

HARTMUT KUTZKE und GERHARD EGGERT

## Barstowit – Ein neues Korrosionsprodukt auf Bleifunden aus dem Schiffswrack von Mahdia

Naturwissenschaftliche Methoden helfen heute bei der Beantwortung vieler kulturhistorischer, archäologischer oder restauratorischer Fragestellungen. Der umgekehrte Weg von der Archäologie zur Naturwissenschaft ist dagegen eher selten. Ein Beispiel hierfür gab die Analyse der Korrosionsprodukte auf den Bleifunden des Schiffswracks von Mahdia. Aus einer anfangs rein archäometrischen Untersuchung entwickelte sich eine interessante mineralogische Fragestellung.

Im Laufe der Untersuchung wurden etwa 20 Proben von verschiedenen Bleifunden analysiert. Über die meisten Ergebnisse wurde schon im Ausstellungskatalog berichtet<sup>1</sup>. Neben einer Reihe aus der Literatur bekannten Korrosionsprodukte fand sich allerdings auch eine Verbindung, die sich zunächst nicht eindeutig identifizieren ließ und weiter untersucht wurde<sup>2</sup>. Über den weiteren Fortgang dieser Arbeiten soll hier kurz berichtet werden; die näheren Details und Meßergebnisse sind an anderer Stelle veröffentlicht<sup>3</sup>. Unter den vielen Bleifunden des Wracks von Mahdia befanden sich auch rhombenförmige Bleiobjekte mit einem bisher unbekanntem Verwendungszweck. In einer Höhlung eines dieser Objekte waren bis ca. 1 cm lange, weiße bis transparente Kristallnadeln gewachsen, die in ihrem Äußeren stark an die bekannten Bleichlorid-Nadeln erinnerten. Erste Untersuchungen mit Röntgenbeugung und Infrarotspektroskopie deuteten auf eine Verbindung, die als ein „Unbenanntes Mineral“ mit der provisorischen chemischen Zusammensetzung Pb-O-Cl in der JCPDS-

<sup>1</sup> Die Autoren möchten sich bei Prof. H. Klapper, Bonn, für sein Interesse und seine Unterstützung bedanken. P. Becker, jetzt Xanten, nahm die Proben, und B. Barbier, Bonn, half bei der Durchführung verschiedener Messungen; zu den Proben 12–20 s. o. S. 116. – P. BECKER / H. KUTZKE, Korrosion und Konservierung der Bleifunde. In: G. HELLENKEMPER SALIES u. a. (Hrsg.), Das Wrack. Der antike Schiffsfund von Mahdia. Kat. Rhein. Landesmus. Bonn, Bd. 1,2 (1994) 1077–1080.

<sup>2</sup> Ebd. Probe 1; vgl. auch oben S. 116.

<sup>3</sup> H. KUTZKE / B. BARBIER / P. BECKER / G. EGGERT, Barstowite as a corrosion product on a lead object from the Mahdia shipwreck. *Stud. Conservation* 42 (1997) 176–180. – H. KUTZKE / H. KLAPPER / S. MERLINO / M. PESARO / N. PERCHIAZZI / G. EGGERT, The crystal structure of barstowite,  $Pb_4Cl_6(CO_3) \cdot H_2O$ , determined on crystals from Etruscan slags and from a Late-Hellenistic shipwreck. *Zeitschr. Kristallogr.* 215, 2000, 110–113.

Datei geführt wird, hin<sup>4</sup>. Das Mineral war in der Lagerstätte Kairakty in Zentralkasachstan gefunden worden. Die publizierte Beschreibung erwies sich jedoch als lückenhaft und in einigen Punkten auch als fehlerhaft<sup>5</sup>.

Diese Unklarheiten waren der Anlaß, die Verbindung näher zu untersuchen. Es wurde eine genaue chemische Mikroanalyse durchgeführt und ein möglichst gutes Infrarotspektrum und Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Außerdem konnten wichtige kristallographische Parameter bestimmt werden. Diese Messungen zeigten, daß es sich um ein wasserhaltiges Bleichloridcarbonat handelte. Mit diesen zusätzlichen Informationen war es möglich, die Verbindung in einer erneuten Literaturrecherche als das äußerst seltene Bleimineral Barstowit zu identifizieren. Neben der angeführten Fundstelle in Kasachstan war bisher nur über einen weiteren Fundort berichtet worden: In einem Blei und Antimon führenden Erzgang an der Küste von Cornwall. Der Gang tritt an einer schwer zugänglichen Stelle zwischen Hoch- und Niedrigwasserlinie an die Oberfläche, so daß er regelmäßig überflutet wird. Es kann angenommen werden, daß das Barstowit sich aus anderen Bleierzen unter der Einwirkung des Seewassers gebildet hat.

Das Mineral wurde 1991 von britischen und deutschen Autoren ausführlich beschrieben und nach dem Mineralienhändler Barstow „Barstowit“ genannt<sup>6</sup>. Die chemische Formel wurde mit  $\text{PbCl}_3 \cdot \text{PbCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  angegeben. Alle Daten stimmten mit den von uns gefundenen sehr gut überein, so daß kein Zweifel an der Bestimmung des unbekanntenen Korrosionsproduktes als dem Bleimineral Barstowit bestand.

In der Mineralogie gilt ein Mineral in der Regel erst dann als vollständig beschrieben, wenn auch die Kristallstruktur, d. h. die räumliche Anordnung der Atome, bestimmt worden ist. Dies führt u. a. auch zur Absicherung der chemischen Formel, deren Bestimmung sonst bei solchen recht kompliziert aufgebauten Verbindungen mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist. Eine solche Strukturbestimmung setzt allerdings Kristalle von guter Qualität voraus, die den beiden anderen Gruppen nicht zur Verfügung standen. Auch von dem Material, das uns vom Mahdia-Wrack zur Verfügung stand, war nur ein Stück einer Kristallnadel zur Kristallstrukturanalyse geeignet. Der Kristall wird durch ein festes Netzwerk aus Blei- und Chloratomen aufgebaut. Dieses Netzwerk wird durch Kanäle unterbrochen, in die Wassermoleküle und Carbonatgruppen eingelagert sind. So konnte Barstowit erstmals als Korrosionsprodukt auf einem Bleifund nachgewiesen werden und das Mineral vollständig charakterisiert werden. In der Zwischenzeit wurde unabhängig von dieser Arbeit eine Untersuchung von Proben aus der Lagerstätte in Cornwall veröffentlicht, die zu der gleichen Bestimmung der Kristallstruktur gelangt war<sup>7</sup>.

<sup>4</sup> JCPDS-Nr. 25-1396. In dieser Datei sind die Röntgenbeugungsdaten fast aller bekannten kristallinen Verbindungen aufgeführt.

<sup>5</sup> W. L. MELNIKOVA, A lead oxychloride from the zone of oxydation of the baryte-polymetallic deposit of Karakty, Central Kazakhstan. *Izvestija Acad. Nauk Kazakh SSR, Serija Geologija* 6 (1972) 82-86.

<sup>6</sup> C. J. STANLEY / G. C. JONES / A. D. HART / P. KELLER / D. LLOYD, Barstowite, a new mineral from Bounds Cliffs, St. Endellion, Cornwall. *Mineralog. Magazine* 55, 1991, 121-125.

<sup>7</sup> M. STELLE / J. J. PLUTH / C. J. STANLEY, Crystal structure of barstowite ( $3\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). *Mineralog. Magazine* 63, 1999, 901-907.

Neben den Vorkommen in Kasachstan und in Cornwall war zu dieser Zeit das Bleiobjekt vom Mahdia-Schiffswrack das dritte bekannte Vorkommen des Barstowits. Interessanterweise wurde kurz darauf in Italien und Griechenland ebenfalls Barstowit gefunden, und dort ebenfalls in archäologischen Kontexten. Cerutti und Preite berichten über Untersuchungen von Mineralen, die sich auf Schlacken aus etruskischer Zeit gebildet haben<sup>8</sup>. Die Hauptfundstellen sind in der Toskana, in der Umgebung von Baratti. Vor allem Kupfer- und Eisenerze, die als Begleitelement Blei enthalten, wurden hier erschmolzen und verarbeitet. Auf den Schlacken bildeten sich im Laufe der Zeit – bei den Fundstellen am Strand wohl auch unter Einwirkung des Seewassers – eine Reihe von Sekundärmineralen. Neben wohlbekannten Mineralen fanden sich auch Seltenheiten wie Diaboleit, Elyit oder Barstowit. Angeregt durch diese Ergebnisse untersuchten Perchiazzi und Rewitzer Schlackenproben aus Laurion<sup>9</sup>. Auch dort fand sich Barstowit und dazu noch ein nicht vollständig identifiziertes Bleimineral. Gemeinsam ist all diesen Vorkommen, daß Barstowit in jeweils nur sehr geringen Mengen neben anderen Bleimineralen gefunden wird. Dies und seine große Ähnlichkeit im äußeren Erscheinungsbild mit weitaus geläufigeren Bleimineralen lassen vermuten, daß Barstowit oft übersehen wird und weitaus häufiger ist, als bisher angenommen wurde.

Barstowit ist nicht das einzige Bleimineral, das ‚neu‘ auf archäologischen Objekten gefunden wurde. So wurde z. B. 1995 über das Vorkommen von Pyromorphit, einem Bleiphosphatchlorid, als Korrosionsprodukt auf bronzezeitlichen Bleiperlen aus Schottland berichtet<sup>10</sup>. Das altbekannte Blei ist also ein Element, das immer wieder für Überraschungen sorgt; und auch in Zukunft ist sicher mit dem Auffinden bisher nicht beschriebener Verbindungen im archäologischen Kontext zu rechnen.

<sup>8</sup> G. CERUTTI / D. PREITE, Mineralien der etruskischen Schlacken von Baratti, Toskana. LAPIS 20,4 (1995) 13–18.

<sup>9</sup> N. PERCHIAZZI / C. REWITZER, Die weltbesten Barstowite und ein neues Sekundärmineral aus Lavrion, Griechenland. Ebd. 30 f.

<sup>10</sup> M. DAVIES / F. HUNTER / A. LIVINGSTONE, The corrosion, conservation and analysis of a lead and cannel coal necklace from the early bronze age. Stud. Conservation 40 (1995) 257–264.