

| | | | | | |
|-----------------------------------|-------|---------|--------|--|---------------|
| Ber. Naturf. Ges. Freiburg i. Br. | 84/85 | S. 5–26 | 2 Abb. | | Freiburg 1996 |
|-----------------------------------|-------|---------|--------|--|---------------|

Archäometallurgische Untersuchungen zur spätmittelalterlichen und frühneuzeitlichen Verhüttung von Antimonerzen bei Sulzburg im Südschwarzwald

von

Matthias Siebenschock, Freiburg i. Br.

Abstract

In 1990 the Volkswagenstiftung supported a 3 year interdisciplinary campaign in which several institutes of the Albert-Ludwigs-Universität Freiburg have been involved. The aim of this campaign was to gather information about the ancient mining of lead, silver and copper ores in the Southern Black Forest, Germany and the succeeding production of metal. During the project-related fieldwork a very remarkable site showing remnants of the mining and smelting of antimony ores has been discovered. The site is located near Sulzburg, 30 km southwest of Freiburg. The beginning of the antimony sulphide-production is dated back to the 14th century. The uniqueness of this site led to an archaeological excavation in the autumn of 1993 involving the Institut für Ur- und Frühgeschichte (Heiko Wagner, M.A.) and the Institut für Mineralogie, Petrologie & Geochemie (Matthias Siebenschock, Dipl. Min.), both Albert-Ludwigs-Universität Freiburg. The excavation has been quite successful and the archaeometallurgical production of antimony sulphide (Sb_2S_3) can now be reconstructed.

1. Einleitung

Seit den letzten Jahren erfreuen sich zwei relativ neue Forschungsrichtungen – die Archäometallurgie und die Montanarchäologie – auch hier in Freiburg einer gewissen Beliebtheit. Folglich konnten, nicht zuletzt dank der finanziellen Förderung durch die Volkswagenstiftung, auf diesen eng miteinander verknüpften Gebieten viele neue Erkenntnisse gewonnen werden, vor allem was die „klassischen“ Metalle wie Silber, Blei und Kupfer angeht. Doch beherbergt der Süd-

Anschrift des Verfassers:

Diplom-Mineraloge MATTHIAS SIEBENSCHOCK, Institut für Mineralogie, Petrologie & Geochemie, Albertstr. 23b, D-79104 Freiburg

schwarzwald noch mehr als nur die Blei- und Silbererzlagerrstätten: bei Sulzburg 30 km südwestlich von Freiburg konnte im Rahmen der oben genannten Forschungsarbeiten der archäologische Nachweis eines Antimonitbergbaus und einer mehrphasigen Verhüttung der dort abgebauten Antimonerze erbracht werden, die bis ins 14. Jh. zurückreicht. Dies stellt ein für Mitteleuropa seltenes und ein für Deutschland bislang einmaliges Relikt der Bergbaugeschichte dar. Im Herbst 1993 wurden auf dem Areal: Antimongrube – Wegscheidekopf 3 km südlich des Stadtkerns von Sulzburg gemeinsam vom Institut für Ur- und Frühgeschichte und vom Institut für Mineralogie, Petrologie & Geochemie (beide Albert-Ludwigs-Universität Freiburg) vier Sondiergrabungen durchgeführt, welche zahlreiche Fundmaterial ans Tageslicht brachten. Das Fundmaterial wurde umfassend archäologisch und mineralogisch/metallurgisch bearbeitet. Mit den historischen Überlieferungen, den archäologischen Auswertungen und den mineralogischen Analyseergebnissen kann man den Verfahrensablauf der Antimonerzverhüttung im vorliegenden Fall relativ gut rekonstruieren und erhält so einen Einblick in ein bisher von der Archäometallurgie nur wenig beachtetes Element.

2. Allgemeines zur Metallurgie des Antimons

Das Element **Antimon (Sb)** hat die Ordnungszahl 51 und ist im Periodensystem der Elemente in der Fünften Hauptgruppe in der Fünften Periode zu finden. Es gehört folglich wie die Elemente Arsen (As) und Wismut (Bi) zur Gruppe der Halbmetalle oder Metalloide. Diese Semimetalle sind relativ spröde und wesentlich schlechtere Wärme- und Elektrizitätsleiter als die Metalle. Antimon kommt in drei Modifikationen vor:

- (1) Metallisches (graues) Antimon:
beständigste Modifikation (Naturvorkommen)
- (2) Schwarzes Antimon
- (3) Explosives Antimon

Das metallische Antimon hat einen zinn- bis silberfarbenen Metallglanz, ist an der Luft beständig und hat eine Mohs-Härte von 3–3,5. Gedeigtes Antimon kristallisiert hexagonal und besitzt eine vollkommene Spaltbarkeit nach {0001}. Die Dichte von Antimon beträgt $6,69 \text{ g/cm}^3$. Der Schmelzpunkt liegt bei $630,5 \text{ }^\circ\text{C}$, der Siedepunkt bei $1645 \text{ }^\circ\text{C}$. Antimon legiert sich mit den meisten Metallen sehr leicht. Dies führt zu einer Erniedrigung des Schmelzpunkts und zur Erhöhung der Härte des Zusatzmetalls. Antimon bildet drei- und fünfwertige Verbindungen. Es ist in der Erdkruste mit einer Häufigkeit von $\sim 0,5 \text{ g/t}$ vertreten. Die Pyrometallurgie des Antimons zeichnet sich durch den niedrigen Schmelzpunkt des Sb_2S_3 (Antimonit) bei $546 \text{ }^\circ\text{C}$, durch sein Eutektikum mit Sb_2O_3 (Valentinit/Senarmontit) bei $485 \text{ }^\circ\text{C}$ und durch die Leichtflüchtigkeit seiner

Oxide und Sulfide aus. In der Natur kommt Antimon zahlreich in verschiedenen Verbindungen vor, die zum großen Teil jedoch ausgesprochen selten sind und an dieser Stelle nicht näher vorgestellt werden sollen. Trotz der Vielfalt der Antimonminerale, ist nur ein Antimonerz von wichtiger hüttenmännischer Bedeutung: der **Antimonit** (Sb_2S_3), der im folgenden Teil näher vorgestellt werden soll. Andere Namen für Antimonit: **Antimonglanz**, **Grauspießglanz**, **Spießglas**, **Antimonium**, **Stibnit**, und **Schwefelantimon**. In der Alchemie des Mittelalters bezeichnete man ihn als **Grauen Wolf**.

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

Die Verhüttung von Antimonit wird schon seit der Antike in drei Stufen durchgeführt:

- Stufe 1: Seigerung** zur Erzeugung von **Antimonium Crudum** (mit 90–97 % Sb_2S_3)
- Stufe 2: Röstung** zur Entschwefelung des Antimonium Crudum und Erzeugung von **Antimonoxid** (Sb_2O_3 , Sb_2O_4)
- Stufe 3: Reduktion** des Antimonoxids zu **Antimonmetall (Regulus)**

Es soll hier nur die Stufe der Seigerung näher erläutert werden, da nur sie für das Sulzburger Beispiel mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte.

2.1 Seigerung

Für den Seigerprozeß kommen nach QUIRING (1945) nur Antimonerze in Frage, die mindestens einen Sb_2S_3 -Gehalt von 45 % haben. Erze mit einem Gehalt von mehr als 90 % Sb_2S_3 \Leftrightarrow Sb-Gehalt von 64 % werden direkt als Crudum verkauft. Um die Antimonerze mit einem Sb_2S_3 -Gehalt von 45–90 % von ihren tauben Bestandteilen (Gangart, Nebengestein, o.ä.) zu trennen, werden sie unter Luftabschluß bei Temperaturen von $500\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt (**Seigern**). Beim Überschreiten des Schmelzpunkts von $546 \text{ }^\circ\text{C}$ fließt bzw. schmilzt der Antimonit aus dem Roherz heraus und kann getrennt von den Rückständen aufgefangen werden. Es ist darauf zu achten, daß die Siedetemperatur von $857 \text{ }^\circ\text{C}$ nicht überschritten wird, um Verluste zu vermeiden. Zu niedrige Schmelztempe-

raturen hingegen bewirken, daß zuviel Sb_2S_3 in den Rückständen verbleibt. Die Seigerrückstände enthalten i.d.R. noch bis zu 20 % Sb, sie können auf Oxid und Regulus weiterverarbeitet werden. Dieses Gewinnungsverfahren kann z.B. in Tiegeln mit durchlochtem Boden durchgeführt werden. Bereits in der hüttenkundlichen Literatur des 16. Jhs. finden sich hierfür genaue Verfahrensbeschreibungen, z.B.: in ERCKER (1574) & AGRICOLA (1556).

2.2 Verwendung der Antimonprodukte

Wie zuvor erwähnt, gibt es grundsätzlich drei verschiedene Handelsprodukte von Antimon: **Crudum**, das **Handels-** bzw. **Antimonoxid** und das **Metall**. Zusätzlich finden andere Antimonverbindungen Anwendung. Obwohl die Beschäftigung mit der Verwendung von Antimonprodukten, besonders in historischer Zeit überaus interessant ist, soll hier nur stichwortartig – aus Platzgründen – erwähnt werden, zu welcher Zeit Antimonverbindungen genutzt worden sind.

2.2.1 In der Antike

Die ältesten bekannten Anwendungen gehen bis 3000 v. Chr. zurück. In den Hochkulturen des Alten Orients: als Augenbrauensminke und als Heilmittel bei Augenerkrankungen, ferner als gelber Farbstoff bei der Herstellung von Gläsern, Glasuren, Emaillen, Fayencen, usw. Anwendung bei griechischen und römischen Ärzten als Abführmittel, bei Gehirnblutungen oder zur Wundheilung. In der bronzezeitlichen Metallurgie: als härtendes Legierungsmetall. Die Römer nutzten Weißmetall-Legierungen (Zinn-Antimon-Zink-Kupfer-Blei-Legierungen unterschiedlicher Zusammensetzung) zur Spiegelherstellung. Als interessant bleibt zu erwähnen, daß das metallische Antimon bis ins Mittelalter nicht als eigenständiges Metall erkannt wurde, sondern es entweder mit Blei oder Zinn verwechselt worden ist.

2.2.2 Im Mittelalter und der frühen Neuzeit

Das Interesse der Alchemie am Antimon war in jener Zeit gewaltig. Man hatte die vielfältige Nutzung von Antimon und seinen Verbindungen erkannt und bemühte sich, die metallurgischen Prozesse, welche bei der Antimongewinnung eine Rolle spielen, besser zu verstehen. Aus dieser Zeit liegen dann auch die ersten gedruckten Überlieferungen dieser metallurgischen Gewinnungsverfahren vor. Das Ausseigern der Antimonerze zur Crudumgewinnung ist, wie bereits erwähnt, von AGRICOLA und ERCKER überliefert. Auch die Darstellung des Metalls ist bekannt, aber die Überlieferungen sind spärlich. Nur hier und da finden sich in der Literatur jener Zeit Hinweise dafür. Ein wichtiger Verwendungszweck war der Einsatz von Antimonit zur Scheidung der Edelmetalle in der Hüttenkunde. Weitere Verwendung als Heilmittel, seit Paracelsus auch innere

Anwendung (Entwicklung der sog. Antimontherapie). Die Anwendung von Antimon als Heilmittel hatte eine gesteigerte Nachfrage nach seinen Erzen und deren verstärkten Abbau zur Folge. Die Antimonpräparate erfreuten sich bis zum Ende des 18. Jhs. großer Beliebtheit in der Medizin. Die Erfindung der Buchdruckerkunst (um 1440) führte zu einer Verwendung von Antimon als Letternmetall. Zusammenfassend ist zu sagen, daß Antimon in der frühen Neuzeit eines der wichtigsten Elemente gewesen ist.

2.2.3 Neuzeitliche und heutige Verwendung

Auch heute finden Antimonverbindungen zahlreiche Anwendungen in unserem Leben. Da sich die Archäometallurgie aber u.a. mit der Verwendung in historischen Zeiten beschäftigt, soll auf die Darstellung der heutigen Verwendungszwecke an dieser Stelle verzichtet werden. Der Verfasser verweist auf die moderne(re) hüttenkundliche Literatur wie QUIRING (1945), PIETSCH (1942) oder PAWLEK (1983).

3. Das Antimonvorkommen am Wegscheidekopf bei Sulzburg

Im folgenden Kapitel soll die im Titel genannte Lagerstätte, ihre geologische Situation und montanhistorische Geschichte näher charakterisiert werden.

3.1 Geschichte des Bergbaus auf Antimonerze bei Sulzburg

Der Sulzburger Raum kann auf eine lange, traditionsreiche Bergbaugeschichte zurückblicken. Diese soll hier nur in Auszügen wiedergegeben werden, soweit sie für den Bergbau auf Antimonerze wichtig ist. Der Verfasser verweist an dieser Stelle auf das im November 1993 erschienene Werk *Geschichte der Stadt Sulzburg, Bd. I*, welches die derzeit aktuellste und umfassendste Darstellung der Geschichte des Sulzburger Montanwesens bietet.

Die ältesten Bergbauspuren im Revier weisen mit den Hämatitabbauen von Rammelsbach (Münstertal) und Speichel (Bad Sulzburg) ins Neolithikum. Viele Anzeichen sprechen dafür, daß auch die Römer in Sulzburg Bergbau betrieben haben. Größere archäologische Beweise hierfür stehen aber noch aus. Eine große Wissenslücke klafft auch noch über die Bergbauzeit bis zum Mittelalter im Sulzburger Raum, doch darf man hier auf die weiteren Ergebnisse der montanarchäologischen Forschungen des Instituts für Ur- und Frühgeschichte der Universität Freiburg gespannt sein.

Die Blütezeit des Sulzburger Bergbaus liegt zwischen dem 10. und 14. Jh. sowie im 16. Jh. Im Jahre 1028 findet der Bergbau in Sulzburg seine erste urkundliche Erwähnung. Kaiser Konrad II. überträgt in dieser Urkunde seine

königlichen Rechte zur Nutzung der Erzvorkommen im Breisgau dem Bistum Basel – *in valle Sulzberc, Baden, Luxberc*. Besonders hervorzuheben ist die Lokalität „Luxberc“, bei der es sich sehr wahrscheinlich um den südlich von Sulzburg gelegenen Lausberg handelt. Dies ist deswegen interessant, weil in diesem Bereich die Gruben des Fliederbachtals und des Holderpfads liegen, zu denen auch die dort abgebauten Antimonvorkommen gehören (DENNERT 1993).

Neben den abgebauten Kobalt- und Antimonerzen galt das bergmännische Interesse jener Zeit vorwiegend den Blei- und Silbererzen. Bis ins beginnende 17. Jh. war Sulzburg eine florierende Bergbaustadt, in deren Gruben einige 100 Bergleute ihr Auskommen fanden. Erst der Dreißigjährige Krieg setzte der Prosperität der Stadt Sulzburg und ihrer Bergwerke ein jähes Ende. Nach einem fast 100jährigen Dornröschenschlaf wurde unter Markgraf Carl Wilhelm 1720 der Bergbau in den Sulzburger Gruben wieder aufgenommen. Allerdings in einem viel bescheideneren Ausmaß als die Jahrhunderte zuvor. Doch die Bestrebungen, den Betrieb in den alten Gruben und Stollen wieder aufzunehmen und über einen längeren Zeitraum zu etablieren, scheiterten meist an wirtschaftlichen Problemen. Nach kurzer Zeit mußten die Bergwerksgesellschaften wegen Finanznot und vor allem wegen der Unrentabilität der Gruben ihren Betrieb wieder einstellen. Zu Beginn des 19. Jhs. ist der Bergbau in Sulzburg weitgehend aufgegeben. Auch kurze Phasen der Prospektion im 20. Jh. wie beispielsweise 1949 auf Uran in der Grube „Segen Gottes“ oder die Prospektierung nach Gold in den letzten Jahren am Weiherkopf oder am Stangengrund können nicht darüber hinwegtäuschen, daß in Sulzburg die Zeit bergbaulichen Lebens endgültig vorbei ist.

Die Antimonvorkommen von Sulzburg liegen im Revier des Holderpfads im Fliederbachtal. Das Interesse dieser Arbeit gilt ausschließlich der östlichen Seite des Fliederbachtals: dem Gebiet zwischen Wegscheidekopf und Schweizergrund, wo auch die Antimongrube „Victoria“ zu finden ist. Wann genau in diesem Bereich der Bergbau begonnen hat und zu welchen Zwecken die dort anstehenden Erze abgebaut worden sind, bleibt im unklaren. Die Bergbaus Spuren wie das sehr gut erhaltene Grubengebäude, welches schöne Schlägel- und Eisenarbeit sowie Spuren von Feuersetzen zeigt, die zahlreichen tagebaulichen Abbaus Spuren wie zahlreiche Pingen und ein Verhau lassen einen Beginn im Mittelalter vermuten. Erst Anfang des 18. Jhs. wird die Antimoniumgrube als Grube „Victoria“ das erste Mal in den Akten erwähnt. 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 den Grubenbetrieb zu finden. Doch dauerten diese Unternehmungen nur bis 1722 (DENNERT 1993).

Die Arbeit in der Grube ruhte bis zum Jahre 1785, als es unter Markgraf Karl Friedrich erneut zu einer fünfjährigen bergbaulichen Tätigkeit kam. Im Jahre 1790 wurde der Betrieb endgültig eingestellt. Zum einen wegen mangelnder Nachfrage an Antimonerzen, zum anderen sahen sich die Bergleute beim Voran-

trieb mit großen Wassereinbrüchen konfrontiert, welche den weiteren Abbau deutlich erschwerten (WALENTA 1957). Erwähnenswert ist noch ein im Jahre 1938 – im Rahmen der Autarkiebestrebungen des Dritten Reiches – wiederauf-flackerndes Interesse an der Antimongrube, welches aber ebenso bald erloschen ist.

Was war das ausschlaggebende Moment, welches die Bergleute zur Ausbeutung der Antimonerzlagerstätte am Wegscheidekopf bewogen hat? Wie allgemein vermutet, war es der Silbergehalt der Erze. Vielleicht hoffte man auch Gold zu finden, welches häufig mit Antimonerzen auf hydrothermalen Gängen vergesellschaftet ist (DENNERT 1993), doch liegt die Vermutung nahe, daß man an auch an den Antimonerzen selber interessiert war, um aus ihnen Antimonium Crudum zu gewinnen, welches man dann auf vielfältige Art und Weise weiter verwenden konnte

nach dem Inhalt Oberamtlicher Acten vom Jahre 1658 und 59 ein hergeloffener angeblicher Erzprobierer namens Schönherr aus Norwegen die Versicherung gab, daß das hinter Sulzburg brechende Spießglaserz 1 1/2 Loth Silber und 2 Loth Gold halte, und Hoffnung machte, den „regulum antimonium“ ganz und gar in Gold zu verwandeln. Er fand 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.

Dieser eindeutige Hinweis für eine Verarbeitung von Antimonerzen, die vor 1658 stattgefunden hat, findet sich bei DENNERT (1993). Ein Hinweis, der durch die vom Verfasser im Herbst 1993 durchgeführten Ausgrabungen in dem Gebiet um die Antimongrube voll und ganz bestätigt werden konnte.

Eine weitere schriftliche Überlieferung der Antimonerzgewinnung und -verhüttung am Wegscheidekopf stammt aus dem Jahre 1794 von dem sächsischen Bergassessor August BEYER, welcher hierüber in seinem Werk „Beyträge zur Bergbaukunde“ berichtet. Anscheinend waren die Antimonerze vor einigen 100 Jahren auch in unseren Breiten ein geschätzter und gesuchter Rohstoff.

3.2 Geologischer Überblick

Das Arbeitsgebiet befindet sich ca. 30 km südwestlich von Freiburg am Westrand des Schwarzwalds auf der Gemarkung der Stadt Sulzburg. Die Ausgrabungen wurden auf dem Areal Antimongrube – Wegscheidekopf gemacht, das ungefähr 3 km südlich des Stadtkerns von Sulzburg liegt.

Geologisch betrachtet wird Sulzburg im Norden, Osten und Süden von kristallinem Grundgebirge umgeben und im Westen vom Tertiär und Quartär begrenzt. Im Kristallin herrschen Parabiotitgneise vor, im Südosten liegt keilförmig ein Streifen des sog. Randgranits. Die tertiären Einheiten bestehen vorwie-

gend aus Konglomeraten und Kalksandsteinen. Ihnen folgen weiter westlich die quartären Einheiten, die sich hauptsächlich aus altpleistozänen Rheinschottern und aus Löß und Lößlehm zusammensetzen. Nur einige Kilometer südlich von Sulzburg befindet sich die Kulmzone von Badenweiler-Lenzkirch. Dieser Graben aus unterkarbonischen Sedimenten ist ca. 1,5 km breit und streicht ESE. Die Sedimentserien sind gekennzeichnet durch eine Wechsellagerung von Konglomeraten, Sandsteinen, Arkosen, Mergelschiefern, sowie z.T. Kalken und Vulkaniten. Im Tertiär erfolgte eine Störung dieser Kulmzone im Zusammenhang mit der Rheingraben tektonik. Der Kulmgraben wurde durch rheinische Querbrüche in mehrere kleine Zonen zerlegt. Die bedeutendste Störung im Sulzburger Raum ist – von der Schwarzwaldrandverwerfung einmal 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 weiter nach Süden versetzt worden ist. In dem Bereich Kulmkonglomerat – Schweighofstörung finden sich die Antimonvererzungen, zu denen auch die in und um die Antimongrube abgebauten Vorkommen gehören.

Aus dem Schwarzwald sind einige Vorkommen von Antimonerzen bekannt. METZ, RICHTER & SCHÜRENBERG (1957) führen sie als eigenständige *Ganggruppe D* bzw. als *Quarz-Kies-Antimonerzgänge* in ihrem, für den den Südschwarzwald als Standardwerk geltendem Buch *Die Blei-Zink-Erzgänge des Schwarzwaldes* an.

DILL (1993) spricht die Schwarzwälder Gänge als *Freigold führende Stibnit-Vererzungen mit einer jüngeren Spießglanzmineralisation* an. Genetisch gesehen gehören diese Stibnit- und Sulfosalzmineralisationen zum Typ der scherzonen-gebundenen Vererzungen. Antimon kommt hier *in sedimentär bzw. metasedimentären Wechselfolgen mit Gesteinen starker Duktilitätskontraste* vor, DILL (1993).

3.3 Mineralogischer und lagerstättenkundlicher Überblick

Eine umfassende mineralogische Bearbeitung des Antimonvorkommens am Wegscheidekopf erfolgte durch WALENTA (1957) und HOFHERR (1984). In diesem Artikel wurde bewußt auf eine vollständige Neubearbeitung dieser Thematik verzichtet. Der Verfasser verweist auf oben genannte Arbeiten. Der Sulzburger Raum ist reich an Erzgängen; diese lassen sich in sechs Untergruppen unterteilen (MAUS 1993):

- Gruppe I: Quarz-Flußspatgänge mit Blei-Silber-Zinkerzen
- Gruppe II: Quarz-Kies-Antimonerzgänge
- Gruppe III: Quarz- und Schwespatgänge mit Blei-Zinkerzen
- Gruppe IV: Quarz- und Eisenspat-Schwespatgänge mit Kupferkies
- Gruppe V: Quarz-Schwespat-Eisenglanggänge
- Gruppe VI: Quarz-Schwespatgänge mit Kobalterzen

Das Antimonvorkommen am Wegscheidekopf gehört zur Gruppe II. Der ca. 200 m lange Erzgang ist bis zu 15 cm mächtig, streicht mit 125° – 130° und fällt mit 55° nach SW ein.

WALENTA (1957) gibt für diesen Erzgang folgenden Mineralbestand an: Quarz als Hauptgangart (SiO_2), Pyrit & Markasit (FeS_2), Arsenkies (FeAsS), Zinkblende (ZnS), Bleiglanz (PbS), Bournonit (PbCuSbS_3), Kupferglanz (Cu_2S), Kupferkies (CuFeS_2), Antimonit (Sb_2S_3), Zinckenit (PbSb_2S_4), Plagionit ($\text{Pb}_5\text{Sb}_8\text{S}_{17}$), Boulangerit ($\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$), Semseyit ($\text{Pb}_9\text{Sb}_8\text{S}_{21}$), Jamesonit ($\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$), Baryt (BaSO_4), Calcit (CaCO_3) und Ankerit ($\text{CaFe}[\text{CO}_3]_2$).

Als sekundäre Bildungen sind folgende Minerale zu nennen: Antimonocker ($\text{Ca,NaSb}_2\text{O}_6(\text{OOH})$), Cervantit (Sb_2O_4), Bindheimit ($\text{Pb}_2\text{Sb}(\text{O,OH, F, H}_2\text{O})_7$), Valentinit (Sb_2O_3), Schwefel (S) und Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Erwähnenswert ist noch ein kleines Vorkommen von Pechblende ($(\text{U,Th})\text{O}_2$) im Stollen der Antimongrube im Schweizergrund (WALENTA 1994). Die Paragenese dieses Erzganges zeichnet sich durch eine ältere Kiesgeneration (Pyrit, Markasit & Arsenkies) und eine jüngere Generation antimonhaltiger Erze aus. Im Endstadium der Vererzung erfolgte eine Zunahme des Bleigehalts der hydrothermalen Lösungen \Rightarrow Antimonit wird durch Bleispißglanze verdrängt.

HOFHERR (1984) gibt folgende Abscheidungsfolge an:

| | |
|------------------|---|
| Quarz I | (1) Pyrit I, Markasit, Arsenkies |
| \Downarrow | (2) Zinkblende I, Bleiglanz |
| | (3) Fahlerz, Kupferkies, Bournonit, Berthiert |
| Quarz Ia, Ib | Rotgültigerz |
| \Downarrow | (4) Antimonit |
| | (5) Plagionit, Boulangerit |
| | (6) Zinkblende II |
| Quarz II | Pyrit II |
| Baryt, Calcit | |
| Dolomit, Ankerit | |

3.4 Bergbauspuren

Auf dem Gebiet zwischen Wegscheidekopf und Schweizergrund zeugen zahlreiche Spuren von der Bergbautätigkeit vergangener Tage. Die bedeutendste hiervon ist der heute noch befahrbare Stollen der Antimongrube. Der Eingang ist heute jedoch mit einer soliden Stahlgittertüre verschlossen, um die, sich hier besonders in den Wintermonaten aufhaltenden, Fledermäuse vor unerwünschtem Besuch 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

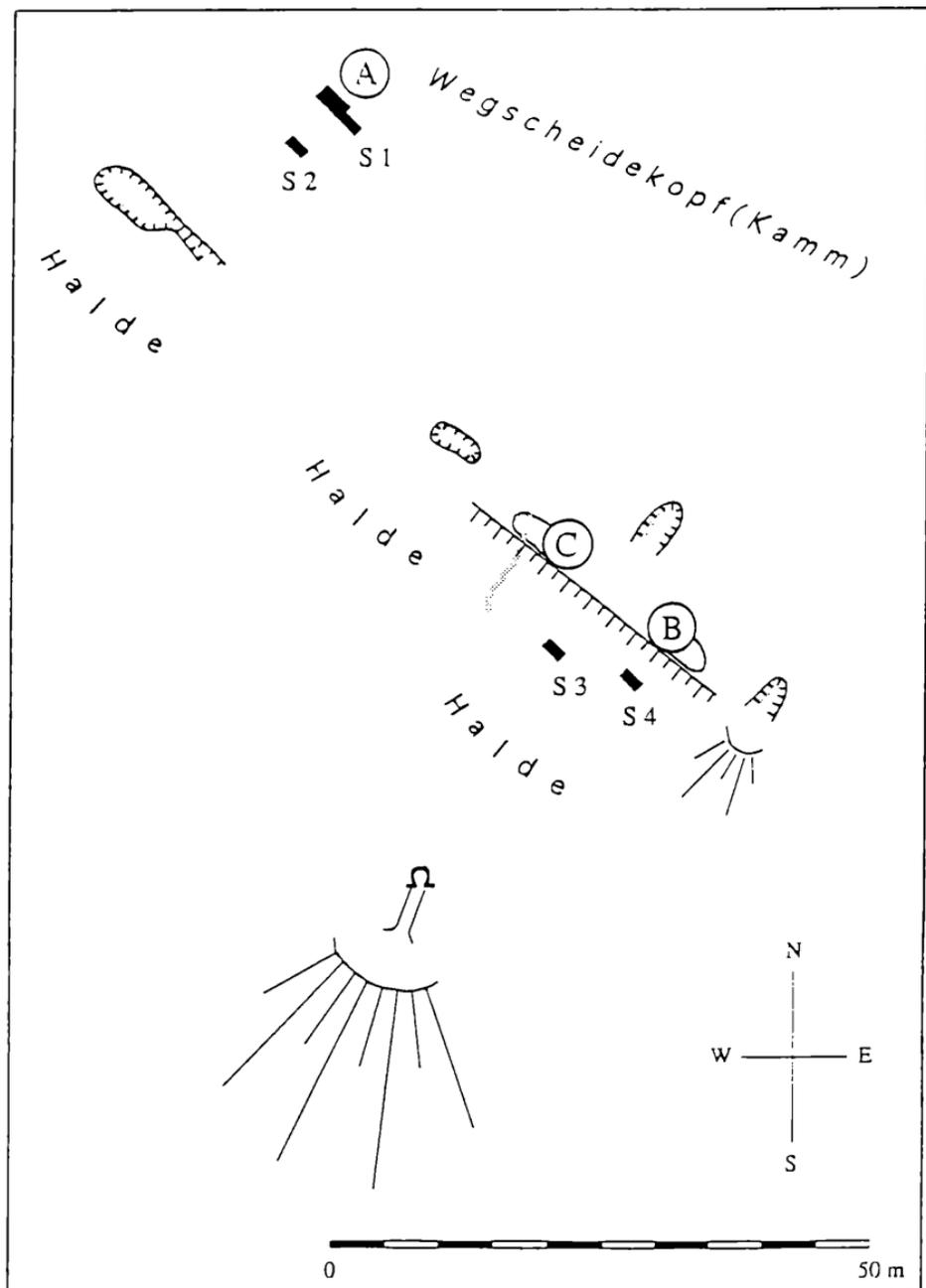


Abb. 1: Übersichtskarte über Grabungsflächen und Bergbauspuren am Wegscheidkopf

langen Strecke aufgefahen, er zeigt in diesem Bereich aber keine größere Verzerrung. Am Ende der aufgefahenen Strecke befindet sich ein unter Wasser stehendes Gesenk, das 7 m tief ist. Der Stollen zeigt sowohl Spuren von Schlägel- und Eisenarbeit als auch von Bohr- und Sprengarbeiten. Teilweise findet man auch kleine Gesimse, welche den Bergleuten zum Abstellen ihres Geleuchts gedient haben. Die Firsthöhe beträgt 1,8 m im Durchschnitt. Die Profile des Stollens sind z.T. sargförmig, ansonsten sind sie aufrecht und schmal gearbeitet. Wann der Stollen aufgefahen wurde, ist unklar, alles läßt aber einen Beginn im Mittelalter vermuten. Oberhalb des Stollens, perlschnurartig aneinandergereiht, zieht sich über den Wegscheidekopf eine mehrere 100 m lange Pingenreihe. In den meisten Fällen deuten diese, meist kleinen Mulden auf tagebauliche Schürfarbeiten hin. In einem Fall handelt es sich jedoch um eine Schachtpinge. Der heute verstürzte Schacht wurde in den 80er Jahren des 18. Jhs. angelegt. Ein Hinweis hierauf findet sich bei BEYER (1794) in seinem bereits erwähnten Werk *Beyträge zur Bergbaukunde*. Innerhalb der Pingenreihe zeugt eine mehrere Meter großer Verhau von wohl mittelalterlichem Abbau der Antimonerze. Zum Schluß sollen noch die Gauß-Krüger-Koordinaten für die wichtigsten Bergbaurelikte angegeben werden (HOFHERR 1984):

| | | |
|----------------------|-------------|-----------------------|
| Antimongrube: | Rechtswert: | 34 04 170 |
| | Hochwert: | 52 98 690 |
| Pingenzug: | Rechtswert: | 34 03 860 - 34 04 020 |
| | Hochwert: | 52 98 770 - 52 98 650 |

4. Die Ausgrabungen Herbst 1993

Im Bereich der Pingenreihe konnten anhand von Oberflächenfunden drei Schmelzplätze unterschiedlicher Zeitstellung lokalisiert werden:

| | | | | |
|-----------------|-------------|-------|---|--------------------------|
| Platz 1: | 14./15. Jh. | (= A) |  | Schnitt 1 & 2 |
| Platz 2: | 15./16. Jh. | (= B) |  | Schnitt 4 |
| Platz 3: | 18. Jh. | (= C) |  | Schnitt 3 |

Die aufgefundenen Gefäßscherben weisen aufgrund charakteristischer Merkmale (anhaftende Schmelzreste aus Antimonsulfiden, durchlöcherter Bodenfragmente, u.a.m.) in allen drei Fällen eindeutig auf deren Verwendung zum Schmelzen von Antimonsulfiderzen hin. Mit insgesamt vier Sondiergrabungen wurden die Abfallhalden der ehemaligen Schmelzanlagen untersucht, um Aufschluß über deren stratigraphischen Aufbau sowie jeweils ein möglichst vollständiges Fundspektrum der archäologischen und metallurgischen Rückstände zu erhalten. Die vermutlichen Ofenstandorte blieben dabei unberührt. Auf einer Detailkarte (Abb. 1) sind die Ofenstandorte, die Grabungsflächen, der (unterirdische)

Verlauf des Stollens und der Pingenzug verzeichnet. Auf eine genaue Beschreibung der einzelnen Grabungsschnitte und der dabei gemachten Funde muß hier aus Platzgründen verzichtet werden, der Verfasser verweist an dieser Stelle auf GOLDENBERG, SIEBENSCHOCK & WAGNER (1994).

Anhand des Fundmaterials ergibt sich eine mögliche Rekonstruktion der keramischen Schmelzgefäße (GOLDENBERG 1994):

| | | |
|-------------------------|--------------------|-------------|
| Schmelzgefäße: | Loch Ø: | 1–1,5 cm |
| | Bauchweite: | ~ 20 cm |
| | Halsweite: | 10–11 cm |
| | Höhe: | ~ 30–40 cm |
| Auffanggefäße: | Bauchweite: | ~ 20 cm |
| | Halsweite: | ~ 14–15 cm |
| | Höhe: | ~ 20–30 cm |
| Fassungsvolumen: | | ~ 4–5 Liter |

Eine genaue Vermessung der Gefäße wird erst dann möglich sein, wenn es gelungen ist, aus den vielen Scherben eine vollständige Schmelzeinheit aus Schmelz- und Auffanggefäß zu restaurieren. Dieses Unterfangen steht noch aus. Die Datierung der Fundplätze erfolgte bisher fast ausschließlich anhand der Keramikfunde, welche den jeweiligen Epochen zugeordnet werden konnten.

Über die metallurgischen Abfälle läßt sich makroskopisch folgendes sagen: sie zeigen nicht das typische Erscheinungsbild von geläufigen Schlacken. Das Material sieht so aus, als ob es nicht komplett aufgeschmolzen sei. Deswegen ist die Bezeichnung „Schlacke“ für die Verhüttungsrückstände der Antimonium Crudum-Produktion unpassend, wenn nicht sogar falsch. Am besten trifft auf sie der Begriff „Seigerrückstand“ zu. Die Seigerrückstände sind bis zu 10 cm groß. Ihre Farbe ist hellsandfarben, z.T. ins zartgrünliche gehend. Gelegentlich finden sich auch stahlblaue Farben die wahrscheinlich zu den Endprodukten – den Crudumstücken – gehören. Die Seigerrückstände weisen zahlreiche Hohlräume auf, vom Aussehen her erinnern sie an kleine Schwämme oder an aufgeschäumte vulkanische Gläser. Allerdings rühren die Hohlräume bei den Seigerrückständen nicht von der Entgasung her – wofür die Prozeßtemperaturen auch viel zu niedrig waren (unter 700 °C) –, sondern hier ist der Antimonit während des Schmelzens herausgetropft und hat so die poröse Struktur im „Muttergestein“ hinterlassen. Das Gangmaterial, in diesem Falle Quarz, ist nicht aufgeschmolzen und verbleibt zurück. Die Seigerrückstände zeigen keine fluidal geregelte Textur, sie sind richtungslos-körnig. Ihr Strich ist grünlich-bräunlich. Gelegentlich finden sich angebackene Holzkohlenfragmente an den Rückständen, die auch im Dünnschliff unter dem Mikroskop zu beobachten sind. Die Dichte der Rückstände beträgt um 3 g/cm³. Die Seigerrückstände sind weder radioaktiv noch magnetisch.

5. Mineralogische und metallurgische Untersuchungen

Von den zahlreichen Funden, die bei den Ausgrabungen und den Haldenbegehungen gemacht worden sind, wurden insgesamt 39 Proben ausgewählt, welche mineralogisch und metallurgisch untersucht wurden. Folgende mineralogische/metallurgische Untersuchungsmethoden kamen zum Einsatz: **Durch- und Auflichtmikroskopie, Röntgenfluoreszenzanalyse, Röntgendiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie mit qualitativer energiedispersiver Analytik und Elektronenmikrosondenanalytik.**

Alle während dieser Forschungsarbeit gemachten Ergebnisse würden bei ihrer vollständigen Darstellung den Rahmen dieses Artikels sprengen. Deshalb soll an dieser Stelle nur auf die Rasterelektronenmikroskopie und die Elektronenmikrosondenanalytik näher eingegangen werden, schließlich stellt die Elektronenmikrosonde gerade für den Archäometallurgen ein äußerst hilfreiches Instrument bei der Bearbeitung seiner Fragestellungen dar.

5.1 Rasterelektronenmikroskop (REM) und Elektronenmikrosonde (EMS)

Eine repräsentative Auswahl der Proben konnte vom Verfasser mit der EMS des Instituts für Archäometallurgie (Bochum) gemessen werden. Dort konnten ebenfalls die Untersuchungen am REM mit EDX-Analysen durchgeführt werden. Mit der EMS konnten die in den Erzen und Hüttenprodukten mikroskopisch festgestellten Minerale bestätigt werden. In einem Schliff ist es gelungen, ein für das Antimonvorkommen am Wegscheidekopf bislang unbekanntes Mineral aus der Gruppe der Bleispiëßglanze zu entdecken. Hier nun die Mineralanalysen im einzelnen (bei den angegebenen Analysen handelt es sich um Mittelwerte aller jeweiligen Messungen):

Mikrosondenanalysen der Erzproben:

Antimonit Sb_2S_3 – Mittelwert aus 3 Messungen:

| Element | Sb | S | As | Fe | Σ | Element | Sb | S | As | Fe | Σ |
|---------|-------|-------|------|------|----------|---------|-------|-------|------|------|----------|
| Atom % | 38,83 | 59,79 | 1,16 | 0,64 | 100,42 | Gew. % | 70,10 | 28,43 | 1,29 | 0,18 | 100 |

Zinkblende (ZnS) – Mittelwert aus 3 Messungen:

| Element | Zn | Fe | S | Σ | Element | Zn | Fe | S | Σ |
|---------|-------|------|-------|----------|---------|-------|------|-------|----------|
| Atom % | 48,91 | 0,33 | 50,76 | 100 | Gew. % | 66,00 | 0,38 | 33,60 | 99,98 |

Pyrit (FeS_2) – Mittelwert aus 9 Messungen:

| Element | Fe | S | As | Σ | Element | Fe | S | As | Σ |
|---------|-------|-------|------|----------|---------|-------|-------|------|----------|
| Atom % | 32,67 | 65,77 | 0,49 | 98,93 | Gew. % | 44,37 | 51,24 | 0,71 | 96,32 |

Heteromorphit ($\text{Pb}_{11}\text{Sb}_{12}\text{S}_{29}$) – Einzelmessung:

| Element | Fe | S | Sb | As | Pb | Σ |
|---------|------|-------|-------|------|-------|----------|
| Atom % | 0,36 | 55,73 | 22,76 | 0,46 | 20,68 | 99,99 |
| Gew. % | 0,23 | 20,08 | 31,15 | 0,39 | 48,15 | 100 |

Der Antimonit sowie die drei anderen untersuchten Minerale zeigen von der Stöchiometrie her ein gutes Analysenergebnis. Die Spuren von As und Fe im Antimonit sind nicht ungewöhnlich, Pb und Ag konnten im Antimonit nicht nachgewiesen werden. Die Zinkblende zeigt sich als fast Fe-frei. Auch beim Pyrit sind Spuren von As vorhanden. Als für die Fundstelle neues Mineral muß der Heteromorphit aus der Familie der Bleispiessglanze erwähnt werden. Er wurde bisher nur in einem der Schiffe beobachtet.

Die Mineralanalysen der Hüttenprodukte von Schnitt 1:

Crudum (Sb_2S_3) – Mittelwert aus 10 Messungen:

| Element | Sb | S | Pb | As | Fe | Ag | Σ |
|---------|-------|-------|-------|------|------|------|----------|
| Atom % | 36,49 | 55,91 | 4,47 | 1,01 | 1,16 | 0,01 | 99,85 |
| Gew. % | 60,96 | 24,51 | 11,92 | 1,13 | 1,43 | 0,01 | 99,96 |

Gediegen Antimon (Sb) – Mittelwert aus 3 Messungen:

| Element | Sb | As | Fe | S | Σ | Element | Sb | As | Fe | S | Σ |
|---------|-------|-------|------|------|----------|---------|-------|------|------|------|----------|
| Atom % | 87,59 | 10,21 | 0,14 | 1,33 | 99,27 | Gew. % | 92,16 | 6,64 | 0,22 | 0,48 | 99,5 |

Zinkblende (ZnS) – Mittelwert aus 5 Messungen:

| Element | Zn | Fe | S | Pb | Sb | Σ |
|---------|-------|-------|-------|------|------|----------|
| Atom % | 33,66 | 15,10 | 50,38 | 0,11 | 0,67 | 99,92 |
| Gew. % | 46,13 | 17,65 | 33,84 | 0,46 | 1,96 | 100,04 |

Pyrrhotin (Fe_{1-x}S) – Mittelwert aus 4 Messungen:

| Element | Fe | S | Sb | Pb | As | Σ |
|---------|-------|-------|-------|------|------|----------|
| Atom % | 42,31 | 50,57 | 5,57 | 0,38 | 0,13 | 99,16 |
| Gew. % | 51,38 | 33,28 | 14,09 | 1,44 | 0,17 | 100,36 |

Wenn man diese Mineralanalyse betrachtet, so fällt auf, daß das Crudum nicht so rein ist, wie es wohl erwünscht gewesen wäre. Das Crudum ist stark durch Pb verunreinigt. Ein möglicher Grund für diese Pb-Verunreinigungen könnte der Umstand sein, daß die im 14./15. Jh. verhütteten Antimonerze reich(er) an Bleimineralien wie Bleiglanz oder den Bleispißglanzen gewesen sind. Außerdem sind Spuren von Ag nachzuweisen. Die Zinkblende ist eine völlig andere als in den Ausgangserzen (dort ist sie fast Fe-frei, ferner deutet die Paragenese mit Antimonit auf eine niedrigthermale Entstehung hin). Sie ist ausgesprochen Fe-reich. Ein Hinweis dafür (neben den morphologischen Erscheinungen), daß sich Zinkblende vorübergehend in der Schmelze gelöst hat und rekristallisiert ist. Aufgrund der Verhüttungstemperatur ist der Fe-Gehalt höher. Man kann hier von einer wesentlich höheren Bildungstemperatur der Zinkblende ausgehen. Als weitere neue Phase taucht in den Hüttenprodukten Pyrrhotin auf.

Die Mineralanalysen der Hüttenprodukte von Schnitt 4:

Cudrum (Sb_2S_3) – Mittelwert aus 10 Messungen:

| Element | Sb | S | As | Fe | Σ | Element | Sb | S | As | Fe | Σ |
|---------|-------|-------|------|------|----------|---------|-------|-------|------|------|----------|
| Atom % | 39,54 | 59,06 | 1,10 | 0,21 | 99,91 | Gew. % | 70,63 | 27,80 | 1,21 | 0,17 | 99,81 |

Gediegen Antimon (Sb) – Mittelwert aus 5 Messungen:

| Element | Sb | As | Fe | Σ | Element | Sb | As | Fe | Σ |
|---------|-------|------|------|----------|---------|-------|------|------|----------|
| Atom % | 94,53 | 4,79 | 0,43 | 99,75 | Gew. % | 96,72 | 3,02 | 0,20 | 99,94 |

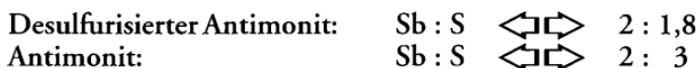
Desulfurisierter Antimonit – Mittelwert aus 5 Messungen:

| Element | Sb | S | As | Fe | Pb | Σ |
|---------|-------|-------|------|------|------|----------|
| Atom % | 59,44 | 36,33 | 2,16 | 0,66 | 1,18 | 99,77 |
| Gew. % | 80,23 | 14,62 | 1,77 | 0,39 | 2,84 | 99,85 |

Kermesit ($\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$) - Einzelmessung:

| Element | Sb | S | As | Fe | Pb | Σ |
|---------|-------|-------|------|------|------|----------|
| Atom % | 47,48 | 49,20 | 1,37 | 0,23 | 1,72 | 100 |
| Gew. % | 73,83 | 20,15 | 1,31 | 0,17 | 4,55 | 100,01 |

Das Crudum in den Hüttenprodukten von Schnitt 4 ist von wesentlich höherer Reinheit als in denen von Schnitt 1. Die Verunreinigungen halten sich in vertretbaren Grenzen. Auch das metallische Antimon ist reiner als zuvor in Schnitt 1. Zinkblende und Pyrrhotin fehlen in den untersuchten Hüttenprodukten von Schnitt 4 völlig. Hinzu gesellt hat sich eine neue Phase, die sich am besten als „desulfurisierter Antimonit“ beschreiben läßt. Der Sb-Gehalt liegt bei ~ 80 Gew. %. Von der Stöchiometrie ergibt sich ein Verhältnis von:



Vielleicht stellt diese Phase ein Übergangsstadium vom Antimonit zum metallischen Antimon dar. Als weitere neue Phase findet sich Kermesit, der wohl durch Teiloxidation aus dem Antimonit hervorgegangen ist. Die untersuchten Minerale der Hüttenprodukte von Schnitt 4 sind durchschnittlich Sb-reicher und freier von Verunreinigungen als die von Schnitt 1.

Mittels Energiedispersiver Analyse (EDX) wurden noch einige unklare Phasen untersucht wie die Oxidationshaut bzw. die Verwitterungskrusten der Erzproben. Die Verwitterungskrusten stellen Korrosionsprodukte dar. Sie bestehen aus einem diffusen Gemenge von hauptsächlich Sb-, untergeordnet Fe- und Pb-Oxiden. Sie enthalten keinen Schwefel mehr. Am besten trifft auf sie die Bezeichnung „Antimonocker“ zu. Es wurde als wenig sinnvoll erachtet, an dieser stark heterogenen Masse Mikrosondenmessungen durchzuführen.

6. Diskussion der Ergebnisse

Die archäologischen Ausgrabungen und die dabei gemachten Funde, welche das Probenmaterial für diese Arbeit lieferten, eröffnen einen Einblick in einen bisher wenig beachteten Bereich der Archäometallurgie: die Verhüttung von Antimonerzen.

Die Keramikfunde erlauben zusammen mit den Überlieferungen der hüttenkundlichen Literatur des 16. Jhs. eine Rekonstruktion der keramischen Schmelzgefäße. Daß die Keramik ausschließlich einen technischen Zweck hatte (Crudumgewinnung), gilt als sicher.

Ziel der Verhüttung war die Gewinnung von Antimonium Crudum. Dies wird einwandfrei durch die Analysen bestätigt. Die Prozeßtemperaturen bei der Crudumgewinnung sind relativ niedrig verglichen mit der Herstellung von anderen Metallen. Der Schmelzpunkt von Antimonit (Sb_2S_3) liegt bei 546 °C.

Sowohl das Fundmaterial der keramischen Schmelzeinheiten als auch die untersuchten Hüttenprodukte lassen die Rekonstruktion der pyrometallurgischen Gewinnung von Antimonium Crudum zu:

Die Gewinnung fand als Seigerprozeß in zwei übereinandergestellten Tontöpfen statt (Abb. 2). Der obere Topf – das Schmelzgefäß – war mit zerpochtem, haselnußgroßen Antimoniterz gefüllt. Für die Haselnuß- bis Walnußgröße spricht die Größe der gefundenen Seigerrückstände, welche das ehemalige Chargenmaterial darstellen. Wie hoch die Schmelzgefäße gefüllt waren, muß offen bleiben. Der Gefäßboden des Schmelzgefäßes war mit einem oder mehreren Löchern versehen, welche kleiner waren als das zerpochte Erz. Der obere Topf stand auf dem unteren, die Fugen zwischen beiden waren mit Lehm verstrichen. Der untere Topf war wahrscheinlich in die Erde eingegraben, um eine bessere Kristallisation der geschmolzenen Antimonsulfidmasse zu gewährleisten (Erzeugung eines Temperaturgradienten \rightarrow der untere Topf mußte als Ort der Kristallisation kühler als der obere sein). Der obere Topf wurde mit einem Deckel versehen, um eine Oxidation zu Antimonoxid und einen Verlust durch Verdampfen zu verhindern. Eine Befuerung erfolgte mit weichem Scheitholz ca. 6–8 Stunden lang. Eine genaue geobotanische Untersuchung der gefundenen Holzkohle steht noch aus. Die mittelalterlichen bzw. neuzeitlichen Schmelzmeister mußten bei ihrer Arbeit mit viel Fingerspitzengefühl vorgehen: Eine zu niedrige Prozeßtemperatur läßt zuviel Antimonsulfid in den Schmelzrückständen zurück. Eine zu hohe Temperatur hingegen bewirkt eine Verflüchtigung des Antimonsulfids (Siedepunkt \sim 857 °C). Das analysierte Probenmaterial liefert zwei Hinweise auf die Prozeßtemperaturen:

Zum einen läßt die deutliche mikroskopische Unterscheidung zwischen dem Antimonsulfid der Erze und dem der Hüttenprodukte die Vermutung zu, daß der Schmelzpunkt von 546 °C überschritten worden ist. Das (rekristallisierte) Crudum zeigt unter dem Mikroskop ein anderes Bild als der Antimonit im Erz. Zum anderen liefert das Vorhandensein von Pyrrhotin und das Fehlen von Pyrit in den Hüttenprodukten einen zweiten wichtigen Hinweis auf die Prozeßtemperatur. Man kann mit ziemlicher Sicherheit annehmen, daß der Pyrit – sofern im verhütteten Erz vorhanden – sich während des Prozesses in der geschmolzenen Sulfidmasse gelöst hat und als Pyrrhotin rekristallisiert ist. Pyrit zersetzt sich bei Temperaturen von mehr als 575 °C in Pyrrhotin und Schwefel. Ein Hinweis für höhere Temperaturen fehlt: In der Keramik konnten keinerlei Verschlackungen, partielle Aufschmelzungen oder Glasbildungen beobachtet werden.

Auch bei optimaler Steuerung des Prozesses ist die Ausbringung von Crudum nicht gleich 100 %. Die Seigerrückstände enthalten i.d.R. immer noch zwischen

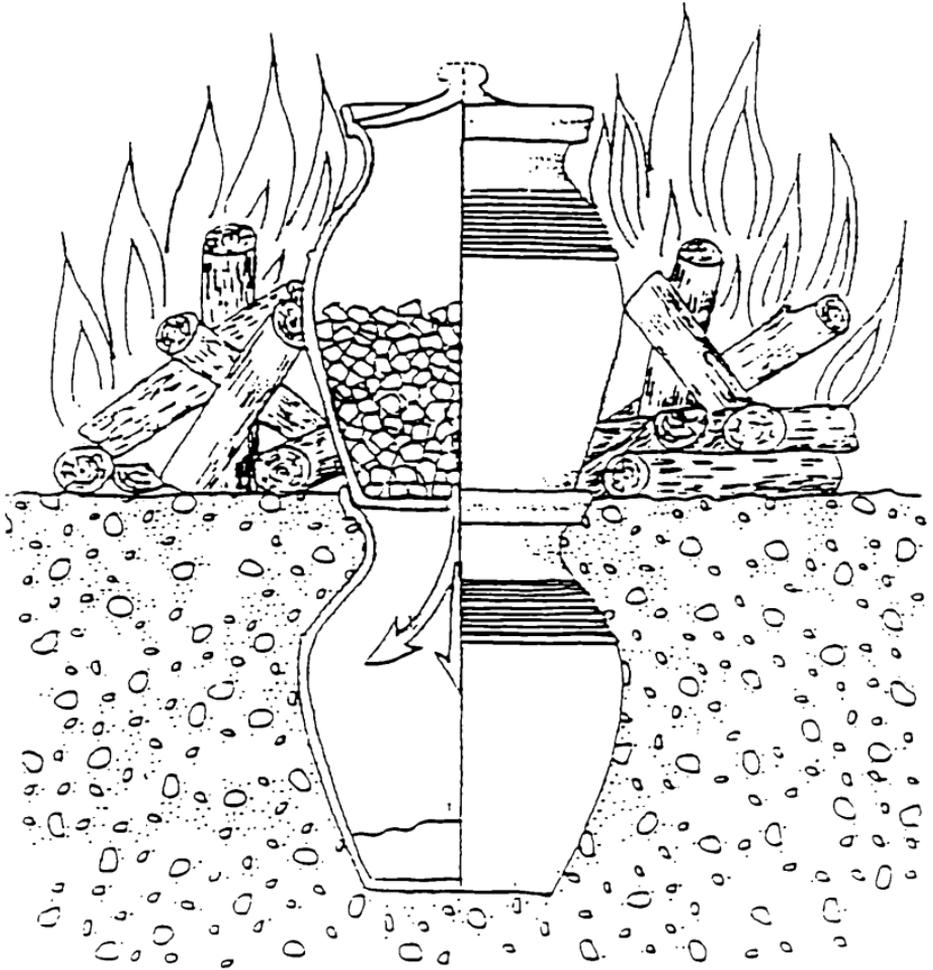


Abb. 2: Rekonstruktion der pyrometallurgischen Gewinnung von Antimonium Crudum

12–20 % Sb (TAFEL 1953). Im vorliegenden Fall sind die Rückstände mit 28 % sogar noch Sb-reicher.

Über die Erzeugung von Crudum am Wegscheidekopf im 14./15. Jh. läßt sich sagen, daß das Verfahren wohl noch nicht ganz ausgereift war. Das Crudum weist einen Sb-Gehalt von nur 61 Gew. % auf. Außerdem ist es stark mit Pb verunreinigt. Als interessant bleibt der Spurengehalt von Ag (~ 100 ppm) zu vermerken. Die Menge an gefundenen Keramikscherben und an Hüttenprodukten lassen die Vermutung zu, daß es sich zu diesem Zeitpunkt vielleicht nur um ein „Versuchsschmelzen“ oder einen „Probedurchlauf“ gehandelt hat. Eine große Crudumproduktion hat hier wahrscheinlich nicht stattgefunden.

Ein anderes Bild zeigt die Crudumproduktion des 15./16. Jh.: Das Crudum ist reiner (Sb-Gehalt: 71 Gew. %), Verunreinigungen finden sich kaum. Ein Grund hierfür könnte sein, daß der Verhüttungsprozeß besser gesteuert werden konnte und die zum Schmelzen bestimmten Antimonsulfiderze mit größerer Sorgfalt ausgewählt worden sind als ein Jahrhundert zuvor. Die große Menge an Keramik und Hüttenprodukten im untersuchten Haldenbereich lassen auf eine Produktion im großen Stil und über einen längeren Zeitraum schließen.

Für das 18. Jh. liegt eine genaue Darstellung der Crudumgewinnung am Wegscheidekopf bei Sulzburg in BEYERS *Beyträge zur Bergbaukunde* (1794) vor. Von 175 kg Erz konnten in BEYERS Beispiel 65 kg Crudum ausgebracht werden. Das entspricht einem Wirkungsgrad von 37 %. Obwohl hier eine nennenswerte Produktion stattgefunden hat, brachte die eigene Grabung in dem Haldenbereich der Ofenanlage des 18. Jhs. keine großen Fundmengen. Die Hüttenprodukte konnten (wegen Probenmangel) nicht repräsentativ untersucht werden. Vielleicht wäre der Schnitt an einer anderen Stelle im Haldenbereich erfolgreicher gewesen. Erschwerend kommt hinzu, daß in diesem Hangbereich die Halde von Mineraliensammlern stark zerwühlt ist.

Eine wichtige Frage ist, ob in Sulzburg am Wegscheidekopf nicht nur Antimonium Crudum, sondern auch metallisches Antimon gewonnen worden ist. Metallisches Antimon ist in den gefundenen Hüttenprodukten zwar vorhanden, aber es liegt nur in sehr geringen Mengen in Form weißer Flitterchen im Crudum vor. Dies ist aber nichts Außergewöhnliches. In der hüttenkundlichen Literatur wird für ein Seigerprodukt aus Hunan (China) ein Gehalt von 2,54 Gew. % für metallisches Antimon angegeben. An gleicher Stelle taucht auch Pyrrhotin mit 1,10 Gew. % auf (QUIRING 1945). Dennoch ist das Vorhandensein von metallischem Antimon nicht zu leugnen. Da die Antimonoxide leicht reduzierbar sind und glühende Holzkohle im Schmelzgefäß vorhanden war, ist bei der Crudumgewinnung auch unweigerlich Metall entstanden (PIETSCH 1942). Obwohl man offenbar bestrebt war, den Seigerprozeß unter Luftabschluß durchzuführen, ließen sich damals sicher geringe Mengen Sauerstoff ausschließen. Auf jeden Fall hat der Sauerstoff ausgereicht, um eine partielle Oxidation der Antimonsulfide zu bewirken. Es wurden in den analysierten Proben ja auch Antimonoxide gefunden. Interessant ist die Tatsache, daß metallisches

Antimon häufig in der Nähe von Kermesit zu beobachten ist. Es ist deshalb anzunehmen, daß sich das metallische Antimon bevorzugt durch Reduktion aus Kermesit gebildet hat. Eine weitere Möglichkeit könnte der Umstand gewesen sein, daß sich aus den vorhandenen Verwitterungskrusten, welche auch Antimonoxide enthalten, unter reduzierenden Bedingungen mit Holzkohle metallisches Antimon gebildet hat.

Nun stellt sich als nächstes die Frage, ob die erwähnte Holzkohle durch Zufall oder mit Absicht in die Hüttenprodukte gelangt ist. Die Herstellung von metallischem Antimon war den Alchemisten des Spätmittelalters sicherlich bekannt. Aber darüber schweigen sich die Hüttenkundler wie Agricola aus. Vor allem fehlen genaue Angaben, wieviel Holzkohle oder Koks als Reduktionsmittel nötig ist, um eine gewisse Menge von metallischem Antimon zu erzeugen. Wahrscheinlich ist die Holzkohle durch Zufall in die Schmelzgefäße gelangt, wenn beispielsweise bei der Aufbereitung der Erze der Arbeitsplatz nicht sauber gewesen ist. War die Holzkohle erst einmal in den Schmelzgefäßen – man betrachtete sie vielleicht gar nicht als etwas Schädliches –, machte man sich wahrscheinlich nicht mehr die Mühe, sie wieder herauszufischen.

Die bewußte Darstellung von metallischem Antimon erfolgte bis ins 16. Jh. vorwiegend durch ein Umschmelzen der Erze mit Salpeter und Weinstein. Im 16./17. Jh. folgte dann die Niederschlagsarbeit durch ein Verschmelzen mit Eisenpartikeln wie Nägeln oder Spänen. In Europa wird die erste Darstellung von metallischem Antimon durch Reduktion von Antimonoxid Johannes Kunkel (1630–1702) zugeschrieben (TAFEL 1953).

TYLECOTE (1987) berichtet in seinem Werk *The early history of metallurgy in Europe* auch über die Gewinnung von Crudum und Metall. Er führt als Beispiel einen Fundort in Schottland an. Metallisches Antimon wurde dort im Jahre 1794 mittels Niederschlagsverfahren gewonnen, als metallurgische Abfälle blieben dabei fayalitische Schlacken zurück. In Sulzburg wurden bei den Grabungen keine Spuren anders garteter metallurgischer Abfälle gefunden, seien es fayalitische Schlacken oder Spuren der Niederschlagsarbeit. Zudem scheint eine andere Art von Schmelzgefäß hierfür nötig gewesen zu sein.

All dies macht es sehr unwahrscheinlich, daß am Wegscheidekopf bei Sulzburg metallisches Antimon in großem Stil gewonnen worden ist. Völlig auszuschließen, ist es für die frühen Perioden aber nicht. Im Falle der Schmelzkampagne des 18. Jhs. ist ganz eindeutig die Gewinnung von Crudum, nicht aber die von Metall überliefert. Weitere Hinweise hierauf könnte eine groß angelegte Grabungskampagne auf den alten Ofenstandorten geben, die vielleicht andere Funde ans Tageslicht bringt. Mit dem hier bearbeiteten Material ist aber eindeutig der Beweis für eine Crudumgewinnung im Spätmittelalter und der frühen Neuzeit erbracht worden.

Für den Schwarzwald und für Deutschland gibt es zu dem in dieser Arbeit vorgestellten Ensemble von Antimonitbergbau und Gewinnung von Antimonium Crudum aus dem Spätmittelalter und der Neuzeit bislang keine Parallelen.

Hier liegt mit den gut erhaltenen Bergbauspuren und den Verhüttungsplätzen ein kultur- und technikgeschichtliches Denkmal ersten Ranges vor, dem man in Zukunft einen besseren Schutz vor Amateurarchäologen und Mineraliensammellern angedeihen lassen sollte. In Mitteleuropa ist nur aus den Vogesen (Silberwald) eine vergleichbare Anlage bekannt. Hier konnte in den 80er Jahren ebenfalls der Nachweis einer metallurgischen Verarbeitung von Antimonit aus dem 15./16. Jh. erbracht werden (FLUCK 1993). Dem Verfasser liegen aber bislang keine Ergebnisse der archäometallurgischen Untersuchungen von den französischen Kollegen vor.

7. Schlußwort und Ausblick:

Es wäre förderlich, wenn der für Deutschland bislang einmalige Fundort umfassend archäometrisch bearbeitet werden könnte. Einige der aufgeworfenen Fragen können nur von Kollegen anderer naturwissenschaftlicher Disziplinen (z.B.: der Paläobotanik) beantwortet werden. Aber auch von kulturhistorischer Seite sind noch viele Fragen offen, die einer Antwort harren: Wer waren die Abnehmer des Crudums? Wozu wurde es im Sulzburger Fall verwendet? Wer hat vom Handel mit den Antimonerzeugnissen profitiert? Etc, etc. Interessant wäre auch die Frage, ob sich an den anderen Antimonvorkommen im Schwarzwald und in Mitteleuropa ähnliche Verhüttungsrelikte finden lassen. Auch hier müßte wie im Falle des Wegscheidekopfes eine umfassende Geländeprospektion einsetzen.

Angeführte Schriften

- AGRICOLA, G.: De re metallica Libri XII. Zwölf Bücher vom Berg- und Hüttenwesen. Basel 1556. Übersetzt und bearbeitet von Carl Schiffner, Düsseldorf 1978
- BEYER, A.: Beyträge zur Bergbaukunde. Dresden 1794, S. 57ff.
- DENNERT, V.: Der Bergbau vom Mittelalter bis heute. In: Geschichte der Stadt Sulzburg, Bd. I, Freiburg 1993, S. 119–217
- DILL, H.: Die Antimonvorkommen der mitteleuropäischen Alpen und Varisziden. In: Z. dt. geol. Ges., 144, Hannover 1993, S. 434–450
- ERCKER, L.: Beschreibung Allerfürnemisten mineralischen Ertztz und Bergwercksarten. Prag 1574. In: Freiburger Forschungshefte, D 34, Berlin 1960, S. 252
- FLUCK, P.: Montanarchäologische Forschungen in den Vogesen. In: Montanarchäologie in Europa, Berichte zum Internationalen Kolloquium „Frühe Erzgewinnung und Verhüttung in Europa“ in Freiburg im Breisgau vom 4.–7. Oktober 1990, Sigmaringen 1993, S. 276ff.
- GOLDENBERG, G.: Archäometallurgische Untersuchungen zur Entwicklung des Metallhüttenwesens im Südschwarzwald. Blei, Silber, Kupfer – Frühgeschichte bis 19. Jh. Dissertation, Freiburg 1994

- GOLDENBERG, G., SIEBENSCHOCK, M. & WAGNER, H.: Spätmittelalterliche und frühneuzeitliche Verhüttung von Antimonerzen bei Sulzburg, Kreis Breisgau-Hochschwarzwald. In: Archäologische Ausgrabungen in Baden-Württemberg 1993, Stuttgart 1994, S. 323–328
- HOFHERR, I.: Eine Antimon-Mineralisation südlich von Sulzburg im Südschwarzwald. In: Ber. Naturf. Ges. Freiburg i. Br., 74, Freiburg 1984, S. 49–71
- METZ, R., RICHTER, M. & SCHÜRENBERG, H.: Die Blei-Zinkerzgänge des Schwarzwaldes. Beih. Geol. Jb., 29, Monographien der deutschen Blei-Zink-Erzlagerstätten 14, Hannover 1957
- MAUS, H.: Geologie und früher Bergbau bei Sulzburg. In: Geschichte der Stadt Sulzburg, Bd. I, Freiburg 1993, S. 9–71
- PAWLEK, F.: Metallhüttenkunde, Berlin 1983 S. 533–539
- PIETSCH, E.: Gmelins Handbuch der Chemie: Antimon. Berlin 1942
- QUIRING, H.: Antimon. In: Die metallischen Rohstoffe, 7, Stuttgart 1945
- TAFEL, V.: Lehrbuch der Metallhüttenkunde. Bd. II, Leipzig 1953, S. 306–356
- TYLECOTE, R.: The early history of metallurgy in Europe. New York, 1987, S. 144–147
- WALENTA, K.: Alter Bergbau auf Antimon und Silber bei Sulzburg. In: Die Markgrafschaft, 9, 1957, S. 3–8
- WALENTA, K.: Die antimonerzführenden Gänge des Schwarzwaldes. In: Jh. geol. Landesamt Baden-Württemberg, 2, Freiburg 1957, S. 13–67
- WALENTA, K.: Neufunde aus dem Schwarzwald. In: Lapis, 3/94, München 1994, S. 36

Eingang des Manuskripts am 12. Dezember 1994

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Berichte der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau](#)

Jahr/Year: 1994/1995

Band/Volume: [84-85](#)

Autor(en)/Author(s): Siebenschock Matthias

Artikel/Article: [Archäometallurgische Untersuchungen zur spätmittelalterlichen und frühneuzeitlichen Verhüttung von Antimonerzen bei Sulzburg im Südschwarzwald 5-26](#)