

Chemische Untersuchung von Münzen aus der ehemaligen Pfarrkirche St. Martin in Müllheim/Baden*

WOLFGANG CZYGAN

1. Einleitung

Das Ziel der chemischen Untersuchung von Münzen aus einem geschlossenen Fundkomplex aus Müllheim sowie im Vergleich dazu einiger weiterer Münzen aus Müllheim und aus Breisach bestand in

- der Bestimmung des Silber-Gehaltes,
- der Feststellung, ob und in welchem Umfang andere Metalle legiert sind,
- der Gewinnung von Aussagen über die Herkunft des Münzmetalls.

Für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Münzen war keine apparative Einrichtung zur zerstörungsfreien Analyse verfügbar. Allerdings ist darauf hinzuweisen, daß zerstörungsfreie Methoden, die nur die Zusammensetzung einer dünnen Oberflächenschicht zu messen gestatten, den Nachteil haben, daß die Analyse oft nicht repräsentativ für die Münzlegierung ist. Dabei wirken sich vor allem Änderungen der Zusammensetzung an der Oberfläche der Münzen infolge selektiver Korrosion des Kupfers verfälschend auf die Analyse aus.¹ Ferner ist zu berücksichtigen, daß die zerstörungsfreien Methoden eine Reihe anderer Nachteile haben, z. B. relativ hohe (schlechte) Nachweisgrenzen für Spurenelemente bei der häufig verwendeten energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse.

Da andererseits umfangreiches Untersuchungsmaterial zur Verfügung gestellt wurde, wurden die für Gesteine und Minerale benutzten Methoden der Atomemissionsspektrometrie mit Plasma-Anregung (ICP-AES) und der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) mit den dafür erforderlichen Aufschlußverfahren angewandt. Es handelt sich um Methoden, die sich durch sehr niedrige Nachweisgrenzen für die meisten Elemente auszeichnen.

2. Untersuchungsmethoden

2.1 Reinigungsverfahren

Die für die chemische Analyse ausgewählten Münzen wiesen eine mehr oder weniger starke Korrosionsschicht auf, die im Durchschnitt 3–5% des Gesamtgewichts der Münzen ausmachte. Für die Bestimmung der Zusammensetzung des verwendeten Münzmetalls war daher eine Entfernung der Korrosionsschicht erforderlich.

* Manuskript eingegangen im Januar 1996.

1 F. SCHWEIZER, Methoden der Analyse von Münzen: Vom Proberstein zur Protonenaktivierung. Arch. Schweiz 15/3, 1992, 157–162.

Als wirksamste Methode erwies sich ein Verfahren, bei dem die Münze in einem Becherglas in Tickopurlösung (J80U, 10%ig) unter Zugabe je einer Spatelspitze Carborundpulver (Korngröße 220) und feinem Quarzpulver in ein Ultraschallbad gestellt wird. Je nach Stärke der Korrosionsschicht erfolgt eine 15- bis 60minütige Ultraschallbehandlung, an die sich eine Nachreinigung mit Ethanol und bidestilliertem Wasser anschließt.

2.2 Qualitative Übersichtsanalyse

Von den verschiedenen Stempelgruppen der Münzen wurden zunächst fünf Münzen für eine qualitative Übersichtsanalyse ausgewählt. Diese Analyse wurde mit einer Elektronenstrahlmikrosonde (EMS) durchgeführt, und zwar sowohl an der Korrosionsschicht als auch an den davon befreiten Münzen.

2.3 Quantitative Analyse mittels ICP-AES und AAS

Um die Mehrzahl der interessierenden Elemente (außer Au) bestimmen zu können, wurde von den gereinigten Münzen ein Stück von ca. 0,1 g abgebrochen, genau ausgewogen und in 25 ml 10%iger HNO_3 aufgelöst. Mit ICP-AES wurden aus den 50fach verdünnten Lösungen Ag und Cu, aus den Original-Aufschlußlösungen die Elemente Pb, Zn, Sn, Sb, Bi sowie Fe und eine Reihe weiterer Elemente gemessen.

Bei den Proben mit höheren Gehalten an Cu, Pb und Zn wurden diese Elemente außerdem mit Flammen-AAS bestimmt. Proben mit höheren Bi-Gehalten wurden mit Graphitofen-AAS überprüft.

Die Bestimmung von Au, durchgeführt mit Graphitofen-AAS, erforderte einen gesonderten Aufschluß: ein Stück der Münzen von ca. 15 mg wurde in Königswasser gelöst, die eingedampfte Lösung mit 10 ml 2n HCl aufgenommen und mit 1 ml MIBK extrahiert.

3. Analysenergebnisse

3.1 Qualitative Analysen

Die qualitative Übersichtsanalyse der Korrosionsschicht der Münzen ergab hohe Gehalte an Silber, im Mittel ca. 75 Gew.-% Ag, und mittlere Gehalte an Chlor, ca. 25 Gew.-% Cl, sowie geringe Gehalte an Si, Al, Fe und Ca.

Während die vier letzteren Elemente auf anhaftende Bodenpartikel zurückgeführt werden können, handelt es sich bei der vorherrschenden Substanz der Korrosionsschicht um die chemische Verbindung Silberchlorid (AgCl), wie mit einer Röntgendiffraktometeraufnahme nachgewiesen wurde. AgCl ist mineralogisch als Chlorargyrit (Hornsilber, Kerargyrit) bekannt und kommt als Zersetzungsprodukt von Silbermineralen auf Erzgängen vor. Es ist anzunehmen, daß die AgCl -Schicht der Münzen dadurch entstanden ist, daß chlorhaltige Wässer im Laufe der Jahrhunderte durch die Fundschicht (Gemisch aus Bauschutt und Erde)² diffundiert sind und mit den Silbermünzen reagiert haben. Für Grundwässer werden 10–30 mg/l Chlor angegeben, die in der Nähe von Salzlagerstätten bis zu 100 mg/l Cl ansteigen können.³ Für den Fundort Müllheim ist eine gewisse Chlor-Kontami-

2 Vgl. M. SCHMAEDECKE, Ein Münzfund des 12. Jahrhunderts aus Müllheim, Kreis Breisgau-Hochschwarzwald. In diesem Band S. 737 ff.

3 J. GRIMM-STREHLE (Bearb.), Grundwasserüberwachungsprogramm: Geogen geprägte Hintergrundbeschaffenheit. Hrsg. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (Karlsruhe 1994).

Tabelle 1 Chemische Zusammensetzung von Münzen aus Müllheim (1.1–2., 15011, 15012, 12661, 11043) und Breisach (4737–4744).

Proben-Nr.	Ag %*	Cu %	Pb %	Zn ppm	Sn ppm	Sb ppm	Bi ppm	Au ppm
1.1 53	90,8	5,77	0,56	685	160	63	620	2880
56	89,9	8,34	0,67	140	37	31	920	1090
62	92,0	5,29	0,59	1145	245	< 10	630	4660
68d	92,4	6,66	0,47	145	33	< 10	815	1220
82	91,5	6,12	0,52	730	250	40	880	980
90k	90,5	6,86	0,59	750	120	< 10	755	1230
91q	90,7	6,38	0,51	690	210	45	890	970
1.2 61a	88,9	8,35	1,19	1100	390	115	745	3840
64	91,0	7,34	0,41	130	49	58	32	46
67b	91,7	6,84	0,36	1170	77	54	1580	650
80	91,0	9,00	0,62	570	43	71	770	580
86	90,5	8,43	0,56	435	435	150	315	425
1.3 52	91,1	6,53	1,03	1335	185	35	1550	1470
54	90,9	6,78	0,70	735	145	42	830	180
87m	91,5	5,23	1,11	915	280	17	920	3800
91d	92,4	5,88	0,53	355	41	< 10	810	1060
91n	90,8	7,49	0,75	375	61	58	170	955
1.4 48	90,7	7,21	0,76	1550	415	105	1510	34
50	92,0	7,41	1,44	46	< 10	110	635	8,7
74	93,1	5,97	0,72	970	210	79	540	1760
87c	92,9	6,47	0,71	1065	490	52	570	1180
91u	91,9	4,99	1,18	1055	235	110	645	2750
1.5 3b	89,7	8,56	0,70	190	94	95	215	13
68c	90,4	7,87	0,73	1395	205	85	620	1910
87i	91,8	7,13	0,74	1665	245	86	620	2300
91e	92,6	7,51	0,73	1330	185	49	635	1830
1.6 87f	92,2	6,66	0,82	325	78	90	275	1010
87j	93,3	5,12	0,40	360	78	105	165	1400
90m	92,3	6,09	0,74	650	130	180	130	1630
1.7 87b	92,6	5,39	0,60	675	61	< 10	735	1170
91m	89,9	8,27	0,32	72	20	135	1190	43
91s	90,7	6,50	0,80	1115	390	55	760	2690
1.8 6b	90,6	5,88	1,84	1770	220	80	365	1190
59	93,4	5,62	0,61	955	205	45	475	2470
67a	94,0	6,38	0,62	1680	245	93	635	1920
1.9 66	92,0	6,65	0,68	1710	210	140	500	2120
90b	92,6	6,57	0,61	870	145	43	645	1330
90c	90,9	6,15	0,53	280	73	< 10	665	1630
2. 68a	91,1	5,73	0,80	1090	340	10	510	3690
68e	90,2	7,06	0,59	770	105	52	27	1180
83	90,0	7,50	0,58	100	< 10	62	31	195
15011	90,1	5,82	0,59	930	380	70	525	2570
15012	90,7	6,71	0,77	1550	300	100	505	5040
12661	94,5	2,75	1,08	18	< 10	70	500	1670
11043	77,5	21,8	0,32	190	74	450	5270	63
4737	93,7	3,80	0,92	57	< 10	< 10	390	1440
4738	94,8	3,35	0,82	30	65	90	110	1370
4739	95,4	3,46	1,03	51	< 10	35	200	2610
4740	95,5	2,84	0,85	60	40	10	130	3160
4742	93,3	4,75	1,13	69	< 10	45	420	2410
4743	89,4	5,66	0,99	105	35	190	760	1110
4744	93,2	2,69	1,12	25	< 10	< 10	290	1460

* % = Gewichts-Prozent

nation durch das ehemalige Salzbergwerk Buggingen und den noch andauernden Salzabbau bei Mulhouse/Elsaß denkbar, wofür eine weiträumige Salzverfrachtung von den Halden durch Wind verantwortlich ist.

Die qualitative Übersichtsanalyse der von der Korrosionsschicht befreiten Münzen zeigte sehr hohe Gehalte an Silber, ca. 93% Ag, geringe Gehalte an Kupfer, ca. 6% Cu, und sehr geringe Gehalte an Blei, < 1 %Pb.

3.2 Quantitative Analysen

Mit eindeutig meßbaren Gehalten wurden die Elemente Ag, Cu, Pb, Zn, Sn, Sb, Bi und Au nachgewiesen (Tab. 1). Allerdings liegen bei einigen Münzen die Gehalte für Sn und Sb unter der Nachweisgrenze von 10 ppm.

Eisen, das nicht in die Tabelle mit aufgenommen wurde, ist in der Mehrzahl der Münzen im nicht reproduzierbaren Bereich unter 10 ppm Fe, in einigen wenigen zwischen 10 und 30 ppm Fe vorhanden. Es könnte sich hierbei eventuell um Eisen aus Relikten der nicht immer vollständig entfernbaren Korrosionsschicht handeln. Wahrscheinlicher ist aber, daß diese Eisenspuren auf den Verhüttungsprozeß oder das verwendete Erz bzw. Münzmetall zurückzuführen sind. Letzteres ist bei zwei Münzen aus Breisach anzunehmen, die relativ viel Eisen enthalten (Nr. 4743: 455 ppm, Nr. 4744: 62 ppm Fe).

Ferner wurden Testmessungen auf weitere Elemente durchgeführt, die für As, Cd, Cr, Mn, Ni und V sehr niedrige, nicht reproduzierbare Gehalte im Bereich der Nachweisgrenze ergaben, während die Gehalte an Co, Ga, Ge, Hg, In, Mo, Se und Te unter der Nachweisgrenze lagen.

Wie aus der Analysentabelle (Tab. 1) zu ersehen ist, schwanken die Hauptelemente nur in sehr engen Grenzen, wobei keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Münzgruppen 1.1 bis 2. feststellbar sind. Dieses geht auch aus der Tabelle 2 hervor, in der die Variation mit Minimal- und Maximalwert sowie der Mittelwert für die Gruppen 1.1–2. aus Müllheim und die Gruppe 4737–4744 aus Breisach angegeben ist.

Eine gleichartige Zusammensetzung wie die Gruppen 1.1–2. weisen die Münzen mit den Nummern 15011 und 15012 auf (Tab. 1). Davon heben sich die übrigen Gruppen deutlich ab: Die Münzen mit den Nummern 4737–4744 haben durchschnittlich etwas höhere Silber- und Bleigehalte sowie deutlich niedrigere Kupfergehalte. Ähnliche Gehalte mit größerer Übereinstimmung mit der Gruppe 4737–4744 hat die Münze Nr. 12661. Dagegen weist die Münze Nr. 11043 mit 77,5% Ag und 21,8% Cu eine völlig andere Zusammensetzung auf.

Hinsichtlich der Spurenelemente ergibt sich ein sehr indifferentes Bild. Die Gehalte variieren sehr stark von ca. zehn ppm bis zu einigen tausend ppm, so daß eine Mittelwertbildung nur bedingt sinnvoll erscheint. Relativ gleichartige, vergleichsweise gering schwankende Spurenelementgehalte sind jedoch innerhalb der Münzgruppe 4737–4744 festzustellen. Während die Gehalte an Zn und Sn deutlich niedriger liegen, bewegen sich die Gehalte an Sb, Bi und Au im Rahmen der Gruppen 1.1–2.

Auffallend sind die extrem hohen Gehalte an Sb und Bi in der relativ Ag-armen und Cu-reichen Münze Nr. 11043 (Tab. 1). Ferner soll bei der Münze Nr. 15012 auf den mit 5040 ppm von allen Münzen höchsten Au-Gehalt hingewiesen werden, der bei der Gruppe 1.1–2. nur von einer Münze (Nr. 1.1/62, Tab. 1) mit 4660 ppm annähernd erreicht wird.

Bei einigen Münzen war die Korrosion sehr tiefgreifend. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, daß die bei der einen oder anderen Münzgruppe stark streuenden Analysenwerte auf eine Veränderung der ursprünglichen Münzlegierung infolge selektiver Herauslösung oder Anreicherung einzelner Elemente zurückzuführen ist.

Statistische Aussagen zur Differenzierung der einzelnen Münzgruppen sind wegen der jeweils zu geringen Anzahl nur bedingt möglich. Zur Veranschaulichung der Analysenergebnisse wurden einige Korrelationsdiagramme gezeichnet. Jede Münzgruppe, auch die Untergruppen 1.1–2., wurde mit

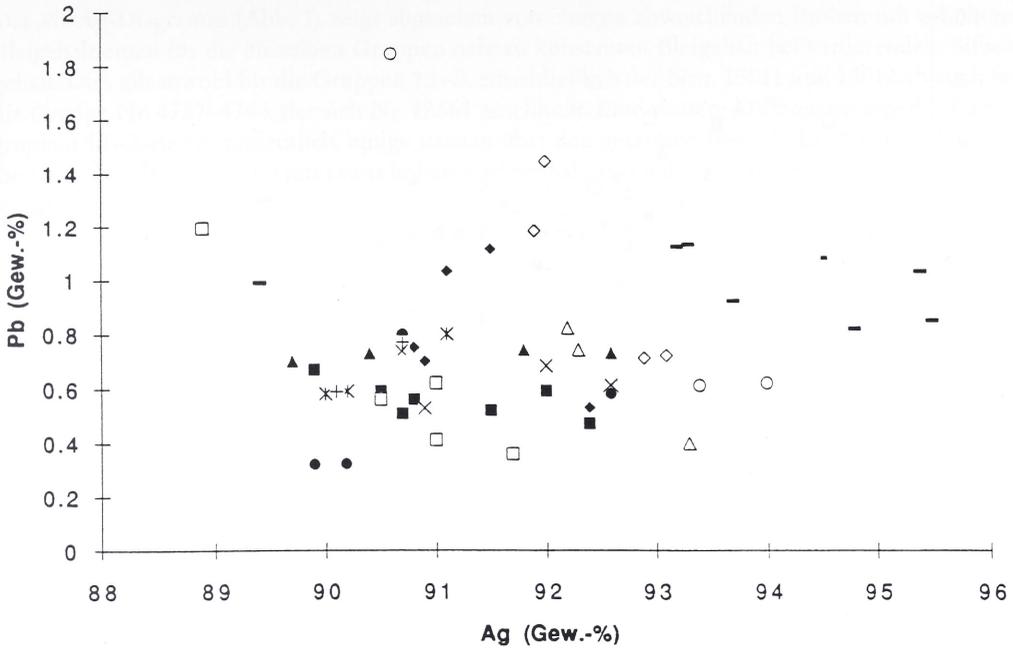


Abb. 1 Korrelationsdiagramm für Blei und Silber in den Münzen aus Müllheim: Nr. 1.1 ■, Nr. 1.2 □, Nr. 1.3 ◆, Nr. 1.4 ◇, Nr. 1.5 ▲, Nr. 1.6 △, Nr. 1.7 ●, Nr. 1.8 ○, Nr. 1.9 ×, Nr. 2. ×, Nr. 15011/12 +, Nr. 12661 -, Breisach: Nr. 4737-4744 -.

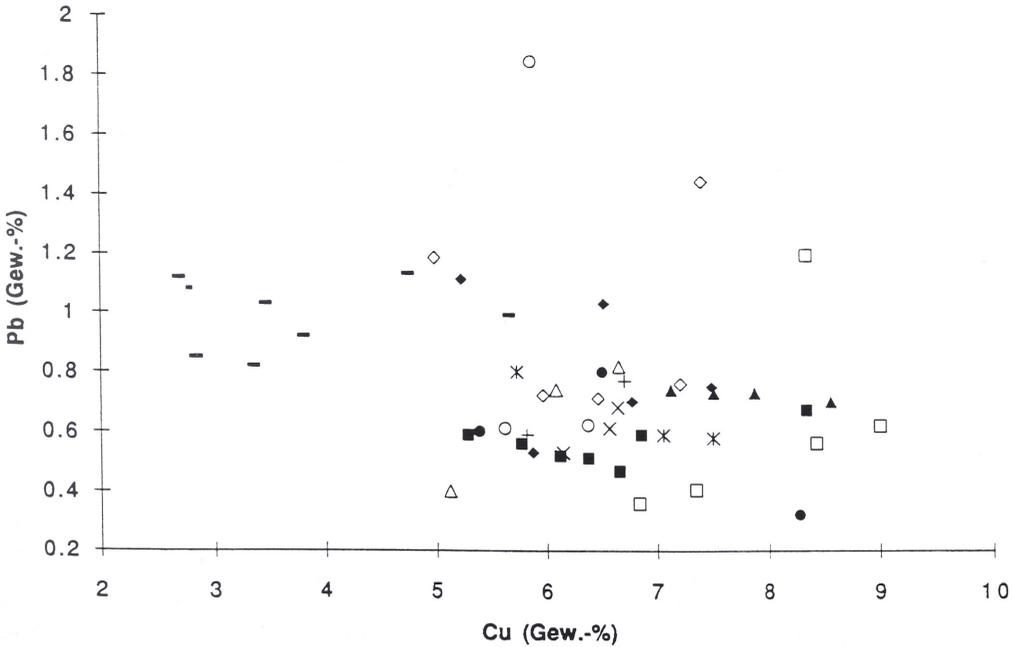


Abb. 2 Korrelationsdiagramm für Blei und Kupfer in den Münzen aus Müllheim und Breisach; Symbole wie Abb. 1.

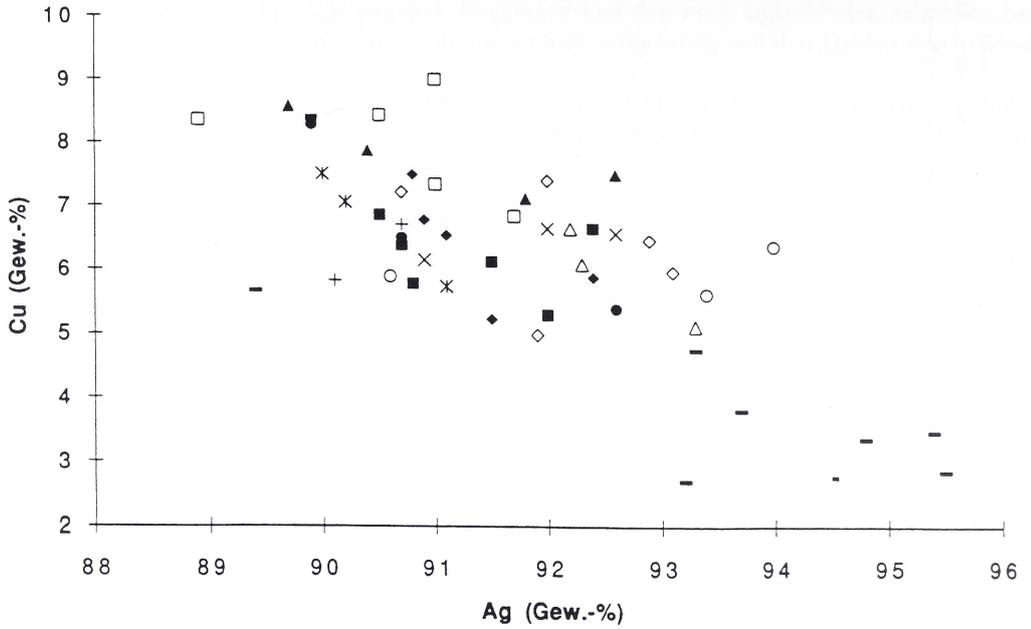


Abb. 3 Korrelationsdiagramm für Kupfer und Silber in den Münzen aus Müllheim und Breisach; Symbole wie Abb. 1.

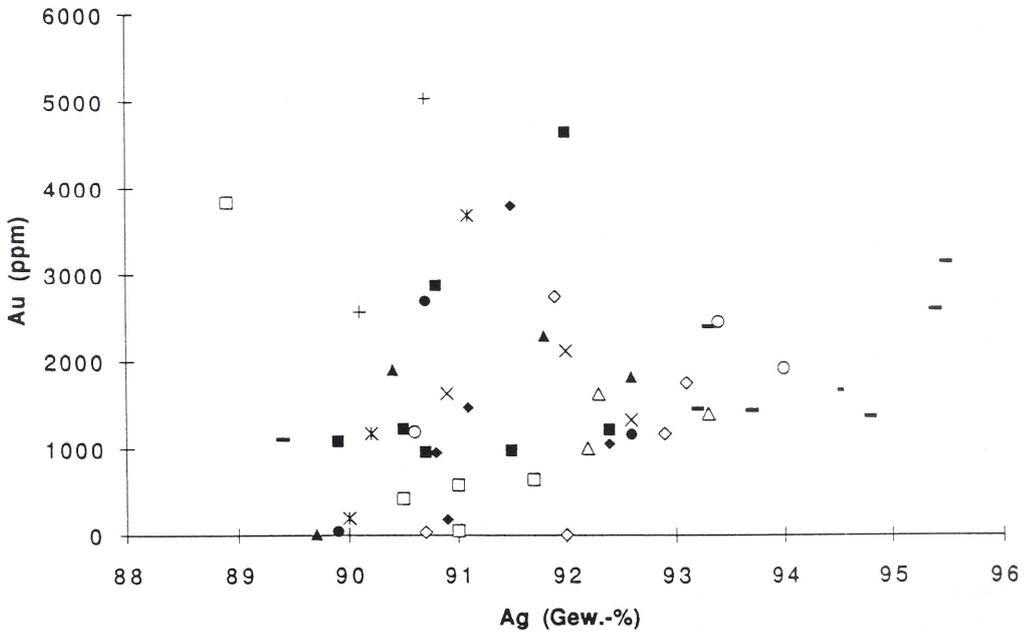


Abb. 4 Korrelationsdiagramm für Gold und Silber in den Münzen aus Müllheim und Breisach; Symbole wie Abb. 1.

einem eigenen Symbol dargestellt. Die Münze Nr. 11043 mit ihren sehr stark abweichenden Gehalten konnte nicht in die Diagramme miteinbezogen werden. Nur bei den Elementverhältnissen Pb/Ag, Pb/Cu und Cu/Ag zeichnet sich ein erkennbarer Unterschied zwischen den Münzen der Fundstellen Müllheim und Breisach ab.

Das Pb/Ag-Diagramm (Abb. 1) zeigt abgesehen von einigen abweichenden Proben mit erhöhtem Bleigehalt einen für die einzelnen Gruppen nahezu konstanten Bleigehalt bei variierendem Silbergehalt. Dies gilt sowohl für die Gruppen 1.1–2. einschließlich der Nrn. 15011 und 15012 als auch für die Gruppe Nr. 4737–4744, der sich Nr. 12661 anschließt. Eine weitere Differenzierung der Untergruppen 1.1–2. ist nur undeutlich, einige streuen über den gesamten Bereich. Immerhin heben sich die Gruppen Nr. 1.4 und 1.5 mit etwas höheren Bleigehalten von den Gruppen 1.1 und 1.2 mit etwas niedrigeren Bleigehalten ab.

Ein ähnliches Bild ergibt sich für das Pb/Cu-Diagramm (Abb. 2): Ein fast konstanter Bleigehalt (abgesehen von einigen Ausreißern) ist verknüpft mit einem über einen großen Bereich variierenden Kupfergehalt. Auch eine ähnliche Gruppenanordnung wie in Abbildung 1 ist erkennbar.

Das Cu/Ag-Diagramm (Abb. 3) zeigt als einziges eine deutliche Element-Korrelation, und zwar eine negative; d. h. mit zunehmendem Silbergehalt nimmt der Kupfergehalt ab. Von einigen Ausreißerwerten abgesehen weisen folgende Münzgruppen ähnliche Cu/Ag-Verhältnisse und eine Zusammengruppierung auf: einerseits Nr. 1.2, 1.4, 1.6, andererseits Nr. 1.1, 1.3, 1.7, 2., 15011, 15012, ferner Nr. 4737–4744, 12661.

Um festzustellen, ob eine Beziehung zwischen dem Gold- und Silber-Gehalt besteht, wurde das Au/Ag-Diagramm (Abb. 4) gezeichnet. Obgleich insgesamt eher eine wolkenartige Verteilung vorliegt, scheint bei einzelnen Gruppen ein Trend zu einer positiven Korrelation vorzuliegen, z. B. Nr. 1.4, 2. und 4737–4744. Für eine signifikante Aussage ist allerdings die Probenzahl zu gering.

4. Interpretation der Analyseergebnisse

4.1 Vergleich der Münzgruppen untereinander und mit anderen Funden

Die Analysen zeigen, daß es sich mit Ausnahme der Nr. 11043 um relativ silberreiche Münzen mit moderatem Kupfer- und meist niedrigem Bleigehalt handelt. Obgleich anscheinend bisher nur relativ wenige und damit für einen allgemeinen Überblick nicht repräsentative Analysen von Silbermünzen publiziert worden sind, soll ein kurzer Vergleich mit einigen anderen Münzfunden durchgeführt werden (Tab. 2 u. 3).

Die Zusammensetzung der Müllheimer Münzen ist hinsichtlich der Hauptkomponenten Ag, Cu, Pb vergleichbar der der Otto-Adelheid-Pfennige und der frühislamischen Münzen. Bei den Breisacher Münzen besteht eine große Ähnlichkeit mit den deutschen Münzen aus der zweiten Hälfte des 10. Jahrhunderts (Tab. 2).

Deutlich silberreicher und damit kupferärmer (bei ähnlichem Pb-Gehalt) sind dagegen die römischen Münzen von Kaiseraugst (Tab. 3). Andere römische Münzen (Tab. 3) wie auch die deutschen Münzen aus der ersten Hälfte des 11. Jahrhunderts (Tab. 2) weisen eine erhebliche Streuung der Hauptelementgehalte auf.

Eine starke Streuung der Spurenelemente ist bei allen mittelalterlichen und antiken Münzen festzustellen, soweit Analysendaten vorliegen (Tab. 2 u. 3). Beim Vergleich der Müllheimer und Breisacher Münzen mit anderen Münzfunden fällt auf, daß die deutschen Münzen des 10. und 11. Jahrhunderts sehr hohe Maximalwerte an Zink und Zinn aufweisen, was hinsichtlich des Zinns auch für die Otto-Adelheid-Pfennige und die römischen Münzen von Kaiseraugst gilt.

Wismut ist in den Otto-Adelheid-Pfennigen und den deutschen Münzen des 10. und 11. Jahrhunderts ebenfalls stärker vertreten. Dagegen liegen die Gold-Gehalte der Müllheimer und Breisacher Münzen im Rahmen der deutschen Münzen des 10. und 11. Jahrhunderts und der römischen Münzen, während die Otto-Adelheid-Pfennige, die römischen Münzen von Kaiseraugst und vor allem die frühislamischen Münzen deutlich höhere Gold-Gehalte haben.

Aus der Zusammensetzung der Mehrzahl der Münzen von Müllheim wie auch der von Breisach ergibt sich, daß normale silberhaltige Galenit-Erze für das Münzmetall verwendet worden sind. Die stärker streuenden Spurenelementgehalte lassen jedoch vermuten, daß das Silber aus Erzen verschied-

dener Lagerstätten stammt oder auch auf ein Recycling von Silber zurückzuführen ist, d. h. daß ältere Münzen oder Gegenstände unterschiedlicher Herkunft für die Münzprägung eingeschmolzen worden sind. Auf das Problem des Recycling weist STERN hin:⁴ „Um so intensiver ist zu allen Zeiten die Wiederverwendung gebrauchten Silbers („Recycling“) gewesen, so daß die Herkunftsbestimmung von Silberartefakten, etwa aufgrund von Lagerstätten-spezifischen Spurenelementkonfigurationen nur in seltenen Fällen möglich ist.“ Dennoch soll versucht werden, gewisse Anhaltspunkte für die Herkunft des Münzmetalls zu erhalten.

4.2 Silbererze und Silbergewinnung

Das in der Erdkruste mit durchschnittlich 70 ppb (= mg/t) vorkommende Silber kann aus folgenden Erzmineralen gewonnen werden:

			<u>% Ag-Gehalt</u>
gediegenes Silber		Ag	100
Bleiglanz	= Galenit	PbS	bis 0,5 (-1)
Fahlerze	z. B. Tetraedrit	Cu ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	bis ca. 5
komplexe Kieserze	mit Galenit, Sphalerit (ZnS), Pyrit (FeS ₂), Chalkopyrit (CuFeS ₂), Fahlerzen u. a.		bis ca. 0,03

Als Münzmetall stand gewöhnlich nicht gediegenes Silber zur Verfügung, das im Vergleich zu den silberhaltigen Sulfiderzen relativ selten ist. Ganz überwiegend erfolgte früher die Silbergewinnung aus dem Galenit. Die Silberträger im Galenit stellen kleine Einschlüsse vorwiegend folgender Minerale dar:

			<u>% Ag-Gehalt</u>
Fahlerze	= Tetraedrit	Cu ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	bis ca. 5
	= Tennantit	Cu ₁₂ As ₄ S ₁₃	bis ca. 5
Rotgültigerze	= Pyrargyrit	Ag ₃ SbS ₃	60
	= Proustit	Ag ₃ AsS ₃	65
Antimonsilber	= Dyskrasit	Ag ₃ Sb	75
Silberglanz	= Argentit	Ag ₂ S	87
Silberwismutglanz	= Schapbachit	AgBiS ₂	28

Die Silbergehalte im Galenit, dem häufigsten und wichtigsten Silbererz, betragen gewöhnlich 0,01 bis 0,5% Ag, gelegentlich bis ca. 1%.

Auf den Galenit als Silbererz für die Müllheimer und die übrigen analysierten Münzen weist der in allen Münzen vorhandene Bleigehalt von etwa 0,5–1% Pb hin. Dieser Bleigehalt beruht auf dem Verhüttungsverfahren des Galenits:⁵ Die durch Abtrennung von Gangartmineralen zu einem Erzkonzentrat angereicherten Sulfiderze werden zunächst bei ca. 800 °C geröstet. Dabei werden Schwefel, Arsen und Antimon weitgehendst ausgetrieben. Das entstehende schlackenartige Produkt wird mit bestimmten Zuschlagstoffen, z. B. Bleiglätte (PbO), geschmolzen, wobei sich das Silber im flüssigen Blei ansammelt. Daran schließt sich der Vorgang der Kupellation an, das Abtreiben des Silbers aus der silberangereicherten Bleischmelze. Hierbei wird durch Erhitzen auf 900 bis 1000 °C mittels eines Gebläses das Blei an der Oberfläche der Schmelze oxidiert, die so entstehende Bleiglätte wird entfernt und zurück bleibt das Silber mit einem Reinheitsgrad von ca. 98,5 %.

4 W. B. STERN, Zur zerstörungsfreien Zustandsdiagnose: Metallkundliche Untersuchungen an antiken Silberlegierungen. In: F. SCHWEIZER/V. VILLIGER, Methoden zur Erhaltung von Kulturgütern (Bern, Stuttgart 1989).

5 M. BLEDTNER/M. MARTIN, Erz- und Minerallagerstätten des Mittleren Schwarzwaldes. Hrsg. Geol. Landesamt Baden-Württemberg Freiburg (Freiburg 1986). – G. GOLDENBERG, Archäometallurgische Untersuchungen zur Entwicklung des Metallhüttenwesens im Südschwarzwald. Diss. Geowiss. Fak. Univ. (Freiburg 1994).

Tabelle 2 Vergleich der chemischen Zusammensetzung von deutschen Silber-Münzen verschiedener Herkunft (Ag, Cu, Pb in Gew.-%; Zn, Sn, Sb, Bi, Au in ppm; * = Werte <10 als 5 gerechnet; +/- = keine Einzelwerte, nur Bereich angegeben; -x- = nur wenige Einzelwerte).

	Müllheim, Nr. 1.1-2.			Breisach, Nr. 4737-4744			Otto-Adelheid-Pfennige ¹			Deutsche Münzen		
	Variation		ø	Variation		ø	Variation		ø	Variation		ø
	1. Hälfte 10. Jh. ²			2. Hälfte 10. Jh. ²			1. Hälfte 11. Jh. ³			Variation		ø
Ag	88,9 - 94,0	91,4	89,4 - 95,5	93,6	82,32 - 95,07	90,78	90,25 - 97,55	94,88	60,90 - 91,85	79,55		
Cu	4,99 - 9,00	6,73	2,69 - 5,66	3,79	3,60 - 16,25	8,07	1,71 - 6,56	3,98	7,26 - 36,45	18,96		
Pb	0,32 - 1,84	0,72	0,82 - 1,13	0,98	0,10 - 0,96	0,44	0,23 - 2,60	0,76	0,33 - 2,06	0,99		
Zn	46 - 1770	810	25 - 105	57	<10 - 300	-/-	<50 - 5000	-/-	50 - 5000	-/-		
Sn	<10 - 490	170*	<10 - 65	23*	0 - 6000	410	<25 - 6000	-x-	77 - 20000	-x-		
Sb	<10 - 180	65*	<10 - 190	54*	0 - 20	-/-	0 - 100	-x-	<20 - 100	-x-		
Bi	27 - 1580	640	110 - 760	330	180 - 5200	2030	100 - 3700	910	160 - 2200	970		
Au	9 - 4660	1500	1110 - 3160	1940	0 - 7300	2590	<10 - 5500	1960	<10 - 2000	1050		

- 1 KRAUME/HATZ (Text Anm. 6) 13 ff. u. Anlagen 1-3. Mittelwerte (ø) der Typen III und IV aus n = 25, ø Sn aus n = 17.
- 2 E. KRAUME/V. HATZ, Silberanalysen deutscher Münzen des 10. Jahrhunderts, Hamburger Beitr. Numismatik VII/21, 1967, 35 ff.; ø aus n = 18.
- 3 Ebd.: ø aus n = 9.

Tabelle 3 Vergleich der chemischen Zusammensetzung der Münzen von Müllheim und Breisach mit antiken Silber-Münzen (Ag, Cu, Pb in Gew.-%; Zn, Sn, Sb, Bi, Au in ppm).

	Müllheim Nr. 1.1-2.		Breisach Nr. 4737-4744		Römische Münzen von Kaiseraug ¹		Römische Münzen ²		Frühislamische Münzen ³	
	Variation		Variation		Variation		Variation		Variation	
Ag	88,9 - 94,0	91,4	89,4 - 95,5	93,6	82,32 - 95,07	90,78	90,25 - 97,55	94,88	60,90 - 91,85	79,55
Cu	4,99 - 9,00	6,73	2,69 - 5,66	3,79	3,60 - 16,25	8,07	1,71 - 6,56	3,98	7,26 - 36,45	18,96
Pb	0,32 - 1,84	0,72	0,82 - 1,13	0,98	0,10 - 0,96	0,44	0,23 - 2,60	0,76	0,33 - 2,06	0,99
Zn	46 - 1770	810	25 - 105	57	<10 - 300	-/-	<50 - 5000	-/-	50 - 5000	-/-
Sn	<10 - 490	170*	<10 - 65	23*	0 - 6000	410	<25 - 6000	-x-	77 - 20000	-x-
Sb	<10 - 180	65*	<10 - 190	54*	0 - 20	-/-	0 - 100	-x-	<20 - 100	-x-
Bi	27 - 1580	640	110 - 760	330	180 - 5200	2030	100 - 3700	910	160 - 2200	970
Au	9 - 4660	1500	1110 - 3160	1940	0 - 7300	2590	<10 - 5500	1960	<10 - 2000	1050

- 1 U. NAEF, Archäometrische Untersuchungen am römischen Silberschatz Kaiseraugst (Diss. Phil.-Nat. Fak. Univ. Basel 1984). Für Ag, Cu, Pb, Au Variation der Münzgruppen Aquileia, Arelate, Siscia, Thessalonica, Treveri; für Zn, Sn Variation der genannten Münzgruppen.
- 2 Nach COPE 1972 aus: J. RIEDERER, Kunstwerke chemisch betrachtet. Materialien, Analysen, Altersbestimmung (Berlin, Heidelberg 1981).
- 3 Nach CALEY 1957 aus: RIEDERER (Tab. 3 Anm. 2).

Bei der Verhüttung von Blei-Silbererzen sammeln sich in der Bleischmelze zusammen mit dem Silber auch Metalle wie Kupfer, Zinn, Antimon, Wismut und Gold. Je nach Stand der Technik und entsprechend der aufgewendeten Sorgfalt können bei diesen Verhüttungsprozessen gewisse Gehalte an Begleitmetallen der Erzminerale im erschmolzenen Silber verbleiben. Dieses ist in erster Linie das Blei. Die Kupellation wurde beendet, „sobald das Blei auf einen Gehalt von 0,5 bis 1% abgetrieben war“.⁶ Da der seit dem 4. Jahrtausend v. Chr. bekannte Kupellationsprozeß im Mittelalter wohl methodisch vervollkommen war, ist bei höheren Bleigehalten eine sekundäre Verunreinigung bzw. eine beabsichtigte Zugabe von Blei anzunehmen.

4.3 Art und Herkunft des Münzmetalls

Aufgrund des Bleigehaltes und des z. T. relativ hohen Zinkgehaltes kann angenommen werden, daß als Rohstoff ein Galenit-Erz gedient hat, in dem der Galenit mit etwas Sphalerit verwachsen war. Der von allen übrigen Münzen abweichende, relativ hohe Bleigehalt in den beiden Münzen 1.4/50 (1,44% Pb) und 1.8/6b (1,84% Pb) deutet darauf hin, daß entweder die Kupellation nicht ausreichend durchgeführt oder durch Blei verunreinigtes Münzmetall verwendet worden ist.

Auszuschließen ist aufgrund des meist kaum nachweisbaren Eisengehaltes die Verwendung von komplexen Kieserzen, die neben den silberhaltigen Mineralen meist viel Pyrit und Chalkopyrit führen (z. B. Rammelsberg/Harz, beunkteter Bergbau seit 968; Haupt-Erzlieferant für die Otto-Adelheid-Pfennige mit bis zu 300 ppm Fe⁷). Ferner sind aufgrund nicht nachzuweisender Gehalte an Nickel und Kobalt entsprechende Erze mit Nickel-Kobalt-Mineralen auszuschließen.

Das Silber der Basler Pfennige aus Breisach (Nr. 4737–4744) ist wegen der sehr niedrigen Zinkgehalte offensichtlich aus einem Sphalerit-armen Erz gewonnen worden. Der erhöhte Eisengehalt in der Münze 4743 (455 ppm Fe) zusammen mit höherem Kupfergehalt könnte auf ein Chalkopyrit-haltiges Erz hinweisen.

Für den relativ gleichartigen mäßigen Kupfergehalt in den Müllheimer Münzen (Nr. 1.1–2., 15011, 15012) ergibt sich die Frage, ob das Kupfer in der Münzstätte zugesetzt worden ist, oder ob es von einem im Silbererz enthaltenen Kupfermineral wie Chalkopyrit oder Fahlerz stammt. Nach KRAUME⁸ können „im Silber bei den damaligen primitiven Hüttenverfahren immer mindestens 4% Kupfer vorhanden sein“, wobei der Gehalt bis auf ca. 8% Kupfer ansteigen kann.⁹ Dieser Kupfergehalt ist entweder auf ein Chalkopyrit-reiches Erz, wie z. B. vom Rammelsberg/Harz, oder auf das im Galenit als Silberträger vorhandene Fahlerz zurückzuführen. Für die Müllheimer Münzen ist ein Erz anzunehmen, das keinen (oder nur sehr wenig) Chalkopyrit enthalten hat. Vielmehr ist davon auszugehen, daß ein Galenit-Erz mit Fahlerz und/oder anderen Silberträgern aus dem Schwarzwald verwendet worden ist.

Das gilt wahrscheinlich auch für die Breisacher Münzen. Allerdings ergibt sich aus dem deutlich geringeren Kupfergehalt in fast allen Münzen aus Breisach (Nr. 4737–4744, Ausnahme Nr. 4743) wie auch der Münze Nr. 12661, daß unter der Voraussetzung eines gleichartigen Erzes und einer gleichartigen Verhüttung den Müllheimer Münzen doch etwas Kupfer zugelegt worden sein kann. Der bis auf wenige Ausnahmen deutliche, z. T. relativ hohe Wismutgehalt ist auf ein Erz mit Wismutmineralen zurückzuführen. Galenit kann Einschlüsse verschiedener Wismutminerale wie ged. Wismut, Bismuthinit, Wismutfahlerz und Schapbachit enthalten. Vor allem in silberreichen Galeni-

6 E. KRAUME/V. HATZ, Die Otto-Adelheid-Pfennige und ihre Nachprägungen. Hamburger Beitr. Num. V/15, 1961, 13–23.

7 Ebd.

8 E. KRAUME, Münzprägung und Silbererz-Bergbau in Mitteleuropa um die Jahrtausendwende (950–1050) unter besonderer Berücksichtigung des Herzogtums Sachsen. Der Anschnitt XIII/4, 1961, 3–10.

9 KRAUME/HATZ (Anm. 6).

ten ist das Silber mit hohen Gehalten an Wismut wie auch an Antimon gekoppelt.¹⁰ Aber auch eine Anreicherung des Wismuts beim Verhüttungsprozeß ist denkbar, da, wie erwähnt, sich das Wismut zusammen mit dem Silber in der Bleischmelze ansammelt.

Der besonders hohe Wismutgehalt in der Münze Nr. 11043 (5270 ppm) könnte mit dem hohen Kupfergehalt zusammenhängen und auf ein Erz mit Wismut-haltigem Fahlerz als Rohstoff hinweisen, da auch der Antimongehalt recht hoch ist (450 ppm Sb = höchster Gehalt aller analysierten Münzen).

Aus dem nachgewiesenen Antimon ergibt sich, daß das Münzmetall wahrscheinlich aus einem Erz gewonnen worden ist, in dem Tetraedrit, Pyrargyrit und/oder Dyskrasit die primären Silberträger im Galenit bildeten.

Möglicherweise ist auch Fahlerz (und zwar Tetraedrit, da kein Arsen für Tennantit nachzuweisen war) als selbständiges silberhaltiges Erz neben Galenit verwendet worden. Die Antimongehalte sind zwar uneinheitlich und relativ niedrig, sie können aber, wie bereits erwähnt, auf unterschiedlich starkes Austreiben des Antimons beim Röstprozeß des Erzes zurückgeführt werden.

Die zwar schwankenden, aber doch deutlichen Zinngehalte in den Müllheimer Münzen lassen vermuten, daß teilweise entweder Zinn-haltiges Metall (z. B. mit Zinn legiertes Kupfer, Bronze) oder ein Erz mit Zinn-haltigem Fahlerz oder Stannit (= Zinnkies, $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$, z. T. mit Sphalerit verwachsen) für das Münzmetall benutzt worden ist. Die Breisacher Münzen heben sich durch ihren meist an der Nachweisgrenze liegenden Zinngehalt von den Müllheimer Münzen ab.

Die unterschiedlichen, z. T. relativ hohen Goldgehalte sind vermutlich auf entsprechende Au-Gehalte des Silbererzes zurückzuführen. In den Sulfiderzen ist Gold oft in Spuren vorhanden und wird bei der Verhüttung zusammen mit dem Silber in der Bleischmelze angereichert. Für die Münzen mit sehr niedrigem Goldgehalt (< 200 ppm) sind goldarme Erze anzunehmen.

Eine Zuordnung der Müllheimer Münzen zu einem bestimmten Herkunftsgebiet der Erze, einem bestimmten Bergbaurevier, in dem das Silber gewonnen worden ist, ist aufgrund der ermittelten Zusammensetzung schwierig. Sofern angenommen werden kann, daß das Erz, der Münz-Rohstoff, aus dem Schwarzwald stammt, kommt eine Reihe von Lagerstätten mit silberhaltigen Erzen in Frage. Es handelt sich um hydrothermale Gänge, die von METZ u. a. und BLIEDTNER/MARTIN aufgrund der Paragenese folgendermaßen gegliedert worden sind (Zitierung nur der für den Silberbergbau relevanten Ganggruppen):¹¹

- A Quarz-Fluoritgänge mit Blei-Silber-Zinkerzen im Gebiet Untermünstertal-Wiesental
- B Quarz-Fluoritgänge mit Bleierzen im östlichen Südschwarzwald (St. Blasien)
- C Quarz-Kies-Fahlerzgänge bei St. Ulrich und im Münstertal sowie Quarz-Barytgänge mit Blei-Kupfererzen zwischen Dreisam und Elz, z. B. Suggental
- E Quarz-Baryt-Calcitgänge mit Blei-Zinkerzen im Schauinslandgebiet
- F Quarz-Barytgänge mit Blei-Zinkerzen im Münstertal
- K Quarz-Barytgänge mit Galenit und Fluorit im Zusammenhang mit der Rheingrabenrandverwerfung, z. B. Brettenbachtal
- M Baryt-, z. T. Quarzgänge mit Co-Ag-Ni-Bi-U-Erzen im Gebiet Wittichen, Reinerzau, Alpirsbach, Schiltach
- N Silbererz führende Quarzgänge im Gebiet der Kinzig zwischen Steinach und Haslach
- P Baryt-Fluoritgänge, z. T. karbonatführend, mit Blei-Kupfer-Silber-Zinkerzen im Gebiet des Kinzigals, z. B. Prinzbach, Oberwolfach.

10 P. RAMDOHR, Über Schapbachit, Matildit und den Silber- und Wismutgehalt mancher Bleiglanze. Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Phys.-Math. Kl. VI, 1–23 (Berlin 1938).

11 R. METZ/M. RICHTER/H. SCHÜRENBERG, Die Blei-Zink-Erzgänge des Schwarzwaldes. Beih. Geol. Jahrb. 29, 1957. – BLIEDTNER/MARTIN (Anm. 5).

Einen Bergbau auf die Silbererze im Schwarzwald haben sehr wahrscheinlich bereits die Kelten betrieben.¹² Nachgewiesen ist der Bergbau für die Römerzeit z. B. in Sulzburg¹³, in Freiamt-Sexau¹⁴ und in Prinzbach.¹⁵

Obgleich viele der oben aufgeführten Bergbaureviere erst zwischen dem 15. und 18. Jahrhundert erstmals urkundlich erwähnt werden, ist für einige auch eine frühere, mittelalterliche Bergbautätigkeit anzunehmen. Nach STEUER¹⁶ kann indirekt auf einen Silberbergbau im Schwarzwald und in den Vogesen im späten 8. Jahrhundert geschlossen werden. Basierend auf schriftlicher Überlieferung setzt verstärkter Silberbergbau im westlichen Mitteleuropa nach der Mitte des 10. Jahrhunderts ein. Der mittelalterliche Bergbau ging vor allem im Südschwarzwald und im Gebiet des Kinzigtals um. Für das Untermünstertal ist er bereits für die Zeit um 950 n. Chr. belegt, seine Blütezeit erreichte er dort im 12. bis 14. Jahrhundert.¹⁷ Auch für die Bergbaureviere Freiamt-Sexau, Bleibach, Suggental, Zähringen, St. Ulrich, Schauinsland, Münster, Todtnau und Sulzburg wird „reger Bergbau zwischen dem 9. Jahrhundert und dem 30jährigen Krieg“ angenommen.¹⁸ Ferner gibt es Hinweise auf einen Silbererz-Bergbau seit dem 10. Jahrhundert für das Revier Urberg südlich St. Blasien.¹⁹

Die frühesten Urkunden über den mittelalterlichen Bergbau und die Verhüttung silberhaltiger Erze im Schwarzwald existieren nach METZ et al.,²⁰ BLIEDTNER/MARTIN²¹ und GOLDENBERG²² für folgende Reviere:

Bergbaurevier	Ganggruppe	Jahr/Jh.
Kropbach, Untermünstertal	F	1028
Steinbrunnen, Obermünstertal	F	1028
Suggental, NNE Freiburg	C	1099
Brandenberg, NE Todtnau	A	1114
Gebiet um Todtnau	A	12. Jh.
Brettenbach, Freiamt-Sexau, NE Emmendingen	K	1218
Prinzbach, SW Biberach/Kinzig	P	1257
Schauinsland, SE Freiburg	E	um 1300
St. Ulrich, S Freiburg	C	12./13. Jh.

Die ältesten urkundlich belegten Bergbaureviere stehen im Zusammenhang mit der Verleihung der Breisgauer Bergrechte durch Konrad II. an den Basler Bischof im Jahr 1028. Dabei ist davon auszugehen, daß diese Bergbaureviere schon eine gewisse Zeit bekannt waren und sich im Abbau befanden.²³

12 GOLDENBERG (Anm. 5).

13 F. KIRCHHEIMER, Bericht über Spuren römerzeitlichen Bergbaus in Baden-Württemberg. Der Aufschluß 27, 1976, 361–371. – H. MAUS, Römischer Bergbau bei Sulzburg (Baden). Ebd. 28, 1977, 165–175. – G. GOLDENBERG/H. STEUER/U. ZIMMERMANN, Montanarchäologische Untersuchungen im südlichen Schwarzwald. Arch. Ausgr. Baden-Württemberg 1988, 194–202. – U. ZIMMERMANN, Die Ausgrabungen in alten Bergbaureviere des südlichen Schwarzwaldes. In: Erze, Schlacken und Metalle – Früher Bergbau im Südschwarzwald. Freiburger Univ.bl. 109, 1990, 115–146.

14 W. WERNER/St. KALTWASSER, Zur Geschichte des Bergbaureviere Freiamt-Sexau (Mittlerer Schwarzwald). Abh. Geol. Landesamt Baden-Württemberg 14, 1994, 221–279.

15 BLIEDTNER/MARTIN (Anm. 5).

16 H. STEUER, Das Forschungsvorhaben „Zur Frühgeschichte des Erzbergbaus und der Verhüttung im südlichen Schwarzwald“. Freiburger Univ.bl. 109, 1990, 23–32.

17 BLIEDTNER/MARTIN (Anm. 5). – GOLDENBERG (Anm. 5).

18 WERNER/KALTWASSER (Anm. 14).

19 J. OTTO, Die Fluoritgrube „Gottesehre“. Mineralogisch-petrographische Untersuchungen im Südteil des Urberger Gangzuges. Dipl.-Arb. Nat.-Math. Fak. Univ. (Freiburg 1964).

20 METZ u. a. (Anm. 11).

21 BLIEDTNER/MARTIN (Anm. 5).

22 GOLDENBERG (Anm. 5).

23 A. ZETTLER, Die historischen Quellen zum mittelalterlichen Bergbaugeschehen. Freiburger Univ. bl. 109, 1990, 59–78.

Die Verhüttung der silberhaltigen Erze erfolgte gewöhnlich in unmittelbarer Umgebung der Erzgruben. Der älteste mittelalterliche Verhüttungsplatz für Bleierze im Schwarzwald ist in Bollschweil, ca. 8 km südlich von Freiburg, entdeckt und mit Hilfe von Keramikscherben in das 9. bis 11. Jahrhundert datiert worden.²⁴ Weitere mittelalterliche Verhüttungsplätze des 11. bis 13. Jahrhunderts sind an folgenden Orten nachgewiesen worden:²⁵ Münstertal, St. Ulrich, Denzlingen und Seelbach. Ein weiteres Bergbau- und Verhüttungsgebiet, das als Lieferant des Münzmetalls in Frage kommen könnte, sind die Vogesen, für die der Beginn des Silberbergbaus mit dem Jahr 984 angegeben wird.²⁶ Besonders zu erwähnen sind in dem Zusammenhang die Quarz-Karbonatgänge mit Blei-Zinkerzen von St. Marie-aux-Mines in den Vogesen. Sie waren Grundlage für eine Blei-Silbererz-Verhüttung, die in die erste Hälfte des 11. Jahrhunderts datiert worden ist.²⁷

In Hinsicht auf die archäologische Datierung der Müllheimer Münzen in das dritte Viertel des 11. bis in die erste Hälfte des 13. Jahrhunderts und die Datierung der Breisacher Münzen in die zweite Hälfte des 12. Jahrhunderts²⁸ könnte das zur Münzprägung verwendete Metall aus einem der genannten und urkundlich für das Mittelalter belegten Bergbaureviere des Schwarzwaldes stammen. Um eine genauere Zuordnung zu einem bestimmten Erzvorkommen zu versuchen, sollen die einzelnen Elemente, vor allem die Spurenelemente, der analysierten Münzen näher betrachtet werden. Wie bereits dargelegt, ist das Münzmetall der Müllheimer Münzen sehr wahrscheinlich aus einem mit etwas Sphalerit verwachsenen Galenit gewonnen worden. Das für die Breisacher Münzen verwendete Metall muß dagegen von einem an Sphalerit fast freien Erz stammen. Mit einiger Sicherheit kommen für die Müllheimer und Breisacher Münzen die im 11. bis 13. Jahrhundert bekannten Bergbaureviere im Schwarzwald als Lieferanten des Erzes in Frage, und zwar sowohl die Erzvorkommen im Südschwarzwald als auch die des mittleren bis nördlichen Schwarzwaldes. Leider gibt es von den Erzvorkommen des Schwarzwaldes bzw. einzelnen Erzmineralen, hier vor allem vom Galenit, nur wenige Analysendaten, an Hand derer eine Herkunftsbestimmung des Münzmetalls möglich wäre.

Bei der Überprüfung der Spurenelemente auf Anhaltspunkte für die genaue Herkunft des Münzmetalls liefern die Elemente Sn, Sb und Au keinen Hinweis, da sie beim Verhüttungsprozeß teils abgereichert, teils angereichert werden können. Außerdem enthält der Galenit in allen in Frage kommenden Erzlagerstätten des Schwarzwaldes Antimon in wechselnden Mengen zwischen ca. 500 und 10000 ppm Sb und Gold zwischen ca. 10 und 2900 ppb Au.²⁹

Der in der Mehrzahl der untersuchten Münzen deutliche Wismut-Gehalt läßt auf ein relativ Wismut-reiches Erz schließen. Sofern angenommen wird, daß Silbererz aus dem Schwarzwald verarbeitet worden ist, kann das Münzmetall der meisten Münzen nicht oder nicht ausschließlich aus dem Südschwarzwald stammen. Denn die Erze im Süd-Schwarzwald sind bis auf eine Ausnahme relativ Wismut-arm:³⁰ Im Bereich Münstertal enthält der Galenit zwischen 5 ppm (Teufelsgrund) und 90 ppm Bi (Kropfbach).

Für Galenit aus der Grube Gottesehre bei Urberg südlich St. Blasien werden jedoch bis 600 ppm Bi (mit einem Ausnahmewert von 1140 ppm Bi) angegeben. Da in Urberg vermutlich bereits seit dem 10. Jahrhundert Silbererz abgebaut worden ist, könnte das Münzmetall oder zumindest ein Teil aus diesem Bergbaurevier stammen. Denn der Galenit von Urberg weist auch hinsichtlich der übrigen Elemente entsprechende Gehalte auf:³¹

24 M. SIEBENSCHOCK/H. WAGNER, Mittelalterliche Bleierzverhüttung in Bollschweil, Kreis Breisgau-Hochschwarzwald. Arch. Ausgr. Baden-Württemberg 1993, 320–323.

25 GOLDENBERG (Anm. 5).

26 LexMA 1 (1980), Sp. 1159 f. s. v. *Bergstadt* [K. BLASCHKE]. Siehe auch ZETTLER (Anm. 23) 59.

27 GOLDENBERG (Anm. 5).

28 Vgl. SCHMAEDECKE (Anm. 2).

29 N. WIDEMANN, Die neuen Gang- und Nebengesteins-Aufschlüsse im Bereich der Grube „Gottesehre“ bei Urberg im Südschwarzwald. Dipl.-Arb. Geowiss. Fak. Univ. (Freiburg 1988).

30 Ebd.

31 Ebd.

42–6410 ppm Ag (σ 800 ppm Ag), 2,5–1200 ppm Cu, 2,5–2190 ppm Zn, 505–10700 ppm Sb, < 8–2850 ppb Au. Ob das Bergbaurevier von Urberg aber tatsächlich Erzlieferant für die Müllheimer und Breisacher Münzen gewesen ist, läßt sich allerdings mit diesen Analysendaten nicht eindeutig belegen.

Ein weiteres mögliches Herkunftsgebiet mit entsprechenden Wismut-Gehalten im Galenit stellen die Bergbaureviere im mittleren Schwarzwald dar: Suggental (700 ppm Bi³²) und Freiamt-Sexau (200–300 ppm Bi³³).

Dagegen kommen die Bergbaureviere im nördlichen Schwarzwald (Bereich Kinzigtal) mit z. T. hoher Wismut-Mineralisation (z. B. Wittichen, Wildschapbach) sehr wahrscheinlich nicht als Erzlieferanten in Frage, da es sich bei diesen um Paragenesen mit Nickel-Kobalt-Mineralen handelt. Die Elemente Ni und Co konnten jedoch in den untersuchten Münzen nicht nachgewiesen werden.

5. Zusammenfassung

Die chemische Untersuchung von Silbermünzen aus Müllheim und Breisach hat ergeben, daß es sich um Münzen mit einem relativ hohen und nur wenig schwankenden Silbergehalt und einem für die mittelalterliche Verhüttungstechnik normalen Bleigehalt handelt. Dem Stand der Verhüttungstechnik dürfte auch der Kupfergehalt entsprechen, obwohl beim Vergleich der Breisacher mit den Müllheimer Münzen nicht auszuschließen ist, daß letzteren etwas Kupfer zulegiert worden ist.

Das Münzmetall ist mit großer Wahrscheinlichkeit aus einem Erz gewonnen worden, das hauptsächlich aus Galenit mit den darin üblichen Sulfiden als Silberträger und eventuell untergeordnet aus Fahlerz (Tetraedrit) bestanden hat. Hinsichtlich des Kupfer- und Antimongehaltes ist Fahlerz in jedem Fall als einer der vorherrschenden Silberträger anzunehmen.

Die Variation der Gehalte der übrigen nachgewiesenen Elemente zeigt, daß offensichtlich verschiedene Erzchargen verwendet worden sind. So weisen die Zinkgehalte auf gewisse Beimengungen von Sphalerit im Galenit hin. Ferner sind für einen Teil des Erzes relativ hohe Gehalte an Wismut und Gold charakteristisch.

Für die Herkunft der Erze kommen mehrere Bergbaureviere im südlichen und mittleren Schwarzwald in Frage. Eine eindeutige nähere Zuordnung zu einem bestimmten Erzvorkommen ist aufgrund der chemischen Zusammensetzung der Münzen kaum möglich. Es ist vielmehr anzunehmen, daß in der/den Münzstätte(n) Silber von verschiedenen Bergbaureviere(n) und Verhüttungsorten des Schwarzwaldes verarbeitet worden ist. Dennoch deutet der Chemismus der Münzen darauf hin, daß neben den Lagerstätten im Südwestteil des Schwarzwaldes möglicherweise die Vorkommen von Urberg und/oder Suggental und Freiamt-Sexau die Erzlieferanten gewesen sein können. Darüberhinaus ist die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß in der Münzstätte auch Silber aus ganz anderen Gegenden miteingeschmolzen worden ist.

Anschrift des Verfassers

Dr. WOLFGANG CZYGAN
Institut für Mineralogie, Petrologie und Geochemie
Universität Freiburg/Br.
Albertstraße 23 b
79104 Freiburg

Schlagwortverzeichnis

Müllheim; St. Martin; Mittelalter; Bergbau im Südschwarzwald; Verhüttungstechnik; chemische Analysen; Silber.

32 A. GERMANN/R. LANG/W. WERNER/G. FRIEDRICH, Zur Mineralogie und Geochemie der Erzgänge im Bergbaurevier Freiamt-Sexau (Mittlerer Schwarzwald). Abh. Geol. Landesamt Baden-Württemberg 14, 1994, 119–154.

33 Ebd.