

Nachrichten aus Niedersachsens Urgeschichte	Band	Seite	Hildesheim 1989
NNU	58	193—206	Verlag August Lax

Eine Silberraffinierhütte des frühen Mittelalters in Badenhausen am Harz

Von

Wolfgang Brockner, Hans Emil Kolb und Gabriele Heimbruch

Mit 3 Abbildungen und 6 Tabellen

Zusammenfassung:

Das archäometallurgische Fundmaterial (Metalle, Schlacken und Bleiglätte) der Notgrabungen 1983/84 in Badenhausen, Ldkr. Osterode am Harz wird durch begleitende Keramikfunde in das 9./10. Jh. n. Chr. datiert. Blei, Kupfer und Eisen wurden, so die Schlackenanalysen, unabhängig voneinander hergestellt und/oder verarbeitet. Bleiglättefunde gelegen den Treibprozeß zur Silbergewinnung. Blei-Isotopenanalysen beweisen die Herkunft der Ausgangserze sowohl von der Rammelsberglagerstätte bei Goslar als auch von Oberharzer Gängen. Hohe Zink- und Bariumgehalte der Buntmetallschlacken sprechen für Rammelsberg-, niedrige für Oberharzerzherkunft. Gold und Bismut in Kupferfunden lassen die Ausgangserze dem Rammelsberg zuordnen. Manganreiche Eisenschlacken sprechen für die Erzherkunft vom Iberger Korallenriff bei Bad Grund.

Einleitung

Bei Notgrabungen in den Jahren 1983/84 in Badenhausen, Ldkr. Osterode am Harz, konnte der Archäologische Denkmalpfleger des Landkreises Osterode W. REISSNER neben Keramikfunden zahlreiche Fundstücke aus einer Verhüttungstätigkeit bergen. Die Keramikfunde erlauben eine gesicherte Datierung in das 9./10. Jh. n. Chr. Das archäometallurgisch interessante Fundmaterial besteht aus Metallen, Bleiglätte und Schlacken.

Der Ausgräber REISSNER hat Funde und Befunde bereits vorgestellt¹. Wie im einzelnen noch zu zeigen sein wird, ergab die archäometrische Bearbeitung des Fundmaterials, daß Eisen, Kupfer, Blei und Silber hergestellt und/oder verarbeitet wurden.

¹ W. REISSNER, *Frühmittelalterliche Scherbenfunde aus Badenhausen*. — Nachrichten aus Niedersachsens Urgeschichte 43; 1974, 173—181 und W. REISSNER, *Ergebnisse der archäologischen Untersuchungen der frühmittelalterlichen Siedlung beim Johannisborn bei Badenhausen*. — Unter dem Harz, Blätter des Osteroder Kreisanzeigers für Heimatpflege und Heimatkunde, Nr. 941 und 942, Osterode am Harz, 1983; W. REISSNER, *Kurzbericht von archäologischen Untersuchungen der frühmittelalterlichen Siedlung in Badenhausen — 1984*. — Heimatblätter für den südwestlichen Harzrand 40, Osterode am Harz 1984, 42—44; W. REISSNER, *Eine frühmittelalterliche Siedlung in Badenhausen*. — „Damit die Jahrtausende nicht spurlos vergehen ...“, Archäologische Denkmalpflege im Landkreis Osterode am Harz 1986/87. Herausgeber: Landkreis Osterode am Harz, 1987, 47—80.

Von Interesse ist Art und Zusammensetzung des Fundmaterials und damit verbunden die Herkunft der eingesetzten Erze und soweit rekonstruierbar, die Verhüttungsverfahren.

Fundbeschreibung

a) Schlacken

Das Schlackenfundmaterial (etwa 1,5–2 kg) besteht überwiegend aus kleinen (ca. 1–2 cm³) Stücken. Lediglich 20 Fundstücke waren bis handtellergrößer und damit nach dem von uns aufgestellten Untersuchungsgang zu untersuchen. Vom Aussehen her konnten verschiedene Schlackensorten unterschieden werden:

1. Leichtes, glasiges und poröses, inhomogenes Material mit reichlich Quarz- bzw. Sandkristalleinschlüssen von hellgrün bis dunkelgrün-schwarzer Farbe und unregelmäßiger Form. Offensichtlich ist dieses Material mehr zusammengesintert als geflossen.
2. Dunkelgraue Schlackenstücke mit Fließstrukturen und dunkelgrauem Bruch, die elektrisch etwas leitend und schwach magnetisch sind.
3. Sehr kleines, helles (weißgelb-grau), stückiges, inhomogenes und poröses Schlackenmaterial, das stark verwittert ist und sehr abkreibet.
4. Schlacken unterschiedlicher Größe, die von einer braunen Verwitterungskruste überzogen sind. Sie sind unregelmäßig geformt, im Bruch dunkelgrau-schwarz (sofern nicht verwittert) und porös.

b) Bleiglättefunde

Insgesamt wurden 37 Bleiglättestücke aus 7 Fundkomplexen identifiziert. Die meist plattigen, knapp 1 cm dicken Bleiglättefunde haben eine etwa 1 mm dicke, weiß-graue Verwitterungsschicht, kreiden stark ab und zeigen im Innern einen kristallinen Bruch mit hellrot-braunem Aussehen. Die Verwitterungsschicht besteht gemäß Röntgenbeugungsuntersuchungen aus basischen Bleikarbonaten und -sulfaten. Das Gewicht der Bleiglätten schwankt zwischen wenigen Gramm und etwa 100 Gramm. Die Mehrzahl der Funde wiegt zwischen 30–50 g. Neben den Bleiglättefunden wurden noch 4 ähnlich aussehende Funde als Gipsstücke identifiziert.

c) Metallfundstücke

Es fanden sich auch drei kleine, grünlich verfärbte, stark verwitterte, kupferhaltige Metallstücke. Sie waren unregelmäßig geformt, teilweise durchkorrodiert, und das schwerste wog 17 g. Daneben wurde noch ein braun bis dunkelgrauer, magnetischer Fund mit den Maßen von 2,5 x 1,3 x 0,9 cm als offensichtlich vollständig verwittertes Eisenstück charakterisiert.

d) Schmelztiegelscherbe

Die leichtgebogene Tiegelscherbe (ca. 4,5 cm lang, oben 3,4 cm breit, Wandstärke 6 mm; vgl. *Abb. 1*) hat nach Auswertung des Funkenspektrums anhaftende, dunkel-

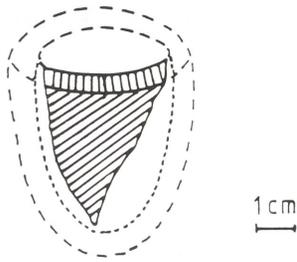


Abb. 1

Schmelztiiegelscherbe aus Fnr. Ba/83. 1. S. 90 (schraffiert) mit rekonstruiertem Schmelztiiegel.

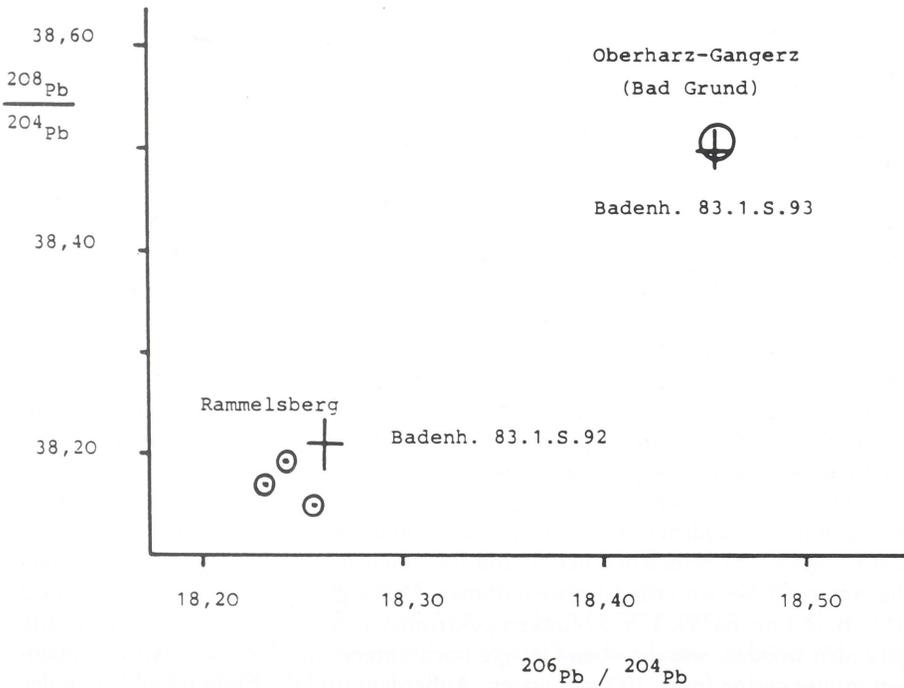


Abb. 2

Blei-Isotopenverhältnisse von Bleiglättefinden der Grabung Badenhausen².

+ : Fehlerbreite des Meßwertes.

o : Vergleichsmeßwerte.

braune Kupferoxidreste und glasig überzogene Bereiche. Aus der Größe und Form der Tiegelscherbe lassen sich die Abmessungen des Tiegels rekonstruieren zu:

Äußerer Durchmesser oben: 5,2 cm
Innerer Durchmesser oben: 4 cm und
Höhe (geschätzt): 5–6 cm.

Untersuchungsmethoden

Zur Durchmusterung des Fundmaterials und zur Bestimmung der qualitativen und halbquantitativen Zusammensetzung der Einzelfunde wurde die Funkenspektrometrie verwendet. Weiterführende Aussagen erbringen quantitative Elementbestimmungen. Die eingesetzten Analysenverfahren waren die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) und deren Variante mit induktiv gekoppelter Plasmaanregung (ICP). Phosphat wurde photometrisch bestimmt.

Eine Blei-Isotopenanalyse wurde zur Bestimmung der Lagerstätte des eingesetzten Bleierztes herangezogen. Zwei Bleiglättefunde aus Badenhausen wurden massenspektrometrisch analysiert².

Untersuchungsergebnisse

a) Schlackenuntersuchungen

Die quantitativen Analysenwerte (Gew. -%) der untersuchten Schlackenproben sind in *Tabelle 1 a–c* zusammengefaßt und zugeordnet (siehe Diskussion). Analysiert wurden hierbei 30 Elemente.

b) Bleiglätteuntersuchungen

Die Ergebnisse der funkenspektrometrischen Messungen sind in *Tabelle 2* zusammengefaßt. Die quantitative Zusammensetzung einiger Bleiglättefunde ist in *Tabelle 3* aufgeführt. Die in *Tabelle 3* aufgelisteten Werte als solche und im Vergleich mit den Daten der *Tabelle 2* bedürfen einiger Erläuterungen. Der PbO-Wert von 104,00 % (Fnr. Ba/83. 2. 88/89/99) ist ein Rechenwert und kommt dadurch zustande, daß in der Bleiglätte Bleikügelchen, so die mikroskopischen Schliffuntersuchungen, vorhanden sind. Der herausfallende CuO-Wert (3,20 %, Fnr. Ba/83. 1. S. 92) kann so in analoger Weise mit vorhandenen Kupfertröpfchen erklärt werden. Vor allem die SiO₂-, CaO-, MgO- und wahrscheinlich S- und P₂O₅-Gehalte könnten von nicht vollständig entfernter Verwitterungskruste stammen. Im Vergleich mit den Daten der *Tab. 2* ist z. B. in Fnr. Ba/83. 1. S. 92 funkenspektrometrisch kein Kupfer in der Bleiglätte gefunden worden, was das oben Gesagte noch unterstreicht, zumal die Probenmengen immer gering (max. 100 mg) waren. Außerdem sind die Empfindlichkeiten der Analysenmethoden, die die Ergebnisse der *Tab. 2* bzw. *3* erbrachten, für die Einzelelemente unterschiedlich.

² Die Blei-Isotopenverhältnisbestimmungen wurden freundlicherweise von Herrn Dr. A. HÖHN-DORF, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Hannover durchgeführt.

Kupferschlacken

Gew. - %	Ba/S1	Ba/S2	Ba/S3	Ba/S4	Ba/S5	Ba/S6	Ba/S7
FeO	28,77	39,20	37,41	41,03	27,69	42,48	28,97
SiO ₂	23,45	21,84	32,35	21,24	32,35	20,58	44,78
ZnO	19,70	16,22	13,63	13,03	12,70	11,31	1,84
Al ₂ O ₃	12,51	9,35	6,06	9,58	12,58	13,04	4,86
BaO	2,18	1,24	1,61	1,44	3,17	0,48	7,67
CaO	3,96	2,88	4,28	2,31	2,84	1,41	5,55
PbO	0,64	1,07	0,73	0,97	1,02	1,45	1,51
CuO	0,70	0,85	0,51	0,68	0,51	0,33	0,26
MgO	0,95	0,99	1,28	0,98	0,99	0,88	1,28
Na ₂ O	1,08	0,44	0,62	0,46	0,54	0,43	0,34
K ₂ O	1,73	1,07	1,90	0,76	1,93	0,65	2,32
MnO	0,84	0,56	0,52	0,56	1,15	0,72	3,42
TiO ₂	0,37	0,33	0,40	0,37	0,40	0,35	0,35
WO ₃	0,59	0,28	0,66	0,58	0,45	0,30	0,00
P ₂ O ₅	1,01	0,73	0,87	0,85	0,78	0,49	0,42
S	0,00	2,89	0,00	0,63	0,00	0,38	0,35
Sum(%)	98,48	99,94	102,83	95,47	99,10	95,28	103,92
Co	0,05	0,10	0,09	0,08	0,04	0,06	0,02
Ni	0,00	0,07	0,00	0,03	0,00	0,00	0,04
Bi	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00
Sn	0,00	0,07	0,00	0,12	0,00	0,07	0,00
Sr	0,03	0,02	0,02	0,02	0,04	0,00	0,19
Cd	0,01	0,02	0,01	0,02	0,00	0,04	0,00
In	0,00	0,02	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
Zr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Cr	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01

Der Gehalt der Elemente V, Mo, Se, Ag und Au beträgt weniger als 0,01%.

Ba/S1 = Fundnummer 83.3.84/85/95N7St.3; Ba/S2 = 83.3.84/85/95N6St.3;
 Ba/S3 = 83.2.89.S2; Ba/S4 = 83.3.84/85/95N8St.3; Ba/S5 =
 83.3.84/85/95N10St.4; Ba/S6 = 83.2.89.S3; Ba/S7 = 83.3.84/85/95St.1.
 (Ba/S7 enthält 0,01% V).

Tabelle 1 a
 Chemische Zusammensetzung der Kupferschlacken aus Badenhausen.

Bleischlacken

Gew.-%	Ba/S8	Ba/S9	Ba/S10	Ba/S11	Ba/S12	Ba/S13	Ba/S14
FeO	2,61	2,46	1,43	1,24	4,94	3,41	30,18
SiO ₂	53,53	47,30	49,14	45,25	47,98	62,92	41,99
ZnO	0,06	0,00	0,00	0,02	0,04	0,00	0,01
Al ₂ O ₃	2,61	1,98	1,08	26,72	7,12	20,73	2,70
BaO	0,22	0,44	0,17	0,29	0,22	0,25	2,78
CaO	6,07	6,48	6,55	5,97	2,84	1,19	7,29
PbO	35,72	31,56	30,64	18,09	16,75	6,60	9,33
CuO	0,04	0,05	0,03	0,03	0,08	0,03	0,06
MgO	1,21	1,09	1,06	0,98	0,99	0,66	1,48
Na ₂ O	0,24	0,28	0,19	0,49	0,84	0,98	0,30
K ₂ O	2,52	1,88	2,29	1,72	2,65	2,46	2,48
MnO	0,44	0,46	0,19	0,31	0,54	0,05	3,76
TiO ₂	0,18	0,15	0,07	0,13	0,67	0,77	0,23
WO ₃	0,00	0,00	0,02	0,00	0,16	0,02	0,00
P ₂ O ₅	0,57	0,31	0,73	0,23	0,34	0,06	0,64
S	0,14	0,00	1,86	0,58	0,89	0,00	0,76
Sum (%)	106,16	94,44	95,45	102,65	87,05	100,13	103,99
Co	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00
Ni	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02
Bi	0,00	0,03	0,04	0,00	0,03	0,00	0,00
Sn	0,00	0,00	0,05	0,01	0,00	0,00	0,00
Cd	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,06
In	0,09	0,01	0,04	0,07	0,01	0,02	0,04
Zr	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,05	0,00
Cr	0,07	0,00	0,01	0,00	0,00	0,03	0,00

Der Gehalt der Elemente V, Mo, Se, Ag und Au beträgt weniger als 0,01%.

Ba/S8 = Fundnummer 83.3.84/85/95 St.5; Ba/S9 = 83.1.S90 St.2b;
Ba/S10 = 83.1.S90 St.2; Ba/S11 = 84.4/99 St.1; Ba/S12 = 83.1N9 St.1;
Ba/S13 = 83.3.84/85/95N12 St.5; Ba/S14 = 83.2.89S1.

Tabelle 1 b
Chemische Zusammensetzung der Bleischlacken aus Badenhausen.

Eisenschlacken

Gew.-%	Ba/S15	Ba/S16	Ba/S17	Ba/S18	Ba/S19	Ba/S20
FeO	54,50	26,05	54,97	37,72	72,12	32,46
SiO ₂	25,44	22,91	33,61	24,56	23,00	13,26
ZnO	0,01	0,01	0,06	0,02	0,02	0,01
Al ₂ O ₃	3,80	38,22	4,65	28,06	1,80	3,76
BaO	0,00	0,07	0,79	0,69	0,07	2,58
CaO	0,10	5,74	4,32	4,02	1,39	8,11
PbO	0,06	0,02	0,31	0,27	0,19	0,17
CuO	0,01	0,03	0,04	0,04	0,16	0,06
MgO	0,22	0,70	1,31	0,99	0,73	1,24
Na ₂ O	0,61	0,50	0,39	0,55	0,16	0,53
K ₂ O	0,76	1,10	2,20	1,77	1,41	1,64
MnO	0,00	0,04	0,43	0,32	0,15	19,15
TiO ₂	0,28	0,37	0,38	0,28	0,15	0,25
WO ₃	0,15	0,09	0,00	0,00	0,00	0,02
P ₂ O ₅	0,55	0,31	1,37	1,05	0,52	1,02
S	0,00	0,00	0,07	0,00	0,05	0,00
Sum(%)	86,49	96,16	104,90	100,37	101,92	84,26
Co	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00
Ni	0,01	0,02	0,04	0,03	0,08	0,00
Bi	0,05	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
Sn	0,00	0,03	0,02	0,11	0,02	0,00
Sr	0,00	0,04	0,02	0,02	0,00	0,06
Cd	0,00	0,00	0,07	0,00	0,05	0,00
In	0,00	0,04	0,04	0,00	0,05	0,00
Zr	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00
Cr	0,00	0,00	0,04	0,00	0,11	0,00

Der Gehalt der Elemente V, Mo, Se, Ag und Au beträgt weniger als 0,01%.

Ba/S15 = Fundnummer 83.3.84/85/95; Ba/S16 = 84.4/99 St.2;
 Ba/S17 = 83.3.84/85/98 St.3; Ba/S18 = 83.3.84/85/95N11 St.4;
 Ba/S19 = 83.3.84/85/95 St.4; Ba/S20 = 83.1S90 St.1.
 Ba/S17 enthält 0,04%Mo.

Tabelle 1 c
 Chemische Zusammensetzung der Eisenschlacken aus Badenhausen.

Die Daten der massenspektrometrischen Blei-Isotopenanalyse sind in *Tabelle 4* zusammengefaßt und graphisch in *Abbildung 2* dargestellt sowie mit Literaturwerten verglichen worden³.

Fnr.	a	PbO	PbO + CuO	PbO+Ag+Spur Au	b	Fundstelle
83.1.S.93	1			1	x	Fdst. 2
83.1.S.93	1	1				Fdst. 2
83.1.S.90	1	1				Fdst. 3
83.2.88/89/99	1		1			Schn. II/III/IV
83.1.n.91	1	1				Schicht 3
83.1.S.92 ^{c)}	1	1			x	Schicht 3
83.3.84/85/95	2	2				Fdst. 3
84.4.99	1		1			Schicht 3

a) Anzahl der untersuchten Bleiglätteefunde.

b) Probe für Blei-Isotopenanalyse.

c) In der Bleiglätte fand sich ein winziges Metallkugelchen (Funkenspektrum: Pb, Ag, Cu, Bi, Ge: Blicksilber).

Bei Fnr. 83.3.84/85/95 waren vier weißliche Gipsstücke

Tabelle 2
Funkenspektroskopische Ergebnisse der untersuchten Bleiglätte (PbO)-Funde der Grabung Badenhausen.

Fnr.	PbO	ZnO	BaO	CuO	FeO	MnO	SiO ₂	CaO	MgO	Bi	S	P ₂ O ₅
83.3.84/85/95	95,71	0,05	0,03	0,08	0,81	0,04	0,36	0,13	0,15	0,02	0,31	1,71
83.1.S.93	97,44	0,01	0,08	0,05	0,10	0,15	2,72	2,22	0,61	0,00	0,27	0,93
83.1.S.92	94,01	0,02	0,08	3,20	0,20	0,10	2,50	2,49	0,65	0,02	0,12	1,01
84.4.99	94,60	0,01	0,15	0,20	0,40	0,09	3,04	1,71	0,30	0,01	0,20	0,66
83.2.88/89/99	104,00	0,01	0,04	0,08	0,03	0,06	0,98	1,34	0,18	0,01	0,29	0,96

Mit AAS war kein Au und kein Ag nachzuweisen.

Tabelle 3
Quantitative Zusammensetzung (Gew. %) von Bleiglätten der Grabung Badenhausen.

3 U. ZWICKER, *Die Münzmetalle, numismatische und metallurgische Probleme am Beispiel antiker und mittelalterlicher Münzen*. — Mitteilungsblatt der TU Clausthal, Heft 56, 1984, 37–44.

Fnr.	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Herkunft
83.1.S.93	18,457 (11)	15,637 (9)	38,493 (23)	0,84719 (17)	OG
83.1.S.92	18,262 (11)	15,624 (9)	38,211 (23)	0,85555 (17)	Ra
Ref. 5				0,847	OG

Tabelle 4

Blei-Isotopenverhältnisse von Bleiglättefinden der Grabung Badenhausen².

Die angegebenen Werte sind fraktionierungskorrigiert.

Die Isotopenfraktionierung beträgt $1,3 \pm 0,1$ ‰ pro Masseneinheit — bezogen auf den

NBS 982-Bleistandard. Die angegebenen Fehler (in Klammern) bezeichnen das 95 %-Vertrauensintervall. OG \triangleq Oberharzer Gangerz, Ra \triangleq Rammelsberglagerstätte.

c) Untersuchungen der Metallfundstücke

In *Tabelle 5* sind die Daten der funkenspektroskopischen Messungen aufgelistet.

Tabelle 6 gibt die quantitativen Analysendaten der gleichen Funde wieder.

d) Schmelztiegelscherbenuntersuchung

Vom oben an der Tiegelscherbe anhaftenden, dunkelbraunen und verglasten Bereich wurde eine geringe Probenmenge entnommen und ein Funkenspektrum aufgenommen. Als relevantes Element konnte nur Kupfer nachgewiesen werden. Das braune Material wird als Kupferoxid angesprochen.

Fnr.	a	Cu + Ag	Cu + Ag + Spur Au ^{b)}	Fundstelle
83.1.S.90	1		1	1-Süd
83.3.84	1	1		Fdst. 3
Cu 90 93	1	1		Fdst. 1-Süd

a: Anzahl der untersuchten Metallfunde

b) Gold (Au) nur funkenspektroskopisch nachgewiesen

Tabelle 5

Funkenspektrometrische Ergebnisse der Metallfunde der Grabung Badenhausen.

Fnr.	Cu	Pb	Zn	Bi	Ag	Ni	Sn	Sb	Fe	Co
83.1.S.90	97,72	0,41	0,70	0,42	0,16	0,14	0,006	0,000	0,05	0,002
83.3.84	96,46	1,48	0,71	0,08	0,18	0,01	0,004	0,000	0,05	0,009
83.1S9093 (Cu 90 93)	96,10	0,76	0,71	1,33	0,13	0,07	0,07	0,02	0,10	0,000

Arsen wurde nicht bestimmt. In keinen Proben war Gold nachweisbar.

Tabelle 6

Quantitative Zusammensetzung (Gew. %) der Metallfunde der Grabung Badenhausen.

Diskussion der Ergebnisse

a) Schlacken

Die chemische Zusammensetzung der untersuchten Schlacken (*Tab. 1 a—c*) läßt die Art des erschmolzenen Metalls erkennen. Wie einleitend erwähnt, wurden Kupfer, Blei, Silber und Eisen in Badenhausen gewonnen und/oder verarbeitet. Die Analysenwerte einer Schlacke erlauben Aussagen über die Art und Herkunft des verwendeten Ausgangserzes und den Verhüttungs- bzw. Verarbeitungsprozeß.

Im Westharz sind zwei sulfidische Buntmetallerzlagerstättentypen - das Erzlager des Rammelsberges einerseits und die Oberharzer Gänge andererseits — unterscheidbar. *Abbildung 3* zeigt die Lagerstättenkarte der Harzregion⁴.

Die **Rammelsberg-Erzlagerstätte** bei Goslar ist submarin-exhalatativ entstanden, so daß die polymetallischen Sulfide Bleiglanz mit Silber, Zinkblende, Pyrit und Kupferkies sehr feinkörnig, aber geschichtet und mechanisch nicht aufbereitbar sind. Eingebettet in die Schichtstruktur ist regelmäßig auch Schwerspat und wenig Quarz. Zudem enthalten Rammelsbergerze Gold, Bismut, Arsen und Selen in Pyriten als Leitspurenelemente.

Die **Oberharzer Blei-Zink-Gangerze** sind hydrothermal entstanden, grobkristallin und somit mechanisch leicht trennbar. Sie enthalten kristalline Derberzbereiche mit Bleiglanz und untergeordnet Kupferkies und Pyrit, in tiefen Lagerstättenstockwerken Zinkblende und als Gangart im wesentlichen Quarz, Schwerspat, Kalkspat und Eisenspat. Die Verhüttung der Oberharzer Gangerze des Ausgehenden ergibt deshalb zinkarme Schlacken.

Die Analysenwerte der **Kupferschlacken** (*Tab. 1 a*), erkenntlich an den relativ hohen Kupfergehalten, zeigen für die Schlacken Ba/S 1—Ba/S 6 hohe Zinkgehalte, Barium- und Blei-Anwesenheit und vergleichsweise geringe SiO₂-Werte. Vor allem aufgrund

⁴ K. MOHR, *Geologie und Minerallagerstätten des Harzes*, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart 1978.

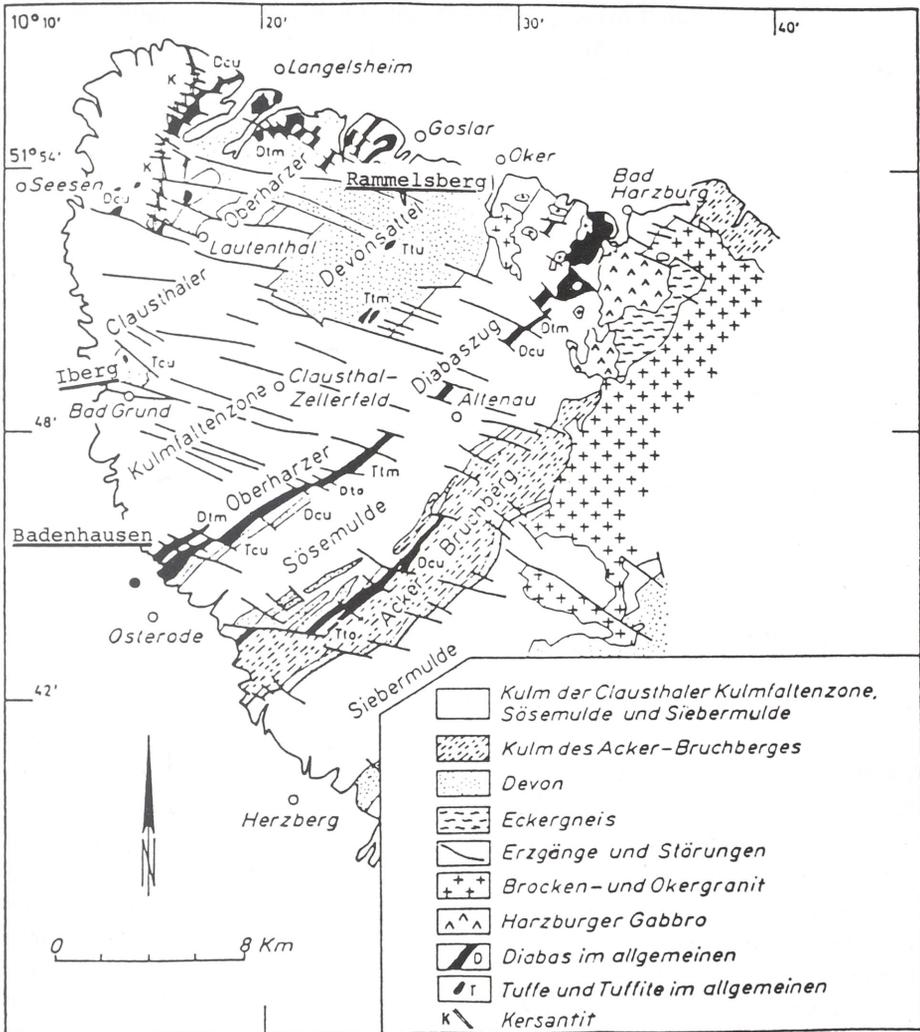


Abb. 3

Lagerstättenkarte der Harzregion⁴.

der hohen Zink- und der niedrigen SiO_2 -Gehalte kann das Ausgangserz der Rammelsberglagerstätte zugeordnet werden, wobei das eingesetzte Erz aus kupferkiesreichen Partien herrühren dürfte.

Die Schlacke Ba/S 7 ist zinkarm, auffallend SiO_2 -reich, enthält vergleichsweise viel Strontium und hat ein Ni : Co-Verhältnis über eins, welches bei Rammelsbergerzschlacken allermeist unter eins ist. Ebenso sind beträchtliche Barium- und Calciumgehalte (Gangart) in Ba/S 7 vorhanden. Die Herkunft des Ausgangserzes der Schlacke Ba/S 7 wird gemäß den oben skizzierten Lagerstättencharakteristika Oberharzer Gängen zugesprochen.

Die **Bleischlacken** (Tab. 1 b) zeigen ein recht einheitliches Bild in Bezug auf ihre chemische Zusammensetzung. Sie enthalten hohe Blei- und SiO_2 -Werte neben verschwindend geringen Kupfer- und Zinkgehalten und im Vergleich zu Rammelsberg-schlacken deutlich höhere Calciumwerte. Weiterhin fallen mit Ausnahme der Schlacke Ba/S 14 bei allen anderen Schlacken sehr tiefe Eisen- und vergleichsweise niedrige Bariumgehalte auf. SiO_2 , Ca, Ba und Fe entstammen der Gangart. Die niedrigen Cu-, Zn- und evtl. Mn-Werte rühren als essentielle Spurenelemente der Pflanzen vom Holz bzw. der Holzkohle her. Die Schlacke Ba/S 14 fällt im Vergleich zu den restlichen Bleischlacken in Bezug auf die Fe-, Ba- und Ca-Gehalte etwas heraus, jedoch ist dieses leicht verständlich, da diese Elemente der Gangart entstammen, und somit in diesem Fall eine nicht so reiche Bleiglanzpartie verschmolzen wurde. Insgesamt entstammen alle untersuchten Bleischlacken aus der Verhüttung Oberharzer Gangerze. Ausgangserz war Bleiglanz.

Die Lagerstättenzuordnung der **Eisenerze** aus der Schlackenzusammensetzung (Tab. 1 c) ist wesentlich schwieriger, da mehrere Lagerstätten als Erzlieferanten in Frage kommen und sie sich nicht so gravierend wie die Buntmetallerzlagerstätten des Harzes unterscheiden und das Vorliegen charakteristischer Leitspurenelemente bzw. Elementkombinationen und -korrelationen im einzelnen noch nicht ausreichend bekannt sind.

Für die Harzregion sind Eisenerze aus dem Iberger Korallenriff bei Bad Grund, solche des Oberharzer Diabaszug und Verwitterungsprodukte der Oberharzer Gangerze vom Typ „Eiserner Hut“ als Ausgangserze der Schlacken Ba/S 15–20 in Betracht zu ziehen. Nur die Eisenerze des Ibergs sind manganreich. Die Erze des Eisernen Hutes sollten noch Buntmetallspuren aufweisen.

Die Eisenschlacke Ba/S 20 dürfte aufgrund ihres sehr hohen Mangangehaltes (MnO : 19, 15 %) aus den oxidischen Eisenerzkonkretionen des Iberger Korallenriffs, das nur wenige Kilometer von Badenhausen entfernt liegt, entstammen. Die Schlacken Ba/S 17–19 haben beträchtliche Spurenelementgehalte der Buntmetalle Blei und Kupfer, was dafür spricht, daß die Erze solche des Eisernen Hutes von Oberharzer Gängen gewesen sind. Aufgrund des fehlenden Mangans und der sehr niedrigen Blei-, Kupfer- und Zinkwerte könnten die Ausgangserze der verbleibenden zwei Eisenschlacken Ba/S 15 und Ba/S 16 aus der Verhüttung von Eisenerzen des Oberharzer Diabaszug stammen.

Prinzipiell ist noch zu beachten, daß Erze verschiedener Provenienz zusammen verhüttet und/oder Retourschlacken eingesetzt worden sein können.

Während die frühe Verhüttung sulfidischer Kupfererze im Harz noch nicht lückenlos erforscht ist, läßt sich das „Niederschmelzen“ von Bleisulfiderzen, also die Blei- und Silbergewinnung überblicken. Das Bleierz konnte sogar mit Holz verhüttet werden⁵, wobei flüssiges Blei mit gelöstem Silber entstand und die Verunreinigungen, wie z. B. anhaftendes Gangmaterial (Oberharzer Gänge) verschlackte. In solchen

5 G. AGRICOLA, *12 Bücher vom Berg- und Hüttenwesen / De Re Metallica*. — Basel 1556, Übersetzung 1928, VDI-Verlag, Düsseldorf 1978, 345.

Schlacken finden sich häufig Bleitropfchen unterschiedlicher Größe in der Schlackematrix eingeschlossen.

Die alten Eisenschlacken haben sehr hohe FeO-Gehalte (*Tab. 1 c*), d. h. sie entstammen dem Rennfeuerprozeß. Nach MOESTA⁶ ist aber gerade die geringe Eisenausbeute und damit hohe FeO-Gehalte der Schlacke verfahrensbedingt beim Rennfeuerverfahren zur Erzielung schiedbaren Eisens. Die quantitativen Analysenwerte zeigen auch, daß der Großteil der Spurenelemente aus der Holzkohle stammt (essentielle Spurenelemente der Pflanzen).

b) Bleiglätte

Die identifizierten Bleiglättefunde (*Tab. 2 und 3*) sind Beleg für die Durchführung des **Treibprozesses** zur Silbergewinnung (Kuppellation). Der Treibprozeß ist ein sehr altes Verfahren und wurde mit seiner historischen Entwicklung ausführlich von Bachmann⁷ beschrieben. Wichtig ist hier der Beweis der Kupellation für das 9./10. Jh. n. Chr. für Badenhausen und damit für die Harzregion.

Aus der Bleiglätte Fnr. 83. 1. S. 92 konnte ein winziges silbrigglänzendes Metallkügelchen isoliert werden, dessen Funkenspektrum Blei, Silber, Kupfer, Bismut und Germanium zeigte. Bei dem Metallkügelchen handelt es sich somit um Blicksilber. Die Anwesenheit von Bismut als Leitspurenelement der Rammelsberglagerstätte spricht für die Erzherkunft von dort, was auch die Blei-Isotopenanalyse (*Tab. 4*) bestätigt.

In einer Bleiglätte (Fnr. 83. 1. S. 93) konnte funkenspektrometrisch auch eine Spur Gold nachgewiesen werden (*Tab. 2*). Gold ist ein weiteres Leitspurenelement der Rammelsberglagerstätte.

Weiterhin konnten von zwei Bleiglättefunden die Blei-Isotopenverhältnisse² zur Bestimmung der Lagerstättenherkunft der Ausgangserze durchgeführt werden (*Tab. 4 und Abb. 2*). Diese Blei-Isotopenanalysen ergaben, **daß in Badenhausen sowohl Rammelsberg- als auch Oberharzer Gangerz getrennt verhüttet bzw. dort erzeugtes silberhaltiges Blei raffiniert wurden.**

c) Metallfunde/Tiegelscherbe

Die funkenspektroskopischen und quantitativen Ergebnisse der **Metallfunde** (*Tab. 5 und 6*) sprechen in den Fällen bei Anwesenheit von Gold und Bismut als charakteristische Leitspurenelemente für die Kupfererzherkunft von der Rammelsberglagerstätte.

Die **Tiegelscherbe** ist als Gußtiegelscherbe anzusprechen.

6 H. MOESTA, *Erze und Metalle — ihre Kulturgeschichte im Experiment*. — Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1983, 152 ff.

7 H.-G. BACHMANN, *Bleiglätte-Fund aus der Nordeifel*. — Bonner Jahrbücher des Rhein. Landesmuseums in Bonn und des Vereins von Altertumsfreunden im Rheinlande 1977, 617—622.

Anerkennungen

Wir danken dem Archäologischen Denkmalpfleger des Landkreises Osterode Herrn W. REISSNER für die hilfreiche Kooperation, Prof. Dr. A. BAHR und E. RIESEN, Institut für Aufbereitung und Veredlung, TU Clausthal, für die Ermöglichung und F. CYCHY für die Durchführung analytischer Messungen, Dr. A. HÖHNDORF, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, für Durchführung von Blei-Isotopenanalysen und der STIFTUNG VOLKSWAGENWERK für die gewährte finanzielle Unterstützung.

Anschriften der Verfasser:

Prof. Dr. Wolfgang Brockner
Dipl.-Chem. Gabriele Heimbruch
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Technische Universität Clausthal
Paul-Ernst-Straße 4
D-3392 Clausthal-Zellerfeld

Dr. Hans Emil Kolb
Institut für Tiefbohrkunde, Erdöl- und Erdgasgewinnung
Technische Universität Clausthal
Agricolastraße 10
D-3392 Clausthal-Zellerfeld