

Anhang: Zu den isotopischen und chemischen Untersuchungen der Antimonherkunft

Ernst Pernicka

Einige Rohstoffe aus dem Wittenberger Befund wurden hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung und der Bleiisotopenverhältnisse analysiert und mit antimonreichen Erzproben aus dem Fichtelgebirge verglichen. Diese beiden Regionen sind die geografisch am nächsten liegenden, in denen Stibnit (früher auch als Antimonit, Antimonglanz, Grauspießglanz, Grauspießglas) in größeren Mengen vorkommt. Stibnit ist allerdings kein seltenes Mineral. Es kommt in vielen hydrothermal gebildeten Buntmetallagerstätten wie im Harz, dem Erzgebirge, dem Schwarzwald und im Sauerland meist verwachsen mit Bleiglanz akzessorisch vor. Gelegentlich tritt es in Quarz-

gängen als Hauptmineral zusammen mit Gold auf (z. B. im Ortsteil Brandholz der Stadt Goldkronach, Lkr. Bayreuth). Bekannt ist auch der Antimonbergbau in Stadtschlaining im österreichischen Burgenland. Dieser wurde allerdings erst 1774 eröffnet.

In Tab. 1 ist die chemische Zusammensetzung der Proben aus den archäologischen Befunden und drei Erzproben aufgelistet. Die Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung zwischen archäologischen und Erzproben sind dadurch zu erklären, dass es sich bei dem *antimonium crudum* um ein angereichertes und gereinigtes Produkt handelt. Stibnit schmilzt bereits bei 550°C, während die Sulfide von Eisen, Kupfer, Blei und Zink deutlich über 1000°C schmelzen. Nun sind die Begleitelemente, die in den Erzen gefunden wurden, in diesen Sulfiden enthalten und scheinen deshalb im *antimonium crudum* nicht mehr auf und die Hauptbestandteile dieser Sulfide sind deutlich abgereichert.

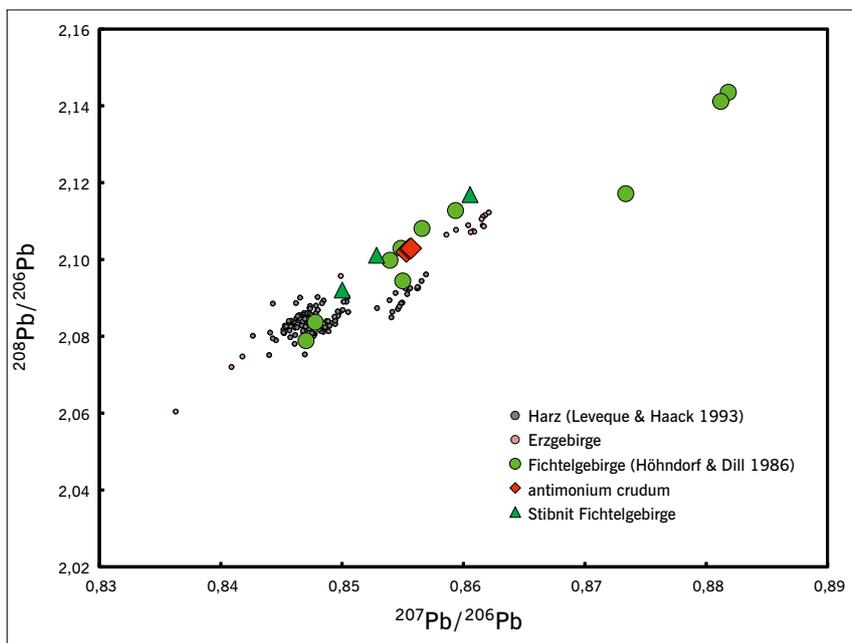


Abb. 26 Bleiisotopenverhältnisse in den archäologischen Proben von *antimonium crudum* im Vergleich zu publizierten Daten von Bleierzen der regionalen Erzregionen und drei antimonreichen Erzproben aus dem Fichtelgebirge.

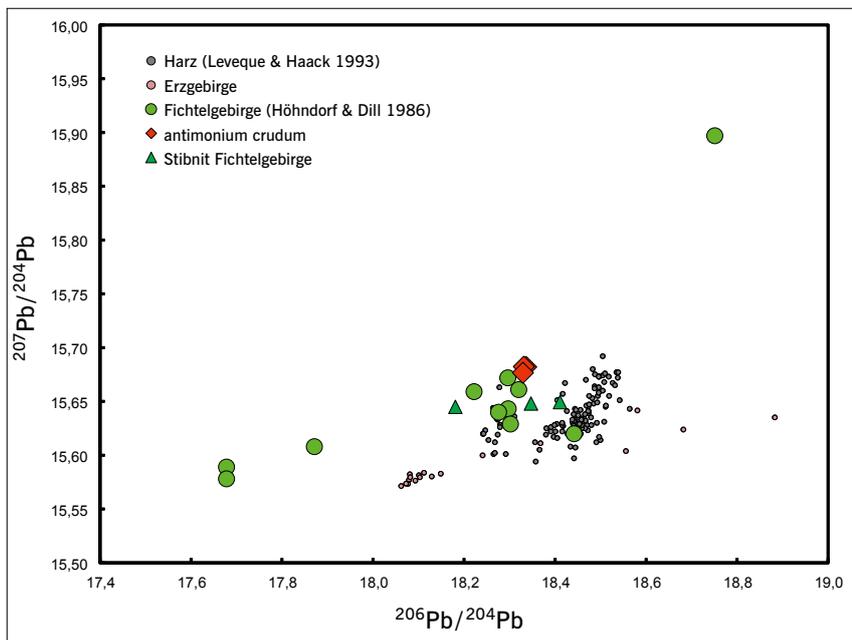


Abb. 27 Alternative Darstellung der Bleiisotopenverhältnisse in den archäologischen Proben von *antimonium crudum* im Vergleich zu publizierten Daten von Bleierzen der regionalen Erzregionen und drei antimonreichen Erzproben aus dem Fichtelgebirge.

Von Interesse war aber die Herkunft des Rohmaterials für die Herstellung von *antimonium crudum*. Dafür bietet sich der Vergleich der Bleiisotopenverhältnisse an, denn alle Proben enthalten Blei, das sehr wahrscheinlich von derselben Lagerstätte stammt wie das Antimon. Das Prinzip der Methode wird im Folgenden kurz erläutert: Isotope besitzen weitgehend gleiche chemische Eigenschaften. Deshalb ist die Isotopenzusammensetzung der Elemente in erster Näherung in allen Materialien und überall auf der Erde gleich. Es gibt aber Vorgänge, bei denen sich die geringen Massenunterschiede auf das Verhalten der Isotope auswirken und dadurch zu unterschiedlichen Diffusions- oder Reaktionsgeschwindigkeiten führen. Solche Fraktionierungseffekte sind umso größer, je größer die Massendifferenz zwischen den beteiligten Atomen oder Molekülen ist. Bei Atomen mit hoher Ordnungszahl und daher großer Masse wie Blei sind sie allerdings so klein, dass sie zumindest mit heute verfügbaren Methoden nicht messbar sind. Dennoch gibt es einige Elemente in diesem Bereich mit variabler Isotopenzusammensetzung. Ausschlaggebend dafür ist nur der radioaktive Zerfall bestimmter Nuklide mit langen Halbwertszeiten. Für die Archäometallurgie am wichtigsten ist der radioaktive Zerfall von Uran und Thorium über mehrere Zwischenprodukte zu Blei. Dieses neu gebildete, radiogene Blei vermischt sich in der Natur mit dem schon vorhandenen, sodass sich die mittlere Bleiisotopenzusammensetzung der Erde ständig ändert. In einer Blei- oder Kupferlagerstätte wird aber durch natürliche Vorgänge das Blei von Uran und Thorium

getrennt und in der Lagerstätte finden keine Änderungen der Bleiisotopenverhältnisse mehr statt. Es hängt nun vom geologischen Alter einer Erzlagerstätte und vom geochemischen Milieu (genauer, den U/Pb und Th/Pb-Verhältnissen) ab, welche Bleiisotopie sie aufweist. Für die Herkunftsuntersuchung wichtig ist, dass Erzlagerstätten dadurch unterscheidbar werden. Da chemische Reaktionen keine Änderung der Isotopenzusammensetzung bei schweren Elementen herbeiführen können, bildet sich das Bleiisotopenverhältnis der Lagerstätte unverändert bis in das Endprodukt ab. Das gilt besonders bei *antimonium crudum*, das aus angereichertem Stibnit besteht, der mit einiger Sicherheit mit Bleimineralen vergesellschaftet war. Es dürfte auch unwahrscheinlich sein, dass Roherze verschiedener Herkunft vermischt wurden. Die Ergebnisse der Bleiisotopenmessung sind in Tab. 2 enthalten.

In den Abb. 26 und 27 werden die Bleiisotopenverhältnisse der drei archäologischen Proben von *antimonium crudum* mit den geografisch nächsten Vorkommen von Stibnit im Harz, dem Erzgebirge und dem Fichtelgebirge verglichen, wobei von den vorhandenen Daten aus dem Erzgebirge nur die aus dem Raum Freiberg einbezogen wurden, weil Antimonit dort besonders häufig auftritt. Obwohl es eine gewisse Überlappung zwischen Bleierzen aus dem Harz und dem Fichtelgebirge gibt, die auch eine antimonreiche Probe aus dem Fichtelgebirge betrifft, ist doch die Übereinstimmung der Proben mit dem Fichtelgebirge eindeutig, während die beiden anderen Erzregionen ausgeschlossen werden können.

Labor-Nr.	Fundort	Sb	Fe	Cu	Pb	Zn	As	Ag	Bi
MA-152259	Huysberg-Retorte	98	1,76	0,06	0,40	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
MA-152260	Wittenberg-Roherz	98	0,97	0,06	0,68	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
MA-152261	Wittenberg, <i>antimonium crudum</i>	98	1,65	0,07	0,48	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
MA-153221	1071, Lichtloch Brandholz	74	17,4	0,42	4,6	0,51	2,57	n.d.	0,01
MA-153222	Schickung Gottes	82	0,97	0,48	16,0	n.d.	n.d.	0,002	0,02
MA-153223	Schmidtschacht, Brandholz 1984	87	0,53	0,13	10,8	1,59	n.d.	0,004	n.d.

Tab. 1 Zusammensetzung der untersuchten Proben. Die leichten Elemente und Schwefel wurden nicht bestimmt und es wurde angenommen, dass die analysierten Elemente zusammen 100 % ergeben. Die Analysen wurden mit energie-dispersiver Röntgenfluoreszenz durchgeführt. Alle Angaben in Masseprozent; »n. d.« bedeutet »not detected« (meist weniger als 0,005 %).

Labornr.	Objekt	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
MA-152259	Retorte	2,1018	0,85517	38,541	15,681	18,337
MA-152260	Roherz	2,1027	0,85552	38,541	15,682	18,330
MA-152261	<i>antimonium crudum</i>	2,1020	0,85530	38,527	15,677	18,329
MA-153221	Stibnit	2,1011	0,85284	18,347	38,549	15,647
MA-153222	Stibnit	2,0916	0,85001	18,411	38,509	15,649
MA-153223	Stibnit	2,1164	0,86055	18,181	38,477	15,645

Tab. 2 Bleiisotopenverhältnisse in den untersuchten Proben, gemessen nach chemischer Abtrennung des Bleis mit einem Multikollektor-Massenspektrometer mit Plasmaionisierung (Niederschlag et al. 2003). Die Messpräzision hat sich gegenüber dieser Publikation erhöht, nämlich auf besser als 0,02 %.