfragment (18. Jh.):

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

c.

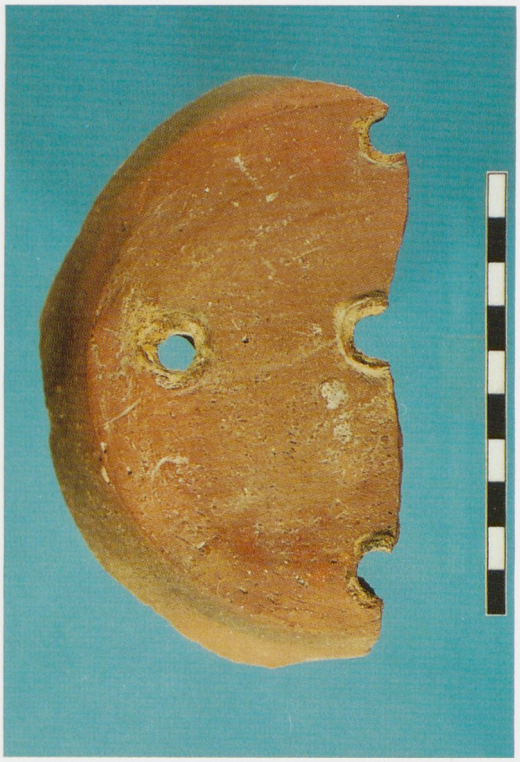
Keramikfragment (15./16. Jh.):

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

d.

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



b



d



a



c

Tafel II

a.

Erzprobe (G 1/20):

Quarzkristalle (Qz, idiomorphe Querschnitte, schwarz), umgeben von Antimonit (St = Stibnit) mit leicht welliger Lamellierung und in Quarz eingewachsenem Pyritwürfel (Py, hellgelb)

Auflicht; Bildbreite: 1.2 mm

b.

Erzprobe (SAG-E4):

Zinkblende (Sp = Sphalerit, xenomorpher Querschnitt, grau), umgeben von Quarz (dunkelgrau), mit weiteren Sulfidphasen (hell)

Auflicht; Bildbreite 0.6 mm

c.

Erzprobe (SAG-E10):

Antimonit mit charakteristischer, welliger Lamellierung ("Zerknitterungslamellen")

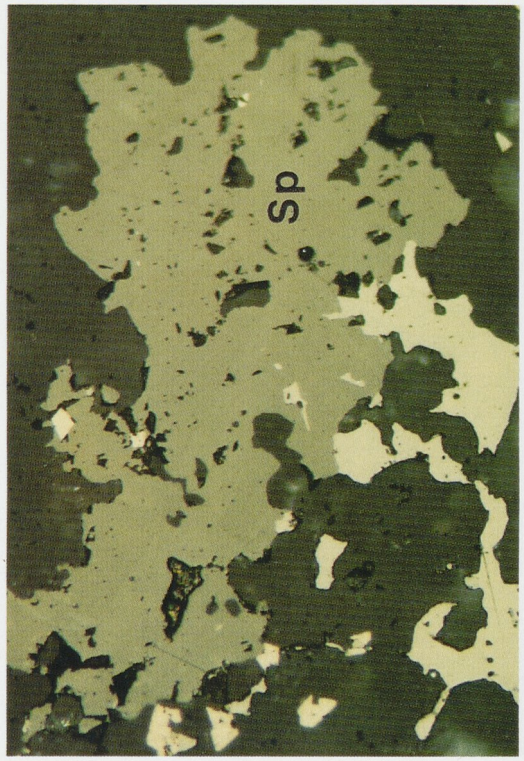
Auflicht; Bildbreite: 1.2 mm

d.

Erzprobe (SAG-E10):

Antimonit mit Lamellierung

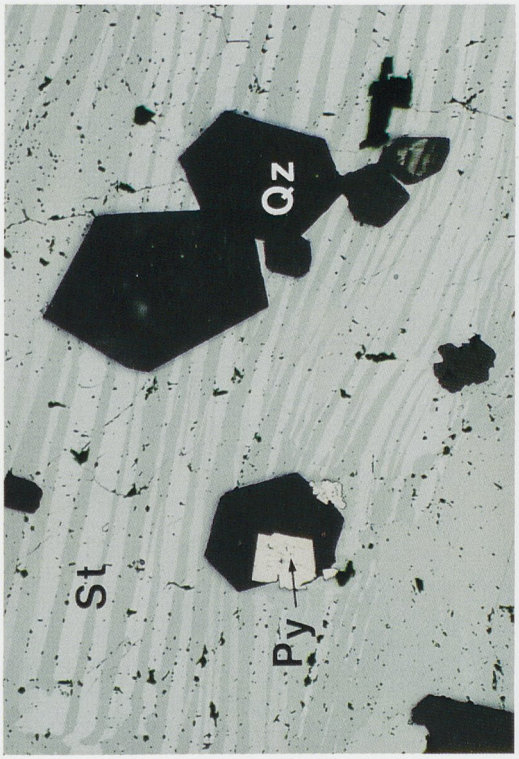
Auflicht, gekreuzte Polarisatoren; Bildbreite: 1.2 mm



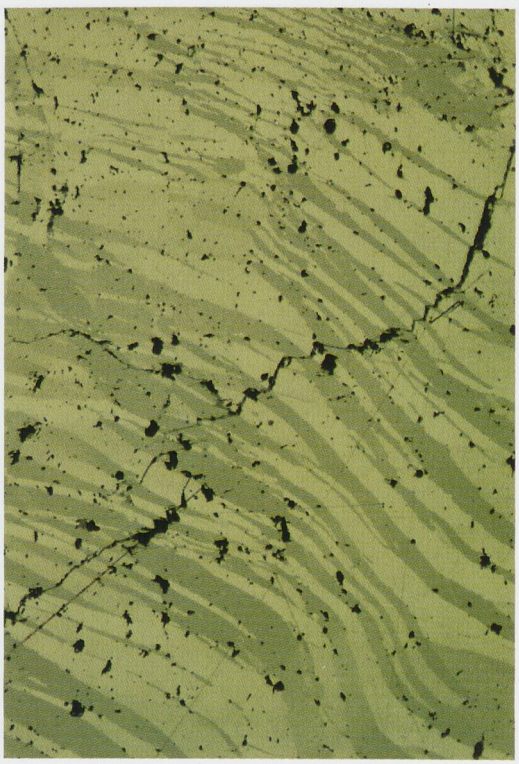
b



d



a



c

Tafel III

a.

Erzprobe (SAG-E2):

Verwitterungskruste aus Sekundärmineralen auf Antimoniterz

Auflicht; Bildbreite: 0.36 mm

b.

Erzprobe (SAG-E2):

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

Auflicht, gekreuzte Polarisatoren, Ölimmersion; Bildbreite 0.6 mm

c.

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

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

Auflicht; Bildbreite: 4.8 mm

d.

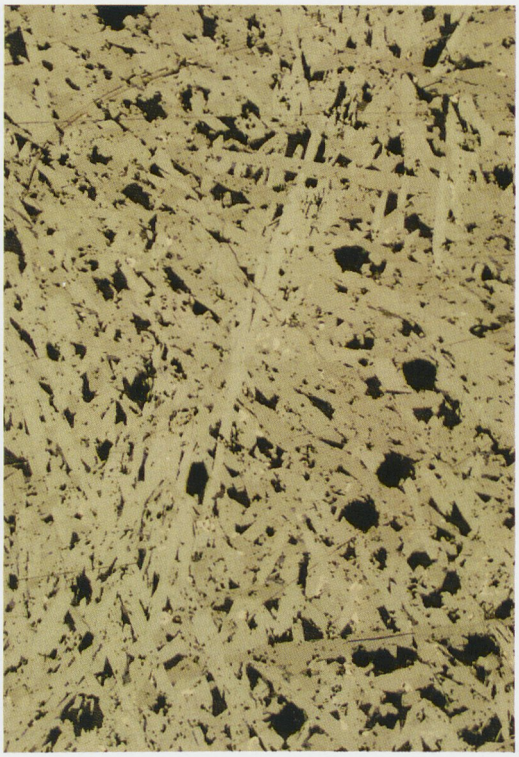
Schmelzrückstand (SAG-S4-RS5, 15./16. Jh):

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

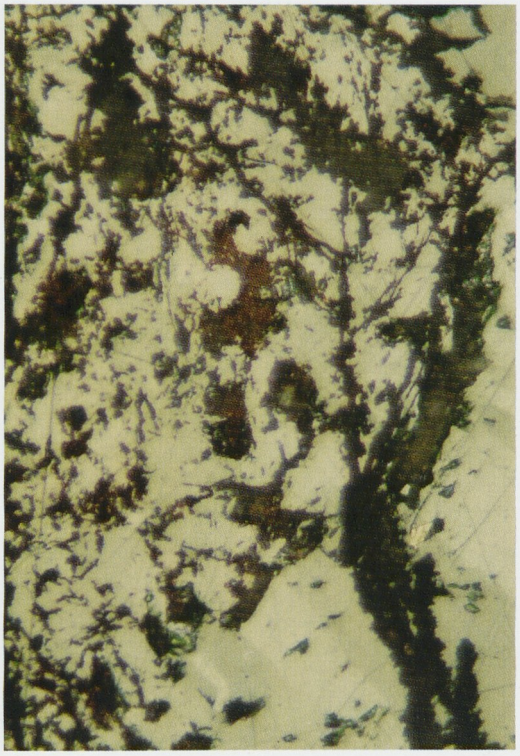
Auflicht; Bildbreite: 4.8 mm



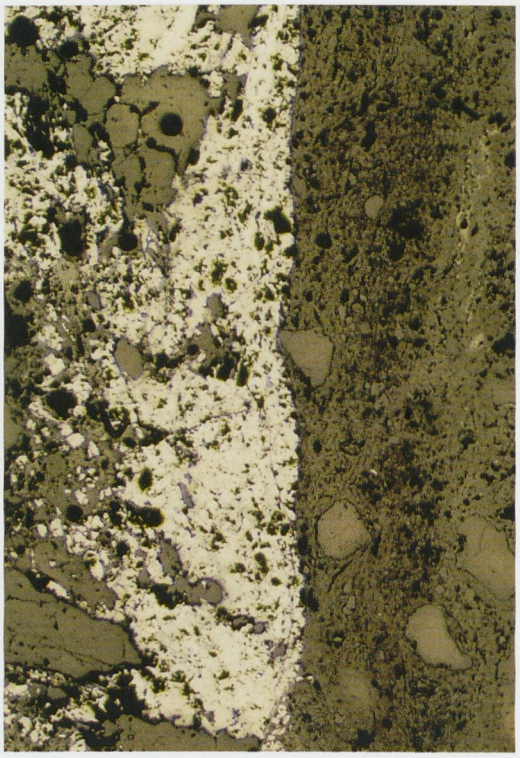
b



d



a



c

Tafel IV

a.

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

Tropfen von metallischem Antimon (Sb, weiß) in einer Masse aus rekristallisierten Sb- und Sb/Pb-Suldfiden (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

b.

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

c.

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

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

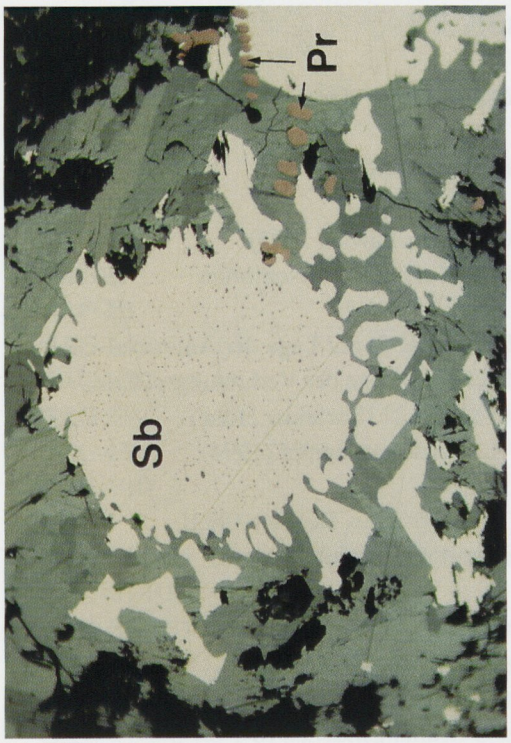
Auflicht; Bildbreite: 0.36 mm

d.

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



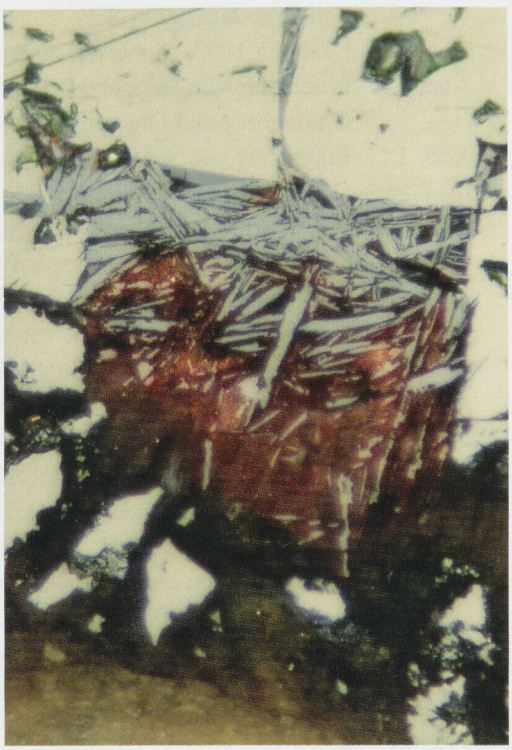
b



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 Wegscheidekopf (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 Wegscheidekopf 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 (SiO_2/Al_2O_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 E1	SAG E2	SAG E3	SAG E4	SAG E5	SAG E6	SAG E7	SAG E8	SAG E9	SAG E10
SiO2	36.9	36.8	35.5	38.1	32.6	31.6	48.7	45.1	78.7	50.2
Al2O3	0.31	0.32	0.41	0.26	0.35	0.32	0.59	0.34	0.90	0.44
Fe2O3	0.23	0.08	0.10	0.03	0.30	0.04	0.15	0.75	1.12	0.49
CaO	0.14	0.28	0.34	0.18	0.18	0.39	0.28	0.21	0.16	0.20
MgO	0.19	0.20	0.22	0.20	0.21	0.24	0.20	0.20	0.26	0.17
Na2O	0.24	0.32	0.48	0.32	0.34	0.48	0.26	0.30	0.60	0.26
K2O	0.03	0.01	0.03	0.00	0.03	0.03	0.09	0.01	0.17	0.07
S	11.51	11.00	11.42	12.13	12.70	11.68	10.20	11.59	6.59	10.61
Zn	0.32	0.03	0.04	0.03	0.34	0.02	0.04	0.40	0.50	0.07
As	0.02	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.03	0.03	0.14	0.03
Sb	48.86	50.21	51.03	47.94	51.48	54.39	38.76	38.42	8.38	36.24
Pb	0.71	0.11	0.01	0.18	0.96	0.08	0.05	2.18	2.29	0.65
Summe:	99.42	99.39	99.59	99.35	99.53	99.25	99.38	99.55	99.76	99.40

Gew.-%	SAG S1-RS1	SAG S1-RS2	SAG S1-RS3	SAG S1-RSK1	SAG S1-RSK2	SAG S1-RSK3	SAG S4-RS1	SAG S4-RS2	SAG S4-RS3	SAG S4-RSK1	SAG S4-RSK2	SAG S4-RSK3
SiO2	58.5	45.8	56.0	55.0	44.9	29.1	57.4	78.7	51.6	38.0	40.0	57.9
Al2O3	1.85	2.04	2.28	4.34	7.11	2.11	2.29	1.76	3.44	7.87	5.33	16.02
Fe2O3	0.88	1.36	1.30	2.56	4.24	1.98	0.77	2.70	0.94	3.17	3.20	7.50
CaO	0.35	0.34	0.28	0.21	0.25	0.10	0.14	0.12	0.88	0.29	0.18	0.62
MgO	0.10	0.14	0.13	0.39	0.69	0.22	0.16	0.12	0.21	0.66	0.32	1.33
Na2O	0.02	0.01	0.02	0.07	0.17	0.00	0.01	0.03	0.04	0.20	0.26	0.45
K2O	0.32	0.35	0.37	0.96	1.72	0.50	0.44	0.38	0.64	1.65	1.11	3.49
S	1.26	3.08	1.13	3.47	5.47	8.99	5.37	0.50	2.13	6.31	6.68	0.45
Zn	0.11	0.08	0.16	0.05	0.06	0.35	0.05	0.00	0.13	0.03	0.02	0.05
As	0.13	0.17	0.14	0.12	0.17	0.22	0.10	0.16	0.50	0.15	0.02	0.05
Sb	32.13	41.06	32.77	28.24	30.66	49.40	31.86	14.11	37.83	39.17	41.04	9.61
Pb	3.73	5.05	4.84	3.92	3.94	6.33	0.63	0.64	0.65	1.53	0.66	0.45
Ag	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Summe:	99.34	99.46	99.41	99.28	99.34	99.37	99.18	99.21	99.02	98.98	98.82	97.93

Pauschalanalysen von Erzproben (E) und von Schmelzrückständen (RS, mit Keramik: RSK); RFA, Geologisches Landesamt Baden-Württemberg, Freiburg.

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
SiO2	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
Al2O3	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
Fe2O3	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
Na2O	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
K2O	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
Rb2O	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
ZrO2	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
SO3	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
As2O3	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
Sb2O3	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
SiO2 *	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
Al2O3 *	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
Fe2O3 *	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
Na2O *	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
K2O *	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 (FeS_2), 3 Heteromorphit ($Pb_{11}Sb_{12}S_{29}$), 4 Antimonit (Sb_2S_3), 5 Kermesit (Sb_2S_2O), 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 (Sb_2S_3), 6 met. Antimon (Sb), 7 Pyrrhotin (FeS), 8 Zinckenit ($PbSb_2S_4$); 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-	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 (Sb_2S_3), 6 met. Antimon (Sb); 7 Pyrrhotin (FeS), 8 Zinckenit ($PbSb_2S_4$), 9 "desulfurisierter" Antimonit; IfA Bochum.