

Nachrichten aus Niedersachsen Urgeschichte	Band	Seite	Stuttgart 1997
NNU	66(1)	55–62	Konrad Theiss Verlag

Verhüttungsrelikte als Prozeßindikatoren der frühen Buntmetallerzeugung in der Harzregion

Von
Wolfgang Brockner, Claudia Griebel und Stefanie Koerfer

Mit 4 Abbildungen und 1 Tabelle

Zusammenfassung:

Der derzeitige Kenntnisstand der archäometrischen Untersuchung der Verhüttungsrelikte der Harzregion wird in Bezug auf vor- und frühgeschichtliche metallurgische Aktivitäten skizziert. Als Buntmetallerze wurden die der Rammelsberg-Lagerstätte und die der Oberharzer Gänge verwendet. Kupfer, Blei und Silber wurden etwa ab der Zeitenwende erzeugt und verarbeitet. Vor allem Schlacken, als häufigste Funde, erlauben auf der Basis ihrer chemischen, mineralogischen und thermoanalytischen Untersuchungen eine Prozeßzuordnung. Bariumreiche Schlacken mit bemerkenswertem mineralogischen Aufbau legen das sog. „Verbleiende Schmelzen“, eine überaus leistungsfähige Edelmetall-extraktion auch aus Armerzen, nahe, wobei die Bleiglätte des Treibprozesses eingesetzt und so elegant recyclet werden konnte.

Einleitung

Der Beginn der Erzverhüttung in der Harzregion liegt noch im Dunkeln, doch gibt es Hinweise auf frühe metallurgische Aktivitäten, die in die vorgeschichtliche Zeit deuten (ZÖLLER, WAGNER 1992, 40–48. NIEHOFF, MATSCHULLAT, PÖRTGE 1992, 12–15). Unser jetziger Kenntnisstand der frühen Erzverschmelzung des Harzes beruht auf langjährigen, interdisziplinären Untersuchungen von archäo-metallurgischen Funden und Befunden aus archäologischen Grabungen der Region, die vom Institut für Denkmalpflege, Hannover, unter der Grabungsleitung von Dr. L. Klappauf durchgeführt wurden. Dieses betont, daß alle Befunde und Ergebnisse berücksichtigt und auch argumentativ benutzt wurden und werden.

Die wichtigsten Erkenntnisse zur frühen regionalen Verhüttung erbrachte die Grabung in Düna, Ldkr. Osterode am Harz. Ermittelt wurde, daß daselbst Eisen, Kupfer, Blei und Silber, zum Teil in beträchtlicher Menge, ab dem 2./3. Jh. n. Chr. erzeugt und verarbeitet wurden (KLAPPAUF 1989, 171–184; 1991, 211–232. BROCKNER, KLAPPAUF 1993, 177–182). Die ältesten Funde der Grabung am ehemaligen Johanneser Kurhaus bei Clausthal-Zellerfeld im Harzgebirge werden ins 9. Jh. n. Chr. datiert (KLAPPAUF, LINKE 1989, 103–110. HEIMBRUCH, KOERFER, BROCKNER 1989, 103–110. REHREN 1994). Etwa um 900 n. Chr. tritt dann die Harzregion faßbar in die Geschichte ein (BROCKNER, KLAPPAUF 1993, 177–182).

Das Fundensemble einer Grabung im Harzbereich war/ist in der Regel recht umfangreich. Hier relevant sind Erze, Metalle, Schlacken, Bleiglätte und Ofenrelikte. Etwa 90 % dieser Funde können sinnvoll zugeordnet werden. Für die jeweilige Datierung der untersuchten Funde verantwortlich zeichnet der Archäologe Dr. L. Klappauf.

Die Ergebnisse der archäometrischen Untersuchungen von (datierten) Grabungsfunden lassen sich zusätzlich für die Beurteilung von Prospektionsfunden nutzen. So kann eine zwar aufwendige Prospektion betrieben und weitergehende Ergebnisse gewonnen werden. Diesbezügliche Einzelheiten finden sich in den Beiträgen von L. KLAPPAUF und F.-A. LINKE (in diesem Band).

Erze

Erze, da Ausgangsmaterialien, werden als solche verständlicherweise relativ selten oder nur in Form von Erzrelikten im Verhüttungsbereich gefunden. Hier interessieren die polymetallischen und sulfidischen Erze der Rammelsberg-Lagerstätte bei Goslar und die Oberharzer Gangerze (MOHR 1978, 117ff.). Hinweise auf eine frühe Verhüttung von Kupferschiefer konnten bisher für den westlichen Harz nicht gefunden werden.

Die Rammelsbergerze unterscheiden sich aufgrund ihrer jeweiligen Entstehung von den Oberharzer Gangerzen, so daß sie erzmikroskopisch sehr gut identifiziert werden können (MOHR 1978, 117ff. HANNAK 1978, 127–140. SPERLING, WALCHER 1990, 56ff. SPERLING, STOPPEL 1979. BUSCHENDORF et al. 1971). Darüber hinaus zeigen sie auch unterschiedliche Blei-Isotopensignaturen (WEDEPOHL, DELEVAUX, DOE 1978, 272–281. STEDINGK, LÉVÊQUE, HAACK 1990, 380–383. LÉVÊQUE, HAACK 1993, 197–210).

Die sulfidischen Kupfer-Blei-Zink-Erze des Rammelsberges sind submarin-exhalativ und sedimentär entstanden und enthalten in feinverwachsener Form vor allem Kupferkies, silberführenden Bleiglanz, goldhaltigen Pyrit, Zinkblende und Baryt (MOHR 1978, 117ff. HANNAK 1978, 127–140. SPERLING, WALCHER 1990, 56ff.), die mechanisch nicht trennbar sind. Die Oberharzer Gangerze dagegen wurden hydrothermal gebildet, sie sind somit derbkristallin, in sog. Stockwerken abgesetzt und mechanisch leicht aufbereitbar (MOHR 1978, 117ff.). Diese Derberze enthalten silberhaltigen Bleiglanz und untergeordnet sulfidische Kupferminerale neben Zinkblende und Gangmineralen wie Schwespat, Quarz, Kalk- und Eisenspat in Abhängigkeit der Lagerstättenstockwerke (SPERLING, STOPPEL 1979. BUSCHENDORF et al. 1971).

Während Reicherze mit aller Wahrscheinlichkeit ihrem entsprechenden Verhüttungsprozeß zugeordnet werden dürfen, ist es bei erzarmen Partien (z. B. Kniest des Rammelsberges) a priori nicht sicher wozu sie eingesetzt wurden (vgl. Verbleiendes Schmelzen) – (BROCKNER, GRIEBEL, KOERFER 1995).

Metalle

Die Buntmetalle Kupfer, Blei und Silber, sowie Buntmetall-Legierungen, wurden entweder als Gebrauchs- und Schmuckgegenstände oder als Verarbeitungsreste und vereinzelt als Schlackeneinschlüsse gefunden. Neben ihrer analytisch-chemischen Identifizierung sind ihre Herstellung und ggf. Bearbeitungsart (z. B. Gießen, Hämmern, thermische Behandlung) von Bedeutung. Nahezu zerstörungsfrei kann ihre Untersuchung rasterelektronen-mikroskopisch (REM) erfolgen.

Beispielsweise wurden eine Reihe von Fibeln des 9./10. Jh. aus Düna archäometrisch untersucht (BROCKNER 1992, 21–24. BRACHT 1993. BROCKNER, BRACHT 1994. BRACHT, BROCKNER in WEGNER 1994, 66–67). Bemerkenswerter Weise bestehen die Metallkörper der emaillierten Fibeln aus Messing. Trotz der thermischen Belastung durch das Emaillieren sind noch Relikte des Gußgefüges erkennbar. Einige Halterungen wurden angelötet.

Darüber hinaus interessiert auch die Herkunft der Metalle bzw. Erze. Bei bleihaltigen Funden können die schon erwähnten Blei-Isotopensignaturen Aufklärung schaffen (WEDEPOHL, DELEVAUX, DOE 1978, 272–281. STEDINGK, LÉVÊQUE, HAACK 1990, 380–383. LÉVÊQUE, HAACK 1993, 197–210. BROCKNER 1992, 21–24. BRACHT 1993. BROCKNER, BRACHT 1994. BRACHT, BROCKNER in WEGNER 1994, 66–67). So ergab sich für ein Silberfibelfragment des 4./5. Jh. n. Chr. aus Düna eine Oberharz-Gangerz-Blei-Isotopensignatur (BROCKNER, KLAPPAUF 1993, 177–182. BROCKNER 1992, 21–24. BRACHT 1993. BROCKNER, BRACHT 1994. BRACHT, BROCKNER in WEGNER 1994, 66–67).

In Verbindung zu den Metallfunden interessiert naturgemäß auch das jeweilige Verhüttungsverfahren, wobei die Schlacken- und Bleiglättefundstücke, erstere das mit Abstand häufigste Fundmaterial, mit einbezogen werden müssen.

Schlacken / Bleiglätte

Am übersichtlichsten sind noch die Verhältnisse bei der sog. Blei/Silber-Linie. Hierzu brachten die Ergebnisse der Grabung am ehemaligen Johanneser Kurhaus bei Clausthal-Zellerfeld wesentliche Er-

kenntnisse (KLAPPAUF, LINKE 1989, 86–92. HEIMBRUCH, KOERFER, BROCKNER 1989, 103–110. REHREN 1994. HEIMBRUCH 1990; KOERFER 1990). Die jeweiligen Fundkomplexe und ihre archäometrische Auswertung, – die Schlacken sind ausführlich beschrieben in KLAPPAUF, LINKE, BROCKNER 1990, 207–242, ergaben dafür

- a. Röst-Reaktionsverfahren,
- b. Röst-Reduktionsverfahren und
- c. Treibprozeß.

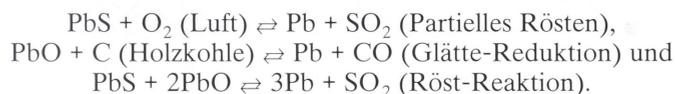
Bemerkenswerterweise können Schlacken des einstufigen Röst-Reaktionsverfahrens (KLAPPAUF, LINKE 1989, 86–92. HEIMBRUCH, KOERFER, BROCKNER 1989, 103–110. REHREN 1994. HEIMBRUCH 1990. KOERFER 1990. KLAPPAUF, LINKE, BROCKNER 1990, 207–242) sogar bleifrei sein, denn nach dem chemischen Reaktionsverlauf verbleiben nur Erzbegleiter als Schlackenrückstand. Schlacken des zweistufigen Röst-Reduktionsprozesses sind allermeist bleireich und von glasiger Beschaffenheit (KLAPPAUF, LINKE 1989, 86–92. HEIMBRUCH, KOERFER, BROCKNER 1989, 103–110. REHREN 1994. HEIMBRUCH 1990. KOERFER 1990. KLAPPAUF, LINKE, BROCKNER 1990, 207–242). Aus dem Fundzusammenhang herausgegriffen können sie leicht mit Schlacken der Messingerzeugung im geschlossenen Tiegel verwechselt werden (BROCKNER 1992, 21–24. BRACHT 1993. BROCKNER, BRACHT 1994. BRACHT, BROCKNER in WEGNER 1994, 66–67. REHREN et al. 1993, 303–314). Bleiglätte fällt bei der Kupellation des Werkbleis an.

Für die Kupfergewinnung aus komplexen sulfidischen Erzen gehen wir von einem mehr oder weniger modifizierten Halbpjritschmelzen aus (BROCKNER 1992, 21–24. BRACHT 1993. BROCKNER, BRACHT 1994. BRACHT, BROCKNER in WEGNER 1994, 66–67. HEIMBRUCH 1990. KOERFER 1990. KLAPPAUF, LINKE, BROCKNER 1990, 207–242).

Eine fundierte Schlackenuntersuchung erfordert eine analytisch-chemische und mineralogisch-mikroskopische Bearbeitung. Wünschenswert ist darüber hinaus noch eine thermo-analytische Untersuchung (Dilatometrie) zur Ermittlung der Mindestprozeßtemperatur (HEIMBRUCH 1990. KOERFER 1990. HEIMBRUCH, KOERFER, BROCKNER 1992, 565–578). Die chemische Zusammensetzung wurde mit der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ermittelt (HAHN-WEINHEIMER 1984), die nahezu alle Elemente des Periodensystems erfaßt. Einem Musterausdruck zeigt *Abb. 1*. Eine mineralogische Aufnahme einer Schlacke ist in *Abb. 2* dargestellt. In *Tabelle 1* werden relevante Elementgehalte von ausgewählten Schlacken des Westharzes wiedergegeben, die im Rahmen des VW-Pilotprojekts untersucht wurden (GRIEBEL 1996). Hierbei und vor allem bei der Aufarbeitung des Fundkomplexes Brüderkloster Goslar (BROCKNER, GRIEBEL, KOERFER 1995. HAHN-WEINHEIMER 1984). fielen Schlacken mit ungewöhnlicher Zusammensetzung auf, die sehr bariumreich sind. Auch ihre Mineralogie (*Abb. 3*) ist sehr ungewöhnlich. Ein Dilatogramm einer Schlackenprobe, woraus die Mindestprozeßtemperatur ermittelt werden kann, ist in *Abb. 4* dargestellt.

Unter der Annahme der bewußten und gezielten Zusetzung von Barium-haltigem Zuschlag und auf der Basis der großen chemischen Ähnlichkeit von Ba²⁺- und Pb²⁺-Ionen folgt, daß die Ba²⁺ die Pb²⁺-Ionen aus relevanten chemischen Gleichgewichten im Verhüttungsprozeß verdrängen und Pb²⁺ bzw. Pb (Blei) verfügbar halten bzw. machen sollen. Blei ist das Edelmetallextraktionsmittel schlechthin und damit spannt sich der Bogen zum „Verbleienden Schmelzen“ (BROCKNER, GRIEBEL, KOERFER 1995. GRIEBEL 1996). Bestärkt und gestützt wird dieses auch durch neueste Arbeiten von CRADDOCK et al. 1985, 199–217, KEESMANN 1993, 105–122 und BACHMANN 1993, 29–36, die das „Verbleiende Schmelzen“, d. h. die Edelmetallextraktion auch aus Armerzen in Südspanien schon für die Antike fanden.

Das „Verbleiende Schmelzen“, als sehr flexibles und elegantes Verfahren, setzt/e neue Akzente, denn es gestattet eine Edelmetallextraktion aus ganz verschiedenartigen Armerzen und sonstigen geeigneten Hüttenprodukten, wobei Bleimetall (Pb), Bleiglanz (PbS, Erz) oder/und Bleiglätte (PbO, vom Treibprozeß) eingesetzt werden können, denn je nach Prozessführung kann Blei erzeugt werden nach:



Die Bleiglätte kann so elegant zurückgewonnen werden (Recycling) und darüber hinaus ggf. noch ihre geringen Edelmetallgehalte gewonnen werden.

JOB.083 of 28-Oct-93

Today 28-Oct-93

Spectrometer: PW 1480 Rh 100 kV LiF220 Gelli TIAP
 Sample ident = 456
 Further info =
 Kappa list = 4-Aug-93 Channel list = 14-Jun-93
 Calculated as : Oxides Spectral impurity data: Teflon24Mai93
 X-ray path = Vacuum Film type = No supporting film
 Case number = 0 Known Area. %Rest. Diluent/Sample and Mass/Area
 Eff.Diam = 24 mm Eff.Area = 452.2 mm²
 KnownConc = 0 %
 Rest = 0 %
 Dil/Sample = .2 Diluent is Hoechst Wax C
 Viewed mass = 2200 mg
 Sample height = 5 mm
 < means that the concentration is < 10 ppm
 <0e means that Conc < 0 x StdErr

Z	wt%	StdErr	Z	wt%	StdErr	Z	wt%	StdErr
SumBe . . F	0	0.11	29 CuO	1.16	0.05	51 Sb2O3	0.011	0.002
11 Na2O	<		30 ZnO	23.4	0.2	52 TeO2	<	
12 MgO	0.67	0.03	31 Ga2O3	0.002	0.002	53 I	<	
13 Al2O3	3.83	0.09	32 GeO2	<		55Cs2O	<	
14 SiO2	19.1	0.2	33 As2O3	<		56 BaO	1.01	0.04
15 P2O5	0.28	0.02	34 SeO2	<		SumLa . . Lu	0.06	0.12
16 S	4.02	0.09	35 Br	<		72 HfO2	<	
16 SO3			37 Rb2O	<		73 Ta2O5	<	
17 Cl	<		38 SrO	0.021	0.002	74 WO3	<	
18 Ar	<		39 Y2O3	0.0024	0.0008	75 Re	<	
19 K2O	1.38	0.05	40 ZrO2	0.013	0.001	76 OsO4	<	
20 CaO	2.33	0.07	41Nb2O5	<		77 IrO2	<	
21 Sc2O3	<		42 MoO3	<		78 PtO2	<	
22 TiO2	0.28	0.02	44 RuO2	<		79 Au	<	
23 V2O5	0.006	0.002	45 Rh	<		80 Hg	<	
24 Cr2O3	0.012	0.002	46 PdO	<		81 Te2O3	<	
25 MnO	1.88	0.06	47 Ag2O	<		82 PbO	1.81	0.06
26 Fe2O3	38.5	0.2	48 CdO	<		83 Bi2O3	<	
27 Co3O4	0.098	0.008	48 In2O3	0.021	0.002	90 ThO2	<	
28 NiO	0.059	0.005	50 SnO2	0.004	0.002	92 U3O8	<	

Light Elements		Noble Elements		Lanthanides	
4 BeO		44 RuO2	<	57 La2O3	0.018 0.002
5 B2O3		45 Rh	<	58 CeO2	0.003 0.007
6 CO2		46 PdO	<	59 Pr6O11	<
7 N		47 Ag2O	<	60 Nd2O3	<
8 O		75 Re	<	62 Sm2O3	0.004 0.017
9 F	<	76 OsO4	<	63 Eu2O3	<
		77 IrO2	<	64 Gd2O3	<
		78 PtO2	<	65 Tb4O7	<
		79 Au	<	66 Dy2O3	<
				67 Ho2O3	<
				68 Er2O3	0.039 0.018
				69 Tm2O3	<
				70 Yb2O3	<
				71 Lu2O3	<

KnownConc = 0

REST = 0

D/S = 0.200 Hoechst Wax

Sum Conc's before normalisation to 100 %: 99.1 %

Abb. 1 Beispiel eines RFA-Analysenprotokolls einer Schlackenprobe
 (Prospektionsfund, Westharz, Rollenkappe Fnr. 456, undatiert). Die Daten wurden auf 100 % normiert.
 Elemente leichter als Fluor wurden aus methodischen Gründen nicht analysiert.

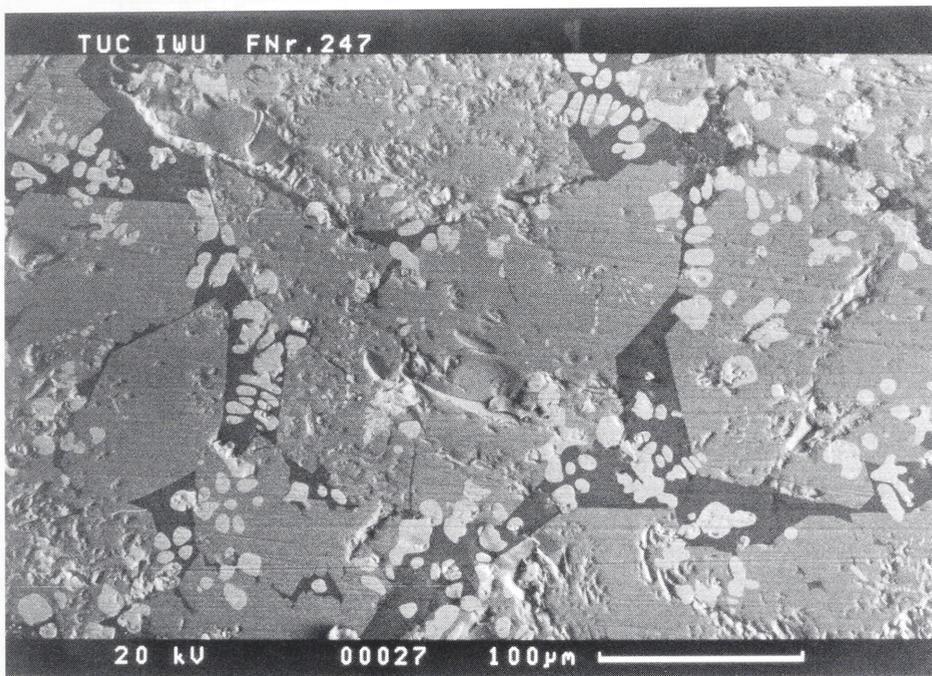


Abb. 2 REM-Aufnahme einer Schlacke vom ehemaligen Brüdernkloster in Goslar (Fnr. 247, Datierung: 12./13. Jh. n. Chr.) mit hellen, kugeligen Wüstitausscheidungen in fayalitischer (dunkel) bzw. silikatischer (grau) Grundmatrix. Anschliff. V: 250 x.

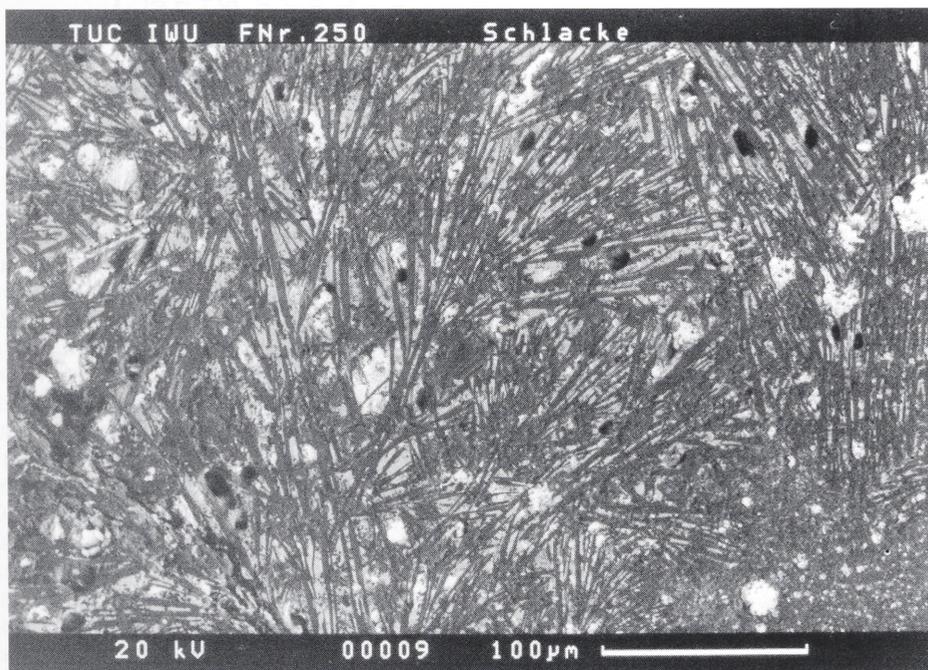


Abb. 3 REM-Aufnahme einer Schlacke aus dem Westharz (Prospektionsfund, Fnr. 250, Unter dem Frankenberg, undatiert) mit Hyalophan-Nadelbüscheln (Barium-Blei-Feldspat) sowie hellen oxidischen Bleimineralen und dunklen Eisen-Blei-Calcium-Silizium-Ausscheidungen in glasiger Bleisilikatmatrix. Anschliff. V: 250x.

Tabelle 1 Ausgewählte RFA-Analysendaten von Schlackenfundorten des Westharzes mit Angabe relevanter Elemente in der üblichen Oxidschreibweise (Gew.-% normiert auf 100 %), ihr mineralogischer Befund und ihre Prozeßzuordnung
 Cu: Kupferschlacke; Pb: Bleischlacke; Fe: Eisenschlacke; Pb(a): Schlacke des Röst-Reaktionsprozesses;
 Pb(b): Schlacke des Röst-Reduktionsverfahrens; Pb(v): Schlacke vom „Verbleienden Schmelzen“.

FNr.	88	110	225	274	327	335	3	474	383	431
Fundort (Datierg.)	Dölbetaal	Bärenthal	Mittelweg	Farrenbach	Steinkogelpl. 10. Jh. n. Chr.	Rösteholz 10./11. Jh.	Gemkental	Heimbergial	Frankenberg	Brunnenbach
Fe ₂ O ₃	57,4	48,7	45,5	54,9	6,80	32,5	18,2	30,6	64,6	65,8
SiO ₂	20,1	26,5	32,7	14,4	59,7	33,2	37,2	23,1	19,6	19,2
CuO	1,06	1,76	0,52	0,59	0,28	0,34	0,16	0,31	0,01	0,03
PbO	0,93	0,87	0,36	14,6	9,10	3,71	19,9	2,91	0,05	0,01
ZnO	8,50	5,40	2,05	0,17	0,49	7,60	2,31	1,12	0,31	0,04
BaO	0,40	0,21	0,25	3,49	0,48	1,20	1,48	23,5	0,13	0,18
MnO	0,70	0,80	0,28	0,09	0,70	1,96	2,28	0,43	6,30	0,26
Al ₂ O ₃	5,20	6,60	7,30	2,71	10,2	6,70	5,40	7,20	4,80	5,80
CaO	1,38	3,25	4,42	3,48	4,60	3,79	8,20	4,70	1,01	3,53
MgO	0,61	1,07	0,91	0,52	1,18	0,83	1,04	0,90	0,62	0,72
K ₂ O	1,73	2,81	3,23	1,77	3,14	1,58	1,82	2,34	0,98	2,52
Na ₂ O	Spur	Spur	0,46	0,16	0,77	Spur	0,20	0,14	0,33	0,33
S	1,33	0,27	0,57	1,52	0,70	5,40	0,16	0,79	0,13	0,10
Co ₃ O ₄	0,13	0,49	0,087	0,022	0,006	0,038	0,032	0,022	0,018	0,02
NiO	<10ppm	<10ppm	<10ppm	<10ppm	0,19	0,33	0,23	0,035	0,078	0,104
Mineralog. Befund	Glasmatrix mit Olivinen, Magnetit, Wüstit, Kupfermetall- und Sulfidtröpfchen [15]	Bleisilikat-Glas, Fayalit und Cerussit (?)	Heterogene und bimsteinartige Quarz- und Gangrelikte	Dunkles Bleisilikat-Glas und Cerussit-einschlüsse	Bleireiche Hyalophannadeln in Glasmatrix	Fayalite mit Glaseinschlüssen, Wüstit, Holzkohle und Eisentropfen [15]				
Zuordnung	Cu	Cu	Cu	Pb	Pb(a)	Pb(a)	Pb(b)	Pb(v)	Fe	Fe (verwitt.)

Nicht zuletzt sei darauf verwiesen, daß Erze nicht nur zu Verhüttungszwecken benutzt werden können bzw. konnten, sondern als solche als Materialien für Pharmazeutika, Kosmetika, Farbpigmente, Zwischenprodukte (z. B. Galmei für die Messingherstellung) u. a. von Bedeutung waren. Zu diesem Komplex fehlen bisher (noch) die archäologischen Funde und Befunde.

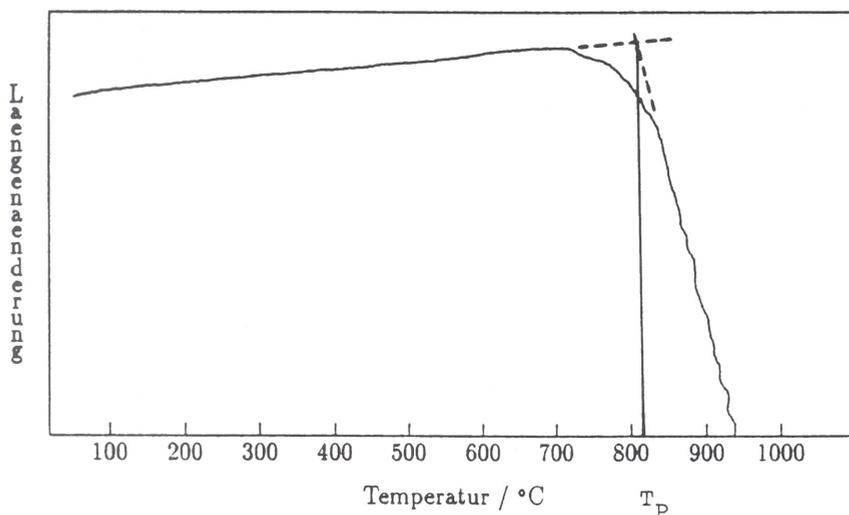


Abb. 4 Dilatogramm einer heterogenen bleihaltigen Schlacke der Grabung „Brandhai“, Nähe des Prinzentisches bei Clausthal-Zellerfeld (Fnr. 8/2). Die Mindestprozeßtemperatur (T_p) liegt bei etwa 820°C.

Danksagung:

Wir danken Frau N. FLORESCU für die Hilfe bei der Probenvorbereitung und für die Durchführung von analytischen Messungen, Prof. Dr. A. G. HERRMANN für die Ermöglichung und Dr. B. KNIPPING und K. HERRMANN für die Hilfe und Durchführung der RFA-Bestimmungen, Dr. D. KLEMENS, Frau A. HEISKE und Frau S. LENK für REM-Untersuchungen, Dr. L. KLAPPAUF und F.-A. LINKE für die Überlassung der Proben und ihre stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft und nicht zuletzt der Volkswagen-Stiftung für die finanzielle Unterstützung.

Literatur:

- BACHMANN, H.-G. 1993: Zur frühen Blei- und Silbergewinnung in Europa. In: H. STEUER, U. ZIMMERMANN (Hrsg.), *Montanarchäologie in Europa*. Sigmaringen 1993, 29–36.
- BRACHT, S. 1993: Zerstörungsfreie Untersuchungen an mittelalterlichen Scheibenfibeln. Diplomarbeit, TU Clausthal. Clausthal-Zellerfeld 1993.
- BRACHT, S., BROCKNER, W. 1994: Düna – Schmuck aus Metall und Glas. In: G. Wegner (Hrsg.), *Schätze des Harzes – Archäologische Untersuchungen zum Bergbau- und Hüttenwesen des 3. bis 13. Jh. n. Chr.* Ausstellungskatalog, Begleithefte zu Ausstellungen der Abteilung Urgeschichte des Nds. Landesmuseums Hannover 4. Oldenburg 1994, 66–67.
- BRACHT, S., BROCKNER, W. 1995: Naturwissenschaftliche Untersuchungen zu Aufbau, Herstellung und Verzierung hochmittelalterlicher Scheibenfibeln. *Archäologisches Korrespondenzblatt* 25, 1995, 411–419.
- BROCKNER, W. 1992: Vor- und frühgeschichtliche Metallgewinnung und Metallverarbeitung in der Harzregion. *Mitteilungsblatt der TU Clausthal* 74, 1992, 21–24.
- BROCKNER, W., KLAPPAUF, L. 1993: Spätantike Metallgewinnung und -verarbeitung im Harzraum. – In: H. STEUER, U. ZIMMERMANN (Hrsg.), *Montanarchäologie in Europa*. Berichte zum Internationalen Kolloquium „Frühe Erzgewinnung und Verhüttung in Europa“ in Freiburg im Breisgau vom 4. bis 7. Oktober 1990. *Archäologie und Geschichte*, Bd. 4. Sigmaringen 1993, 177–182.
- BROCKNER, W., BRACHT, S. 1994: Aufbau und Herstellung mittelalterlicher Scheibenfibeln. In: *Jahrestagung des Arbeitskreises Archäometrie*, Oldenburg, 16.–18.3.1994, Referateband 3 (Manuskriptdruck).
- BROCKNER, W., GRIEBEL, C., KOERFER, S. 1995: Archäometrische Untersuchungen von Erz- und Schlackenfundstücken der Notgrabung 1981 in Goslar im Bereich des ehemaligen Brüdernklosters. *Nachrichten aus Niedersachsens Urgeschichte* 64 (1), 1995, 141–147.
- BUSCHENDORF, F., DENNERT, H., HANNAK, W., MOHR, K., SPERLING, H., STOPPEL, D. 1971: Geologie des Erzgang-Reviers, Mineralogie der Ganginhalte und Geschichte des Bergbaues im Oberharz. *Geologisches Jahrbuch* BH 118. Hannover 1971.
- CRADDOCK, P. T., FREESTONE, I. C., GALE, N. H., MEEKS, N. D., ROTHENBERG, B., TITE, M. S. (1985): The investigation of a small heap of silver smelting debris from Rio Tinto, Huelva, Spain. In: P. T. CRADDOCK,

- M. J. HUGHES (Hrsg.), *Furnaces and Smelting Technology*. British Museum Occasional Paper No. 48. London 1985, 199–217.
- GRIEBEL, C. 1996: *Harzer Verhüttungsrelikte – Archäometrische Untersuchungen und Prozeßrekonstruktion*. Dissertation, TU Clausthal. Clausthal-Zellerfeld 1996.
- HAHN-WEINHEIMER, P. 1984: *Grundlagen und praktische Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse*. Braunschweig 1984.
- HANNAK, W. 1978: *Die Rammelsberger Erzlager*. Der Aufschluß, Sonderband 28. Heidelberg 1978, 127–140.
- HEIMBRUCH, G., KOERFER, S., BROCKNER, W. 1989: Archäometrische Untersuchungen an Erz-, Schlacken-, Metall- und Bleiglättefunden der Grabung Johanneser Kurhaus. *Berichte zur Denkmalpflege in Niedersachsen* 9, 1989, 103–110.
- HEIMBRUCH, G. 1990: *Archäometrie an Verhüttungsrelikten der Harzregion*. Dissertation, TU Clausthal. Clausthal-Zellerfeld 1990.
- HEIMBRUCH, G., KOERFER, S., BROCKNER, W. 1992: Possibilities for determination of the process temperature of archaeometallurgical finds. In: E. ANTONACCI-SANPAOLA (Hrsg.), *Archeometallurgica Ricerche e Prospettive*. CLUEB, Bologna 1992, 565–578.
- KEESMANN, I. 1993: Naturwissenschaftliche Untersuchungen zur antiken Kupfer- und Silberverhüttung in Südwestspanien. In: H. STEUER, U. ZIMMERMANN (Hrsg.), *Montanarchäologie in Europa*. Berichte zum Internationalen Kolloquium „Frühe Erzgewinnung und Verhüttung in Europa“ in Freiburg im Breisgau vom 4. bis 7. Oktober 1990. *Archäologie und Geschichte*, Bd. 4. Sigmaringen 1993, 105–122.
- KLAPPAUF, L. 1989: Auswirkungen der Grabungen im frühmittelalterlichen Herrensitz Düna auf die Montanforschung im Harz. *Nachrichten aus Niedersachsens Urgeschichte* 58, 1989, 171–184.
- KLAPPAUF, L., LINKE, F.-A. 1989: Der Fall Johanneser Kurhaus bei Clausthal-Zellerfeld. Grabungsbefunde des mittelalterlichen Verhüttungsplatzes der Blei- und Silbergewinnung. *Berichte zur Denkmalpflege in Niedersachsen* 9, 1989, 86–92.
- KLAPPAUF, L., LINKE, F.-A., BROCKNER, W. 1990: Interdisziplinäre Untersuchungen zur Montanarchäologie im westlichen Harz. *Zeitschrift für Archäologie* 24, 1990, 207–242.
- KLAPPAUF, L. 1991: Zur Bedeutung des Harzes und seiner Rohstoffe in der Reichsgeschichte. In: H. W. BÖHME (Hrsg.): *Siedlungen und Landesausbau zur Salierzeit 1*. Sigmaringen 1991, 211–232.
- KOERFER, S. 1990: *Mineralogie und Petrographie von Verhüttungsrelikten aus dem Harzer Raum*. Dissertation, TU Clausthal. Clausthal-Zellerfeld 1990.
- LÉVÊQUE, J., HAACK, U. 1993: Pb Isotopes of Hydrothermal Ores in the Harz. *Monographic Series on Mineral Deposits* 30, 1993, 197–210.
- MOHR, K. 1978: *Geologie und Minerallagerstätten des Harzes*. Stuttgart 1978.
- NIEHOFF, N., MATSCHULLAT, J., PÖRTGE, K.-H. 1992: Bronzezeitlicher Bergbau im Harz? *Berichte zur Denkmalpflege in Niedersachsen* 12, 1992, 12–15.
- REHREN, T., LIETZ, E., HAUPTMANN, A., DEUTMANN, K. D. 1993: Schlacken und Tiegel aus dem Adlerturm in Dortmund: Zeugen einer mittelalterlichen Messingproduktion. In: H. STEUER, U. ZIMMERMANN (Hrsg.), *Montanarchäologie in Europa*. Berichte zum Internationalen Kolloquium „Frühe Erzgewinnung und Verhüttung in Europa“ in Freiburg im Breisgau vom 4. bis 7. Oktober 1990. *Archäologie und Geschichte*, Bd. 4. Sigmaringen 1993, 303–314.
- REHREN, T. 1994: unveröffentlichte Ergebnisse.
- SPEHLING, H., STOPPEL, D. 1979: Die Blei-Zink-Erzgänge des Oberharzes. *Geologisches Jahrbuch D* 34. Stuttgart 1979.
- SPEHLING, H., WALCHER, E. 1990: Die Blei-Zink-Erzlagerstätte Rammelsberg (ausgenommen Neues Lager). *Geologisches Jahrbuch D* 91. Stuttgart 1990.
- STEDINGK, K., LÉVÊQUE, J., HAACK, U. 1990: Zur Frage der Erzhöflichkeit der Basisschichten des Iberger Riffes bei Bad Grund (NW-Oberharz). *Erzmetall* 43, 1990, 380–383.
- WEDEPOHL, K. H., DELEVAUX, M. H., DOE, B. R. 1978: The Potential Source of Lead in the Permian Kupferschiefer Bed of Europe and some selected Paleozoic Mineral Deposits in the Federal Republic of Germany. *Contributions of Mineral Petrology* 65, 1978, 272–281.
- ZÖLLER, L., WAGNER, G.A. 1992: Lumineszenz-Datierung eiszeitlicher Sedimente. *Spektrum der Wissenschaft* 1992, 40–48.

Anschrift der Verfasser:

Prof. Dr. Wolfgang Brockner, Dr. Claudia Griebel und Dr. Stefanie Koerfer
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie
 Technische Universität Clausthal
 Paul-Ernst-Straße 4
 D-38670 Clausthal-Zellerfeld