Institut für Anorganische Chemie

Leibniz Universität Hannover

Naturwissenschaftliche Fakultät

Archäometallurgie von mittelalterlichen deutschen Silberbarren und Münzen

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Robert Lehmann

geboren am 26.04.1981 in Alma-Ata

2011

Referentin: Prof. Dr. Carla Vogt
Korreferent: Prof. Dr. Andreas Hauptmann
Tag der Promotion: 14.02.2011

Kurzbeschreibung

Im Rahmen eines interdisziplinären Projektes zwischen Materialanalytikern, Mineralogen, Archäologen und Numismatikern wurden mittelalterliche Silberströme und die Silberproduktion um das Weltkulturerbe in der Harz-Region untersucht. Kernthema der Arbeit war neben einer bleiisotopischen Neucharakterisierung des Harzes, die Analyse von mittelalterlichen Silberbarren des norddeutschen Raums als Großzahlungsmittel sowie von Münzen, welche direkte Rückschlüsse auf den Silberkreislauf in der Kulturregion Harz erlaubt. Hierbei standen u. a. die Fragen nach der Rekonstruktion der Herstellungstechnologie der Barren, Aufklärung der Herkunft der Rohmaterialien, dem Recyclinggrad und der Relation zwischen der Barrenwährung und der Münzwährung im Vordergrund. Die Klärung der Herkunft der Rohmaterialien für die Silberbarren sowie die Abschätzung des Recyclinggrades können helfen, die mittelalterlichen Silberhandelswege besser zu rekonstruieren. Zur Klärung der gestellten Fragen wurden mittels der fs-LA-ICP-MCMS über 1000 Bleiisotopenverhältnisse an Erzen, Schlacken und Artefakten mit einer Präzision um 1 ‰ (ähnlich TIMS) und mittels der ns-LA-ICP-QMS hunderte Spurenelementfingerabdrücke ermittelt.

Trotz der erstmaligen Verwendung des fs-Lasers in der Archäometrie, ist es gelungen das System technisch für einen sehr hohen Probendurchsatz auszulegen. Neben der Konstruktion von speziellen Laserablationszellen für archäologische Proben wurden > 40 mikrohomogene Silberstandards hergestellt. Als weitere Techniken kamen u. a. die µ-Röntgenfluoreszenzanalyse und die Tomographie am Linearbeschleuniger zum Einsatz. Neben einer Validierung der eingesetzten Laserablation für die Bleiisotopenverhältnisbestimmung, wurden örtlich und zeitlich (Mittelalter-Neuzeit) aufgelöste Bleiisotopie-Karten erstellt und erstmals eine systematische bleiisotopische Charakterisierung des Rheinischen Schiefergebirges realisiert, wobei nun einige Literaturangaben revidiert werden müssen. Die so erstellten Karten wurden im Rahmen einer eigens erstellten und demnächst öffentlich zugänglichen, auf 3D-Karten basierenden, Datenbank verarbeitet und können Archäologen helfen, eigenständig eine präzisere Herkunftsbestimmung durchzuführen. Die Cluster-Analyse der großen Datenmengen von über 100 Silberbarren, > 500 Erz- und Schlackenproben und > 300 relevanten Münzen ergab Zusammenhänge zwischen den einzelnen Silberobjekten, welche eine Rekonstruktion der Chronologie in manchen Herstellungslokalitäten ermöglichten. Für die monetäre Geschichte konnte gezeigt werden, dass Barren und Münzen zwei voneinander metallurgisch entkoppelte Systeme darstellten, wobei die Münzen einem deutlichen Recycling unterlagen.

Weiterhin ist es gelungen zu belegen, dass ein Teil des Harzes in deutlich kürzerer Zeit entstanden ist, als bisher von Geologen angenommen und dass der erste Bergbau im Harz nicht erst im frühen Mittelalter, sondern bereits zur Bronzezeit, im 7. Jh. v. Chr., stattgefunden hat.

Abstract

Within a framework of an interdisciplinary project among material analysts, mineralogists, archaeologists and numismatists, medieval silver flows and the silver production around the World Heritage Site Harz area have been researched. The main topic of this work was, alongside a new lead-ratio characterisation of the Harz, the analysis of North German medieval silver ingots as a medium of large exchange as well as of coins that allows to make direct inferences on the silver circuit in the Harz area. Here the focus was amongst others on issues of reconstruction of the ingot production technology, the review of the origin of the raw material, the recycling level and the relation between the ingot currency and the coinage. The review of the origin of the raw material for the silver ingots, as well as the estimation of the recycling level can improve the reconstruction of medieval trade routes. In order to deal with the given issues, more than 1000 lead-isotope ratios of ores, slags and artefacts have been determined using the fs-LA-ICP-MCMS with a precision of 1 ‰ (similar to TIMS) and also hundreds of trace element fingerprints by using the ns-LA-ICP-QMS. In addition to the construction of special laser ablation cells for archaeological samples, more than 40 micro-homogeneous silver standards have been produced. As further analysis methods the µ-X-ray fluorescence analysis and tomography on a linear accelerator have been applied. Besides a validation of the applied laser ablation for the determination of the lead-isotope ratio, chronological and regional (medieval-modern time) lead-isotope ratio charts have been created and for the first time a methodical lead-isotope characterisation of the Rhenish Schist Mountains has been realised, in doing so some bibliographical references have to be revised now. The above mentioned charts have been processed to a specially created and soon publicly available, three-dimensional map based data base that can help archaeologists to make a precise designation of origin on their own. The cluster analyses of the great amounts of data from over 100 silver ingots, more than 500 ore and slag samples and more than 300 relevant coins showed connections between the single silver items that allow a reconstruction of the chronology in some production places. It has been demonstrated in case of the monetary history that ingots and coins have formed two metallurgical independently systems. Furthermore, it could be proven that a part of the Harz has developed in a considerably shorter period of time than assumed by many geologists and that the first mining in the Harz started not as recently as in the early Middle Ages but already in the Bronze Age, in the 7th century BC.

Schlagwörter: Silber, Bleiisotopie, Spurenelemente

Key words: silver, lead isotope ratios, trace elements

Danksagung

Allen, die diese Arbeit mit Rat und Tat unterstützt haben, ist der Verfasser großen Dank schuldig. Im Besonderen Frau Prof. Dr. Carla Vogt für die Übernahme der Betreuung dieses Themas und die Möglichkeit zur freien Entfaltung eigener Ideen. Herrn Prof. Dr. Andreas Hauptmann danke ich für die freundliche Unterstützung in Bereich der Archäometrie und die Übernahme des Zweitgutachtens. Herrn Prof. Dr. Peter Behrens danke ich für die Übernahme des Vorsitzes des Prüfungskomitees.

Dr. habil. Ingo Horn gilt mein ganz besonderer Dank für seine fachmännische Unterstützung bei den Laserablationsmessungen und der Diskussion der Ergebnisse. Er hat mich sehr vieles gelehrt und meine Begeisterung für die Isotopie geweckt sowie meinen zukünftigen Weg thematisch maßgeblich beeinflusst. Herrn Dr. Lothar Klappauf und seinem Team (Montanarchäologie Harz, niedersächsisches Landesamtes für Denkmalpflege) gilt besonderer Dank für die uneingeschränkte Unterstützung in allen Belangen der Montanarchäologie und die außerordentlich angenehme und produktive Zusammenarbeit sowie seine Unterstützung bei der Interpretation komplexer Sachverhalte. Herrn Dr. Christoph Bartels (Deutsches Bergbau-Museum Bochum) bin ich sehr verbunden, da er mir stets mit fachmännischem Rat und Erläuterungen komplizierter geschichtlicher Zusammenhänge rund um die Geschichte des Montanwesens zur Seite stand und die Ergebnisse kritisch und sehr hilfsbereit durchgeschaut hat. Frau Dr. Ulrike Evers (Kreismuseum Peine) und Herrn Michael Utecht (Stadtarchiv Peine) danke ich für ihre herzliche und fördernde Unterstützung. Herrn Dr. Reiner Cunz (Landesmuseum Hannover) und Herrn Dr. Peter Ilisch (Westfälischen Landesmuseum) möchte ich im Besonderen für die historische Betreuung und die Durchsicht des geschichtlichen Kapitels danken.

Großen Dank auch an den gesamten Arbeitskreis der Analytischen Chemie sowie Herr Prof. Thomas Kirnbauer (TFH Georg Agricola, Bochum) und weitere Kollegen, die unermüdlich Proben besorgt haben. Hervorzuheben ist auch Herr Dr. Wilfried Ließmann (Lehrbergwerk Grube Roter Bär), der voller Eifer beim Probeneinsammeln und Zuordnen half. Herrn Dr. Volker Lueders (Deutsches GeoForschungsZentrum, Potsdam) und Dr. Ralf-Thomas Schmitt (Museum für Naturkunde, Berlin) danke ich für die Organisation von älteren Vergleichsproben. Herrn Dr. Andreas Kronz und Dr. Oliver Mecking sei für den Proben- und Datenaustausch sehr gedankt. Dem Institut für Werkstoffkunde danke ich für die Möglichkeit der Messungen am Linearbeschleuniger. Zum Schluss sei noch ein Dank an alle Kooperationspartner und helfenden Hände gerichtet:

- Kreismuseum Peine und Stadtarchiv Peine
- Niedersächsisches Landesmuseum Hannover
- Herzog Anton Ulrich Museum in Braunschweig
- Thüringisches Landesamt für Denkmalpflege
- Niedersächsisches Landesverwaltungsamt, Institut für Denkmalpflege
- die Institute der Universität Hannover
- Universität Wien, Institut für Geldgeschichte
- BGR Hannover (Dr. Stephan Kaufhold und Dr. Ulrich Schwarz-Schampera)

Inhaltsverzeichnis

1. Motivation und Zielsetzung 1
2. Geschichtlicher Hintergrund 4
2.1 Barrengeld - heute und damals 6
2.2 Münz- und Barrengeld im deutschen Mittelalter 13
3. Theoretische Grundlagen 33
3.1 µ-Röntgenfluoreszenz 33
3.2 Laserablation 40
3.2.2 ns-LA-ICP-QMS 44
3.2.3 fs-LA-ICP-MCMS 51
3.3 Tomographie am Linearbeschleuniger 54
3.4 Metallurgischer und historischer Umriss des Harzes 56
3.5 Clusteranalyse PCA 66
4. Experimetelle Arbeiten 69
4.1 Synthese mikrohomogener Standards 70
4.2 µ-RFA 75
4.3 Laserablation 76
4.4 Tomographie 98
5. Auswertung und Diskussion 100
5.1 Rekonstruktion der Herstellungstechnologie (Tomographie, LFK) 100
5.2 Feingehalt (µ-RFA) 108
5.3 Herkunftszuordnung mittels Bleiisotopie (fs-LA) 118
5.4 Spurenelementfingerabdruck und Clusterung aller Ergebnisse 154
6. Zusammenfassung und Ausblick 168
7. Literaturverzeichnis
8. Anhang I – Abkürzungsverzeichnis
9. Anhang II – Geräteliste
10. Anhang III – Bestandsauflistung
11. Anhang IV – Röntgenaufnahmen
12. Anhang V – Zuordnungen zu den Funden
13. Anhang VI – Messdaten
14. Anhang VII – Elementverteilungskarten
15. Anhang VIII – Konstruktionspläne

1. Motivation und Zielsetzung

Die Anfänge dieser interdisziplinären Arbeit gehen auf das Jahr 2007 zurück, als sich der Verfasser, der Landesnumismatiker Dr. R. Cunz und Prof. Dr. C. Vogt einigten ein Projekt zur Charakterisierung von norddeutschen Silberbarren des Spätmittelalters zu realisieren. Bei den Barren handelte es sich um einen im Jahre 2005 bei der großen Kunstauktion des Welfenhauses auf Schloß Marienburg wiederentdeckten Bestand, der seit dem 2. Weltkrieg als verschollen galt. Der Schatzfund wurde im Rahmen einer Diplomarbeit bearbeitet. Ziel dieser Arbeit war es, die bis dato kaum erforschten Silberbarren zu charakterisieren, um so mehr über deren Bedeutung im damaligen Währungssystem zu erfahren und damit die Geschichte unserer Ahnen besser zu verstehen. Die analytisch-chemische Zielsetzung bestand darin geeignete Analysestrategien und –methoden zu entwickeln, um derartige historische Artefakte zuverlässig und möglichst zerstörungsfrei untersuchen zu können. Welche Bedeutung die Silberbarren im Mittelalter und besonders für die Region Harz einnahmen, lässt sich aus den urkundlichen Belegen erahnen. Die Barren liefen als Großzahlungsmittel um und erlangten einen solch hohen Stellenwert für die Geldwirtschaft, dass 1382 sich sogar diverse niedersächsische Städte zusammenschlossen, um eine Barrenunion zu gründen, welche die Barren standardisieren sollte.

Abb. 1.1 Der Barrenfund von Peine ist mit 97 Barren der größte Bestand an norddeutschen Silberbarren des Mittelalters. Der Schatz wurde 1954 gehoben und sollte 2010 wegen seiner kunsthistorischen Einmaligkeit und Bedeutung in einer großen Sonderausstellung gezeigt werden (Foto: Peiner Allgemeine Zeitung). Auf dem Foto von links nach rechts: Museumsdirektorin U. Evers, Prof. Dr. C. Vogt, R. Lehmann, ein Kulturbeauftragter der Stadt Peine und der Stadtarchivar M. Utecht.

Nach Abschluss der Diplomarbeit (Lehmann 2007) wurden jedoch weitere interessante Fragen aufgeworfen, welche einer dringenden Klärung beduften. So wurde beschlossen im Rahmen einer Promotion möglichst alle verfügbaren Barren zu untersuchen und einen Versuch zu starten, weitere wichtige Sachverhalte über die Herkunft der Barren, die Relation zu der Münzwährung und dem allgemeinen Silberfluss in der mittelalterlichen Harz-Region herauszufinden.

Den Grundstock der Arbeit sollte wieder der umfangreiche Silberbarrenfund aus Peine (Abb. 1.1) bilden, vor allem weil er 2010 zunächst mit dem Erfurter Schatz ausgestellt und anschließend in eine feste Sonderausstellung integriert werden sollte. So bot sich die Gelegenheit auch die mitteldeutschen Barren aus dem Schatzfund von Erfurt zu untersuchen. Wegen der unterschiedlichen Dimensionen der Barren (2 bis 20 cm, 20 g bis 3000 g) wurde als Ziel die Entwicklung einer zuverlässigen und leistungsfähigen Analysemethode zur Lösung der gestellten Fragen vorgegeben, wofür sich die technisch spannende Erweiterung der Laserablations-Massenspektrometrie anbot.

Abb. 1.2 Der Erfurter Schatzfund stellt den umfangreichsten mittelalterlichen Silberschatz Deutschlands dar. Wegen seiner Einmaligkeit lockte er schon Besucher in Paris, London und New York in die Museen. Die 14 mitteldeutschen Silberbarren aus dem Schatzfund wurden ebenfalls in die Untersuchungen einbezogen (Mecking und Lehmann 2010).

Das Projekt sollte dann zwecks Herkunftsbestimmung des Silbers auf die Untersuchung von relevanten Erzen und Schlacken ausgedehnt werden. Dies sollte allerdings bald einen

Hauptteil der Arbeit einnehmen und zu einer Neucharakterisierung mehrere Zentralgebirge Deutschlands führen. Eine weitere wichtige Motivation für diese Arbeit war das hohe öffentliche Interesse an der Regionalgeschichte Niedersachsens, was zahlreiche Vorträge und Zeitungsberichte zur Folge hatte. Auch die Unterstützung seitens der Fachkollegen war sehr engagiert, so dass alle Beteiligten voller Motivation ans Werk gingen.

Die Chemie des Reichtums

Doktorand begibt sich mit Peiner Silberfunden auf die Spuren mittelalterlicher Wirtschaftswege

Sie ruhen in einem maßgefertigten Lederkoffer und sehen aus wie graue Kekse: Jahrhundertealte Silberbarren – gefunden in Peine in den Jahren 1954 und 1956. Zusammen bilden sie einen der größten Schätze des Mittelalters.

Von André Ziegenmeyer

Peine. Nervös rückt Robert Lehmann von der Universität Hannover seine Brille zurecht. Vor ihm auf den Tisch liegen 95 Silberstücke und glänzen matt im Neonlicht. Einige von ihnen sind handtellergroß und rund, andere wurden zerhackt. Damals – als Geld in Europa noch archaisch gehandhabt wurde.

Die Barren sind der Kern von Lehmanns Doktorarbeit. Mit ihrer Hilfe will er Licht in längst vergangene Jahrhunderte bringen. Geprägt wurden die Silberstücke vermutlich im 14. Jahrhundert. Auf einigen zeigt sich der Braunschweiger Löwe, bei anderen das Wappen von Hannover oder Hildesheim. Manche Prägestempel konnten bisher nicht zugeordnet werden.

Lehmann arbeitet am Institut für Analytische Chemie. Für seine Doktorarbeit untersucht er Barrenfunde aus der ganzen Bundesrepublik. Sie sollen Aufschluss über Wirtschaftskreisläufe des Mittelalters geben.

Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf Peine. Denn in der Fuhsestadt wurden zwei der größten mittelalterlichen Silberschätze Deutschlands gehoben. 1954 und 1956 kamen an der Stederdorfer Straße und am Horstweg Silberstücke mit einem Gesamtgewicht von etwa 7,5 Kilo ans Tageslicht.

Der nächstgrößte Fund stammt aus

Alt und wertvoll: Die in Peine gefundenen Barren bilden zusammen einen der größten mittelalterlichen Silberschätze Deutschlands. cb

Nordstemmen und umfasst nur einen Bruchteil dieser Menge. Dabei erlaubt die Größe der gefundenen Schätze auch Rückschlüsse auf Wohlstand und Macht der Peiner Kaufleute.

Mithilfe modernster Technik untersucht Lehmann nicht nur die Prägestempel, sondern auch die Herkunft des Silbers. Mit unerwarteten Ergebnissen: Bislang gingen Historiker davon aus, dass hiesiges Silber vor allem im Harz gewonnen worden sei. Tatsächlich verliefen die Handelswege aber wohl sehr viel weiter. Umgekehrt wurden in Braunschweig geprägte Münzen auch in Italien als Zahlungsmittel genutzt. Vier Wochen lang standen Lehmann die Barren zur Verfügung. Nun setzt der Chemiker zunächst auf eine genaue Auswertung der Untersuchungsdaten. Den Abschluss seiner Dissertationsarbeit plant Lehmann für das kommende Frühjahr.

Als Nächstes gehen die Peiner Silberschätze am Freitag, 14. August, nach Magdeburg. Dort dienen sie als Exponat in der Landesausstellung Sachsen-Anhalt. Im Dezember kehren die Barren an die Fuhse zurück und sind dann im Kreismuseum zu bewundern.

Abb. 1.3 Nachrichtenausschnitt aus der Peiner Zeitung über die Untersuchungen am Peiner Schatzfund. Insgesamt war das Interesse der Allgemeinheit an den Silberbarren sehr groß, was der Motivation großen Vorschub geleistet hat.

2. Geschichtlicher Hintergrund

Die Geschichte des Geldes ist eng an die zivilisatorischen Errungenschaften der Menschheit gekoppelt. Geld – dieser Begriff spielt heute mehr denn je eine herausragende Rolle im Leben der Menschen, es gilt als Motor der Wirtschaft und Grundlage unserer Existenz. Geld fasziniert, macht abhängig und verführt. Es kann Segen und Fluch zugleich sein. Die Macht, die dem Gelde innewohnt, fasziniert die menschliche Natur seit Jahrtausenden, trotz oder gerade wegen der Fähigkeit seinen Besitzer in seinen Sklaven zu verwandeln. Im Laufe seiner Geschichte hat sich Geld von einem materiellen Wert zu etwas Abstraktem gewandelt, einem imaginären Gut oftmals ohne bestimmte Form. Als ein Zahlungsversprechen auf einem Stück Papier oder unedlem Metall lässt sich Geld leicht in schier unendlichen Mengen generieren. Als eine rein elektronisch existierende Zahl auf einem Konto erleichtert es uns das Rechnen, erlaubt blitzschnelle Transaktionen und versorgt die gewaltigen Wirtschaftsmärkte unserer Welt mit ausreichend Kapital. Doch seinen ursprünglichen, Wert bewahrenden Charakter, hat Geld damit eingebüßt. Versprechen können gebrochen und elektronische Daten manipuliert oder gelöscht werden. Die erste Wirtschaftskrise des neuen Jahrtausends ließ deshalb vielerorts das Vertrauen in unser Geld schwinden, welches zunehmend durch Spekulationen bedroht wird. So wenden sich sowohl Spekulanten, als auch Kleinanleger immer mehr einer nach allgemeiner Auffassung sicheren (jedoch keine Zinsen einbringenden) Anlage zu, den Edelmetallen. Diese stillen unser instinktives Verlangen nach Sicherheit und vermitteln eine historisch gewachsene, stark emotional geprägte Vorstellung von unvergänglichem Wert. Vorzugsweise werden die Edelmetalle in Form von Münzen (meist sogenannten Anlagemünzen im Gewicht einer Troy-Unze = 31,1035 g) und für den größeren Geldbeutel in Form von Barren (s. Abb. 2.1) gehortet.

Abb. 2.1 Moderne Goldbarren in unterschiedlicher Stückelung (Lehmann 2010b).

Durch den Hunger der Anleger nach immer mehr Gold bedingt, stieg der Preis für ein Kilogramm des gelben Edelmetalls in den letzten Jahren um mehr als das 3-fache auf zeitweise über 30 000 Euro. Auch bei Silber sagen die Wirtschaftsexperten eine ähnliche Preissteigerung voraus (Lehmann 2010a). Zeitgleich zu der Euphorie um das wertbeständige Anlageobjekt Edelmetall, welches im Gegensatz zum üblichen Geld durch keinen Wertverfall (Inflation) gefährdet ist, kursiert auch die Angst vor Betrug. Es tauchen immer mehr gefälschte Edelmetallbarren und -münzen auf, vorzugsweise bei den teuersten Metallen. So werden Goldbarren gerne mit einem günstigeren Wolframkern versehen (s. Abb. 2.2) oder Edelmetallmünzen mit einem Bleikern produziert.

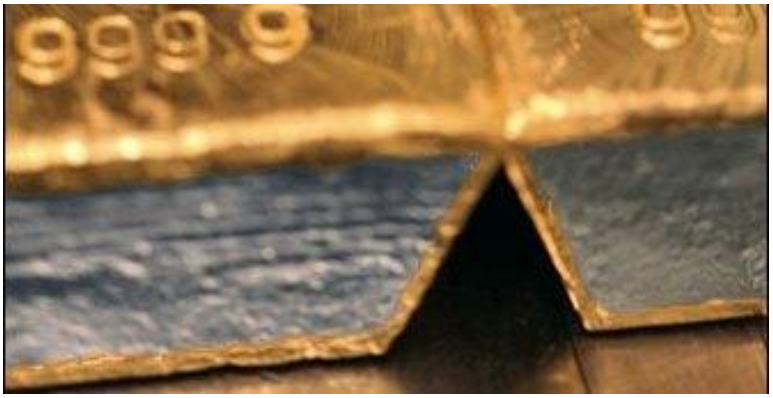


Abb. 2.2 Gefälschte Goldbarren mit einem Kern aus Wolfram (Lehmann 2010b).

Besonders die mit Goldblech überzogenen Wolframbarren sind schwer zu erkennen, weil Wolfram eine Dichte aufweist, welche mit der von Gold fast identisch ist (19,3 g/cm^3) (Holleman 1995). Eine Prüfung nach dem Archimedischen Prinzip, welches der berühmte Gelehrte im 3. Jh. v. Chr. bei der Prüfung der Krone des Königs Hieron II. auf ihren Goldgehalt entdeckte und dabei den berühmten Ausspruch „Heureka“ (altgriechisch für „ich hab´s gefunden“) von sich gegeben haben soll (Marcus Vitruvius Pollio 33-22 v. Chr.), ist also nicht mehr möglich. So müssen andere, modernere Analysemethoden zum Einsatz kommen, um die Wertobjekte zuverlässig auf Echtheit zu prüfen (Lehmann 2011). Diese Analysemethoden eignen sich aber auch gleichzeitig dazu, Licht in das Dunkel der Geschichte solcher Edelmetallobjekte zu bringen, welche seit Jahrtausenden die Menschen so faszinieren und abhängig machen. Woher kommt eigentlich unser Geld und wie wird es sich in Zukunft entwickeln? Wie lange gibt es Geld und wird es irgendwann nur noch elektronisch, also rein imaginär vorliegen (wie z. B. zurzeit in Schweden geplant)? Schon K'ung-tzû (Konfuzius) meinte sinngemäß „Wer die Zukunft meistern möchte, muss die Vergangenheit verstehen“ (Peters und Guangming 2008).

In der vorliegenden Arbeit wird vorgestellt, wie mit Hilfe moderner Materialanalysemethoden die Geschichte des Geldes, besonders aus der Zeit des „Dunklen Mittelalters“, beleuchtet werden kann und welche Rückschlüsse über die interessante, aber oft noch wenig erforschte Geschichte unserer Ahnen daraus gemacht werden können. Die Zusammenarbeit mit Archäologen und Numismatikern (Münzkundlern) ist zur Beantwortung der gestellten Fragen unabdingbar. Diese Symbiose zwischen Geistes- und Naturwissenschaften nennt man „Archäometrie“. Dieser Begriff kommt von „arche“ (griechisch für Anfang) und „metron“ (griechisch für Maß).

2.1 Barrengeld - heute und damals

Seit nun über 2600 Jahren kennzeichnet der Begriff Geld in Europa geprägtes Metall, besonders in Form von Münzen. Doch wenn der Begriff Geld, hervorgegangen aus dem mittelhochdeutschen „gelt“ (Ersatz, Vergütung, Wert, Preis, Vergeltung) auf seine Grundbedeutungen reduziert wird, bleibt nur ein allgemein anerkannter, aus dem Tauschverkehr hervorgegangener Rechnungs-, Wertaufbewahrungs- und Preismaßstab, der an keine bestimmte Form gebunden ist. Dieser Maßstab richtet sich meist an einer bestimmten Menge eines begehrten und möglichst haltbaren Stoffes aus, oft eines Metalls, des wichtigsten Rohstoffs des Altertums. Die bedeutende Rolle der Metalle wird allein dadurch deutlich, dass ganze Zeitalter nach ihnen benannt sind: Kupferzeit (Ende Jungsteinzeit bis vor 3. Jahrt. v. Chr.), Bronzezeit (in Europa vor 2200 bis nach 1200 v. Chr.) und Eisenzeit (in Mitteleuropa vor 1200 v. Chr. bis nach 500 n. Chr.) (Eggers 1976). So ist es nicht verwunderlich, dass eine der ursprünglichen und natürlichen Formen des Geldes (neben nichtmetallischen Geldformen) seit über 4000 Jahren, seit der Bronzezeit, als Metallbarren Verwendung findet (s. Abb. 2.3) (Pfefferkorn 2003).

Abb. 2.3 Keltischer Spitzbarren aus Eisen, ca. 5 kg, um ca. 100 v. Chr. bis 100 n. Chr. Solche hochwertigen Eisenbarren der keltischen und germanischen Stämme waren ein begehrtes Handelsgut und wurden vor allem nach Rom exportiert. Unter anderem wurden daraus hochwertige römische Schwerter geschmiedet (Lehmann 2010b).

Die Entstehung des Barrengeldes ist eng an die zivilisatorischen Errungenschaften der Menschheit geknüpft. Die beschränkte Verfügbarkeit von Metallen in der Bronzezeit führte zur Organisation eines überregionalen Tauschverkehrs. Die Kontrolle über Ressourcen bildete die Grundlage für die Herausbildung einer Oberschicht, welche in den frühesten Fürstengräbern überliefert ist. Durch diese Organisation ist es möglich gewesen, größeren Reichtum anzuhäufen und in Form von Barren zu transportieren. Im Zuge des Metallhandels dehnten die Ressourceninhaber ihre Einflussbereiche aus und es entstanden die ersten größeren Siedlungszentren. Unter anderem führte die Notwendigkeit der Kontrolle und Verwaltung der Handels-/Siedlungszentren und Handelsrouten im bronzezeitlichen Mesopotamien, Ägypten, Indien und China zur Entstehung der ersten Schriften (Keilschrift, Hieroglyphen u. a.) und weiterer zivilisatorischer Errungenschaften.

Um 3500 v. Chr. wurden in Ägypten Naturnymphen zu ersten bekannten Gottheiten erhoben, um 1600 v. Chr. gelangte die Himmelsscheibe von Nebra als wichtiges Zeugnis des Fortschritts der mitteleuropäischen Zivilisation in den Erdboden. Die ersten Bronze verarbeitenden Zentren sind am Zweistromland (Gebiet im heutigen Syrien und Irak) um 3000 v. Chr., in der Türkei und Griechenland um 2800 v. Chr., in Mitteleuropa um 2200 v. Chr. und in Norddeutschland erst um 1700 v. Chr. überliefert. Die ersten bezeugten Barren in Mitteleuropa wurden durch die Aunjetitzer-Kultur (2300-1600 v. Chr., auch Gebiet Niedersachsen) in Steingussformen und von diversen Urnenfeldkulturen (1200-1000 v. Chr.) in tönernen Gussformen hergestellt. Diese Barren hatten zunächst eine Stangenform, weil sie sich so leichter zerteilen ließen als kalottenförmige Gusskuchen.

Die ältesten bisher ausgegrabenen Bronzegussstätten in Mitteleuropa und Deutschland, welche nachweislich Stabbarren in Steingussformen produzierten, befinden sich in Rotta und Schackstedt in Sachsen-Anhalt (Belege im Landesmuseum Sachsen-Anhalt in Halle vorhanden). Auf diese Weise wurden Metallbarren in vielerlei Formen und Gewichten seit der frühen Bronzezeit (zumindest eindeutig nachweisbar ab ca. 2700 v. Chr.) als Zahlungs- und Wertaufbewahrungsmittel benutzt (Lautz 2003) und bilden auch heute bei vielen internationalen Transaktionen (z. B. bei Tilgung von Staatsschulden durch Umschichtung von Goldbarren in der Federal Reserve Bank of New York) das Mittel der Wahl (Anikin 1982). Die Spur des Barrengeldes zieht sich durch die gesamte Menschheitsgeschichte und alle Regionen der Welt. Die alten Ägypter nutzten Barrengeld in Form von Edelmetallringen und –bruchstücken, welche zuweilen mit dem Namen des Pharaos gestempelt wurden, in Mesopotamien wurde zur Zeit des altbabylonischen Königs Hammurabi (1792-1750 v. Chr.) die Qualität und das Gewicht von Silberbarren von eigens dazu bestellten Beamten überwacht

(Reiter 1997). Da Silber in Mesopotamien seit 2100 v. Chr. der Wertmesser für Waren, Löhne und Preise war, ist bereits im 18 Jh. v. Chr. in Babylon ein Normhaus für Silber als Zahlungsmittel, wohl der früheste bezeugte Vorläufer des DIN, bekannt (Volke 2004). Auf Kreta wurden zur Zeit der spätminoischen Kultur ab ca. 1500 v. Chr. kleine Edelmetallklumpen als Vorstufe der Münzen gebraucht und auch der neo-hethitische König Bar Rakib, ein Vasall der Assyrer in Nordsyrien, ließ im 8. Jh. v. Chr. seinen Namen auf runde Silberbarren ritzen (Kraft 2005). In Nordeuropa gebrauchten Kelten und Germanen standardisierte Bronzeringe und hochwertige Eisenbarren zu Handelszwecken (Lautz 2003).
Auch die Römer, die zusammen mit den Griechen als Vorreiter der europäischen Zivilisation gelten, nutzten in ihrer Frühzeit bis etwa 200 v. Chr. Bronzebarren als Geld (Wiegels 2004). Die Münze im eigentlichen Sinne wurde erst im 7. Jh. v. Chr. entwickelt (s. Abb. 2.4), wahrscheinlich durch den lydischen König Alyattes II., dem Vater des berühmten Krösus, dessen Reichtum ja sprichwörtlich ist (Biosas 2005).

Abb. 2.4 Elektron-Trite (Drittelstater) des lydischen Königs Alyattes II. (ca. 613-556 v. Chr.), 4,71 g, 12 mm, Abb. vergrößert (Lehmann 2010b). Alyattes war der Vater von Krösus und gilt als Erfinder des geprägten Geldes (Biosas 2005).

Hervorgegangen ist die Münze aus kleinen Elektronbarren (von lat. „electrum“ = Bernstein, bezeichnet eine natürliche Legierung aus Gold und Silber) (v. Schrötter 1930). Um die Herkunft dieser kleinen Barren zu markieren und deren Wert zu garantieren, wurde ein Siegel (Löwenkopf als Wappen der Mermnaden-Dynastie) eingeschlagen, was die Geburtsstunde der ersten Münze war (Biosas 2005). Etwa zur gleichen Zeit tauchten übrigens auch die ersten Münzfälschungen auf. Dabei handelt es sich um Bleistücke, die mit einem Mantel aus Elektron versehen waren (Herodot 5. Jh. v. Chr.). Zur Echtheitsprüfung mussten die Münzen deshalb zerteilt oder mit einer tiefen Kerbe versehen werden, eine Methode von der heute entsprechende Spuren an zahlreichen antiken Münzen zeugen.

Abb. 2.5 Solidus des römischen Kaisers Constantinus (306-337 n. Chr.), 4,56 g, 20 mm, geprägt um 310-313 in Trier, Abb. vergrößert (Lehmann 2010b). Flavius Valerius Constantinus, auch als Konstantin der Große bekannt, führte 309 n. Chr. den Solidus ein, welcher den davor umlaufenden Aureus als römische Reichsgoldmünze ablöste (v. Schrötter 1930).

Trotz des hoch entwickelten römischen Münzsystems waren in Rom bis zum Untergang des Weströmischen Reiches (474 n. Chr.) Gold- und Silberbarren als Geldergänzung in Gebrauch (s. Abb. 2.6, 2,7, 2.8).

Abb. 2.6 Römischer Goldbarren aus der Staatlichen Münzsammlung München. Wahrscheinlich stellt dieser Barren nur eine Transportform des Goldes zur Münzstätte dar. Der Goldbarren befand sich einst im Besitz der Schweizer Bundesbank, welche den Feingehalt bestimmt und diesen – ohne Rücksicht auf den kunsthistorischen Wert des Barrens - neben einer Inventarnummer auf den Barren einpunzen ließ. Der Feingehalt beträgt 99,15 %. Die Stangenform war seit der Bronzezeit eine beliebte Form für Bunt- und Edelmetalle, weil sich der Barren so leichter zerteilen ließ (Foto: Lehmann).

So bestand ein traditionelles Fünf-Jahres-Geschenk (Donativ) des römischen Kaisers an Legionäre seit etwa 300 n. Chr. aus fünf Goldmünzen (Aurei bzw. Solidi, s. Abb. 2.5) und einem Silberbarren im Gewicht eines römischen Pfundes (327,63 g) (Kluge 2007).

Abb. 2.7 Übersicht von Silberbarren unterschiedlicher Epochen. Links römischer Silberbarren (Sollgewicht: 327,63 g), 7x10 cm), mittig mittelalterlicher deutscher Barren (eine Silbermark zu nominell 233,856 g, 6-7 cm), rechts moderner Silberbarren (1 kg). Während man für etwa

3 römische Barren noch einen Sklaven erwerben konnte und für den mittelalterlichen Barren immerhin ein kleines Stück Land, kosteten Ende 2010 300 g Feinsilber nur noch knapp 200 Euro (Lehmann 2010a).

Der Wert eines solchen Silberbarrens entsprach umgerechnet etwa 200 Litern Wein, zwei Jahresrationen an Brot oder etwa 1/3 des durchschnittlichen Sklavenpreises (Szaivert/Wolters 2005). Wie in Abb. 2.7 dargestellt, hatten Silberbarren der Antike und des Mittelalters eine gänzlich andere Form und Gestalt als heutiges Barrensilber. So sind die hier dargestellten römischen Silberbarren einer Doppelaxt- oder Fellform nachempfunden (Wiegels 2004), während Stücke des deutschen Mittelalters meistens der Form einer Halbkugel oder Kalotte entsprachen (Loehr 1931).

Abb. 2.8 Drei römische Silberbarren vermutlich aus der Zeit des Kaisers Valentianus III. (424-455 n. Chr.), jeweils Vor- und Rückseite, Landesmuseum Hannover. Der Barren links 11,5x5,5x0,85 cm, 298,43 g, der Barren mittig 11x5x1,29 cm, 308,48 g, der Barren rechts 10,2x6,5x0,7 cm, 307,93 g. Die abgebildeten Barren wurden 1888 bei Dierstorf (Landkreis Nienburg/Weser) beim Auffüllen eines Grabens in einem verlandeten Altarm der Weser übereinander gestapelt gefunden. Die Verbergung im Flussbett wird auf 425 n. Chr. datiert, wobei die Barren aus Rom und/oder Trier stammen (Willers 1898, Wiegels 2004). Ein traditionelles Fünf-Jahres-Donativ an römische Legionäre bestand seit etwa 300 n. Chr. aus fünf Goldsolidi und einem Silberbarren im Gewicht eines solchen römischen Pfundes (Wiegels 2004). Der Fund von Dierstorf könnte demnach den Besitz eines oder mehrerer Legionäre darstellen (Lehmann 2007).

Der linke Barren aus Abb. 2.8 ist ein Beispiel eines speziellen römischen Silberbarrens. Eine Ecke des Barrens ist beim Bergen abgebrochen, weshalb das Gewicht nicht mehr dem eines vollen römischen Pfundes (327,63 g) entspricht. Üblicherweise waren römische Barren im Gewicht sehr genau justiert, oftmals durch Anlötungen von Silber (Lehmann 2007). Insgesamt sind solche antiken Barren - genau wie Münzen - durch altersbedingte Verhärtung (Umkristallisationsvorgänge) sehr zerbrechlich. So ist bei einer Auktion in Amerika ein solcher Barren in mehrere Teile zerbrochen, als er bei der Auktionsbesichtigung unachtsam gehandhabt wurde. Der links abgebildete Barren zeigt 4 Stempel. Einer ist ein Revers-Münzstempel und zeigt Roma (Personifizierung der Stadt Rom) mit ovalem Schild und Globus und Zepter in der Hand, mit der Umschrift „VRBS ROMA“ = „Stadt Rom“, weshalb

die Herkunft dieses Barrens aus Rom vermutet wird. Der zweite Bildstempel zeigt Mitglieder der kaiserlichen Familie: Kaiser Theodosius II., sein Schwiegersohn Valentianus III. und die Schwester des Kaisers Honorius, Galla Placidia. Die Schriftstempel lauten „CAND(ITVM)“ = „rein“ als Feingehaltsangabe und „PAUL(INVS)“, wobei Paulinus möglicherweise den Hersteller des Barrens ausweist. Während die römischen Silberbarren reine Soldzahlungen und Geschenke des Kaiserhauses darstellten, waren Barren im Mittelalter ein beliebtes Zahlungsmittel für Großgeschäfte und den Fernhandel. Sie nahmen den Stellenwert von abgewogenem Geld (Münzen) ein, welches für größere Transaktionen sowie für den überregionalen Handel bestimmt war, dort wo das kursierende Geld diese Funktion oft nicht erfüllen konnte (Buck 1935).

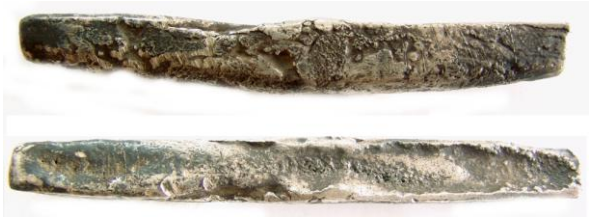


Abb. 2.9 Russische (Nowgoroder) Griwna-Barren aus dem 12.-14. Jh., um 204 g, Abb. verkleinert. Da Russland bis zum Spätmittelalter noch kein eigenständiges Münzsystem hatte (abgesehen von einer kurzen Periode im 11. Jh.), bediente man sich neben ausländischem Geld gerne solcher Barren, welche bei Bedarf zerteilt wurden. Der Name Griwna leitet sich eigentlich vom silbernen Halsschmuck ab, war aber auch eine Gewichtsbezeichnung. Später wurde die 10-Kopeken-Münze auch als Griwna bezeichnet (Lautz 2003).

Abb. 2.10 Chinesischer Silberbarren des Khublai Khan zu 50 Tael aus dem Jahre 1273 n. Chr., 1894 g, 93 mm, Abb. verkleinert. Khublai Khan war der fünfte Großkhan und Enkel des noch bekannteren Dschingis Khan. Dieser früheste bekannte chinesische 50 Tael Barren stammt aus dem 14. Jahr der Zhiyuan-Ära (1273 n. Chr.). Er weist oben links den Wert und unter dem Zentrum den Herrschernamen und das Jahr auf. Daneben sind der Gussbeamte Liu Sheng, der Silberbeamte Wang Ying und der Silberschmied Hou Junyoung benannt. Barren mit höheren Nominalen (100 Tael, um 3,7 kg) waren im Mittelalter im normalen Handel eher

selten anzutreffen und fungierten oft als Geburtstagsgeschenke an den Herrscher, was auf die Barren auch eingemeißelt war (Ponterio 2010).

Abb. 2.11 Chinesischer Silberbarren der Qing-Dynastie zu 100 Tael aus den Jahren 1875-1908 n. Chr., 3765 g, 160 mm, Abb. verkleinert (Baldwin, Ma Tak Wo, 2010). Die Form der chinesischen Silberbarren hat sich in den vielen Jahrhunderten kaum verändert und erinnert oft an spezielle Frauenschuhe, weshalb sie auch manchmal als Seidenschuhgeld bezeichnet werden. Der Name Sycee ist eine westliche Verballhornung des chinesischen hsi-szu („feine Seide“) bzw. hsi yin („feines Silber“). Wegen der regional schwankenden Form wurden solche Barren als Schuhgeld oder auch als Bootsgeld bezeichnet (Lautz 2003).

Abb. 2.12 10-Tola Goldbarren, 116,64 g, Abb. vergrößert (Lehmann 2010b). Tola ist eine ursprünglich indische Gewichtseinheit zu ca. 11,6 g. Solche kleinen Goldbarren sind heutzutage im Mittleren Osten, Indien, Pakistan und Singapur sehr beliebt und werden weit gehandelt (Anikin 1982).

Das ganze Mittelalter war eine Blütezeit des Barrengeldes, so war Barrensilber besonders in Nordeuropa, Russland und Asien weit verbreitet (s. Abb. 2,9, 2.10) (Lautz 2003). In Ostasien und Afrika wurde Barrengeld teilweise bis in die 2. Hälfte des 20. Jahrhunderts benutzt (s. Abb. 2.11) (Lautz 2003) und sogar heute noch werden in Indien und manchen Ländern des Nahen Ostens kleine Goldbarren als inoffizielles Zahlungsmittel gebraucht (s. Abb. 2.12) (Anikin 1982).

2.2 Münz- und Barrengeld im deutschen Mittelalter

Das Gebiet, welches heute als Deutschland bezeichnet wird, kannte bis etwa 900 n. Chr. keine eigene Münzprägung, zumindest nicht östlich des Rheins (Kluge 2007). Zwar haben schon einige Keltenstämme, die Römer, die Merowinger und die Franken auf deutschem Gebiet Münzen geprägt, doch erst seit der Entstehung des Ostfränkischen Reiches im Jahre 843 als direktem Vorläufer des späteren Deutschen Reiches kann man von spezifisch deutschen Münzen reden. Von einer Monetarisierung, wie im Sinne des im Alltag selbstverständlichen Gebrauchs von Münzen, waren die nördlichen Teile Europas weit entfernt. So nahmen der Tauschhandel und monetäre Zwischenformen, wie Bruchsilber (Schmuck, Draht, Blech und ganze oder zerteilte orientalische Silbermünzen) und eben Barren, einen hohen Stellenwert im gesamten mittelalterlichen Handel innerhalb Europas ein (Friedensburg 1912, Kluge 2007). Wenn überhaupt Münzgeld umlief, dann waren das fränkische Pfennige der Nachfolger Karls des Großen. Diese Pfennige oder Denare im Gewicht zu ca. 1,1-1,7 Gramm Silber wurden vom Vater Karls des Großen, Pippin dem Kurzen (741-768), um 750 n. Chr. als neue Währung des Frankenreiches geschaffen (Kluge 2007). Als einzige regulär geprägte Münzen bildeten diese Pfennige den Prototyp aller europäischen Währungen, so auch der deutschen. Unter der europaweit einflussreichen Dynastie der Staufer (1137-1268) nahm die kursierende Geldmenge enorm zu (Engels 2005).

Schon unter der Dynastie der Ottonen (919-1024) begann die Förderung des Regionalpfennigs als Hauptmünze der Wirtschaft und unter den Staufer-Kaisern wurde sie weiter vorangetrieben. Der berühmte Kaiser Friedrich I. Barbarossa belebte wieder die alten salischen Reichsmünzstätten Goslar, Dortmund und Aachen, wobei das mononominale Pfennigsystem beibehalten wurde. Die Münzstätten sprossen wie Pilze aus dem Boden, so dass 1220 und 1232 die weltlichen und geistlichen Fürsten Kaiser Friedrich II. sogar das Versprechen entlocken mussten, keine neuen Münzstätten mehr zu eröffnen (Nau 1977). Dies verdeutlicht das Ausmaß des Münzstättenbooms, weil die Fürsten von den neuen Münzstätten im Grunde direkt profitierten. Der Hintergrund dieses Münzstättenbooms lag hauptsächlich im erhöhten Geldbedarf, vor allem im lokalen Handel zur Bedienung und Entwicklung der Märkte. Der Siegeszug des Pfennigs wurde dadurch unterstützt, dass sich in der Regel die Münzen des politisch bedeutenderen Fürsten durchsetzen, was im Laufe der Zeit wieder zur Aufgabe zahlreicher kleinen Münzstätten führte. Dennoch blieb es noch lange beim mononominalen Pfennigsystem. Von einem differenzierten und mehrstufigen Münzsystem,

wie es für das Spätmittelalter und die Neuzeit charakteristisch ist, war das mittelalterliche Deutschland noch bis zum 14. Jh. weit entfernt (Rösch 1993). Schaut man dagegen über die Grenzen Deutschlands hinaus, so ist die Entwicklung in England und besonders Italien generell weiter fortgeschritten, sei es hinsichtlich der Qualität des Edelmetalls oder der Nominalvielfalt. In England wurde z. B. nach der Reorganisation des Münzwesens unter König Henry II. (1154-1189) ein neuer, schwererer Münztyp eingeführt (1180), welcher als Sterling (Penny) bekannt wurde (s. Abb. 2.13) und mit seinem neuen Feingehalt von 925/1000 einen bis heute existierenden Feingehaltsstandard, den des Sterlingsilbers, definierte (Spufford 1988).

Abb. 2.13 Penny (Sterling) des englischen Königs Henry II. (1154-1189), 1,45 g, 19 mm, um 1180, Abb. vergrößert (Foto: Lehmann).

Die eigentliche Innovation als Kontrast zu Deutschland war die völlige Abkehr vom Verrufungssystem (darunter versteht man den gebührenpflichtigen Umtausch alter Geldsorten gegen neue, siehe weiter im Text) und die Schaffung einer im Silbergehalt und Gewicht stabilen und einheitlich aussehenden Münze. Dazu sollte jedoch erwähnt werden, dass in Westdeutschland im 12./13. Jh. mit dem Kölner Pfennig (s. Abb. 2.14), welcher im Wert an den englischen Sterling angeglichen wurde, ebenfalls eine Abkehr vom Verrufungssystem erfolgt ist (Strauch 2008).

Abb. 2.14 Pfennig des Kölner Erzbischofs Philipp von Heinsberg (1167-1191), 1,46 g, 18 mm, Abb. Vergrößert (Foto: Lehmann). Die Pfennige aus Köln konnten im Gegensatz zu vielen anderen deutschen Pfennigen ihr relativ hohes Gewicht und ihren Feingehalt über mehrere Jahrzehnte aufrechterhalten und waren deswegen im Handel weit über die Grenzen des Erzbistums Köln hinaus sehr beliebt. Somit war der Kölner Pfennig der Prototyp des „ewigen“ Pfennigs (denarius perpetuus) (Klütz 2004).

In Italien fand sogar eine regelrechte monetäre Revolution statt. Das erste Mal seit den griechischen Stadtstaaten der Antike begannen italienische Handelsstädte die Währung maßgeblich zu gestalten und als Vorbild für andere Städte und Staaten in Europa zu fungieren. So führten die lombardischen und toskanischen Städte bereits im 13. Jh. die silbernen „Grossi“ ein, mehrfache Pfennige, welche mit ihrem hohen Feingehalt und ihrer relativ hohen Kaufkraft eine Vorbildwirkung auf ganz Europa haben sollten. Der Vierte Kreuzzug (1204) war der Anlass für die Handelsrepublik Venedig sogenannte „Matapane“ (grosso matapan, s. Abb. 2.15) in solch großen Mengen zu prägen, dass sich diese Silbermünze bald in ganz Europa als beliebte und zuverlässige Handelsmünze durchsetzten sollte.

Abb. 2.15 Venezianischer Grosso, Doge Ranieri Zeno (1253-1268), 2,08 g, 20 mm, Abb. vergrößert (Foto: Lehmann).

Die Eroberung von Konstantinopel durch die Kreuzfahrer im Jahre 1204 verschaffte Venedig die unbestrittene Handelsdominanz über das gesamte Mittelmeer und damit dem venezianischen Grosso die uneingeschränkte Dominanz als Handelsmünze. Süditalien zeichnet sich zudem durch die Vermischung von arabischen, byzantinischen und europäischen monetären Einflüssen aus. Florenz begann ab 1252 mit der Prägung des Fiorino (auch Florenus oder Gulden genannt), der ersten europäischen Goldmünze des Mittelalters, die als Handelsmünze international große Bedeutung erlangen sollte. 1284 folgte Venedig mit dem Dukaten (auch Zecchino genannt), der über 700 Jahre Bestand haben und von zahlreichen europäischen Ländern nachgeahmt werden sollte (Matzke 1997). Damit wurde in Europa ein dreiteiliges Wertesystem aufgestellt, welches sich im späten Mittelalter nach und nach in ganz Europa durchsetzten sollte. Dieses System bestand im unteren Bereich aus dem Pfenniggeld, im mittleren aus dem Groschengeld und im oberen aus dem Goldgeld. Durch generellen Goldmangel sollten Goldmünzen in Norddeutschland allerdings erst im 15. Jh. in ausreichendem Maßstab zur Verfügung stehen (die Guldenprägung der Hansestadt Lübeck ab

1340 (s. Abb. 2.16) war zu spärlich, um wirklich relevant zu sein), was die Tradition der alleinigen silbernen Pfennig- und Barrenwährung noch lange bewahren half.

Abb. 2.16 Gulden der Stadt Lübeck ab 1340, 3,52 g, 20 mm, Abb. vergrößert (Lehmann 2010b). Diese Münze sollte im Hanseraum das Bedürfnis nach einem höheren Nominal für den Fernhandel stillen, konnte aber wegen Goldknappheit nur in relativ geringen Stückzahlen ausgebracht werden. Etwa 6 Gulden waren einen Silberbarren im Gewicht einer Mark wert (bei einem Gold-Silber-Verhältnis von 1:11,3 um 1350 in Deutschland (Spufford 1986)).

Um die Relation zwischen Barren und Münze im norddeutschen Raum besser verstehen zu können, soll im Folgenden ein präziserer Blick auf die monetäre Geschichte Norddeutschlands geworfen werden. Bereits zur Zeit der Herrschaft der sächsischen Königsdynastie der Ottonen (919-1024), welche die deutschen Länder zu einem Reich (dem späteren Heiligen Römischen Reich) zu formen begann, entwickelte sich die erste eigene deutsche Münzprägung. Begünstigt durch die einsetzende massenhafte Förderung des Harzsilbers ab 968 (sporadisch schon im 7. Jh. begonnen, Bartels et al. 2007) und den aufblühenden Fernhandel wurden erstmals große Mengen deutscher Münzen geprägt (s. Abb. 2.17), welche bis nach Skandinavien und Osteuropa gelangten (Kluge 2007).

Abb. 2.17 Pfennig des deutschen Kaisers Otto III. (996-1002), 1,2 g, 18 mm, Abb. vergrößert (Lehmann 2010b). Solche Münzen, nach dem Kaiser und seiner Großmutter, die zeitweilig die Regentschaft für den minderjährigen Otto ausgeübt hatte, auch Otto-Adelheid-Denare genannt, gelten als die häufigsten mittelalterlichen deutschen Pfennige. Es wird angenommen, dass sie hauptsächlich in Goslar aus Harzer Bergsilber geprägt wurden (Hatz 1961), weil das Harzgebirge (vor allem im Früh- und Hochmittelalter) der Hauptsilberlieferant für die deutschen Länder war. Die Bergrechte am Harzer Silber gehörten dem Sachsenkönig seit Ende des 10. Jhs. und blieben bis etwa 1235 in kaiserlichem Besitz. Wegen des großen Reichtums der Stadt Goslar und der damit verbundenen wirtschaftspolitischen Bedeutung wurde sogar die Kaiserpfalz von Werla nach Goslar verlegt. Untersuchung der Bleiisotopie

(ermöglicht eine Herkunftszuordnung) einiger Otto-Adelheid-Pfennige seitens des Autors im Rahmen dieser Arbeit ergaben, dass tatsächlich ein großer Teil der Pfennige aus Harzer Bergsilber gefertigt wurde, jedoch bei weitem nicht alle, wie oft angenommen.

Seit der Herrschaft Kaiser Ottos I. (936-973), als die deutsche Münzprägung rasant zunahm, wurde das königliche Münzrecht zunehmend (wenn auch nicht erstmalig) auch an bedeutende geistliche und an weltliche Herren (Bischöfe und Herzöge) vergeben. Im 11. Jh. wurde gelegentlich auch weltlichen Adeligen niedereren Ranges als Herzögen das Münzrecht zugestanden, was aber noch die Ausnahme blieb (Kluge 2007). Gegen Ende der Herrschaft der schwäbischen Staufer-Dynastie (1137-1268) wurde das anfangs starke, zentrale Kaisertum durch Thronstreitigkeiten zwischen den Adelshäusern der Staufer und der Welfen erheblich geschwächt. Die Gewinner dieses innerdeutschen Machtkampfes waren als lachende Dritte die zahlreichen Landesfürsten. So errangen nun alle Fürsten vom Kaiser umfangreiche Privilegien, unter anderem auch das Münzrecht, was sich in einer starken Zunahme von Münzstätten, Münztypen und der gesamten Geldmenge im Land äußerte (Kluge 2007). Während in der ottonisch-salischen Zeit die Pfennige wegen ihres intensiven Exports eine „Periode des Fernhandelsdenars“ eingeläutet hatten (obwohl die Pfennige keineswegs nur für den Fernhandel geprägt wurden (Ilisch 1981)), wandelte sich dies in der staufischen Zeit zur „Periode des Regionalpfennigs“ (Kluge 2010). Da diese neuen Pfennige hauptsächlich für den regionalen und lokalen Handel bestimmt waren, sind sie oftmals anonym oder die Legende ist so verwildert, dass sie manchmal keinerlei Sinn ergibt und zur reinen Zierde verkommt.
Im Zuge eines Wandels des deutschen feudalen Systems im späten 12. und frühen 13. Jh. vom Zentralismus zur Kleinstaaterei (durch die erstarkte Position der Landesfürsten bedingt) verfiel die Münzwährung, die zu damaliger Zeit in Deutschland nur aus dem Silberpfennig (Denar) und dem selten ausgemünzten Halbpfennig (Obol) bestand (Suhle 1973). Münzherren, welche das Münzrecht von ihren, oft verschuldeten, Feudalherren nun durch Kauf erwerben konnten, nutzten es fast ausschließlich zur schnellen Bereicherung und verminderten immer mehr den Silbergehalt und das Gewicht der Pfennige (Denicke 1984). Hinzu kam eine regelmäßige Münzverrufung, bei der die alten Geldsorten für ungültig erklärt wurden und mit Verlust für den Besitzer gegen neue umgetauscht werden mussten. Manchmal wurden diese Münzverrufungen bis zu viermal im Jahr durchgeführt (Spindler 1975). Die Tatsache, dass ein Pfennig oft nur dort legales Zahlungsmittel war, wo er geprägt wurde, zwang Händler und Reisende dazu ihr Geld regelmäßig in Wechselstuben umzutauschen, was weitere Verluste in Form von Gebühren bedeutete. Dieser regional beschränkte und zeitlich verkürzte Münzumlauf in Regionen ohne lange monetäre Tradition führte im 12. Jh. zunächst in Ostsachsen und Thüringen, im 13. Jh. dann sogar im südwestlichen Deutschland und der

Schweiz zur Entwicklung einer neuen Geldform. Während die Pfennige im Westen und Südosten Deutschlands (Lothringen, Rheinland, Westfalen, Franken, Bayern) meist wie gewohnt zweiseitig blieben, entwickelten sich die Pfennige in Mittel, Nord- und Ostdeutschland (Ostfalen, Niedersachsen, Hessen, Thüringen und Brandenburg) und manchen Gebieten Süddeutschlands (Ulm, Lindau, Konstanz, Augsburg) (Kluge 2007) teilweise zu hauchdünnen, breiten und einseitigen Brakteaten (von lat.: bractea „dünnes Metallblech“) (Klütz 2004).

Abb. 2.18 Brakteat des Markgrafen Heinrich des Erlauchten (1221-1288) aus Meißen, 0,99 g, 43 mm, Abb. verkleinert (Lehmann 2010b). Solche einseitigen, dünnen Pfennige waren typisch für Nord- und Ostdeutschland ab Ende des 12. Jhs. (Kluge 2007).

Diese Münzen (Beispiel s. Abb. 2.18) wurden bei einem Gewicht von teilweise unter 1 g immer breiter, so dass sie nur noch Foliencharakter hatten. Da sie keine hohe Kaufkraft besaßen, nahmen Silberbarren auch weiterhin die Rolle des Großzahlungsmittels ein. In Westdeutschland verhinderte der Kölner Pfennig als handliche und beliebte Handelsmünze die weitere Ausbreitung der Brakteatenprägung. Dieser Pfennig hatte den Vorteil des stabilen Feingehaltes und Gewichtes und der Eignung als überregionale Handelsmünze, weshalb sich im seinen Umlaufgebiet der Währungszwang und die Verrufung (Außerkurssetzung) praktisch keine Rolle spielten. Dies stärkte das Vertrauen in die Kölner Währung. In Gebieten mit hauptsächlichem Brakteatenumlauf nahmen dagegen auch weiterhin die Silberbarren die Rolle einer vertrauenswürdigen und stabilen Währung ein. Der Vorteil der Brakteaten war, dass diese Münzen durch die jährliche Verrufung in ständiger Zirkulation bleiben und nicht als Hortungskapital oder als Fernhandelsmünze dem lokalen Handel entzogen werden sollten (Kluge 2010). Zumindest war es wohl so angedacht, denn Brakteaten wurden der menschlichen Natur gemäß trotzdem gehortet und auch exportiert. Die geplante ständige Zirkulation und Währungskontrolle sollten den lokalen Handel fördern, behinderten jedoch durch regelmäßige Außerkurssetzung den überregionalen Handel, weshalb Silberbarren die Funktion der überregionalen Währung erfüllten. Immer mehr lokale deutsche Märkte bekamen eigene Münzstätten und wurden so zu einem beliebten Mittel der Fürsten zur

Währungskontrolle sowie zum Territorialausbau. Auf diese Weise wurde auch das Geschlecht der Welfen und Wettiner groß (Röblitz 1984), welche auf die niedersächsische monetäre Geschichte noch besonderen Einfluss haben sollten. Während Währungszwang und Verrufung in der ersten Periode zweifellos einen entscheidenden Faktor in der Monetarisierung von Wirtschaft und Gesellschaft in Deutschland einnahmen, kamen die Nachteile in den späteren Jahrzehnten immer stärker zum Tragen. Der ständige Münzwechsel (Verrufung) konnte nur durch Verschlechterung des Feingehaltes (oder seltener durch Gewichtsreduzierung) finanziert werden, was das Vertrauen in die Währung schwinden ließ. Weiterhin wurde die großräumige Organisation des Handels behindert. Im Laufe der Zeit verdrängten Münzen mit geringerem Feingehalt die guthaltigen, entsprechend dem Greshamschen Gesetz (v. Schrötter 1930) wonach schlechtes Geld immer gutes Geld verdrängt. So ist es nicht verwunderlich, dass im Laufe des 13. Jhs. eine überregionale Münze, der Heller (s. Abb. 2.19) im Wert von einem halben Pfennig, nach und nach die ganzen Pfennige (wie den Kölner Pfennig) und die unhandlichen Brakteaten zu verdrängen begann (Strauch 2008).

Abb. 2.19 Händleinheller aus Schwäbisch Hall aus dem 13.-14. Jh., 0,69 g, 17 mm, Abb. vergrößert, Vierschlagmünze (Foto: Lehmann). Um Metallabfall beim Zuschneiden der Schrötlinge zu vermeiden, wurden bei dieser Art von Münzen viereckige Schrötlinge verwendet, die mit Hammerschlägen an den Rändern breit gehämmert wurden und so eine einigermaßen runde Form erhielten. In der Mitte der Münze blieb das Metall als Viereck erhaben zurück (v. Schrötter 1930).

Abb. 2.20 Pfennig (Vierschlagpfennig, s. Abb. 19) des Bischofs Albert I. von Pitengau (1246-1260) aus Regensburg, 1,132 g, 18 mm, Abb. vergrößert (Foto: Lehmann).

Abb. 2.21 Anonymer Pfennig der Markgrafschaft Brandenburg aus der 2. Hälfte des 13. Jhs., 0,75 g, 13 mm, Abb. vergrößert (Lehmann 2010b). Am Gewicht und verringertem Feingehalt ist deutlich der Verfall der Pfennigwährung ab dem 13. Jh. erkennbar.

Abb. 2.22 Hohlpfennig der Stadt Goslar um 1436, 0,3 g, 22 mm, Abb. vergrößert (Lehmann 2010b). Diese Art von Münzen wurde wie Brakteaten aus dünnem Silberblech mit Hilfe nur eines Stempels auf einer weichen Unterlage geprägt. Das Bild der Vorderseite erscheint daher auf der Rückseite vertieft, „hohl", daher die Bezeichnung Hohlpfennig (v. Schrötter 1930).

In diesen Zeiten, wo die verschlechterten Silberpfennige oft überbewertet umliefen (Beispiele s. Abb. 2.20, 2.21, 2.22), spielte das Barrensilber eine besonders wichtige Rolle im Zahlungsverkehr. Besonders für größere Zahlungen, wie Kauf- und Rentenverträge oder Schuldverschreibungen, war es praktischer, kompakte, wertstabile Barren an Stelle einer großen Menge von geringhaltigen Münzen zu benutzen, deren Feingehalt darüber hinaus stark schwanken konnte und die deshalb ein Risiko bei Großzahlungen darstellten.

Weltliche und geistliche Münzherren versuchten oft vergeblich das Barrengeld zu verbieten, weil es ihren Schlagschatz minderte. Der Schlagschatz war die Differenz zwischen dem Ausgabewert einer Münze und den bei ihrer Herstellung anfallenden Kosten, wie Material-, Brennstoff- und Personalkosten (Klütz 2004). Diese Differenz war der nicht unbeträchtliche persönliche Gewinn des Prägeherrn, so dass die Einkünfte aus möglichst unterwertigen Prägungen (geringe Metallkosten) den Gewinn maximierten. Darauf wollte kein Münzherr freiwillig verzichten, obwohl es die Inflation förderte. So verfügte z. B. der deutsche Kaiser Friedrich II. (1220-1250) im Jahre 1232, dass „…in Städten und anderen Orten, die eigene und rechtmäßige Münzen gewohnt sind, niemand irgendeinen Handel treiben soll mit (ungemünztem) Silber, sondern mit Denaren (Pfennigen)…" (v. Inama-Sternegg 1895). Damit wollte sich der Kaiser den Beistand der deutschen Fürsten sichern, die einen nicht

unerheblichen Gewinn aus ihrer Münzprägung zogen. Natürlich fruchtete dieser Erlass nicht und der Umlauf der Barren nahm in den nächsten Jahren, wie Urkunden belegen, sogar deutlich zu (Friedensburg 1912). Barrengeld wurde nämlich oft von Kaufleuten und Stadtherren ausgebracht, die ein Interesse an einer stabilen Währung von gutem Ruf hatten. Insbesondere solche Städte und Gemeinden, die sich eine gewisse Unabhängigkeit von ihren Oberherren erkämpft hatten und diese auch verteidigen wollten, konnten es sich leisten, Barrengeld auszubringen (Buck 1935). Auch im interregionalen und internationalen Handel spielten Silberbarren eine bedeutende Rolle, da sich die europäische Goldwährung erst in der 2. Hälfte des 13. Jhs. zu entwickeln begann (Spufford 1988), aber die Kaufleute schon immer einen großen Bedarf an einem Nominal mit hoher Kaufkraft hatten. Hier sollte bedacht werden, dass Gold in Europa zu dieser Zeit knapp, Silber jedoch in ausreichender Menge verfügbar war (Spufford 1988), so dass den Silberbarren die alleinige Rolle der Großwährung zufiel (europaweit zumindest bis zur 2. Hälfte des 13. Jh.). In Abb. 2.23 kann man unter anderem die urkundlich belegten Handelswege mittelalterlicher deutscher Silberbarren sehen.

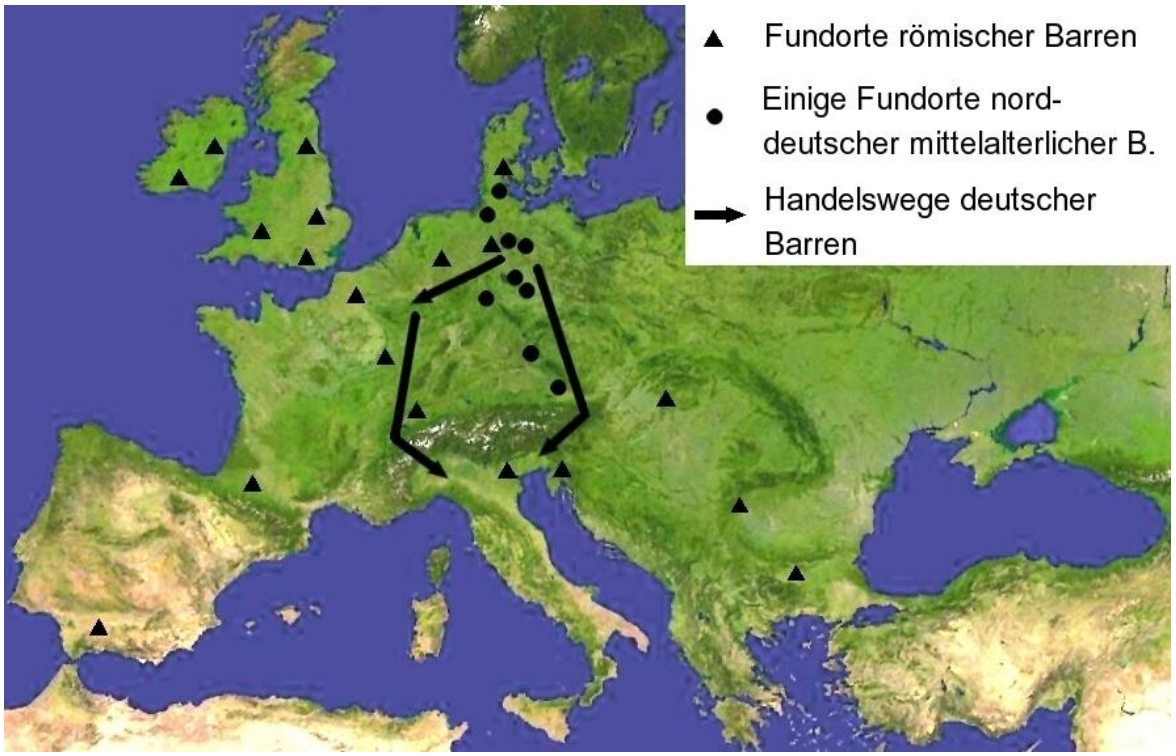


Abb. 2.23 Karte mit durch Funde belegter Verbreitung römischer Silberbarren der Antike (Wiegels 2004) und einigen wichtigen norddeutschen Silberbarrenfunden des Mittelalters (Lehmann 2007, 2010a). Die Verbreitung mittelalterlicher Barren in Nord- und Osteuropa ist auf dieser Karte nicht erfasst. Eine detaillierte Karte mit allen mittelalterlichen Barrenfunden findet sich in Abb. 2.24. Die Klärung der Herkunft des Rohsilbers erlaubt es zusammen mit den Fundplätzen und historischen Urkunden, die historischen Handelswege besser zu rekonstruieren. Die Ergebnisse bisheriger Arbeit ergaben, dass römische Barren als Hortgeld

der über ganz Europa verteilten römischen Legionäre dienten (Wiegels 2004), deutsche Silberbarren dagegen als Großwährung vorwiegend für den Regionalhandel eingesetzt wurden (Kapitel 6) und ebenfalls in den großen Handelszentren Europas gern gehandelt wurden. So lief deutsches Silber von dem französischen Messe- und Handelsschwerpunkt in der Champagne bis zu den bedeutenden Finanz- und Handelszentren in Norditalien (wie Genua, Florenz und Venedig) um (Pegolotti 1474, Spufford 1988). Im Handel wurden die Barren auch deswegen bevorzugt, weil durch ihre Benutzung der häufig notwendige Geldwechsel in verschiedene Landeswährungen und die damit verbundenen Gebühren wegfielen.

Ein Beleg für die Verbreitung der deutschen Barren ist z. B. die Aussage von Andrea de Tolomei, eines italienischen Händlers aus Siena, welcher 1265 in der Champagne (Messe- und Handelsschwerpunkt im nordöstlichen Frankreich) eine Mark „guten Freiberger Silbers“ mit 57 Schillingen und 2 Denaren in französischer Währung (genauer: dem Denier der Stadt Provins) bewertet (Spufford 1988). Dieses „gute Freiberger Silber“ soll dabei einen Feingehalt von 92,5 % gehabt haben. Die meisten Silberbarren wanderten von der Champagne nach Italien, wo sie zum Teil vermünzt und durch italienische Kaufleute in aller Herren Länder exportiert wurden. Francesco Balducci Pegolotti, ein Florentiner Kaufmann, welcher in erster Linie durch sein Werk „Pratica della mercatura“ berühmt geworden ist, einer Beschreibung des mittelalterlichen Fernhandels, Wirtschaft und des Geldwesens, berichtet um 1340 aus Venedig, dass „vom Norden ungemünztes deutsches Silber nach Italien kam“ (Pegolotti 1474, Evans 1936), welches zusammen mit venezianischem und genuesischem Barrensilber zumeist zu Münzen verarbeitet worden ist. 1228 bauten die Venezianer sogar eine kleine Siedlung für deutsche Kaufleute mitten im Herzen von Venedig, das „Fondaco dei Tedeschi“ (Spufford 1988). Diese Siedlung diente als Lagerraum und Unterkunft für die zahlreichen deutschen Kaufleute, welche in erster Linie Silber nach Venedig brachten. Venezianische Dokumente belegen, dass besonders in den Jahren 1260-70 deutsches Silber eine dominierende Rolle einnahm (Spufford 1988) und geben auch Hinweise darauf, dass deutsche Silberbarren im großen Stil nach Flandern, England, dem Baltikum und nach Ungarn gehandelt wurden (Spufford 1988). Um das Ausmaß der Vermünzung von deutschen Silberbarren zu verdeutlichen, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit auszugsweise auch die Bleiisotopie einiger relevanter mittelalterlicher Münzen untersucht.

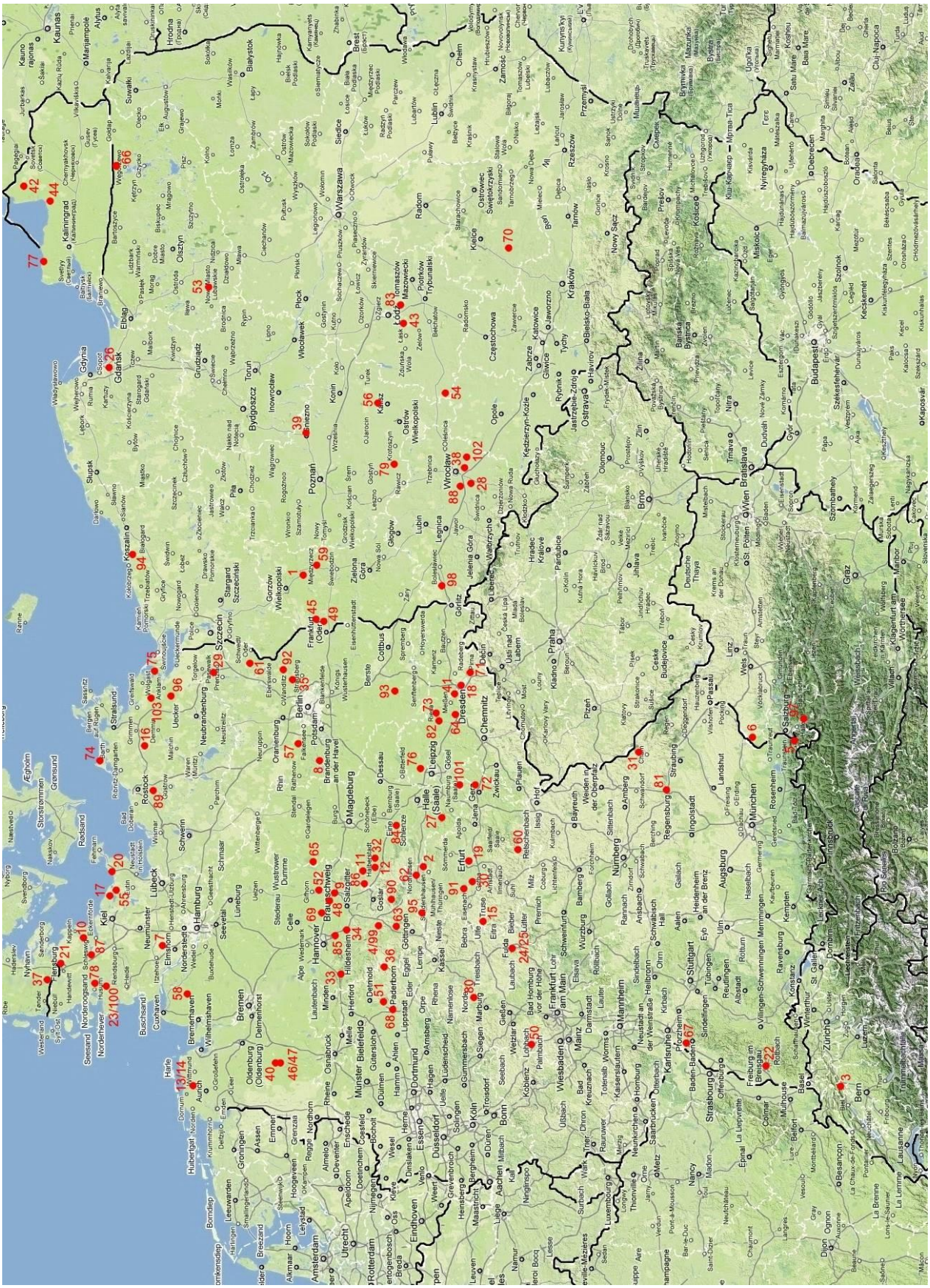


Abb. 2.24 Detailkarte der meisten mittelalterlichen (10.-14. Jh.) Funde mit Silberbarren. Deutlich ist die Dominanz von Barrenfunden um den Harz erkennbar (Karte: Lehmann). In der Karte (Stand 2009) sind auch nicht deutsche und anonyme Barren sowie Barren und

Barrenfragmente mit unsicherer Herkunfts- und Zeitzuweisung erfasst. Die Fundorte in Nord- und Osteuropa sind lediglich stichpunktartig erfasst (Anhang V, Lehmann 2007, Krabath 2001, Lungershausen 2004, NK 2010, Loehr 1931).

Silberbarren wurden auf dem Territorium des späteren Heiligen Römischen Reiches schon seit dem 10. Jh. gebraucht. So enthalten fast alle Schatzfunde aus der Ottonenzeit (919-1024) zerbrochene Münzen, Silberschmuck und ganze oder zerhackte Silbergussstücke (Friedensburg 1912). Anfangs hatten die Silberstücke keine bestimmte Form, man verwendete sie „wie es eben aus dem Schmelztiegel getropft kam“ (Friedensburg 1912). Später im 11. Jh. war Silber in Form kleiner Stangen beliebt, die sich leichter durch Zerhacken portionieren ließen (Friedensburg 1912). Um 1100 kam dann die runde Kuchenform in Mode (kugelsegment- oder kalottenförmig), auch Gusskönig genannt („König“ wurde im übertragenen Sinne wegen seines Wertes das aus dem Erz gewonnene, reine Metall genannt) (Klütz 2004). Diese wurde als typische Form deutscher Silberbarren bis ins 15. Jh. beibehalten. Im deutschen Raum wurden die Silberbarren üblicherweise im Gewicht einer Mark („marca argenti“, Mark Silber) ausgebracht.

Die Mark war eine alte Gewichts- und Rechnungseinheit, die im Gewicht anfangs etwa einem halben römischen Pfund entsprach (163,8 g), im Spätmittelalter jedoch je nach Region sogar bis zu 234 g wog (Klütz 2004). Man unterscheidet dabei zwei Arten der Mark: Die Rechenmark war ein theoretischer Wert und entsprach lediglich einer bestimmten Anzahl von Pfennigen, definitionsgemäß 256 Richtpfennige, jedoch je nach Region unterschiedlich. So gingen 192 Pfennige auf die Sundische und die Lübische Mark, 240 Pfennige auf die Mark in Nürnberg (Quirin 1991) und 144-160 Pfennige auf die Kölnische Mark (v. Schrötter 1930), welche zeitweise sowohl Rechen-, als auch Gewichtsmark war. In Zeiten stark verschlechterter Pfennige (geringer Feingehalt) war die Rechenmark entsprechend wenig Silber wert. Dagegen war die Gewichtsmark ein regional festgelegtes Gewicht möglichst reinen Silbers unabhängig von der Anzahl der Pfennige, die aus ihr geprägt werden konnten. In Norddeutschland war als Gewichtsmark die Kölnische Mark zu 233,856 Gramm vorherrschend. Die Silberbarren wurden deshalb zumindest theoretisch im Gewicht einer Kölnischen Mark gefertigt. Allerdings konnten mit den damaligen Herstellungstechniken keine genauen Gewichte eingehalten werden, Verluste beim Gießen und durch Oxidation ließen sich nicht vermeiden, und so konnten selbst die in ein und derselben Münzstätte gefertigten Barren beträchtliche Gewichtsunterschiede untereinander aufweisen (Lehmann 2007). Dies führte dazu, dass die Barren immer abgewogen und wegen des hohen Wertes bei

Bedarf auch zu Teilstücken zerhackt werden mussten (siehe Abb. 2.25). Es wurde lediglich darauf geachtet, dass das verwendete Silber möglichst rein war.

Abb. 2.25 Teilstück eines Silberbarrens aus dem Hoheitsgebiet Braunschweig, erkennbar an dem eingepunzten Löwensymbol, ursprünglich Kalottenform mit etwa 6 bis 7 cm Durchmesser (Foto: Lehmann). Die Kopf-Punze stammt vom Silberbrenner und ermöglicht so eine Nachverfolgung des Herstellungsortes, quasi ein Qualitätsmerkmal im 14. Jh. Silberbarren vor 1300 sind dagegen meist ungestempelt und somit anonym (Loehr 1931, Denicke 1984, Lehmann 2007).

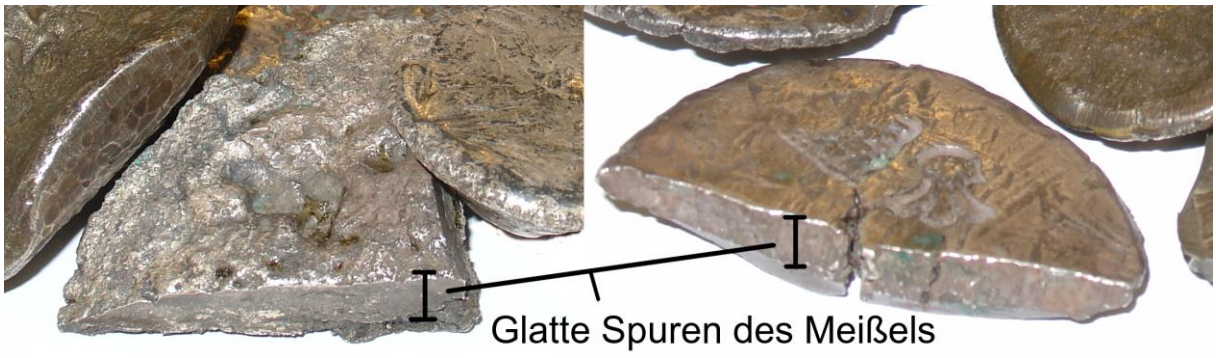


Abb. 2.26 Spuren des Trennvorganges mittels Meißel sowie resultierende Risse an einigen ausgewählten Silberbarren (Lehmann 2007).

Die Feinheit der Silberbarren wurde seit dem 13. Jh. meistens durch den Stempel des Silberbrenners und den des Stadtrates garantiert. Diese Stempel wurden (im Falle der als Geld umlaufenden Barren) nach dem Abkühlen in die Barren eingepunzt, was sich zum Teil in einer starken Rissbildung an den Stücken äußert. Die Stempel des Silberbrenners waren im Gegensatz zu denen des Stadtrates nicht festgeschrieben. Es heißt nur, dass die Brenner dem Silber ein Beizeichen geben sollen „in ihrem Zeichen“ (Friedensburg 1912). Wenn man die recht große Anzahl dieser Zeichen überblickt, kommen Werkzeuge (Hammer, Axt u. ä.), Hausgeräte (Kessel, Töpfe u. ä.), Haustiere (Huhn, Taube usw.), Buchstaben, Menschenköpfe, Pflanzenteile und vieles andere vor. Eine Zuordnung zu bestimmten Silberbrennern scheint unmöglich, allerdings gibt es möglicherweise Parallelen zu einer Reihe zeitgenössischer Brakteaten, welche ebenfalls ähnliche Zeichen aufweisen (Friedensburg 1912). Während der

Stempel des Silberbrenners also seiner Fantasie überlassen blieb, stellte der Stempel des Stadtrates meist ein Wappen oder den Anfangsbuchstaben der betreffenden Stadt dar (Friedensburg 1912). So kennzeichnet z. B. ein schreitender Löwe das Hoheitsgebiet von Braunschweig, dessen Wappentier er ist (Buck und Meier 1935) und ein gotischer Buchstabe G steht für die Stadt Göttingen, während die Barren der Stadt Hildesheim ein Wappenschild zeigen. Dagegen ist der gotische Buchstabe E nicht wie oft fälschlich vermutet Einbeck zuzuweisen (Friedensburg 1912), sondern ist der Stempel des Silberbrenners, da daneben stets der Braunschweiger Löwe als Stadtzeichen auftaucht. Gelegentlich wurden neben dem Stempel des Silberbrenners und dem des Stadtrates auch der Stempel einer weiteren Stadt eingepunzt, um die Barren der einen Stadt in einer anderen offiziell anzuerkennen, wie z. B. im Fall Hildesheim-Hannover (siehe Abb. 2.27) (Buck und Meier 1935).

Abb. 2.27 Silberbarren aus dem Fund von Sarstedt (bei Hannover) mit verschlechtertem Feingehalt (weniger als 20 % Silber, Rest Kupfer/Messing), 3. Viertel des 14. Jhs., Abb. verkleinert (Zeichnungen: Buck 1935; Foto: Lehmann 2007). Links vom Barren - die Zeichnung des Nachstempels, welcher auf die vom Rat der Stadt Hannover anerkannten fremden Barren geprägt wurde. Rechts vom Barren die Zeichnung dieses und eines weiteren Barrens ohne Hannoversche Punze aus dem Fund von Sarstedt (Buck 1935). Der fotografisch abgebildete Barren zeigt einen Stern als Zeichen des Silberbrenners und das Wappen von Hildesheim. Beide Punzen sind durch die Marienblume von Hannover überprägt. Durch diese Überprägung wurde der Barren für den Umlauf in Hannover freigegeben. Wegen des sehr geringen Feingehaltes wurde dieses Stück anfangs als moderne Fälschung bzw. zeitgenössischer Betrugsversuch gedeutet. Tatsächlich handelt es sich jedoch um ein echtes Exemplar. Solche Barren mit sehr geringem Feingehalt sind bisher nur aus Hildesheim überliefert geblieben und stellen möglicherweise eine Transport/Handelsform von recyceltem Silber für weitere Verarbeitung dar. Wegen den hohen Feingehaltsschwankungen fungierten diese minderwertigen Barren wohl eher nicht als Währung, wie die Barren mit hohem Feingehalt (Lehmann 2007).

Doch die Reinheit des Silbers war durch die unterentwickelte Technik des Mittelalters relativiert, so dass der unedle Rest bei einer Mark 1/16 ihres Gewichts ausmachen konnte.

Demzufolge konnte die theoretisch „reine“ Kölnische Mark oft nur 93,75 % fein sein. Seit etwa 1250 wurden neben den Münzen auch die deutschen Silberbarren häufig nicht mehr rein, sondern 13-lötig (mit etwa 80 % Silbergehalt, im Gegensatz zu 16-lötig = 100 %) oder noch unterwertiger ausgebracht, was eine enorme Variation in Gewicht und Feinheit mit sich brachte (Denicke 1984). Für die vielen Arten von Silber mit unterschiedlichem Feingehalt, aus denen die Barren gegossen wurden, gab es im Mittelalter verschiedene Bezeichnungen. So gab es neben dem „argentum communis“ (das gemeinsame Silber) im nördlichen Niedersachsen das „argentum usuale“ (das gebräuchliche Silber, im Folgenden Usualsilber genannt), welches im Gebiet des nördlichen Harzes umlief und einen Feingehalt von 12 4/5 Lot (80 %) hatte (Buck 1935). Beide Bezeichnungen beziehen sich auf einen vor Ort gebräuchlichen Feingehalt. Ab 1357 fiel der Feingehalt des Usualsilbers auf 10 2/3 Lot (66,66%). In Goslar wurde das Usualsilber auch „argentum nigrum“ (schwarzes Silber) genannt, weil es eben nicht rein („purum“) war und schnell dunkel anlief.

Im nördlichen Niedersachsen gab es zur gleichen Zeit (ab 1243) das so genannte Bremer Silber, welches denselben Feingehalt, wie das Usualsilber hatte (Buck, 1935). Dieses Bremer Silber lief ab 1292 in Hannover als Hauptzahlungsmittel um, und zwar bis etwa 1360. Es war im ganzen Weserbergland verbreitet und auch in Oldenburg, Schaumburg, Minden und sogar bis nach Hamburg bekannt (Buck 1935). Ab etwa 1276 begann der Feingehalt des Bremer Silbers rasant zu sinken, von 80 % auf 58 % im Jahre 1369. Anhand dieses Verfalls wurde die Bremer Mark nur noch als Rechenmark (einer bestimmten Anzahl von Pfennigen) benutzt (Buck 1935). Das meiste Barrensilber in Niedersachsen wurde aber als „argentum purum“ (reines Silber) oder lodeghes sulver (lötiges, also vorschriftsmäßigen Feingehalt aufweisendes Silber (Klütz 2004)) ausgebracht. Ursprünglich tatsächlich um 94% fein, begann man es später (ab etwa 1250) mit ein wenig Kupfer zu legieren, hielt aber trotzdem an der Bezeichnung „rein“ fest, da es immer noch feiner als das Usualsilber und das Bremer Silber war (Buck 1935), zumindest eine Zeit lang. Da die Menge des zulegierten Kupfers von Stadt zu Stadt verschieden war, wurde es nötig, in Verträgen den Namen der jeweiligen Stadt bei der Feinheit des Silbers anzugeben, so z. B. „purum argentum Hanoverensis (ponderis ac) valorum“ („reines“ Silber nach Hannoverschem (Gewicht und) Wert) oder „lodiges sulver brunswikescher (wichte und) witte“ (lötiges Silber Braunschweigischen (Gewichts und) Feinheit)(Buck 1935). So verkaufte 1342 Herzog Heinrich zu Braunschweig-Lüneburg dem Erzbischof von Mainz jeweils ein Drittel der Städte Einbeck und Osterode für 600 Mark Silber nach Einbecker Gewichtsstandard. 1364 verpfändete Herzog Wilhelm von Braunschweig-Lüneburg dem Grafen Adolf von Schauenburg das Schloss Lauenau für 716

lötige Mark Hannoverscher „wichte und witte“ (in Hannover vorgeschriebenen Gewichts und Feingehalts), zwei Jahre später verpfändete derselbe Herzog dem Grafen von Hallermund die Stadt Eldagsen für 800 Mark Hannoverscher „wichte und witte“ (Buck/Meier 1935).

Abb. 2.28 Aktuellster Fund (2004) mit Beteiligung eines ganzen deutschen Silberbarrens (etwa 45 mm im Durchmesser, unbekanntes Gewicht, Punzenzuweisung: Nordhausen?) und eines rechteckigen Teilstücks (etwa 10x15 mm, unbekanntes Gewicht) mittelalterlichen Ursprungs. Der Fund wurde von einem Sondengänger 2003/2004 im Harz gemacht und bestand insgesamt aus sieben, zum Teil beschnittenen Prager Groschen (davon vier abgebildet), einem kalottenförmigen Silberbarren und einem rechteckigen Barrenteilstück. Da der Fund illegal geborgen worden ist, ist die Quelle nicht mehr nachvollziehbar. Erstmalige Publikation in gedruckter Form in dieser Arbeit.

Neben der notwendigen Festlegung auf die in der Region üblichen Werte, war es ebenso möglich das Gewicht der einen Stadt und den Feingehalt einer anderen anzusetzen, wie z. B. eine Mark Braunschweiger „wichte“ und Hannoveraner „witte“ (also nach Braunschweiger Gewicht und Hannoverschem Feingehalt). Wollte man aber eine tatsächlich feine Mark haben, musste man ausdrücklich die „marca examinata“ (geprüfte Mark) oder „examinati argenti“ (geprüftes Silber) verlangen, welches zumindest noch im 13. Jh. nach mittelalterlichen Maßstäben wirklich fein war (Denicke 1984).

Die Vielfalt der Gewichte und Feinheiten beim Barrengeld nahm in Norddeutschland offiziell ein Ende, als im Vertrag von 1382 zwischen den Städten Braunschweig, Goslar, Hildesheim, Hannover, Einbeck, Osterode, Wernigerode, Göttingen, Hameln, Halberstadt, Quedlinburg und Aschersleben für das Barrensilber ein einheitlicher Feingehalt von 12 ¾ Lot (ca. 79,7 % Feinsilber) festgesetzt wurde (s. Abb. 2.29).

Abb. 2.29 Silbermark aus dem Hoheitsgebiet Braunschweig, nach der Barrenunion 1382, gekennzeichnet durch die eingepunzte Krone, ca. 233 g, 60 mm (Foto: Lehmann). Der Feingehalt war durch die unikale Barrenunion von 12 Städten auf knapp 80 % festgesetzt gewesen und sollte durch die einheitliche Regelung den Handel erleichtern. Hierbei sollte bedacht werden, dass es damals besonders in Norddeutschland an Gold und schweren Silbermünzen mangelte und solche Barren die wichtige Funktion von Großgeld einnahmen. Und da die Barren im Gegensatz zum silbernen Kleingeld, welches lokal im Silbergehalt stark schwanken konnte, meist einen hohen und konstanteren Silbergehalt aufwiesen, waren sie auch besonders im Fernhandel sehr beliebt. So wundert es nicht, dass deutsche Barren bis nach Venedig und Florenz gehandelt wurden. Ein gewöhnlicher Bauer hatte einen solchen Barren also in der Regel nie in der Hand, sondern eher ein Kaufmann.

Des Weiteren wurde bestimmt, dass jede Stadt ihre Barren mit ihrem Wappen oder Zeichen und dem des städtischen Silberbrenners stempeln lassen musste. Dazu musste als gemeinsames Vertragszeichen eine Krone eingestempelt werden (Denicke 1984). Solche Währungsverträge zwischen Städten (Beispiel s. Abb. 2.30) kamen in Deutschland Ende des 14. Jh. in Mode, um die eigene Wirtschaft zu stärken und der wachsenden Konkurrenz durch die blühenden Handelszentren in Norditalien und Flandern zu begegnen. Die Besonderheit des Vertrages von 1382 besteht darin, dass er der einzige seiner Art war, der die Standardisierung des Barrensilbers regelte. Einige Beispiele sollen die Verwendung der Vertragsbarren verdeutlichen: 1383 schuldete Ritter Heinrich von Grubenhagen dem Bürger Konrad vor der Brüggen zu Einbeck 300 Mark lötiges Silber Einbeck`scher „wichte und witte“, welches laut Vertrag in jeder Stadt des Währungsvereins galt. 1402 verpfändeten die Herzöge Friedrich und Erich das Schloss Hindenburg an Gerd von Hardenberg für 100 lötige Mark Einbeck`schen Gewichts- und Feingehaltsstandards und dazu 17 „gute“ Gulden (wohl die nach dem 3. Rheinischen Münzvertrag von 1391 geprägten, 93,7 % feinen Goldgulden) (Buck 1939).

Abb. 2.30 Witten der Stadt Hamburg nach 1387, 1,19 g, 20 mm, Abb. vergrößert (Lehmann 2010b). Diese Silbermünzen im Wert von 4 Pfennigen wurden zuerst von den Hansestädten, die dem Wendischen Münzverein angehörten (darunter die Städte Lübeck, Hamburg, Wismar, Lüneburg und zeitweilig Rostock, Stettin, Stralsund sowie Hannover) ab 1379 geprägt und waren ein vorherrschendes Zahlungsmittel im Hanseraum. Allerdings reichte ihr Wert nicht aus, um dem Bedarf nach einem Großzahlungsmittel aus Silber gerecht zu werden. So nahmen Silberbarren eine wichtige Rolle für große Geschäfte, besonders beim Immobilienhandel, ein, bis sie im 15. Jh. durch nach Norddeutschland einströmendes Gold verdrängt wurden, weil Goldmünzen eben handlicher als schwere Silberbarren waren (Spufford 1988).

Doch selbst die Barrenunion von 1382 konnte die schleichende Verschlechterung der Silberbarren nicht aufhalten. So sank der Feingehalt des Barrensilbers z. B. in Braunschweig schon zu Beginn des 15. Jhs. auf 10 $^{2}/_{3}$ Lot (66,6 %) (Denicke 1984). Auch die Braunschweiger Rechenmark, die 360 Pfennige zählte, sank im Wert, da aus der verschlechterten silbernen Gewichtsmark bis zu 400 Pfennige geprägt wurden (Denicke 1984). Diese Gewichtsreduktion führte zu sehr leichten Pfennigen mit geringer Kaufkraft und so verfiel auch die Rechenmark dementsprechend. Im Marktverkehr und Lebensmittelhandel durfte in Braunschweig trotzdem nur mit Pfennigen und nach Rechenmark bezahlt werden, während Verträge über Gründstücksverkäufe und Renten in Gewichtsmark abgeschlossen werden mussten (Denicke 1984). Da dieses System zu kompliziert war und die Inflation überhand nahm, schuf Braunschweig 1412 den so genannten „ewigen Pfennig“ (siehe Abb. 2.31). Damit wurde die Münzverrufung ausgesetzt, die Rechenmark mit der Gewichtsmark gleichgesetzt (Denicke 1984) und die Wirtschaft stabilisiert.

Abb. 2.31 „Ewiger“, einseitiger Pfennig (Hohlpfennig) der Stadt Braunschweig ab 1412, 0,49 g, 22 mm, Abb. vergrößert (Lehmann 2010b). Mit den sogenannten „ewigen Pfennigen“ sollte ein stabiles Zahlungsmittel geschaffen werden, das nicht der Münzverschlechterung und den ständigen Münzverrufungen unterworfen war. Ein 10 $^{2}/_{3}$ -lötiger Silberbarren im Gewicht einer Mark war soviel wert, wie ungefähr 700 solcher (im Feingehalt verringerten) Silberpfennige.

Einige Preise sollen an dieser Stelle nochmals den Wert der Mark im Spätmittelalter veranschaulichen. So konnte man um 1380 in Hamm (Westfalen) ein Ackerpferd für knapp zwei Mark (Rechenmark Pfennige, weniger Wert als silberne Barrenmark) kaufen, ein Reitpferd kostete zwischen 4 und 8 Mark und Streitrösser waren für 9-30 Mark zu haben (Einnahme- und Ausgabe- Register des Dietrich von Volmerstein 1380-89). Aus der Barrenmark mit ihren ca. 233 g Silber konnten 160 bis über 660 Pfennige gemünzt werden (je nach Feingehalt und Sollgewicht der Pfennige mehr oder weniger) (v. Inama-Sternegg 1895), wobei man für einen Silberpfennig (ca. 0,4 g) um 1315 in Braunschweig ein Pfund Weizenbrot oder zwei Kilo Roggenbrot kaufen konnte (Museum Naumburg & Bad Kösen), genug um den Tag zu überleben. Dies sind jedoch nur umgerechnete Anhaltswerte. Beispiele für tatsächliche Preise in Barrenmark Silber („argentum usualis“, also vom ortsüblichen Feingehalt von unter 80%) finden sich meist nur für größere Landkäufe und Renten- bzw. Pfandverträge.

Leider ist nur in wenigen Fällen zu erkennen, wie groß das Stück Land oder der Hof ist, für den eine bestimmte Anzahl an Mark bezahlt worden sind, damit die Wertrelationen für den modernen Menschen klar werden. So verkaufte 1305 Heinrich Graf von Regenstein einem Ludolf von Warberg ein Stück Land in Trellstedt von umgerechnet 400.200 m² Fläche für 10 Mark (Buck 1935). Das Kloster Wöltingerode verpachtete 1290 einem Bürger in Dedeleben (Kreis Oschersleben) ein Haus samt Grundstück von umgerechnet 50.000 m² für jährlich eine Mark (Buck 1935). An anderer Stelle verkaufte Ritter Johann von Emersleben 1292 bei Halberstadt ein Stück Land von umgerechnet 100.000 m² Fläche für 8 Mark (Buck 1935). 1298 kaufte der Bischof von Meißen die Stadt und Burg Pirna (etwa 27 km südöstlich von

Dresden) samt Umgebung für 4000 Mark Silber (Hoffmann 1905/6). Pirnaer Bürger, die ein Haus im Wert von 10 Mark Silber besaßen und versteuerten, zahlten für alle eingeführten Waren keinen Zoll. Bürger, die kein Haus, aber 5 Mark Vermögen besaßen, zahlten nur die Hälfte des Zolls (Flachs 1923), mit solchen Vergünstigungen sollten wohlhabende Leute mit Kapital in die Stadt gelockt werden. So lässt sich der tatsächliche Handelswert einer Silbermark zwar nicht genau festsetzen, er hing stark vom ortsüblichen Feingehalt und den zeitlichen und örtlichen Gegebenheiten (Preis-Lohnverhältnis, Wirtschaftslage usw.) ab, dennoch lassen die Angaben darauf schließen, dass der Wert eines Silberbarrens im Gewicht einer Mark beträchtlich war. Spektakuläre Summen sind z. B. aus politischen Transaktionen überliefert. Als der englische König Richard Löwenherz 1192 bei seiner Rückkehr vom 3. Kreuzzug wegen politischer Streitigkeiten vor Wien gefangen genommen wurde, setzten Kaiser Heinrich VI. und Herzog Leopold V. von Österreich ein Lösegeld in Höhe von 100 000 Kölner Mark fest, etwa die doppelten Jahreseinkünfte der englischen Krone (Spufford 1988). Nach einem gebrochenen Versprechen erhöhte sich diese Lösegeldsumme um zusätzliche 50 000 Mark Silber. So flossen insgesamt fast 36 Tonnen zumeist ungemünztes Silber (umgerechnet 24 Millionen englische Sterlinge), also mit großer Wahrscheinlichkeit Silberbarren, in Richtung Österreich (Spufford 1988). Die Hälfte dieser enormen Summe, nämlich der Anteil, der Leopold V. zufiel, ermöglichte die Gründung der Münzstätte Wien und leistete der Münzprägung Österreichs gewaltigen Vorschub.

Seitdem ab etwa 1300 erste relevante Mengen an Goldmünzen (Florene, Zecchinen) aus Italien und ab etwa 1330 noch größere Mengen Golddukaten aus Ungarn in die nord- und westeuropäischen Länder flossen, verschwanden die Silberbarren allmählich aus dem internationalen Handelsverkehr. In Ländern wie Ungarn, Frankreich, den Niederlanden und Italien lief die Zeit der Barrenwährung bereits um 1350 ab (Spufford 1988). Anfang des 15. Jh. begann der Niedergang des Silberbarrengeldes in Norddeutschland, immer öfter wurden Goldmünzen, wie der rheinische Goldgulden, anstelle der großen und unhandlichen Barren verwendet (Denicke 1984). In den nordöstlichen Gebieten Europas, wohin das Goldgeld nur langsam vordrang, so in Polen, dem Baltikum und in Russland, spielte das Silberbarrengeld hingegen noch im 15. Jh. eine bedeutende Rolle, bis es schließlich dem „modernen“ Geld in Form des Silbertalers und des Golddukaten weichen musste.

Die Untersuchung des deutschen Barrengeldes soll dem modernen Betrachter die Wirtschaft und Handelskultur unserer Ahnen näher bringen und somit einen Beitrag zum Verständnis der regionalen, niedersächsischen und im größeren Kontext - der europäischen Geschichte leisten.

3. Theoretische Grundlagen

3.1 µ-Röntgenfluoreszenz

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ist in sowohl in der Flüssig- auch Festkörperanalytik eine seit Jahrzehnten etablierte Methode und in zahlreichen Laboratorien ein wichtiger Vertreter des Analysengerätepools, nicht allein deshalb, weil effektiv alle Elemente ab Magnesium bis Uran damit in kurzer Zeit mit wenig Aufwand gemessen werden können. Diese Analysemethode ist in fast allen Bereichen der Analytik vertreten, von Umweltanalytik bis zur Archäometrie. In der Archäometrie nimmt die RFA eine besondere Stellung ein, weil sie die wichtigsten Randbedingungen zahlreicher Analyseanforderungen erfüllt: robust, schnell und zerstörungsfrei. So ist es nicht verwunderlich, dass heutzutage jedes Archäometrielabor mindestens eine RFA betreibt, sei es in Form eines leistungsstarken stationären oder eines immer beliebter werdenden, allerdings weniger empfindlichen und nachweisstarken mobilen Gerätes. Umso wichtiger ist es sich der Möglichkeiten und Grenzen dieser Analysemethode bewusst zu sein und Wert auf einen großen Standardpool und Wiederholpräzision zu legen.

Die Röntgenfluoreszenz beruht allgemein betrachtet auf der Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie und stellt ein zerstörungsfreies Verfahren zur qualitativen und quantitativen Untersuchung von anorganischen Feststoffen, Lösungen sowie veraschten organischen Substanzen dar. Ihr Hauptanwendungsgebiet liegt in der industriellen Werkstoffprüfung bei der Analyse von Rohstoffen, Legierungen, Erzen, Gesteinen und Schlacken und in der Zement-, Glas- und Keramikindustrie. Ein immer stärker wachsendes Einsatzgebiet findet sie besonders seit der Entwicklung transportabler Geräte in der Archäologie, wo sie zur schnellen Einordnung von Fundgegenständen dient und seit einigen Jahren eine etablierte Routinemethode bei archäometrischen Untersuchungen an Edelmetallobjekten (Münzen, Schmuck usw.) und anderen historischen Gegenständen darstellt. Zudem eignet sich diese Technik zur Multielementanalyse von anorganischen Bestandteilen in einer organischen Matrix, so z. B. zur Charakterisierung von anorganischen Verunreinigungen in biologischen Proben, wobei in der Regel erst die Elemente mit einer

Ordnungszahl Z > 13 (Kohlenstoff) analysiert werden können (Ehrhardt 1989). Neuere Entwicklungen erlauben außerdem die Analyse von Aerosolen und Gasen.

Die in der RFA eingesetzte Röntgenstrahlung ist eine elektromagnetische Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 0,01–10 nm und bildet zusammen mit den γ-Strahlen den kurzwelligen Grenzbereich des elektromagnetischen Spektrums (Vogt 2006). Trifft ein Röntgenphoton ein Atom, kann es bei ausreichender Energie kernnahe Elektronen herausschlagen. Kurzzeitig entsteht ein instabiles Ion, welches durch Folgeprozesse relaxiert. Es folgt der Übergang eines Elektrons aus einer höheren Schale in die erzeugte Leerstelle. Hierbei gibt das Elektron Energie in Form eines Röntgenquants ab. Die Energie dieses Quants ist charakteristisch für einen elementspezifischen Linienübergang (Fluoreszenzstrahlung). Dieser diskrete Energiebetrag ist nur von der elementspezifischen Art des Überganges abhängig und zeigt bei einer mit einem üblichen Si(Li)-Halbleiterdetektor erreichbaren Energieauflösung keine Abhängigkeit von der chemischen Bindung. Damit erlaubt diese Methode Elemente unabhängig von ihren Bindungsverhältnissen neben einer Vielzahl anderer Elemente nachzuweisen. Da die Anzahl der emittierten Röntgenphotonen zu der Anzahl der Atome im untersuchten Volumenelement proportional ist, lässt sich neben der qualitativen auch eine quantitative Analyse durchführen.

Je nachdem ob sich die aufgefüllte Leerstelle in einer K-, L- oder M-Schale befindet, werden die entstehenden Spektrallinien als K-, L- oder M-Linien bezeichnet. Der Index α kennzeichnet hierbei die stärkste Linie innerhalb einer Serie, schwächere Linien (wegen geringerer Auftrittswahrscheinlichkeit) werden nach abfallender Stärke fortlaufend nach dem griechischen Alphabet benannt. Die folgende Abbildung skizziert die typischen Elektronenübergänge nach der Erzeugung einer Leerstelle mit der dazugehörigen Nomenklatur.

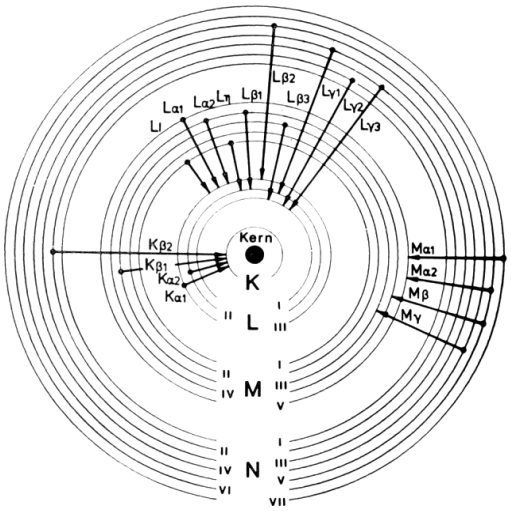


Abb. 3.1.1 Typische Elektronenübergänge (Camman 2001)

Die Energie der durch die Übergänge freiwerdenden Quanten ist von der Ordnungszahl der Atome abhängig. Das „Moseleysche Gesetz“ verknüpft diese Energie E über die Frequenz $\nu_{charakteristisch}$ des emittierten Quants mit der Ordnungszahl Z:

$$E = h \cdot \nu_{charakteristisch} = R \cdot h \cdot (Z - \sigma)^2 \cdot \left(\frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_2} \right) \approx const \cdot (Z - \sigma)^2 \qquad (1)$$

Dabei ist R die Rydberg-Konstante, h das Plancksche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, σ die durch die Elektronenhülle verursachte Abschirmungskonstante und n die Hauptquantenzahl des untersuchten Elements (mit $n_2 > n_1$).

Da der konstante Faktor abhängig von den Übergängen K_α, K_β usw. ist, ist ein Zusammenhang zwischen der charakteristischen Energie und der Ordnungszahl des Elementes gegeben, der eine elementspezifische und damit analytisch verwertbare Information liefert. Die entsprechenden Werte für die jeweiligen Energien sind in Tabellenwerken aufgelistet (Hahn-Weinheimer et al. 2000).
Als Konkurrenzprozess zur Emission eines Röntgenquants tritt die Emission eines, nach seinem Entdecker benannten, Auger-Elektrons auf.

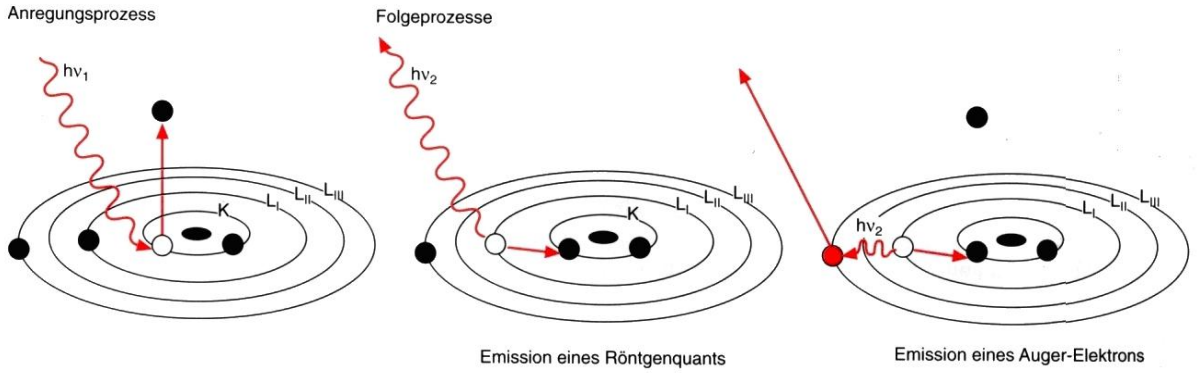


Abb. 3.1.2 Prinzipien der Elektronenübergänge bei Wechselwirkungen eines Atoms mit energiereicher Strahlung (Camman 2001)

Beim Auger-Effekt wird durch das frei werdende Energiequant das Elektron einer höheren Schale unter Absorption dieses Quants angeregt und aus dem Atom herausgeschlagen. Es kommt demnach zur Absorption der Röntgenstrahlung und Emission eines zweiten Elektrons. Auf diese Weise wird ein Intensitätsverlust der beobachteten Linie und damit ein Minderbefund verzeichnet. Bei leichteren Elementen überwiegt die Emission von Auger-Elektronen, da die Elektronen dieser Elemente wesentlich schwächer gebunden sind und deshalb ein weiteres Elektron leichter herausgeschlagen werden kann. Zur Charakterisierung dieses Einflusses wurde die Fluoreszenzausbeute ω eingeführt. Diese ist definiert als das

Verhältnis zwischen der Anzahl der emittierten Röntgenquanten der Schalen-Serie ($N_{em.\ Fluoroszenzq}$) zur Zahl der gleichzeitig geschaffenen Leerstellen in der Schale ($N_{Löcher}$).

$$\omega_K = \frac{N_{em.Fluoreszenq.}}{N_{Löcher\cdot in\cdot der\cdot K-Schale}} \qquad (2)$$

Bei Elementen mit Z < 15 überwiegt der Auger-Effekt und reduziert damit die Fluoreszenzausbeute bei den leichteren Elementen so stark, dass die Messfehler eine hinreichend genaue Quantifizierung sowie den Nachweis deutlich erschweren können. Dies hat eine Verschlechterung des Nachweisvermögens der RFA für leichte Elemente zur Folge, die detektierten Signale werden zunehmend vom Untergrundrauschen überlagert. Da außerdem üblicherweise nur in einem Grobvakuum gearbeitet wird, absorbieren die Luftbestandteile zusätzlich einen Teil der schwachen Fluoreszenzstrahlung leichter Elemente.

Geräteaufbau

Der Aufbau eines RFA-Gerätes unterteilt sich prinzipiell in die Anregungsquelle, welche die Primärstrahlung erzeugt, eine Röntgenoptik (Polykapillare), die Probenhalterung mit Probe, den Detektor und schließlich eine Datenverarbeitung.

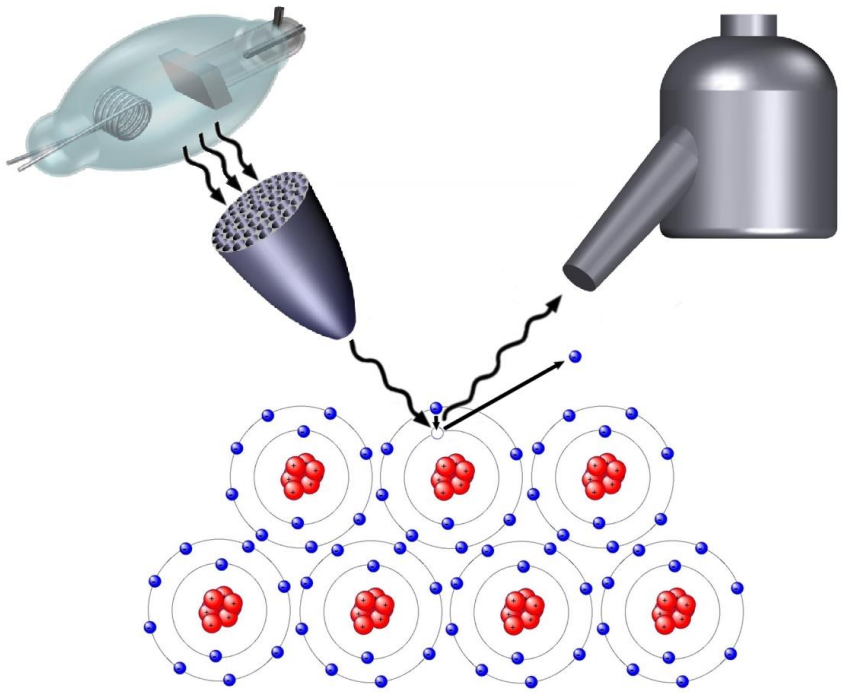


Abb. 3.1.3 Schematischerr Aufbau des verwendeten ED-RFA-Gerätes mit skizziertem Fluoreszenzprozess.

Als Anregungsquelle wird häufig eine Rhodium-Röntgenröhre genutzt, die dem Fluoreszenzprozess entsprechend eine vom Targetmaterial abhängige, charakteristische Röntgenstrahlung sowie durch Abbremsen der Elektronen im Coulomb-Potential der Target-Atome erzeugte Bremsstrahlung liefert. Während die charakteristische Strahlung auch zur Aufklärung der Kristallstruktur eingesetzt werden kann, erlaubt das Kontinuum der Bremsstrahlung die Bestimmung der Probenzusammensetzung. Prinzipiell ist die Erzeugung von Röntgenstrahlung auch mit im MeV-Bereich beschleunigten Elektronen und Ionen möglich (siehe Kap. 3.3). Der auf diese Weise erzeugten energiereicheren Strahlung und der besseren Auflösung stehen jedoch die sehr hohen Bau- und Betriebskosten einer entsprechenden Anlage (z. B. eines Synchrotons oder Linearbeschleunigers) gegenüber.

Bevor die Röntgenstrahlung auf die Probe trifft, kann sie im Falle der µ-RFA fokussiert werden, so dass durch die sehr kleine Anregungszone eine ortsaufgelöste Unterscheidung im µm-Bereich ermöglicht wird. Die hierzu notwendigen optischen Systeme bestehen meist aus Polykapillaren. Diese arbeiten nach dem Prinzip der Totalreflexion, bei der sehr kleine Einfallswinkel Reflexion statt Durchdringung bewirken. Die Polykapillaren erlauben die Fokussierung des Strahls auf einen Bereich bestimmten Durchmessers. Die Fokussierung durch optische Linsen gelingt aufgrund der kleinen Wellenlänge von Röntgenstrahlung nicht, da der Brechungsindex für eine Beugung zu klein ist.

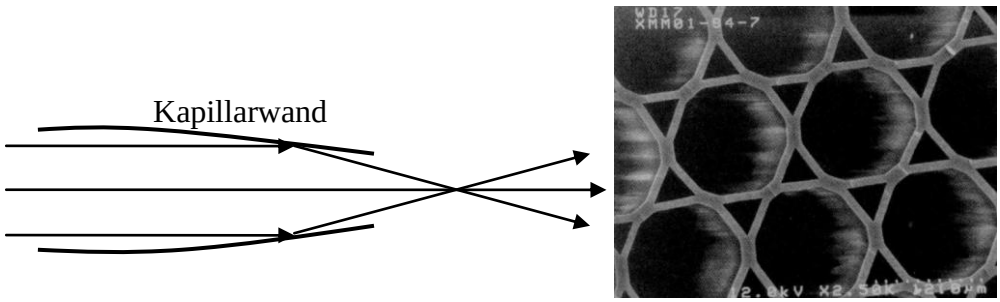


Abb. 3.1.4 Prinzip der Totalreflektion in einer Kapillare (Vogt 2006)

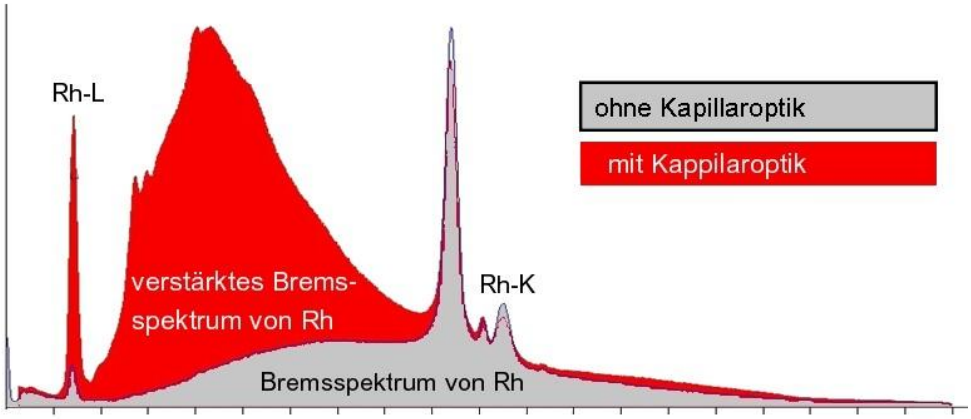


Abb. 3.1.5 Röntgenspektren mit und ohne Optik im Vergleich (Vogt 2006)

Der fokussierte Strahl fällt auf die Probe und führt zum Fluoreszenzprozess. Die erzeugte Strahlung gelangt zum Detektor, wo die Röntgenquanten in elektrische Impulse umgewandelt und nach Anzahl und Energie detektiert werden. Eine Röntgenoptik verstärkt dabei in einem bestimmten Energiebereich die detektierten Intensitäten um einen Faktor von bis zu 2000, d. h. in diesem Bereich ist die Empfindlichkeit deutlich größer als in den nicht verstärkten Energiebereichen. Generell wird zwischen wellenlängendispersiven (WD, Nachweisgrenzen bis etwa 0,01 Gew-%) und energiedispersiven (ED, Nachweisgrenzen bis etwa 0,1 Gew-%) Detektoren unterschieden. Ein Vorteil der ED-RFA ist die simultane Erfassung des gesamten Röntgenspektrums, die eine kurze Analysezeit bewirkt. Ein energiedispersiver Detektor besteht in der Regel aus einem mit Lithium dotierten Silizium-Kristall. Ein kleinerer Abstand zur Probe und eine größere Detektionsoberfläche wirken sich positiv auf die Nachweisempfindlichkeit aus, weil effektiv mehr Röntgenphotonen detektiert werden können.

Quantifizierung und Matrixeffekt

Die µ-RFA erlaubt grundsätzlich die Bestimmung von Elementgehalten einer Probe vom Prozentbereich bis in den dreistelligen ppm-Bereich (etwa 0,01 Gew-%), wobei die Nachweisgrenzen (NWG) auch von der Analysendauer, der Art des Analyten, der eingesetzten Röntgenoptik und dem beobachteten Energiebereich, sowie vom Detektor abhängig sind (Camman 2001). Die NWG wird bestimmt durch das Peak-Untergrund-Verhältnis, welches ausdrückt, ab welcher Anzahl der Zählereignisse N die eindeutige Unterscheidung eines Peaks P vom Untergrund U möglich ist. Die Grenze für eine eindeutige Unterscheidung wird üblicherweise beim Faktor 3 angesetzt.

$$\frac{P}{U} = \frac{3\sqrt{N_U}}{N_U} = \frac{3}{\sqrt{N_U}} \qquad (4)$$

Die Quantifizierung erfolgt über die Verhältnisse der Intensitäten der Elementlinien, kann jedoch durch Matrixeffekte und Linienüberlappungen verfälscht werden. Als Matrixeffekte werden Strahlungswechselwirkungen des Analyten mit anderen Probenbestandteilen bezeichnet. Ein Analyt geringerer Ordnungszahl kann durch die Fluoreszenzstrahlung schwererer Begleitelemente seinerseits zur Fluoreszenz angeregt werden, wodurch ein erhöhter Analytgehalt und gleichzeitig ein geringerer Gehalt der Begleitelemente detektiert wird. Entsprechend kann sich ein Minderbefund ergeben, wenn der Analyt eine größere Ordnungszahl besitzt als die anderen Matrixelemente und ein Teil der vom Analyten stammenden Fluoreszenzstrahlung zur Anregung der Begleitelemente verbraucht wird. Dieser

Effekt wird als Sekundäranregung bezeichnet. Matrixeffekte können ebenfalls infolge selektiver Schwächung der Fluoreszenzintensität aus größeren Probentiefen auftreten. Durch Absorption und Streuung können verschiedene Linien eines Elementes unterschiedliche Quantifizierungseffekte ergeben. So enthält beispielsweise die energiereichere Ag-K-Strahlung Informationen aus tieferen Schichten der Probe als die Ag-L-Strahlung, so dass sich auch bei leichten Elementgehaltsschwankungen in den einzelnen Probenschichten Unterschiede im Verhältnis der beiden Linienintensitäten ergeben. Dies bietet die Grundlage für eine Ermittlung der Dicke von oberflächlichen Korrosionsschichten mittels Quotientenbildung der Ag-K/Ag-L-Intensitäten (Griesser et al. 2003). Allgemein gilt, dass die energiereicheren Linien Informationen aus größeren Tiefen (bis zu 100 µm für Ag-K-Linien (Griesser et al. 2003)) enthalten und der Realität nähere Quantifizierungsergebnisse liefern, während energieschwächere Linien auf die unmittelbare Oberfläche des untersuchten Objektes beschränkt sind.

Weitere Ungenauigkeiten ergeben sich durch Linienüberlappungen verschiedener Elemente, wie z.B. bei der Ag-L-Linie (2,98 eV) durch die Pd-L-Linie (2,70 eV). Mit Hilfe eines mathematischen Verfahrens, das als Entfaltung bezeichnet wird, werden aus den überlagerten Element-Linienserien die Anteile der einzelnen Elemente an den Impulszahlen ermittelt (Hahn-Weinheimer et al. 2000. Zur Verbesserung der Quantifizierung können mehrere Korrekturstrategien verfolgt werden. Im einfachsten Fall wird eine Reihe von Standards gemessen und die gemessenen Intensitäten damit korrigiert. Oft stehen besonders in der Archäometrie jedoch keine Standards mit gleicher Matrix zur Verfügung, so dass eine so genannte Fundamentalparameter-Korrektur sinnvoll ist. Eine weiterführende Beschreibung der möglichen Korrekturverfahren findet sich bei Hahn-Weinheimer et al. (2000).

3.2 Laserablation

Die Massenspektrometrie (MS) stellt eine mittlerweile eine 100 Jahre alte Methode zur Trennung von Ionen nach ihrem Masse-Ladungs-Verhältnis dar. 1913 publizierte J. Thomson die erste quantitative Anwendung an einem Massenspektrometer (Thomson 1913). Ihm zu Ehren wird aus diesem Grunde teilweise heute noch die Auflösung (R) eines Massenspektrometers in Th (Thomson) angegeben. Eine der größten Stärkern dieser Methode ist, dass sie neben der Gravimetrie, der Membran- und Dampfdruckosmometrie, der dynamischen Lichtstreuungsmessung und der analytischen Ultrazentrifuge, eine der wenigen Absolutmethoden in der Analytik darstellt, d. h. ein quantitatives Analyseverfahren mit direkter Bestimmung des Messwertes, theoretisch ohne die Notwendigkeit von Standards. Fast 100 Jahre sollten allerdings vergehen, bis diese Analysemethode wieder verstärkt aufgegriffen wurde und eine rasante Entwicklung erfuhr. Dies betrifft vor Allem die anorganische MS. Seit Ende der Neunziger wurden leistungsfähige Multikollektor-Systeme auf den Markt gebracht und insbesondere durch die erweiterte Anwendung der Plasmaionisation ist eine beispielhafte Entwicklung eingetreten. Seitdem zählt die MS zu einer universellen und leistungsfähigen Methode der Spuren-, Ultraspuren- und Präzisionsisotopenanalytik. Der Anwendungsbereich der Methoden der anorganischen Massenspektrometrie (SSMS, GDMS, LIMS, TIMS, RIMS, SIMS, SNMS, ICP-MS und LA-ICP-MS) umfasst die Analyse von gasförmigen, flüssigen und festen Probenmaterialien. Wurde die MS anfangs nur zur Erlangung von Erkenntnissen über den Aufbau der Atome eingesetzt, so hat sie sich mittlerweile als high-end Routineanwendung auf diversen Anwendungsfeldern etabliert. In der Mineralogie, Geologie, Metallurgie, Umweltanalytik, Medizin und Archäometrie ist sie nicht mehr wegzudenken (Günther und Horn 2000). Das Einsatzgebiet eines Massenspektrometers wird hauptsächlich durch die erreichbare Auflösung des betreffenden Gerätes bestimmt. Die Auflösung R wird definiert als das Verhältnis einer Masse (m) zur Massendifferenz (Δm) bezüglich einer benachbarten Masse, welche gerade noch von dieser unterschieden werden kann.

$$R = \frac{m}{\Delta m} \tag{8}$$

Während für die anorganische Elementbestimmung eine Auflösung im Bereich von einigen Hundert bis Tausend im Allgemeinen ausreicht, ist für die organische Strukturaufklärung eine

Auflösung um eine Zehnerpotenz oder größer notwendig, da Fragmente organischer Stoffe oftmals nur sehr geringe Massendifferenzen aufweisen.
Der prinzipielle Aufbau eines Massenspektrometers gliedert sich in das Einlasssystem, die Ionisierungsquelle, das Trennsystem und den Detektor. Je nach Trennsystem werden die Geräte in die Klassen Quadrupol-, Sektorfeld-, Flugzeit- und Ionenfallen-MS eingeteilt.

Die Quadrupol-MS gehört wegen den kurzen Scan-Zeiten von unter 0,1 s und der möglichen Kopplung mit der GC, HPLC oder – wie im vorliegenden Fall – LA, trotz der niedrigen Auflösung von etwa 1000, zu den am häufigsten eingesetzten Systemen in der Massenspektrometrie. Der Quadrupol besteht aus vier Metallstäben. An diesen liegt eine Gleichspannung an, wobei die diagonal gegenüberliegenden Stäbe gleich geladen sind und die benachbarten - entgegengesetzt. Die Gleichspannung wird von einer hochfrequenten Wechselspannung überlagert, die zwischen den Stabpaaren um 180° in der Phase verschoben ist. Dadurch werden die Ionen in eine spiralförmige Bahn gezwungen, die nur für ein bestimmtes m/z-Verhältnis stabil ist. Durch Variieren der angelegten Frequenzen kann der gesamte Massenbereich abgefahren werden.

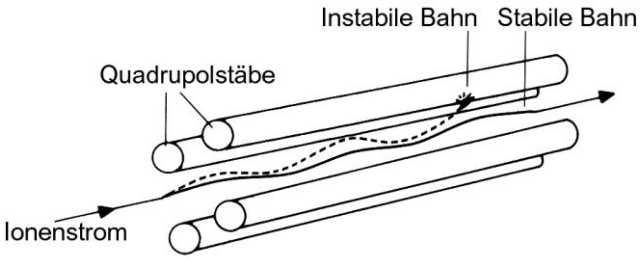


Abb. 3.2.1 Stabile und instabile Ionenbahnen im Quadrupol (Hollstein 2000)

Ein großer Vorteil des Quadrupols ist der einfache Aufbau und die Möglichkeit der schnellen Variation des elektrischen Feldes. Die schnelle m/z-Umstellung sowie die Robustheit des Quadrupols macht die Quadrupol-MS (QMS) zu einem analytischen Zugpferd für die Spurenelementanalytik. Bei einem herkömmlichen System, wie auch in dieser Arbeit eingesetzt, können als Beispiel für die Robustheit Lösungen mit bis zu 500 ppm Analytgehalt analysiert werden, bis es zu störenden Ladungseffekten an den Quadrupolstäben auf Grund von zu großer Ionenfracht kommt. Ein Nachteil der Quadrupol-MS ist die hohe Massendiskriminierung, die jedoch durch interne Standards korrigiert werden kann.

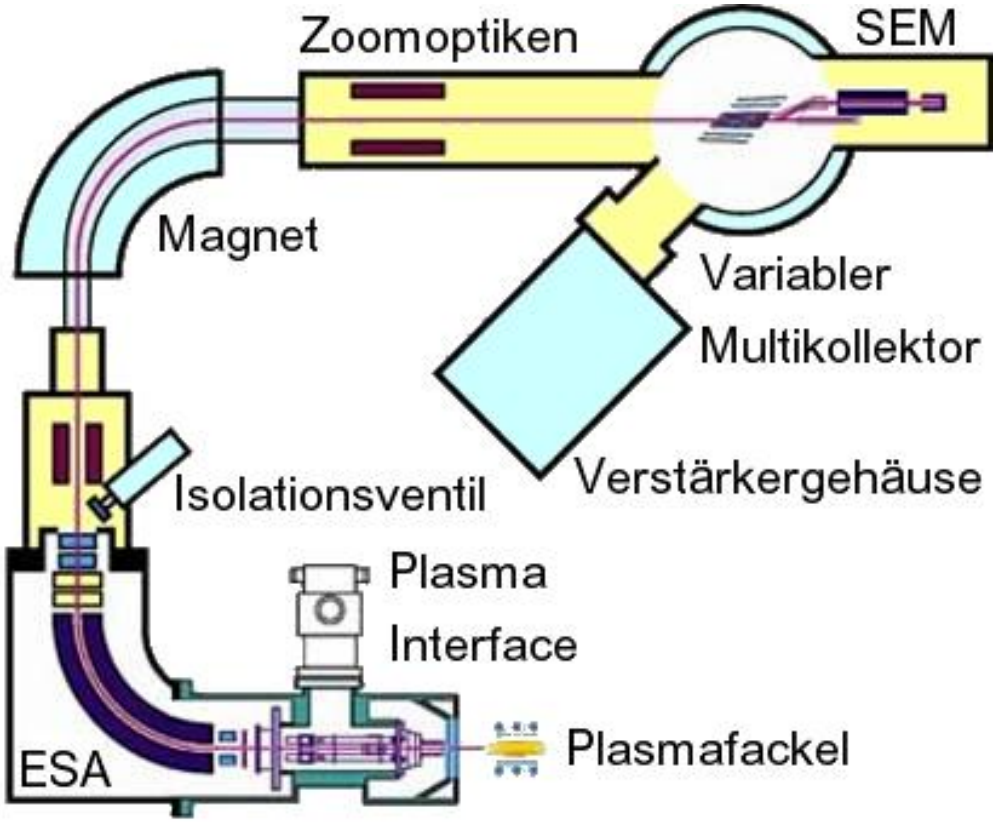


Abb. 3.2.2 Aufbau des für die Pb-Isotopiemessungen eingesetzten MCMS, Abbildung modifiziert nach Thermo.

In der Sektorfeld-MS werden die Ionen durch ein magnetisches Feld auf eine gekrümmte Bahn gelenkt, so dass nur Ionen mit einem bestimmten m/z-Verhältnis den Detektor erreichen. Durch eine doppelte Fokussierung können mittels eines elektrostatischen Feldes Auflösungen von über 100 000 erreicht werden. Dies stellt einen wesentlichen Vorteil gegenüber anderen Trennsystemen dar. Ein Nachteil ergibt sich jedoch durch das langsame Aufbauen des magnetischen Feldes und die Beschränkung auf die simultane Messung von nur wenigen Isotopen, da für jedes Isotop ein separater Detektor benötigt wird. Bei gängigen doppelt fokussierenden Sektorfeldgeräten ist die Anzahl dieser Detektoren meist auf 8 begrenzt, wie auch bei dem in dieser Arbeit eingesetzten Gerät. Als weitere Trennsysteme finden das Flugzeitmassenspektrometer (TOF-MS, Time-of-flight-MS) und die Ionenfalle/Orbitrap Einsatz.

Abb. 3.2.3 Detektoreinheit mit 8 Faraday-Cups (rot markiert) der eingesetzten fs-LA-ICP-MCMS.

Als Detektoren kommen in der Massenspektrometrie vor allem Faraday-Detektoren, Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) und Kanalelektronenverfielfacher (CEM) zum Einsatz. Der Faraday-Detektor besteht aus einem Metallbecher, bei dem die, durch auftreffende Ionen erzeugten, Spannungsimpulse gemessen werden. Die lange Lebensdauer, geringe Kosten und der große Messbereich dieser Detektoren begründen den Einsatz für hohe Signalintensitäten. Dem gegenüber stehen die geringe Empfindlichkeit und die lange Ansprechzeit. In einem Sekundärelektronenvervielfacher erzeugt ein auftreffendes Ion an einer Kaskade von Dynoden eine Elektronenlawine. Das elektrische Signal wird bei geringen Intensitäten an der Kollektorelektrode und bei großen Strömen zur Schonung des Detektors etwa auf der Hälfte der Kaskadenstrecke gemessen. Der hohen Nachweisempfindlichkeit und dem viele Größenordnungen umfassenden Messbereich stehen hohe Anschaffungskosten und ein rascher Verschleiß der Sekundärelektronenvervielfacher durch Ablagerungen gegenüber. Die Lebensdauer hängt linear vom gemessenen Signal/Strom ab, weshalb es empfehlenswert ist, beim QMS, wo diese Detektoren standardmäßig eingesetzt werden, stark verdünnte Analyten zu messen. Wegen der genannten Vorteile findet auch in der vorliegenden Arbeit ein solcher Sekundärelektronenvervielfacher Einsatz. Kanalelektronenverfielfacher arbeiten nach einem ähnlichen Prinzip. Sie bestehen aus einer sich konisch verjüngenden Dynode, an der eine Hochspannung anliegt und in der auftreffende Ionen eine Elektronenlawine verursachen.

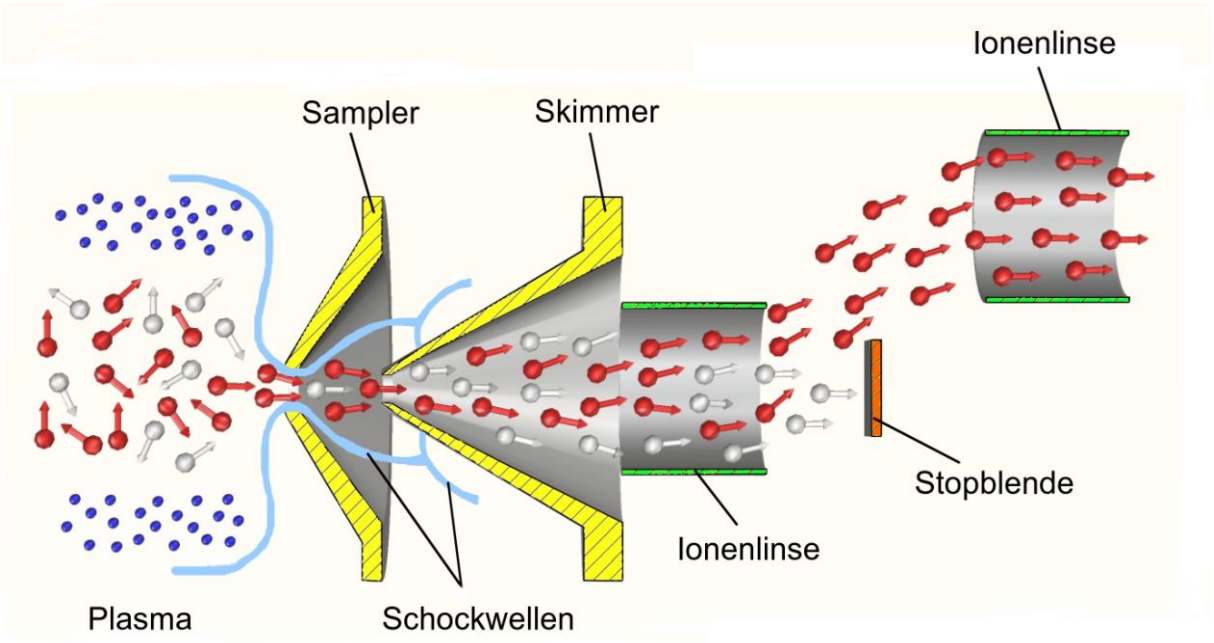


Abb. 3.2.4 Schematische Extraktion des im Plasma (links) erzeugten Ionenstroms durch das Interface. Elektronen sind blau, Neutralteilchen grau und Kationen rot dargestellt.

Bei der ICP-MS wird als Träger- und Plasmagas meist Argon verwendet, da die 1. Ionisierungsenergie der meisten Elemente unter der des Argons liegt. Dadurch wird eine Ionisierungsausbeute von über 50% erreicht und es entstehen hauptsächlich einfach positiv geladene Ionen. Beim Einsatz der ICP-MS mit einem Quadrupol als Trenneinheit werden die Ionen aus dem Plasma durch einen Sampler ins Grobvakuum gesogen, von wo ein noch feinerer Strahl durch dem Skimmer in das Hochvakuum gelangt. Die durchkommenden neutralen Teilchen und Photonen können an einer Photonenstoppplatte oder durch eine off-axis-Ablenkung separiert werden, während die Ionen durch Ionenlinsen zum Quadrupol gelangen. Bei optimalen Betriebsbedingungen können mit diesem System im Reinraum Klasse 3 bei einer linearen Kalibrierung von über 6 Größenordnungen Nachweisgrenzen bis in den sub-ppt-Bereich erreicht werden.

3.2.2 ns-LA-ICP-QMS

Die „Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma und Laserablation“ (LA-ICP-MS) stellt eine etablierte Methode in der Festkörperanalytik dar. 1985 wurde die Methode das erste Mal eingesetzt (Gray 1985). Die Vorteile der LA-ICP-MS gegenüber herkömmlichen nasschemischen Verfahren liegen nicht nur in der geringen erforderlichen Probenmenge, sondern auch in der ortsaufgelösten Spurenanalyse. Die Nachweisgrenzen schwanken im

Regelfall bei schwereren Isotopen um 100 ppb (Abb. 3.2.7 und Vogt 2006). Durch die Fokussierung des Laserstrahls auf einen Bereich im µm–Maßstab können auch mit dem Auge nicht sichtbare Probenmengen im Nanogrammbereich verdampft und analysiert werden. Besonders geeignet ist diese Technik zur ortsaufgelösten Untersuchung von Konzentrationsgradienten oder sonstigen Inhomogenitäten der Probenoberfläche. Durch minimale Probenpräparation eignet sich diese Methode nicht nur zur einfachen Gesteins- und Fluidanalyse (Sylvester 2008), sondern auch zur quasi-zerstörungsfreien Analyse von forensischen und wertvollen Objekten, wie Kunstgegenständen, Edelsteinen und archäologischen Artefakten (Günther und Horn 2000, Durrant 1999, Becker 2002, Durrant und Ward 2005, Mokgalaka und Gardea-Torresdey 2006, Resano et al. 2007-2008). Hierbei kann eine Multielement-Analyse fast des gesamten Periodensystems innerhalb weniger Minuten erfolgen. Damit stellt die LA-ICP-MS eine Konkurrenztechnik zur µ-RFA und anderen zerstörungsfreien, auf die Oberfläche eines Objektes beschränkten Analysemethoden dar. Besonders durch die deutlich niedrigeren Nachweisgrenzen im Vergleich zu anderen zerstörungsfreien Methoden zeigt sich der große Vorteil dieser Technik. Weiterhin erlaubt die mögliche Kopplung der Laserablation an verschiedene Messsysteme, wie z. B. die Quadrupol-MS oder die Sektorfeld-MS, eine Flexibilität, die bei anderen zerstörungsarmen Verfahren nicht gegeben ist.

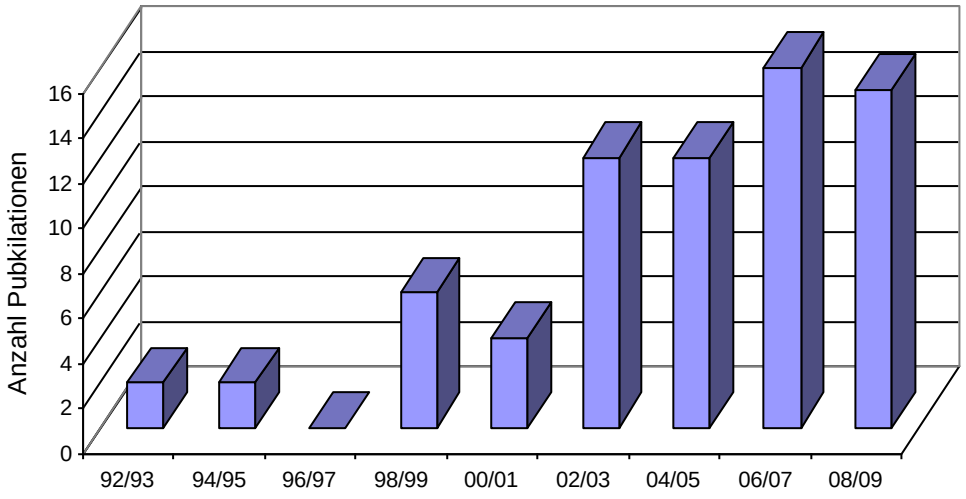


Abb. 3.2.5 Anzahl der Publikationen in der Archäometrie mit Einsatz von LA-ICP-MS. Statistik aus den Datenbanken SciFinder und Web of Science.

In der Archäometrie stellt die LA-ICP-MS eine relativ neue Methode dar (Erklärung der Methode weiter im Text), welche seit dem neuen Millennium jedoch immer weitere Verbreitung findet. Dies belegt die Anzahl der Publikationen mit archäometrischem Schwerpunkt (Abb. 3.2.5). Die wachsende Beliebtheit dieser Methode ist hauptsächlich

darauf zurück zu führen, dass sie die wichtigsten Forderungen für archäologische/museale Proben erfüllt: minimale Beprobung und Probenvorbereitung, Erfassung des kompletten Spurenelementmusters, Möglichkeit der Isotopenverhältnisanalyse sowie hohe laterale und tiefenaufgelöste Information. Damit stellt die Laserablation eine Konkurrenztechnik zu NAA und RFA dar. Die Pioneerarbeiten auf archäometrischem Gebiet führten Gratuze et al. (1993) und Ulens et al. (1994) durch. Dass sich diese Technik trotz der wesentlichen Vorteile gegenüber NAA und RFA noch nicht durchgesetzt hat und immer noch ein Nischendasein führt, mag wohl daran liegen, dass eine Umstellung von Jahrzehnte lang etablierten Techniken gewisse Überwindung braucht und der Informationsfluss über Einsatzmöglichkeiten und neue Entwicklungen (z. B. über spezielle Probenkammern, welche auch große Objekte analysierbar machen wie in Kapitel 4.3) zu den Anwendern noch nicht ausreichend durchdringt. Ein zusätzlicher Faktor, der die Nutzung der LA-ICP-MS erschwert, dürfte die Inhomogenität der Proben sein. Dies mag zunächst überraschen, da dieselbe Problematik bei der µ-RFA auftritt und durch die Wahl einer ausreichenden Anzahl von Messpunkten kompensiert werden kann. Homogenitätsstudien (wie in Kapitel 5.3) zu bestimmten Probensystemen sind ebenfalls sehr rar, jedoch notwendig, um die Eignung der Methode zu demonstrieren. Ein wesentlicher Nachteil der Laserablation liegt jedoch darin, dass matrixangepasste Standards benötigt werden (Guerra und Calligaro 2004, Lehmann 2007). Besonders in der Archäometrie bedingt die breite Variationsvielfalt der Proben (Hauptmann et al. 2008) die Notwendigkeit von großen Standardpools, was sich zwangsweise nur spezialisierte Labore leisten können. Deshalb nimmt die Entwicklung mikrohomogener Standards (wie in Kapitel 4.1) eine besondere Rolle in der Förderung der LA-ICP-MS zur etablierten Methode in der Archäometrie ein. Eine sehr detaillierte Übersicht über die Verwendung der LA-ICP-MS in der Archäometrie findet sich bei Rezano et al. (2009). Die Verwendung eines fs-Laser für archäometrische Zwecke ist bisher nicht publiziert (Rezano et al. 2009, Hauptmann et al. 2008). In der vorgelegten Arbeit wird demnach das erste mal das Potential der fs-Laserablation für archäometrische Zwecke eingesetzt.

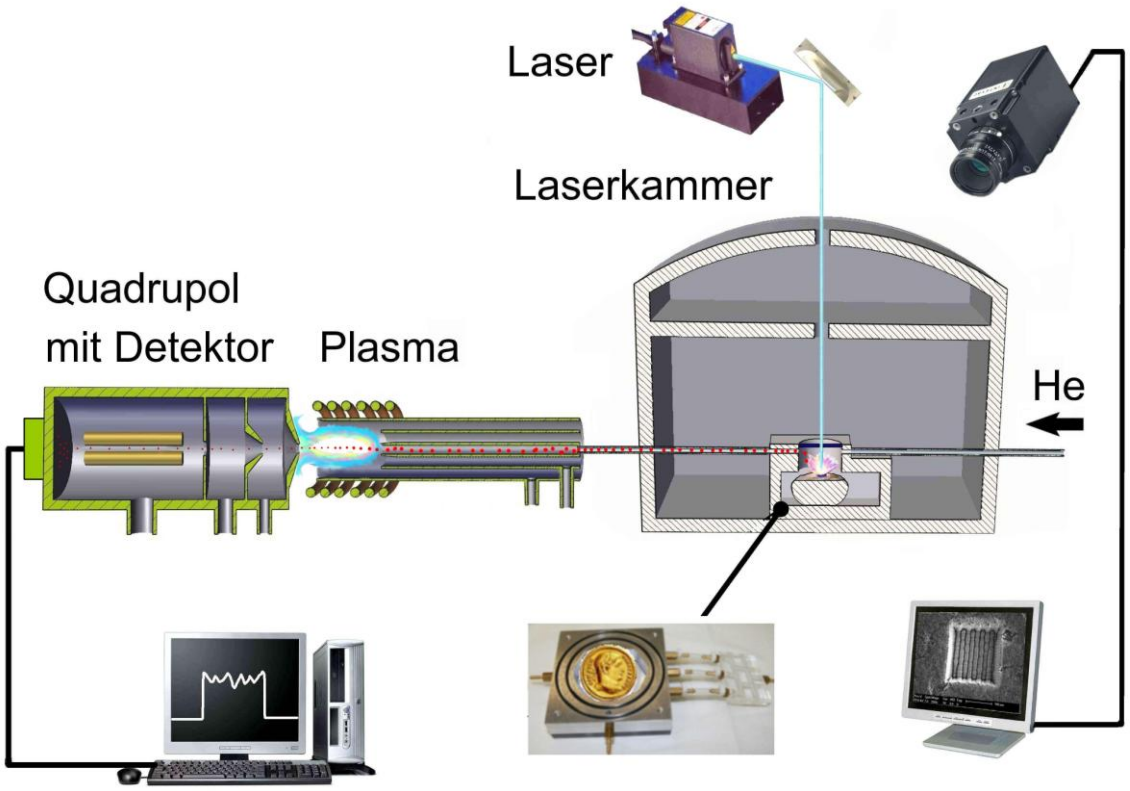


Abb. 3.2.6 Schematischer Aufbau des Systems zur Laserablation mit Quadrupol-MS.

Laser ist das Akronym für *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*. Ein Laser erzeugt Lichtstrahlen mit identischer Frequenz, Phase, Richtung und Polarisation, was in einem sehr kohärenten und intensiven Strahl resultiert. Das Wort Ablation wurde aus der Medizin übernommen und bedeutet Abtrag. Bei der LA-ICP-MS wird ein fokussierter Laserstahl von definiertem Durchmesser, hoher Kohärenz und variabler Energie auf die Probe geleitet. Ein Großteil der eingestrahlten Energie wird von der Probe absorbiert und bei genügendem Energieeintrag ein kleines Probenvolumen explosionsartig zum Verdampfen gebracht. Dieser Prozess wird als Laserablation bezeichnet, es entsteht ein Plasma. Die erzeugte Probenwolke, die hauptsächlich Konglomerate von Atomen und Ionen enthält, wird in einem Gasstrom zum Massentrennsystem geleitet. Als Trägergas wird hierbei aus Kostengründen meistens auf Argon zurückgegriffen, obwohl Helium einige wesentliche Vorteile bietet. Durch seine geringere Dichte durchströmt Helium ein erheblich größeres Volumen in der Probenkammer, so dass mehr ablatiertes Material zur Analysatoreinheit gelangen kann und die Signalintensitäten deshalb in der Regel um das Dreifache größer sind, als bei der Benutzung

von Argon. Weiterhin ist der Effekt zu beobachten, dass sich die Dampfwolke in einer Heliumatmosphäre deutlich weiter in die Höhe ausbreitet und allein deshalb weniger Material in der Kraterumgebung kondensiert und mehr Material abtransportiert werden kann (Horn 2006). Dadurch sinkt die Kontamination der Probe durch den Kraterauswurf und es verbleiben kleinere Spuren des Ablationsprozesses, als bei Verwendung von Argon, was besonders bei der Ablation an wertvolleren Objekten von Bedeutung ist. Der schnellere Abtransport der Dampfwolke durch Helium wirkt sich auch dadurch günstig aus, dass besonders bei hohen Frequenzen sowohl das aus dem Krater zurück reflektierte, als auch das vom Laser eingestrahlte Licht weniger reflektiert und gestreut wird. Ein weiterer Vorteil bei der Verwendung von Helium ist die resultierende geringere Partikelgröße (Günther et al. 1999, Horn und Günther 2003). Dadurch erfolgt die Verdampfung vollständiger, es ergeben sich bei höheren Signalintensitäten weniger Spikes. Durch transportbedingte Verluste im Zuführungssystem zur Analysatoreinheit erreichen bei Benutzung von Argon als Trägergas nur 5 bis 10% des ablatierten Materials die nachgeschaltete Messapparatur. Im Falle der LA-ICP-MS wird die Gaswolke samt Trägergas ins Plasma geleitet, wo die Atome ionisiert werden. Aus dem Plasma werden die so erzeugten Ionen mittels Unterdruck in das Massenspektrometer eingeführt, wo die Auftrennung der Ionen nach ihrem Masse-Ladungs-Verhältnis stattfindet. Die Kopplung des Lasers mit anderen Messsystemen erlaubt eine flexible Modifizierung entsprechend der analytischen Aufgabenstellung. So kann das ablatierte Volumen auch ohne Transport direkt analysiert werden, so im Falle der LIBS (Laser-Induced-Breakdown-Spektrometry) oder LIPS (Laser-Induced-Plasma-Spectrometry) durch spektroskopische oder spektrometrische Methoden.

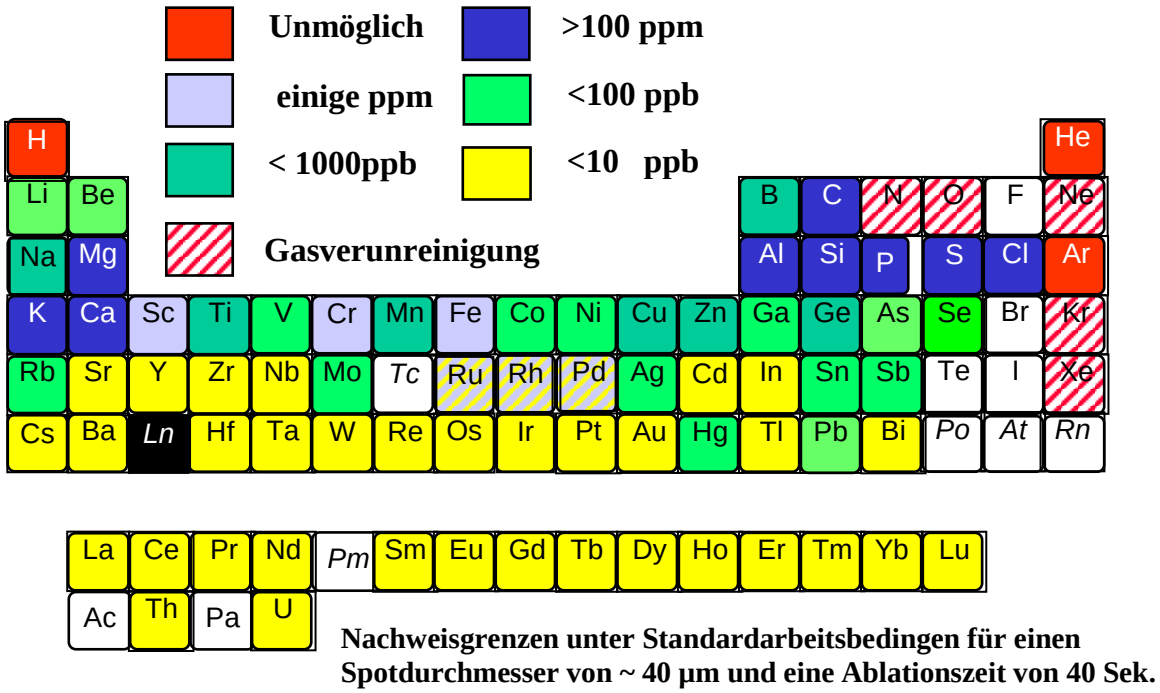


Abb. 3.2.7 Nachweisgrenzen für die verwendete ns-LA-ICP-QMS bei einem Scan über den gesamten Massenbereich bei Standardeinstellungen. Die vorliegenden Daten reflektieren praktische Erfahrungswerte aus hunderten Messungen an historischen Legierungen (Münzen/Barren/Ziergegenstände). Durch gezielte Leistungsoptimierung lassen sich einzelne Elemente (z. B. schwere, wie das Blei) nachweisstärker bestimmen, was aber auf Kosten der NWG anderer Elemente (z. B. der leichten) geht.

Der im vorliegenden Fall eingesetzte Nd:YAG-Laser (213 nm) kann für die Ablation prinzipiell in zwei Modi betrieben werden: im Puls- oder Continuous-Modus. Der Continuous-Modus eignet sich allerdings nur für sehr hoch schmelzende Proben, da durch die kontinuierliche Energiezufuhr die Kraterwände schmelzen und einbrechen, was die Signalstabilität störende Spikes verursacht. Eine weitere Herausforderung stellen Elementfraktionierungen dar, welche von verschiedenen Faktoren abhängen, u. a. Energie und Wellenlänge des Lasers, Pulsdauer, Pulsrate, Strahldurchmesser, Probenmatrix (Russo et al. 2002, Hattendorf et al.2003). Beim Schmelzen tritt generell eine fraktionierte Verdampfung auf, welche die Analyse verfälscht (Abb. 3.2.8). Hierbei gilt die Faustregel, dass hoch siedende Elemente (z. B. Uran) zuerst kondensieren und eher in einem tiefen Krater verbleiben als niedrig siedende (z. B. Blei). Dies führt zu einem Minderbefund an hoch siedenden und einem Mehrbefund an niedrig siedenden Elementen. Die Fraktionierungsindizes (Abb. 3.2.8) zeigen zudem eine Gruppierung, die Goldschmidt's Elementgruppen ähnelt (lithophil = "steinliebend", siderophil = "eisenliebend", chalkophil = "schwefelliebend"). Insgesamt sind die Fraktionierungen bei kürzeren Wellenlängen niedriger als bei längeren. Die Auswirkungen lassen sich oftmals durch geeignete Messbedingungen und Matrix-angepasste Kalibrierstandards

minimieren (Fryer et al.1995, Longerich und Günther 1996, Günther et al. 1999, Guillong und Günther 2002, Russo et al., 2002, Hattendorf et al. 2003; Kuhn et al. 2004). Bei niedrig schmelzenden Legierungen, wie Silber, ist der Effekt der Elementfraktionierung noch relevanter, weshalb zur Wahrung der Richtigkeit einer Analyse matrixangepasste Standards unentbehrlich sind.

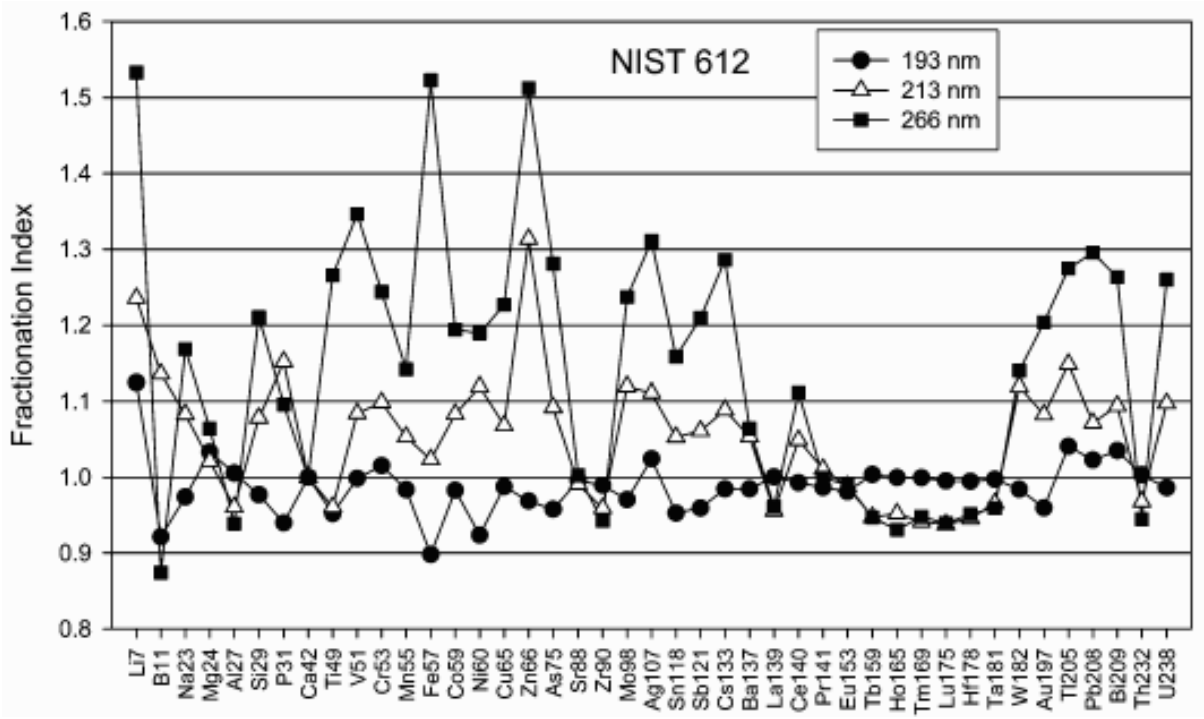


Abb. 3.2.8 Fraktionierungsindizes einiger Elemente bezogen auf Ca im zertifizierten Glasstandard SRM NIST 612 (Guillong et al. 2003).

Weiterhin schirmt die entstandene Probendampfwolke die Probe vor dem Laser ab und das Laserlicht wird diffus gestreut, so dass eine Abhängigkeit der erreichbaren Tiefe von der Laserleistung nicht gewährleistet werden kann. Im gepulsten Modus treten diese Problematiken erst bei höheren Pulsfrequenzen auf, weshalb im vorliegenden Fall meist mit 2 Hz gearbeitet wurde. Mit zunehmendem Verhältnis von Kratertiefe zum Kraterdurchmesser (dem sog. Aspektverhältnis) nimmt die fraktionierte Verdampfung jedoch bei beiden Betriebsmodi zu, da das erhitzte Material vermehrt im Krater verbleibt und der Kraterboden und die Kraterwände sich zunehmend aufheizen. Dies führt unter anderem auch zum Einsturz der Kraterwände, weshalb kleine Strahldurchmesser eine kleinere Ablationstiefe bewirken. Im Allgemeinen führt das zu einem verstärkten Signalrauschen, wie jede Störung des idealen Ablationsverlaufs. Durch die Aufschmelzung der Probe kommt es weiterhin zu einer Isotopenfraktionierung, welche die Verhältnismessung für die Pb-Isotopie, besonders in einer

Silbermatrix, nicht sinnvoll macht. Dies gilt selbst, wenn ein ns-LA-ICP-MCMS eingesetzt wird.

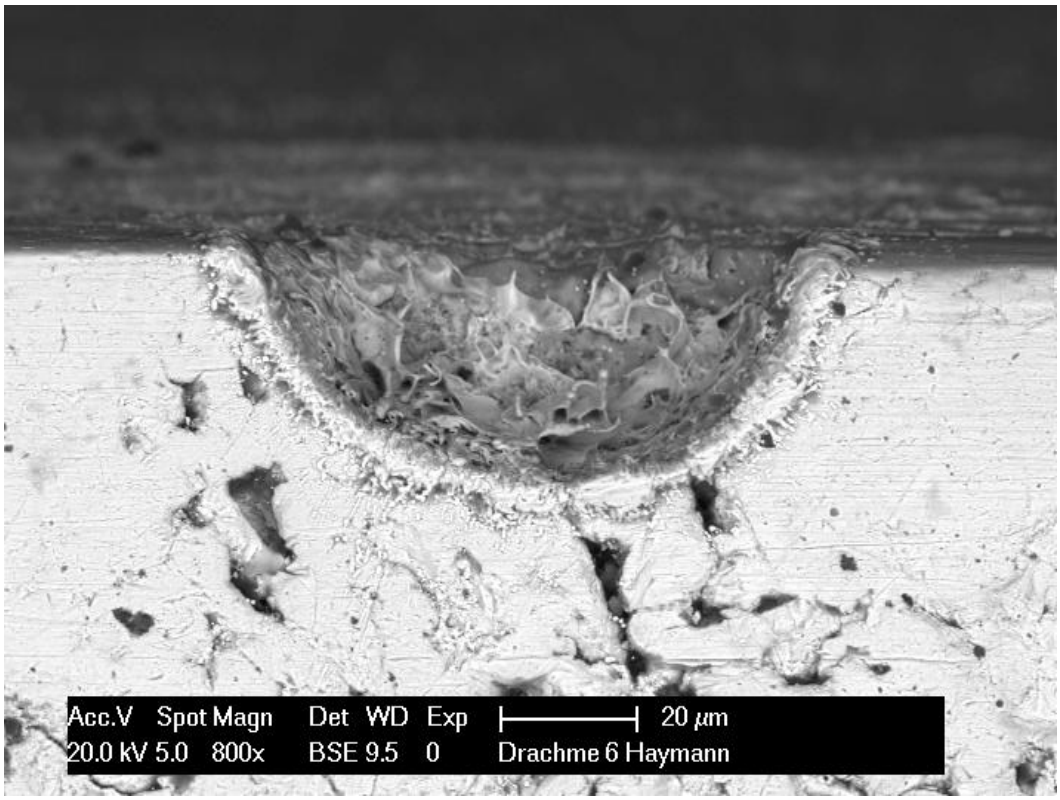


Abb. 3.2.9 Querschnitt durch einen mit ns-Laser erzeugten Krater. In der Kraterinnenfläche und am Querschnitt wird deutlich, wie stark die Aufschmelzung bei Silber ($T_{Schmelpunkt}$ = 961°C) selbst bei einer Ablation mit 2Hz ist. Die Aufschmelzung reicht in die Legierung bei einer Ablation mit 2 Hz lediglich etwa 2-5 µm tief hinein.

Bei hoch schmelzenden und siedenden Systemen ($T_{Schmelpunkt}$ = 3130°C) wie Osmium verhält es sich anders. Hier sind die störenden Schmelzeffekte so gering, dass eine Isotopenverhältnismessung theoretisch selbst mit einem ns-LA-ICP-QMS möglich ist. Auf eine gleichmäßige, athermische Ablation wirkt sich ebenfalls positiv eine möglichst kurze Wellenlänge des Lasers aus, weshalb inzwischen nur noch in der Frequenz vervielfachte Nd:YAG-Laser (Neodym-Yttrium-Aluminiumgranat-Laser, 213 - 266 nm) (Jeffries et al. 1995), wie auch im vorliegenden Fall eingesetzt, oder Excimer-Laser auf Basis von KrF (Kryptonfluorid, 248 nm) oder ArF (Argonfluorid, 193 nm) eingesetzt werden (Günter et al. 1997). Eine Alternative bietet ein fs-Laser (Horn 2006).

3.2.3 fs-LA-ICP-MCMS

Bei Verwendung eines fs-Lasers wird die Energie unabhängig von der Wellenlänge des Lasers innerhalb einiger Femtosekunden übertragen, so dass das Material in so kurzer Zeit

verdampft wird, dass sich kein thermodynamisches Gleichgewicht einstellen kann. Auch bei sehr hohen Frequenzen (über 700 Hz) erfolgt kein Aufschmelzen der Probe, was im Vergleich der Krater in Abb. 3.2.10 deutlich wird. Durch das Ausschalten thermischer Effekte wird der Ablationsprozess im Vergleich zur ns-Ablation deutlich homogener. Dies führt zu einem stabileren Signal und weniger Spikes als bei der ns-Ablation. Die bei der Ablation erzeugte Partikelverteilung ist wesentlich in den nm-Maßstab verschoben, was eine vollständigere Ionisation im Plasma zur Folge hat. Da die Ionisierung vollständiger ist als bei ns-Ablation, bedingt dies eine etwas größere Empfindlichkeit der Methode. Dies wird allerdings dadurch relativiert, dass auf Grund von technologischen Grenzen weniger Energie in den Strahl eingespeist und demzufolge auf die Probe übertragen wird. Im Endeffekt ist das Signal also kleiner als bei ns-Lasern. Dafür werden bei ns-Ablation größere Mengen an Partikeln über 1 mm erzeugt, welche im Plasma nicht vollständig verdampfen, was zu einer zusätzlich Elementfraktionierung im Plasma führt. Eine weitergehende Diskussion der genauen Vorgänge beim Ablationsprozess und der Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung findet sich bei Miller et al. (1998). Bei der fs-Ablation findet wegen der fehlenden thermischen Gleichgewichtsprozesse weiterhin keine messbare Element-/Isotopenfraktionierung durch den Ablationsprozess selbst statt, so dass bei einer Kopplung an ein MCMS eine Hochpräzisionsbestimmung von Isotopenverhältnissen ermöglicht wird. Die erreichbare Präzision hängt dann lediglich von der Zählstatistik und dem elektronischen Hintergrundrauschen der Detektoren ab. Damit kann eine Präzision (0,1 ‰ für 2 SD) gleich modernsten TIMS erreicht werden.

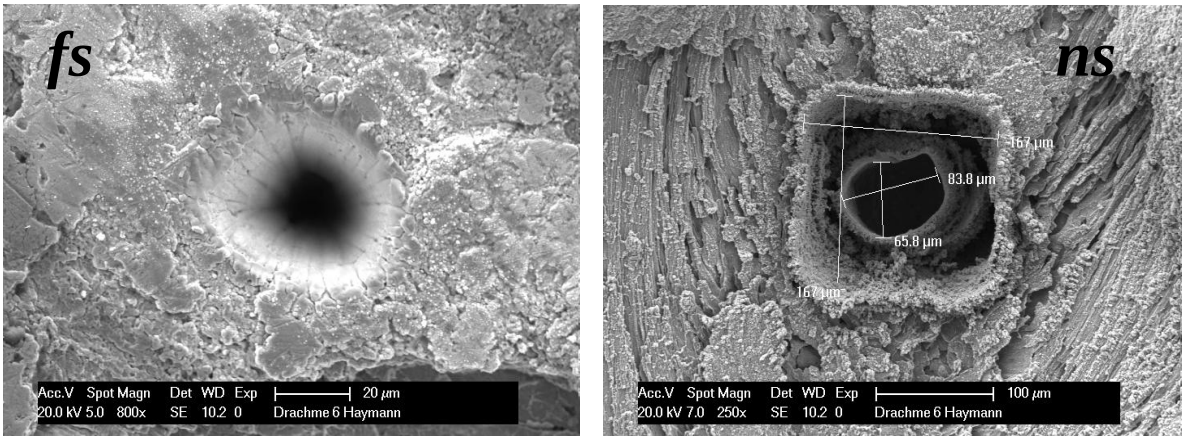


Abb. 3.2.10 Schmelzerscheinungen beim Ablationsprozess von Silber (korrodierte antike Münze aus 50 % Ag, Rest Cu) durch ns-Laser (rechts) und ihre Abwesenheit beim fs-Laser (links). Bei der ns-Ablation wurde ein 100 µm-Spot in ein vorablatiertes 200µm-Raster gesetzt. Die Schmelzerscheinungen haben den Krater auch bei 2 Hz deutlich deformiert, die Kraterwände sind stark gewachsen. Bei der fs-Ablation ist an den sauberen Kraterwänden dagegen sogar die Phasengrenzen der Legierung erkennbar.

Da die Technik des fs-Lasers sehr kostenintensiv ist und nur wenige Laboratorien weltweit ein fs-LA-ICP-MCMS aufbauen konnten, wird diese Technik vorwiegend zur Aufklärung von Fraktionierungseffekten eingesetzt. In dieser Arbeit erfolgte dies erstmals auch für archäologische Proben. Das eingesetzte System (Abb. 3.2.11) basiert auf einem Ti-Saphir-Laser mit einer fundamentalen Wellenlänge von 775-785nm. In einem Frequenzkonverter wird der Strahl in tiefes UV verlagert (196 bis 262 nm). Diese Wellenlängen im tiefen UV führen zu einer höchstmöglichen Entkoppelung von Absorptionseffekten auf der Probe, d. h. zu einer Matrixunabhängigkeit des Ablationsprozesses. Die meisten Materialien weisen hohe Absorptionskoeffizienten erst ab deutlich über 200 nm auf. Die Matrixunabhängigkeit ist besonders in der Mineralogie bei der Mikroanalytik an Phasengrenzen relevant. Durch die Verwendung von 196 nm wird es weiterhin ermöglicht Isotopiefraktionierungen in situ zu messen.

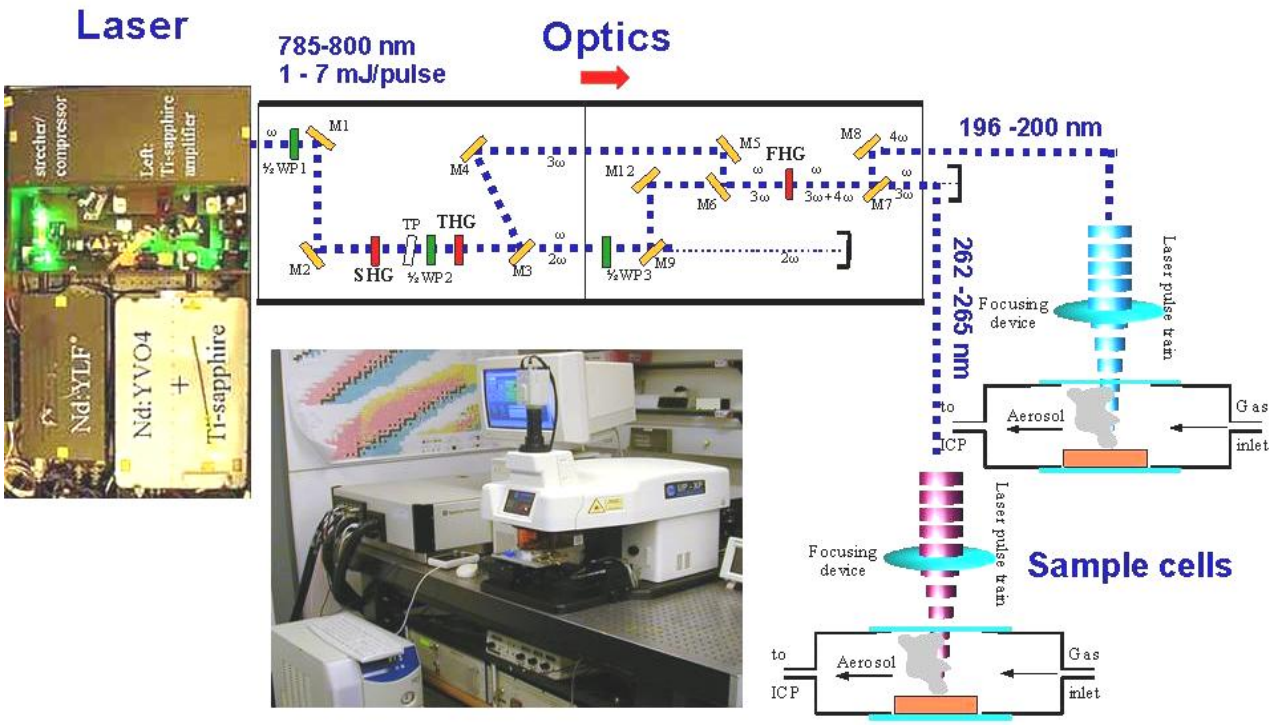


Abb. 3.2.11 fs-Laser-Aufbau, wie er für die Pb-Isotopiemessungen eingesetzt wurde. Hierbei wird für Proben mit viel Pb bei ~196 nm und bei wenig Pb bei ~265 nm gearbeitet, weil bei größerer Wellenlänge mehr Energie auf die Probe eingeleitet werden kann. Der fs-Laserstrahl wird durch die Kopplung von 3 Lasern generiert (Ti-Saphir-Laser + $Nd:YVO_4$ + Nd:YLF). Die Messpräzision hängt bei einer Kopplung an ein MCMS im Grunde nur von der Zählstatistik ab. Bei optimiertem Tuning können Silberproben mit einem Gehalt oberhalb 0,1 % mit einer Präzision ähnlich der TIMS gemessen werden. Skizze modifiziert nach Horn (2006).

Das in Abb. 3.2.11 dargestellte System besteht insgesamt aus drei gekoppelten Lasern. Der Ti-Saphir-Laser produziert Lichtpulse im Infrarotbereich mit einer Länge von 100

Femtosekunden. Diese Pulse werden in einen Nd:YVO4 und anschließend in einen Nd:YLF Laser geleitet, wo die Konvertierung zum UV hin realisiert wird.
Eine weiterführende Beschreibung der fs-Ablation findet sich bei Horn (2006), die speziellen Parameter für die durchgeführten Messungen in Kapitel 4.3.

3.3 Tomographie am Linearbeschleuniger

Beschleuniger versetzten Elektronen oder andere Teilchen in sehr schnelle Schwingungen und werden in der Analytik seit den 1930-ger Jahren eingesetzt. Speziell Elektronenbeschleuniger finden seitdem Anwendung in Industrie und Forschung, u. a. beim Einsatz auf den Gebieten der Materialanalytik (Metallwerkstoffe, aber auch Lacke, Farben und Kleber), Teilchenphysik und Medizin.
Linearbeschleuniger sind eine Klasse von Teilchenbeschleunigern, bei denen elektrisch geladene Teilchen, wie Elektronen, Ionen oder Positronen, auf einer geraden Bahn beschleunigt und in einem Strahl gebündelt werden. In der Analytik werden Linearbeschleuniger hauptsächlich für PIXE-Messungen (Particle Induced X-Ray Emission) mittels beschleunigter Ionen eingesetzt, es handelt sich dabei fast immer um mit Wechselspannung hoher Frequenz betriebene Anlagen. In der Teilchenforschung werden die beschleunigten Teilchen z. B. auf ein Target gerichtet und die bei der Kollision entstehenden Teilchen untersucht oder zwei Linearbeschleuniger aufeinander gerichtet und die auf diese Weise herbeigeführten Kollisionsreaktionen beobachtet. Ein Einsatz kann ebenfalls als Injektorsystem stattfinden, wobei die im Linearbeschleuniger beschleunigten Teilchen in einen weiteren Beschleuniger, meistens einen Ringbeschleuniger, geleitet werden, um dort deutlich höhere Geschwindigkeiten zu erreichen. Das Haupteinsatzgebiet für Linearbeschleuniger findet sich jedoch in der Medizin und der Industrie. Hierbei wird ein Elektronenstrahl beschleunigt und schlagartig abgebremst, so dass durch Verlust von kinetischer Energie Röntgenstrahlung entsteht. Diese kann in niedrigen Dosen zur Strahlentherapie von Krebstumoren oder in hohen Dosen zur Durchstrahlungsprüfung und Tomographie von dickwandigen Bauteilen genutzt werden. Beispielsweise kann ein Beschleuniger mit 13 MeV Beschleunigungsenergie, wie im vorliegenden Fall eingesetzt, Stahlbauteile von über einem Meter Dicke durchleuchten. Dies ist ein Gebiet, auf dem Linearbeschleuniger noch fast konkurrenzlos sind. Auf anderen Gebieten der Materialprüfung werden sie in letzter Zeit immer mehr von harmloseren Techniken, wie z. B. der Ultraschallmessung abgelöst. Durch die regelbare Eindringtiefe und Strahlendosis eignen sich

deshalb Teilchenbeschleuniger besonders gut zur zerstörungsfreien Untersuchung von Fehlstellen und Lufteinschlüssen in industriellen Bauteilen und archäologischen Objekten. Durch die Verwendung unterschiedlicher Einstrahlwinkel lassen sich solche Fehlstellen genau lokalisieren. Die laterale Auflösung industrieller Geräte beträgt hierbei etwa 1 mm, kann je nach Einsatzgebiet jedoch deutlich verbessert werden.

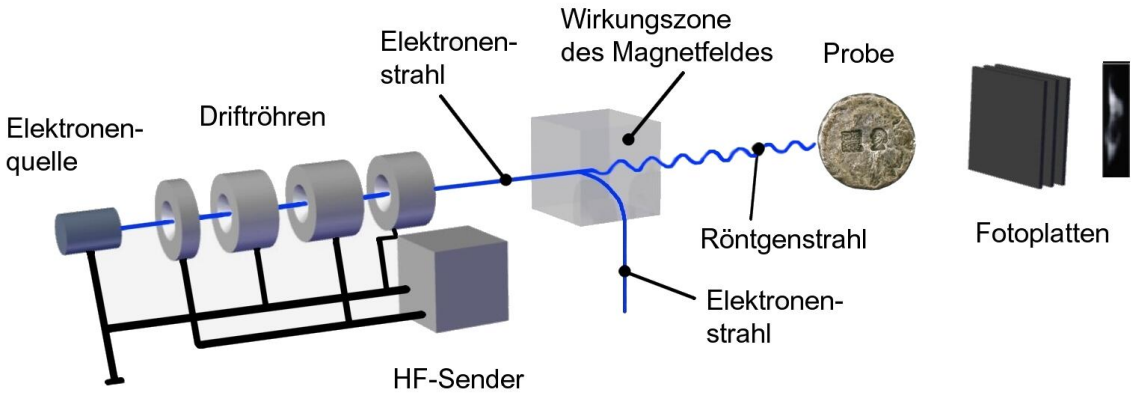


Abb. 3.3.1 Schematischer Aufbau des in der Arbeit eingesetzten Linearbeschleunigers.

Zur Erzeugung von Röntgenstrahlung erfolgt die Beschleunigung von Elektronen in mehreren Beschleunigungselementen, den so genannten *Driftröhren*, zwischen denen sich Spalte befinden, in denen ein pulsierendes elektrisches Feld aufgebaut wird. Dieses ist so getaktet, dass die Elektronen beim Durchflug von einer Driftröhre zur anderen in Schritten immer stärker beschleunigt werden. Die aufgenommene kinetische Energie wird in kleinen Schritten gesteigert (Tandembeschleuniger), wobei wegen der zunehmenden Beschleunigung jede Röhre etwas länger sein muss als die vorherige. Beim Passieren der Driftröhre gelangen die beschleunigten Teilchen durch eine Art Faradaykäfig, so dass das äußere Feld innerhalb weniger Nanosekunden ohne störende Einflüsse auf den Strahl umgepolt werden kann. Ein Betrieb bei Wechselspannung (Umpolung) erweist sich als notwendig, da es sonst zu einer Koronaentladung kommen würde. Eine Koronaentladung erfolgt, wenn das Potentialgefälle einen gewissen Wert überschreitet, dieser jedoch nicht ausreicht, um eine Funkenentladung auszulösen. Es wird eine Plasmaentladung in Luft bei Atmosphärendruck erzeugt, welche sich durch einen Lichtbogen äußert und durch Umwandlung in thermische Energie zum Verlust an kinetischer Energie führen würde.

Nach dem Passieren der Driftröhren kann der Strahl in einem starken Magnetfeld abgelenkt werden, so dass die Elektronen einen Teil ihrer Energie verlieren. Diese wird bei geeigneter Wahl der Beschleunigungsspannung und der Stärke des ablenkenden Magnetfeldes in Form von Röntgenstrahlung frei, die auf die zu durchleuchtende Probe trifft. Diese

Röntgenstrahlung kann jedoch auch erzeugt werden, indem die beschleunigten Elektronen auf ein Target geleitet werden. Hinter der Probe werden lichtempfindliche Filme unterschiedlicher Körnung platziert, die eine unterschiedliche Empfindlichkeit aufweisen, so dass auf Grund des größeren erreichbaren Dichteumfangs Objekte stark variierender Dicke untersucht werden können. Wegen der hohen Energiedosen kann dieses Verfahren nicht digitalisiert werden, da alle bisher entwickelten elektrischen Detektoren der Langzeitbelastung nicht standhalten konnten. Die erzeugte Energiedosis wird in der Einheit *rad* angegeben und beträgt bei den in der Industrie eingesetzten Geräten üblicherweise 10 bis 100 *Kilorad*. 1 *rad* entspricht 0,01 *Gray* (Gy), wobei 1 Gray im Falle der erzeugten Strahlung der Äquivalenzdosis von einem *Sievert* (Sv) entspricht. Die durchschnittliche Strahlenbelastung eines Bundesbürgers entspricht pro Jahr 2 bis 3 m*Sv*. Ab einer Dosis von 1 *Sv* treten beim Menschen ernsthafte gesundheitliche Störungen auf, ab 6 Sv bestehen nur noch geringe Überlebenschancen (Reichl 2002). Aus diesem Grunde sind die Sicherheitsvorkehrungen bei solchen Anlagen sehr hoch.

3.4 Metallurgischer und historischer Umriss des Harzes

Der Harz ist ein etwa 110 km langes und 30-40 km breites Mittelgebirge mit einer Fläche von 2.226 km² am Schnittpunkt von Niedersachsen, Sachsen-Anhalt und Thüringen, dessen höchster Berg mit 1141 Metern der Brocken ist. Der Harz ist das geologisch vielfältigste deutsche Mittelgebirge, an dessen Oberfläche Sedimentgesteine wie kalkhaltige Sand- und Tonsteine, Tonschiefer, Grauwacken, und Kalkstein aber auch magmatisches Gestein, wie Granit vorkommen (s. Abb. 3.5.1). Die häufig anzutreffenden Metallerze treten meist als sulfidische Vererzungstypen auf.

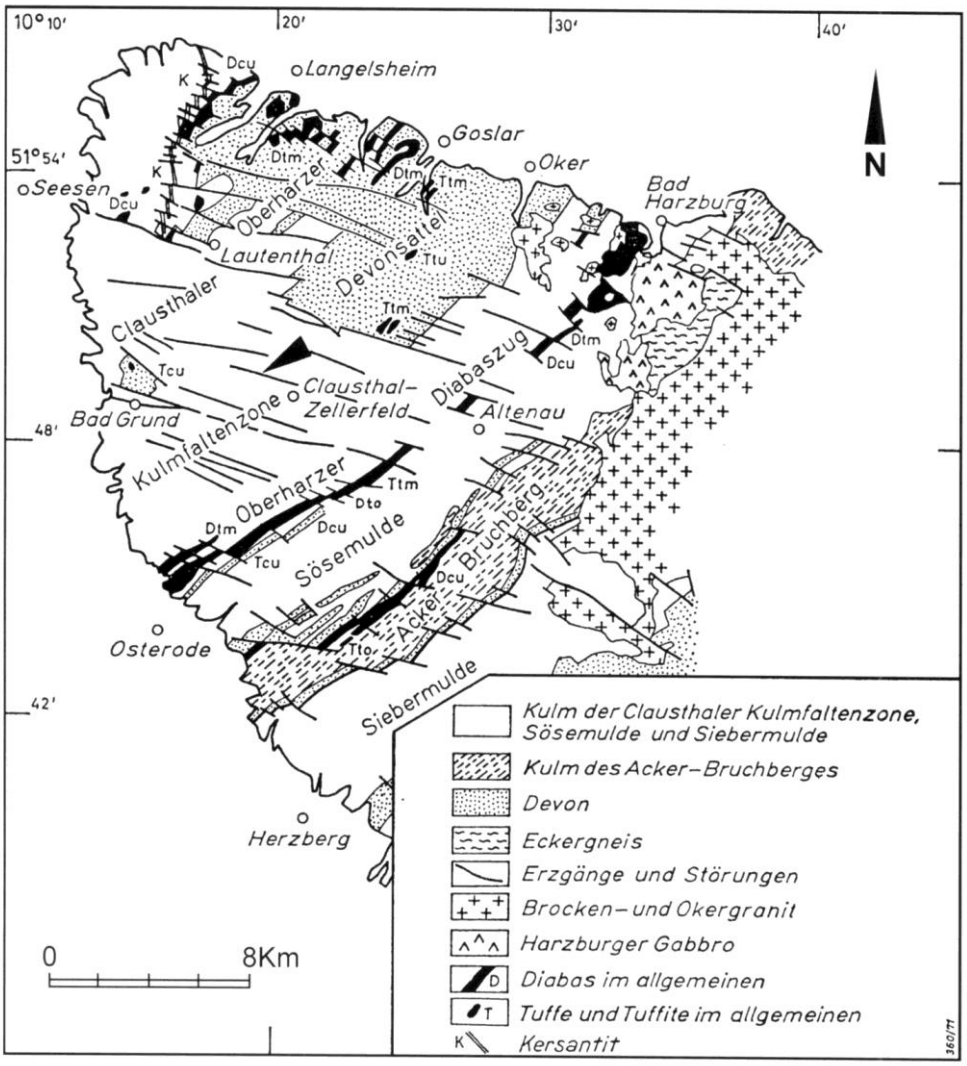


Abb. 3.5.1 Erzgänge und Mineralisation im Nordharz (Möller et al. 1993). Entlang dieser Erzadern finden sich besonders viele mittelalterliche Halden (vergl. Abb. 3.5.5).

Die Entstehung des Harzes begann vor rund 350-250 Millionen Jahren, als Sedimentgesteine, welche sich auf dem Grund eines urzeitlichen Meeres gebildet haben, sich zu einem Gebirge auffalteten. Dieses Gebirge wurde im Laufe der Jahrmillionen abgetragen und verschwand wieder unter der Oberfläche eines anderen Meeres. Vor rund 60 Millionen Jahren tauchte der Harz infolge tektonischer Verschiebungen erneut auf. Im Laufe dieses Prozesses hatten sich Schätze in seinem Inneren gebildet, deren Vorkommen sein Erscheinungsbild in den letzten 1000 Jahren erneut verändern sollten, diesmal jedoch durch die Hand des Menschen.

Menschliche Spuren lassen sich im Harz schon vor etwa 100 000 Jahren nachweisen (Werkzeuge der Neandertaler), der erste Bergbau wird schon in der Bronzezeit vor etwa 3000 Jahren vermutet. Im Mittelalter, genauer gesagt seit dem 7. Jh., begann im Harz die Blei- und Silberproduktion, darauf deuten die ältesten entdeckten Schmelzplätze hin.

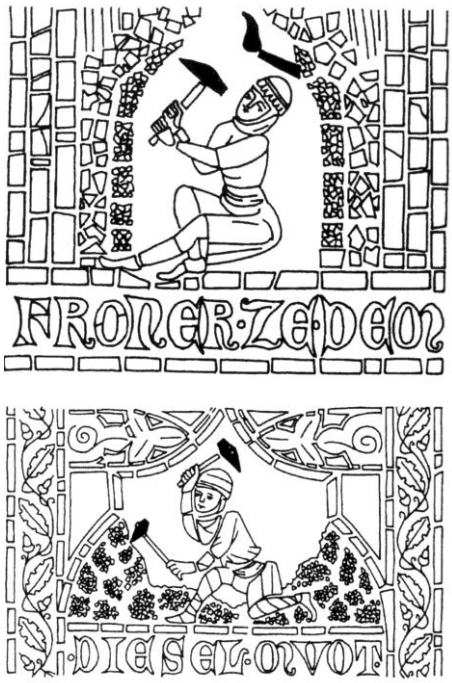


Abb. 3.5.2 Frühmittelalterliche Abbildung von Bergbautätigkeit im Harz (Liessmann 2010)

Als sich um das Jahr 900 die Technik der Blei- und Silberproduktion änderte und das energiesparendere Röst-Reaktionsverfahren angewandt wurde, bei dem das schwefelhaltige Erz durch Reduktion mit Holzkohle in Metall und Schlacke (Formel 1) überführt wurde, kam es zu einem rasanten wirtschaftlichen Aufschwung.

Röstarbeit $3\ PbS + 3\ O_2 \rightarrow 2\ PbS + 2\ PbO + 2\ SO_2$ (1)

Reaktionsarbeit $PbS + 2\ PbO \rightarrow 3\ Pb + SO_2$

Die Silbergewinnung aus dem Bleierz geschah dabei durch einen Prozess namens **Kupellation**. Dieses Verfahren nutzt den Umstand, dass edle Metalle, wie das Silber nur schwer oxidieren und dient auch der Aufreinigung von verunreinigtem Edelmetall, wie Altmetall, mit Blei. Für den Oxidationsprozess, welcher auch als Treiben, Abtreiben oder eben Kupellation (Agricola 1556) bezeichnet wird, wird das silberreiche Blei in einen Treibofen gelegt und auf etwa 800°C erhitzt, wobei kontinuierlich Luft über die Schmelze geleitet wird. In exothermer Reaktion entsteht PbO in flüssiger Form, welches größtenteils von der Kupelle (poröses Tiegelmaterial, besonders gut eignen sich phosphathaltige Stoffe, wie Knochenasche) aufgesogen wird und zu einem Teil auch verdampft. Bei größeren Beladungsmengen wurde das auf der Schmelze schwimmende PbO manuell abgeschöpft. Die Trennwirkung beruht auf der Löslichkeit der Verunreinigungen im Blei und den unterschiedlichen Oberflächenspannungen der Schmelzphasen. Ist ein Großteil des Bleis

entfernt, reißt die letzte Bleihaut auf und das Silber kommt zum Vorschein („Silberblick“). Da Silber in flüssiger Form eine sehr hohe Oberflächenspannung hat, verbleibt es im Tiegel und wird nicht wie das Bleioxid von porösem Tiegelmaterial aufgesogen. Dieser Prozess führt zu einem Restbleigehalt von etwa 0,5 % (Moesta et al. 1995). Reineres Silber lässt sich nur unter enormen Silberverlust erzeugen, da Silber nahe seinem Schmelzpunkt merklich verdampft. So sind in der Praxis Verluste von Silber im Bereich von 1 bis 3 % üblich, vieles hängt von der Geschicklichkeit des Experimentators ab (Lüschow 1993). Da Silber in flüssiger Form bis zu 8 Vol-% Sauerstoff aufnehmen kann (Hollemann 2005), kommt es beim Erstarren wegen schlagartiger Löslichkeitsverringerung oftmals zu einer explosionsartigen Freisetzung des gelösten Luftsauerstoffs („Spratzen“). Um dies zu vermeiden, wurde die letzte Bleihaut vor dem Silberblick mit Fichtenholzscheiten abgezogen. Der Kohlenstoff des Holzes wurde durch den Sauerstoff im Silber oxidiert und das Silber verarmte an Sauerstoff (Liessmann 2010). Zum Recycling wurde das in großen Mengen anfallende Bleioxid im Ofen mit Holzkohle eingesetzt und wieder verwendet. Bis zur Erfindung der elektrolytischen Raffination konnte das Blicksilber in kleinen Öfen (Muffelöfen) fein gebrannt werden. Das so hergestellte Brandsilber hatte einen Feingehalt von 99,5 bis 99,6 %. Allerdings ist es nicht überliefert, ob dies auch im Mittelalter stets gemacht wurde. Die Ergebnisse aus Kapitel 4.2 belegen jedoch, dass im Falle der Silberbarren offenbar ein teilweises Feinbrennen, besonders der mitteldeutschen Barren stattfand, während die norddeutschen meist höhere Restbleigehalte aufweisen, demnach nicht feingebrannt wurden. Das durch die Kupellation gewonnene Silber wurde in Form von Silberbarren umgeschmolzen oder roh verkauft (s. Abb. 3.5.3). Da die Silberbarren als Währung umliefen, wurden sie meist zugleich durch Zulegierung von Kupfer im Feingehalt auf den gesetzlich vorgeschriebenen Standard eingestellt. Dies geschah wahrscheinlich in nicht allzu großer Entfernung der Silberbrennerhütten, möglicherweise sogar teilweise am gleichen Ort. Krabath (2001), der die Buntmetallfunde nördlich der Alpen zusammengetragen hat, bemerkt die Anhäufung der Barrenfunde um den Harz (siehe auch Abb. 2.24). Aus diversen wirtschafts-historischen Gründen ist dies jedoch kein Nachweis dafür, dass das Rohmaterial hauptsächlich aus dem Harz kam. Um sichere Anhaltspunkte zur Provenienz des Barrensilbers zu bekommen, fordert Krabath (2001, S. 269) eine bleiisotopische Untersuchung der Barren, was in der vorliegenden Arbeit realisiert wurde.

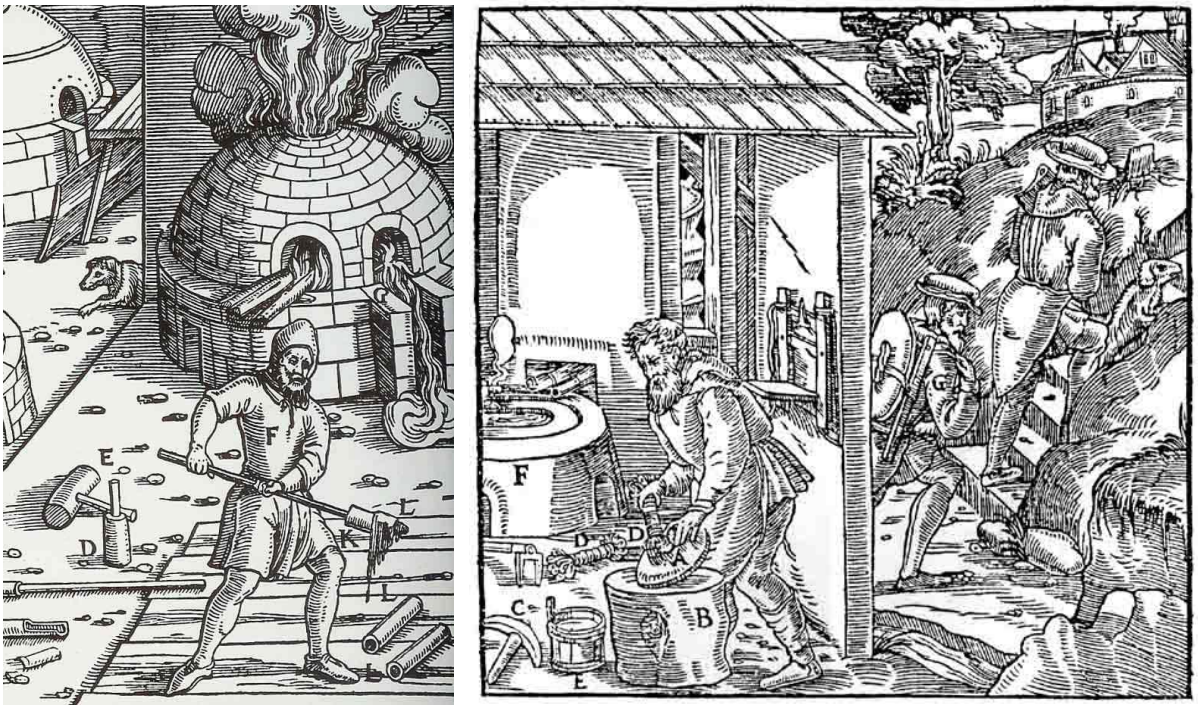


Abb. 3.5.3 Darstellung von Treiböfen zur Silbergewinnung nach Agricola (1556). Im rechten Bild ist neben dem Treibofen (F) auch das Abputzen (D) und der Abtransport der fertigen Silberkuchen mit Sicherheitsbegleitung abgebildet.

Ein interessanter Effekt wurde bei Analysen des Holzes entdeckt. Da es oft neben Schlackengebieten (bleikontaminiert) wuchs, nahm es signifikante Mengen an Blei auf. Beim Röst- bzw. Schmelzvorgang wurde das Blei wieder mobilisiert und kontaminierte in archäometrischen Versuchen der modernen Zeit die Schmelze, was mit empfindlichen Techniken nachweisbar war.

Das Blei wurde weit gehandelt. So wurde es für Gläser, Keramik, Zinngießerei, Gewichte, Plompen, Siegel, Särge, Wasserrohre, Dachrinnen und als Fugenfüllmaterial in der Architektur eingesetzt (Krabath 2001). Bis zum 15. Jh. fielen bei Goslar bei der Produktion von 1 000 Kg Silber etwa 70 000 kg Blei an. So ist es wohl nicht verwunderlich, dass in einer Freiberger Zollrolle (um 1336) als Bleilieferanten für die Silberhütten des Erzgebirges neben Polen, Magdeburg und Böhmen auch Goslar genant wird. Dass das Harzer Blei (hauptsächlich über den Bleimarkt in Goslar verhandelt) trotz teilweise höherer Preise begehrt war, ist einfach zu erklären. Selbst nach dem Abscheidprozess enthielt es noch bis zu 8 Lot (etwa 117 g) Silber auf einen Zentner Blei (Bartels et al. 2007). Nichtsdestotrotz haben sich Goslar und die Harzregion im ganzen Mittelalter nicht zu einem bedeutenden Zentrum des Handels entwickeln können (abgesehen vom Metallhandel), weil die Stadt zu sehr abseits der großen Fernhandelsstraßen lag. Umso spannender gestaltet sich die Frage, wieweit sich

mittels der Bleiisotopie der Transport von Harzer Blei nachweisen lässt (siehe Hinweise auf Wien in Kapitel 5.3).

Exkurs Bleiisotopie zur Provenienzbestimmung

Blei wurde seit der Antike im Rahmen der Kupellation als Zuschlagsstoff für die Silberproduktion eingesetzt (Moesta 1995). Dadurch kommt es in relevanten Mengen (bis zu einigen %) im Silber der Antike und des Mittelalters vor und kann analytisch leicht nachgewiesen werden. Blei eignet sich, um den Ursprung eines bleihaltigen Objektes festzustellen, weil es eine indirekte geologische Uhr darstellt. Dieses Element besteht aus dem Isotopen ^{204}Pb, ^{206}Pb, ^{207}Pb und ^{208}Pb, wovon alle bis auf ^{204}Pb radiogenen Ursprungs sind, d. h. diese sind im Laufe von Jahrmilliarden aus natürlichen Zerfallsreihen des Urans und Thoriums entstanden (Hollemann 2005). Bei der Gesteinsbildung in der Erdkruste kommt Blei deshalb stets vergesellschaftet mit Uran vor, welches durch seinen Zerfall stets neues Blei produziert. Bei der Erzbildung werden Gesteinsschichten hydrothermaler Aktivität ausgesetzt, so dass Thorium und Uran ausgewaschen werden. Ohne Uran und Thorium in signifikanten Mengen bleiben in solchen ausgewaschenen Gesteinen die Gehalte der drei Bleiisotope konstant. Je nachdem wann das Erz entstanden ist, variieren die Verhältnisse zwischen ^{204}Pb und den drei radiogenen Pb-Isotopen. Dies ermöglicht es eine geologische Datierung vorzunehmen (Stos-Gale 1995-1998, Begemann 2001, Niederschlag & Pernicka 2003, Hauptmann 2008, Klein 2007). Da sich die Bleiisotopie dabei um bis zu 20% unterscheiden kann, so viel wie kaum bei einem anderen Element, waren die Pb-Isotopenverhältnisse bereits zur Pionierzeit der Isotopenanalytik messbar (Resano 2010). Da die Pb-Isotopie sich im Verhüttungsprozess nachweislich nicht verändert (nicht messbar fraktioniert), ist sie für archäometrische Fragestellungen das erste Mittel der Wahl, um die Provenienz zu bestimmen (Klein 2007). Allerdings kommt es beim Kupellationsprozess wegen dem Überschuss an Blei zu einer Signaturüberprägung der Pb-Isotopie des Silbers, was man stets bedenken sollte. Heute gehört die Pb-Isotopenverhältnisbestimmung zum Standardrepertoire eines gut ausgestatteten Archäometrielabors, wobei neben der TIMS verstärkt auch ICP-MS-Systeme eingesetzt werden. In der vorliegenden Arbeit wird das erste Mal in der Archäometrie eine Kopplung der ICP-MS mit einem fs-Laser angewendet, um systematische Untersuchungen mit einer der TIMS ähnlichen Präzision zu realisieren.

Neben der Blei/Silberproduktion spielte auch die Kupferverhüttung im Harz eine große Rolle (s. Abb. 3.5.5). Bereits im 7. Jh. war der Holzverbrauch der Schmelzhütten so hoch, dass der

Waldbestand deutlich schwand. So brauchte man um einen Karren Kupfererz (etwa 1-1,5 Tonnen) zu verarbeiten 6-8 Karren Holzkohle (etwa 63 Kubikmeter) und aus 50 Karren Erz wurden etwa 100 Zentner Kupfer gewonnen. Bei einer durchschnittlichen Produktion von 1000 Zentnern Kupfer im Jahr wurden so mehr als 30 000 Kubikmeter Holz verbraucht (Bartels et al. 2007). Das Holz diente neben der Gewinnung von Holzkohle auch als Baustoff. Um den immensen Bedarf an Rohstoffen und Energie, die die boomenden Bergbaureviere des Harzes benötigten, zu decken, wurden später schnell wachsende Fichtenbestände angelegt. Der Abbau der Erze erfolgte hauptsächlich in geringen Tiefen oder im Tagebau (s. Abb. 3.5.4). Durch die unterentwickelte Fördertechnik des Mittelalters konnten nur relativ geringe Tiefen erreicht werden, vor allem das sich in den Gruben und Stollen ansammelnde Wasser wurde zum Problem. Während im 14. Jh. die Stollen höchstens etwa 160 Meter tief waren (mit einer bekannten Ausnahme von 600 Metern) (Bartels et al. 1997), wurden um 1800 regelmäßig Tiefen von bis zu 600 Metern erreicht, wobei der Durchschnitt eher um 400 lag. Die Kunsträder, welche das Wasser aus den Gruben pumpten und die Fahrkünste, welche die Bergleute in die Tiefe brachten, wurden meist mit Wasserkraft betrieben. Dazu wurden Systeme aus Stauteichen, Gräben und Dämmen angelegt, um den Betrieb der Gruben möglichst durchgängig zu gewährleisten. Das daraus im 16.-19. Jh. entstandene Oberharzer Wasserregal zählt zu den bedeutendsten historischen Wasserwirtschaftssystemen der Welt und wurde 2010 zum UNESCO-Weltkulturerbe erklärt.

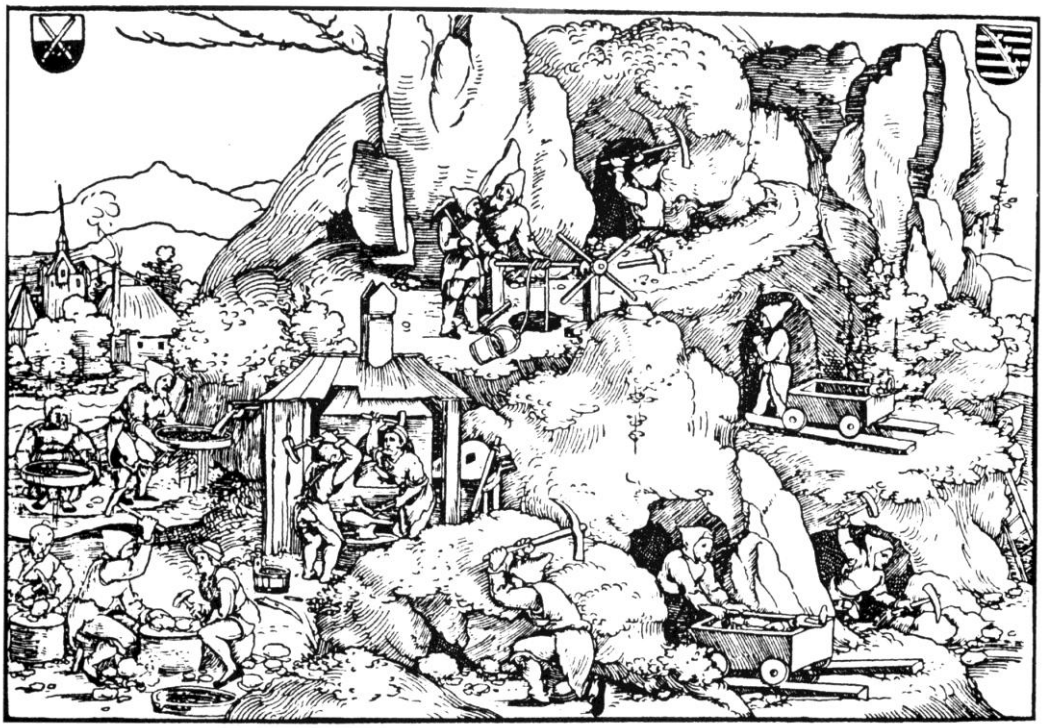


Abb. 3.5.4 Bergbau im 16. Jh. (Liessmann 2010). Typisch ist der Abbau Schacht an Schacht auf engstem Raum. Dieses Bild vermittelt einen Eindruck, wie ein Berg teilweise durchlöchert wurde, um auch an die kleinsten Erzadern zu gelangen.

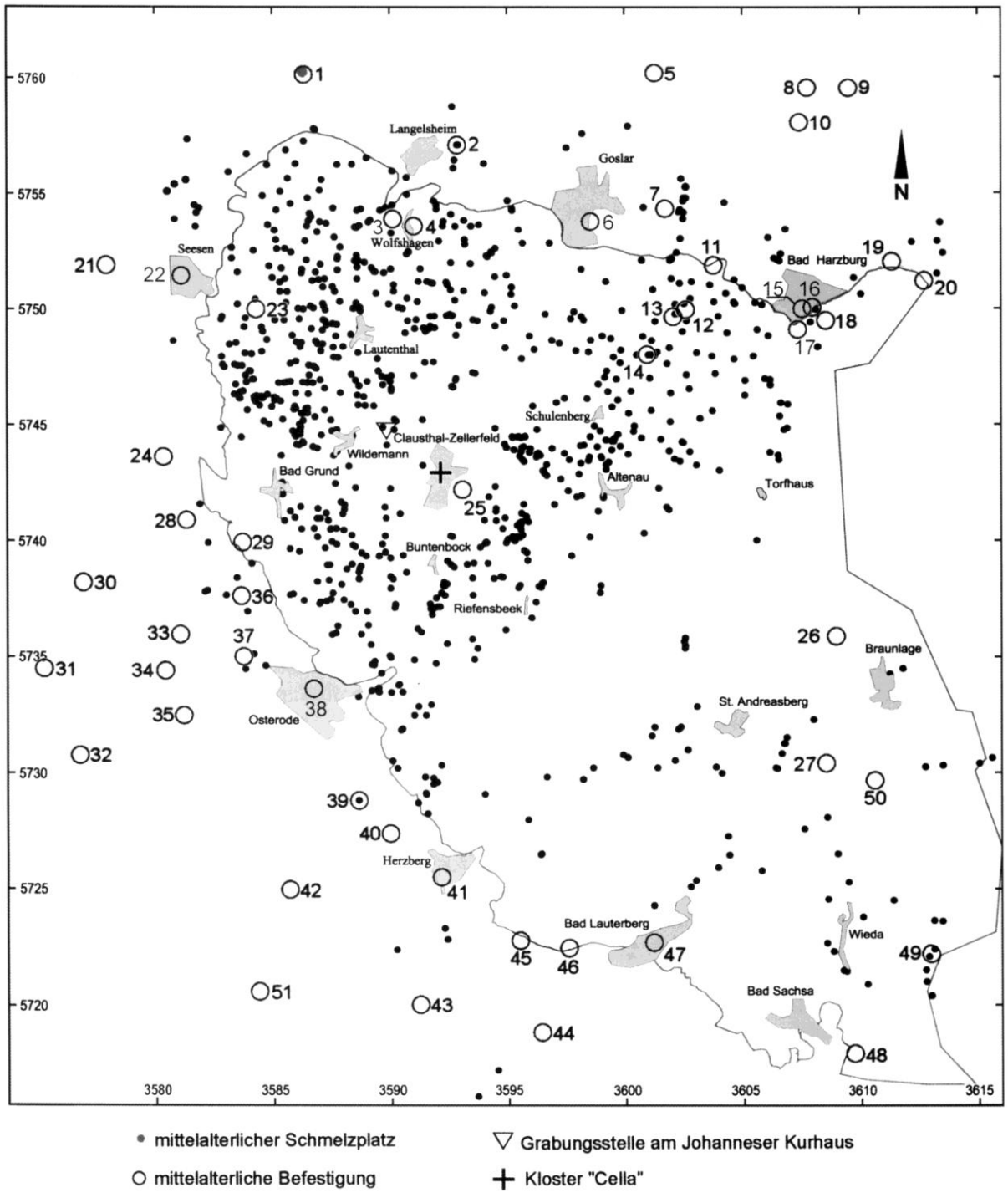


Abb. 3.5.5 Mittelalterliche Verhüttungsrelikte am Nordharz nach aktuellem Stand des Leiters der Montanstelle des Landesamts für Archäologie und Denkmalpflege Niedersachsens, Dr. Lothar Klappauf.

In der Zeit von etwa 1235-1360 geriet das Montanwesen in Teilen des Harzes in eine schwere Krise, die sich in der stark rückläufigen Produktion äußerte. Die Wurzeln dieser Krise lagen im 13. Jh. in der Erschöpfung zahlreicher Erzadern und bergbautechnischen Schwierigkeiten,

welche die Erschließung neuer Lagerstätten und die Ausbeutung der noch vorhandenen wirtschaftlich unrentabel machten. Dazu kamen veraltete, kleinbetriebliche Strukturen und Denkweisen, die mit ihrer Besitzaufteilung die Bildung größerer und effektiverer Betriebe verhinderten (Bartels et al. 2007). Im 14. Jh. kam noch die große Pestepidemie von 1347-52 hinzu, der etwa ein Drittel der Bevölkerung Europas zum Opfer fiel und die somit die Nachfrage nach Metallprodukten europaweit schwinden ließ. Mit der langsamen Erholung der Bevölkerungszahl in den Jahrzehnten nach der Epidemie stieg auch wieder die Nachfrage nach Harzer Kupfer, Blei und Silber und die Erschließung neuer Erzlagerstätten schritt voran. Ende des 14. Jh. kam es zur Weiterentwicklung der Harzer Bergrechte, welche den Besitz neu regelten und die Bildung von Betriebsgesellschaften begünstigten. Durch den hohen Bedarf vor allem an Blei für Rohre, Bleiverglasungen der Fenster, Siedepfannen in den Salinen und Dachverkleidungen kam es in den folgenden Jahrzehnten zu einem Wirtschaftsboom in der Harzer Region, der bis in die Neuzeit andauerte (Bartels et al. 2007).

In moderner Zeit (s. Abb. 3.5.6) ist der Bergbau im Harz stark zurückgegangen. Im östlichen Harzvorland (bei Mansfeld) wurde bis 1990 Kupferschiefer abgebaut, in Rammelsberg bei Goslar wurde bis 1988 gearbeitet und in der Grube Hilfe Gottes bei Bad Grund bis 1992. Als letztes Bergwerk des gesamten Harzes war die Grube Wolkenhügel in Bad Lauterberg bis Juli 2007 aktiv (Bartels et al. 2007).

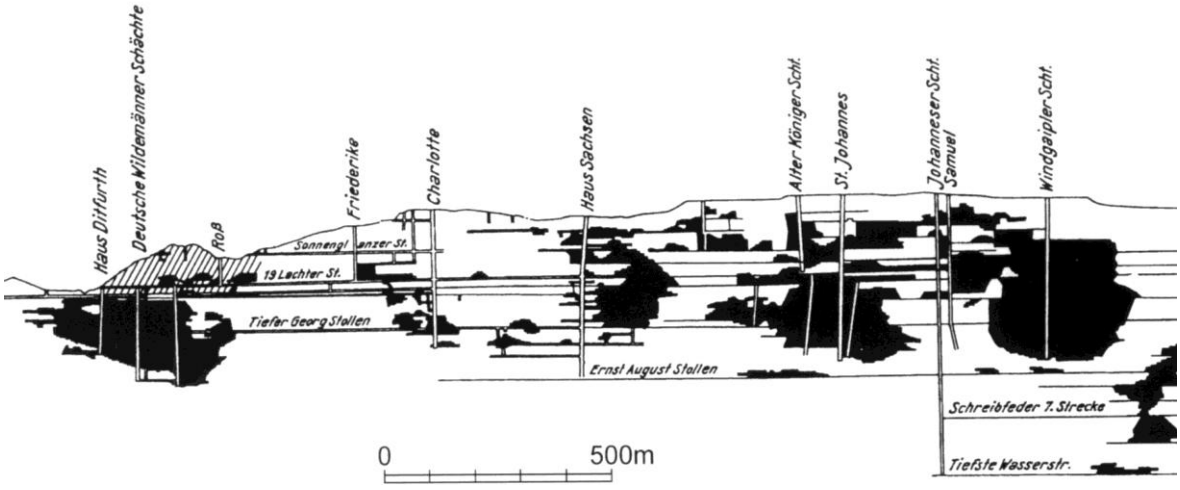


Abb. 3.5.6 Typisches, weit verzweigtes System von Abbauschächten aus moderner Zeit (Liessmann 2010).

Wenig erinnert heute daran, dass der Harz einst eines der größten Industriereviere Europas war. Heute gilt der Bergbau in ganz Deutschland als unrentabel. Ob in 100 oder 1000 Jahren wieder Bergbau im Harz betrieben wird, lässt sich heute nicht sagen. Tatsächlich wurde erst

2009 ein neues, tief liegenden Erzvorkommen neben dem Rammelsberg entdeckt, welches gerade durch Bohrungen auf Ausbeuterentabilität geprüft wird.

3.5 Clusteranalyse PCA

Bei der Auswertung von großen Datenmengen eignen sich diverse Cluster-Analysemethoden, um eine objektive Strukturierung in die Daten zu bringen und die Ergebnisse auf einer vereinfachten Ebene vergleichbar zu machen. Ziel der Cluster-Analyse ist es, Gruppen in unüberschaubaren Datenmengen zu identifizieren. Dies geschieht nach dem Prinzip der Ähnlichkeit. Eine genaue Beschreibung der mathematischen Grundlagen und üblichen Auswertestrategien für Faktor- und Clusteranalysen findet sich bei Malinowski (2002).

Generell werden folgende wichtige Cluster-Verfahren unterschieden:

- Hierarchisches Verfahren: Bei diesem sehr häufig eingesetzten Verfahren werden die Proben nacheinander nach größter Ähnlichkeit in Clustern zusammengefasst, bis eine klare hierarchische Ordnung erkennbar ist, z. B. in Form eines Baumdiagramms, wie in der vorliegenden Arbeit eingesetzt. Das Prinzip lässt sich natürlich auch in umgekehrte Richtung verfolgen und so können immer heterogener werdende Cluster erzeugt werden.

- Partitionierungsverfahren: Hierbei werden vorgegebene Cluster so lange optimiert, bis die Homogenität innerhalb eines Clusters und die Heterogenität zu den anderen Clustern maximal wird.

- Modell der basierten Methoden: Durch die Annahme einer Verteilungsfunktion einer definierten Anzahl von Clustern wird die Zusammengehörigkeit mittels Wahrscheinlichkeiten errechnet.

- Fuzzy Clustering: Bei diesem Verfahren kann die Zugehörigkeit zu einem Cluster als Kriterium der Sortierung beliebig variiert werden.

Bei allen Cluster-Verfahren gilt, dass vor der Durchführung einer Clusteranalyse stets eine Vorstellung darüber bestehen sollte, wie die Ähnlichkeit der Objekte für die vorliegende Fragestellung sinnvoll definiert werden kann. Nur so lassen sich gut strukturierte Daten

generieren. Hierbei kommt es stets auf die jeweilige Aufgabenstellung an, eine Generalisierung ist nicht sinnvoll.

Der große Vorteil von Cluster-Analysen ist die vereinfachte Abbildung durch das Kombinieren diverser Variablen zu einer überschaubaren Anzahl. Die Ähnlichkeit wird im Grunde einfach über die Entfernung zweier Punkte zu einander bestimmt (vergleiche Abb. 3.5.1). Dies ermöglicht eine schnelle optische Bewertung der gesamten Datenmatrix, Ausreißer oder auffällige Proben können schnell identifiziert werden.

Die Ähnlichkeit wird dabei z. B. bei der häufig angewendeten Euclidischen Distanz ("direkte Verbindungsstrecke") folgend berechnet, wenn eine Probenserie mit zwei Variablen (z. B. Spalten mit zwei Spurenelementen) eingesetzt wird:

Euclidische Distanz ≈ Heterogenitätsmaß = d(x,y)

$d^2(x,y) = (y_1 - y_1)^2 + \ldots + (x_i - x_i)^2$

Die Zahlen 1 bis i stehen hierbei für die jeweiligen Probennummern.

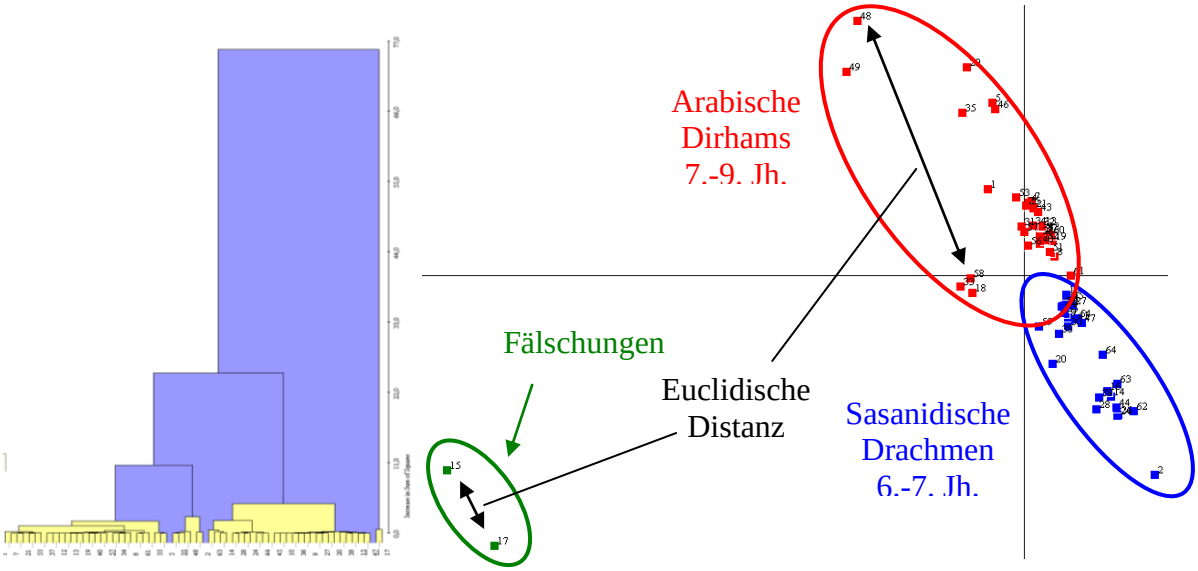


Abb. 3.5.1 Beispielauswertung nach dem hierarchischen Verfahren der Berechnung von Euclidischen Distanzen. Links Baumdiagramm, rechts PCA-Darstellung (Principal Component Analysis = Hauptkomponentenanalyse). Zunächst wird zwischen jedem Punkt der kleinste Abstand berechnet und so Punktwolken ermitteln, welche ein Cluster ergeben. Anschließend wird der kleinste Abstand zwischen zwei Clustern berechnet und diese zu einem neuen Cluster zusammengefasst, wenn die zulässige Quadratsumme (sprich Abstandstoleranz) für die Clusterbildung höher gesetzt wird. Das Baumdiagramm zeigt die Anzahl der Cluster in Abhängigkeit zu der Quadratsumme (des Abstandes/der Heterogenität). Das Beispiel zeigt in der Arbeit zwecks Charakterisierung des Korrosionseinflusses auf die Bleiisotopie gemessenen persischen Silbermünzen (sasanidische Drachmen) und die

Silbermünzen der nachfolgenden Araber. Die Clusteranalyse erlaubt eine Unterscheidung an Hand der 4 Bleiisotopenverhältnisse. Offenbar gab es eine Verschiebung der Silberquellen, als die Araber die Perser (Bereich Irak-Iran-Syrien) vernichteten. Das „arabische Cluster“ weist eine stärkere Streuung auf, was auf die Erschließung von sich deutlich unterscheidenden Quellen hindeutet, während die Perser einheitlichere Silberquellen nutzen. Möglicherweise ist das ein Spiegel der Krisenzeit, als Silber aus neuen Quellen erschlossen werden musste.

Eine weitere stark verbreitete Methode ist das Partitionierungsverfahren, allgemein als K-Means-Verfahren bezeichnet. Hierbei wird die Anzahl von Clustern vorgegeben (Schritt 1), wobei die Vergabe der Clusterzentren zufällig geschieht (Schritt 2). Die Zuweisung der Objekte erfolgt dann über den kleinsten Abstand zum Clusterzentrum (Schritt 3). Anschließend wird mittels dieser Abstände die Summe aller Abstandsquadrate ermittelt (Schritt 4). Darauf folgt eine erneute zufällige Vergabe von Clusterzentren (erneut Start bei Schritt 2) mit gleicher Vorgehensweise. Das Verfahren wird abgebrochen, wenn die Summe der Abstandsquadrate nicht mehr kleiner wird (lokales Optimum ist erreicht).
Zwar wird durch diese Vorgehensweise eine leichte Implementierung von Daten ermöglicht, allerdings kann jeder Neustart andere Cluster finden, da der Algorithmus abhängig vom Startcluster nur ein lokales Optimum findet. Außerdem muss die Anzahl der Cluster vorher definiert, d. h. bekannt sein, was sich bei großen Datenmengen nicht realisieren lässt. Wegen der nicht gegebenen Reproduzierbarkeit und der genannten Einschränkungen ist dieses Verfahren für die vorliegende archäometrische Fragestellung eher ungeeignet. Dennoch ist das K-Means-Verfahren weit verbreitet.

Im vorliegenden Fall wird mit dem oben erwähnten, hierarchisch agglomerativen Verfahren gearbeitet, der Euclidischen Distanz. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass keine Festlegung auf die Anzahl der Cluster nötig ist und diese nach klar definierten Regeln (Quadratsummengrenzen) beliebig variiert werden können. Die Methode ist stets reproduzierbar und die Ergebnisse lassen sich ebenfalls als logisch aufgebaute Baumstruktur darstellen. Dabei entsteht die hierarchische Ordnung durch logischen Ausschluss. Zunächst werden durch Intervallschachtelung Punkte mit dem geringsten euclidischen Abstand berechnet. Diese werden in Cluster vereinigt (Abb. 3.5.1, rotes, blaues und grünes Cluster). Anschließend werden in den sich ergebenden Clustern Cluster mit dem kleinsten Abstand gesucht und ebenfalls vereinigt. Dies geht sequentiell so weiter, bis am Schluss nur noch ein Cluster übrig bleibt. So entsteht die logische Ordnung, der Baum wächst quasi rückwärts. Aus vielen Verästelungen wird ein großer Stamm. Als Nachteil der Methode ist der große Speicherverbrauch bei großen Datenmengen zu nennen.

4. Experimetelle Arbeiten

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit kamen insgesamt 4 Barrenbestände zum Einsatz, welche zusammen den Großteil aller verfügbaren Silberbarren des Deutschen Spätmittelalters (13./14. Jh.) darstellen. Eine Auflistung aller bekannter Barren kann Anhang V entnommen werden. Die untersuchten norddeutschen Barren (Bestand Peine, Hannover und Braunschweig) stammen aus verschiedenen, meist niedersächsischen Fundorten und gliedern sich in Ganzstücke und Teilstücke. Fast alle diese Stücke werden in das 13. bis 14. Jahrhundert datiert und ihre Herkunft niedersächsischen Städten zugeschrieben, in vielen Fällen durch die Barrenstempelung eindeutig dem Einflussgebiet von Braunschweig. Die Form eines unbeschädigten Barrens entspricht – ebenso wie bei den mitteldeutschen Barren – einer Halbkugel oder Kalotte mit einem Durchmesser von bis zu 6 cm. Das Gewicht bewegt sich im Mittel um 233 g (Kap. 2.2). Teilstücke wurden in der Regel durch Zerhacken der ganzen Barren hergestellt. Eine bildliche Dokumentation der Barren mit genauer Beschreibung findet sich im Anhang III. Die untersuchten mitteldeutschen Barren (Bestand Erfurter Silberschatzfund) werden in die 1. Hälfte des 14. Jahrhundert datiert und weisen Gewichte von 110 bis 2772 g, einen Durchmesser von 6 bis zu 12 cm und eine Höhe von durchschnittlich 2 cm auf. Abgesehen von der Formähnlichkeit zeichnen sich die beiden Gruppen der norddeutschen und mitteldeutschen Barren durch wesentliche Unterschiede aus. So schwanken die Gewichte bei den niedersächsischen Mittelalterbarren um den Faktor 12 und die Größe um den Faktor 3. Bei den Erfurter Stücken schwanken diese Unterschiede im Gewicht um den Faktor 25 und in der Größe um den Faktor 3. Weitere Unterscheidungsmerkmale finden sich bei der Oberflächenbeschaffenheit und den Korrosionsspuren (Anhang III).

Dazu wurden etwa 200 Silbermünzen des deutschen Mittelalters (10.-14. Jh.) und einige hundert Erz- und Schlackenproben untersucht. Diese Stammen aus diversen Beständen, z. B. der Preussag-Sammlung (Goslar), Museum für Naturkunde in Berlin, Bestände früherer Analysen, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Universitätssammlungen (Hannover, Berlin, Bochum) zahlreiche Privatsammlungen, archäologische Archive (Goslar) u. a. Die wichtigsten Institutionen und Personen, welche großen Anteil an der Beschaffung der Proben hatten, sind in der Danksagung aufgeführt. Alle Quellen wurden hierbei von zuständigen Fachleuten (Archäologen, Mineralogen, Geologen) auf Zuverlässigkeit geprüft.

Proben aus Privatsammlungen, welche nicht eindeutig identifiziert werden konnten, wurden nur ergänzend analysiert.

4.1 Synthese mikrohomogener Standards

Standards sind das Kapital eines guten Analyselabors. Besonders im Bereich der Festkörperanalytik sind sie trotz teilweise sehr weit fortgeschrittener Fundamentalparameterkorrekturmodelle (FP) unverzichtbar um die Resultate zu überprüfen. Die Qualität der Kalibrierfunktion spiegelt die Präzision einer Messmethode wider. Besonders in der Archäometrie sind Standards wegen der immensen Diversität oftmals rar und verleiten dazu alleine den Fundamentalparametern zu vertrauen. Da die FP jedoch meist auf klar definierte Proben ausgelegt sind, ist es nicht verwunderlich, dass bei Verzicht auf Standards systematische Fehler passieren können.

Bei Analysemethoden mit Mikro-Spots steht man zudem vor der Herausforderung ausreichend homogene Standards zu finden, was für den Archäometriker praktisch einem Glücksfall gleichkommt. So ist der Praktiker oftmals darauf angewiesen, die Standards selbst herzustellen. So war es auch im vorliegenden Fall. Ziel war es mikrohomogene Silberstandards herzustellen, welche mindestens aus dem System Ag-Cu-Pb-Au-Bi bestehen und auch in Abstufungen von 5 % Silbergehalt vorhanden sind. Mikrohomogenität für µ-RFA (Spotdurchmesser 50 mm) und besonders Laserablation (Spotdruchmesser 5 bis 100 µm) muss für solche Standards vorausgesetzt werden. Es sollte im vorliegenden Fall zwei Jahre dauern, um diese Herausforderung effektiv meistern zu können.

Wenn das Phasendiagramm von Silber und Kupfer (Abb. 4.1.1) betrachtet wird, so verwundert es nicht, dass die herkömmlich schmelzmetallurgisch hergestellten Silbermischstandards stark zur Segregation neigen.

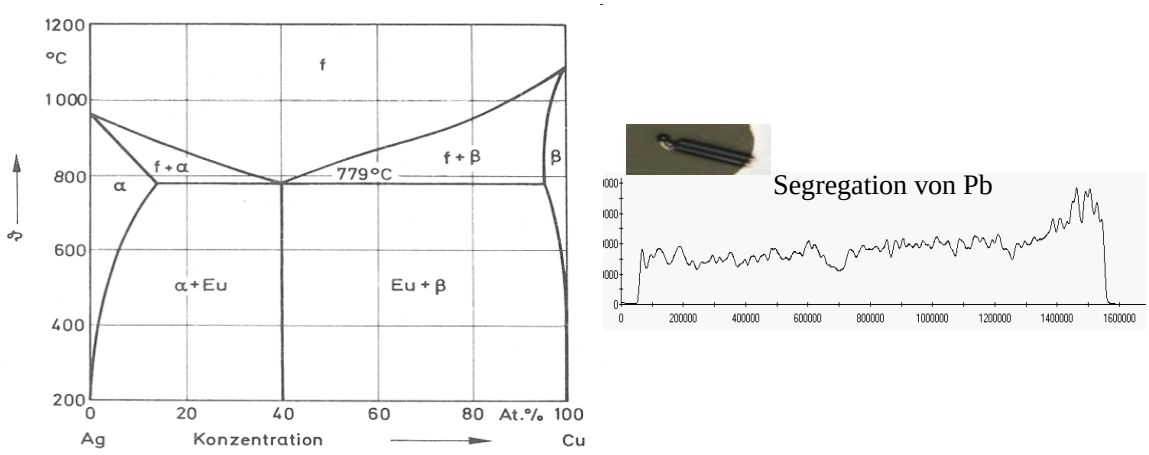
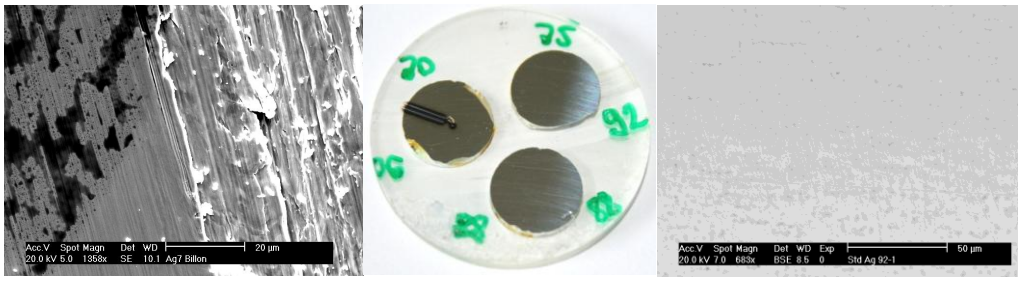


Abb. 4.1.1 Phasendiagramm von Silber und Kupfer (Murray 1984). Das Phasendiagramm weist eine große Mischungslücke auf, welche das stark ausgeprägte Segregationsverhalten erklärt. Im rechten Bild ist ein Ablationsverlauf von ^{208}Pb von der Mitte zum Rand eines Standards gezeigt. Die Segregation kann mehr als 20 % Signalunterschied bewirken.

Standards mit einem solch gravierenden Segregationsverlauf alleine in eine Dimension sind für Mikrobereichsanalytik nicht brauchbar. Deshalb bestand das Ziel darin von inhomogenen auf mikrohomogene Standards umzusatteln, welche einen Durchmesser von 10 mm haben sollten, damit sie auch für einige makroskopische Analyseverfahren eingesetzt werden können.

Bedingung: Inhomogenitäten << 50 µm (Größe des Messspots) für µ-RFA und << 5 µm für LA-ICP-MS



Ziel: Mikrohomogene Standards für die µ-RFA und LA-ICP-MS, angepasst an historisches Silber

Abb. 4.1.2 Links nach herkömmlicher Methode hergestellte Billonlegierung (Ag/Cu), rechts nach einer Methode, welche anscheinend Mikrohomogenität erreicht.

Hierfür musste der Schmelzprozess verbessert werden. Bei Ansätzen im g-Maßstab kommt der Einfluss des Schmelztiegels hinzu. Es wurden verschiede Tiegel ausprobiert und deren Eignung und Kontaminationswirkung auf die Schmelze untersucht. Ein Keramiktiegel (z. B. aus Zirkonoxid) bietet z. B. den Vorteil, dass er einen sehr hohen Erweichungspunkt hat und mehrfach eingesetzt werden kann. Der Nachteil aller Keramiktiegel ist jedoch, dass das Silber

eine starke Haftung am Tiegel aufweist. Zudem weist die Schmelze eine hohe Lösekraft auf und löst die Keramiktiegel etwas an. Spezialkeramiken mit glatteren Oberflächen, wie bei Zirkondioxid sind sehr teuer und bruchgefährdet. Insgesamt ist es in solchen Tiegeln auch nur schwer möglich die Schmelze effizient zu mischen. Der große Vorteil von Graphittiegeln ist, dass keinerlei Haftung der Schmelze auftritt und es sich bei diesen Tiegeln zwar um schnell oxidierendes, jedoch schnell und günstig ersetzbares Material handelt. Die kurze Lebensdauer einer Gussform ist dagegen nicht so relevant, wie die Kontamination der Schmelze. Unter dem Rasterelektronenmikroskop konnten bei allen Schmelzen aus Graphitformen graphithaltige Einschlüsse von bis zu 30 µm Größe gefunden werden. Einschlüsse sind generell nicht willkommen, wenn ein mikrohomogenes Material angestrebt wird. Der Versuch mit metallischen Zirkon-Tiegeln für sehr kleine Schmelzmengen brachte die besten Ergebnisse ohne störende Kontamination.

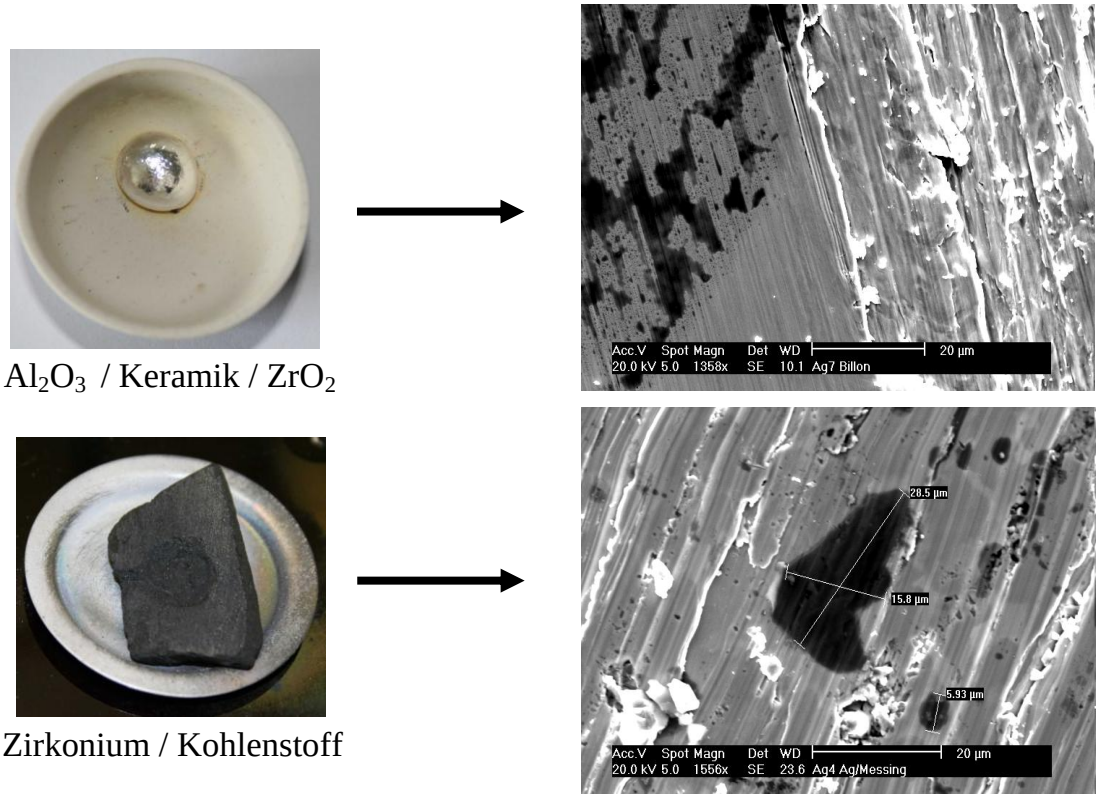
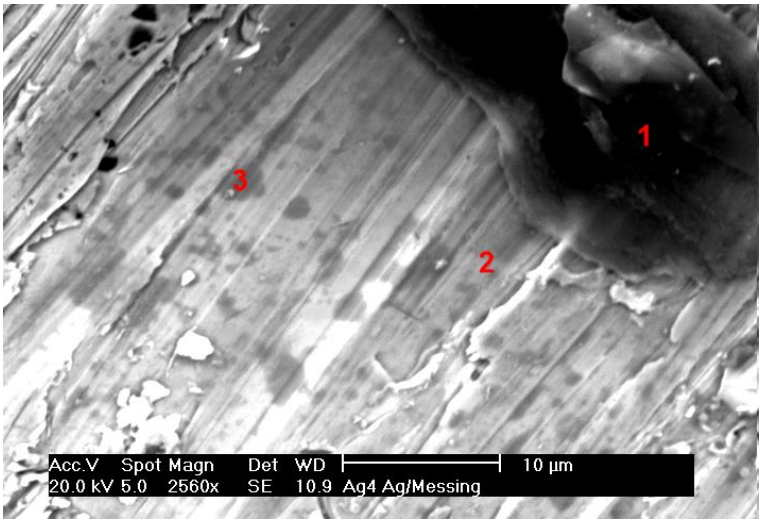


Abb. 4.1.3 Vergleich der jeweiligen Schmelzformen und möglicher resultierender Effekte. Während bei Keramik die Durchmischung der Probe nicht effizient möglich ist, lässt sich auf Kohlenstoff die Schmelze ohne Probleme mittels der Brennerflamme in Rotation versetzten und komplett vermischen. Allerdings sind dann störende Kohlenstoffeinschlüsse üblich.

Zulegierung von Kupfer, Zink und Spurenelementen



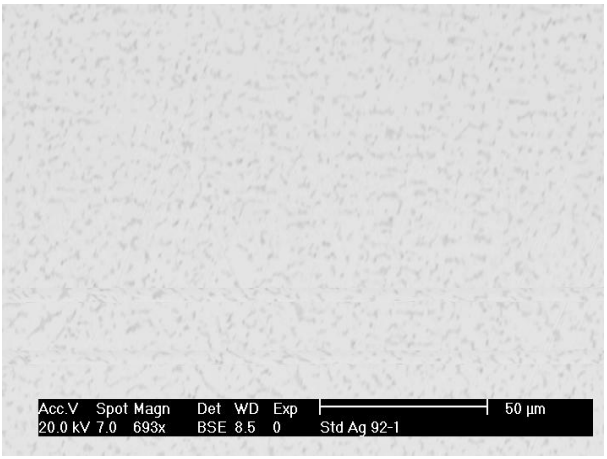
1
44 % C, 15 % Zn, 14 % Ag, 11 % Cu, 9 % Pb, 5 % O, 3 % Sn

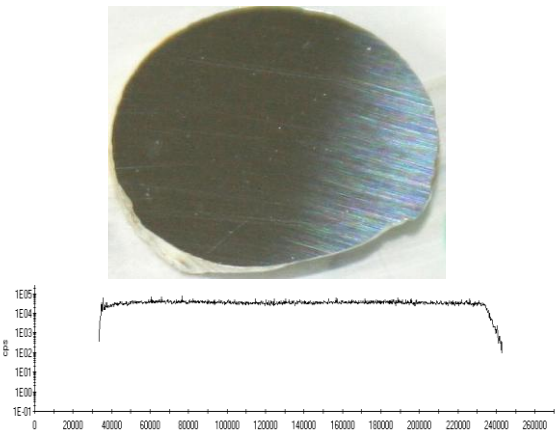
2
42 % Ag, 25 % Cu, 22 % Zn, 5 % C, 4 % Pb

3
44 % Cu, 26 % Ag, 18 % Zn, 5 % Pb, 3 % C, 3 % Sn

Abb. 4.1.4 Einfluss der Zulegierung weiterer Spurenelemente zur Schmelze. Hierbei bilden sich verstärkt kohlenstoffreiche Einschlüsse, welche die Mikrohomogenität negativ beeinflussen. Diese Inhomogenitäten lassen sich jedoch verringern, wenn die Elemente nach ihrer Dichte beilegiert wurden und Legierung gut gerührt wurde. Kohlenstoff reichert sich dabei bevorzugt in den kupferreichen Phasen ein. Selbst bei guter Vermischung bleiben diese 1 bis 5 µm groß.

Aus den Experimenten ließ sich schlussfolgern, dass die Thermodynamik die Herstellung von mikrohomogenen Ag-Cu-Legierungen verhindert. Da kein Weg zum erwünschten Ziel führte, wurde versucht die Thermodynamik zu umgehen, indem die Schmelze ähnlich der melt-spinning-Methode (Pai und Oshiumi 2001) auf stickstoffgekühltem Kupfer abgeschreckt wurde.



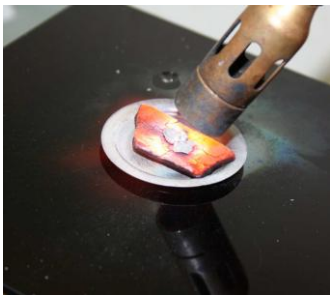


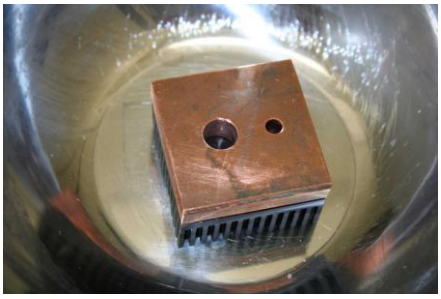
Ablationsverlauf für Pb → homogene Verteilung

Abb. 4.1.5 Mikrohomogener Silberstandard, hergestellt nach der melt-spinning-Methode (Abschrecken auf einer mit Stickstoff gekühlten Kupferwalze). Auch das Ablationssignal ist flach und weist ausreichende Mikrohomogenität auf.

Die Rasterelektronenmikroskopanalysen belegten, dass das Billon (Ag/Cu-Legierung) tatsächlich nahezu mikrohomogen verteilt war, wenn man die Schmelze mit flüssigem Stickstoff auf Kupfer abschreckte. Die verbleibenden Inhomogenitäten liegen deutlich unter der Größe der Messspots. Laut Theorie (Stir 2004) entstehen bis zu einem Silbergehalt von 15 % in einer komplexen Mischung, wie sie auch hier vorlag, Nanokomposite des Silbers (identifiziert durch Beugungslinien) in einer amorphen Struktur. Da die Silbergehalte im vorliegenden Fall meist über 15 % lagen, ist dies möglich (weil noch nie untersucht), aber eher nicht zu erwarten. An dieser Stelle bedarf es weiterer Grundlagenforschung, um eindeutig erklären zu können, wieso ausreichende Mikrohomogenität tatsächlich erhalten werden kann, wenn die Schmelze so massiv schnell abgeschreckt wird. Auf diese Weise ist es jedoch gelungen >40 Standards herzustellen, welche zudem die Spurenelemente Bi, Au, Sn, Zn und Te enthielten und eine Feingehaltsabstufung von 2% aufweisen. Da es aber nicht gelungen ist bei jedem Versuch die gleiche Homogenität für alle Spurenelemente zu erreichen, mussten mehrere Legierungen mit dem selben Feingehalt erschmolzen werden.

Folgend sind noch weitere praktische Parameter aufgelistet, welche die Homogenität zu steigern helfen.





- Zulegierung der Einzellegierungen in bestimmter Reihenfolge
  → schrittweise Senkung der Dichte
  $Au_{(19,32)} > Pb_{(11,34)} > Ag_{(10,49)} > Bi_{(9,80)} > Cu_{(8,92)} > Zn_{(7,14)}$
- Rührung mit Gasflamme und Stahlkralle
  → gute Homogenisierung
- Abkühlung auf stickstoffgekühltem Kupfer
  → Erreichen der geforderten Homogenität

- Problem: Kontamination durch Tiegelmaterial, im Durchschnitt 30 µm bis wenige nm. Bevorzugte Anreicherung in den kupferreichen Phasen, nur relevant bei hochlegiertem Silber.

Abb. 4.1.6 Praktische Erfahrungswerte für die Erzielung einer besseren Homogenität der Schmelze

4.2 µ-RFA

Ziel der Messungen mittels µ-Röntgenfluoreszenzanalyse (µ-RFA) war es, den Feingehalt sowie die Nebenbestandteile der Silberbarren zu ermitteln. Weiterhin sollten Elementverteilungskarten erstellt werden, mit deren Hilfe die bei den Leitfähigkeitsmessungen festgestellte Segregation überprüft werden konnte.
Für die Messungen wurde das Gerät „Eagle µ-Probe II der Firma EDAX eingesetzt. Die Kapillaroptik bestand aus einer Polykapillare, die bei einer Energie von 5,9 eV eine Spotgröße von 50 µm bewirkte. Die genauen Geräteparameter können der Geräteliste im Anhang II entnommen werden.

Da die Quantifizierung der Silberbarren mit den Fundamentalparametern nach verschiedenen Elementlinien, beim „Eagle II“ besonders bei Silbergehalten zwischen 10 und 70 Gewichtsprozent, eine Schwankung von bis zu 20 Gew-% ergab, war eine Kalibrierung mit Standards ähnlicher Matrix zwingend notwendig. Hierfür wurden in der Regel 10 Standards mit einer Abstufung von 5 Gew-% Ag ab 100 % abwärts aus einem Standardpool von etwa 40 größtenteils selbst hergestellten Standards des quartären Systems Ag-Cu-Pb-Au eingesetzt. Zur Herstellung eines Teils der Standards siehe Kapitel 4.1. Die Messungen am „Eagle II“ erfolgten bei 40 kV Beschleunigungsspannung, 50 µA Röhrenstrom, 35 µs Amplitudenzeit (Formungszeit) und 500 s Beobachtungszeit. Die Totzeit variierte durchschnittlich zwischen 10 und 40%, wobei die Bedingungen so gewählt wurden, dass aus dem bei etwa 80-90% liegenden Silbergehalt (durchschnittlicher Gehalt der Untersuchungsobjekte) eine Totzeit von ca. 33% resultierte. Pro Standard wurden 10 Messpunkte im gleichen Muster ausgewählt und alle Standards kurz hintereinander vermessen, so dass eine Veränderung der Messbedingungen, wie z. B. der Energiekalibrierung, ausgeschlossen werden konnte. Die Gehalte der Standards wurden direkt in die Software eingegeben, die Berechnung erfolgte durch automatisierte Algorithmen. Die Richtigkeit der so generierten Quantifizierungen wurde mittels zweier industriell hergestellten Standards (75 und 95 % Ag) überprüft, indem diese als unbekannte Proben im Eingabelungsverfahren alle 10 Messpunkte (also 5 000 Sekunden) vermessen wurden. Auf diese Weise konnte die Röhren- und Gerätestabilität stets überprüft werden und in einigen wenigen Fällen eine Driftkorrektur vorgenommen werden.

Da die Ag-L-Linie wegen der kleineren Energie-Informationen aus einer deutlich geringeren Tiefe (bis ca. 20 µm) als die Ag-K-Linie (bis zu 100 µm) liefert (Lehmann 2007), wurden für die Quantifizierung der Barren primär die energiereicheren Ag-K-Linien (um 22,19 keV) gewählt und die energieärmeren Ag-L-Linien (um 2,98 keV) zur Kontrolle (Griesser 2003) benutzt.

4.3 Laserablation

Die Laserablation-Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (LA-ICP-MS) ist eine bewährte Methode, um zerstörungsarm kunstgeschichtliche Artefakte und montanarchäologischer Zeugnisse auch in großen Mengen zu analysieren. Mittels der Laserablation wurde in der vorliegenden Arbeit sowohl die Bleiisotopie, als auch das Spurenelementmuster ermittelt. Während mittels der Blei-Isotopenverhältnisse eine Herkunftsbestimmung der Barren durchgeführt werden kann, kann der Spurenelementfingerabdruck eingesetzt werden, um Ergebnisse der Bleiisotopie zu überprüfen und zudem lokale Herstellungsmerkmale zu erarbeiten. Hierfür wurden Barren, zeitlich und regional relevante Münzen und Erzproben aus dem Harz und relevanter Umgebung mittels fs-LA-ICP-MCMS und ns-LA-ICP-QMS analysiert. Insgesamt wurden 1064 Bleiisotopiemessungen und hunderte Spurenelementmessungen durchgeführt. Die Bleiisotopen-Messungen erfolgten mittels eines „Thermo Finnigan Neptune Multikollektor ICP-MS“ am Institut für Mineralogie, die Spurenelementmessungen mittels eines „Thermo X7 Quadrupol-ICP-MS“ am Institut für Anorganische Chemie. Um einen hohen Probendurchsatz auch von stark unförmigen Proben bei gleichzeitig größtmöglicher Präzision zu realisieren, wird im Folgenden beschrieben, welche technischen Umbauten vorgenommen wurden und die Methodenentwicklung eingehend erläutert.

Konstruktion der „SuperCell“

Die analysierten Artefakte weisen teilweise sehr starke Größen- und Gewichtsschwankungen auf. So schwanken die Silberbarren von 2 bis 20 cm im Durchmesser und von 20 bis 3000 g im Gewicht (vergl. Anhang III). Die Erze und Schlacken weisen oftmals spitze Ecken und Kanten auf. Da viele dieser Proben aus Grabungen oder Museen stammen und oftmals nicht zerstört werden durften, konnte eine Probenpräparation nicht in allen Fällen erfolgen. So war es notwendig, geeignete Ablationskammern zu konstruieren, welche die schwankenden Volumina aufnehmen können und gleichzeitig ein geringes Totvolumen und effektiven

Transport des ablatierten Materials ermöglichen sollten. Hierfür wurde nach Horn (2006) und Günther et al. (1999) eine optimierte „schnelle Auswaschzelle“ konstruiert, welche gelegentlich auch als „SuperCell“ bezeichnet wird (Günther et al. 2001). Intern wurde diese Zelle mit ihren Anbauten „IR-Zelle“ (Ingo-Robert-Zelle) genannt. Die Konstruktion erfolgte in enger Abstimmung mit dem Laserablations-Spezialisten Ingo Horn (LUH Hannover) und wurde für einen laminaren Gasstrom und geringes Totvolumen angelegt. Diverse Einsätze können das Volumen beliebig verändern. Die detaillierten Konstruktionspläne der ersten Hauptzelle sind im Anhang VIII aufgelistet.

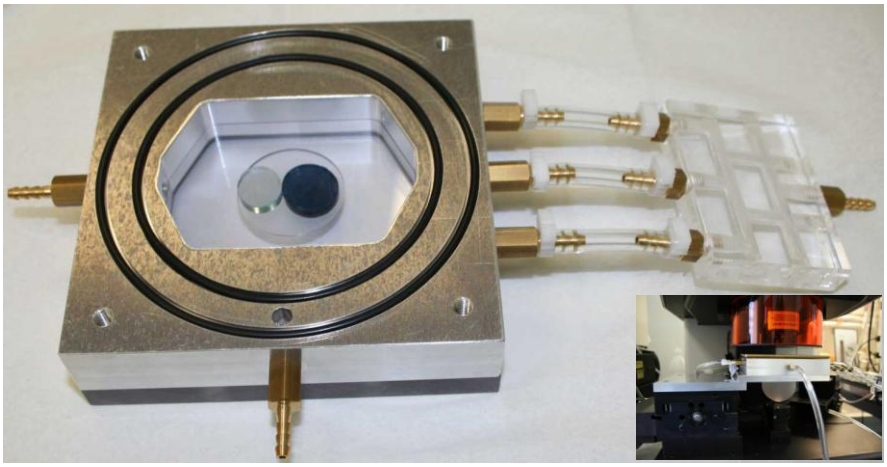


Abb. 4.3.1 Konstruierte „IR-Zelle“. Die Zelle erlaubt es Artefakte stark unterschiedlicher Größe bei gleichzeitig geringem Totvolumen und schneller Auswaschzeit des abgetragenen Materials zu ablatieren. Der Boden der Zelle kann gegen einen Spezialanbau (kleines Bild) ausgetauscht werden, welcher selbst die Ablation von großen Objekten, wie Schwertern, erlaubt. Eine Größenbegrenzung der Objekte ist lediglich durch den Abstand der Apparatur zum Reinraumboden gegeben. Die Zelle erlaubte es, zusammen mit anderen technischen Verbesserungen, den Probendurchsatz von 30 auf 400 Proben pro Woche, also um 1000 %, zu steigern.

Die Zelle weist ein Standardvolumen von 30 cm^3 auf und spült bei einem Silberstandard (30 µm Ablationskrater, 9 J/cm^2 Ablationsenergie) das ablatierte Material bis zum Erreichen des blanks für die Spurenelementbestimmung am QMS in weniger als 2 Sekunden aus. Bei der Ablation von Blei für die Pb-Isotopenbestimmung am MCMS ist der blank bei ähnlichen Bedingungen in etwa 5 Sekunden erreicht. Bei maximalen Ablationsbedingungen kann die Zelle so strak verunreinigt werden, dass ein Memory-Effekt beobachtet wird. Die Zelle wird standardgemäß mit Helium als Trägergas gespült, was im Vergleich zu Argon die Empfindlichkeit der Messung steigert. Dies liegt u. a. daran, dass in Helium-Atmosphäre mehr kleine Partikel im nm-Maßstab entstehen und das Helium wegen seiner geringeren Dichte in der Zelle besser expandiert und diese effektiver durchflutet. Zudem sind die Helium-Atome viel kleiner als Ar-Atome, weshalb es zu mehr Kollisionen mit ablatiertem

Material, auch mit sehr kleinen Partikeln im nm-Maßstab, kommt. Dies erhöht die Transporteffektivität und damit die Empfindlichkeit der Messung. Der Vorteil der in dieser Arbeit konstruierten Zelle liegt im austauschbaren Boden sowie der verbesserten Geometrie zur verwirbelungsarmen Gasdurchströmung. Für weitere Informationen bezüglich Vor- und Nachteile von „schnellen Auswaschzellen“ sei auf Lehmann (2007) verwiesen. Die Ablation kann in der speziellen Kammer ohne Boden durch eine Folie hindurch erfolgen (Abb. 4.3.2). Diese Folie senkt das Totvolumen bei unförmigen Proben entscheidend. Die Raumbegrenzung stellt lediglich der Boden im Reinraum dar, wo die Laser-MS betrieben wird. Nach jedem Ablationsprozess durch die Folie mit anschließendem Wechsel der Probe reicht die durch den Laserstrahl erzeugte Undichtigkeit der Folie jedoch aus, um das Signal am MS kollabieren zu lassen. Aus diesem Grunde wurde die Zelle so konstruiert, dass ein schneller Folienwechsel durch Weiterziehen der Folie an der Dichtung erfolgen kann. Gleichzeitig wurde der laminare Gasstrom so konzipiert, dass das Plasma im MS nicht ausgeht, d. h. der Lufteintrag ins MS so gering ist, dass die kritische Grenze von > 0,5 % Sauerstoff zum Löschen des Plasmas nicht erreicht wird. Dadurch wird der Probentausch enorm beschleunigt, weil er auf Grund der schnellen Auswaschzeit und der ausreichenden Abdichtung durch Helium quasi on-line passieren kann. Alle Optimierungen gemeinsam ermöglichten es den Probendurchsatz von präparierten Proben von zum Vergleich 30 auf über 400 Proben pro Woche zu steigern.

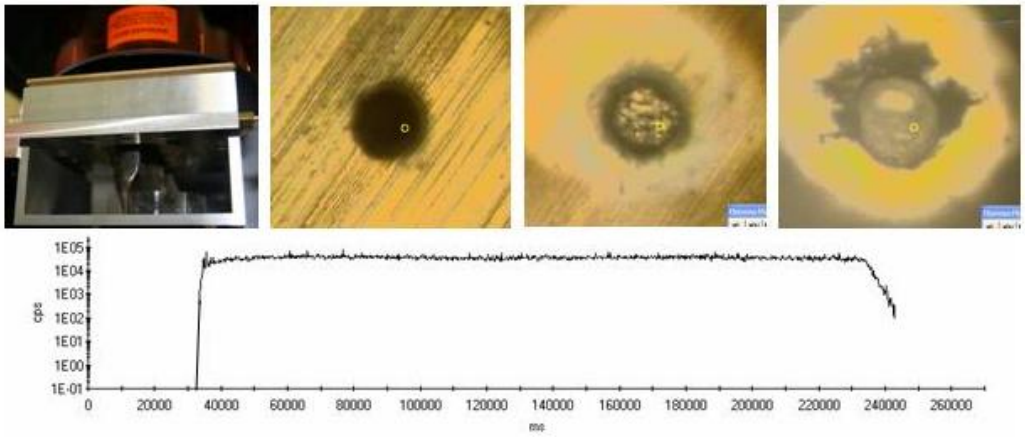


Abb. 4.3.2 Ablationsverlauf am ns-Laser durch eine Folie hindurch. Hier beispielhafter Signalverlauf von ^{208}Pb mittels 213nm ns-LA zur Ermittlung der Spurenelementmusters bei den Ablationsbedingungen 30 µm, 5 Hz, 8,6 J/cm^2. Der Folienboden ermöglicht auch die Ablation von stark unförmigen archäologischen Proben. Hierbei ist kein negativer Einfluss auf den Signalverlauf sichtbar.

Bleiisotopiemessungen

Für einen hohen Probendurchsatz ist die Laserablation ein geeignetes Probenzuführungssystem eines MS. Um die Massenanalysen auch mit anderen Analysemethoden (besonders der Thermiionen-MS) vergleichbarer Präzision und Richtigkeit durchführen zu können, musste eine geeignete Methode eingesetzt und entwickelt werden. Im Folgenden wird die Methodik der Verhältnismessungen und die Untersuchung diverser limitierender Ablationseffekte auf Präzision und Richtigkeit vorgestellt.

Methodik der Verhältnismessung und -korrektur

Die allgemein anerkannten Methoden für die Bestimmung der Bleiisotopie nutzen eine interne Korrektur der Massendiskriminierung. Diese basiert auf der Korrektur mittels Thallium (Longerich 1987, Rehkämper 1998). Das allgemein genutzte Referenzmaterial für diese Prozedur ist das NIST SRM 997 (Thalliumisotopenstandard). Das ^{205}Tl/^{203}Tl-Verhältnis wurde von Bergley et al. (1997) bestimmt. Für die Analyse mit Laserablation wird der gelöste Festkörperstandard als Aerosol mit dem Hilfsgas Helium aus der Laserablationskammer vermischt und ins ICP geleitet (Walter et al. 1993). Die simultane Messung der Thallium- und Blei-Isotope mit einem Multikollektor-System erlaubt es, für die Bleiisotopie eine mathematische Korrektur durchzuführen. Besonders bewährt hat sich dabei der Einsatz einer Korrekturformel mit exponentiellem Zusammenhang. Hierfür wird zunächst nach Formel 1 der Massendiskriminierungsfaktor β berechnet.

$$\beta = \ln\left(\frac{\left(^{205}Tl/^{203}Tl\right)_{gemessen}}{\left(^{205}Tl/^{203}Tl\right)_{zertifiziert}}\right) \cdot \ln\left(\frac{m_{205}}{m_{203}}\right) \qquad (1)$$

mit m als absolute Masse des jeweiligen Isotops (IUPAC)

Die eigentliche Korrektur eines Bleiisotopenverhältnisses wird dann nach nicht-linearem Zusammenhang laut Formel 2 berechnet (Faure 1986).

$$\left(^{208}Pb/^{206}Pb\right)_{corrected} = \left(^{208}Pb/^{206}Pb\right)_{measured} \cdot \left(\frac{m_{208}}{m_{206}}\right)^{\beta} \qquad (2)$$

Die isobare Interferenz von ^{204}Hg auf ^{204}Pb kann korrigiert werden, indem die Isotope ^{200}Hg und ^{202}Hg gemessen und unter Berücksichtigung ihrer natürlichen Häufigkeit mit Formel 3 einberechnet werden.

$$^{204}Pb_{korrigiert} = {}^{204}Hg - \left(\frac{^{202}Hg \cdot 6.9}{29.8} \right) \quad (3)$$

Präzision und Richtigkeit

Das im Hause gebaute Laserablationssystem am Institut für Mineralogie in Hannover basiert auf einem 100 Femtosekunden-Ti-Saphire-Verstärker-System, welches im infraroten Bereich bei etwa 785 nm (Horn 2006) arbeitet. Eine harmonische Modellierung generiert im zweiten Schritt 393 nm, im dritten 262 nm und im vierten 196 nm. Die Pulsenergie beträgt bei 196 nm 0,01 mJ/Puls. Der Spotdurchmesser beträgt je nach Blendeneinstellung etwa 10 bis 35 µm, bei einer Energiedichte von 1,0 J/cm^3. Für die Analyse der Galenite wurde meist ein Spot mit 10 µm genutzt, um ein Ablationsraster zu erhalten. Die Messungen wurden mit Faraday-Detektoren bei niedriger Auflösung durchgeführt. Die Steuerung der Signalintensität zur Wahrung einer guten Zählstatistik erfolgte über die Kontrolle der ablatierten Masse, über die Variation der Kraterdurchmesser (10-35 µm), der Frequenz (0,1-700 Hz) und den Einsatz von zwei Wellenlängen (196 und 213 nm). Enthielten die Proben Blei unter 1000 ppm, kam der 213 nm-Strahl zu Einsatz, mit welchem man bei 35 µm mehr Energie auf die Probe aufbringen kann als bei einem 196 nm-Strahl. Die Bleiglanze (Galenite) wurden standardmäßig mit 196 nm und 10 µm ablatiert. Die Ablation erfolgte dabei in einer speziellen „schnellen Auswaschzelle“ mit einem aktiven Volumen von in der Regel 30 cm^3. Als Trägergas wurde 1 l/min Helium eingesetzt und mit einer 5 %-igen HNO3-Lösung in Aerosolform vermischt. Unter diesen Bedingungen generierten 200 pg/g Tl bei einem Faraday-Detektor mit einem 10^{11} Ω Widerstand für ^{205}Tl eine Intensität von etwa 7 V. Die erreichte Präzision für die Messung der Thallium-Isotopenverhältnisse war besser als 0,02 %. Diese Präzision ist um Faktor 3 bis 4 besser, als die besten publizierten Ergebnisse für TIMS von Rehkämper (1998). Die Langzeitstabilität der Tl-Lösung war besser als ± 0.03 % (2σ).

Tabelle 4.3.2.1: Instrumenteneinstellungen für das fs-LA-ICP-MCMS (Neptune)

Parameter	Wert	Parameter	Wert
Kühlgas	15 L/min	Peripump	5 rpm
Hilfsgas	0.68 L/min	Focus Offset	50 V
Trägergas	0.919 L/min	Add gas 1 (He)	0.2 L/min
x-pos Torch	3.45	y-pos Torch	-0.7
z-pos Torch	-0.89	RF Power	1200 W
Detektor	9 Faraday-Kollektoren + 1 Ionenzähler		

Mit einem Messspot von etwa 35 µm wurde ein Raster von 200 x 200 µm ablatiert, wobei je nach Probe mindestens ein Raster als Prä-Ablation gefahren wurde. Die Faraday-Detektoren wurden im statischen Modus betrieben, wobei in der Regel 80 oder mehr Zyklen von jeweils 2 s Integrationszeit gebildet wurden, was einer Messzeit von 160 s pro Analyse entspricht. Ein repräsentatives Raster nach der Messung einer historischen Silbermünze ist in Abb. 4.3.3 abgebildet.

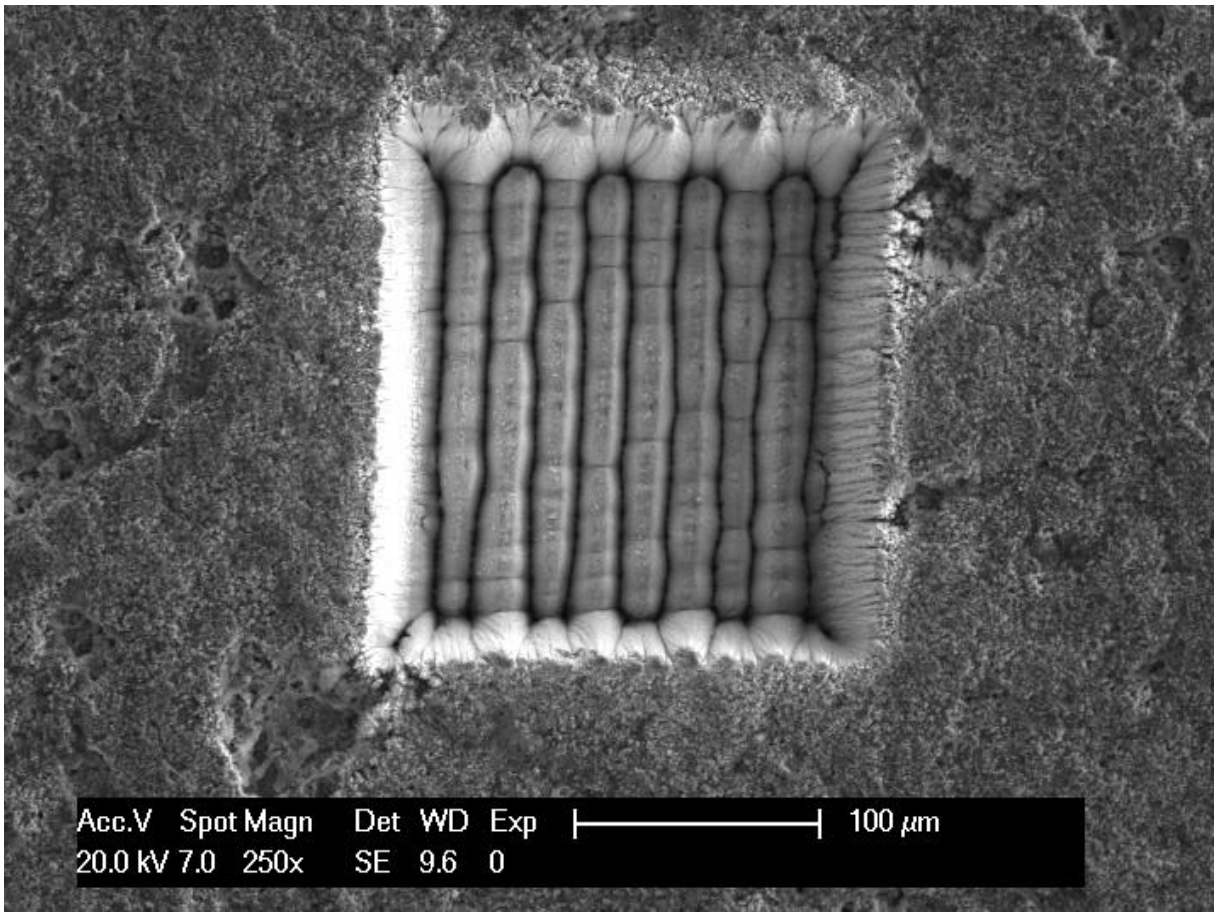


Abb. 4.3.3 Ablationsraster (etwa 200 x 200 µm) auf der korrodierten Oberfläche einer Silbermünze. Die Ablation fand statt bei einer Wellenlänge von 196 nm, einer Pulsdauer von ~200 fs, Helium als Trägergas, einer Frequenz von 300 Hz und einer Pulsenergie von 0,01 mJ. Es wurden nur die Isotopenverhältnisse verwendet, welche erst nach der Ablation einiger µm der kontaminierten Korrosionsschicht gemessen wurden. Das an Spallation erinnernde Muster auf dem Kraterboden ist durch Überlagerung der Ablationslinien verursacht, wobei in den Überlagerungsbereichen Material aus größeren Tiefen abgetragen wurde (Wellenmuster). Sonstige Unebenheiten im Ablationsbereich sind hauptsächlich auf Fehler beim Verfahren der µm-Schrittmotoren der Laserkammerhalterung zurück zu führen.

Das MC-MS wurde im Auflösungsmodus „low-resolution“ betrieben. Abb. 4.3.4 zeigt, dass die Auflösung mit R ≈ 400 hoch genug war, um die schweren Massen um 205 amu komplett auftrennen zu können. Die geringe Auflösung hatte zusätzlich den Vorteil, dass pro ppm mehr Volt (Signalintensität) generiert wurde, als bei einer hoher Auflösung, was die

Empfindlichkeit enorm gesteigert hat. Auf diese Weise lag die Nachweisgrenze für ^{208}Pb beim 213 nm-Lasersystem (35 µm, 700 Hz, ~200 fs) bei etwa 200 ppb (generieren 1 mV). Allerdings können derart niedrige Signale wegen ungünstiger Zählstatistik für die Verhältnismessung nicht benutzt werden. Für eine ausreichende Zählstatistik sollten die Signale über 5 V (etwa 1000 ppm) liegen. Das weite Plateau in Abb. 4.3.4 garantierte Langzeitstabilität bei Langzeitmessungen, da eine gewisse Gerätedrift ohne Folgen bleibt, wenn die Messung noch auf dem Plateau erfolgt.

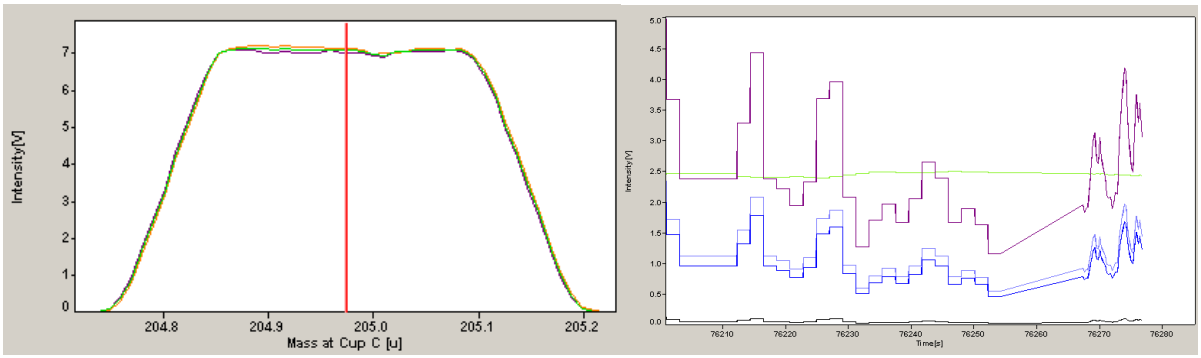


Abb. 4.3.4 Links ^{205}Tl-Peak-Plateau bei einer Auflösung R ≈ 3000, Beleg der Langzeitstabilität bei Messreihen. Rechts Signalumschaltung von Zyklusbildung (alle 2 Sek. Mittelwertbildung, deshalb eckiger Signalverlauf). Ein stark schwankendes Signal (z. B. Inhomogenitäten der Pb-Verteilung in der Probe) bei einer historischen Realprobe hat eine ungünstige Wirkung auf die Präzision der Zyklus-Berechnung.

Die Kontrolle des Untergrundsignals erfolgte am ^{208}Pb. Das elektronische Rauschen betrug bei allen Messreihen 20 bis 70 ppm (im Schnitt < 0,5 mV). Sank das Rauschen bei den Messungen auf unter 1 mV, wurde die nachfolgende Messung gestartet. Die Wiederholungsrate der Schüsse schwankte, je nach Bleigehalt der jeweiligen Probe, zwischen 3 Hz und 700 Hz. Für reines Blei (Isotopenstandard NIST 681) ergaben 3 Hz eine Signalintensität von 45 V. Die bei diesen Einstellungen resultierende Signalintensität für die Galenite bewegte sich zwischen 15 und 45 V. Da die Präzision der Verhältnismessung beim vorliegenden System hauptsächlich durch die Zählstatistik bestimmt wird, ist ab einem Messsignal von etwa 10 V für ^{208}Pb (entspricht etwa 0,14 V für ^{204}Pb) eine Präzision erreichbar, welche bei optimalen Messbedingungen und einer homogenen Probe gleichwertig oder besser als bei herkömmlichen TIMS sein kann. Für Silbermünzen mit einem Bleigehalt von unter 0,2 Gew-% konnte mit 700 Hz für ^{208}Pb ein Signal von 0,5 V erzielt werden, was auf Grund der schlechteren Zählstatistik in einer etwas schlechteren Präzision resultiert. Die meisten Proben generierten jedoch eine Signalintensität zwischen 10 und 30V. Die Präzision der mit Tl-Lösungszusatz durchgeführten Pb-Isotopiemessungen wurde am NIST 981

bestimmt und betrug für $^{207}Pb/^{206}Pb$ 0,01 % (2σ). Das präziseste, mittels TIMS bestimmte Verhältnis für diesen Standard ist 9,14576(66) (Todt et al. 1996). Die von Galer and Abouchami (1998) erreichte Präzision ist nur unwesentlich besser. Ein genauer Vergleich der Werte und Messtechniken verschiedener Autoren findet sich bei Platzner et al. (2001). Der bei der vorliegenden Messreihe ermittelte Wert für eine Einzelmessung mit 80 Zyklen beträgt 9,1455 ± 1,4 ‰. Im Fachjargon ist es üblich die Präzision in ppm anzugeben. 1,4 ‰ entsprechen einer Präzision von 140 ppm. Die Abweichung zu den Literaturangaben ist mit 0,002 % sehr gering und liegt im Fehlerintervall der Literaturangaben. Somit ist nicht nur eine mit der TIMS äquivalente Präzision, sondern auch die ausreichende Richtigkeit der Messmethode belegt. An manchen Messtagen konnte sogar eine Präzision besser als 20 ppm (0,02 ‰) erreicht werden, jedoch nicht für alle 1064 durchgeführten Messungen. Für die anderen Pb-Isotopenverhältnisse des NIST-Standards wurde eine Präzision von 0,01 bis 0,02 % erreicht. Die Stabilität und Präzision wurde vor und nach einer Messserie am SRM NIST 981 überprüft. Die Stabilität der Isotopenverhältnisse ist in Abb. 4.3.5 für NIST 981 und den mittelalterlichen Silberbarren Nr. 38 („ingot 38“, Peiner Bestand im Anhang III) dargestellt.

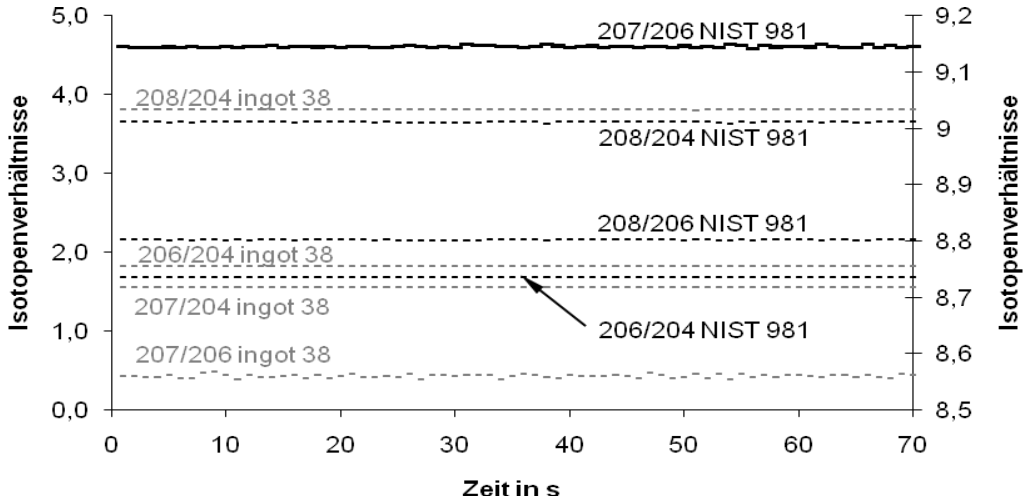


Abb. 4.3.5 Ablationssignal für die Thallium-korrigierten Blei-Isotopenverhältnisse für NIST981 und Barren Nr. 38. Die Fehlerbalken (2σ) sind kleiner als die dargestellten Messwerte.

Einfluss von Schussfrequenz und Kratertiefe

Die Ablation der bleireichen Proben (Galenite, Schlacke, Barren) erfolgte mit Frequenzen zwischen 0,1 und etwa 250 Hz. Einige bleiarme Proben mit einem Pb-Gehalt unter 1000 ppm (meist Münzen und andere Metallgegenstände) mussten teilweise jedoch mit höheren Frequenzen ablatiert werden, um eine ausreichende Zählstatistik (Signal > 5V) zu realisieren. Die Steigerung der Frequenz hat einen entscheidenden Einfluss auf die Menge des ablatierten

Materials und damit auf die Ablationstiefe. Von Spurenelementmessungen ist in der Praxis bekannt, dass das Signal mit steigender Kratertiefe sinkt, weil immer weniger Material aus dem Krater gelangen kann. Die Praxis zeigt weiterhin, dass es bei einem ungünstigen Aspektverhältnis (Verhältnis Kratertiefe zu Kraterwandhöhe) rasch zu einer Elementfraktionierung kommt, welche aufwendig korrigiert werden muss. Da jede mathematische Korrektur die Richtigkeit der Analyse durch zusätzliche Variablenfehler verringert, muss diese so gering wie möglich gehalten werden, zumal die grundlegenden Korrekturen bereits weitreichend sind (siehe Abschnitt Methodik). Wie weit solche Korrekturverfahren gehen können, zeigt die Praxis. Dabei kann auch leicht überkorrigiert werden, was die Richtigkeit verschlechtert. Dies macht es umso notwendiger die Richtigkeit der Messwerte durch andere Analysegeräte, wie z. B. die TIMS, zu verifizieren (Abb. 4.3.11). Im Folgenden wurde untersucht, welchen Einfluss die eingesetzte Frequenz und erreichte Kratertiefe auf das Signal und die Präzision und Richtigkeit der ermittelten Isotopenverhältnisse haben. Hierfür wurde der elementar vorliegende Bleistandard SRM NIST 981 in bleifreies (< 500 ppb, < NWG fs-LA bei Maximalleistung und 213 nm) Industriesilber eingeschmolzen. Die so erhaltene Legierung enthielt 0,5 % des zertifizierten Bleis und entsprach damit dem durchschnittlichen Bleigehalt von mittelalterlichem Münzsilber. Die Silberbarren enthalten dagegen teilweise mehrere Prozent Blei.

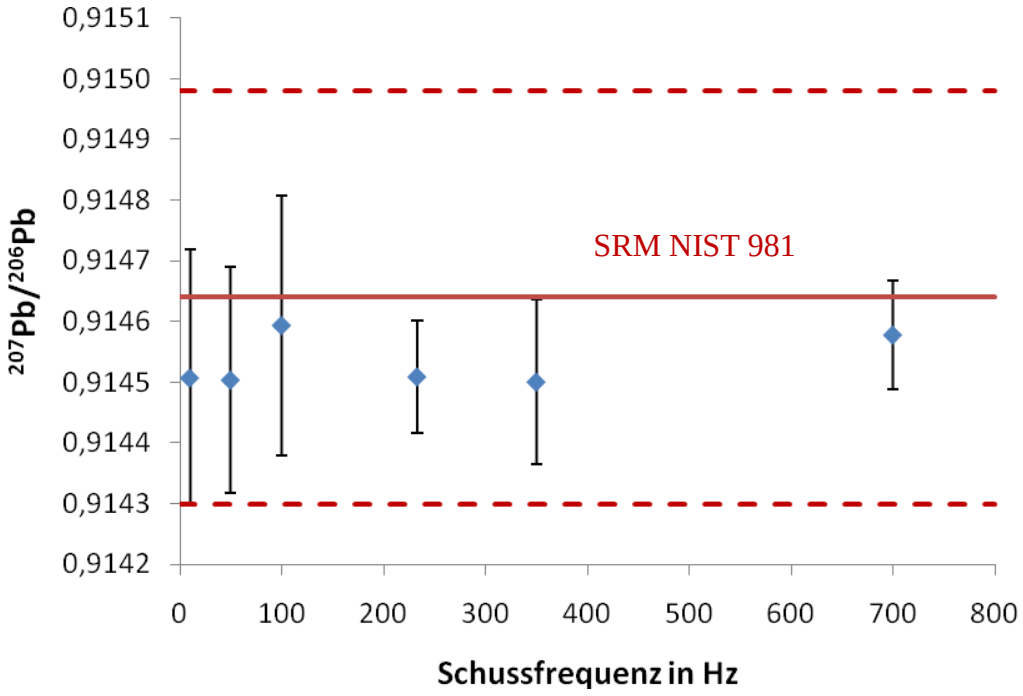


Abb. 4.3.6 Gemessene Isotopenverhältnisse und deren Standardabweichung abhängig von der Schussfrequenz (bei Ablation mit 196nm). Deutlich ist eine Zunahme der Präzision zu höheren Frequenzen hin zu verzeichnen. Die rote Linie gibt den zertifizierten Wert, die gestrichelten Linien die Fehlertoleranz des zertifizierten Wertes an.

Die Ergebnisse in Abb. 4.3.6 belegen, dass bei höherer Schussfrequenz die Standardabweichung sinkt und die Präzision damit steigt. Dies liegt daran, dass bei höheren Schussfrequenzen mehr Material ablatiert wird und das Messsignal dadurch gleichmäßiger (weniger verrauscht) wird. Demzufolge sollte bei einer möglichst hohen Frequenz gearbeitet werden. In der Praxis ist dies jedoch von Nachteil, weil mehr Blei in die Ablationszelle gelangt und diese bei langwierigen Messungen kontaminiert. Dies erhöht den Untergrund und verschlechtert somit die Zählstatistik für das Messsignal. Weiterhin kommt es bei Benutzung des 213 nm-Strahls zu repulsiven Effekten auf das Thallium im Plasma, weil im Vergleich zu 196 nm, durch höheren Energieeintrag deutlich mehr Material abgetragen wird. Bei 213 nm bricht das Tl-Signal, welches als Referenz zur Korrektur dient, bei 35µm und 700 Hz um bis zu 30 % ein, was sich negativ auf die Zählstatistik auswirken kann, wenn das ^{205}Tl-Signal durch ungünstiges Tuning oder geringe Konzentration < 5 V ist. Aus diesem Grunde wurde mit sehr hohen Frequenzen nur dann gearbeitet, wenn ansonsten ein Signal für ^{208}Pb über 5 V nicht generiert werden konnte. Die Richtigkeit der ermittelten Isotopenverhältnisse auch bei sehr hohen Frequenzen ist gegeben, die Messwerte liegen im Fehlerintervall des zertifizierten Wertes von 9,14576(66) (Todt et al. 1996).

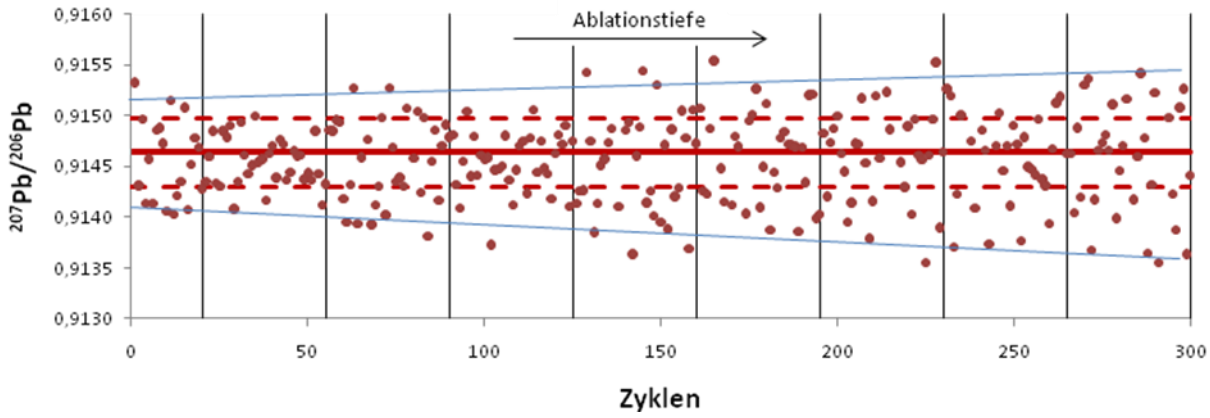


Abb. 4.3.7 Einzelmesswerte über 300 Zyklen á 2 Sek. bei maximalen Ablationsbedingungen (196 nm, 35 µm, 700 Hz). Mit zunehmender Kratertiefe erhöht sich die Streuung der Messwerte. Die 9 senkrechten Striche symbolisieren jeweils den Anfang eines neuen Rasters (tiefere Ebene, etwa 10 µm pro Rasterebene). Die blauen Linien markieren den 2σ-Bereich des aus Einzelmessungen ermittelten Mittelwertes bis zum betreffenden Zyklus.

Abb. 4.3.7 zeigt die mit der Ablationstiefe zunehmende Streuung der Verhältnisse, wobei diese bei den Einzelmessungen noch bis etwa 100 Zyklen weitestgehend im Fehlerbereich des zertifizierten Verhältnisses liegt. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass in der Abbildung Einzelmesswerte dargestellt sind, welche für das Gesamtergebniss der Probe gemittelt werden. Nach der Mittelung ist die Standardabweichung des Isotopenverhältnisses

im Bereich der Fehlerangabe der Zertifizierung, auch bei Messungen mit 300 Zyklen (Fehler 0,002 %). Bei 80 Zyklen beträgt der Fehler im vorliegenden Fall 0,01 %. Die mit der Ablationstiefe zunehmende Streuung der Messwerte war einer der Gründe, wieso fast alle Analysen mit 80 Zyklen á 2 Sekunden durchgeführt wurden. Der andere Grund war die Messzeit. 80 Zyklen stellen demnach einen Kompromiss zwischen Präzision und Messdauer dar.

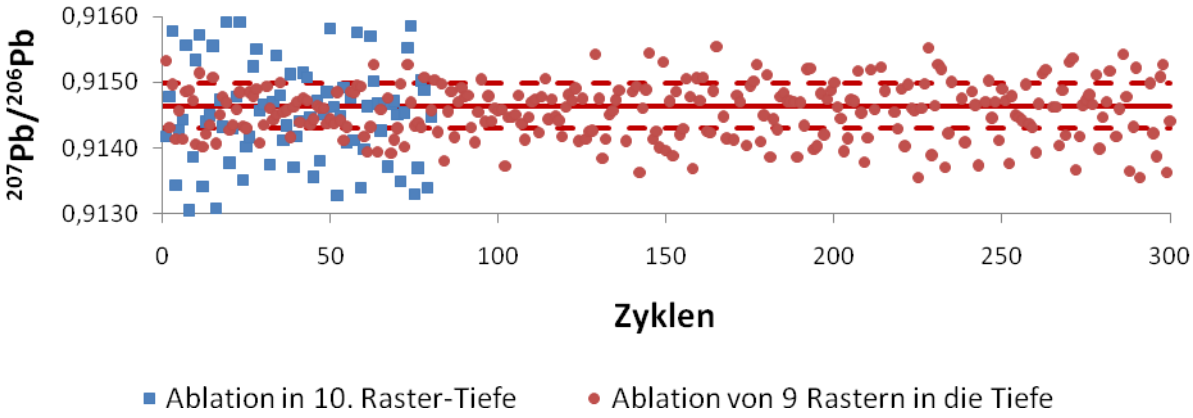


Abb. 4.3.8 Einzelmesswerte über 80 (blaue Messwerte) und 300 Zyklen (rote Messwerte) á 2 Sek. bei maximalen Ablationsbedingungen (196 nm, 35 µm, 700 Hz). Je tiefer die Ablationsebene, desto stärker ist das Rauschen der Isotopenverhältnisse. Die überlagerten Messwerte der Ablation in den ersten Rastern (rote Werte bis etwa 100 Zyklen) und der Ablation ab einer Tiefe von 10 Rastern (blaue Werte) zeigen, dass die Streuung der Einzelmesswerte mit steigender Ablationstiefe bis aufs Doppelte anwächst.

Abb. 4.3.8 verdeutlicht den negativen Einfluss der Ablation aus tiefen Ablationsebenen (etwa 100 µm). Eine Ablation der der Tiefe von 10 Rastern bedingt eine etwa dreimal so große Streuung der ermittelten Verhältnisse. Eine Erklärung für die abnehmende Präzision (welche jedoch beim über alle Zyklen gemittelten Verhältniswert immer noch knapp im Fehlerintervall des zertifizierten Wertes liegt), ist die unruhigere Ablation durch sich abschirmende Ablationswolken und Elementfraktionierung. Bei zu hohen Schussfrequenzen wird ein Teil der Laserenergie an der bis zu 10 000 K heißen Plasmawolke der vorigen Ablation, welche aus einem tiefen Krater nicht restlos hinaus gelangt, reflektiert. Dies kann zu einem gestörten Ablationsprozess führen, was das Signalrauschen erhöht. Dieser Trend ist in Abb. 4.3.9 und 4.3.10 zu erahnen. Am Anfang der Ablation ist das Rauschen wegen homogenerer Ablation etwas niedriger.

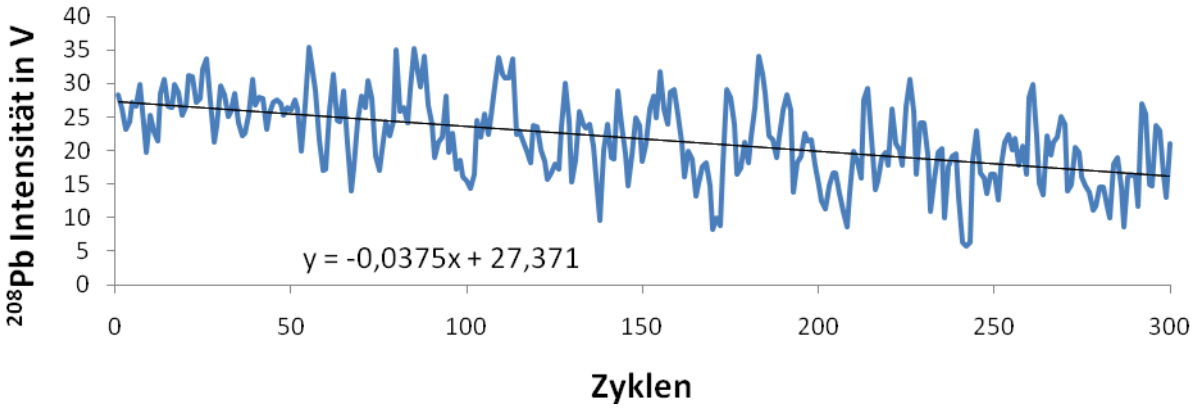


Abb. 4.3.9 Mit zunehmender Tiefe/Ablationszeit abnehmendes ^{208}Pb-Signal. Zusätzlich wird eine leichte Verstärkung des Rauschens deutlich. Beide Einflüsse mindern die Präzision.

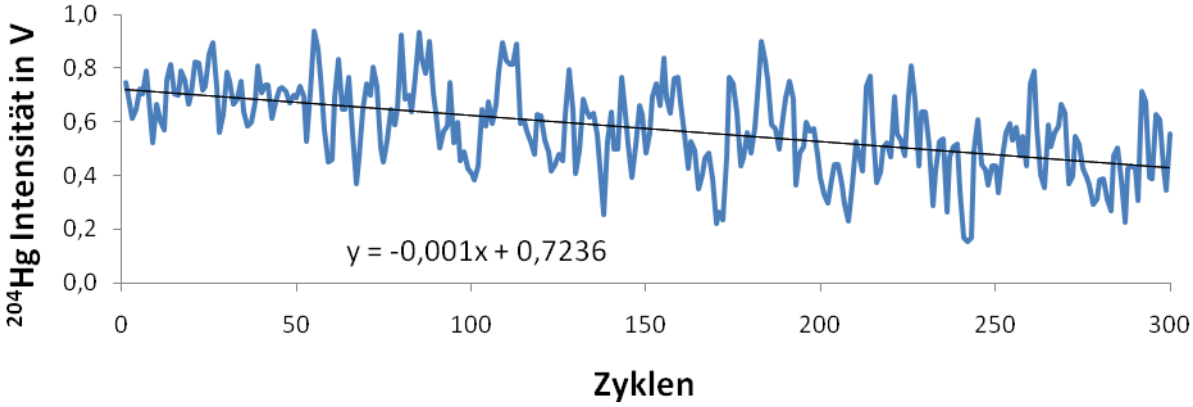


Abb. 4.3.10 Mit zunehmender Tiefe/Ablationszeit abnehmendes ^{204}Hg-Signal. Ungünstiger Einfluss auf die Korrektur der Verhältnisse mit ^{204}Pb.

Die Spurenelementfraktionierung hat einen negativen Effekt auf die Zählstatistik und die Korrekturverfahren der einzelnen Isotope. Die Stärke der Elementfraktionierung ist im Vergleich der Abbildungen 4.3.9 und 4.3.10 ersichtlich. Das Bleisignal weist eine deutlich stärkere negative Steigung auf als Quecksilber, obwohl der Massenunterschied lediglich 4 amu beträgt. Die Erklärung findet sich in den Siedepunkten. Während Quecksilber leicht verdampft, verbleibt ein Teil des Bleis bei tiefen Kratern vermehrt im Krater. Diese Fraktionierung würde im Vergleich von Blei und Uran wegen der noch höheren Siedepunktunterschiede noch deutlicher werden. Da Quecksilber zur Korrektur von ^{204}Pb eingesetzt wird, äußert sich die Elementfraktionierung negativ auf das Korrekturverfahren und somit die Präzision. Dies sind die Gründe, wieso für die Ablationen der Realproben ein Krater mit meist etwas über 200 µm Kantenlänge gewählt wurde und lediglich 80 Zyklen (160 Sekunden) lang ablatiert wurde. In den historischen Realproben ist das Problem der Elementfraktionierung deutlich stärker ausgeprägt, weil dort höhere Gehalte an Quecksilber, vor allem zusammen mit Pb inhomogen im Silber verteilt, enthalten sind. Dadurch wird die

Korrektur der Verhältnisse mit ^{204}Pb fehlerhafter, was zu einem Absinken der Präzision führt (vergleiche Werte für Standard und historische Objekte in Tab. 5.4.1). Deshalb ist die mittels fs-LA-ICP-MCMS erreichte Präzision am zertifizierten Standard zwar vergleichbar und je nach Zählstatistik sogar besser als bei manchen TIMS-Messungen, allerdings ist die Präzision bei beiden Analysemethoden bei Realproben signifikant schlechter als bei Standards, wobei sich dies bei der Laserablation deutlicher auswirkt.

Validierung der Richtigkeit mit TIMS

Auch die präziseste Messung kann dennoch falsche Werte ergeben, z. B. durch systematische Abweichungen. Um die Richtigkeit der Pb-Isotopenverhältnisse an Realproben zu quantifizieren, wurde die Bleiisotopie von 47 Galenit-Proben des Rheinischen Schiefergebirges (Messdaten im Anhang VI) mittels Laserablation ermittelt und mit bisher nicht publizierten Daten vorhandener TIMS-Messungen verglichen.

Damit handelt es sich um die erste systematische Erfassung der Bleiisotopie des Rheinischen Schiefergebirges an einer signifikanten Probenanzahl. Gleichzeitig bietet die Messreihe die einmalige Möglichkeit einen Großteil der Probendaten mit TIMS zu vergleichen. Die TIMS-Messungen (Bode, Uni Münster) wurden im Auftrag von Prof. Kirnbauer (TFH Georg Agricola, Bochum) angefertigt und mit den Ergebnissen der fs-LA-ICP-MCMS zunächst außer Haus durch Prof. Kirnbauer verglichen. Eine ausführliche Diskussion findet sich in Kapitel 5.3. TIMS-Messungen an Erzen des Rheinischen Schiefergebirges wurden zwar bereits beispielsweise von Krahn & Baumann (1996), Bode (2008) und Durali-Müller (2005) publiziert, jedoch nicht in der vorliegenden Systematik. Da weiterhin die von den genannten Autoren gemessenen Proben nicht für fs-LA-ICP-MCMS-Messungen zur Verfügung standen, sollen sie an dieser Stelle nicht eingehender diskuttiert werden.

Im Folgenden sind Korrelationsgraphen zwischen den Ergebnissen der Messungen mittels TIMS und fs-LA-ICP-MCMS (196 und 213nm vermischt an Realproben!) aufgeführt. Abb. 4.3.11 weist eine ausreichende Korrelation der beiden Messmethoden aus um die generelle Richtigkeit der Methode fs-LA-ICP-MCMS zu belegen. Die Fehlerbalken der fs-LA-ICP-MCMS-Messungen in den Abb. 4.3.11 bis 4.3.15 konnten wegen ihrer geringen Größe nicht dargestellt werden. Die Fehlerbereiche der TIMS-Messungen waren nicht verfügbar, dürften jedoch ähnlich klein wie bei den MCMS-Messungen (2σ im Schnitt um 1 bis 5 ‰) sein.

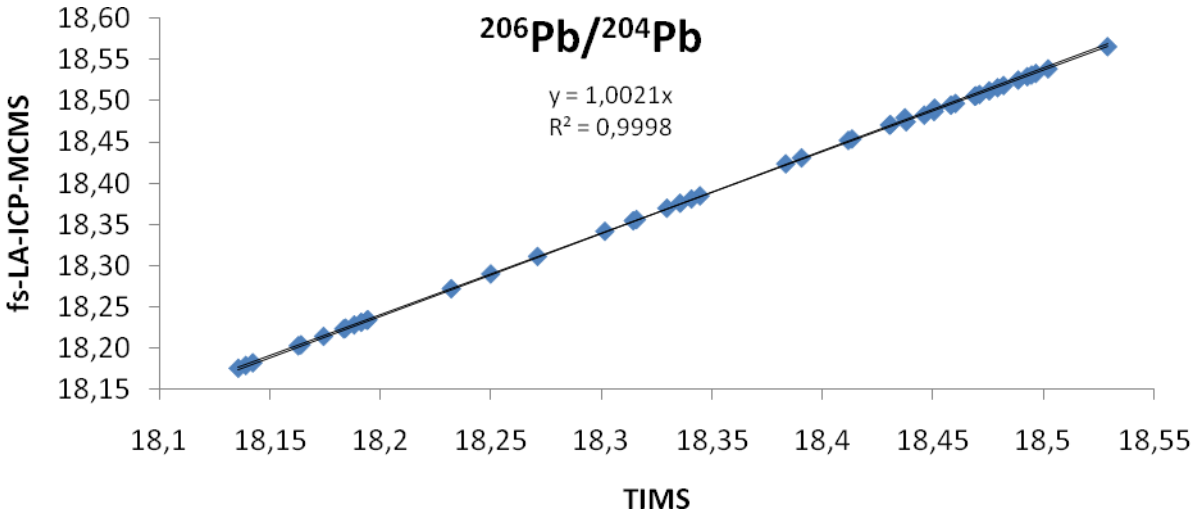


Abb. 4.3.11 Korrelation der Isotopenverhältnismessungen zwischen TIMS (Münster) und fs-LA-ICP-MCMS (Hannover) an 47 Galeniten aus dem Rheinischen Schiefergebirge. Die Vertrauensbereiche beider Analysemethoden sind kleiner als die dargestellten Symbole. Durch die fast perfekte Winkelhalbierende (Korrelationskoeffizient R^2 besser 0,999) ist eine qualitativ überzeugende Korrelation erkennbar. Die Messungen mittels Laserablation liefern demnach für Realproben bei gleichzeitig deutlich höherem Probendurchsatz nicht nur mit TIMS vergleichbar präzise, sondern auch richtige Ergebnisse.

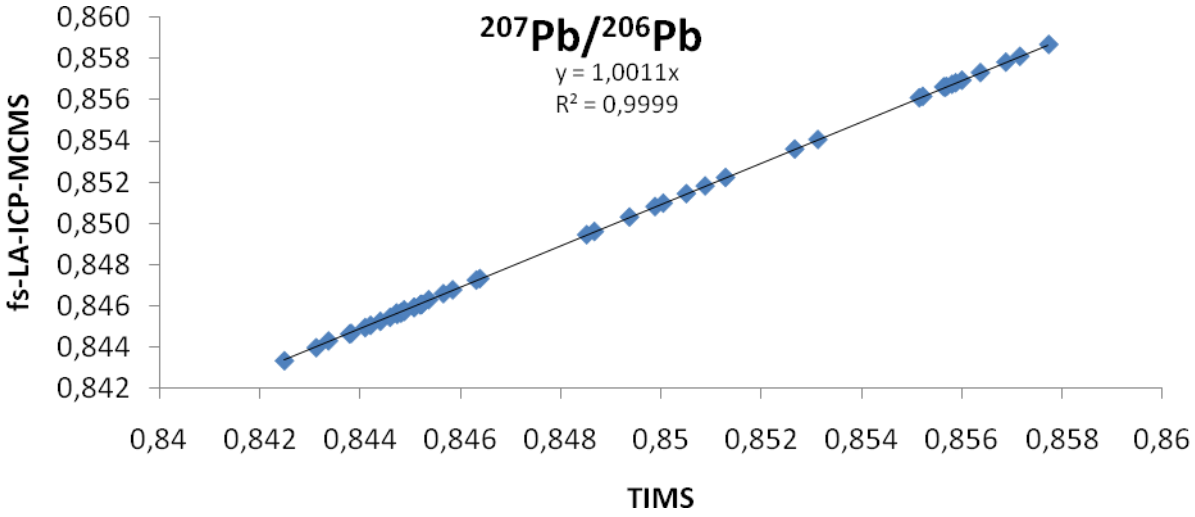


Abb. 4.3.12 Korrelation der $^{207}Pb/^{206}Pb$-Verhältnismessungen zwischen TIMS (Münster) und fs-LA-ICP-MCMS (Hannover) an 47 Galeniten aus dem Rheinischen Schiefergebirge. Auch bei diesem Isotopensystem herrscht eine ausreichende Korrelation zur Bestätigung der Richtigkeit der Laserablations-Messungen.

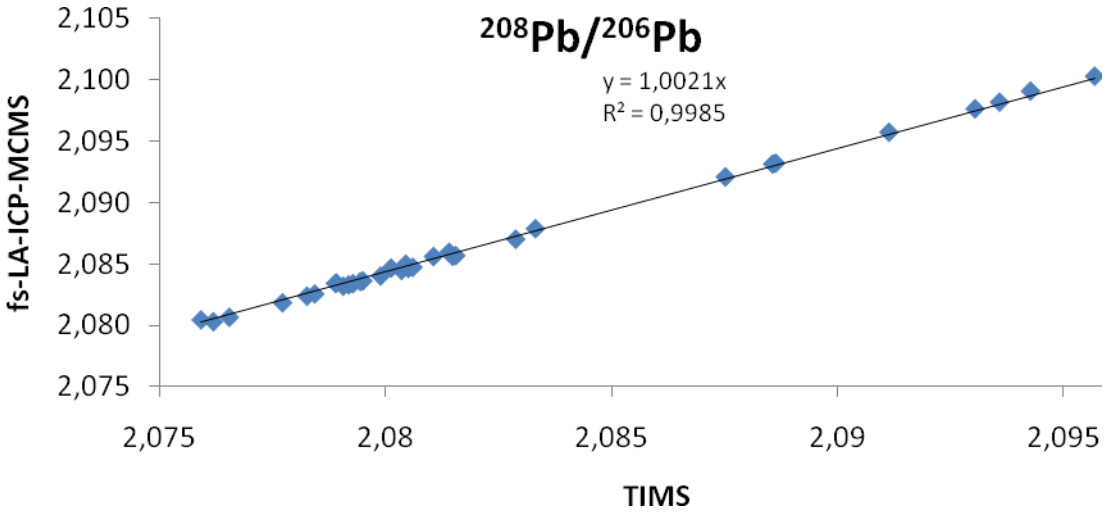


Abb. 4.3.13 Korrelation der $^{208}Pb/^{206}Pb$-Verhältnismessungen zwischen TIMS (Münster) und fs-LA-ICP-MCMS (Hannover) an 33 Galeniten aus dem Rheinischen Schiefergebirge. Die Güte der Korrelation nimmt im Vergleich zu Abb. 4.3.12 leicht ab.

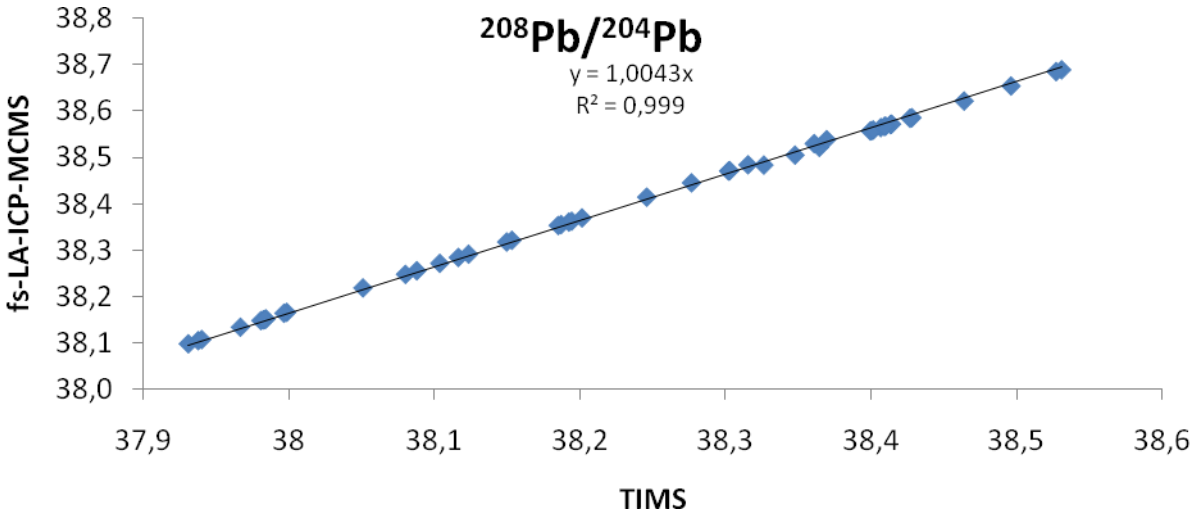


Abb. 4.3.14 Korrelation der $^{208}Pb/^{204}Pb$-Verhältnismessungen zwischen TIMS (Münster) und fs-LA-ICP-MCMS (Hannover) an 47 Galeniten aus dem Rheinischen Schiefergebirge. Auch bei diesem Isotopensystem herrscht eine ausreichende Korrelation zur Bestätigung der Richtigkeit der Laserablations-Messungen.

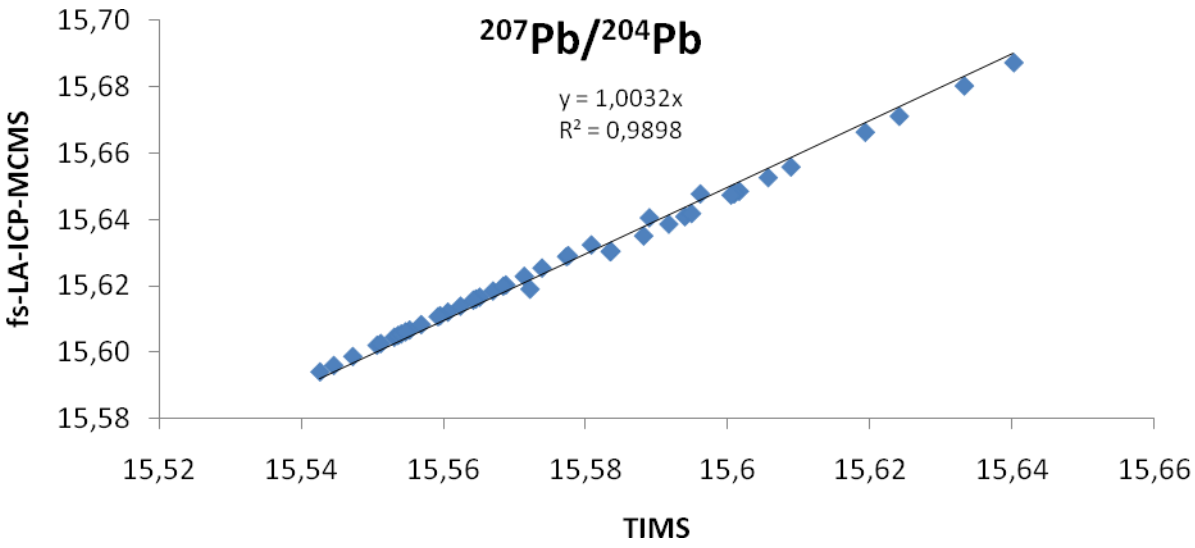


Abb. 4.3.15 Korrelation der $^{207}Pb/^{204}Pb$-Verhältnismessungen zwischen TIMS (Münster) und fs-LA-ICP-MCMS (Hannover) an 47 Galeniten aus dem Rheinischen Schiefergebirge. Die Korrelation zeigt, dass prinzipiell die LA-ICP-MS geringfügig (systematisch um 0,3 %) erhöhte $^{207}Pb/^{204}Pb$-Verhältnisse ergeben hat.

Die Laserablations-Messungen haben im Vergleich zu den TIMS-Messungen leicht höhere Werte ergeben. Für $^{208}Pb/^{204}Pb$ um 0,43 %, für $^{207}Pb/^{204}Pb$ 0,32 %, für $^{208}Pb/^{206}Pb$ 0,21 % und für $^{207}Pb/^{206}Pb$ 0,11 %. Die Fehler für diese Angaben liegen bei 0,01 %. In Abb. 4.3.16 ist eine eindeutige Massenkorrelation zu erkennen.

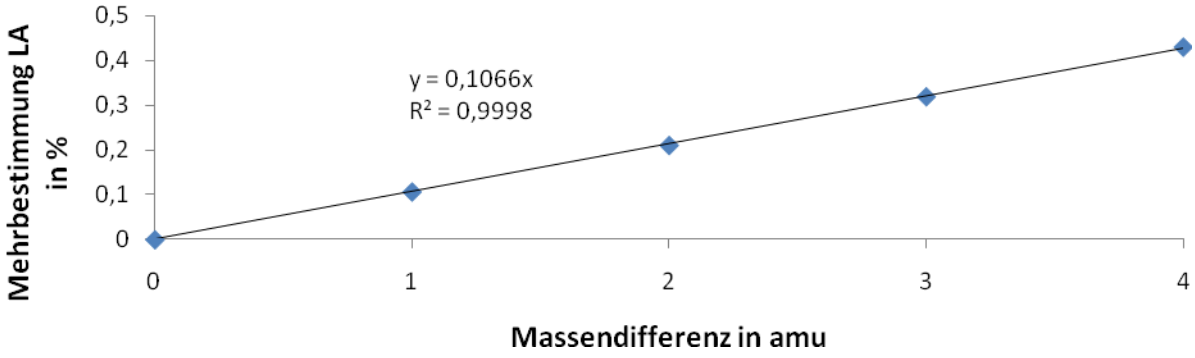


Abb. 4.3.16 Korrelation der Massenabhängigkeit der Isotopenverhältnis-Überbestimmung mittels Laserablation im Vergleich zur TIMS. Die Fehlerbalken konnten auf Grund ihrer geringen Größe nicht dargestellt werden. Die eindeutige Massenabhängigkeit deutet darauf hin, dass es bei den TIMS-Messungen möglicherweise eine Fraktionierung (bei ^{208}Pb bis zu systematische 0,5 %) gegeben hat.

Diese Massenkorrelation kann damit erklärt werden, dass bei den vorliegenden TIMS-Messungen ungünstig aufgeheizt wurde, was zur ungleichmäßigen Verdampfung der unterschiedlich schweren Isotope (Fraktionierung) führt. Dies würde einen Mehrbefund an

^{204}Pb und einen stärkeren Minderbefund für Isotope bedeuten, je schwerer diese sind. Die Korrelation zwischen der Massendifferenz (amu) und Mehrbestimmung bei der LA (Abb. 4.3.16) deutet auf diese Erklärung. Eine Fraktionierung im beobachteten Maße kann beim Ablationsprozess bei Einsatz von fs-Pulsen ausgeschlossen werden (vergl. Kapitel 3.2), zumal hier Werte durch die Ablation mit zwei verschiedenen Wellenlängen (196 und 213 nm) vermischt sind, was im Falle einer Fraktionierung unterschiedliche Ausprägung bedingen müsste. Außerdem wurde weiter oben belegt, dass die Präzision und Richtigkeit für die Ablation des NIST-SRM-Pb 981 (Ablation mit 196 nm) und dem gleichen Standard zu 0,5 % in Silber (Ablation mit 196 nm und 213 nm) zulegiert beinahe identisch ist. Eine eher unwahrscheinliche Erklärung für die erhöhten Verhältnisse bei der LA könnte sein, dass bei der LA ^{204}Pb nicht genau genug durch ^{204}Hg und ^{202}Hg korrigiert wurde. Allerdings spricht der Vergleich der Ergebnisse mit dem zertifizierten Standard SRM NIST 981 (gemessen als Reinbleistandard und 0,5 % zulegierter Gehalt in Silbermatrix) dagegen. Das präziseste, mittels TIMS bestimmte Verhältnis (Langzeiteffekte ausgeklammert) für diesen Standard ist 9,14576(66) (Todt et al. 1996). Der bei der vorliegenden Messreihe ermittelte Wert für eine Einzelmessung mit 80 Zyklen beträgt 9,1455 ± 1,4 ‰ und liegt damit sogar leicht unter statt über dem zertifizierten Wert, jedoch immer noch im Fehlerbereich der Zertifizierung. Nach Zulegierung des Pb-Isotopenstandards in bleifreies Silber (zu 0,5 %) wurde ein identischer Wert, ebenfalls im Fehlerintervall der Zertifizierung bestimmt. Somit liegt der Fehler möglicherweise doch bei den TIMS-Messungen, zumal dieses Heizproblem bekannt ist und öfters auftreten kann (Galer 1999). Galer (1999) bemerkt weiterhin kritisch, dass in anderen Disziplinen als der Mineralogie, dazu zählt auch die Archäometrie, TIMS-Messungen nach der Doppelspike-Methode für hochpräzise und richtige Messwerte zu selten durchgeführt werden, was systematische Fehler verursachen kann. Von der TIMS in Münster, wo die Messungen erfolgt sind, ist in Fachkreisen weiterhin bekannt, dass bei früheren Messreihen oftmals das Referenzmaterial (sehr bleireich) für die Messung in großen Mengen eingesetzt wurde, auch wenn die nachfolgend gemessenen Proben geringe Bleikonzentrationen enthielten. Wurden Standard und Probe bei gleichem Temperaturprogramm gefahren, so gab es beim schwersten Pb-Isotop bis zu 0,5 % Fraktionierung. Dies stimmt mit der Korrelation in Abb. 4.3.16 hervorragend überein. Somit wäre die Richtigkeit der fs-LA-ICP-MCMS-Messungen bestätigt.

Spurenelementmessungen

Für die Spurenelementmessungen wurden zum Teil die in Kapitel 4.1. hergestellten Legierungen, zum Teil industrielle Silberstandards eingesetzt. Dies hatte den Hintergrund, dass die Proben in der Zusammensetzung stark schwanken. Eine Feingehaltsschwankung bei niedrig schmelzenden Legierungen um 10 % kann das Ablationssignal nach Erfahrungswerten signifikant beeinflussen (Lehmann 2007), weshalb matrixangepasste Standards eingesetzt wurden.

Die selbst hergestellten Standards wurden mehrfach mit den zwei industriellen (NA1 und NA1 von der Norddeutschen Kupferaffinerie in Hamburg) geprüft. Diese industriellen Standards wurden seit über 10 Jahren mit verschiedenen Techniken tausende Male vermessen und haben in etwa den Status zertifizierter Materialien. Nicht alle selbst synthetisierte Standards bestanden den Homogenitätstest. Dennoch war es möglich, für die Kalibrierung der Laserablation mindestens 3 passende Standards (mit passendem Bereich) des jeweiligen Spurenelementes einzusetzen. Im Optimalfall wurden mehr Standards eingesetzt, allerdings war es selten möglich Standards mit einem Spurenelement herzustellen, welche auf der Kalibrierfunktion statistisch gut verteilt wären (z. B. 0, 10, 50, 100 ppm). Viele der Standards hatten sehr ähnliche Spurenelementgehalte. Dies hat den Grund, dass beim schmelzmetallurgischen Hantieren kleiner Mengen nicht genau abgewogen werden kann und der verdampfende Anteil nicht wirklich kontrollierbar ist. So verdampft selbst flüssiges Silber merklich (~3 %, Lüschow 1993). In Abb. 4.3.19 ist deshalb eine Kalibrierfunktion mit 3 Standards, darunter ein Nullstandard, aufgeführt, wie sie meistens eingesetzt wurde. Wenige Spurenelemente konnten mit 5 matrixangepassten Standards bestimmt werden.

Der Einfluss der Matrix, besonders bei niedrig schmelzenden Metallen, wie Silber, wurde bereits in einer früheren Arbeit untersucht und diskutiert (Lehmann 2007, siehe da Abb. 4.6.6) und kann bei Ablation mit geringer Laserleistung (2 Hz, 213 nm, ns, 7 J/cm^2) bei einem Silbergehaltsunterschied von 25 % knapp Faktor 3 betragen. Dies verdeutlicht, dass eine zuverlässige Quantifizierung von Silberartefakten im Bereich von 80 % Silberanteil nicht mit Reinsilberstandards alleine durchgeführt werden sollte. Hierzu sei jedoch bemerkt, dass sich die Ablationsrate nur während der ersten 100 Schüsse massiv unterscheidet und sich mehr nivelliert, je tiefer der Krater und je mehr Energie pro Laserimpuls eingetragen wird. Bei hohen Energien (um 15 J/cm^2), wie hier für alle Messungen verwendet, ist der Effekt nur noch sehr gering ausgeprägt (etwa 10 % Signalunterschied, kaum vom Signalrauschen zu

unterscheiden), so dass auch eine Kalibrierung gegen Feinsilberstandards erfolgen kann. So wird dies auch bei der Analyse von historischen Silbermünzen in der Literatur gehandhabt (Sarah et al. 2007). Bei Objekten mit 50 % Silbergehalt oder darunter wird der Effekt der unterschiedlichen Ablationsrate jedoch wieder relevant und kann nur durch Verwendung matrixangepasster Standards zuverlässig minimiert werden. Die Verwendung mikrohomogener Standards ist hierbei wichtig, um die Qualität der Kalibrierfunktionen gewährleisten zu können. Ansonsten müssen pro Standard mindestens 5 Messpunkte gewählt werden, um eine ausreichende Qualität der Kalibrierfunktion zu erzielen.

Die LA-ICP-MS-Messungen erfolgten allgemein mit einer Kopplung eines 213 nm Nd:YAG Lasers Klasse IV der Firma "New Wave" mit einem Massenspektrometer des Typs „X7" der Firma „Thermo Electron Corp." Mit einem Quadrupol als Trenneinheit und einem Kanalelektronenvervielfacher als Detektor. Die Barren und Münzen wurden in der weiter oben beschriebenen Ablationszelle ablatiert. Als Ablationsparameter wurden ein Laserspot von 100 µm, eine Schussfrequenz von 2 Hz und ein Energieeintrag von etwa 15 J/cm^2 gewählt. Als Trägergas wurde Helium eingesetzt, welches mit einem Aerosol aus einer 5 %-igen Salpetersäurelösung vermischt ins Argon-Plasma geleitet wurde. Die Elemente Silber und Kupfer wurden in „high-resolution" und die Spurenelemente in „standard-resolution" Modus gemessen, wobei die Messzeit pro Isotop 10 ms betrug. Die Schusszahl betrug 500, die Ablationstiefe beträgt etwa 200 µm. Als Ablationszelle wurde eine eigens für Münzen entworfene und für den Gasstrom optimierte Zelle (IR-Zelle) eingesetzt. Insgesamt wurden 65 Isotope gemessen. Die wichtigsten davon sind 24Mg, 27Al, 45Sc, 47Ti, 51V, 52Cr, 55Mn, 56Fe, 59Co, 60Ni, 65Cu, 66Zn, 69Ga, 72Ga, 75As, 82Se, 85Rb, 88Sr, 89Y, 90Zr, 93Nb, 95Mo, 101Ru, 103Rh, 105Pd, 107Ag, 111Cd, 115In, 118Sn, 121Sb, 125Te, 133Cs, 137Ba, 139La, 140Ce, 141Pr, 146Nd, 147Sm, 152Sm, 153Eu, 157Gd, 159Tb, 163Dy, 165Ho, 166Er, 169Tm, 172Yb, 175Lu, 178Hf, 181Ta, 182W, 185Re, 189Os, 193Ir, 195Pt, 197Au, 200Hg, 202Hg, 204Hg/Pb, 205Tl, 206Pb, 207Pb, 208Pb, 209Bi, 232Th, 238U, (129Xe zur Dichtigkeitsprüfung).

Die Auswertung des transienten Signals erfolgte standardisiert. Hierfür wurde der „konstante" Signalverlauf (gemeint ist der ohne erkennbaren Gradienten, welcher die Korrosionsschicht ausweist) definiert und zunächst die stärksten Ausreißer (spikes) mit einem Grubbs-Test (keine scharfen Bedingungen, einmalige Durchführung) entfernt. Anschließend folgte eine

10-Punkt-Glättung durch Medianbildung. Nach dieser Signalglättung wurden der Median und der Vertrauensbereich ermittelt. Typisches Rohsignal siehe Abb. 4.1.1 und 4.1.5.

Da die Barren und Münzen in ihren Spurenelementgehalten gewisse Inhomogenitäten aufweisen, wurde eine Mehrfachbestimmung durchgeführt. Bei Barren wurden 3 bis 5 und bei Münzen 1 bis stichpunktartig 3 Messpunkte an möglichst abgeriebenen Stellen gewählt. Es wurden korrosionsarme Stellen gewählt, um den unkorrodierten Kern schneller zu erreichen, was Korrekturen bei Signaldrift durch zu tiefe Krater erleichtert. Die Korrektur der allgemeinen (wenn auch geringen) Signaldrift erfolgte hierbei – wenn nötig - über Silber, Blei und Kupfer. In der Literatur (Sarah 2007) wird bei Silbermünzen gerne lediglich das Ag zur internen Korrektur der ablationsbedingten Signaldrift genommen. Dabei wird jedoch vernachlässigt, dass ein Isotop nicht geeignet ist, um Isotope aus dem gesamten Massenbereich zu korrigieren. Hierbei führt die Korrektur oftmals zu systematischen Abweichungen bei leichten Massen.

Der Einfluss der Korrosionsschicht wird ebenfalls oft übersehen. Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit die Korrektur nur durchgeführt, wenn die Drift über 5 % betrug. Die Korrektur erfolgte dann mit Kupfer für den leichten, mit Silber für den mittleren und Blei für den schweren Massenbereich. In der Realität ergab diese Korrektur jedoch keine wesentliche Signalverbesserung, weil das Signalrauschen oftmals höher als die Drift war. Die Kalkulationen wurden überprüft, indem die Gehalte einzelner Isotope nach der Kalibrierfunktion von zwei Isotopen anderer Elemente berechnet wurden. War die Abweichung im Fehlerbereich, war die Korrektur anwendbar. Diese Kalkulationen sind auch für andere Isotope, als in den Standards enthalten, möglich, weil die Massenspektrometrie eine Absolutmethode ist. Unter Einbeziehung der natürlichen Häufigkeit der Isotope, der Ionisationsenergien und –effizienz, sowie eines gerätespezifischen Umrechnungsfaktors (Signalverstärkungsfaktor), ist es möglich die Gehalte von Elementen zu berechnen, welche von ihrer Masse her sehr nahe an einem Kalibrierelement liegen.

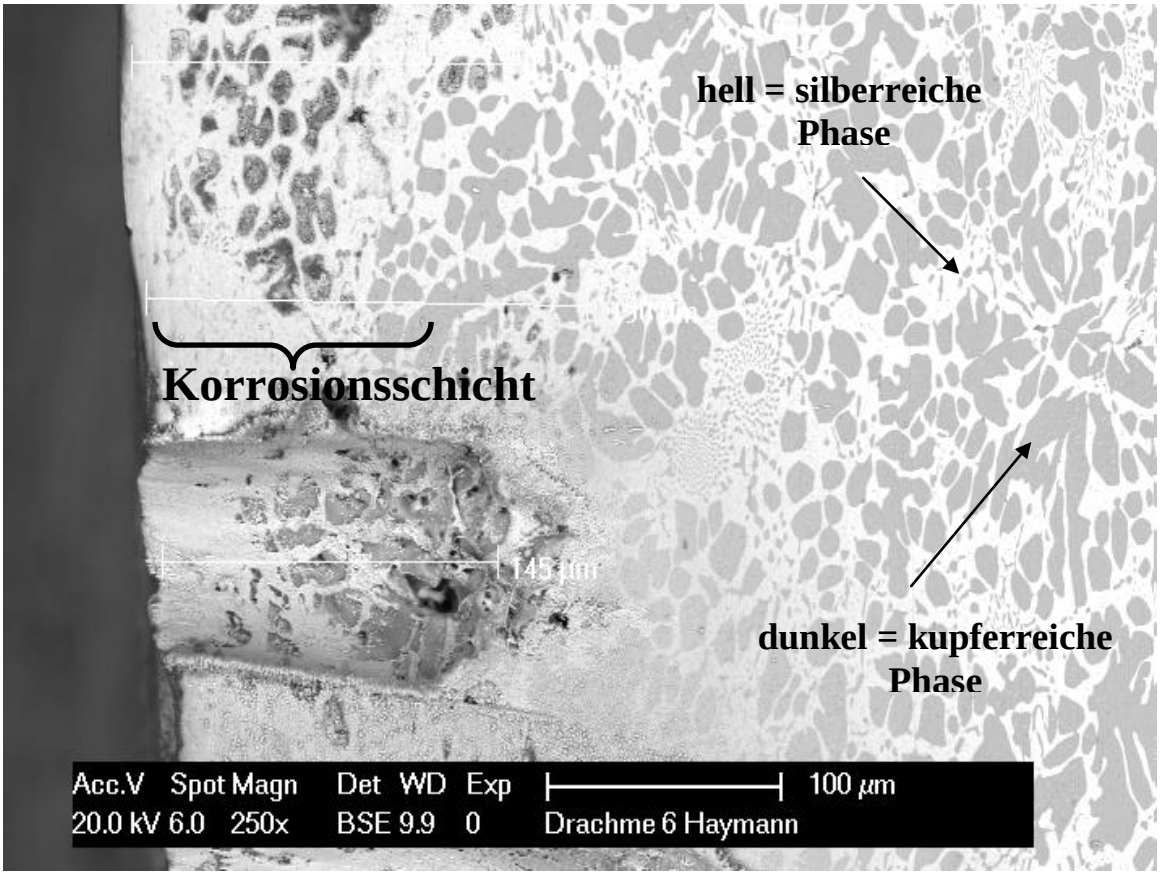


Abb. 4.3.17 Ablation mit dem ns-Laser durch die Korrosionssicht hindurch (REM-Aufnahme). Querschnitt eines so erzeugten Kraters. Zur Auswertung wurde nur was Signal eingesetzt, welches aus dem Kern des Silberbarren/der Münze stammt. Das Erreichen des Kerns wurde verzeichnet, wenn kein Gradient des Signals (besonders bei Silber und Kupfer) mehr sichtbar war. Hierzu sei gesagt, dass die meisten Barren durch Politur genügend korrosionsfreie Stellen aufwiesen und nur selten durch dickere Korrosionsschichten hindurch gemessen werden musste.

Abb. 4.3.18 Querschnitt durch Krater unterschiedlicher Ablationstiefe (linkes REM-Bild). Da die Korrosion an manchen Proben sehr tief reichte, so dass das verwertbare Signal auf Grund des ungünstigen Aspektverhältnisses (Verhältnis Kratertiefe zu Kraterdurchmesser) eine Drift aufwies, wurde bei dickeren Korrosionsschichten eine Vorablation in Form eines Rasters durchgeführt (rechtes Bild), in welchem dann die eigentlich Ablation stattfand. Auf diese Weise konnte eine starke Signaldrift vermieden werden.

Die Quantifizierung der Spurenelemente erfolgte mittels mindestens 3, teils selbst hergestellten, Silberstandards (Kapitel 4.1), da deren Zusammensetzung sich an historischen Silberlegierungen orientiert. Zur Überprüfung der Richtigkeit wurden zwei industrielle Standards abwechselnd als unbekannte Proben gemessen bzw. in die Kalibrierung aufgenommen. Da die Abweichung vom berechnetem und vom Hersteller angegebenen Wert nur gering war (um 5 %, Inhomogenitäten nicht berücksichtigt), wurden die Standards zur Quantifizierung eingesetzt. Dass die so ermittelten Werte prinzipiell richtig sind, zeigt eine Reihe von Vergleichsmessungen mit Objekten, welche an anderen Einrichtungen analysiert wurden und bereits vor Gericht (für Fälschungsanalysen) für die nach dieser Methodik bestimmten Werte entschieden wurde. Eine stichpunktartige Überprüfung der mittels LA ermittelten Werte mittels RFA und ICP-OES brachte im Rahmen der Vertrauensbereiche vergleichbare Werte. Weiterhin kamen zum Vergleich moderne Legierungen (typische Industrieedelmetalllegierungen) zum Einsatz, welche ebenfalls korrekt bestimmt wurden. Eine Reinigung der Proben für die Messung ist nicht notwendig, da zur Auswertung nur Signale aus Tiefen benutzt wurden, in denen kein Gradient der Zusammensetzungen mehr beobachtet wurde, d. h. der unveränderte Kern der Münze/des Barrens erreicht wurde. Es wurden nur Kalibrierungen der Spurenelemente verwendet, welche ein Bestimmtheitsmaß (R^2) besser als 0,97 aufwiesen. Die Güte der so erhaltenen Kalibrierung kann beispielhaft Abb. 4.3.19 entnommen werden.

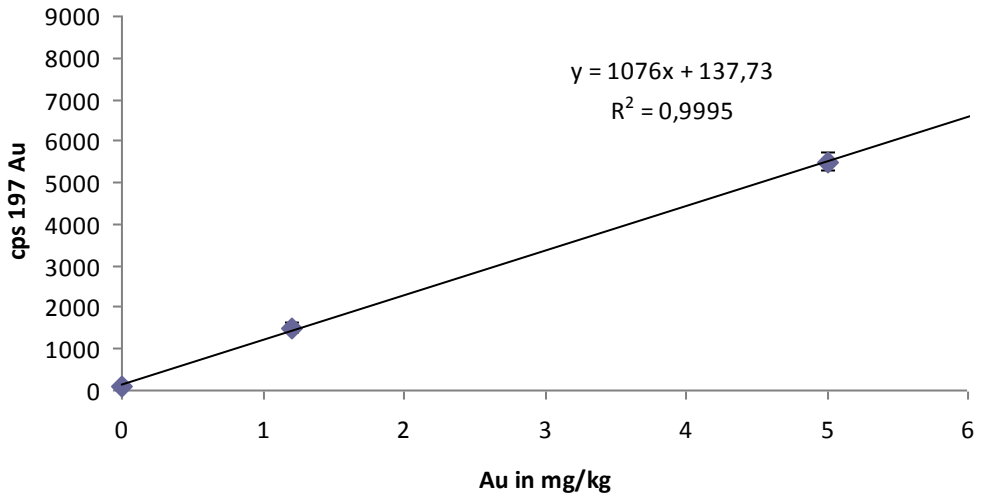


Abb. 4.3.19 Kalibrierfunktion für die Quantifizierung der Spurenelemente der Barren.

Der Vertrauensbereich VB in den Tabellen der LA-Messungen gibt ein Intervall um den Mittelwert an, innerhalb dessen sich der wahre Wert mit einer gegebenen statistischen Sicherheit befindet. Der VB wurde nach Gleichung (4) berechnet. Genaue Werte zu den einzelnen Messungen finden sich im Anhang VI.

$$VB = Mittelwert \pm \frac{t(P, f) \cdot s}{\sqrt{n}} \qquad (4)$$

mit
VB = Vertrauensbereich des Mittelwertes
t = t-Faktor aus der Student-Verteilung
P = statistische Sicherheit (hier 0,05, d.h. 95 % der Messwerte befinden sich im VB)
F = Freiheitsgrade n-1

4.4 Tomographie

Zur Einschätzung des Materialgefüges im Inneren der untersuchten Barren wurde eine Tomographie am Linearbeschleuniger der Universität Hannover durchgeführt. Zweck war es zu erfahren, welchen Porositätsgrad die Barren aufweisen, welche inneren Fehlstellen zu verzeichnen sind und ob Lufteinschlüsse direkt unter der Oberfläche vorhanden sind. Solche Inhomogenitäten (Lunker) direkt unter der Oberfläche könnten Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und der Röntgenfluoreszenz stören, da auch Volumen ohne Metallmatrix vermessen werden könnte. Durch die Lokalisierung solcher störenden Fehlstellen und Lufteinschlüsse sollten an den einzelnen Untersuchungsobjekten Stellen ermittelt werden, an denen Messungen mit weiteren Methoden verfälschte Ergebnisse liefern könnten.

Abb. 4.4.1 Praktischer Aufbau am Linearbeschleuniger. Das linke Bild ist im Laserfokus (dient zur Justage des 40 cm breiten Röntgenstrahls auf die Proben) aufgenommen. Rechts ist der Durchlichtprüfer zur Qualitätskontrolle der Filme abgebildet.

Für die Untersuchung wurden die Proben am Linearbeschleuniger im Institut für Werkstoffkunde (Näheres siehe Geräteliste im Anhang II) der Universität Hannover geröntgt. Der Linearbeschleuniger wurde bei einer Leistung von 8 MeV betrieben und die erzeugte Energiedosis wurde, je nach Dicke der Barren, zwischen 0,17 und 0,6 krad variiert. Die Proben wurden mit Hilfe eines Laserstrahls im Fokus des Linearbeschleunigers positioniert. Der Film-Fokus-Abstand betrug dabei stets 320 cm. Zur Aufnahme wurden direkt hinter der Probe drei lichtempfindliche Filme unterschiedlicher Körnung platziert. Als Filmmaterial kamen mit Silberiodid beschichtete Filme der Firma „Agfa“ mit den Körnungsstufen D3, D4 und D7 und mit den Dimensionen (= Filmmaße in cm) 15/40 bzw. 30/40 zum Einsatz. Die unterschiedlichen Körnungsstufen haben eine unterschiedliche Belichtung der Filme zur Folge, was die Aufnahme unterschiedlicher Ebenen in den Barren ermöglicht. Vor die Filme wurde zwecks Absorption eines Teils der ankommenden Strahlung eine tantalhaltige Folie mit einer Stärke von 0,8 mm eingelegt. Von jeder Probe wurden zur Lokalisierung der Fehlstellen Aufnahmen in einem 0°, 45° und 90° Winkel angefertigt. Die Dosis betrug hierbei für die niedersächsischen Barren 0,12 krad für die Frontalaufnahmen und 0,25 krad für die 45°- und 90°-Aufnahmen. Die bei den gegebenen Parametern vom Gerätehersteller angegebene Auflösung von etwa 1 mm schwankt je nach Dicke der Barren und Abstand zu den Filmen. Alle anderen Parameter, welche einen signifikanten Einfluss auf die Auflösung haben, konnten bei allen Aufnahmen nahezu konstant gehalten werden. Hierzu zählen insbesondere der Film-Fokus-Abstand und der parallele Einfall des Röntgenstrahls, was mit einem Laserstrahlrichter überprüft wurde. Ein größerer Abstand zu den Filmen bewirkt größere Streuung der Röntgenstrahlung am Untersuchungsobjekt, so dass die Auflösung sinkt. Da die Barren jedoch eine vergleichbare Dicke und Größe aufweisen, dürfte der geschätzte Wert für die Auflösung von 1 mm nur geringfügig schwanken. Obwohl die Proben bei allen Aufnahmewinkeln in Reihe aufgestellt waren und damit eine Parallelität aller Proben zum Zentrum des Strahls nicht erreicht werden konnte, wird dies die Auflösung zu den äußeren Stücken hin nicht bedeutsam verschlechtert haben, da der an den Proben resultierende Strahldurchmesser mit über 40 cm stets größer als der Aufnahmebereich war.

5. Auswertung und Diskussion

5.1 Rekonstruktion der Herstellungstechnologie (Tomographie, LFK)

Die Charakterisierung der Herstellungsmerkmale der Barren kann wichtige Hinweise zur Herstellungstechnologie geben, welche sich regional betrachtet durch lokale Einflüsse unterschieden haben kann. Die Ergebnisse ermöglichen es die beiden Barrengruppen der norddeutschen und mitteldeutschen Barren durch zusätzliche Kriterien effektiver miteinander zu vergleichen und die Herkunftslokalität verlässlicher eingrenzen zu können. Die innere Materialstruktur und Homogenität der Barren bilden hierbei ein wichtiges Herstellungscharakteristikum, weshalb diese Parameter als erstes näher untersucht wurden. Gleichzeitig ermöglicht es die Rekonstruktion der Herstellungsmerkmale, die metallurgischen Fertigkeiten unserer Ahnen besser zu begreifen, um so ein besseres Verständnis für das Leben im Mittelalter zu entwickeln.

Abb. 5.1.1 Bild und Röntgenaufnahme eines repräsentativen norddeutschen Barrens aus dem Bestand von Braunschweig. Der Barren zeigt eine dichte Struktur und nur wenige Fehlstellen (und eine moderne Bohrung), was einen sorgfältigen Guss ausweist. Die Schattierungen rühren von der unebenen Rückseitenoberfläche her. Der Riss ist durch die mehrfache Stempelung verursacht.

Zur Einschätzung des Materialgefüges im Inneren der untersuchten Barren wurde eine Tomographie am Linearbeschleuniger durchgeführt. Diese Untersuchungen erlauben v. a. Aussagen zur inneren Struktur der Barren (Porosität, Risse, Gaseinschlüsse, etc.). Solche

Inhomogenitäten (Lunker) unter der Oberfläche geben direkte Hinweise auf die Herstellungstechnik. Weiterhin können sie die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit verfälschen, da bei diesem Verfahren auch Volumen ohne Metallmatrix vermessen werden könnte. Durch die Lokalisierung der störenden Fehlstellen und Lufteinschlüsse können an den einzelnen Untersuchungsobjekten Stellen ermittelt werden, an denen Messungen mit weiteren Methoden ungenaue Ergebnisse liefern könnten, weshalb diese Stellen bei den Messungen gemieden werden sollten. Für die Untersuchung wurden die Proben am Linearbeschleuniger der Universität Hannover, Institut für Werkstoffkunde, geröntgt.

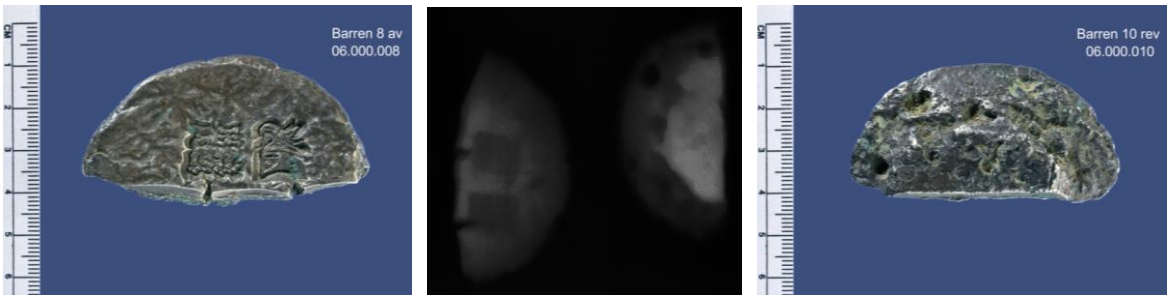


Abb. 5.1.2 Röntgenaufnahme von Bruchstücken norddeutscher Barren aus dem Bestand von Hannover. Die Barren wurden im Mittelalter mit einem Meißel zerteilt. Durch die sehr hohe Prägekraft, mit welcher die Punzen eingeschlagen worden sind, wurde offenbar so viel Spannung ins Material eingebracht, dass sich nahe den Punzen bevorzugt Risse gebildet haben. Die abgebildeten Tomographieaufnahmen sind zu den Fotos um 90° gedreht.

Abb. 5.1.1 und 5.1.2 enthalten Röntgenaufnahmen von repräsentativen niedersächsischen Barren bzw. Fragmenten, bei denen die hellen Bereiche größere Materialdichten und die dunklen Bereiche Hohlräume und geringe Materialdichten repräsentieren. Die Tomographieaufnahmen verdeutlichten, dass norddeutsche Silberbarren keine gravierenden Lufteinschlüsse im Kernmaterial oder direkt an der Oberfläche aufweisen, die größer als 1 mm sind (Auflösungsgrenze des Tomographen). Bei einigen Barren sind auch Anbohrungen erkennbar (siehe Tomographiebilder im Anhang IV), die auf Grund ihres Korrosionsgrades wahrscheinlich mittelalterlichen Ursprungs sind. An einzelnen Barren zeigen sich vom Rand ausgehende Risse. Diese haben gewöhnlich eine Größe von einigen mm bis einigen cm. Besonders auf der Rückseite der Barren sind kleine Oberflächenrisse erkennbar, die durch das Verziehen des abkühlenden Materials bedingt sind. Auch die Materialverformung durch die Stempelung erzeugte bei den Barren Risse, die meistens auf die Fläche um die Einpunzung beschränkt sind und bei einer Teilung der Barren die bevorzugten Bruch- und Rissstellen bildeten.

Abb. 5.1.3 Röntgenaufnahme einiger mitteldeutscher Barren (Inventarnummern 3302 bis 3107) aus dem Schatzfund von Erfurt. 2 der 6 Barren sind mit Draufsichtaufnahmen abgebildet (Inventarnummern 3302 und 3106). Im Gegensatz zu norddeutschen Barren zeigen diese zahlreiche Fehlstellen und Lunker, welche einen weniger sorgfältigen Guss in einer feuchten Sandform ausweisen.

Bei einigen Stücken scheint die nach dem Erstarren des Silbers erfolgte Einpunzung auch die marginalen Risse verursacht zu haben, was ein Hinweis für die angewendete, beträchtliche Prägekraft ist. Das Vorkommen von Punzen auf allen Seiten der Barren und die dazugehörigen Materialdefekte zeigen, dass die niedersächsischen Stücke erst nach dem Abkühlen der Schmelze gestempelt wurden (Abb. 5.1.4).

Abb. 5.1.4 Von beiden Seiten gepunztes norddeutsches Barrenbruchstück (linkes und mittiges Bild, Barren BT3 aus Bestand Braunschweig). Rechts Bild eines mitteldeutschen Barrens mit tief eingedrückter Punze, ohne jegliche Risse. Die Aufnahmen bestätigen, dass die norddeutschen Barren im Gegensatz zu den mitteldeutschen Barren erst nach dem Abkühlen auf einer harten Unterlage gepunzt wurden. Bei mitteldeutschen Barren erfolgte die Punzung eindeutig im zähflüssigen Zustand des Silbers.

Die Anzahl der verschiedenen Stempel reicht von einem bis drei, wobei oft Doppelstempelungen vorkommen. Bisher konnten nur zeitgenössische Überstempelungen nachgewiesen werden, welche die Barren zum Verkehr in einer anderen Stadt frei gaben. Im Falle von Hildesheim und Hannover sind 4 ähnliche Überstempelungen bekannt (Abb. 2.27, Barren 19-21 aus dem Bestand Hannover und B11 aus dem Bestand Braunschweig, siehe Anhang III). Bei den mitteldeutschen Stücken wurde die Stempelung dagegen teilweise noch im erhitzten Zustand vollzogen, da einige Stempel ungewöhnlich tief ins Material ragen und

die Ränder Merkmale einer nicht komplett erstarrten Schmelze aufweisen (Abb. 5.1.4). Auch Risse durch die ausgeübte Prägekraft sind in der Regel nicht zu erkennen. Die Rückseiten der Barren weisen alle eine ähnliche Rauheit auf, was auf einen teilweise ähnlichen Herstellungsprozess hindeutet. Durch die Röntgenaufnahmen bei verschiedenen Winkeln ist zumindest teilweise ersichtlich, dass diese Unebenheiten auf die gewölbte Rückseitenoberfläche (Revers) beschränkt sind. Die deutlich sichtbaren Risse bei einigen niedersächsischen Teilstücken entstammen dem Teilungsprozess der ursprünglichen Ganzbarren, was einen Hinweis auf den hohen Wert und die Verwendung als Zahlungsmittel gibt. Im Vergleich zum niedersächsischen Bestand zeigen sich bei den Erfurter Barren signifikante Unterschiede hinsichtlich der Materialverteilung in den Barren (Abb. 5.1.1 und 5.1.3). Die Aufnahmen zeigen deutlich das Vorhandensein von großen Lufteinschlüssen (dunkle Bereiche), deren Form sehr unregelmäßig ist. Die Größe dieser Lufteinschlüsse, die teilweise auch die Barrenoberfläche durchdringen, schwankt im Bereich von unter 3 mm bis über 50 mm. Bedingt durch die Größe dieser Lufteinschlüsse sind nicht nur Durchbrüche am Avers sondern auch am Revers zu beobachten. Insgesamt deuten diese Ergebnisse auf eine etwas andere Herstellungsweise hin als bei den niedersächsischen Barren. Das Vorhandensein von deutlich größeren Lufteinschlüssen, die zudem tief in das Materialinnere reichen, deutet auf einen Guss in einer feuchten Form hin. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass der Guss, wie in zahlreichen Quellen vermutet wird (Loehr 1931), in einer halbkugeligen Form erfolgte, deren Feuchtigkeitsgehalt bei den Erfurter Stücken deutlich größer war als bei den niedersächsischen, was unterschiedlich große Luft- oder Dampfeinschlüsse im Barren verursachte.

Optische Oberflächenuntersuchungen am Erfurter Barrenbestand in Weimar legten nahe, dass die Barren in eine Sandform gegossen wurden, die für die raue Oberflächenbeschaffenheit des Reverses verantwortlich ist. Anscheinend wurden die niedersächsischen Gussformen sorgfältiger für den Guss vorbereitet als die Erfurter. Bei den Erfurter Barren konnten zudem keine Hinweise bezüglich Form, Größe oder Porenverteilung der Materialfehler festgestellt werden, die auf einen mehrmaligen Gebrauch einer Form schließen lassen. Da diese 14 Barren zusammen mit 3141 Münzen (Turnosgroschen) und anderen Silbergegenständen in einem zusammengehörigen Fundkomplex gehoben wurden und dieser als Besitz eines jüdischen Kaufmannes gedeutet wird, wird angenommen, dass die Barren in kurzen Zeitabständen entstanden sind (Mecking und Lehmann 2010).

Weitere Hinweise auf die Herstellungstechnik kann die Leitfähigkeitsmessung (LFK) liefern, welche direkt mit dem Feingehalt (hier: Silbergehalt) korreliert (Abb. 5.1.6, Lehmann 2007). Die mittelalterlichen Barren bestanden nämlich hauptsächlich aus einer Legierung von Silber mit Kupfer, die in ihrer Zusammensetzung stark schwanken konnte. Dies liegt z. T. darin begründet, dass der Feingehalt per Gesetz oft neu festgelegt worden ist. Geringe Bleirückstände (unter 1 bis 12 %, siehe Tabelle 5.2.1) im Barrenmetall waren nicht gewollt und sind auf die mittelalterliche Herstellungstechnologie (Kupellation, siehe Kapitel 3.4) zurück zu führen.

Da die LFK eines Metalls schon durch kleinste Lunker und Verunreinigungen, wie z. B. eingeschlossene Luftblasen oder die Gusskruste, gesenkt wird, stellt die LFK ergänzend zur Tomographie eine geeignete Methode zur Charakterisierung der Verteilung von Materialfehlern und deren Gradienten dar. Da schon sehr kleine Fehlstellen eine registrierbare Veränderung der Leitfähigkeit bewirken, ist eine sehr genaue Positionsbestimmung dieser Fehlstellen möglich. Die Verteilung und Lokalisierung solcher Fehlstellen ermöglicht Rückschlüsse auf die Herstellungsmethode. Da die vorgenommenen LFK-Messungen auch durch dünne, nicht leitfähige Schichten möglich sind, bietet diese Methode zusätzlich den Vorteil, dass ohne Beeinflussung auch durch eine Korrosionsschicht hindurch gemessen werden kann.

Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten mit dem Gerät „AutoSigma 2000“ der Firma „Hocking“, wobei eine Sonde mit einem Innendurchmesser von 11,5 mm bei einer Frequenz von 60 Hz eingesetzt wurde. Bei diesen Spezifikationen beträgt die maximal erreichbare Tiefe etwa 2 mm (Hammer et al. 1997). Die Messungen erfolgten an den ebensten Flächen der Barren, weil auch Unebenheiten wegen des geringeren Untersuchungsvolumens zu einer Veränderung der Leitfähigkeit führen. Dieser Effekt kann durch Messung mehrerer Punkte herausgemittelt werden. Deshalb wurden mindestens 5 Messpunkte am Avers und Revers ausgewählt, wobei bis zu 10 Messungen pro Punkt durchgeführt wurden. Insgesamt wurden bis zu 100 Messungen pro Silberbarren durchgeführt, um Leitfähigkeitsschwankungen durch Unebenheiten und unterschiedliche Aufsatzwinkel zu kompensieren. Lediglich bei den Teilstücken, die nicht genügend plane Flächen aufwiesen, wurden weniger Messpunkte festgelegt. Die einzelnen gemittelten Messergebnisse können Anhang VI entnommen werden.

Die durchschnittliche Leitfähigkeit der Erfurter Barren liegt bei 39,57 ± 5,87 MS/m, die der niedersächsischen Barren bei 18,7 ± 5,5 MS/m, wobei bei allen Barren der Avers stets eine höhere Leitfähigkeit d. h. höheren Feingehalt aufweist als der Revers (Abb. 5.1.5).

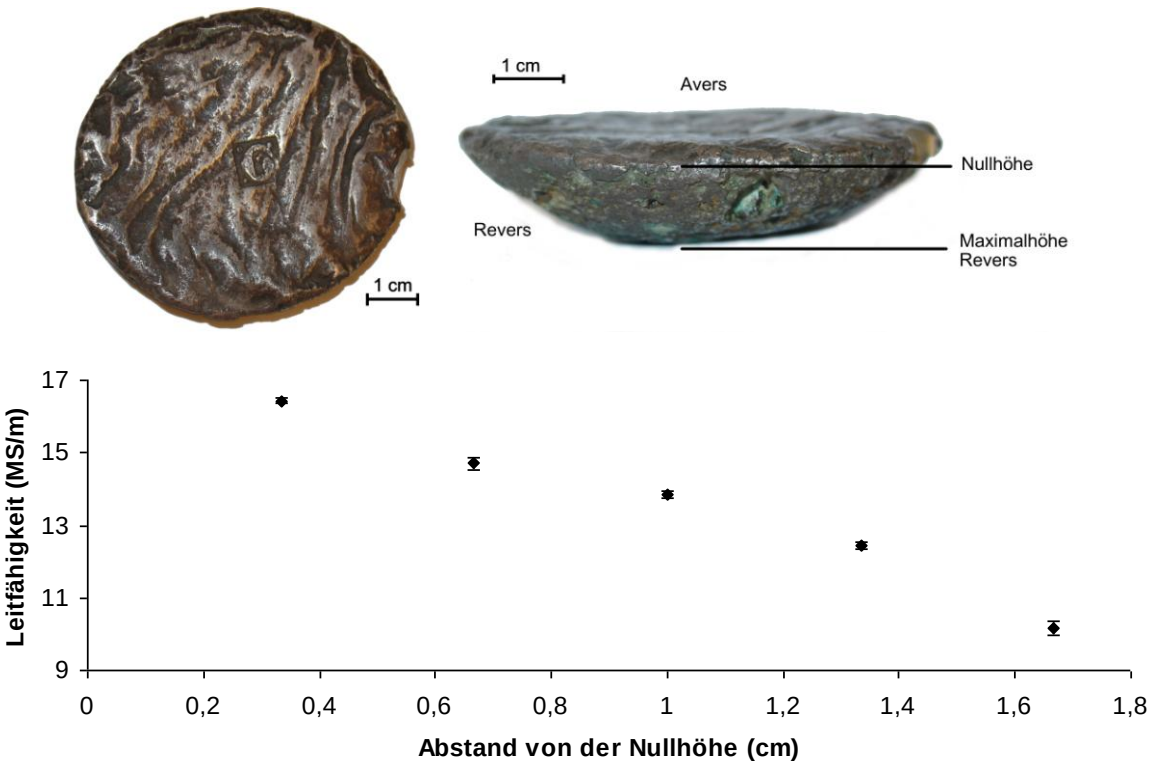


Abb. 5.1.5 Leitfähigkeitsverlauf vom Avers zum Revers des oben abgebildeten Barrens (Barren Nr. 4 aus dem Bestand Hannover). Der Abfall der Leitfähigkeit ist ein Hinweis auf Segregation und die Herstellungstechnologie. Definition von Avers/Revers, der Null- und Maximalhöhe bei einem Barren ist über dem Diagramm dargestellt.

Eine mögliche Erklärung für die stufenweise LFK-Abnahme liefert die Annahme, dass die Barren vom Avers zum Revers hin langsam erstarrt sind und zuerst die silberreiche Phase auskristallisiert ist. Die Erstarrung erfolgte demnach in einer Gussform, deren Wärmeleitfähigkeit deutlich schlechter war als die des erstarrenden Materials. Dies ist z. B. bei Ton oder Sand der Fall, worauf ebenfalls die mikroskopischen Spuren auf den Reversen hindeuten. Zur Erhärtung dieser Annahme wurden die Barren auf Segregation hin untersucht. Zur Feststellung des Segregationsgrades wurden bei einigen Stücken, deren Rauheit am Revers am schwächsten ausgeprägt war und die damit genügend plane Flächen boten, die Messpunkte in bestimmten, unterschiedlichen Höhenabständen zur Nullhöhe gewählt. Als Nullhöhe wurde der Übergang zwischen Avers und Revers definiert (Abb. 5.1.5), welcher durchschnittlich etwa 1 mm unter der Fläche des Averses lag. Bei Barren, die eine gleichmäßig korrodierte Reversoberfläche mit geringem Porositätsgrad besitzen, ist anscheinend eine deutliche Segregation zu beobachten. Abb. 5.1.6 zeigt, dass bei einigen wenigen Barren ein nahezu proportionaler Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Abstand von der Nullhöhe zu verzeichnen ist. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass die Barren langsam vom Avers beginnend erstarrt sind. Die Abkühlgeschwindigkeit scheint

langsam genug gewesen zu sein, so dass sich unterschiedlich reine Phasen in bestimmten Zonen abscheiden konnten. Dies macht sich auch optisch durch eine teilweise stärkere Korrosion des Reverses bemerkbar. Röntgenfluoreszenzmessungen bestätigen die LFK-Ergebnisse für norddeutsche Barren (Abb. 5.1.6).

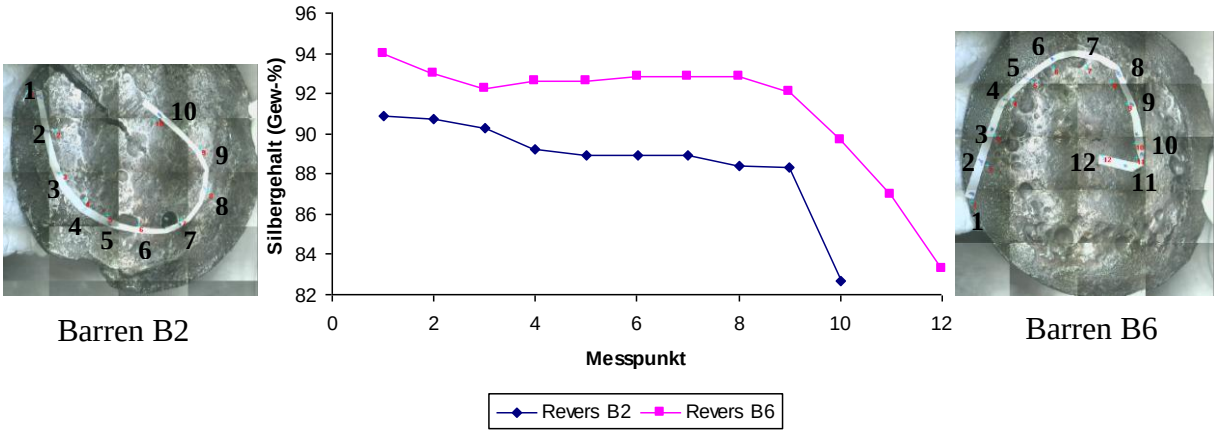


Abb. 5.1.6 Silbergehaltsverlauf vom Rand des Barrens bis zur Mitte der Rückseite. Die RFA-Messungen bestätigen die durch die Leitfähigkeitsmessungen identifizierte Segregation. Damit wäre bestätigt, dass die LFK bei den Barren vom Silbergehalt abhängt und als einfache Methode zur Identifizierung von Barrensegregation geeignet ist.

Die durchschnittliche Leitfähigkeit der Averse beträgt 43,2 ± 6,3 MS/m für die Erfurter bzw. 21,6 ± 6,1 MS/m für die niedersächsischen Barren und die der Reverse 36,0 ± 5,8 MS/m bzw. 15,8 ± 4,8 MS/m. Diese ähnlichen Differenzen zwischen Avers und Revers sind ein Indiz dafür, dass die Barren vom Avers an langsam erstarrt sind, so dass es teilweise zu einer Segregation gekommen sein kann. Bis auf einige Ausnahmen beträgt die durchschnittliche Differenz der Leitfähigkeit zwischen Avers und Revers eines Erfurter Barrens etwa 7 MS/m und die eines niedersächsischen Barrens etwa 6 MS/m. Diese signifikante Differenz ist wegen der Eindringtiefe des Wirbelstroms von bis zu 2 mm, weniger auf Korrosionseffekte zurückzuführen, da dieselbe Beobachtung bei allen Barren, die eine Dicke über 1 cm aufweisen, gemacht wurde und eine Korrosionsschicht von bis zu 0,1 mm Dicke wegen der Abhebekompensation keinen großen Einfluss auf den Messwert haben dürfte. Die Tatsache, dass der Revers eine deutlich rauere Oberfläche als der Avers zeigt, senkt zwar die Leitfähigkeit ab, allerdings muss diese Absenkung an einem Barren stets ähnlich groß sein, da die Oberfläche des Revers eine durchgehend ähnliche Rauhigkeit zeigt. Viele Barren zeigen jedoch eine höhenabhängige gestaffelte Abnahme der Leitfähigkeit vom Avers zum Revers, wodurch der Einfluss der Oberflächenstruktur weitestgehend ausgeschlossen werden kann. Hierfür spricht auch die Tatsache, dass bei mehreren Erfurter Barren an allen Stellen des Reverses beinahe konstante Werte gemessen wurden, bei anderen Barren wiederum nicht

(Abb. 5.1.7). Bei Barren 3098 ist ein solcher beinahe konstanter Verlauf zu beobachten. Der Abfall der Leitfähigkeit im Boden des Barrens (Scheitelpunkt der Kuppe) ist leicht dadurch zu erklären, dass der Barren an dieser Stelle durch die Einpunzung auf der Gegenseite mechanisch so verformt wurde, dass dort viele Materialdefekte entstanden sind. Dieser Effekt konnte bei allen untersuchten Barren beobachtet werden.

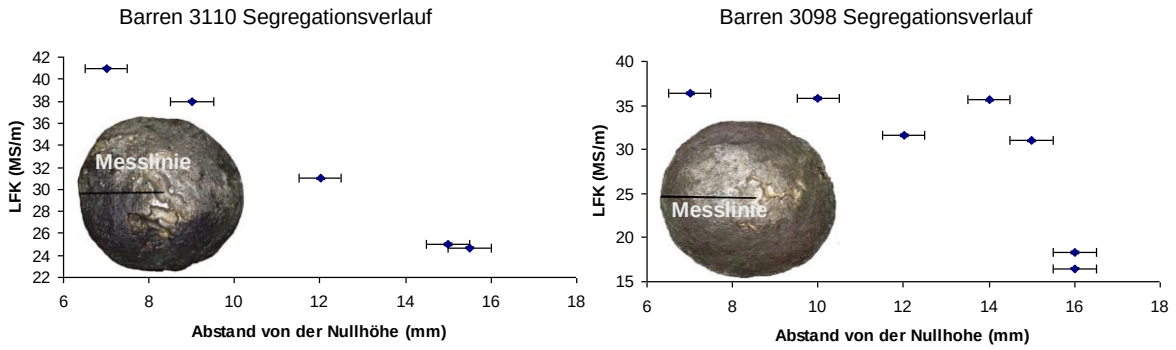


Abb. 5.1.7 Leitfähigkeitsverläufe an Silberbarren aus dem Schatzfund von Erfurt (mitteldeutsche Barren). Während bei dem Barren (Bsp. links) indirekt eine Segregation messbar ist, weisen andere Barren nur geringe Spuren einer Segregation (zum Revers hin langsam abfallende LFK) auf. Dies deutet darauf hin, dass die Silberschmelze schnell abgekühlt ist, so dass es in vielen Fällen zu keiner starken Ausprägung der Segregation gekommen ist.

Zwar zeigt sich bei allen Barren ein ähnlicher LFK-Verlauf, allerdings ist dieser bei den Erfurter Barren am schwächsten ausgeprägt. Bei den Barren mit den Nummern 3098/98 und 3100/98 sowie den kleineren Exemplaren konnte keine Segregation festgestellt werden. Dies stellt ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal zu den niedersächsischen Stücken dar, wo bei allen untersuchten Ganzbarren ein ähnlich ausgeprägter Verlauf der LFK gefunden wurde. Zusammen mit den Röntgenaufnahmen ist dies ein wichtiger Hinweis auf teilweise unterschiedliche Herstellungstechnologien. Die Materialcharakteristika deuten darauf hin, dass die Erfurter Barren deutlich schneller erstarrt sind als die niedersächsischen. Diese Erklärung korreliert mit der unterschiedlich starken Ausprägung der Lunker. Die schnellere Abkühlung der Erfurter Barren, welche – wie auch die niedersächsischen Stücke – in Ton-/Sandformen gegossen wurden, muss durch ein Kühlmittel erfolgt sein, im einfachsten Fall mittels Wasser. Dies kann teilweise unbewusst allein durch eine sehr feuchte Gussform bedingt worden sein. Dadurch erstarrten die meisten Erfurter Barren so schnell, dass große Luft- oder Dampfblasen aus der feuchten Gussform im Metall der Barren eingeschlossen wurden und es nicht zu einer merklichen Segregation gekommen ist. Ob sich durch dieses Herstellungscharakteristikum ein Unterscheidungsmerkmal zwischen mitteldeutschen und norddeutschen Silberbarren ableiten lässt, ist jedoch nicht zwingend, da der

Verwendungszweck der Barren einen entscheidenden Einfluss auf Art und Sorgfältigkeit der Herstellung haben kann. An dieser Stelle ist als Schlussfolgerung die Vermutung zulässig, dass die sorgfältiger hergestellten Barren, die norddeutschen Barren, wohl eher für den Zahlungsverkehr gedacht waren als die weniger sorgfältig hergestellten mitteldeutschen Barren, welche womöglich nur eine Hortungs- oder Transportfunktion erfüllten. Diese Erklärung korreliert mit den Vermutungen in der Literatur (Loehr 1931, Denicke 1984, Lehmann 2007).

5.2 Feingehalt (µ-RFA)

Der Feingehalt der Silberbarren (Verhältnis von Silber zu Kupfer innerhalb der Barrenlegierung) kann wichtige Hinweise zur Klärung des Verwendungszwecks liefern. Der Vergleich mit Barren anderer Regionen und thematisch passenden Münzen kann ferner nicht zu unterschätzende Aufschlüsse über die Relation der Barren zur regionalen Währung und ihrer finanzpolitischen Bedeutung geben.

Der hohe kunsthistorische Wert der wenigen erhaltenen Barren erlaubte nur die Bestimmung des Feingehaltes ohne diese Objekte sichtbar zu beschädigen. Eine flüssiganalytische Bestimmung ist zwar deutlich genauer und birgt weniger Fehlerquellen als zerstörungsfreie Techniken, allerdings macht es die Inhomogenität der Barren erforderlich, gleich mehrere Stellen an einem Barren zu beproben. Hauptverantwortlich für die Inhomogenitäten ist die in Kapitel 5.1 festgestellte Segregation. Die Mehrfachbestimmung wäre notwendig, um repräsentative Ergebnisse zu erhalten, da die vorangegangenen Messungen belegt haben (Lehmann 2007), dass unterschiedliche Herstellungstechnologien verwendet wurden und damit auch bei verschiedenen Barren das Ausmaß von Konzentrationsgradienten und Inhomogenitäten unterschiedlich groß sein kann. Aus diesem Grund konnte auch im Mittelalter durch eine punktuelle Beprobung nicht in jedem Fall der genaue Feingehalt ermittelt werden. Da eine derartige zerstörende mehrmalige Beprobung kaum retuschierbar wäre, kam eine flüssiganalytische Untersuchung aus Gründen der Ästhetik nicht in Frage. Deshalb wurden die Haupt- und Nebenbestandteile mittels zerstörungsfreier µ-Röntgenfluoreszenzanalyse (µ-RFA) bestimmt. Da die Laserablation ihre Stärke bei der Spurenelementbestimmung hat, jedoch die Bestimmung von Hauptbestandteilen aus relativ niedrig schmelzenden Legierungen, wie Silber, aufwendig und sehr korrekturintensiv ist, wurde der Feingehalt mittels der etablierten, bewährten und schnell durchführbaren Röntgenfluoreszenz bestimmt und nur Stichprobenartig mittels LA-ICP-QMS nachgemessen.

Für die µ-RFA wurden pro Barren und Fläche (Avers und Revers) jeweils 10 Messpunkte an abgeriebenen Stellen ausgewählt und die Einzelergebnisse gemittelt. Ein stichpunktartiger Vergleich mit LA-ICP-QMS diente zur Überprüfung der Richtigkeit. Zusätzlich wurde das AgK/AgL-Linienverhältnisse eingesetzt, um die Vermessung von Korrosionsschichten zu vermeiden. Solange sich das Verhältnis im, in Kapitel 4.2 beschriebenen, Intervall (0,04 bis 0,05) bewegte, wurde am durch Abrieb (im Museum, durch Politur der Stücke für die Ausstellung) freigelegten Kern gemessen. Die genauen Parameter, Kalibrierstandards, Überprüfung mit anderen Methoden und die Kontrolle auf Korrosionsschichten sind in Kapitel 4.2 beschrieben. Die einzelnen Ergebnisse für alle untersuchten Barren sind in Tabelle 5.2.1 aufgeführt. Zum Vergleich der Feingehalte sind in Abb. 5.2.1 die Feingehalte der aus dem Erfurter Schatzfund (relevant für die mitteldeutschen Barren) analysierten Münzen (Turnosgroschen) aufgeführt.

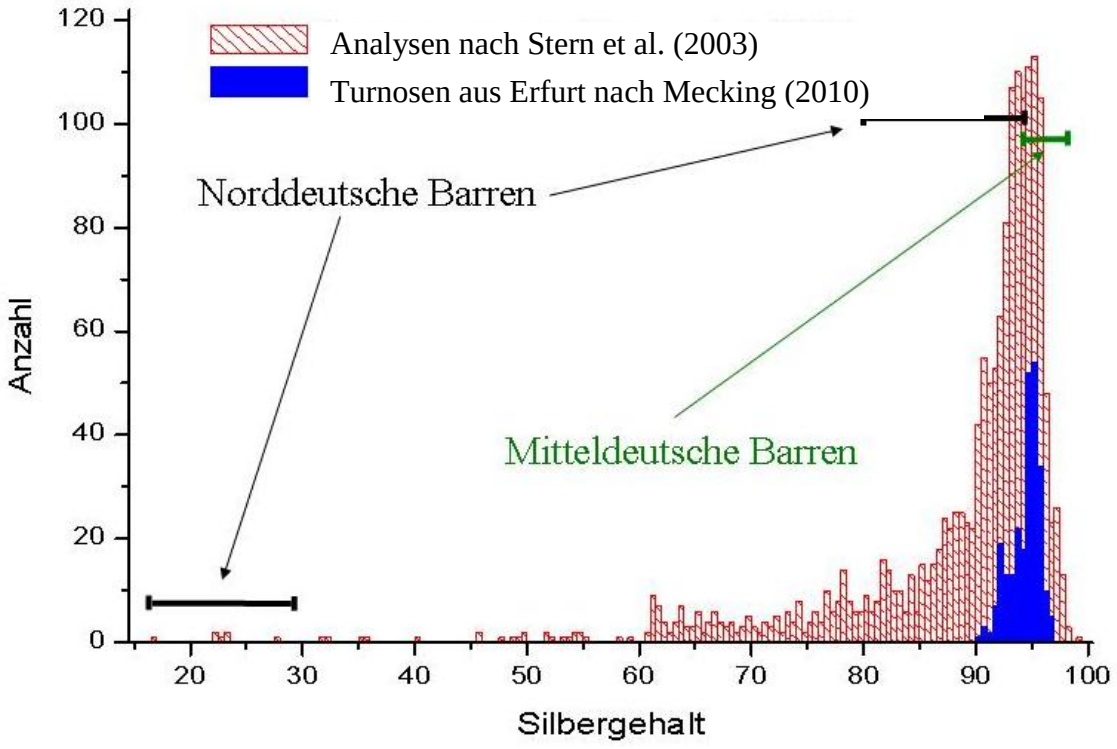


Abb. 5.2.1 Vergleich der Silberbarrenfeingehalte der Barren mit Münzen (Turnosen) aus dem Schatzfund von Erfurt (gefunden zusammen mit den mitteldeutschen Barren) und einem Münzdurchschnitt des europäischen Mittelalters. Die Feingehalte der mitteldeutschen Barren überschneiden sich nur geringfügig mit den Münzen (Turnosen) aus dem gleichen Schatzfund, weshalb die Münzen als Silberquelle für die Barren auf den ersten Blick nicht in Frage kommen. Dies ist ein erster Hinweis auf eine Hauptfrage der Historiker, ob es eine metallurgische Entkoppelung der beiden Währungssysteme Barren und Münzen gegeben hat. Der Großteil der norddeutschen Barren überschneidet sich mit Feingehalten damals umlaufender Münzen. Dies belegt, dass norddeutsche Barren und Münzen als zwei im

gewissen Maß voneinander beeinflusste Währungssysteme umliefen. Die Barrengruppe mit sehr niedrigen Feingehalten weist kein Äquivalent zu Münzfeingehalten auf, weshalb diese Barren möglicherweise nur als Transportform für Altsilber dienten. Grafik verändert nach Mecking (2010).

Der durchschnittliche Feingehalt der Erfurter Barren schwankt um 96 ± 1 Gew-%. Der Feingehalt der norddeutschen Stücke beträgt dagegen für die die größere Gruppe etwa 84,9 ± 4,3 Gew-% und für die kleinere Gruppe mit niedrigem Feingehaltsstandard um 19 ± 11 Gew-%. Diese Unterschiede im Feingehalt liegen sehr wahrscheinlich im Verwendungszweck der Barren begründet. So weisen die Erfurter Stücke einen sehr hohen Feingehalt auf, der nahe der technologischen Feinheitsgrenze für Silber im Mittelalter von etwa 99,5 Gew-% liegt (Moesta et al. 1995). Eine Bestimmung der technologischen Grenze durch Extrapolation der Ag/Cu-Gehalte in Abb. 5.2.2 ergab, dass **für die mittelalterliche Kupellation die** bisher durch Einzelexperimente bestimmte **technologische Grenze für Silberbarren bei 99,6 % Ag** (Fehlerintervall + 0,1 – 0,3) **lag** (Abb. 5.2.1).

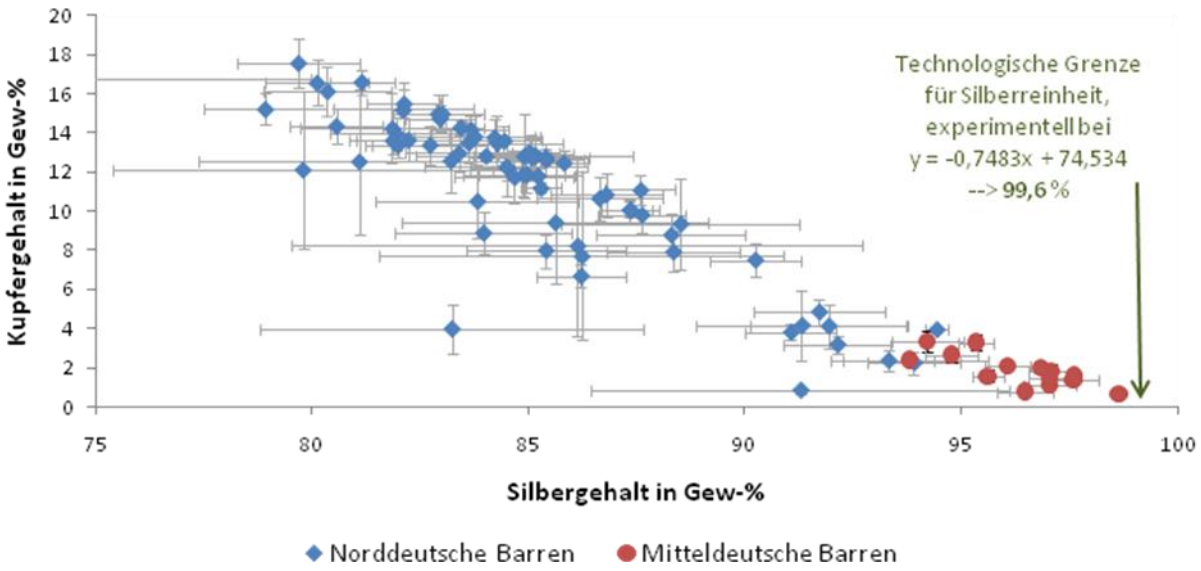


Abb. 5.2.2 Bestimmung der technologischen Grenze für die Silbergewinnung mittels Kupellation im Mittelalter. Da der Feingehalt der Barren nur mit Kupfer eingestellt wurde, lässt sich durch Auftragung aller untersuchten Barren in einem Cu/Ag-Diagramm der maximale Silbergehalt bei 0 % Kupferzulegierung extrapolieren. Dieser Punkt stellt die technologische Grenze des maximalen Silbergehaltes für mittelalterliche Silbergewinnung mittels Kupellation im Harz dar. Dieser Gehalt liegt sehr nahe an dem in der Literatur vorhergesagtem (Moesta et al. 1995).

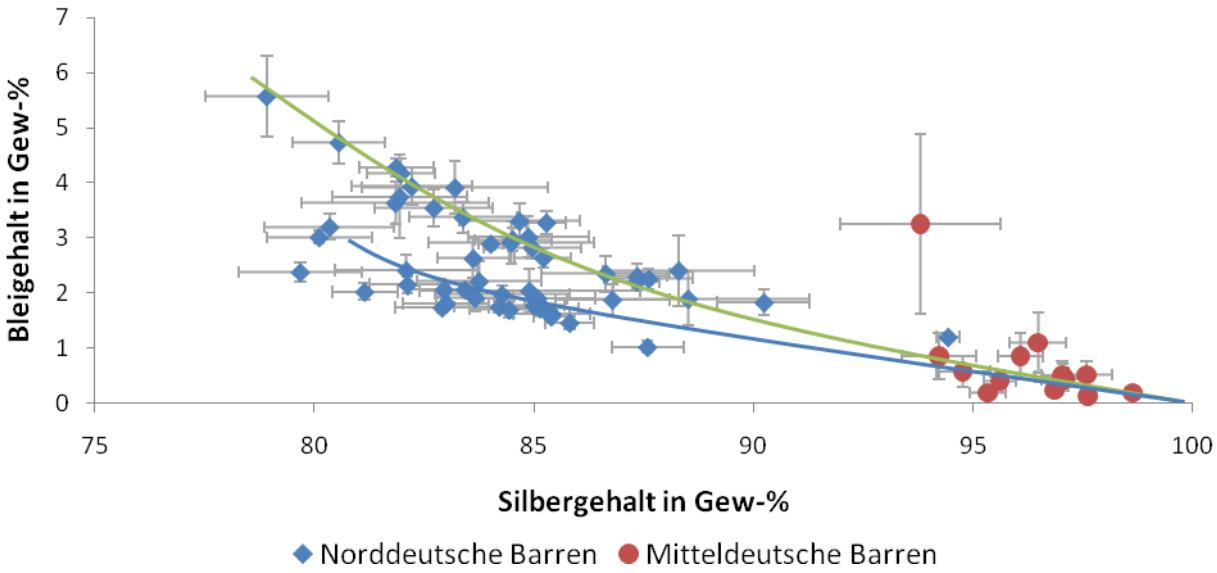


Abb. 5.2.3 Verteilung des Silber- und Bleigehaltes der norddeutschen (blau) und mitteldeutschen (rot) Barren. Die Abhängigkeit des Bleigehaltes vom Silbergehalt ist bei hohen Silbergehalten teilweise eine Folge des Aufreinigungsprozesses mit Blei, der Kupellation. Je weiter die Kupellation betrieben wird, desto mehr Silber und weniger Blei verbleiben in der Schmelze. Eine Erhöhung des Bleigehaltes durch Kupferzulegierung ist eher unwahrscheinlich. Dies bestätigen die Bleigehalte der Barren mit sehr niedrigen Silbergehalten. Der Ausreißer bei den mitteldeutschen Barren mit großem Fehlerbalken ist durch stark ausgeprägte Rückstände einer oberflächlichen und inhomogen verteilten Bleihaut bedingt. Offenbar wurde dieser Barren mit weniger Sorgfalt hergestellt als die anderen.

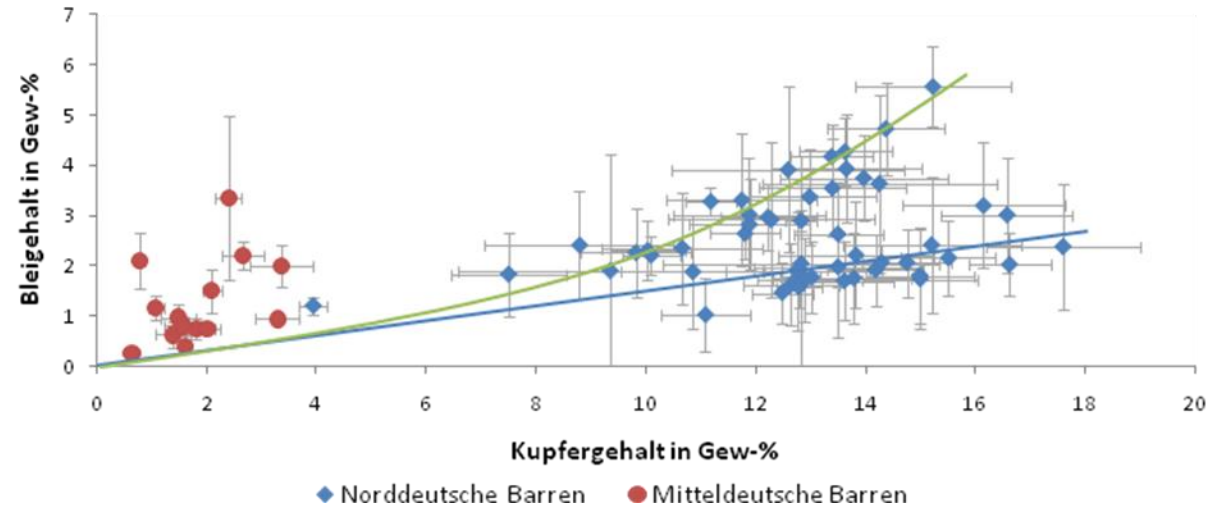


Abb. 5.2.4 Abhängigkeit des Bleigehaltes vom Kupfergehalt. Die Korrelation ist hier wesentlich schlechter als zwischen Blei und Silber. Dies lässt schlussfolgern, dass das Blei nicht hauptsächlich aus zulegiertem Kupfer stammt. Das Blei gelangte hauptsächlich durch den Kupellationsprozess ins Silber. Interessant ist die Gruppeneinteilung mit den verschiedenen (blau und grün markierten) Trends, welche wahrscheinlich durch unterschiedliche Silbergehaltsgruppen der Barren bedingt sind.

Es handelt sich um die erste experimentelle Bestimmung dieser technologischen Grenze an Hand von Realproben und nicht nachgestellten einzelnen Experimenten. Bei den praktischen Experimenten weisen führende Praktiker aus der Edelmetallanalytik (Lüschow 1993) darauf hin, dass der Restbleigehalt und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse entscheidend durch praktische Erfahrung geprägt sind und mit hoher Präzision nicht allein nach Arbeitsvorschrift wiederholt werden können. Hinzu kommen praktische Fehler bei der Versuchsdurchführung und der Bestimmung des Restbleigehaltes (siehe Prozessbeschreibung in Kapitel 3.4 und 4.1) bei Versuchen unter nicht-Laborbedingungen. Die Rekonstruktion der technologischen Grenze an den Realproben aus dem Mittelalter war nur durch die Analyse einer statistisch signifikanten Barrenanzahl möglich (> 100 Barren, Großteil der in allen Museen verfügbaren Barren, siehe Bestandsauflistung aller mittelalterlichern Silberbarren im Anhang III). Der so ermittelte Wert stimmt sehr gut mit den Abschätzungen in der Literatur überein (Moesta et al. 1995).

Es ist urkundlich belegt, dass die norddeutschen Stücke im Gegensatz zu den mitteldeutschen Barren durch Zulegierung von Kupfer auf bestimmte Feingehalte eingestellt worden sind (Loehr 1931). Diese Einstellung diente in den meisten Fällen der Wahrung von historisch entstandenen und gesetzlich festgeschriebenen Barrenstandards (Kapitel 2.2, Lehmann 2007, Denicke 1984). In einigen Fällen sind diese Standards dem der umlaufenden Münzen angepasst, so dass eine Kopplung an die Währung angenommen werden kann (Abb. 5.2.1). Allerdings geben die erhaltenen Urkunden mit der Erwähnung von Wechselkursen (Kapitel 2.2) bisher keine Hinweise auf dauerhaft gekoppelte Umrechnungskurse. Zwar wurde eine bestimmte Menge an Münzen aus einer Rechenmark (siehe Kapitel 2.2) ausgemünzt, allerdings stellt das gestempelte Barrensilber eine Umlaufform (argentum usuale) dar, welche wahrscheinlich wegen des schwankenden Ag-Gehaltes nicht primär als Quelle für Münzherstellung vorgesehen war **(**Denicke 1984**).** Der Vergleich der Bleigehalte der Barren mit den der mittelalterlichen Münzen offenbart eine Diskrepanz. Abb. 5.2.5 stellt die Entwicklung des Restbleigehaltes in typischen Münzen des Mittelalters dar. Dieser bewegt sich laut Literaturauswertung schwerpunktmäßig zwischen 0,5 und 2 %. Im Spätmittelalter, wo auch die Barren gefertigt wurden, steigt der Bleigehalt im Schnitt auf 1 bis 2,5 % an. Dies ist signifikant, vor allem weil bereits 0,5 % Pb eine Silberlegierung deutlich spröder machen, was beim Prägeprozess zu zahlreichen Rissen führen kann. Der Grund für den Anstieg des Restbleigehaltes im Spätmittelalter ist umstritten. Er ist u. a. wohl auf vermehrte Recyclingprozesse von Altmetall als auch Veränderung des Treibprozesses (der Kupellation, siehe Kapitel 3.4) zurück zu führen. Die Prozessänderung kann sowohl rein wirtschaftliche (je

länger „abgetrieben“ wird, desto weniger Blei verbleibt in der Schmelze, allerdings geht auch mehr Silber durch Verdampfung und bleivermittelten Transport in Schlacke und Ofenwandungen verloren (Lüschow 1993)) als auch technologische Gründe (veränderte Zuschlagstoffe, Heizmaterial, Heizdauer) gehabt haben. Die Änderung von Rohstoffquellen spielt eher eine untergeordnete Rolle, vor allem da das meiste Silber stets aus bleisulfidischen Erzen gewonnen wurde (Bartels et al. 2007).

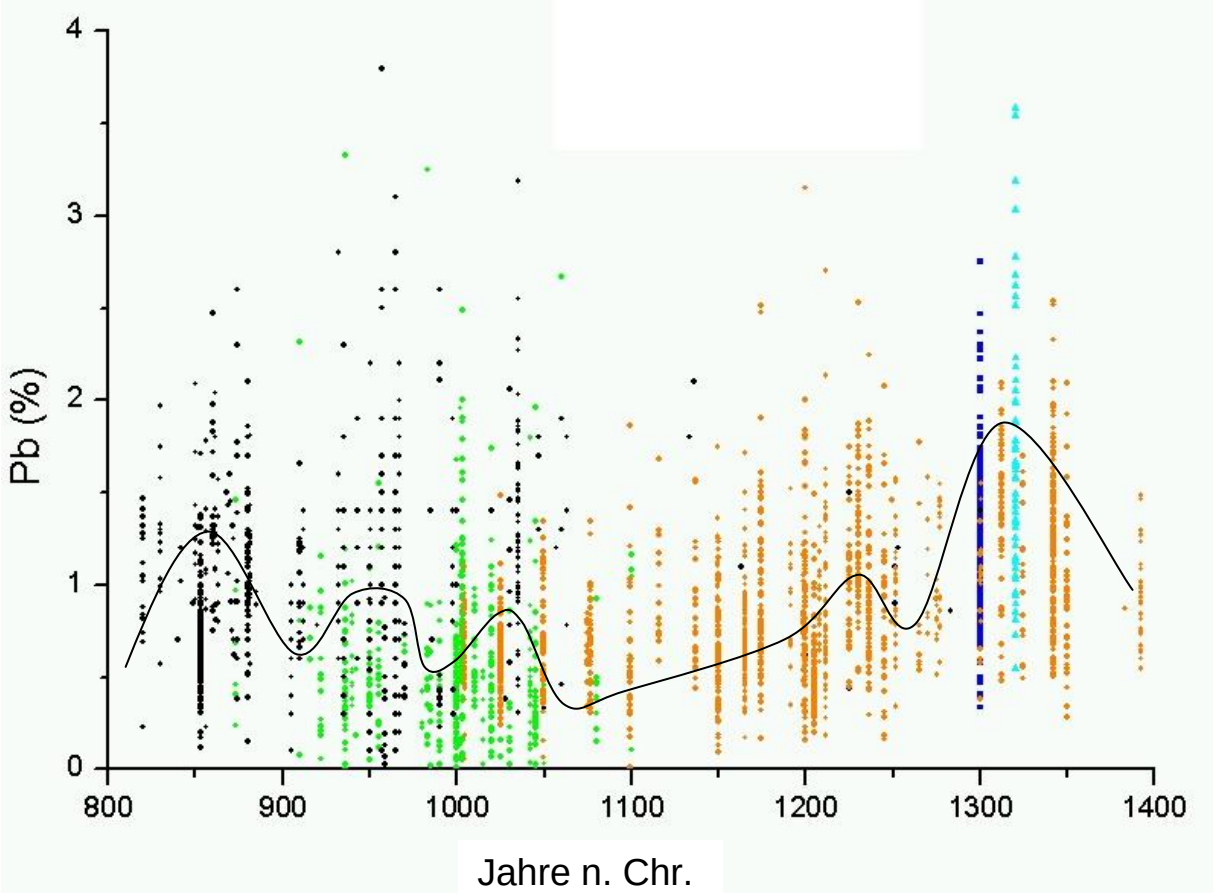


Abb. 5.2.5 Entwicklung des Bleirestgehaltes in diversen Münzen des Mittelalters (modifiziert nach Mecking 2010). Je weiter der Kupellationsprozess betrieben wurde, desto reiner wurde die Legierung. Die Entwicklung des Restbleigehaltes über die Jahrhunderte lässt schwankende technologische und wirtschaftliche Einflüsse vermuten. Die eingezeichnete, abgeschätzte Kurve soll die Schwankung des Pb-Gehaltes verdeutlichen.

Abb. 5.2.6 zeigt ein Histogramm der Bleigehalte aller untersuchter Barren (> 100 Stück). Der Hauptteil der Barren liegt im Bereich zwischen 2 und 4 % Bleigehalt, der Median bei 2,4 ± 2,1 %. Damit ist der Bleigehalt bei den meisten Barren etwas höher als bei Münzen, was ein weiterer Hinweis auf eine metallurgische Entkopplung der beiden Währungssysteme ist.

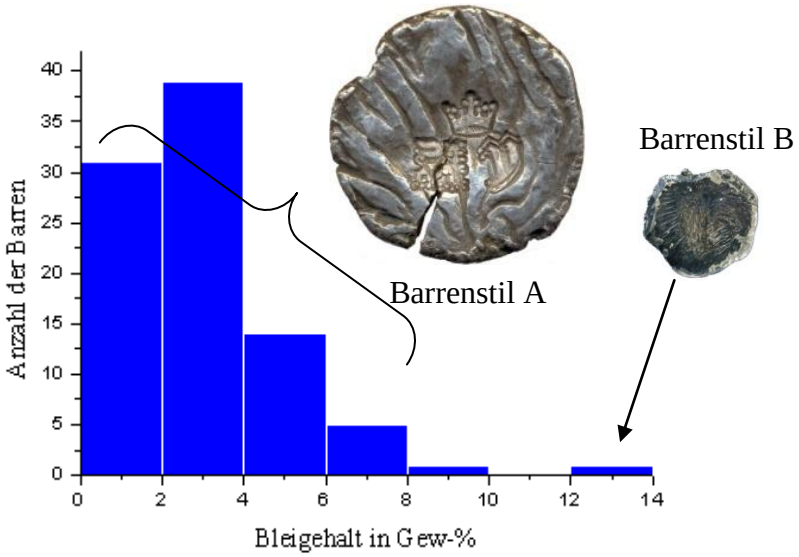


Abb. 5.2.6 Histogramm des Pb-Gehaltes von ~ 100 mittelalterlichen Silberbarren. Der Hauptteil der Barren weist einen Bleigehalt zwischen 2 und 4 % auf, etwas höher als bei damaligen Münzen. Lediglich 1 Barren (Nr. 15 im Bestand Hannover) weist einen Bleigehalt über 12 % aus. Dieser Barren (Barrenstil B, maßstabsgerechte Abbildung zum anderen abgebildeten Barren) ist im Vergleich zu einem üblichen Barren (Barrenstil A und ähnlich) jedoch nur 31 g statt 233 g schwer und weist auf der Oberfläche eine dicke Bleihaut auf. Es handelt sich wohl um ein Reststück einer Gusscharge oder eine spezielle Produktion einer Kleinstmenge.

Im Vergleich der Feingehalte der Erfurter zu den norddeutschen Barren ergeben sich interessante Unterschiede. Für die norddeutschen Stücke ist teilweise urkundlich eine gezielte Einstellung des Feingehaltes überliefert. Dagegen wurden 4 norddeutsche Barren (Nr. 19-21 Bestand Hannover und B11 Bestand Braunschweig, Messwerte in Tabelle 5.2.1) identifiziert, welche einen Silberfeingehalt von lediglich zwischen 8 und 30 % aufweisen. Über diese Stücke mit einem Feingehalt unter 30 Gew-% sind keine urkundlichen Daten überliefert. Diese Barren passen zu keinem damals gängigen Feingehaltsstandard und stellen möglicherweise Übergangsformen dar, welche zum Transport bzw. der Einlagerung und späteren Aufreinigung gedient haben könnten. Dies wir dadurch bestätigt, dass diese Barren alle dieselbe Stempelung aus Hildesheim und eine Überstempelung aus Hannover tragen (Abb. 2.27). Wahrscheinlich wurden diese Barren aus eingeschmolzenem, minderwertigem Altsilber hergestellt, weshalb auch eine große Schwankungsbreite des Feingehaltes von über 10 Gew-% und des Gewichtes von bis zu 100 % zu verzeichnen ist. Sowohl die Gewichts- als auch die Feingehaltsschwankungen sowie die Materialinhomogenitäten im cm-Maßstab (mit Auge sichtbaren Messingphasen, Lehmann 2007) sind mit der übrigen norddeutschen Barrengruppe mit eingestelltem Feingehalt nicht vergleichbar und deuten auf unterschiedliche Verwendungszwecke hin. Wenn die üblichen norddeutschen Barren im mittleren Gewicht von 233 ± ca. 50 g und mit einem mittleren Feingehalt um 87 ± 5 Gew-% für den Umlauf und den

Handel bestimmt waren, so ist anzunehmen, dass die Barrengruppe mit dem deutlich niedrigeren Feingehalt möglicherweise nur als Transportform für Altsilber gedient haben könnte. Diese Schlussfolgerung ist wichtig im Vergleich der norddeutschen zu den mitteldeutschen Stücken aus dem Erfurter Fund. Da für die Erfurter Barren bisher keine urkundlichen Belege für Funktion und Feingehalt greifbar sind, kann der Feingehaltsvergleich zu den norddeutschen Stücken umso wichtigere Hinweise zur Funktion liefern. Der hohe Feingehalt der Erfurter Stücke deutet darauf hin, dass es sich dabei um eine hochwertige Rohform zur Zwischenlagerung handeln könnte. Damit könnten die Barren beispielsweise für den Fernhandel oder als Transportform zur weiteren Verarbeitung gedient haben. Würde diese These zutreffen, würden die Erfurter Barren einen wichtigen Beitrag zum Verständnis des Gesamtkomplexes der spätmittelalterlichen Barren leisten. So hätte man bei den norddeutschen Stücken Vertreter für umlauffähiges Barrensilber und auf der anderen Seite eine Transportform für minderwertiges Altsilber und im Falle der Erfurter Barren eine Transportform für hochwertiges Silber, z. B. für den Fernhandel oder eine Weiterverarbeitung. Hierfür spricht auch die sehr hohe Gewichtsschwankunkung der Erfurter Stücke (Werte im Anhang III), welche einen einheitlichen Gewichtsstandard ausschließt. **Damit lässt sich der komplette mittelalterliche Barrenbestand des deutschen Raumes an Hand der vorliegenden Ergebnisse in drei Gruppen gliedern: eine Umlaufform und zwei Zwischenformen für Hortung bzw. Transport.** Die Betrachtung der Barren in einem Gesamtkomplex kann nicht zu unterschätzende Hilfestellungen zum Verständnis der wirtschaftshistorischen Rolle des gesamten spätmittelalterlichen Barrensilbers im deutschen Raum geben. Aus diesem Blickwinkel ist der Erfurter Schatzfund allein wegen der Barren als besonders bedeutend herauszustellen, da die Untersuchung der Barren hilft, den gesamten Komplex dieser monetären Sonderform besser begreifen und rekonstruieren zu können.

Tab. 5.2.1 Mittels µ-RFA (Eagle II) ermittelte Elementgehalte aller untersuchten Barren. Alle Angaben in Gew-%. Die Buchstaben K und L hinter dem Element geben an, ob über die K- oder L-Serie des jeweiligen Elementes ausgewertet wurde, s steht für die Standardabweichung. Die fett markierten Werte gehören zu der bisher in der Literatur unbekannten Barrengruppe mit einem Feingehalt unter 30%.

Barren-Nr.	AgK	s	CuK	s	PbL	s	AuL	s	AgK/AgL
Bestand Peine									
1	84,3	3,1	13,5	2,8	2,0	0,3	0,3	0,1	0,05
2	83,0	1,6	14,7	1,4	2,1	0,3	0,2	0,0	0,06
3	82,1	1,7	15,5	1,5	2,2	0,3	0,2	0,1	0,05
4	84,9	5,0	12,8	4,3	2,0	0,8	0,2	0,1	0,05
5r	85,4	1,7	12,6	1,6	1,6	0,1	0,3	0,1	0,04
5m	82,9	2,1	15,0	2,0	1,7	0,2	0,4	0,1	0,04
13	82,1	3,2	15,2	2,7	2,4	0,6	0,3	0,1	0,04

Barren-Nr.	AgK	s	CuK	s	PbL	s	AuL	s	AgK/AgL
14	83,0	2,0	15,0	1,9	1,8	0,2	0,2	0,0	0,05
6	79,7	2,8	17,6	2,5	2,4	0,3	0,3	0,1	0,04
7	85,0	1,4	13,0	1,4	1,8	0,1	0,2	0,1	0,05
8	83,6	1,6	13,5	2,1	2,6	0,7	0,3	0,1	0,04
9	83,8	2,8	13,8	2,1	2,2	0,7	0,2	0,1	0,05
10	87,6	1,6	11,1	1,5	1,0	0,2	0,3	0,1	0,04
11	81,1	1,5	16,6	1,3	2,0	0,3	0,2	0,1	0,05
12	85,1	1,8	12,9	1,6	1,7	0,2	0,2	0,0	0,05
15	85,8	1,1	12,5	1,2	1,5	0,2	0,3	0,0	0,05
16	84,2	2,1	13,8	1,8	1,8	0,2	0,3	0,1	0,05
17k	84,4	1,8	13,6	1,5	1,7	0,3	0,3	0,0	0,05
17t	85,1	0,7	12,8	0,5	1,8	0,2	0,3	0,1	0,05
18	85,1	2,6	12,8	2,4	1,9	0,3	0,3	0,1	0,05
19	85,4	0,8	12,8	0,8	1,6	0,0	0,3	0,1	0,05
20	83,7	1,8	14,2	1,4	1,9	0,5	0,3	0,1	0,04
23	83,4	0,7	14,3	0,7	2,1	0,2	0,2	0,0	0,05
21r	85,2	1,3	11,8	1,0	2,6	0,3	0,3	0,1	0,04
21m	87,3	1,1	10,1	0,7	2,2	0,3	0,4	0,1	0,05
24	85,0	2,2	11,9	1,8	2,8	0,4	0,3	0,0	0,04
25	80,1	2,4	16,6	2,3	3,0	0,2	0,3	0,1	0,04
26	81,9	4,3	14,2	3,5	3,6	0,8	0,3	0,0	0,05
27	87,4	1,4	10,0	1,2	2,3	0,4	0,3	0,1	0,05
28	82,7	2,7	13,4	1,9	3,5	0,7	0,3	0,1	0,05
30	90,2	2,1	7,5	1,6	1,8	0,5	0,4	0,1	0,05
31	86,8	2,6	10,9	2,2	1,9	0,6	0,5	0,3	0,04
32	81,9	3,1	14,0	1,7	3,7	1,5	0,4	0,1	0,04
33	80,4	2,9	16,1	2,5	3,2	0,5	0,3	0,0	0,05
34	87,6	2,0	9,8	1,8	2,3	0,4	0,3	0,1	0,05
36	78,9	2,8	15,2	1,6	5,6	1,5	0,3	0,1	0,04
37	82,0	1,5	13,4	1,2	4,2	0,5	0,5	0,4	0,04
38	86,6	2,9	10,7	2,2	2,4	0,7	0,4	0,1	0,04
39	83,2	4,2	12,6	3,3	3,9	1,0	0,3	0,1	0,05
40	83,4	2,4	13,0	1,9	3,4	0,5	0,3	0,0	0,05
41	82,2	2,7	13,6	2,2	3,9	0,7	0,2	0,0	0,05
42	80,6	2,1	14,4	1,8	4,7	0,8	0,3	0,1	0,05
43	81,9	1,7	13,6	1,3	4,3	0,3	0,2	0,0	0,05
44l	84,5	1,8	12,2	1,4	3,0	0,4	0,3	0,1	0,05
46	84,7	2,7	11,7	2,6	3,3	0,7	0,3	0,1	0,05
58	84,9	2,8	11,9	2,3	3,0	0,8	0,2	0,0	0,05
59	84,0	0,6	12,8	0,4	2,9	0,2	0,3	0,1	0,05
60	88,5	5,5	9,3	4,6	1,9	1,0	0,3	0,1	0,05
61	84,5	3,8	12,3	3,1	2,9	0,8	0,3	0,1	0,05
62	94,4	0,5	3,9	0,3	1,2	0,1	0,4	0,2	0,06
63a	88,3	3,4	8,8	2,2	2,4	1,3	0,5	0,2	0,04
63-1	85,3	0,9	11,2	0,5	3,3	0,4	0,3	0,1	0,05
Bestand Hannover									
1	79,8	8,8	12,1	8,1	7,4	2,2	0,7	0,2	0,04
2	86,1	13,2	8,2	9,2	5,3	5,2	0,4	0,2	0,05
3	81,1	7,5	12,5	7,4	6,1	1,4	0,3	0,1	0,05
4	68,3	8,2	9,3	7,4	4,1	1,7	0,2	0,1	0,05
5	91,3	4,9	4,2	3,5	4,2	2,7	0,4	0,1	0,04

Barren-Nr.	AgK	s	CuK	s	PbL	s	AuL	s	AgK/AgL
6	86,2	2,1	6,7	1,2	6,6	1,7	0,5	0,1	0,04
7	73,4	13,2	16,7	11,5	9,6	4,5	0,3	0,2	0,05
8	85,6	7,1	9,4	6,3	4,6	1,0	0,4	0,1	0,05
9	91,9	3,6	4,1	2,2	3,5	1,9	0,5	0,2	0,05
10	86,2	9,4	7,7	8,6	5,3	2,9	0,4	0,2	0,05
11	92,0	5,2	1,77	0,67	5,9	4,9	0,3	0,1	0,05
12	91,1	2,1	3,8	0,8	4,8	1,9	0,4	0,2	0,05
13	91,7	3,1	4,8	1,4	3,2	1,9	0,2	0,2	0,04
14	91,3	9,6	0,8	0,3	7,5	9,7	0,4	0,2	0,04
15	83,2	8,9	4,0	2,5	12,6	6,5	0,2	0,2	0,05
16	92,1	2,4	3,2	0,9	3,4	1,6	1,3	0,3	0,05
17	93,3	2,1	2,4	1,1	4,0	1,9	0,4	0,2	0,05
18	93,9	2,1	2,2	1,2	3,6	1,9	0,3	0,1	0,05
B2	84,0	4,1	8,9	2,1	6,8	4,4	0,4	0,1	0,05
B4	85,4	3,7	8,0	1,7	5,2	3,1	1,4	0,3	0,05
B5	88,3	3,1	7,9	2,1	3,4	1,6	0,4	0,1	0,05
B7	83,8	4,7	10,5	3,7	5,3	2,1	0,4	0,1	0,05
19	**30,4**	**15,0**	**50,4**	**10,6**	**0,3**	**0,2**	**0,0**		0,10
20	**19,9**	**12,9**	**59,3**	**12,0**	**0,3**	**0,3**	**0,0**		0,10
21	**7,9**	**3,8**	**78,1**	**2,1**	**0,4**	**0,3**	**0,0**		0,10
Mitteldeutsche Barren									
3097	94,8	1,2	2,7	0,7	2,2	0,6	0,4	0,1	
3098	93,8	3,7	2,4	0,5	3,3	3,3	0,5	0,1	
3099	98,6	0,2	0,6	0,2	0,3	0,2	0,5	0,2	
3100	95,3	0,8	3,3	0,8	0,9	0,2	0,4	0,0	
3101	97,1	1,0	1,8	0,7	0,8	0,4	0,3	0,0	
3102	97,0	1,2	1,1	0,3	1,2	0,5	0,4	0,1	
3103	97,0	0,9	1,5	0,6	1,0	0,5	0,4	0,1	
3104	94,2	1,7	3,4	1,1	2,0	0,9	0,4	0,1	
3105	96,1	1,0	2,1	0,4	1,5	0,9	0,3	0,1	
3106	97,6	1,2	1,4	0,6	0,6	0,5	0,4	0,1	
3107	97,6	0,2	1,6	0,2	0,4	0,1	0,4	0,1	
3108	96,9	0,3	2,0	0,5	0,8	0,2	0,4	0,0	
3109	96,5	1,3	0,8	0,2	2,1	1,1	0,3	0,1	
3110	95,6	0,7	1,6	0,7	0,8	0,4	1,2	0,2	

5.3 Herkunftszuordnung mittels Bleiisotopie (fs-LA)

Die Untersuchung der Bleiisotopenverhältnisse erlaubt es prinzipiell den Ursprung des Bleis der historischen Objekte zu rekonstruieren (Klein 2007). Da Blei im historischen Kupellationsprozess eine entscheidende Rolle bei der Verarbeitung des Silbers spielte (Agricola 1556), ist es in der Theorie möglich, mittels der Bleiisotopie die Herkunft des Silbers bzw. des Silberverarbeitungsortes zu bestimmen (Kapitel 3.4). Für diesen Zweck wurden im Rahmen der vorgestellten Arbeit 1064 Bleiisotopiemessungen durchgeführt. Davon über 500 Messungen an Erzen und Schlacken, der übrige Teil an historischen Metallgegenständen, meist aus Silber und Kupfer/Bronze. Über 700 der Messungen standen im direkten Kontext zur Montanarchäologie des Harzes (genaue Zuordnung zu den einzelnen Bergwerken und Fundorten im Anhang VI). Um diese Probenanzahl zu bewältigen, wurde die Bleiisotopie nicht mittels der herkömmlichen Thermiionen-Massenspektrometrie (TIMS), sondern mittels Laserablation-Massenspektrometrie (fs-LA-ICP-MC-MS) durchgeführt (Kapitel 4.3). Eine Gesamtübersicht der untersuchten Objekte ist in Tab. 5.3.1 aufgelistet.

Tab. 5.3.1 Aufstellung der Proben, an denen eine Bleiisotopiemessung erfolgte.

Probenart	Probenzahl	Zuordnung	Verweis
Erze Rammelsberg	103	Harz	Anhang VI
Erze Nordharz	123	Harz	Anhang VI
Erze Mittelharz	87	Harz	Anhang VI
Erze Südharz	12	Harz	Anhang VI
Schlacken/datierbare Verhüttungsrelikte Harz	94	Harz	Anhang VI
Gesamt Erze Harz	325	Harz	Anhang VI
Gesamt Proben Harz	419	Harz	Anhang VI
Erze Erzgebirge	45	Erzgebirge	Anhang VI
Erze Teutoburger Wald	10	beim Harz	Anhang VI
Erze Rhein. Schiefergebirge	83	Rheinland	Anhang VI
restliche Erze	6	beim Harz	Anhang VI
norddeutsche Barren	59	Harz	Anhang III, V
mitteldeutsche Barren	14	Erfurt	Anhang III, V
thematisch passende Silbermünzen	103	Harz-Region	Anhang VI
restliche Münzen/Metallproben	297	Europa	Anhang VI
Proben gesamt	1036		
Messwerte Gesamt	1064		

Erzanalysen

Für eine zuverlässige Herkunftszuordnung sind ausführliche Datenbanken mit präzisen und richtigen Bleiisotopiemessungen nötig. Hierfür gibt es zahlreiche Publikationen, welche meistens jedoch nur stichpunktartige Analysen von Gebirgsketten behandeln. Bei einer

detaillierten Studie zu einem einzigen Gebirge, wie der hier vorgelegten, werden jedoch präzisere Isotopiekarten benötigt, um auch eine Herkunftszuordnung innerhalb einer Gebirgskette realisieren zu können. Wegweisende Arbeiten in diese Richtung für den Harz stammen von Lévêque und Haack (1993), Tischendorf et al. (1991, 1993) und Wedepohl et al. (1987). Diese Autoren haben insgesamt 175 Proben aus dem Harz analysiert. Andere Autoren haben lediglich Bruchteile dieser Probenmengen analysiert und sollen an dieser Stelle nicht näher erwähnt werden, zumal viele Daten nicht konsistent sind. Niederschlag (2003) legte weiterführend einen Vergleich mit dem Erzgebirge vor. Dabei stellte er eine weitgehende isotopische Überschneidung des Erzgebirges mit dem Harz fest, was eine Herkunftszuordnung mittels Bleiisotopie alleine erschwert. Diese Daten sind in Abb. 5.3.1 aufgetragen und vermitteln das Ausmaß der Überlagerung. Vergleichsdaten und Verweise für andere wichtige Gebirge Europas finden sich bei Stos-Gale et al. (1995, 1996, 1997, 1998), Wedepohl et al. (1987), Klein et al. (2002, 2004), Sayre et al. (2001), Wedepohl et al. (1997), Niederschlag et al. (2003) u. a.

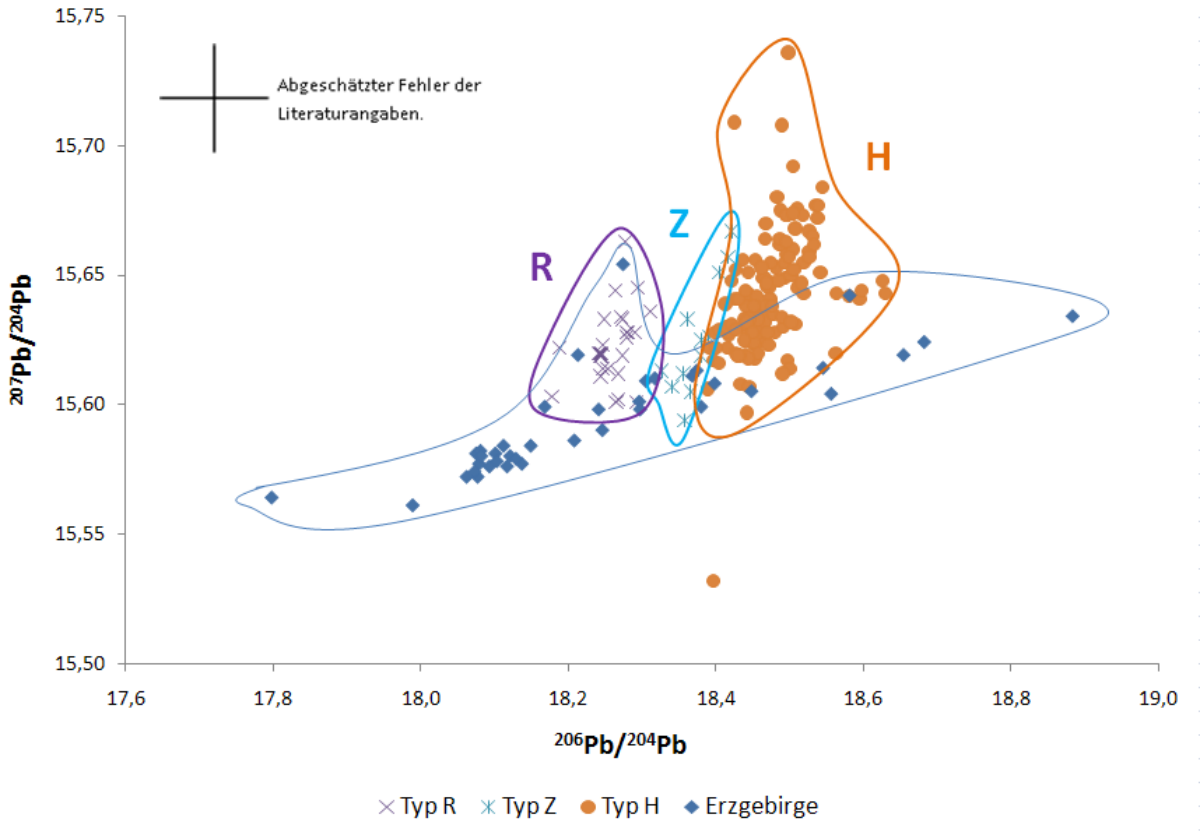


Abb. 5.3.1 Bleiisotopenverhältnisdaten aus der Literatur (Lévêque und Haack 1993, Tischendorf et al. 1993, Wedepohl et al. 1987, Niederschlag et al. 2003) mit Einteilung des Harzes in drei (hier farblich umrandete) Cluster. Cluster R steht für Typ Rammelsberg als ältesten Harz-Teil, Typ Z für die magere Mineralisation um den Harz herum (für die Archäologie wenig relevant, da kaum ausgebeutet) und Typ H für alle übrigen hydrothermalen Mineralisationen des gesamten Harzes.

Haack erwähnt ebenfalls eine isotopische Überschneidung mit dem Rheinischen Schiefergebirge, jedoch sind bis heute keine fundierten Studien hierzu publiziert. Haack teilte die untersuchten Galenite des Harzes in folgende drei Cluster (Abb. 5.3.1)

- **Cluster R:** Typ **R**ammelsberg (und Meggen), prävaristische Bleivererzungen aus dem Devon mit einem Alter um 380 Ma (Lévêque und Haak 1993). Damit stellt dieses Cluster den ältesten Teil des Harzes dar. Zu diesem Cluster gehören als Ausnahmen auch der Gangzug „Weißer Hirsch“ und der „Schleifsteiner Gangzug“ (erschlossen durch die Grube Großfürstin Alexandra bei Goslar).

- **Cluster Z**: Typ **Z**echstein, wenig mineraltragende varistische und postvaristische Gebiete, meist außerhalb des Harzes, auch Gebiete mit Kupferschiefer (z.B. östlich des Harzes). Für archäologische Fragestellungen kaum relevant, da sich der Abbau selten gelohnt hat bzw. laut Quellenlage (Bartels et al. 2007) nicht in zum Rest des Harzes relevanter Dimension stattgefunden hat.

- **Cluster H**: Typ **h**ydrothermale Gangzüge, Hauptteil der blei- und silberreichen Harzmineralisation (Bad Grund, Lautenthal, restlicher Nordharz, St. Andreasberg (Mittelharz), Straßberg-Neudorf (Südharz). Repräsentiert den Hauptteil des Harzes. Postvaristische Vererzungen, zwischen etwa 190 und 250 Ma alte Vorkommen (Tischendorf et al. 1993).

Tischendorf et al. (1993) gliedert Cluster H weiterhin in Cluster HL (Lower Harz) und HU (Upper Harz). Da sich diese Gruppen jedoch stark überschneiden und nicht exakt charakterisiert sind, wird Cluster H im Folgenden nicht näher aufgespalten. Zu der Problematik der Überschneidung kommt die der unterschiedlichen Messpräzision und Richtigkeit der diversen Literaturquellen hinzu. So verwundert es nicht, dass Mineralogen mittlerweile eine Diskriminierung von Daten aus Mineralogen-TIMS- und nicht-Mineralogen-TIMS-Messungen pflegen. Dies wird verständlich, wenn man sich die zahlreichen Widersprüche der Daten diverser Autoren betrachtet. Aus diesem Grund sollen an dieser Stelle primär nur die Daten der oben genannten Autoren behandelt werden. Auch in Abb. 5.3.1 wurden einige Ausreißer nicht dargestellt. Andere Autoren wurden lediglich zur Ergänzung herangezogen. Ein wesentliches Problem der bisherigen Isotopiemessungen am Harz stellt die Messpräzision dar. Zwischen heute und den Messungen von 1993 liegt eine technologische Schranke. War damals die TIMS die einzige verlässliche Analysemethode, erlauben heute auch gängige MC-MS eine ähnlich präzise Verhältnisbestimmung, wie die heutige TIMS (vergl. Kapitel 4.3 Abschnitt Validierung). In vielen Fällen kann die Präzision

der damaligen Messungen weit übertroffen werden. Dies ist z. B. mit der fs-LA-ICP-MCMS (Präzision vergleichbar mit TIMS, um 1 ‰, je nach Zählstatistik) möglich, welche zudem einen deutlich höheren Probendurchsatz bei gleichzeitig minimaler Probenvorbereitung erlaubt. Lévêque und Haack schreiben zu den von ihnen erhobenen und in Abb. 5.3.1 abgebildeten Daten: „About 2/3 of the variation within the Clusters R, Z and H may be explained by isotope fractionation in the mass spectrometer alone." [Lévêque und Haack 1993, S. 203, 4 Zeile von oben]. Damit wird deutlich, dass die gefundenen Cluster R, Z und H von den Autoren selbst als um 2/3 zu groß eingeschätzt werden, auf Grund von Fraktionierungseffekten im Massenspektrometer. Dies war eine der Motivationen die bisherigen Daten durch neue Messungen am fs-LA-ICP-MCMS zu präzisieren und eine Erweiterung des Datenpools durch eine noch systematischere Beprobung vorzunehmen. Hierfür wurden alleine vom Harz 325 Erzproben und etwa 100 Schlackenproben aus archäologischen Grabungen, Archiven und geologischen Sammlungen genommen (Tab. 5.3.1). Eine genaue Auflistung findet sich im Anhang VI. Eine Übersicht über die wichtigsten beprobten Gebiete im Harz ist Abb. 5.3.2 zu entnehmen.

Abb. 5.3.2 Die wichtigsten beprobten Gebiete des Harzes im Überblick. Zwecks Übersichtlichkeit steht ein Punkt für mehrere Probenahmestellen aus dem Gebiet. Die hellblauen Punkte stehen für Probenahmestellen aus der Literatur (insgesamt 175 Proben,

Lévêque und Haack 1993, Tischendorf 1993, Wedepohl et al. 1987), die gelben - für die im Rahmen dieser Arbeit bearbeiteten. Die leeren Flächen sind meist blei-/silberarme Gebiete, wo durch Archäologen, Geologen und Mineralogen keine zugänglichen Proben ausgemacht werden konnten. Insgesamt wurden im Rahmen dieser Arbeit etwa 325 Harzer Erz- und 100 Schlackenproben untersucht. Da in vielen Fällen die Lokalisierung nur ungefähr bekannt war (z. B. Nordharz), ist hier nur ein Auszug der genau lokalisierbaren Proben dargestellt. Allein am Rammelsberg, einem der wichtigsten Bleilieferanten des norddeutschen Mittelalters, wurden über 70 Proben gesammelt, was hier nicht darstellbar ist. Ähnliches gilt für Bad Grund, St. Andreasberg u. a.

Die höhere Präzision bei den Messungen in dieser Arbeit sollte gleichzeitig auch dazu dienen, die Überschneidungsbereiche zu minimieren bzw. besser zu charakterisieren. Dies erhöht die Zuverlässigkeit der Herkunftszuordnung. Hierfür wurden insgesamt über 450 Erze (meist Galenite), und Schlacken analysiert. Zu den Proben aus dem Harz (mit Silberartefakten > 550) wurden auch Proben aus den Giesener Bergen (bei Hildesheim), dem Teutoburger Wald (unter Osnabrück, 10 Proben), dem Schwarzwald, der Schwäbischen Alb, dem Erzgebirge (45 Proben, darunter zahlreiche aus der Ausgrabung „Dippoldiswalde“ (11. Jh.)) und dem Rheinischen Schiefergebirge (83 Proben, erste publizierte systematische Erfassung dieses Gebirges) untersucht.

Das Rheinische Schiefergebirge ist hierbei von besonderem Interesse, da hier eine starke isotopische Überschneidung mit dem Harz, noch stärker als beim Erzgebirge, bekannt, jedoch bislang nur unzureichend charakterisiert ist. Eine Zuordnung der einzelnen Proben zu den jeweiligen Herkunftsorten findet sich im Anhang VI. In Abb. 5.3.3 ist die Herkunft der Proben (außer denen aus dem Harz) dargestellt.

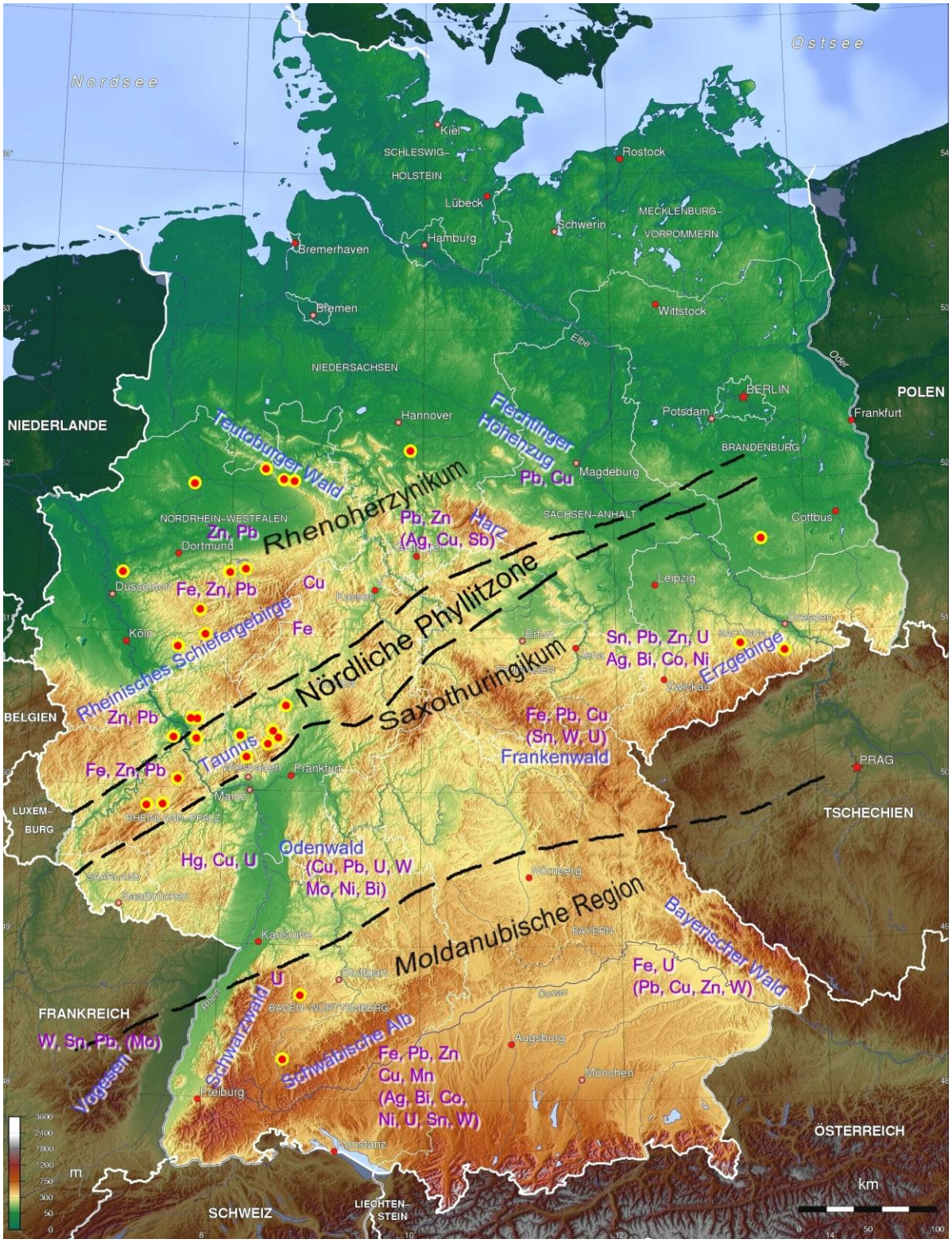


Abb. 5.3.3 Die wichtigsten beprobten Gebiete außerhalb des Harzes mit Nennung der wichtigsten ausbeutefähigen Elemente der jeweiligen Gebirgszüge. Zwecks Übersichtlichkeit steht ein Punkt für mehrere Probenahmestellen aus dem Gebiet. Zuordnung im Anhang VI, Tab. VI.5. Alle diese Gebiete wurden einbezogen, weil deren Isotopie ähnlich der des Harzes ist und mittelalterliche Silber-/Bleiproduktion belegbar ist bzw. angenommen werden kann. Die Beprobung des Rheinischen Schiefergebirges (über 80 Galenit-Proben) stellt die erste systematische Charakterisierung im Hinblick auf seine Bleiisotopie dar.

Alle Ergebnisse für die Erze und Schlacken sind im Vergleich zu den Literaturdaten in Abb. 5.3.4 dargestellt. Erstmals wurde mit über 80 Proben (meist Galenite) auch eine systematische Charakterisierung des Rheinischen Schiefergebirges durchgeführt und in die Diskussion eingebunden. Dies ist relevant, weil man dort zwar eine mittelalterliche Bergbautätigkeit zur Silber- und Bleigewinnung in einzelnen Gebieten nachweisen kann, jedoch auch größere Zentren vermutet, wenngleich produktionstechnisch eher klein gegenüber dem Harzausstoß (Bartels et al. 2007).

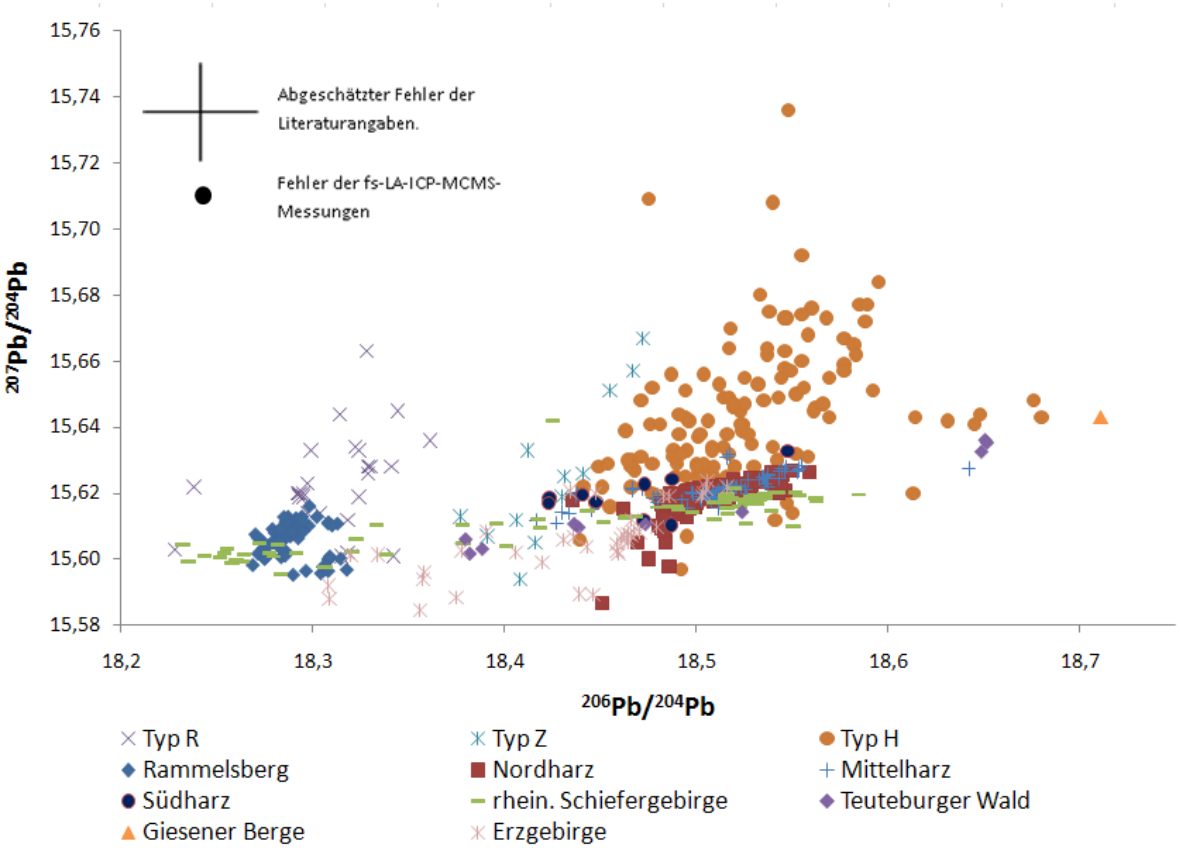


Abb. 5.3.4 Alle Messdaten der fs-LA-ICP-MCMS projiziert auf die zuverlässigen Literaturdaten (Typ R, Z und H, siehe Abb. 5.3.1). Auffällig sind die im Vergleich deutlich kleineren Cluster für den Harz und die starke Überschneidung des Rheinischen Schiefergebirges mit allen Harz-Gebieten. Diese Grafik verdeutlich, wie stark die Überlappung der Isotopiefelder der dargestellten Gebiete ist, was zur Unterscheidung eine sehr hohe Messpräzision erfordert. Detailbetrachtung und Diskussion in folgenden Grafiken.

Die Grafik 5.3.4 soll im Folgenden genauer diskutiert werden. Zunächst ist sehr auffällig, dass sich die mittels Laserablation ermittelten Daten zwar mit den Clustern R, Z und H aus der Literatur überschneiden, jedoch deutlich kleinere Flächen einnehmen. Dies korreliert mit der Kritik der Literatur an vielen bisherigen Literaturdaten, dass die Cluster auf Grund von Messungenauigkeiten trotz einer Präzision von 0,05 % für einen einzelnen Messwert um 2/3 oder mehr zu groß gemessen wurden, als sie wohl tatsächlich sind. In Abb. 5.3.5 und 5.3.6 wird dies besonders deutlich.

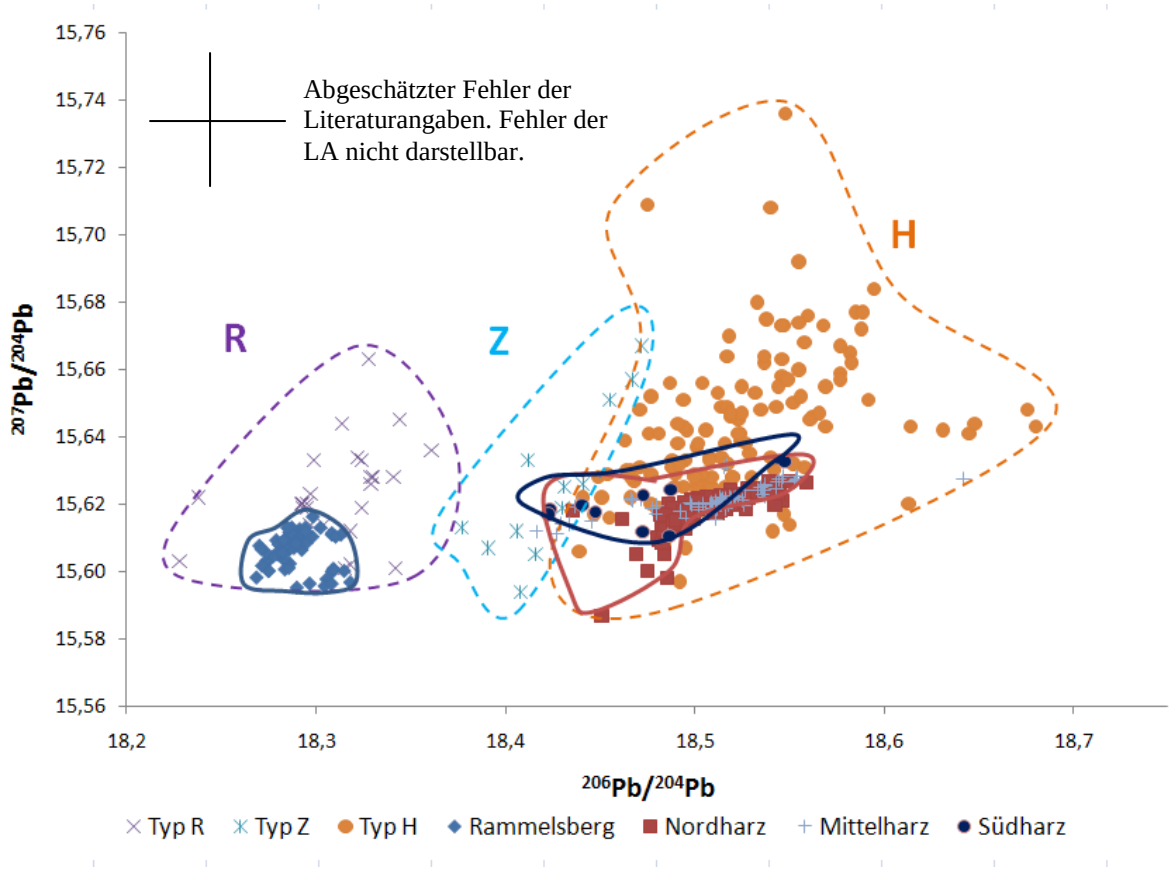


Abb. 5.3.5 Alle Messdaten der fs-LA-ICP-MCMS für Erze des Harzes (fast 500 Proben, hier umrandet von durchgezogenen farbigen Linien) projiziert auf die zuverlässigen Literaturdaten (gestrichelte Linien, umschließen Cluster R, Z und H aus 175 Erzen). Deutlich ist eine Überschneidung der Isotopenfelder mit den Literaturdaten erkennbar, wenngleich die mittels Laser ermittelten Punktfelder wegen höherer Präzision deutlich kleiner sind.

Die Präzisierung der Punktfelder wird besonders beim Rammelsberg deutlich. In Abb. 5.3.6 sind die mittels LA gemessenen Werte den TIMS-Literaturdaten gegenübergestellt. Deutlich ist zu erkennen, dass das neue (blau markierte) doppelte Punktfeld weniger als 2/3 so groß ist wie das aus der Literatur bekannte Punktfeld (violett markiert). Dies stimmt mit den oben diskutierten Vorhersagen aus der Literatur überein. Je ausgedehnter ein Isotopiefeld ist, desto länger hat die Entstehung der Erzkörper gedauert. Die Ausdehnung rührt u. a. von Remobilisierungseffekten und Neuvererzungen her, welche Zeit in Anspruch genommen haben. Ein kleineres Punktfeld bedeutet, dass der **Rammelsberg vor etwa 380 Millionen Jahren in deutlich kürzerer Zeit entstanden ist als bisher angenommen** (Kraume 1955, Friese 1990). Damit kann die Vermutung der Geologen (z. B. Andreas Kronz von der Uni Göttingen) erstmals mit einem Beweis unterlegt werden. Der Rammelsberg ist offenbar innerhalb weniger Millionen Jahre entstanden, in denen sich in Folge hydrothermaler Aktivität die reichen Erzadern und sedimentären Ablagerungen bildeten. Dies ist eine neue geologische Erkenntnis. Die gleiche Schlussfolgerung kann jedoch nicht für den Rest des

Harzes gezogen werden, da dieser zwar systematisch, jedoch nicht so vollständig untersucht werden konnte wie der Rammelsberg. Hierfür hätten auch Beprobungen an erzarmen Stellen des Harzes und seinem Umland vorgenommen werden müssen. Da diese Gebiete jedoch in der Regel wegen des nicht rentablen Aufwandes sogar in der Neuzeit nicht ausgebeutet worden sind, sind diese erzarmen Gebiete (z. B. Cluster Z) für die Archäometrie nicht relevant. Spannend ist auch die sich ergebende Unterteilung des Rammelsberges in zwei Isotopiefelder in Abb. 5.3.6.

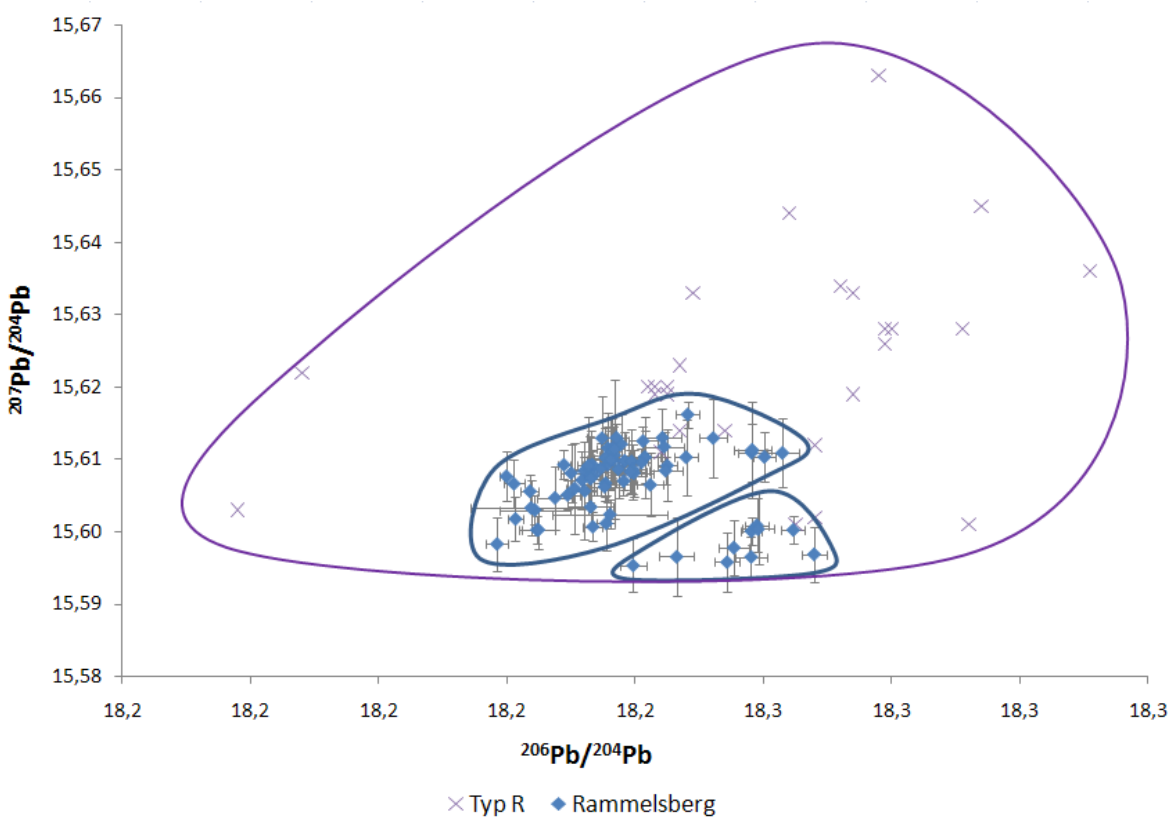


Abb. 5.3.6 Punktfelder für den Rammelsberg (blau umrandete Flächen) im Vergleich zu der Literatur (violett umrandete Fläche). 78 Messwerte (fs-LA-ICP-MCMS, Fehler als 2σ) gegen 16 (TIMS) aus der Literatur mit unbekanntem Fehler (abgeschätzt mindestens 2/3 der Punktfeldausdehnung). Das verkleinerte Punktfeld erlaubt die Schlussfolgerung, dass der Berg in viel kürzerer Zeit entstanden ist, als bisher angenommen. Die Teilung der blauen Punktfelder auf Grund der hohen Präzision (um 1 bis 5 ‰) ist möglicherweise die erste publizierte Erzlagerteilung in einem einzelnen Berg.

Es handelt sich möglicherweise um die erste Publikation einer Lagerstättenteilung innerhalb eines einzelnen Berges, welche für die Archäologen relevant ist. Im kleineren Punktfeld unter dem größeren finden sich auch drei Erzproben aus dem „Schleifsteiner Gangzug“ (bei Goslar, im 16. Jh. erschlossen). Allerdings ist der Rest nach derzeitigem Kenntnisstand aus dem Rammelsberg. Bisher ist bekannt, dass sich der Rammelsberg in zwei Lagerstätten gliedern lässt, das „Alte Lager“ und das „Neue Lager“. Das „Alte Lager“ war oberflächlich zugänglich und wurde wohl bis zur Entdeckung des neuen Lagers fast vollständig abgebaut (Bartels et al.

2007). Das „Neue Lager“ liegt in tieferen Schichten und wurde erst 1859 entdeckt. Eine Übersichtskarte über die Lage der beiden Lager im Rammelsberg findet sich in Abb. 5.3.7.

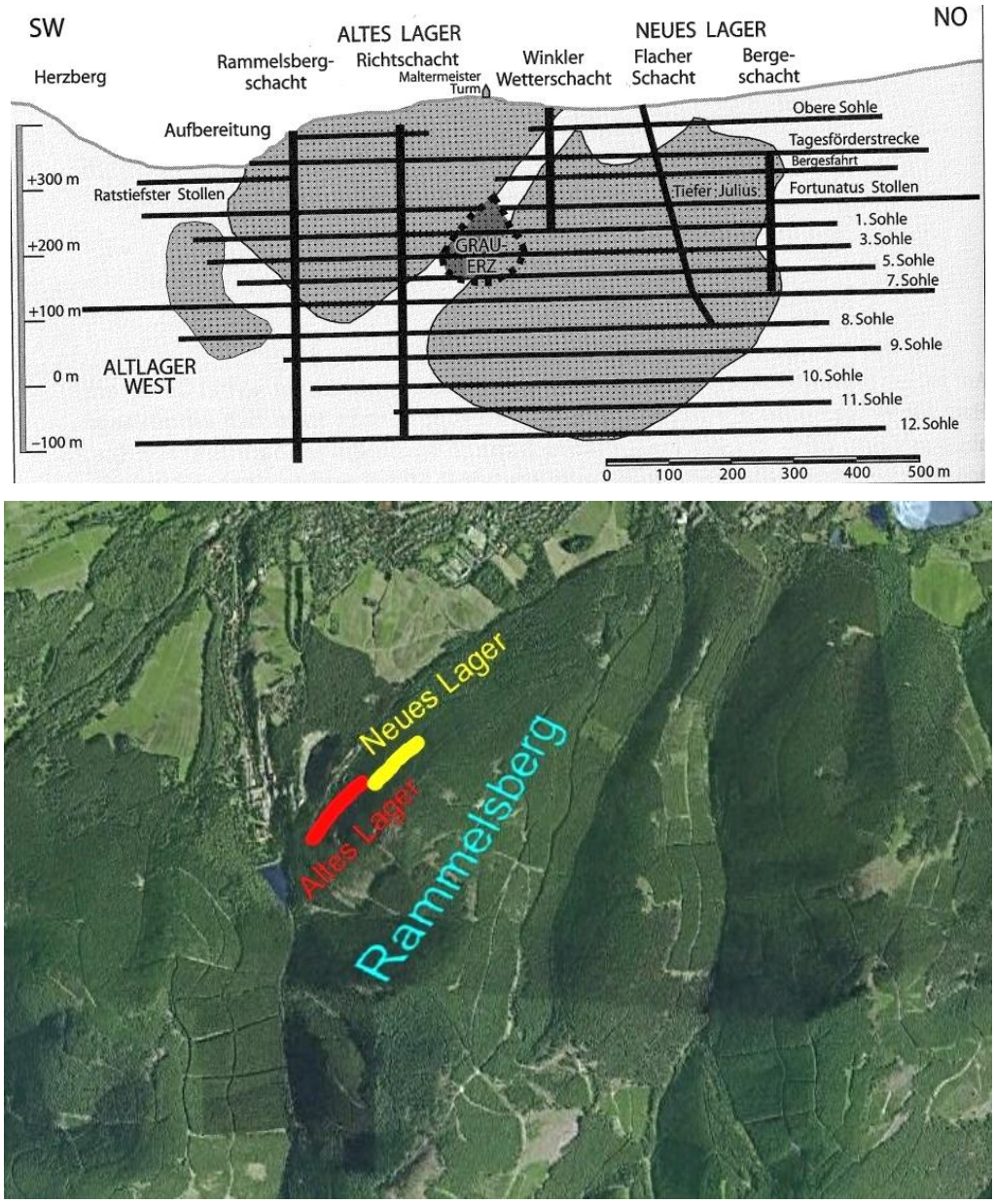


Abb. 5.3.7 Lage der beiden Erzlagerstätten „Altes Lager“ (bereits bis in das 19. Jh. fast vollständig ausgebeutet) und „Neues Lager“ im Rammelsberg (Liessmann 2010). In der Satellitenkarte ist die ungefähre Lage des Alten und Neuen Lagers in der Draufsicht eingezeichnet.

Um zu unterscheiden, welches Punktfeld für welches Lager steht, wurden 51 Proben aus archäologischen Grabungen untersucht. Dabei handelte es sich meist um Schlacken und einige wenige Erzbrocken sowie Rohkupfer. Alle Proben stammen aus Ausgrabungen des Montanarchäologen Lothar Klappauf (Niedersächsisches Landesamt für Denkmalpflege) und werden ins 10. bis 11. Jahrhundert datiert. Ein Großteil der Proben stammt dabei aus einer

Grabung im „Alten Lager“. Dadurch sollte es möglich sein, das Punktfeld des „Alten Lagers“ zu identifizieren.

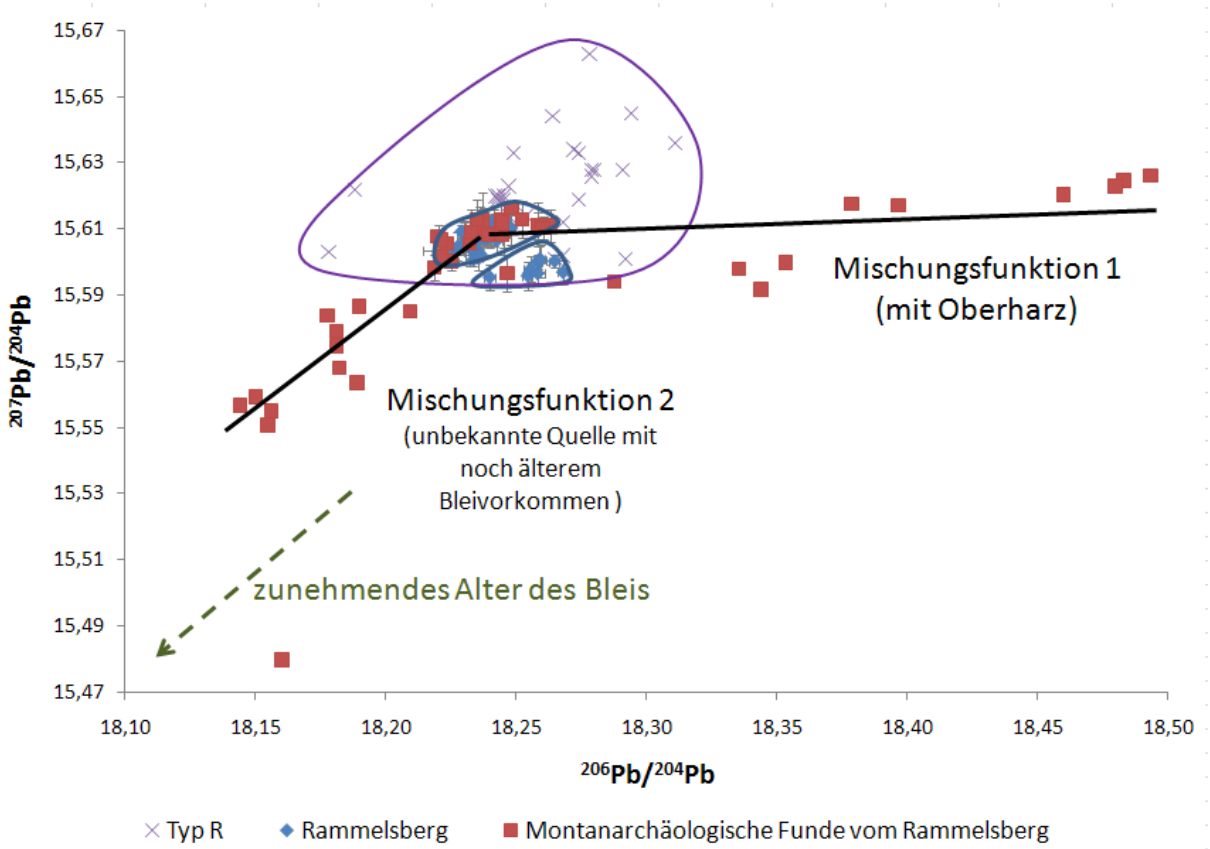


Abb. 5.3.8 Bleiisotopiewerte von montanarchäologischen Zeugnissen aus Grabungen auf und am Rammelsberg. Zuordnung im Anhang VI. Zum Vergleich ist noch das Punktfeld „Typ R“ aus der Literatur eingezeichnet (violett umrandete Fläche), um zu veranschaulichen welche Präzisionssteigerung die neuen Messungen (neues Punktfeld für den Rammelsberg ist die blau umrandete Fläche) mit sich bringen, was für die Interpretation der Herkunft wichtig ist. Ein montanarchäologischer Fund weist sehr niedrige Verhältnisse auf (im Diagramm links unten). Dieses Fundstück muss Zumischungen gänzlich anderer Herkunft enthalten und ist möglicherweise lediglich importiert worden.

Die Verteilung der Bleiisotopenverhältnisse der montanarchäologischen Verhüttungsrelikte aus der Grabung am „Alten Lager“ zeigt eine Lage im obersten der beiden blauen Punktfelder (Abb. 5.3.8). Dies ist ein Indiz dafür, dass das obere Punktfeld das „Alte Lager“ widerspiegelt, da angenommen werden kann, dass in der Grabung hauptsächlich Erz aus der ausgegrabenen Schürfstelle verwendet wurde. Das verhütte Material aus der Grabung „Hinter den Brüdern“ in Goslar (Kodierung 1687 im Anhang VI) weist für die Schlacken ebenfalls eine Herkunft aus dem oberen Punktfeld des Rammelsberges aus. Die undefinierbaren Relikte (Schlackenmischungen, Erzrückstände, Rohkupfer) bilden vornehmlich die Mischungsfunktion 2 in Abb. 5.3.8. Zwar bilden zwei Mischungen in der Theorie Mischungsfunktionen in Form von Kurven aus, allerdings sind diese bei der Bleiisotopie stets als Geraden darstellbar, weil nur ein sehr kleiner Ausschnitt der Mischungsfunktion betrachtet

wird. Die erste Quelle in Abb. 5.3.8 ist mit großer Sicherheit das „Alte Lager“, die zweite Quelle ist bisher nicht geklärter Herkunft. Es muss sich bei Quelle 2 jedoch um Bleierze noch älteren Ursprungs handeln. Da der Rammelsberg den ältesten Teil des Harzes bildet, ist hier eine Vermischung von Rohmaterial/Altmetall anderer Herkunft anzunehmen. Möglich, jedoch unwahrscheinlich, ist auch ein komplett ausgebeuteter und heute nicht mehr bekannter kleiner Erzgang in der Nähe bekannter Gänge. Die Relikte der kleineren Grabungen (hier nicht näher unterteilt, darunter Grabung „Schnapsweg“) weisen eine Mischung mit Erzen aus dem Oberharz aus (Mischungsfunktion 1). Dies stimmt mit dem archäologischen Befund überein: Diese Schlacken stammen von Hütten, die sich durch ein abgegrenztes Verbreitungsgebiet an der oberen Innerste (etwa Lautenthal bis Wildemann) konzentrieren. Hier konnte belegt werden, dass zusammen mit Rammelsberger Erz auch Erze aus anderen Quellen im Norden des Harzes verarbeitet wurden.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass es sich bei den Hüttenstellen im Norden vom Harzwald offenbar um zentrale Verhüttungsplätze für ein Einzugsgebiet für vom Rammelsberg und anderswo auf die Hütten transportiertes Erz handelte. Die Ergebnisse geben ein weiterhin Indiz dafür, dass das obere Punktfeld zumindest als teilweise „Altes Lager“ angesprochen werden kann. Hier muss betont werden, dass dieses Lager mineralogisch nicht homogen ist. Wie stark die Überschneidung mit dem „Neuen Lager“ oder separat mineralisierten Zonen im „Alten Lager“ ist, muss durch genaue Recherche der Herkunft einzelner untersuchter Erze ergeben. Heutzutage ist der komplette Berg wie ein Schweizer Käse durchlöchert, so dass Vermischungen bei Probenahmen zwischen den einzelnen, teilweise heterogenen Partien des „Alten Lagers“ durchaus möglich sind. Da der Erzkörper des „Alten Lagers“ von jüngeren Adern durchzogen ist, sind komplexe Remobilisierungseffekte innerhalb der Lagerstätte vorauszusetzten. Bis zur Klärung dieser Frage kann das obere Punktfeld nicht eindeutig als nur dem „Alten Lager“ zugehörig und das untere Punktfeld nicht mit Sicherheit als nur „Neues Lager“ angesprochen werden.

Im Gegensatz zu früheren Publikationen (Möller et al. 1993, Lévêque und Haack 1993, Tischendorf et al. 1993) haben die Vererzungen des „Schleifsteiner Gangzuges“, wohl keine Isotopie ähnlich dem Rammelsberg. Zwar wurden 2 Erzproben von Haack mit der Bezeichnung „Schleifsteiner Gangzug, Grube Großfürstin Alexandra“ analysiert und Isotopiewerte ermittelt, welche in das kleinere, untere Punktfeld des Rammelsberges passen, allerdings ist laut Fachmeinung (Bartels et al., Bergbaumuseum Bochum) die Zuordnung dieser Proben nicht richtig. Der Schleifsteiner Gangzug ist geologisch mit dem Typ Nordharz

verwandt und sollte kein solch hohes Alter wie der Rammelsberg aufweisen. Deshalb wird die Zuweisung dieser zwei Proben als „überprüfungswürdig“ betrachtet. Somit zeigen die Ergebnisse, dass beide besagten Punktfelder in Abb. 5.3.8 zum Rammelsberg (und wohl nur zu diesem Berg) gehören und erlauben eine erstmalig publizierte Unterteilung der Erzlagerstätte in mindestens zwei Isotopiegruppen.

Der Vergleich der Isotopie des Harzes mit der des Rheinischen Schiefergebirges zeigt signifikante Überschneidungen (s. Abb. 5.3.9), da das Entstehungsalter und die Geologie zahlreiche Ähnlichkeiten aufweisen. Eine genaue Beschreibung der Geologie des Rheinischen Schiefergebirges findet sich bei Kirnbauer (1991). Interessant ist vor allem die Überschneidung des Rammelsberges mit dem Berg Meggen. Insgesamt ist die Überschneidung so weitgehend, dass eine Herkunftszuordnung eines Artefaktes, welches aus beiden Gebieten stammen könnte, mit der Bleiisotopie alleine nicht möglich ist. Hier muss zur Ergänzung das Spurenelementmuster herangezogen werden. Allerdings sei hierzu gesagt, dass für den betrachteten Zeitraum des Mittelalters in Meggen kein relevanter Silber/Blei/Kupferbergbau nachweisbar ist.

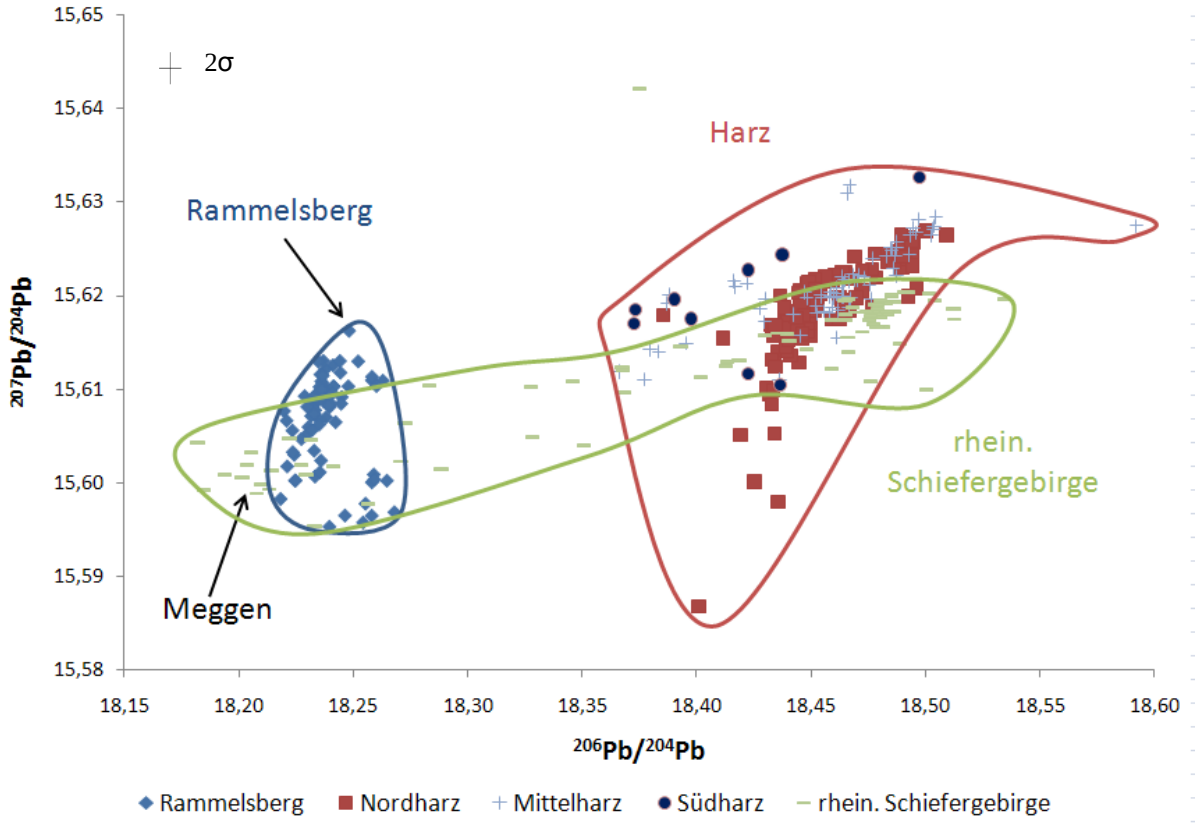


Abb. 5.3.9 Überschneidung der Bleiisotopiewerte des Harzes mit dem Rheinischen Schiefergebirge. Die Überschneidung ist so groß, dass eine Herkunftsunterscheidung mittels Bleiisotopie sehr schwer ist. Ähnlich dem Rammelsberg im Harz als ältester Gebirgsteil, gibt es im Rhein. Schiefergebirge den Berg Meggen. Ein Hinweis auf eine ähnliche geologische Entstehungsgeschichte.

Für die Klärung der Fragen zur Herkunft der norddeutschen Silberbarren ist das Rheinische Schiefergebirge zwar relevant, jedoch nicht so relevant wie das Erzgebirge oder der Teutoburger Wald. Nach bisherigen Erkenntnissen (Bartels et al. 2007) gibt es keine Hinweise darauf, dass Blei oder Silber aus dem Rheinischen Schiefergebirge in den Harz in signifikanten Mengen importiert wurde, um dort verarbeitet zu werden.

Der Harz selbst nahm im Mittelalter zeitweise eine dominierende Rolle als Buntmetalllieferant für ganz Zentraleuropa ein. Silber/Blei/Kupfer aus dem Rheinischen Schiefergebirge ist wohl nur in Form von Fertigprodukten in das Umland des Harzes gelangt. Weiterhin gibt es zwar Berichte über einzelne Verhüttungsplätze im Rheinischen Schiefergebirge, allerdings fehlen Belege für mit dem Harz konkurrenzfähige Produktionszentren. Deshalb muss das Nachbargebirge des Harzes zwar berücksichtigt werden, stellt jedoch nach derzeitigem Erkenntnisstand keine akute Kontaminationsquelle für Harzmetall dar. Anders verhält es sich dagegen mit dem Erzgebirge. Dort wurde der Silberbergbau nach den bisherigen Erkenntnissen erst im 11. Jh. (Hemker 2010) aufgenommen, allerdings stieg die Fördermenge rasant an. Im Harz wurde der Bergbau dagegen sicher um die Zeitenwende, am Rammelsberg spätestens im 3. Jh. n. Chr., aufgenommen (Bartels et al. 2007).

Im Erzgebirge wurde, im Gegensatz zum Harz, das Silber zumeist aus Kupfererzen gewonnen, so dass das geförderte Blei für die Kupellation des Silbers nicht ausreichte und aus dem Harz importiert werden musste (Thiel 1996, Hemker 2010, Klappauf 2007, Bartels et al. 2007). So ist der Nachweis von Harzer Blei in einem Silberartefakt kein Nachweis dafür, dass das Silber aus dem Harz stammt (Bartels et al. 2007). Thiel (1996) weist Urkunden nach, welche berichten, dass beispielsweise um 1330 große Mengen des am Rammelsberg im gewaltigen Überschuss produzierten Bleis (über 40 t alleine 1330) nach Freiberg im Erzgebirge geliefert wurden. In Erfurt konnte Mecking (2010) den Einsatz von Rammelsberger Blei für die einheimische Bleiglasproduktion nachweisen. Für die Unterscheidung des Silbers aus dem Harz und dem Erzgebirge ist demnach die Isotopieüberlagerung dieser beider Gebirge relevanter als zum Rheinischen Schiefergebirge. Auch Silberförderung bei Osnabrück (Teutoburger Wald) und Hildesheim (Giesener Berge) ist bekannt und muss bei der Betrachtung berücksichtigt werden. Hierfür wurden auch Proben aus diesen Gebieten analysiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.3.10 dargestellt.

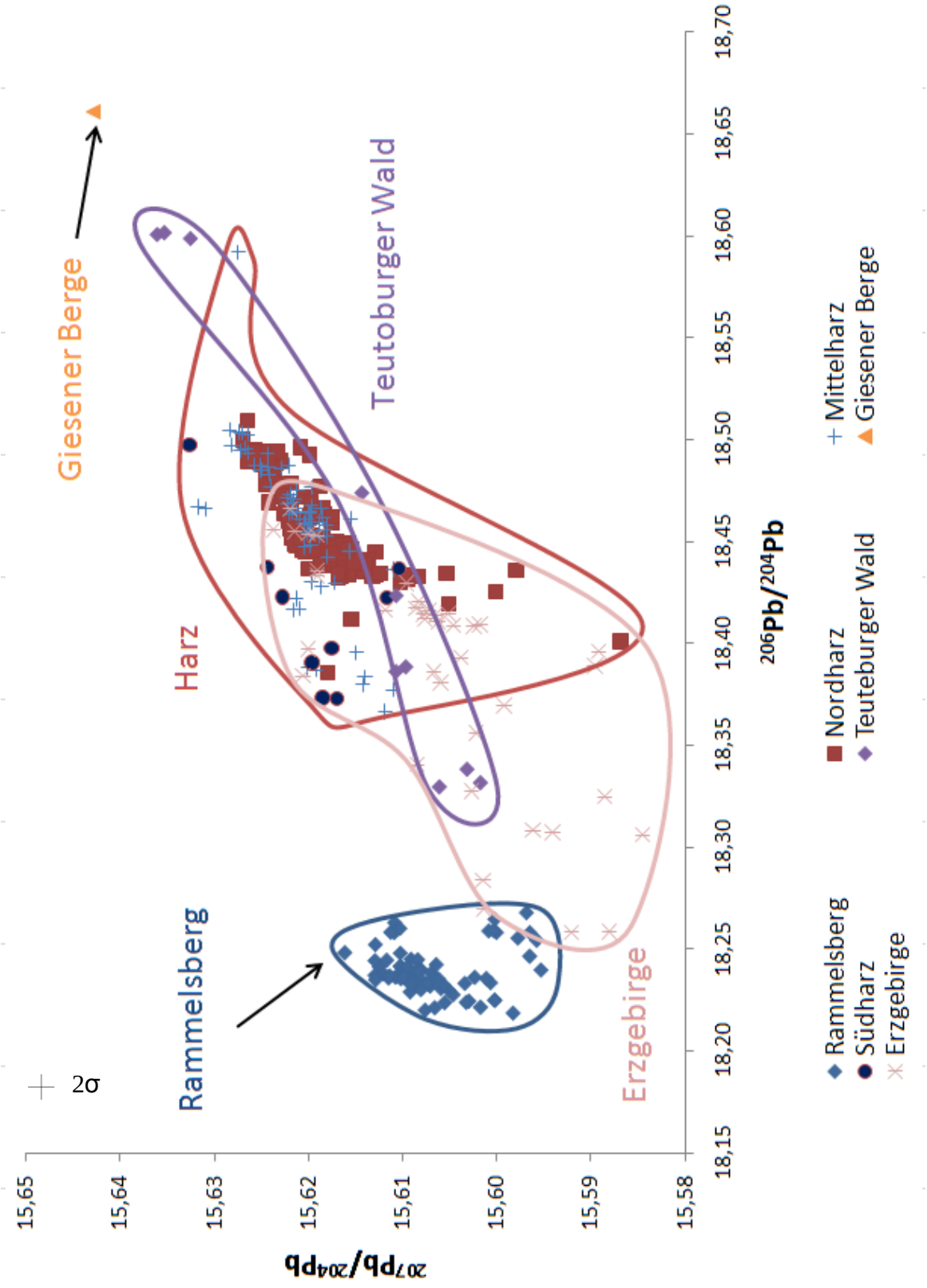


Abb. 5.3.10 Überschneidung der Bleiisotopiewerte des Harzes mit dem Erzgebirge, dem Teutoburger Wald und den Giesener Bergen. Während die Giesener Berge sich relativ gut abgrenzen lassen, ist die Unterscheidung des Teutoburger Waldes (im Mittelalter nachgewiesener Galenit-Abbau) vom Harz kaum möglich. Hier muss zur Unterscheidung das Spurenelementmuster mit herangezogen werden.

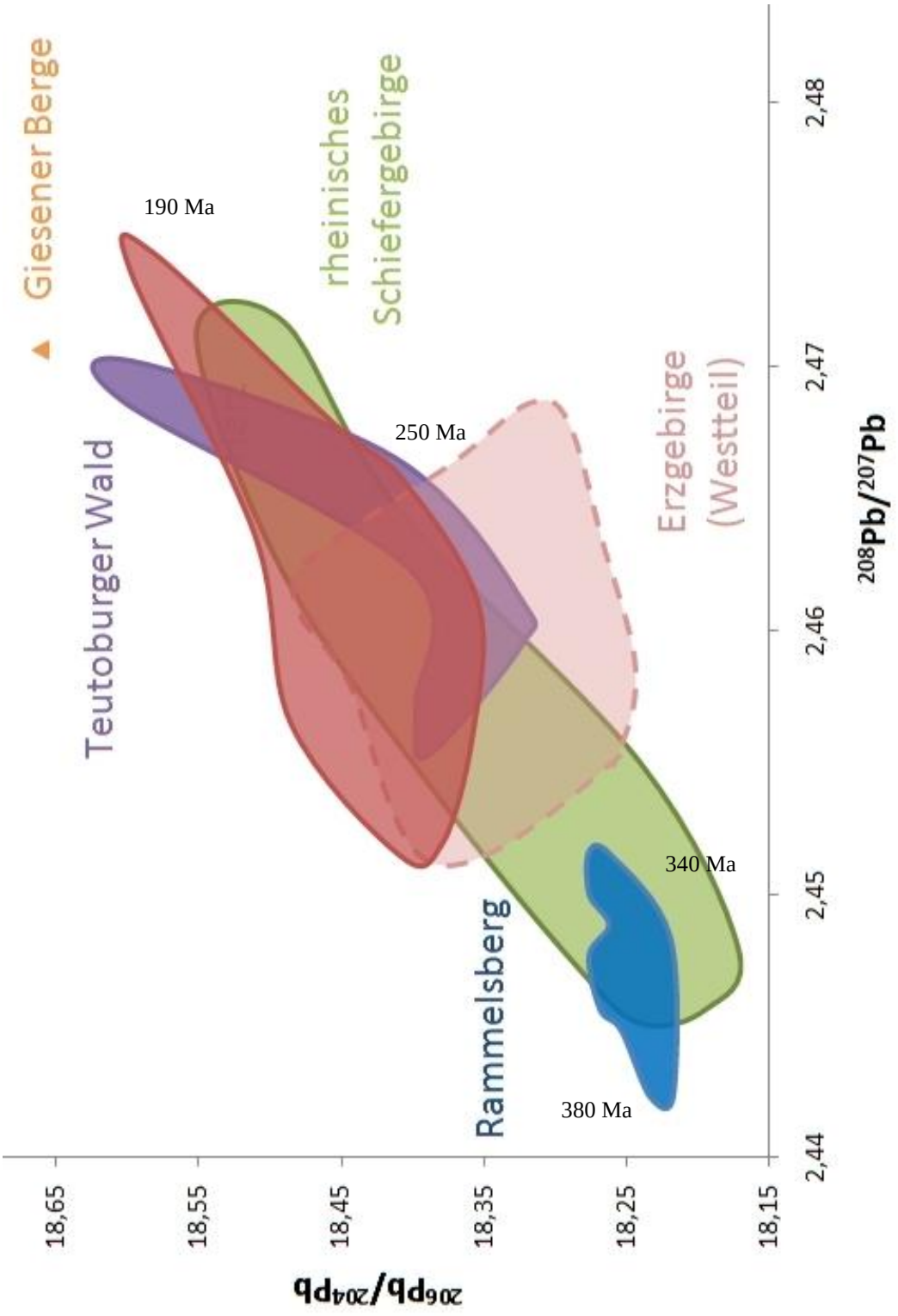


Abb. 5.3.11 Überschneidung der Bleiisotopiewerte des Harzes mit dem Erzgebirge, dem Teutoburger Wald und den Giesener Bergen. Diese Auftragung verhindert zwar Scheinkorrelationen, weil alle 4 Pb-Isotope gegeneinander aufgetragen sind, allerdings sind die Punktfelder weniger gut aufgetrennt als im Diagramm-Typ Abb. 5.3.10.

Auch die Auftragung im $^{206}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{208}Pb/^{207}Pb$-Diagramm (Abb. 5.3.11) liefert die gleiche Aussage wie das $^{207}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$-Diagramm. Das sonst in der Archäometrie nicht übliche $^{206}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{208}Pb/^{207}Pb$-Diagramm Diagramm verhindert Scheinkorrelationen (Brockner et al. 2004), ist jedoch wegen der langgezogenen Punktfeldern weniger überschaubar. Deshalb wird im Folgenden hauptsächlich mit der üblichen Auftragung gearbeitet und das 4-Isotopen-Diagramm nur zur Überprüfung auf Scheinkorrelation eingesetzt. Leider wird das Problem der pseudo-Korrelationen in der Archäometrie auch in den neusten Arbeiten vernachlässigt (Frotzscher 2009). Scheinkorrelationen können entstehen, weil die Verhältnisse stets durch Division durch dieselbe Variable (hier ^{204}Pb) gebildet werden.

Überraschenderweise kann in Abb. 5.3.10 und 5.3.11 sogar eine – wenn auch geringe - Überlagerung des Erzgebirges mit dem Rammelsberg nachgewiesen werden. Dies liegt daran, dass das Erzgebirge zu einer ähnlichen Zeit wie der Harz entstanden ist und wegen seines Urangehaltes zusätzlich eine ungewöhnlich große Bleiisotopenvariation aufweist. Die Bleiisotopie veränderndes, uranreiches Gestein konnte im Harz bisher nur durch mündlich überlieferte Prospektion im Bereich um St. Andreasberg nachgewiesen werden. Jedoch soll es sich um ein nicht relevantes Nebengestein handeln, welches 20 µm große, uranhaltige Einschlüsse aufweist, jedoch nicht an bleireichen Erzadern. Als Schlussfolgerung lässt sich formulieren, dass eine Unterscheidung Rammelsberg – Erzgebirge ausreichend gut möglich ist, da die Überschneidung weniger als 10 % ausmacht. Beim restlichen Harz sind jedoch zu deutliche Überlagerungen mit dem Teutoburger Wald und dem Erzgebirge vorhanden, um mittels der Bleiisotopie alleine eine sichere Herkunftszurodnung realisieren zu können. Als eine weitere Möglichkeit zur Präzisierung der Herkunftszuordnung wurden Bleiisotopiekarten des Mittelalters erstellt, was die Überlagerungen etwas reduziert, da im Mittelalter meist nur oberflächennahe Erzgänge (höchstens wenige hundert Meter tief) abgebaut werden konnten. Lediglich in einem Fall sind Tiefen von 600 m nachweisbar. Um 1330 konnten im Harz erreichte Tiefen von mehr als 160 m nachgewiesen werden (Bartels et al. 2007). Üblicherweise konnte allerdings, je nach geologischer Formation, ab etwa 150 m Tiefe das Wasser nicht mehr effektiv aus den Gängen abtransportiert werden, was zur Überflutung tieferer Gänge im Mittelalter führte. Deshalb konnten nicht alle Erzadern ausgebeutet werden, was eine Herkunftszuordnung über die Isotopie erleichtern kann. Aus diesem Grunde wurde eine Bleiisotopiekarte des Harzes zur Zeit des Mittelalters angefertigt, indem mehr als 80 ins Mittelalter datierbare montanarchäologische Ausgrabungsfunde (9.-14. Jh.) analysiert wurden (Abb. 5.3.12).

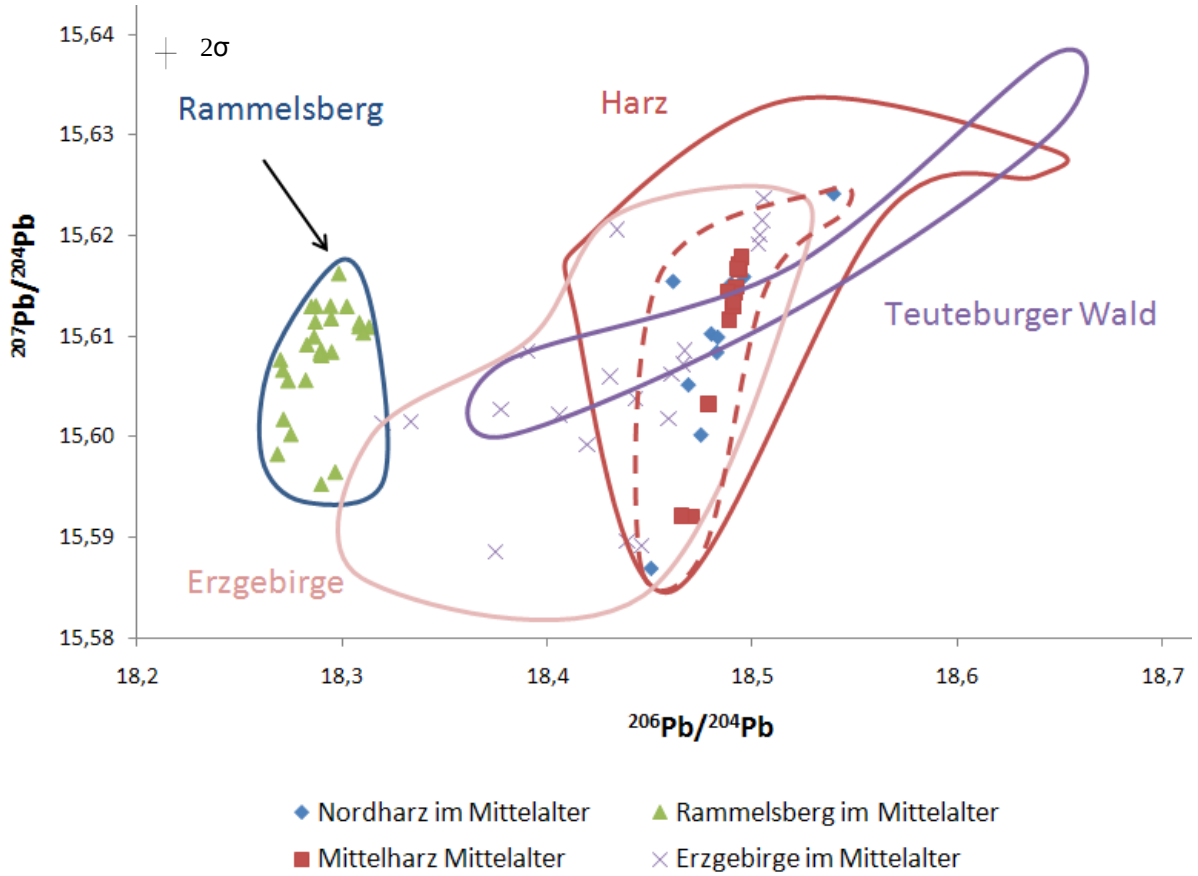


Abb. 5.3.12 Überschneidung der Bleiisotopiewerte des Harzes mit dem Erzgebirge und dem Teutoburger Wald aus ins Mittelalter (10. – 14. Jh.) datierten Verhüttungsrelikten (Erzreste, Schlacken, Blei, Rohmetall). Das Isotopiefeld des Harzes (durch die durchgezogene rote Linie umrandet) verkleinert sich signifikant auf die rot gestrichelt dargestellte umrandete Fläche, während das des Rammelsberges (blau umrandet) und Erzgebirges (rosa umrandet) nahezu unverändert bleibt.

Die Ergebnisse in Abb. 5.3.12 legen den Schluss nahe, dass zeitliche Bleiisotopenkarten durchaus eine Verkleinerung der Überlappungsbereiche bedingen können. Besonders beim Harz (34 Proben) ist ein im Mittelalter deutlich schmaleres Isotopiefeld erkennbar. Dies ist leicht damit zu erklären, dass im Mittelalter nicht alle Erzadern im Abbau zugänglich waren. Im Erzgebirge ist wohl die uranogene breite Streuung der Bleiisotopie im gesamten Gebirge so ausgeprägt, dass sich das Isotopiefeld anscheinend kaum verkleinert. Eine Aufweitung durch Vermischung des einheimischen Rohmaterials mit Material fremder Herkunft (z. B. Blei aus dem Harz für die Kupellation) bedarf noch näherer Überprüfung. An dieser Stelle sei angemerkt, dass lediglich 20 Proben aus dem Mittelalter des, verglichen zum Harz größeren, Erzgebirges untersucht werden konnten. Durch entsprechend mehr Proben könnten die genauen Grenzen der Isotopiefelder des Erzgebirges bestimmt werden. An dieser Stelle war nur ein westlicher Ausschnitt des Erzgebirges repräsentiert, möglicherweise vermischt mit

Harzer Blei. Das fast unveränderte Isotopiefeld beim Rammelsberg (26 Proben) ist mit der Größe des Berges verbunden. Der komplette Berg wurde laut Überlieferung seit 968 n. Chr. (Bartels et al. 2007), laut neuerer Forschung seit frühester Zeit intensiv ausgebeutet, so dass bereits im Mittelalter offenbar alle Erzadern zumindest angeschnitten wurden, besonders aber das „Alte Lager".

3D-Beiisotopiekarten

Zwar eignen sich die oben erstellten Bleiisotopiekarten zur Herkunftszuordnung, allerdings können derartige archäometrische Karten in der Regel nur von Naturwissenschaftlern korrekt gelesen und interpretiert werden. Für den archäologischen Alltagsgebrauch zur Bestimmung der Herkunft einzelner Proben, welche von Archäologen in Fremdlaboratorien gemessen werden, sind solche Karten unpraktisch und erscheinen einem Ungeübten missdeutig. Dies war die Motivation dafür, im Rahmen der hier vorgelegten Arbeit damit zu beginnen, eine öffentliche und leicht bedienbare Datenbank mit 3D-Isotopenkarten zu erstellen, welche auf detaillierte topografische Karten des Harzes projiziert werden können. Die Bleiisotopie wird hierbei in Form von Trajektorien, wie die Höhenlinien eines Berges, dargestellt. Diese Trajektorien können zu farblich abgestuften Flächen verbunden werden. Derartige Auftragungen erlauben es den Isotopiewert einer einzelnen Probe durch schnellen optischen Vergleich einem Bereich im Harz zuzuweisen. Da im Rahmen der durchgeführten Analysen auch zahlreiche datierbare Verhüttungsrelikte (Mittelalter) aus archäologischen Grabungen (genaue Zuweisung mit Analysedaten im Anhang III, V und VI) erfasst wurden, lassen sich prinzipiell auch zeitabhängige Karten generieren, welche – wie zuvor gezeigt - die Überlagerung mit anderen Gebieten verringern können. Allerdings ist der Datenpool für die Darstellung als Karte noch zu klein und bedarf einer Erweiterung. Weiterhin weist der Harz mehrere Regionen mit ähnlichen Pb-Isotopenverhältnissen auf. Dies erlaubt mehrere lokale Zuweisungen auf der Trajektorienkarte, weil dort die Darstellung lediglich in Abstufungen erfolgen kann. Aus diesem Grund wurde unter Anleitung des Instituts für Kartographie der Universität Hannover eine Datenbank in Angriff genommen, welche auf einem GIS (Geo-Informatios-System) des Unternehmens ESRI (Environmental Systems Research Institute) basiert und eine herkömmliche Datenbank mit genauen Werten direkt mit digitalen Karten, welche durch GPS (Global Positioning System) kalibriert sind, koppeln kann. Die Software „ArcMap" (2D-Karten) und „ArScene" (3D-Darstellung) von GIS dient als Träger der Datenbank-Grundstruktur. Für eine genauere Beschreibung von Funktionsweise und Darstellungsmöglichkeiten sei auf www.esri.com verwiesen. Die Parameter im vorliegenden

Fall teilen die Pb-Isotopenverhältnisse in Intervalle, welche miteinander kombiniert farblich kodiert dargestellt werden. Die öffentliche und transparente Datenbank soll es dem Archäologen oder Interessierten ohne weitreichende Vorkenntnisse ermöglichen, die vom Labor mitgeteilten Werte in die Datenbank einzugeben. Die Software sucht automatisch die passenden Werte im Harz heraus und kann im Idealfall diese in Form einer Prioritätenliste und mit Hinweisen zur Unsicherheit ausgeben. Der große Vorteil dieser Datenbank ist, dass sie online jedem zur Verfügung gestellt werden soll und es geplant ist, diese ständig durch neue Messungen zu erweitern. Bisher befindet sich die Datenbank im Aufbaustadium und soll ab Mitte 2011 online verfügbar sein. Geplant ist es, wegen der weiter oben diskutierten Überschneidungen der Isotopie diverser Gebirge, außer dem Harz auch die übrigen relevanten Gebirge, wie das Erzgebirge und das Rheinische Schiefergebirge zu implementieren. Zur Einarbeitung des Erzgebirges wird derzeit ein Projekt zur systematischen Beprobung und Analyse erarbeitet. Folgend sind einige Auszüge aus der bisherigen Datenbank anschaulich dargestellt, wobei die 3D-Daten auf 2D umgerechnet werden mussten, um eine Darstellung zu realisieren. Die Karten geben einen Ausschnitt für den Nordwestharz wider und enthalten alle gemessenen Pb-Isotopiewerte, welche im Rahmen dieser Arbeit ermittelt wurden. Dies bedingt noch einige dutzend fehlerhaft zugewiesene Proben, was in den Karten einige Ausreißer zur Folge hat.

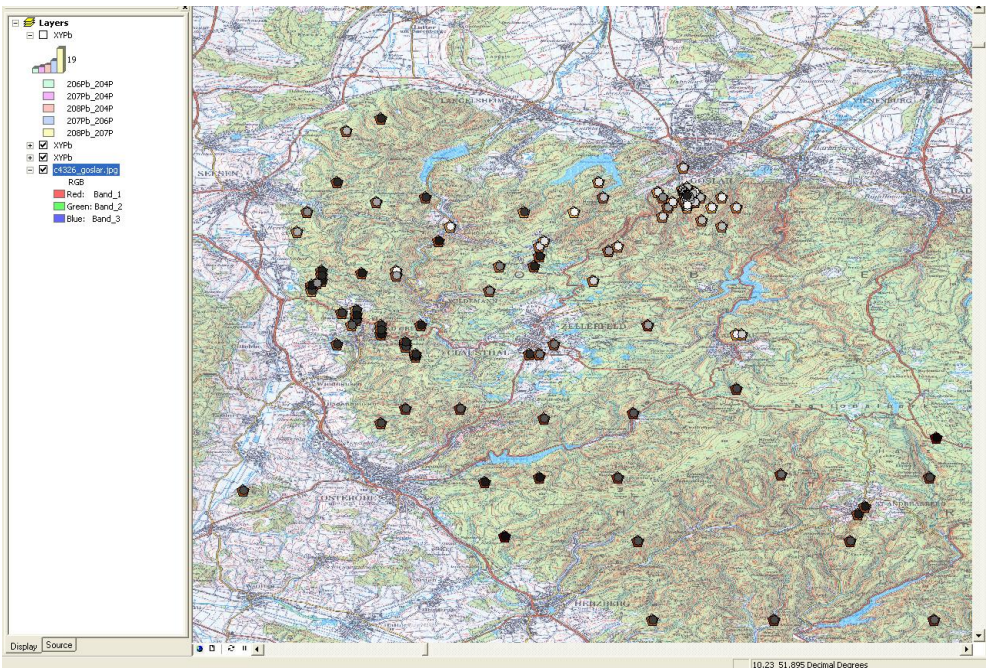


Abb. 5.3.13 3D-Bleiisotopenkarte des Nordwestharzes (heruntergerechnet auf 2D). Die Punkte stellen Höhen dar, welche mit dem Wertintervall eines Isotopenverhältnisses zu übersetzten sind. Zwischen diesen Punkten (eigentlich heruntergerechnete Säulen) lassen sich abgestufte Flächen generieren. Je heller der abgebildete Punkt, desto geologisch älter ist die Bleisignatur. Der Rammelsberg weist als ältestes Gebirge im Harz (~ 380 Mio Jahre alt) die hellsten Punktbereiche auf, d.h. die niedrigsten ^{208}Pb- bzw. ^{207}Pb/^{204}Pb-Verhältnisse.

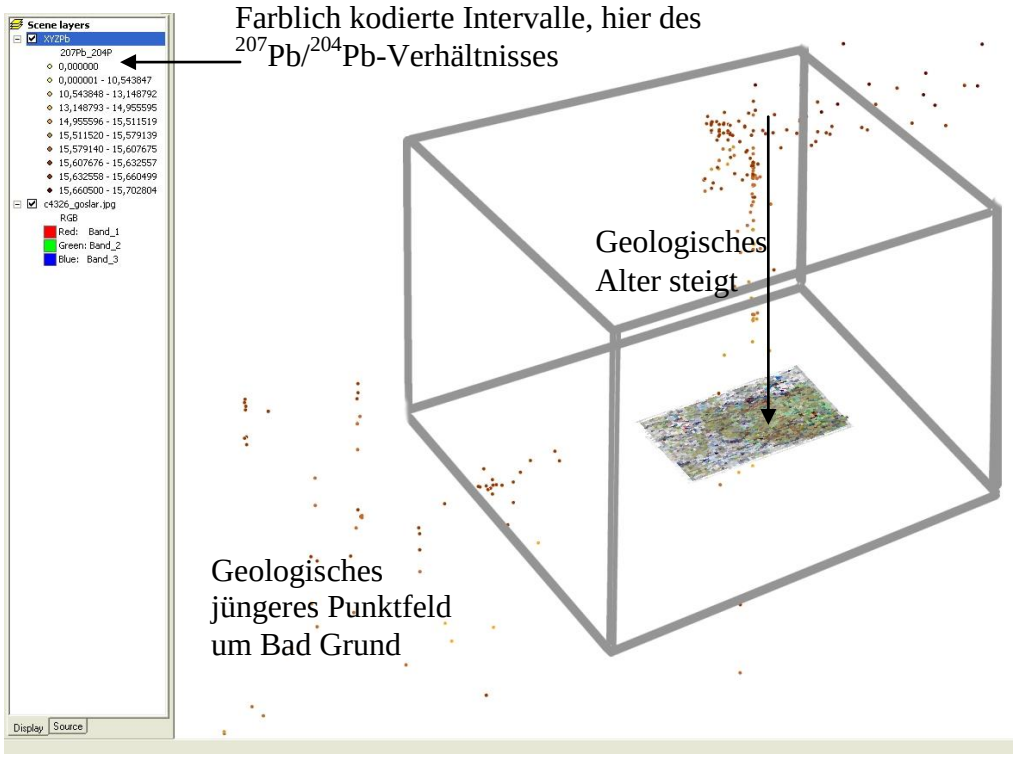


Abb. 5.3.14 3D-Bleiisotopenkarte des Nordwestharzes (teils heruntergerechnet auf 2D). Je höher ein Punkt über der Karte liegt, desto geologisch jünger ist das Blei (bzw. desto kleiner z.B. das $^{207}Pb/^{204}Pb$-Verhältnis). Die Darstellung des Punktfeldes um Bad Grund (Nord-West-Harz) ist wegen der Sichtperspektive vom Norden aus optisch durch den 3D-Effekt verzerrt.

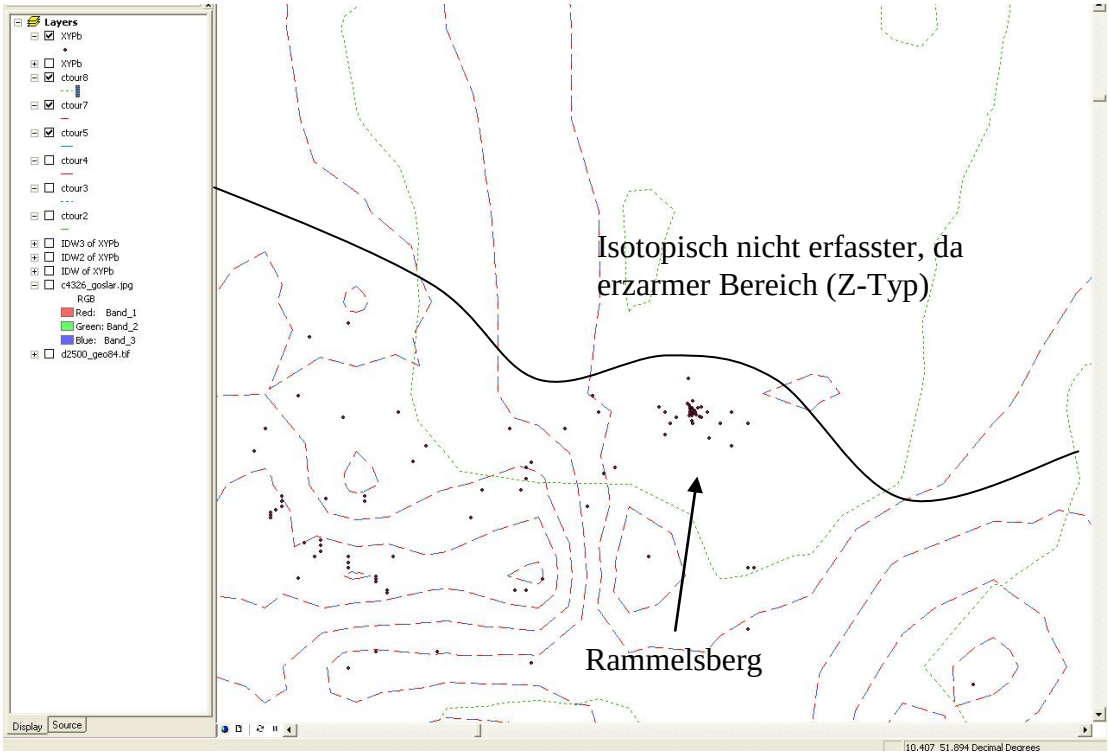


Abb. 5.3.15 Ausschnitt einer 3D-Bleiisotopenkarte des Nordharzes (teils heruntergerechnet auf 2D), dargestellt in Form von Trajektorien. Ein Tal steht für niedrige, ein Berg für höhere Pb-Isotopiefelder. Da Vergleichswerte außerhalb des Gebirges fehlen, ist die Karte nach oben offen und muss durch die eingezeichnete Kurve abgeschnitten werden. Hier bedarf es

Vergleichswerte des Typs Z nach Lévêque und Haack 1993 (erzarme Zonen außerhalb des Harzes).

Welches Potential derartige digitale Zuordnungshilfen haben können, wird im Folgenden am Beispiel der Funde aus einer Ausgrabung bei Osterode (südlich am Westharz) gezeigt. Es handelt sich hierbei um eine bronzezeitliche Höhle (Lichtensteinhöhle), in welcher spätbronze- und früheisenzeitliche Artefakte aus Bronze und Kupfer (2-10 % Zinn) gefunden wurden und sich die Frage nach der Herkunft des Rohmaterials gestellt hat. Die Artefakte stellen gestalteten Körper- und Gewandschmuck in Form von Guss- und Spiralringen, Armreifen und Nadeln dar. Zu den Metallfunden führten Kronz et al. (2003) Spurenelementanalysen durch, welche darauf hindeuteten, dass das Kupfer womöglich aus dem Harz, jedoch weniger aus dem Rammelsberg, stammen könnte. Allerdings konnte er keine analytischen Beweise hierfür vorbringen. Diese sollten die Bleiisotopenanalysen liefern.

Der Vergleich mit der Datenbank ergab eine gemischte Herkunft der Proben. Während einige Artefakte aus dem Nordwestharz und dem Rheinischen Schiefergebirge stammen könnten, weist der größere Teil Vermischungen des Metalls mit Quellen noch nicht eindeutig geklärter Herkunft auf. Zur Bestätigung der Ergebnisse nach herkömmlicher Methode sind die einzelnen Messwerte in Abb. 5.3.16 dargestellt. Auf dieser Auftragung im Scheinkorrelationen ausschließenden 4-Pb-Isotopendiagramm wird bestätigt, dass ein Teil der Proben eine dem Harz und Rheinischen Schiefergebirge typische Signatur ausfweist. Der Rammelsberg kommt als Quelle nicht in Frage, da die Werte nicht im Punktfelded des Rammelsberges liegen. Dies bedeutet, dass sie mit hoher Sicherheit nicht vom Rammelsberg stammen.

Da die Spurenelemente eine Herkunft aus dem Harz nahe legen (Kronz et al. 2006), kann durch die nun vorliegenden Ergebnisse gefolgert werden, dass für einen Teil der Artefakte Blei und möglicherweise Kupfer aus dem Harz stammen und mit Rohstoffen aus dem Rheinischen Schiefergebirge (Kupfer/Blei) und anderen Rohstoffquellen (z. B. Zinnquellen) vermischt worden sein könnten. Oder es handelt sich um recyceltes Material, welches Metalle auch aus dem Harz und dem Rheinischen Schiefergebirge enthält. Ob sich mittels der Pb-Isotopie, kombiniert mit der Fundsituation (z. B. Befundtiefe) eine chronologische Ordnung in die Funde bringen lässt, bedarf einer Erörterung mit den Archäologen. Da bei allen 43 bronzezeitlichen Metallproben (Ringe, Ziergegenstände, undefinierte Bruchstücke) keine Bleiisotopien gemessen werden konnten, welche außerhalb des abgebildeten Diagramms

liegen, kann die Beimischung von einheimischem Metall als wahrscheinlich angenommen werden. Dies ist relevant, weil einige Archäologen die Meinung vertreten, dass das Kupfer bzw. die Bronze (in Deutschland sind keine bronzezeitlichen Zinnvorkommen bekannt) komplett aus den Alpen importiert worden sein könnte. Diese Vermutung kann an Hand der Pb-Isotopie als nicht ganz schlüssig angesehen werden. Da Zinn selten mit Blei vermischt vorkommt, mag zwar das Zinn anderer Herkunft sein, das Kupfer zeigt zumindest teilweise eine Pb-Isotopie zentraldeutscher Mittelgebirge bzw. legt eine Vermischung mit Rohstoffen dieser Mittelgebirge nahe. In Abb. 5.3.16 wird deutlich, dass die Funde der Lichtensteinhöhle auf einer Mischungsfunktion zwischen den Mittelgebirgen und einer entfernteren Quelle liegen. Wenn das Kupfer zum Teil aus dem Harz stammt, so stellten es die bronzezeitlichen Bewohner bei Osterode selbst her, was deren fortgeschrittene metallurgische Fähigkeiten unterstreichen würde. Aus den Ergebnissen lässt sich folgern, dass zumindest einige wenige Artefakte wohl eine Beimischung vom einheimischen Material enthalten. Die isotopische Überlagerung mit dem Erzgebirge bedarf weiterer Vergleichsanalysen und Diskussion. **Damit wäre dennoch ein weiteres analytisches Indiz erbracht, dass der erste Bergbau im Harz nicht im Mittelalter, sondern bereits wohl zur Bronzezeit im ~7. Jh. vor Christus stattgefunden haben könnte.** Die Vermutung von Kronz et al. (2006) über die Spurenelemente könnte demnach zutreffen.

Diese Neudatierung wird durch eine Fundanalyse von Aduatuker-Münzen (römisches Feldlager-/Kastellgeld im Harz-Einzugsgebiet) gestützt, welche aus dem 2. Jh. n. Chr. stammen. Auch hier konnte das Kupfer dem Harz zugewiesen werden. Die Ergebnisse der Aduatuker-Analysen sind im Anhang VI gelistet, sollen an dieser Stelle aber nicht weiter diskutiert werden. Für die ausführliche Diskussion der analysierten Artefakte aus der Zeit vor dem 10. Jh. n. Chr. sei auf in Vorbereitung befindliche Publikationen verwiesen, da die Analyse dieser Fundgegenstände aus der Zeit vor dem Mittelalter nicht Hauptschwerpunkt der vorliegenden Arbeit ist, sondern lediglich eine Ergänzung.

Die Neudatierung des Harzer Montanwesens erfordert eine Neubetrachtung der Geschichte des Harzes und seiner Rolle für die Entwicklung des Handels und der bronzezeitlichen Zivilisation in der Harzregion. Bisher wurde davon ausgegangen, dass fast alles Metall in der Bronzezeit importiert wurde und der Bergbau im Harz erst im frühen Mittelalter begonnen hatte und somit die Entwicklung der regionalen Volksstämme nur durch den Handel von außerhalb gefördert wurde.

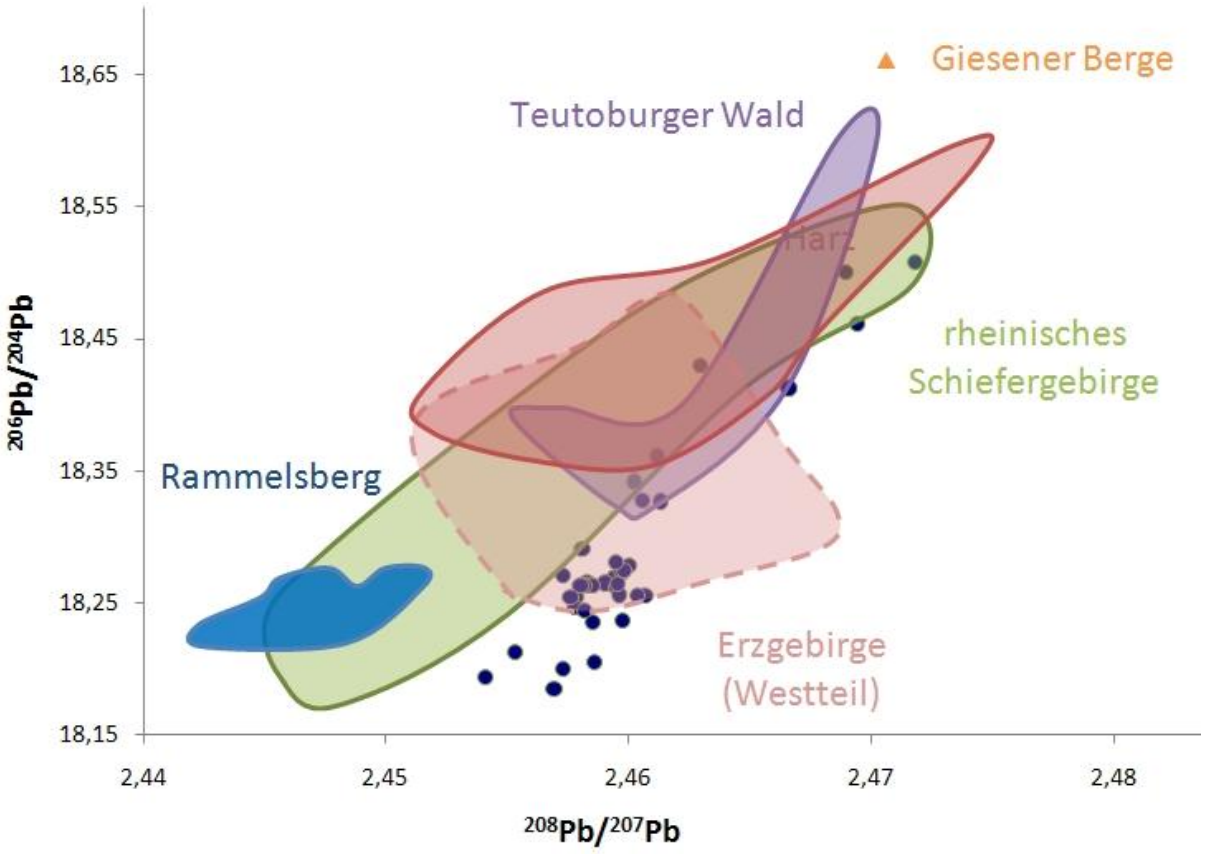


Abb. 5.3.16 Bleiisotopiekarte der Fundgegenstände aus der Lichtensteinhöhle. Es sind alle 4 Pb-Isotope gegeneinander aufgetragen, um Scheinkorrelationen zu vermeiden. Die Funde aus der Bronzezeit lassen sich u.a. dem Rheinischen Schiefergebirge und dem Harz zuweisen und bedingen als neue Erkenntnis eine mögliche Neudatierung des ersten Bergbaus im Harz vom frühen Mittelalter zurück in die Bronzezeit. Der 2σ-Fehler für die Artefakte beträgt wegen der meist ungüstigen Zählstatistik im Mittel 4 ‰.

Zusammenfassend lässt sich am Ende dieses Abschnitts formulieren, dass folgende wichtige Ergebnisse erhalten wurden:

- Der Rammelsberg ist in viel kürzerer Zeit entstanden als bisher bekannt (innerhalb einiger Millionen Jahre statt mehrerer Dutzend Millionen Jahre, geologische Erkenntnis)

- Der Rammelsberg lässt sich isotopisch in zwei Punktfelder unterteilen, welche möglicherweise die Unterscheidung der beiden großen Erzvorkommen sowie der Inhomogenitäten der Lagerstätte „Altes Lager“ ermöglichen.

- Die Überlagerung der Pb-Isotopie von Harz, Teutoburger Wald und besonders dem Rheinischem Schiefergebirge ist größer, als bisher bekannt war. Das Rheinische Schiefergebirge wurde erstmals systematisch erfasst.

- Der früheste Bergbau im Harz begann nicht – wie bis jüngst noch gelehrt wurde - im 10. Jh. *nach* Chr., sondern wohl bereits in der Bronzezeit, etwa im 7. Jh. *vor* Chr. Diese neue Erkenntnis bedarf zum Teil einer Änderung der bisherigen Literatur und Ansichten zur niedersächsischen und norddeutschen Entwicklungsgeschichte.

- Zeitaufgelöste Pb-Isotopiekarten fürs Mittelalter können die Überlappung verschiedener Gebiete signifikant verkleinern.

- Eine digitale Pb-Isotopiedatenbank, welche mittels GPS und GIS an geographische Karten gekoppelt ist, kann die Herkunftsbestimmung erleichtern.

Bleiisotopie der mittelalterlichen deutschen Silberbarren

Bei den untersuchten Barren handelte es sich um 49 Silberbarren aus dem Peiner Bestand (Lehmann 2010c). Sie sind in das 14. Jh. (vor 1382) zu datieren und tragen – soweit Punzen nach Teilung einiger Barren erhalten geblieben sind – alle die Punze/Stempelung von Braunschweig, sind also im Einflussbereich Braunschweigs entstanden. Ihre Herstellung kann demnach in Braunschweig und Umgebung angenommen werden. Zusätzlich wurden über 100 zeitlich und örtlich relevante Münzen untersucht. Diese Vergleichsmünzen bilden einen Querschnitt der Silberwährung von 11. bis zum 14. Jh. und liefen auch im Gebiet um den Harz und Braunschweig um. Bei vielen dieser Münzen wird der Einsatz von Harzer Bergsilber angenommen (Spufford 1988, Jörn 1993 und 1997, Dennert 1954). Die genaue Zuordnung aller Proben zu Inventarnummer, Fotos und Literaturangaben findet sich im Anhang III, V und VI.

Homogenitätsprüfung

Vor den eigentlichen Messungen wurde exemplarisch die Homogenität der Bleiisotopie von Barren und Münzen bestimmt. Im Falle der Barren wurden einige Barren ausgewählt und die Bleiisotopenverhältnisse an jeweils 8 Stellen bestimmt. In Abb. 5.3.17 wird ersichtlich, dass die Homogenität des repräsentativen Barrens Nr. 63 besser 0,02 % ist. Die durchschnittliche Abweichung der Bleiisotopenverhältnisse (exemplarisch berechnet aus 8 vermessenen Punkten an verschiedenen Barren) beträgt 0,006 %, die maximal registrierte 0,04 %.

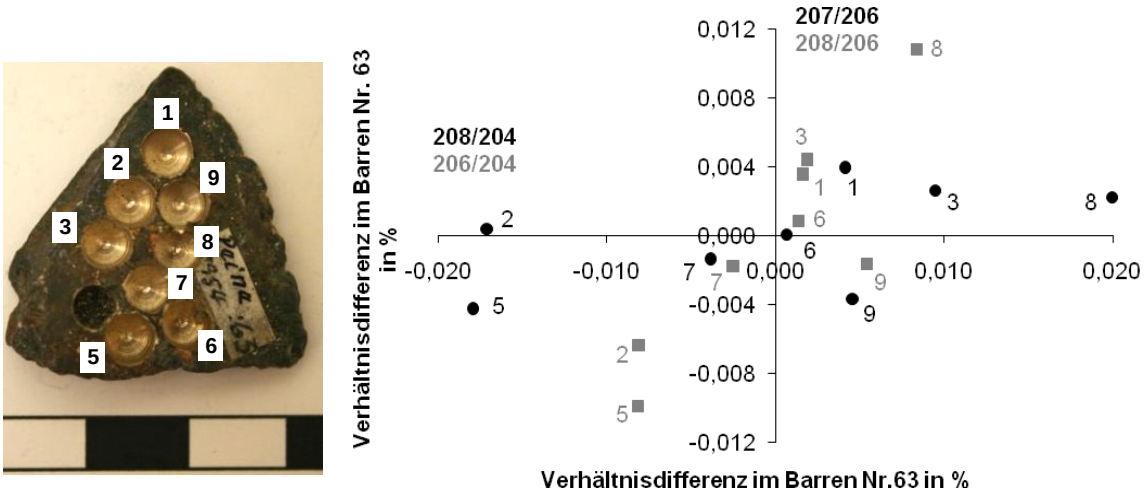


Abb. 5.3.17 Markierte Stellen der Bleiisotopiemessungen (in Bohrlöchern aus den 1960-Jahren) und zugehörigen Abweichungen der Bleiisotopie vom Median. Die Homogenität ist besser 0,02 %, die Fehlerbalken haben die Größe der Symbole. Die grauen Quadrat-Symbole weisen das 206/204- zu 208/206-Verhälnis an der jeweiligen nummerierten Beprobungsstelle aus, die schwarzen Kreis-Symbole das 208/204- zu 207/206-Verhältnis.

Die unerwartet geringe Abweichung der Verhältnisse zeigt sich auch bei dem zweiten untersuchten Barren und ist wohl auf die Herstellungstechnologie zurück zu führen (Kapitel 5.1 und 3.4).

Die Barren wurden mittels Kupellation hergestellt, wobei im Prozess ein Überschuss an Blei zugemischt wird. Offenbar war die Durchmischung des geschmolzenen Silbers und Bleis ausreichend genug, was in einer sehr guten Homogenität der Pb-Isotopenverhältnisse resultierte. Geringe Schwankungen der Bleiisotopie wurden damit meist überprägt. Die Ergebnisse belegen, dass eine Einpunktanalyse bei den Barren nach Abtrag der Korrosionsschicht aufgrund der hohen Homogenität der Bleiisotopie ein repräsentatives Ergebnis liefert.

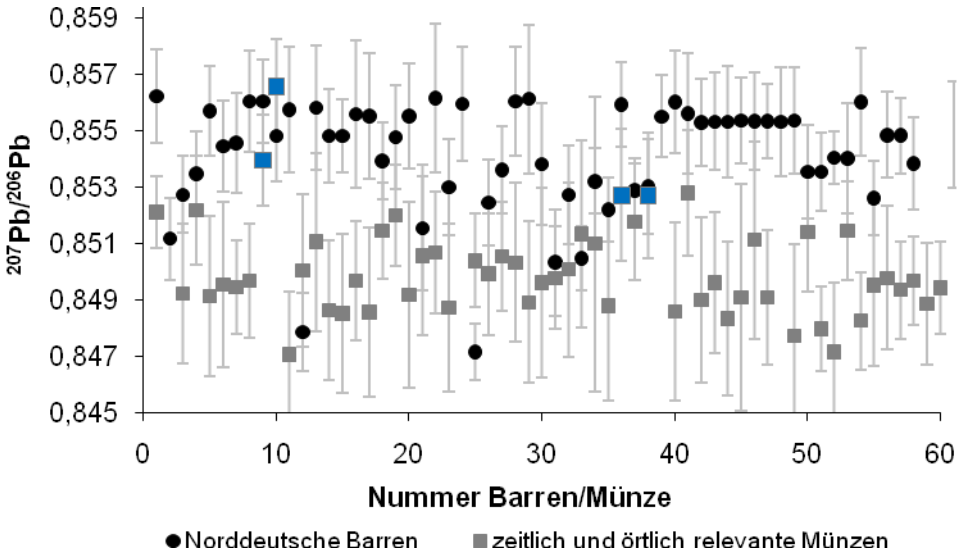


Abb. 5.3.18 Mittels Thallium korrigierte $^{207/206}$Pb-Verhältnisse für die Barren und einige ausgewählte zeitlich und örtlich mit den Barren umlaufende Münzen. Die Fehlerbalken stellen 2σ für 80 Zyklen einer Einzelmessung dar. Die Präzision der bestimmten Verhältnisse für Barren mit entfernter Korrosionsschicht ist besser als für Münzen mit belassener Korrosionsschicht. Außer einigen (blau markierten) Ausnahmen zeigen die Münzen keine eindeutige Korrelation zu den Barren, d. h. sie sind als Gruppen isotopisch unterscheidbar. Werden zwei Isotopenverhältnisse gegeneinander aufgetragen (Abb. 5.3.22), so wird die Trennung deutlicher.

Bei den Münzen ergibt sich ein etwas anderes Bild. Hier gibt es große Homogenitätsunterschiede zwischen einzelnen Münzsorten. Offenbar wurden einige Münzen aus direkt kuppeliertem Silber, andere wiederum aus eingeschmolzenem Silber sehr unterschiedlicher Herkunft hergestellt. Bei der Analyse von über 150 Silber- und 130 Kupfermünzen zeichnet sich ab, dass norddeutsche Münzen eine ausreichend hohe Homogenität für eine Einpunktanalyse aufweisen, was auf die Verwendung von Blei hauptsächlich aus einer oder wenigen zur Verfügung stehenden Quellen vermuten lässt. Bei einigen wenigen Münzen finden sich so große Inhomogenitäten der Bleiisotopie, dass eine unzureichende Vermischung mit eingeschmolzenem Altsilber sehr unterschiedlicher Herkunft nahe liegt. Diese Münzen gehörten jedoch zu Münzsorten nicht aus dem Harzer Raum. Somit kann – wie im Falle der Silberbarren - für die mittelalterlichen Münzen aus dem Harzer Raum gefolgert werden, dass für die meisten Silber- und Kupfermünzen eine Einpunktanalyse wohl hinreichend repräsentative Ergebnisse für die gesamte Münze liefert. Auf eine ausreichende Homogenität der Bleiisotopie für Münzen aus dem Harzer Raum deuten auch die historischen Angaben der Rohstoffbezugsquellen hin (Spufford 1988, Blanchard 2005 und 2009). In diesen wird berichtet, dass der Harz im Mittelalter zeitweise ein in ganz Mitteleuropa dominierender Lieferant von Silber, Kupfer, Blei und anderen Buntmetallen war.

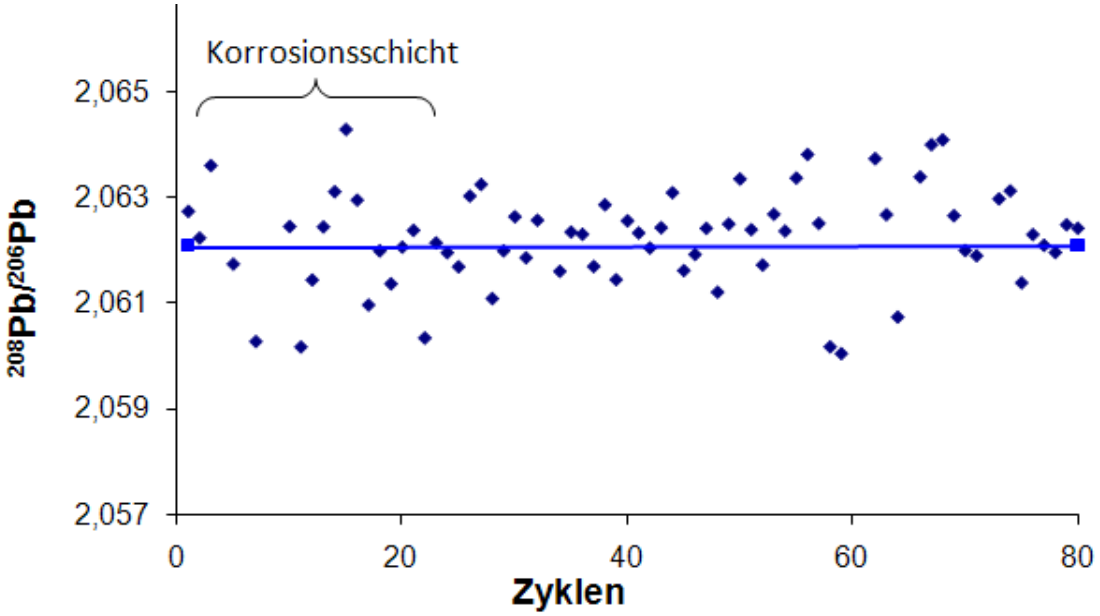


Abb. 5.3.19 Konstanz der Pb-Isotopenverhältnisse bei der Ablation durch eine Korrosionsschicht hindurch an römischem Schweregeld (Aes Grave aus Kupfer, 3. Jh. v. Chr.). Die Korrosionsschicht zeigt nach Abdampfen der Kontamination identische Verhältnisse zum Kern. Die instabile Korrosionsschicht erzeugt durch nicht optimalen Ablationsprozess mehr Ausreißer, welche nach dem Grubb-Test eliminiert werden.

Die Mitvermessung der Korrosionsschicht resultiert sowohl bei Münzen als auch Barren in einer verschlechterten Reproduzierbarkeit. In dieser Arbeit analysierte Oberflächen von Münzen und Barren zeigten im Vergleich zu korrosionsfreien Bohrspänen von Barren eine signifikant schlechtere Reproduzierbarkeit. Die Summe dieser Ergebnisse ist in Tabelle 5.3.2 aufgeführt. Bei manchen korrodierten Münzen der Antike wurde mit 2 % die höchste Variation festgestellt. Diese ist wahrscheinlich durch eine unzureichende Schmelzmetallurgie vor der Zeitenwende und den Einsatz von Rohstoffen unterschiedlicher Herkunft erklärbar. Messungen auf polierten Flächen ohne Korrosionsschicht resultierten stets in besserer Reproduzierbarkeit. Die durchweg schlechtere Reproduzierbarkeit von Verhältnissen mit ^{204}Pb bei antiken Münzen kann mit ungünstiger Zählstatistik und hohen Hg-Gehalten erklärt werden. In der Antike war es aus technologischen Gründen nicht möglich Quecksilber so gründlich wie im Mittelalter zu entfernen. Höhere Quecksilbergehalte führen bei Edelmetallen zu höherer Sprödigkeit, was die Prägbarkeit der Münzen signifikant verschlechtert. Weil die Korrektur von ^{204}Pb über ^{202}Hg und ^{204}Hg erfolgt, haben stark schwankende Quecksilbergehalte einen ungünstigen Einfluss auf die Korrektur, was die Reproduzierbarkeit verschlechtert.

Tab. 5.3.2 Reproduzierbarkeit von Bleiisotopenverhältnismessungen mittels Laserablation an zeitlich und örtlich relevanten Münzen (zum Einfluss des Korrosionseffektes auch antiken Münzen ohne konkreten Harz-Bezug) und Barren mit und ohne Korrosionschicht.

Probe	Anzahl der Proben	Mittelwert (2 σ)				
		$^{206}Pb/^{204}Pb$	$^{207}Pb/^{204}Pb$	$^{208}Pb/^{204}Pb$	$^{207}Pb/^{206}Pb$	$^{208}Pb/^{206}Pb$
NIST SRM 981	1	0.04	0.04	0.08	0.03	0.07
Korrodierte antike Silbermünzen (>98 Gew-% Ag)	62	0.13	0.13	0.13	0.07	0.07
Korrodierte mittelalterliche Silbermünzen (>80 Gew-% Ag)	103	0.07	0.08	0.08	0.05	0.06
Korrodierte antike Silbermünzen (>50 Gew-% Ag)	11	0.13	0.13	0.13	0.06	0.06
Korrodierte Kupfermünzen (Mittelalter)	77	0.09	0.09	0.09	0.06	0.06
Korrodierte Kupfermünzen (Antike)	16	0.08	0.07	0.13	0.06	0.11
Silberbarren, polierte Stelle	> 100	0.04	0.04	0.06	0.04	0.05

Die dicke Korrosionsschicht bei antiken Münzen senkt generell die Reproduzierbarkeit, weil der Ablationsprozess gestört wird. Es werden ungleichmäßige Bruchstücke aus der porösen und statisch instabilen Korrosionsschicht herausgeschlagen (Gebel 2002), welche im Plasma nicht vollständig verdampfen (bei Partikeln über 1 µm der Fall) und zu einem unruhigeren Signal mit Spikes führen (Günther et al. 2001). Günther et al. (2001) schlussfolgert, dass die Elementfraktionierung durch einen kombinierten Prozess aus Partikelgröße und Robustheit des Plasmas (Ionisationseffektivität, Crowe 2002) bedingt ist. Zwar haben Elementfraktionierungen keinen direkten Einfluss auf Isotopenverhältnisse, allerdings erfolgt die Korrektur des Bleis über Quecksilber, dessen Signalstabilität indirekt in die Güte der Korrektur einfließt. Horn (2008) berichtet weiterhin von Einflüssen der Partikelgröße auf einige stabile Isotopensysteme. Horn und Blankenburg (2006) entwickelten sogar ein Modell für eine geringe Isotopenfraktionierung durch große Partikel. Diese konnte jedoch bei den vorliegenden Messungen an Korrosionsschichten nicht nachgewiesen werden. Eine weitere Störquelle tritt auf, wenn die Korrosionsschicht durch Blei aus dem Boden, in welchem die Artefakte lagerten, kontaminiert ist. Um diesen Einfluss zu vermeiden, wurden die obersten

Mikrometer abgedampft bevor eine Messung gestartet wurde. Insgesamt lassen sich keine sehr großen Unterschiede zwischen der Reproduzierbarkeit an vorablatierten Barren und Münzen feststellen. Die Ergebnisse der Messungen an den Barren sind in Abb. 5.3.20 zusammengefasst.

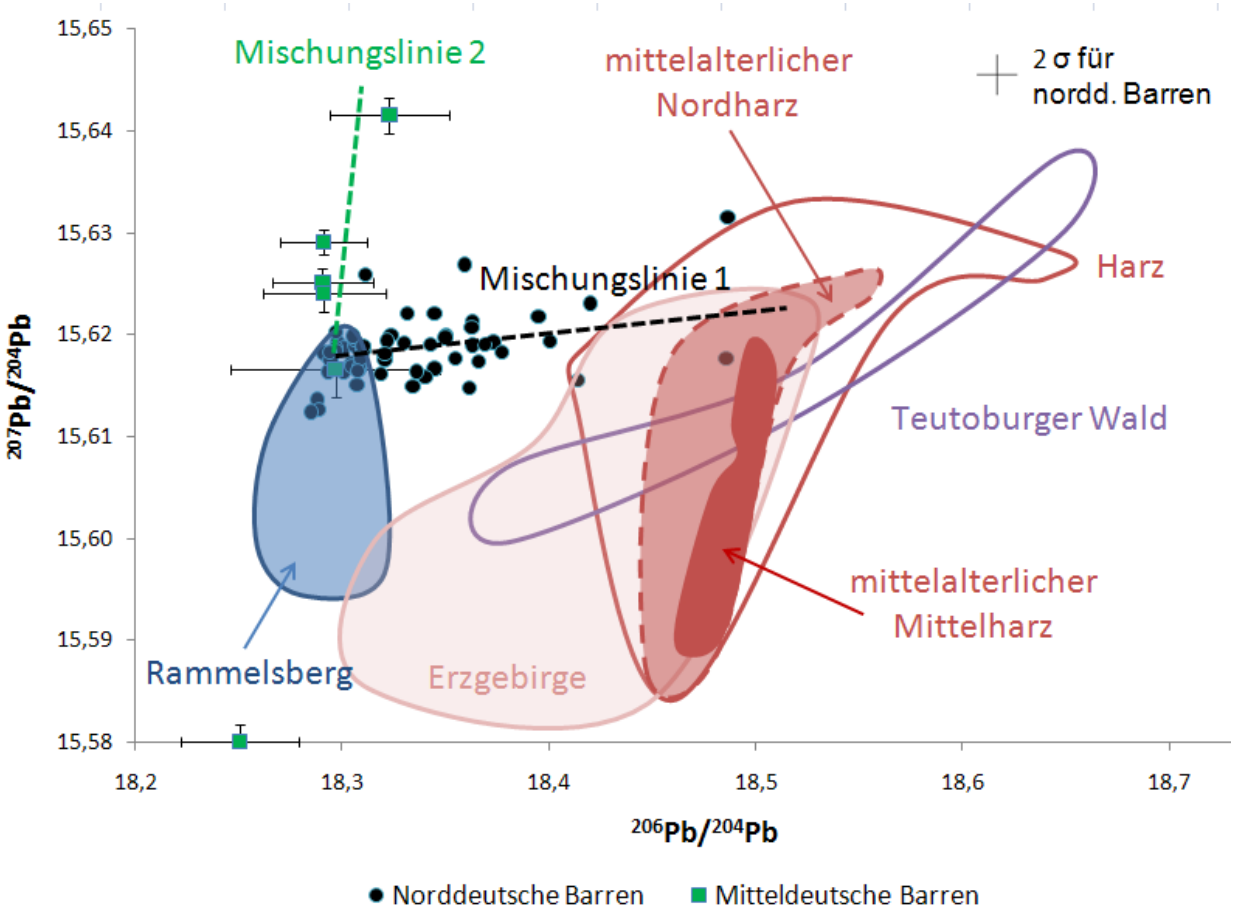


Abb. 5.3.20 Bleiisotopenverhältnisse für norddeutsche und mitteldeutsche Silberbarren des Mittelalters. Eingezeichnet sind auch die Isotopiefelder, welche durch die Messung an Erzen der betreffenden Gebiete erhalten wurden (vergl. mit Abb. 5.4.12). Die mittelalterlichen Barren („Erfurter Schatzfund“) wurden von Mecking (2010) mittels ICP-QMS gemessen, die norddeutschen dagegen mit fs-LA-ICP-MCMS mit deutlich höherer Präzision. Der Großteil der norddeutschen Silberbarren lässt sich dem Harz zuweisen.

Die Lage der Pb-Isotopenverhältnisse für die norddeutschen Barren in Abb. 5.3.20 weist eine Herkunft aus dem Harz aus. Ein Teil der Barren fällt direkt in das Isotopiefeld des „Alten Lagers“ im Rammelsberg. Da zur Entstehungszeit der Barren (14. Jh.) im Rammelsberg hauptsächlich Blei und Kupfer und im Vergleich dazu deutlich weniger Silber (als Spurenbestandteil des Bleierzes) gefördert wurde, kann angenommen werden, dass Blei aus dem Rammelsberg für den Kupellationsprozess (Aufreinigungsprozess) des Silbers im Treibofen benutzt wurde. Da die norddeutschen Silberbarren mit Zulegierung von Kupfer auf

einen Feingehalt von etwa 70 bis 90 % Silber eingestellt wurden, kann auch der Kupfereintrag die Bleiisotopie des Rammelsberges verursachen. Der Homogenitätstest der Pb-Isotopenverhältnisse der Barren (Abb. 5.3.13) legt jedoch den Schluss nahe, dass die ungewöhnlich gute Homogenität wahrscheinlich durch die schmelzmetallurgische Aufreinigung des Silbers mit Blei aus dem Rammelsberg bedingt ist. Wurde danach Kupfer aus dem Rammelsberg zulegiert, so führte dies zu keiner Veränderung der Pb-Isotopie. Die Streuung der Isotopiewerte zahlreicher Barren zwischen dem Rammelsberg und dem Harz weist eine Mischungsfunktion aus. Offenbar wurde für zahlreiche Barren nur Silber aus dem Nordharz (weniger dem Mittelharz) und Kupfer und/oder Blei aus dem Rammelsberg eingesetzt. Der Einsatz von Fremdsilber, z. B. durch Recycling, kann bis auf wenige Ausnahmen nicht nachgewiesen werden. Offenbar wurde im 14. Jh. genügend Silber gefördert, um das Großzahlungsmittel Barren ausschließlich aus dem Harzer Silber herzustellen. Die meisten der norddeutschen Barren folgen der errechneten und eingezeichneten Mischungslinie 1 zwischen Rammelsberg und Nordwestharz. Drei der norddeutschen Barren lassen jedoch eine teilweise Vermischung mit Rohstoffen unbekannter Herkunft vermuten, wahrscheinlich durch zulegiertes Altsilber/Recycling.

Die intensive Konzentration der norddeutschen Barren am Rammelsberg und entlang der Mischungslinie 1 erlaubt keine nähere Eingrenzung der Herkunft des Silbers innerhalb der Harzer Lagerstätten. Die Ergebnisse belegen die herausragende Bedeutung des Rammelsberges als Kupfer- und Bleilieferant für den ganzen Harzraum, da die Barren laut ihren Stempelungen in diversen Gebieten um den gesamten Harz und in Braunschweig hergestellt worden sind (siehe Karte mit Barrenfunden in historischer Einleitung). Die mitteldeutschen Barren zeigen überraschenderweise ebenfalls eine Isotopensignatur des Rammelsberges. Offenbar wurde Rammelsberger Blei eingesetzt, um das Silber in Erfurt aufzureinigen. Der Einsatz von Kupfer aus dem Rammelsberg kann ausgeschlossen werden, da die mitteldeutschen Barren mit bis zu 98 % Ag einen sehr hohen Silbergehalt aufweisen und nahe der damaligen technologischen Reinheitsgrenze für Silberbarren liegen.

Mecking, Lehmann und Vogt (2010) rekonstruierten, dass das Blei aus dem Rammelsberg in großen Mengen importiert worden sein muss. So konnten Urkunden (Thiel 1996) und Hinweise gefunden werden (Bartels et al. 2007, Blanchard 2005 und 2009), welche den Massenimport von Blei ins Erzgebirge und auch für Bleiglasmanufakturen Erfurts belegen. Diese Urkunden berichten vom 14. Jh., dem Entstehungsdatum der untersuchten Silberbarren.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass dieses importierte Rammelsberger Blei auch für die Aufreinigung des Silbers eingesetzt wurde. Die mitteldeutschen Barren weisen zudem eine Mischungslinie auf, welche die Zulegierung einer unbekannten Rohstoffquelle ausweist. Da fast alle dieser Barren an der Mischungslinie 2 liegen, mag die Fundsituation des Erfurter Schatzfundes eine Erklärung geben. Die Barren wurden zusammen mit Silbergeschirr und tausenden französischen Silbermünzen (Turnosen) gefunden. Diese können möglicherweise als Rohstoffquelle gedient haben. Eine ausführliche Diskussion dieses Sachverhaltes findet sich bei Mecking und Lehmann (2010).

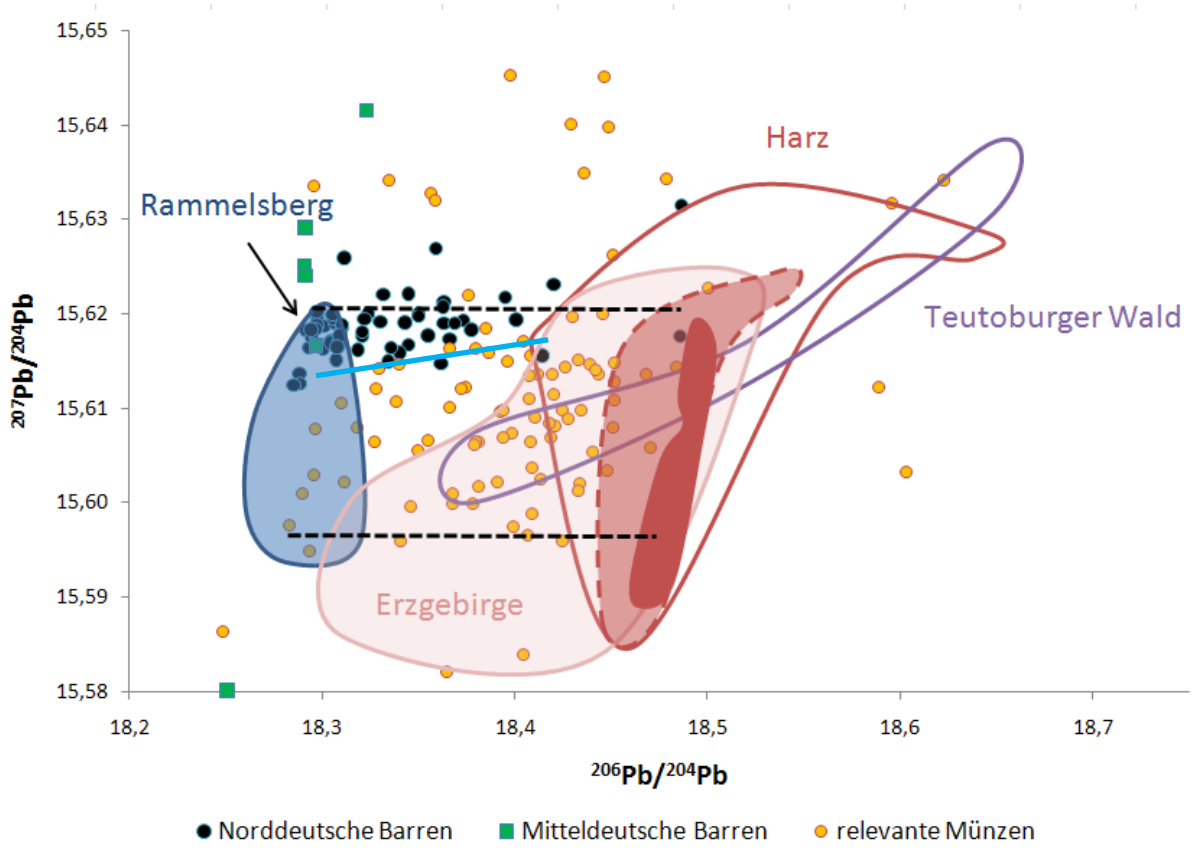


Abb. 5.3.21 Bleiisotopenverhältnisse für norddeutsche und mitteldeutsche Silberbarren sowie zeitlich relevante Silbermünzen, welche im Harz-Gebiet und in Sachsen umliefen.

Wird die Pb-Isotopie der Barren mit zeitlich und örtlich relevanten Münzen (Regionalpfennige des deutschen Mittelalters, Zuordnung im Anhang VI) verglichen (genaue Zuordnung im Anhang VI), so wird eine starke Überschneidung zahlreicher Münzen mit dem Harz deutlich. Eine weitere wichtige Beobachtung ist weiterhin, dass sich Münzen und Barren isotopisch kaum überlagern (blaue Trennlinie zwischen den meisten Barren und Münzen). Besonders viele Münzen bewegen sich im Bereich zwischen dem Rammelsberg und dem restlichen Harz, wobei auch hier der Nordwestharz zu dominieren scheint. In Abb. 5.3.21 sind zwei gestrichelte Linien eingezeichnet, welche ein mögliches Mischungsfeld zwischen den

zwei Quellen andeuten. Interessanterweise befinden sich unter den über 100 analysierten Münzen auch Münzen aus dem süddeutschen Raum (Nürnberg) und Österreich (Wiener Pfennige). Die meisten dieser Münzen weisen eine Isotopie auf, welche den Ursprung des Bleis oder Silbers im Harz ausweist. Dies mag darin begründet sein, dass der Harz im Mittelalter zeitweise eine dominierende Rolle als Buntmetalllieferant für ganz Zentraleuropa einnahm (Bartels et al. 2007, Blanchard 2005 und 2009). Blanchard (2005) berichtet sogar, dass europäisches Silber, zum Teil Harzer Herkunft, im 14. Jh. von der persischen Dynastie der Ilkhane in großen Mengen in den Orient importiert worden ist. Es waren so große Mengen, dass die Ilkhane dieses Silber in der Münzstätte Täbris, nahe dem Kaukasus und der Grenze zur heutigen Türkei, im großen Stil in eigenes Geld ummünzten. So stammen die meisten heute erhaltenen Silbermünzen der Ilkhane aus der Münzstätte Täbris. Harzer Silber wurde demnach weit gehandelt. Da für die Aufreinigung von Silber Blei in großen Mengen eingesetzt werden musste, ist es nicht verwunderlich, dass Harzer Blei auch nach Süddeutschland und drüber hinaus gelangte.

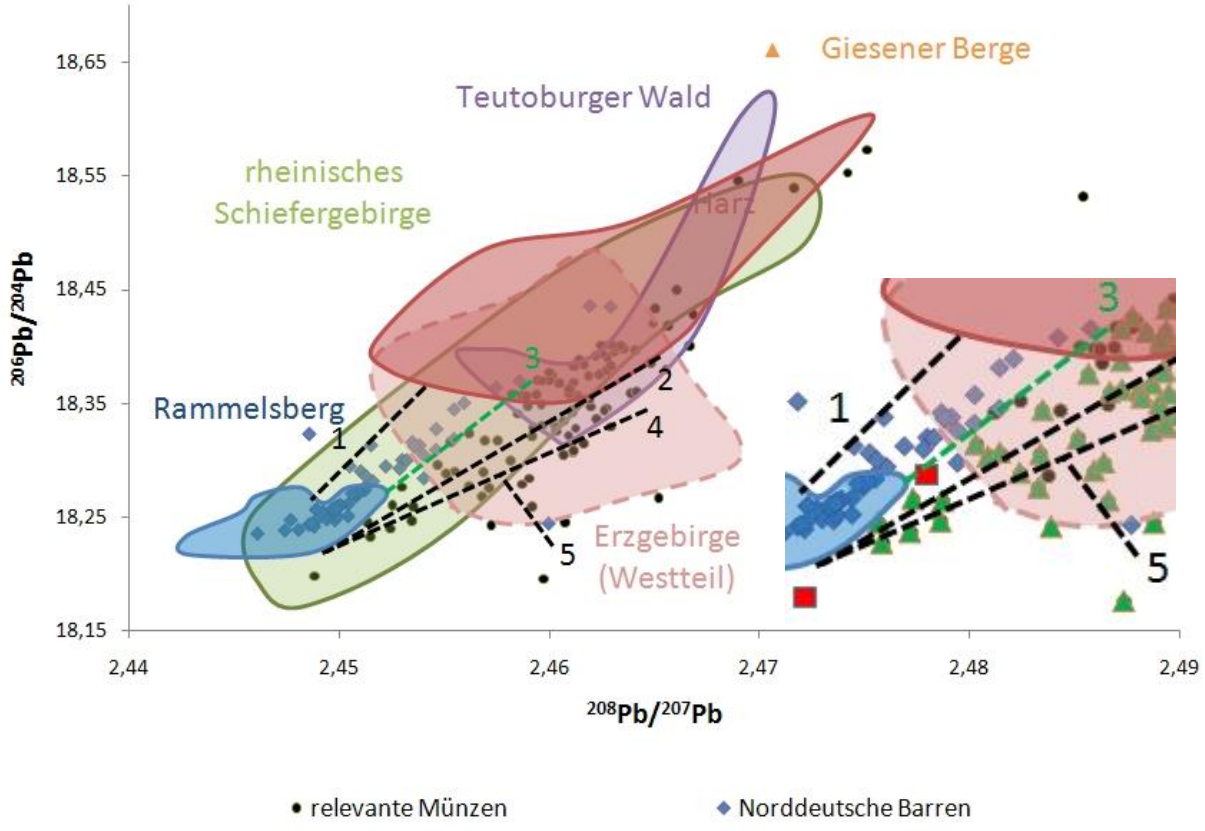


Abb. 5.3.22 Bleiisotopenverhältnisse für norddeutsche und mitteldeutsche Silberbarren sowie zeitlich relevante Silbermünzen, im 4-Isotopen-Dagramm. Die meisten Münzen (von norddeutschen Pfennigen bis Wiener Pfennigen) zeigen eine Isotopie im Mischungsbereich von Rammelsberg und Harz, was auf die teilweise Verwendung von Kupfer/Silber und besonders Blei auch bis nach Wien deutet. Die Mischungslinie 3 stellt gleichzeitig eine isotopische Grenze zwischen Barren und Münzen dar. Die Vergrößerung rechts daneben zeigt

einen Ausschnitt, wo Nürnberger, Regensburger und Wiener Pfennige als grüne Dreiecke und die berühmten Otto-Adelheid-Pfennige (erste deutsche Münzen, die in großer Anzahl geprägt worden sind) als rote Quadrate markiert sind. Harzer Blei wurde offenbar vom Norden bis zum Süden Deutschlands und darüber hinaus bis nach Österreich eingesetzt.

Die Darstellung in Abb. 5.3.22 bestätigt den Sachverhalt aus Abb. 5.3.21 und zeigt, dass keine signifikanten Scheinkorrelationen vorliegen. Die hier gewählte Darstellung ermöglich es sogar die Mischungstendenzen leichter zu identifizieren. Die meisten Objekte bewegen sich im Mischungsfeld zwischen Harz und Rammelsberg, welches durch die Mischungslinien 1 und 2 begrenzt ist. Gleichzeitig legen die möglichen Mischungslinien 4 und 5 eine Vermischung mit Rohstoffen aus Quellen des Erzgebirges nahe. Dies macht Sinn, weil das Erzgebirge neben dem Harz ein Silberhauptfördergebiet des deutschen Mittelalters war, jedoch erst ab dem 12. Jh. Ein großer Teil der Münzen befindet sich zwischen den Linien 3 und 4. Die mögliche berechnete Mischungslinie 5 führt über das Westfeld des Erzgebirges hinaus, möglicherweise zu anderen Gebieten des Erzgebirges. Da zahlreiche Münzen aus Bayern (Nürnberger und Regensburger Pfennige des Mittelalters) und Wien eine Isotopie entlang dieser Mischungslinie zeigen, könnte es sich auch um eine Quelle aus dem Süden, z.B. den Alpen, handeln. Nichtsdestotrotz liegt durch die südlichen Münzen mit teilweise Harzer Isotopie der Beleg dafür vor, dass Harzer Blei auch im Süden Deutschlands in großen Mengen verarbeitet wurde.

Insgesamt sind die Lieferbeziehungen des Harzes im Mittelalter nur bruchstückhaft und verstreut überliefert. Fest steht, dass Lieferbeziehungen auch nach Süddeutschland unzweifelhaft bestanden haben: die Dächer des Bamberger Doms wurden in den 1170er Jahren mit Kupfer aus dem Goslarer Rammelsberg gedeckt (Bartels et al. 2007). Hier bestanden also Handelsbeziehungen. Es ist außerdem zu bedenken, dass Herzog Heinrich der Löwe zwischen ca. 1154 und 1169 Lehensträger der Goslarer Reichsvogtei und zugleich Herzog von Sachsen und von Bayern war. So macht es Sinn, dass Pfennige aus Bayern eine Harzer Isotopie aufweisen können. Allgemein ist davon auszugehen, dass zwischen 1000 und 1300 sowohl Harzer Silber, als auch Harzer Blei und Kupfer überall im Heiligen Römischen Reich (und über seine Grenzen hinaus) verwendet worden sein können, das gilt insbesondere für die Münzproduktion. Um 1170 war Harzer Barrensilber in Köln ein Zahlungsmittel, das bei Großgeschäften nach mehreren Urkunden neben der Kölner Mark akzeptiert wurde, es wird sogar das Wertverhältnis von beidem genannt (Bartels et al. 2007).
Die Verbreitung des Harzes Bleis lässt schlussfolgern, dass eine Herkunftsbestimmung von mittelalterlichem Silber alleine mit der Bleiisotopie eben wegen des massenhaften Exportes

Harzer Bleis nicht korrekt sein muss. Hierfür weisen zu viele Objekte die Harzer Isotopie auf. Dagegen kann eine Zuordnung, ob Silber nicht aus dem Harz stammt, mit höherer Richtigkeit erfolgen, da die Bleiisotopie an sich eine Negativmethode ist. Dies bedeutet, dass wenn ein Wert (z. B. eines Silberbarrens) außerhalb eines Punktfeldes (z. B. des Harzes) liegt, die Probe nicht aus diesem Gebiet (hier Harz) stammen kann (höchstens als Mischung mit anderen Quellen). Dies erlaubt die Unterscheidung von Silberbarren aus Harzer Metall und solcher aus anderen Quellen. Weiterhin ist es möglich, den Grad der Vermischung abzuschätzen. Je näher der Wert am Harz liegt, desto mehr Material aus dem Harz enthält der Barren. Die in Abb. 5.3.22 als rote Quadrate markierten Münzen sind Otto-Adelheid-Pfennige (u. a. typische Harzgepräge um 1000 n. Chr. aus Goslar, Abb. 2.17). Jörn (1993 und 1997) postulierte deren Herkunft alleine an Hand des hohen Bi-Gehaltes aus dem Harz, was in der Literatur eine langjährige Diskussion nach sich zog. Die Analysen zeigen, dass 4 von 6 Exemplaren eine Harzer Isotopie zeigen, der Rest dagegen eine unbestimmte (darunter auch Alpen, wohl mit Recycling) Isotopie. Demzufolge gibt es mehr Exemplare als erwartet, welche auch nicht aus Harzer Metall gefertigt wurden.

Die Mischungslinie 3 lässt eine isotopische Trennung von Barren und Münzen erkennen. Die Pb-Isotopie belegt, dass die Barren nicht primär eingeschmolzen wurden, um daraus Münzen zu prägen und Münzen widerrum nicht primär zu norddeutschen Barren eingeschmolzen wurden. Die Gesamtergebnisse aus Abb. 5.3.21 und 5.3.22 beantworten die Hauptfrage der am Projekt beteiligten Numismatiker/Wirtschaftsgeschichtsforscher: **Münzen und Barren stellen zwei voneinander metallurgisch entkoppelte Währungssysteme dar**. Sie liefen parallel, aber metallurgisch voneinander entkoppelt um. Die norddeutschen Barren wurden offenbar hauptsächlich aus frischem Harzer Silber hergestellt, wogegen die Mischungslinien der Münzen ein intensives Recycling belegen.
Diese Schlussfolgerung ist interessant, weil beide Währungssysteme gemeinsam umliefen. Die Barren wurden als Großzahlungsmittel offenbar bevorzugter gehortet, weshalb sie weniger dem Recycling unterlagen. Dass die Barrenproduktion enorme Mengen an Silber verbrauchte, verdeutlichen urkundliche Belege über den Einsatz der Barren bei Großtransaktionen, wie Immobiliengeschäften und im Fernhandel. Die Ergebnisse heben die dominierende Rolle des Harzes als Silberlieferant im Mittelalter hervor. Nicht umsonst stritten schon der Welfenfürst Heinrich der Löwe und Kaiser Friedrich Barbarossa um die Zugänge zum Harzer Silber (Lehmann 2010b). Das Silber finanzierte ganze Kriegszüge und Staatshaushalte. Die Ergebnisse der Silberanalysen helfen die Silberhandelströme besser zu

rekonstruieren und die Rolle des Harzes als wirtschaftspolitisches Instrument und ein Stück Heimatgeschichte besser zu verstehen.

Problematik der verfälschenden Proben

Im Rahmen der durchgeführten Analysen wurden mittels der Bleiisotopenverhältnisse auffällige Proben entdeckt, welche in keines der in Frage kommenden Rohstoffquellengebiete hinein passen und nicht europäische Signaturen (Vergl. Kap. 3.4) aufweisen. Nach einer Überprüfung anhand des Spurenelementfingerabdruckes konnte festgestellt werden, dass es sich um in der Neuzeit gefälschte Objekte handelte, welche im vorliegenden Fall zu irreführenden Ergebnissen führen könnten. Aus diesem Grund wurden diese als „moderne Fälschungen“ deklarierten Objekte in den obigen Auswertungen nicht berücksichtigt. Die Daten wurden von sach- und fachkundigen Numismatikern der Universität Wien (Institut für Numismatik und Geldgeschichte, Prof. Szaivert) überprüft und die gemachte Unterscheidung bestätigt. Folgend sollen einige Beispiele gebracht werden, um zu zeigen, wie stark sich die die Isotopensignatur der Fälschungen unterscheiden kann. Diese Auffälligkeit kann in der Fälschungserkennung für den Handel eingesetzt werden, was im Laufe der Promotionsarbeit mehrfach realisiert wurde. Eine Vorstellung diverser kunstgeschichtlicher Fälschungen in Buchform, welche in der Promotionszeit analysiert wurden, findet sich bei Lehmann und Vogt (2011).

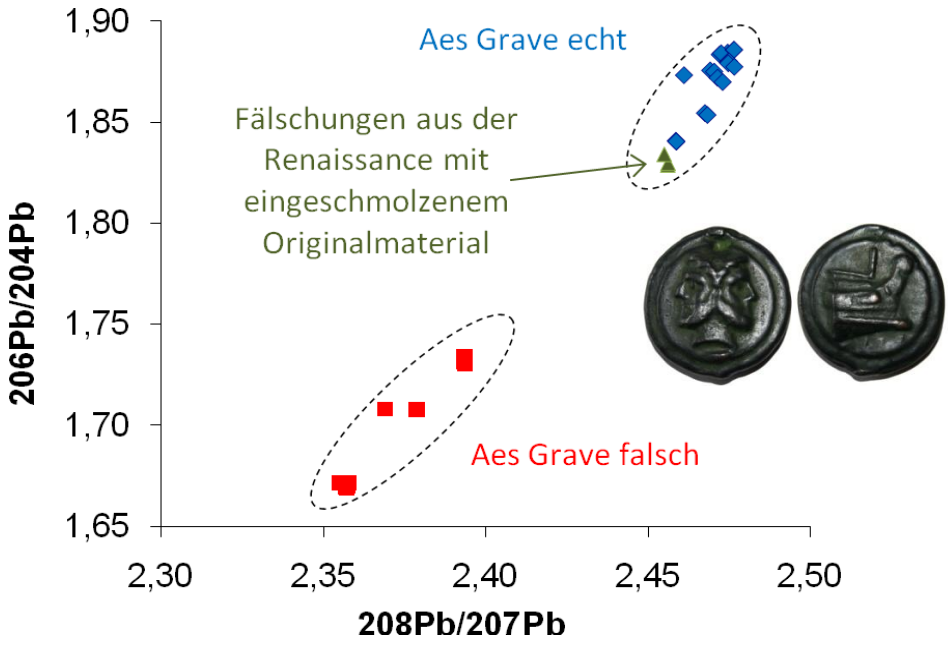


Abb. 5.3.23 Bleiisotopenverhältnisse des römischen Schweregeldes (Aes Grave, ähnlich Bronzebarren) aus vorchristlicher Zeit. Die Bleiisotopie erlaubt es echte Stücke von modernen Fälschungen zu unterscheiden.

Abb. 5.3.23 behandelt römisches Schweregeld (Aes Grave). Dieses ähnelt Bronzebarren und stellt eine alte europäische Geldform aus dem 2 Jh. v. Chr. dar. Im Rahmen der Analysen an den „Aes Grave“ konnte festgestellt werden, dass ein Großteil dieser Barren aus Kupfer und nicht wie oft angenommen aus Bronze besteht. Ein Hauptproblem dieser Artefakte ist, dass sie seit der Renaissance gefälscht werden und viele Fälschungen so gut sind, dass sie unerkannt in Museumssammlungen gelangen. Die untersuchten Stücke (Zuordnung siehe Anhang VI) dienten zur Untersuchung der Korrosionsschicht auf den Ablationsverlauf und die Verhältnismessungen sowie zum Vergleich der großen Isotopieunterschiede zum Harz als Mittel, um die angewendete Messmethode auf Richtigkeit zu prüfen. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Unterscheidung der Stücke in echt/falsch mit Hilfe der Bleiisotopie möglich ist, solange kein Originalmaterial (z. B. stark beschädigte Exemplare) neu eingeschmolzen wurde, was in der Renaissance üblich war. Heute sind sogar die beschädigten Stücke so viel wert, dass es unrentabel wäre, Originalmaterial neu einzuschmelzen. Doch ein Wiedereinschmelzen lässt sich mittels des Spurenelementfingerabdrucks meist nachweisen (Lehmann und Vogt 2011), da sich das Spurenelementverhältnis signifikant ändert, weil z. B. Quecksilber und andere leicht flüchtige Elemente ausdampfen.

5.4 Spurenelementfingerabdruck und Clusterung aller Ergebnisse

Die bisherigen Ergebnisse aus Kapitel 5 erlaubten es eine Chrakterisierung des Herstellungsprozesses, einen Feingehaltsvergleich und eine Herkunftsbestimmung zu realisieren. Allerdings haben die RFA-Messungen gezeigt, dass eine feinere Unterscheidung der Barren mit nur wenigen Elementen nicht zufriedenstellend möglich ist. Auch bei der Bleiisotopie führen die zahlreichen Isotopiefeld-Überlagerungen mit anderen Gebirgen und Mischungsfunktionen zu einer solchen Komplexität, dass einzelne Barren nicht effektiv in zusammengehörige Gruppen eingeteilt werden können. Während bisher eine globale Charakterisierung und Einteilung der Barren erfolgte, soll im Folgenden eine Zuordnung einzelner Barren zu gemeinsamen Gruppen realisiert werden. Hierfür werden die Ergebnisse der Bleisotopie aus Kapitel 5.3 zur Diskussion der Resultate der Spuerenlementbestimmungen herangezogen.

Die Spurenelementbestimmung erfolgte mittels eines ns-LA-ICP-QMS („X 7“ der Firma Thermo Finnigan). Es wurde die eigens entworfene und in Kapitel 4.3 und Anhang VIII

beschriebene Laserablationszelle und die im Kapitel 4.1 beschriebenen synthetisierten Silberstandards eingesetzt. Insgesamt wurden 106 Isotope pro Barren gemessen, wobei nur 19 für die Clusteranalyse eingesetzt wurden. Eine genaue Aufzählung der 106 Isotope, weitere Geräteparameter, die Kalibriergüte, und das Auswertungsverfahren können Kapitel 4.3 entnommen werden. Für die Clusterung wurden die Quantifizierungen von lediglich 19 Elemente benutzt, weil viele andere Elemente zu nah an der Nachweisgrenze lagen bzw. sich zwischen den einzelnen Barren nicht wesentlich unterschieden. So wurden u. a. Elemente wie Pb, Bi, Hg, Au, Tl, Sn, Zn, Sb, As ausgewählt, weil deren Gehalte auch vom Produktionsprozess beinflusst werden und sich so für eine Unterscheidung von lokal getrennt hergestellten Barrengruppen eignen. Dabei muss bewertet werden, mit welcher Gewichtung die einzelnen Elemente in die Cluster-Berechnungen einfließen sollen, weil z. B. der Silber- und Kupfergehalt von währungspolitischen Vorgaben und Pb, Bi und Au stark von der Herstellungstechnologie abhängen. Die Elemente Co und Ni tragen ebenfalls wertvolle Informationen zur Zuordnung der Erzherkunft (z. B. weist der Rammelsberg eine Co/Ni-Anomalie auf, was ihn von anderen Harz-Teilen unterscheidet (Kraume 1955)). Leicht flüchtige Elemente, wie Zn oder Hg können ebenfalls durch lokal feine Unterscheide bei der Herstellung abweichen, was durch zahlreiche eigene Schmelzversuche bei der Standardherstellung beobachtet wurde.

Für einen Vergleich der Spurenelemente wurden zusätzlich > 80 zeitlich und örtlich zu den Barren relevante Münzen des deutschen Mittelalters untersucht (Zuordnung und Dekodierung der Nummern im Anhang VI unter Spurenelementmessungen). Eine Beispieltabelle mit einigen Spurenelelementen für einige Barren findet sich in Tab. 5.4.1, die restlichen Werte können Anhang VI entnommen werden.

Tab. 5.4.1 Einige Spurenelemente für eine Reihe von Barren. Die restlichen daten können Anhang VI entnommen werden. VB = Vertrauenbereich

	208Pb		**209Bi**		**197Au**		**121Sb**	
	Gehalt (mg/kg)	**VB (mg/kg)**	**Gehalt (mg/kg)**	**VB (mg/kg)**	**Gehalt (mg/kg)**	**VB (mg/kg)**	**Gehalt (mg/kg)**	**VB (mg/kg)**
BP30	38306	1795	21419	1109	2739	137	0,9	0,1
BP24	48854	2615	3511	182	760	45	1,9	0,1
BP32	62507	2327	12268	495	896	27	1,3	0,1
BP33	78428	3527	55483	2405	942	64	19,9	6,2
BP34	63191	2854	11231	577	1092	52	0,29	0,02
BP36	79433	4421	13669	696	1609	120	1,1	0,4
BP37	139566	6645	28516	1488	776	35	4,1	0,3

	60Ni		125Te		202Hg		205Tl	
	Gehalt (mg/kg)	**VB (mg/kg)**	**Gehalt (mg/kg)**	**VB (mg/kg)**	**Gehalt (mg/kg)**	**VB (mg/kg)**	**Gehalt (mg/kg)**	**VB (mg/kg)**
BP30	0,5	0,1	2,6	0,1	5,5	0,0	97,6	4,7
BP24	0,8	0,1	1,9	0,1	5,0	0,0	0,64	0,04
BP32	1,9	0,1	1,9	0,1	3,4	0,1	3,5	0,1
BP33	2,4	0,1	2,7	0,1	4,2	0,1	138,4	5,8
BP34	< NWG		3,1	0,1	3,7	0,1	18,6	1,0
BP36	< NWG		2,3	0,1	4,4	0,0	3,4	0,2
BP37	< NWG		3,4	0,1	8,4	0,0	7,0	0,3

Da für eine ausgewogen gewichtete Clusterung und Vermeidung von Diskriminierungseffekten stets eine vergleichbare Anzahl an Spurenelementen eingesetzt werden muss, konnten in die Clusterung nicht alle zur Verfügung stehenden Münzen und Barren einbezogen werden. Dies lag zum Teil daran, dass die Objekte nicht lange genug ausgeliehen werden konnten bzw. eine Laserablation seitens der Museen untersagt wurde. Insgesamt konnten 97 norddeutsche Barren aus dem „Bestand Peine“ und 81 deutsche Silberpfennige des Mittelalters in die Clusterung einbezogen werden. Für die Clusterung wurden die Daten zunächst standartisiert. Dies geschah im Programm „ClustanGraphics“, indem von einem Spurenelement aller Proben der Mittelwert gebildet wurde und anschließend die Abweichung von diesem Wert bestimmt wurde. Diese Abweichung wurde normiert und galt als Variable des betreffenden Elements. Anschließend wurde mit den restlichen 18 Elementen ebenso verfahren. Zusätzlich wurden die Spurenelmente unterschiedlich gewichtet. Dies hatte den Hintergrund, dass die Gehalte bestimmter Elemente stärker von Unterschieden im Herstellungsprozess beinflusst werden als andere. Auch die Tatsache, dass der Silbergehalt oftmals bewusst auf einen bestimmten Wert eingestellt wurde, musste durch eine höhere Gewichtung des Silbergehaltes berücksichtigt werden, damit bei der Clusterung dieses Unterscheidungskriterium nicht durch die 18 weiteren Variablen nivelliert wurde. Die Erläuterung der Gewichtungen kann Tab. 5.4.2 entnommen werden.

Tab. 5.4.2 Gewichtungsfaktoren für die Spurenelemente der Barren und Münzen für die Cluster-Analyse. Zu den „restlichen Elementen“ gehören die für die Herkunftsanalyse relevanten Elemente Co, Ni, Pd, Rh, Ru, Sb u. a. sowie durch die Technologie beeinflussten Elemente Cr, Fe, Ge, Mn, Mo, W u. a. (Hauptmann 2008).

Element	Gewichtungsfaktor	Begründung	Mögliche Eingrenzung
Ag	5	Meist bewusst eingestellter Feingehalt	Stadt
Cu	5	Bewusst zugesetzter Legierungsbestandteil	Stadt
Pb	3	Grad der Kupellation, je weniger Pb, desto reiner war das eingesetzte Silber	Silberbrennerei
Bi	3	Gekoppelt mit Erzverarbeitung und Zeigerelement	Verhüttungsstelle
Au	3	Zeigerelement	Erzförderstelle
Sn	2	Grad Recycling	kam oft aus Altsilber, durch Verzinnungen und Bronzekontamination
Hg	2	Von Verarbeitungstechnik/ Mehrfacheinschmelzung abhängig	entweicht bevorzugt, je nach Schmelzdauer und Temperatur
Zn	1	Grad Recycling, Erzart	Zuschlagsstoff für bessere Gießbarkeit, allerdings kaum kontrollierbar
restliche Elemente	1	Erzherkunft und -art	Erzherkunft

Mit den so gewichteten Variablen wurde als Zwischenschritt der hierarchischen Clusteranalyse die Ähnlichkeit der Werte zueinander berechnet. Dies geschah mit der Methode der euklidischen Abstandsquadrate (Quadratsummenmethode). Über den Grad der Quadratsummen kann eine hierarchische Gruppeneinteilung erfolgen. Diese wird in Form von Baumdiagrammen dargestellt, wobei auf der x-Achse üblicherweise die Quadratsumme aufgetragen wird (Abb. 5.4.2). Dieses Baumdiagramm wertet alle RFA-Messungen aus. Dadurch, dass sich die Clusterung im vorliegenden Fall auf 4 Elemente (Ag, Cu, Pb und Au) beschränkt, ist ein Vergleich aller mittels RFA gemessenen Barren möglich. Dies ermöglicht auch den Vergleich der 14 mitteldeutschen zu den norddeutschen Barren mit der statistischen Methode der Quadratsummenbildung. Ansonsten wäre ein Vergleich mit Clusterung nicht möglich, da von den mitteldeutschen Barren wegen Vorgaben des Leihgebers keine Spurenelemente mittels Laserablation gemessen werden durften. Das abgebildete Baumdiagramm erlaubt eine feinere Unterteilung der Barren in Gruppen. Dabei werden 4 Hauptgruppen deutlich. Allerdings zeigt dieses Baumdiagramm auch die Schwäche einer solchen Auswertung. Werden zu wenige Variablen zusammen mit ähnlichen Werten eingesetzt, so werden manche Objekte nicht korrekt eingeordnet. Dies erkennt man z. B. bei

den mitteldeutschen Barren. Der Barren 3098 wird in die zweitgrößte Gruppe der norddeutschen Barren mit eingeordnet. Dies liegt am sehr ähnlichen Feingehalt, bzw. genauer gesagt an den ähnlichen Verhältnissen der 4 Elemente zueinander. Durch Mininierung der Quadratsumme (auf der x-Achse (Quadratsummen-Achse) nach links schwenken) erhöht sich die Diversifizierung, d. h. es werden mehr Gruppen sichtbar.

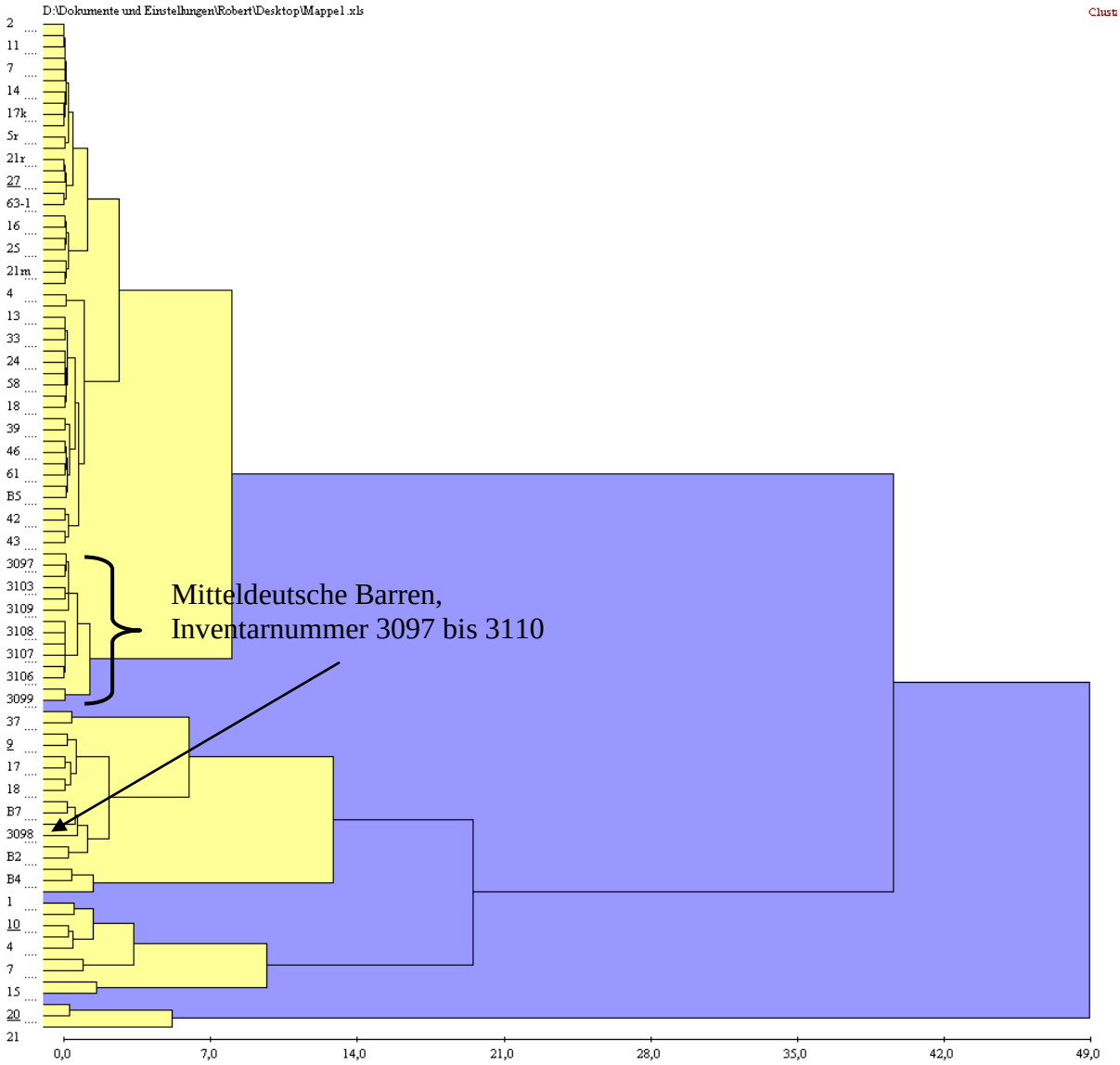


Abb. 5.4.1 Baumdiagramm als hierarchische Einteilung der norddeutschen und mitteldeutschen Barren in zusammenhängende Gruppen nach deren Ag-, Cu-, Pb- und Au-Gehalt. Auf der x-Achse ist die Quadratsumme aufgetragen, ein Maß für die Ähnlichkeit. Je höher die Quadratsumme, desto mehr Ähnlichkeiten haben die Gruppen. Deshalb sinkt die Zahl der Gruppen zu höheren Quadratsummen ab. Ein mitteldeutscher Barren wird überraschenderweise zu einer Gruppe norddeutscher Barren eingeordnet. Dies ist mit dem sehr ähnlichen Feingehalt erklärbar. Es handelt sich um den mitteldeutschen Barren mit dem niedrigsten Feingehalt. Dies entspricht mit 93,8 % in etwa den norddeutschen Barren mit dem höhsten Ag-Gehalt.

Verringert man die Quadratsumme auf den Wert 2, so ist eine bessere Feinunterteilung möglich, welche in Ausschnitten in Abb. 5.1.2 abgebildet ist.

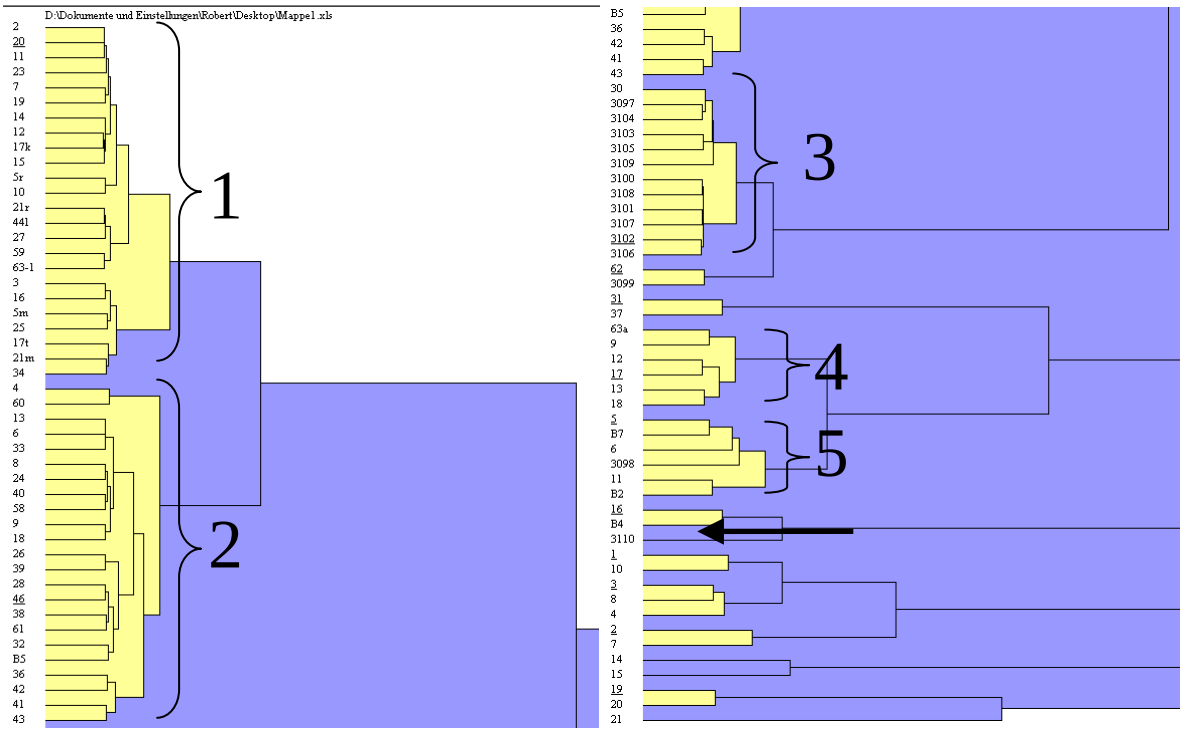


Abb. 5.1.2 Vergrößerte Abschnitte eines Baumdiagramm als hierarchische Einteilung der norddeutschen und mitteldeutschen Barren, bei einer Quadratsummengrenze von 2. Diskussion der Feinstrukturierung efolgt im Text. Es sind 5 größere Cluster (Nummerierung) und mehrere Nebencluster erkennbar.

Die Feinunterteilung in Abb. 5.4.2 zeigt weitere interessante Abstufungen. So wird der mitteldeutsche Barren Nr. 3110 (Pfeilmarkierung) als zu keinem anderen Cluster zugehörig ausgegrenzt. Dies liegt daran, dass er trotz seines sehr hohen Feingehaltes (knapp 96 %) mit 1,2 % ungewöhnlich viel Gold enthält. Dies lässt anderes Rohmaterial vermuten als bei den anderen mitteldeutschen Barren. Da im Baumdiagramm im Endeffekt die Elementverhältnisse (bzw. deren Abweichungen voneinander) verglichen werden, fällt dieser Barren mit einem derart erhöhten Au/Ag-Verhältnis deutlich aus dem Rahmen. Der ungewöhnlich hohe Goldgehalt bei knapp 9 6% Ag ist für umlaufendes mittelalterliches Silber (Münzen, Barren) absolut atypisch (Erfahrung aus bisherigen Hunderten von Silberanalysen) und wäre z. B. durch das Einschmelzen von vergoldetem Silbergeschirr erklärbar. Dass insgesamt 3 Barren (Nr. 3098, 3099 und 3110, siehe Abb. 5.4.2 rechts) der mitteldeutschen Barren in separate Cluster einsortiert werden, deutet darauf hin, dass für diese 3 Barren aus demselben Schatzfund sehr diverse Rohstoffquellen eingesetzt wurden. Diese ähneln weder dem Silber der restlichen dazugehörigen Barren noch dem Großteil des als Geld umgelaufenen Silbers.

Deshalb liegt der Schluss nahe, dass es sich bei diesen 3 Barren möglicherweise um eingeschmolzenes Silber nichtmonetären, sondern profanen oder sakralen Ursprungs (Gebrauchsgegenstände wie Geschirr, Schmuck u. ä.) handeln könnte. Da diese drei Barren jeweils eine unterschiedliche Stempelung (bzw. gar keine Stempelung) aufweisen, deutet dies auf unterschiedliche Silberbrenner hin. Dies bedeutet, dass die Barren wahrscheinlich nicht zeitgleich entstanden sind. In Anbetracht der Zusammensetzung des Schatzfundes (mehrere Kilogramm diverses, teils vergoldetes Silbergeschirr, Schmuck, tausende Münzen) ist dies eine mögliche Erklärung für periodisch eingeschmolzenes Silbergeschirr (oder andere vergoldete Gebrauchsgegenstände) und wirft ein ganz neues Licht auf die Komposition des Erfurter Schatzfundes, dessen Entstehungsgeschichte bis heute unklar ist. Würde die Annahme stimmen, so diente das Silbergeschirr aus dem Schatz möglicherweise nicht dem Eigengebrauch, sondern dem Weiterverkauf. Dies würde die Interpretation der Geschichte dieses bedeutenden Schatzfundes (Verbergungszeit 1349 n. Chr.) ändern, der als umfangreichtes mittelalterlicher Silberschatzfund Deutschlands gilt (Mecking 2010) und bereits in London, Paris und New York die Besucher ins Museum lockte.

Die Darstellung der Ergebnisse muss nicht beim Baumdiagramm stehen bleiben. Besonders wenn das Diagramm zu unübersichtlich wird, besteht die Möglichkeit die Quadratsummen nach Ähnlichkeiten zu verrechnen. Dabei werden durch Verrechnung der gewählten Quadratsummengrenze und der daraus entstehenden Untergruppen (Variablen) zwei Werte generiert, welche als Diagramm dargestellt werden und Ähnlichkeiten symbolisieren. Anders formuliert werden hierbei durch Linearkombinationen aller Variablen diese auf lediglich zwei verringert. Dabei sind sich zwei Proben um so ähnlicher, je näher sie aneinander liegen. Eine solche PCA-Cluster-Darstellung des Baumdiagrammes aus Abb. 5.4.2 findet sich in Abb. 5.4.3. PCA steht für Principal Component Analysis (Hauptkomponentenanalyse bzw. Linearkombinationsanalyse).

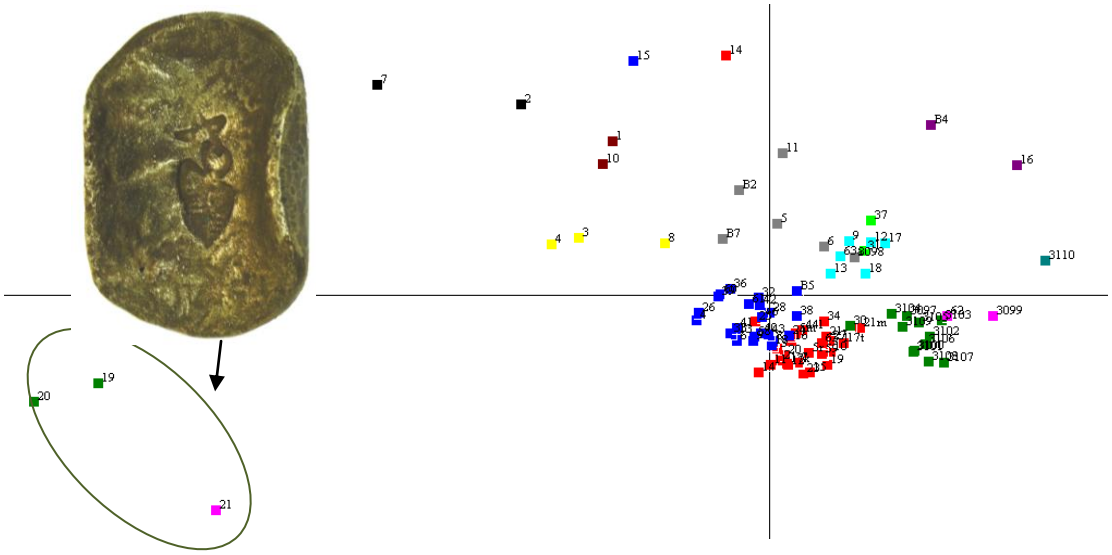


Abb. 5.4.3 PCA-Darstellung des Baumdiagrammes aus Abb. 5.4.2. Wie beim Baumdiagramm sind 5 farblich untergliederte Hauptcluster mit zahlreichen kleinen Nebenclustern dargestellt. Die Barrengruppe 19-21 sondert sich hierbei ab. Es handelt sich um Barren mit der Stempelung des Hildesheimer Wappens, überstempelt mit der Hannoverschen Marienblume (Bestand Hannover). Diese Barren weisen einen Feingehalt um 20 % auf und werden von restlichen Barren deutlich abgetrennt. Eine genauere Diskussion der anderen Cluster befindet sich in nachfolgender Abbildung.

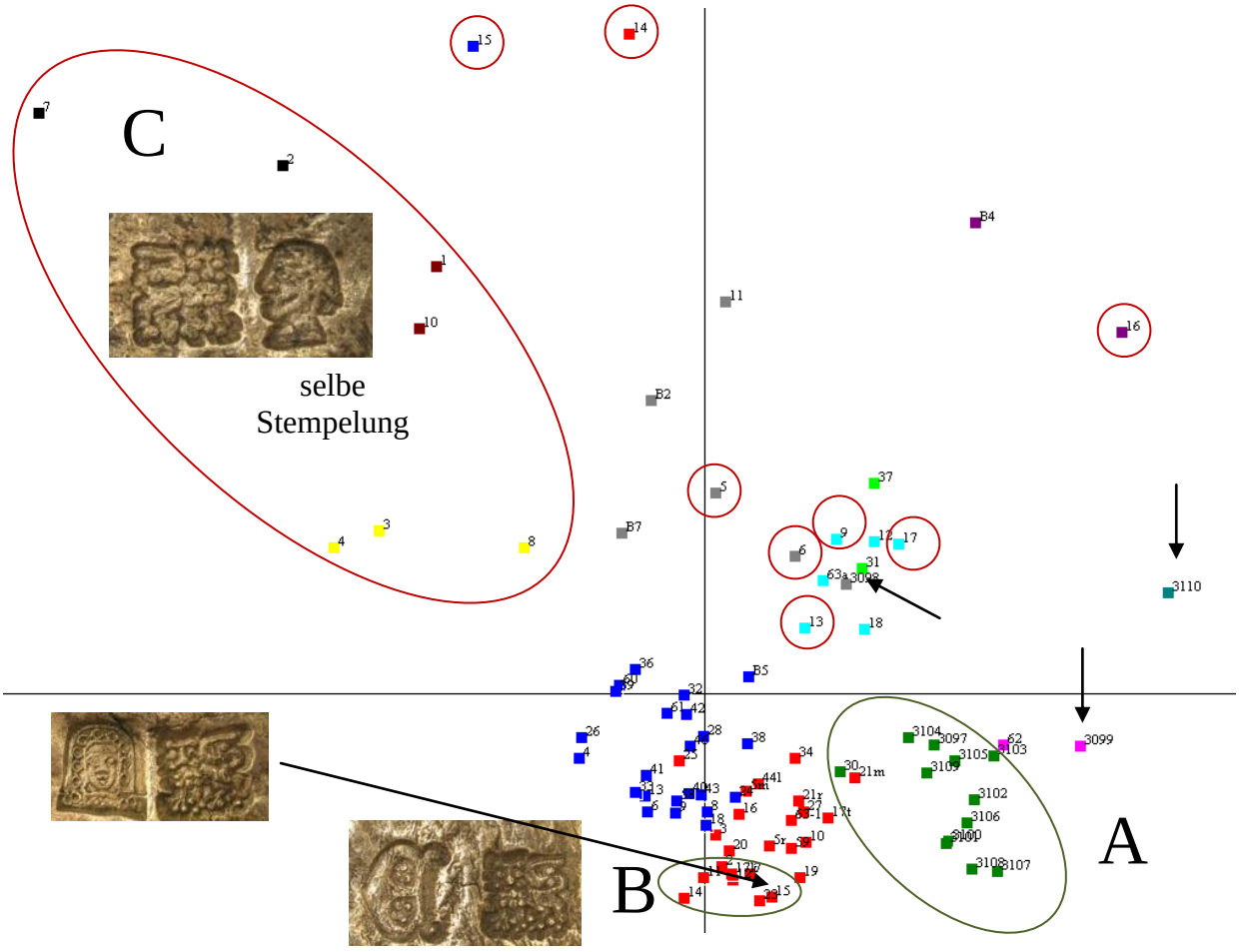


Abb. 5.4.4 Ausschnitt aus Abb. 5.4.3. Die Barrengruppe A besteht aus mitteldeutschen Barren, Gruppe B aus Barren mit der Punze „E“ und einem Barren mit einem Frauenkopf

neben dem Wappenlöwen von Braunschweig. Barrengruppe C besteht aus Barren mit einem eingepunzten Männerkopf neben dem Wappenlöwen von Braunschweig. Die kleinen roten Kreise sind Barren mit einer zu Cluster C identischen Stempelung. Diskussion folgt im Text.

In Abb. 5.4.4 sind drei unterschiedliche Fälle erkennbar, gekennzeichnet durch die drei Cluster. Cluster A enthält den Hauptteil der mitteldeutschen Barren aus dem Erfurter Fund. Diese Barren sind relativ einheitlich, was eine ähnliche Rohstoffquelle und Verarbeitung vermuten lässt. Einige der Barren (Pfeilmarkierungen) liegen jedoch außerhalb des Clusters. Die Gründe hierfür wurden bereits diskutiert: In einem Fall ist es ein zu hoher Goldgehalt (1,2 % Au bei 95,6 % Ag, Barren Nr. 3098), in einem anderen Fall der niedrigste Feingehalt unter den mitteldeutschen Barren (93,8 % Ag bei Nr. 3099) und in einem weiteren Fall der höchste Feingehalt (98,63 % Ag bei Nr. 3110).

Das Cluster B birgt wertvolle Information. Hier finden sich die Barren 11-14 mit derselben Stempelung „E und Braunschweiger Löwe“. Diese Barren sind sich in der Zusammensetzung sehr ähnlich und stammen demnach vom selben Silberbrenner bzw. aus der selben Lokalität. Loehr (1931) vermutete, dass „E“ für Einbeck steht, dies konnte jedoch durch Denicke (1984) widerlegt werden. Die Bleiisotopie deutet drauf hin, dass es sich um Silber/Blei aus dem Nordharz handelt, die Isotopie der einzelnen Barren ist jedoch signifikant verstreut. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Barren zwar vom selben Produzenten (Silberbrenner/Stadt) hergestellt wurden, das Silber jedoch aus unterscheidlichen Lokalitäten des Nordharzes bezogen wurde. Eine Korrelation zwischen Kupfergehalt und Bleiisotopiewert dieser Barren konnte nicht gefunden wurden, weshalb die Isotopiestreuung in diesem Fall nicht durch das zulegierte Kupfer bedingt sein kann. Die Streuung rührt demnach vom Silber/Blei her und deutet auf einen Zeitunterschied in der Produktion hin, da sonst die Isotopie homogener sein müsste. Immerhin wird die Pb-Isotopie im Kupellationsprozess stark und vor allem einheitlich überprägt, wenn keine neue Bleilieferung anderer Herkunft eingesetzt wird. Dann kann eine Isotopieschwankung nur noch durch den Einsatz von Silber mit deutlich anderer Pb-Isotopie erklärt werden, so dass die Überprägung durch Blei aus der Kupelle nicht so intensiv ist. Wahrscheinlich ist die einfachste Erklärung, wonach zwischen der Produktion der Barren ein so großer Zeitabstand liegt, dass die Herkunft der Rohmaterialien sich signifikant geändert hat. Im selben Cluster B befindet sich auch eine Stempelung mit einem Frauenkopf (Barren Nr. 15 aus Peiner Bestand). Diese Stempelung könnte auf Grund der ähnlichen Elementzusammensetzung aus der Nähe der Lokalität kommen wie die Barren mit dem „E“. Die Bleiisotopie liegt jedoch für den Barren mit der Frauenkopfpunze eindeutig außerhalb des Harzes, so dass für diesen Barren zum Teil auch Fremdsilber eingesetzt wurde. Vielleicht ist

dies ein Hinweis darauf, dass die Produktionsstätte am Harzrand lag oder eher unwahrscheinlicher - Fremdsilber bis ins Herz des Nordharzes, dem Silberhauptabbaugebiet, gehandelt wurde. Möglicherweise ist die metallurgische Ähnlichkeit auch nur durch einen Technologietransfer bedingt. Nach Einbeziehung von 19 Elementen in die Auswertung (Abb. 5.1.8) wird jedoch deutlich, dass auch das komplette Spurenenelementmuster dieser Barren sehr ähnlich ist.

Die Cluster C (rot umrandet) bilden den dritten Interpretationsfall in Abb. 5.4.4. Diese Cluster schließen eine Gruppe von Barren mit der Punze eines Männerkopfes ein. Interessanterweise tragen alle Barren der Cluster C dieselbe Stempelung. Insgesamt handelt es sich um 9 ganze Barren und einige Barrenfragmente (Zuordnung zu Barrenfotos über die Nummerierung in Anhang III). Die Streuung dieser Barren mit derselben Punzung ist unerwartet hoch. Die Zusammensetzung schwankt demnach gewaltig. Lediglich die Bleiisotopie liegt sehr nah am Rammelsberg. Dies lässt vermuten, dass die Lokalität, in der diese Barren produziert worden sind entweder am Rammelsberg oder an einer Haupttransportroute des Rammelsberger Metalls lag. Die stark schwankenden Feingehalte bei gleichzeitig relativ stabiler Isotopie deuten darauf hin, dass stets ähnliches Rohmaterial eingesetzt wurde. Dieses wurde dann aber über einen längeren Zeitraum zu den Barren verarbeitet. Da sich der gesetzlich einzustellende Feingehalt bei vielen Barren alle paar Jahre änderte, können diese Barren mit deutlich schwankendem Feingehalt nicht in kurzer Zeit entstanden sein. Demach handelt es sich entweder um einen sehr lange aktiven Silberbrenner oder um das Zeichen einer Silberbrennerdynastie bzw. eines städtischen Amtes. Die Quellen (Buck 1939) lassen aber eher vermuten, dass es sich um ein indiviuelles Zeichen einer Person oder Familie handelt.

Da in den bisher behandelten Clusteranalysen lediglich die wichtigsten Elemente behandelt wurden, um auch die mitteldeutschen Barren in die Diskussion einbeziehen zu können, sollen in der folgenden Diskussion die Ergebnsise an Hand der Clusterung von 19 Elementen überprüft und erweitert werden. Allerdings sind die mitteldeutschen Barren nicht mehr impliziert, da deren komplettes Spurenelementmuster wegen Vorbehalten des Leihgebers nicht gemessen werden konnte. Stattdessen sind zum Vergleich relevante Silbermünzen des deutschen Mittelalters aufgetragen.

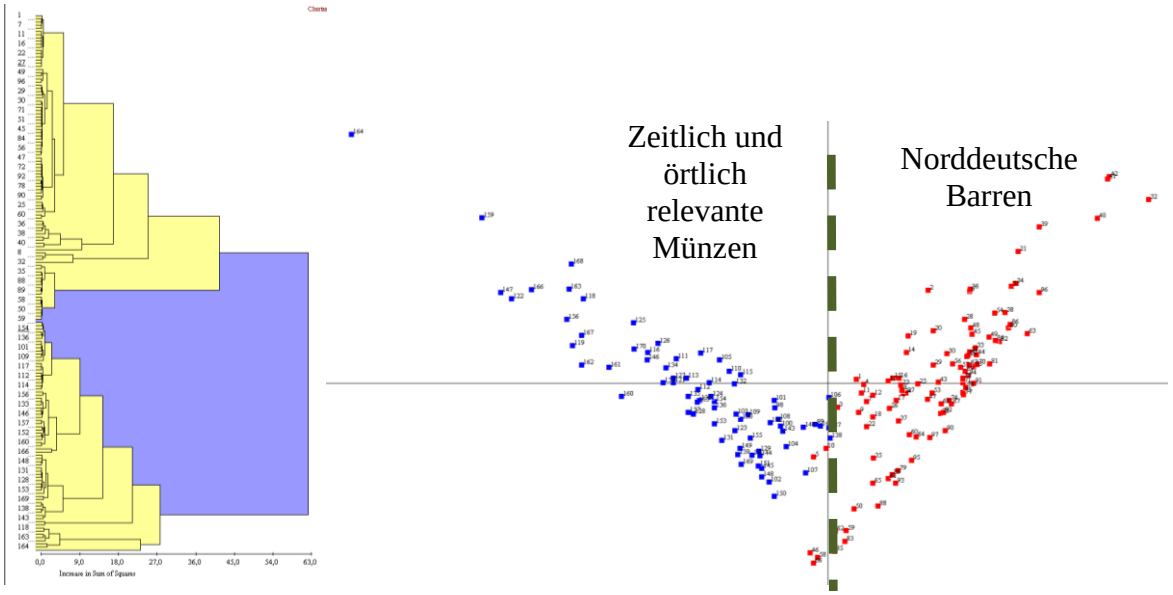


Abb. 5.4.5 Clusterung von 19 Spuernelementen der 91 norddeutschen Silberbarren und 81 zeitlich und örtlich relevanten Silbermünzen des deutschen Mittelalters. Eindeutig sind zwei Hauptcluster erkennbar, welche eine klare Trennung zwischen Münzen und Barren erlauben.

In Abb. 5.4.5 ist eine klare Trennung zwischen Barren- und Münzwährung belegbar (grüne gestrichelte Trennlinie). Die Spurenelementmuster sind offenbar zu verschieden, der Überlappungsbereich sehr gering. Damit können die bisherigen Ergebnisse der Feingehaltsuntersuchung (Kapitel 5.2) und besonders der Bleiisotopie (Kapitel 5.3) bestätigt und weiter präzisiert werden. **Damit wäre eine der Hauptfragen von Numismatikern nach der metallurgischen Relation der beiden Währungssysteme eindeutig beantwortet: Barren und Münzen liefen parallel um, waren jedoch metallurgisch voneinander entkoppelt.** Barren wurden nicht primär zu Münzen umgeschmolzen und Münzen dienten nicht als Hauptquelle für das Silber der Barren. Offenbar wurde für die Barren überwiegend Bergsilber eingesetzt, während die Münzen einem stärkeren Recycling unterworfen waren, was schon die Schlussfolgerung bei der Diskussion der Bleiisotopie war.

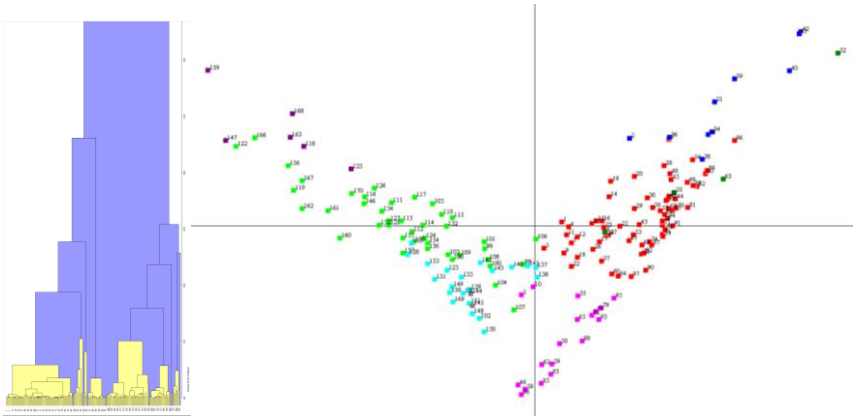


Abb. 5.4.6 Clusterung aus voriger Abbildung mit einer Unterteilung in mehrere Subcluster. Bei den Barren dominiert die homogenere rote Gruppe über die eher verstreuten Randgruppen (blau und pink).

In Abb. 5.4.6 findet sich eine genauere Einteilung der Cluster. Zu erkennen ist, dass sich Münzen und Barren in weitere Subcluster einteilen lassen. In Abb. 5.4.7 findet sich eine Vergrößerung des dazugehörigen Baumdiagramms, in Abb. 5.4.8 ein vergrößerter Ausschnitt des Clustersystems.

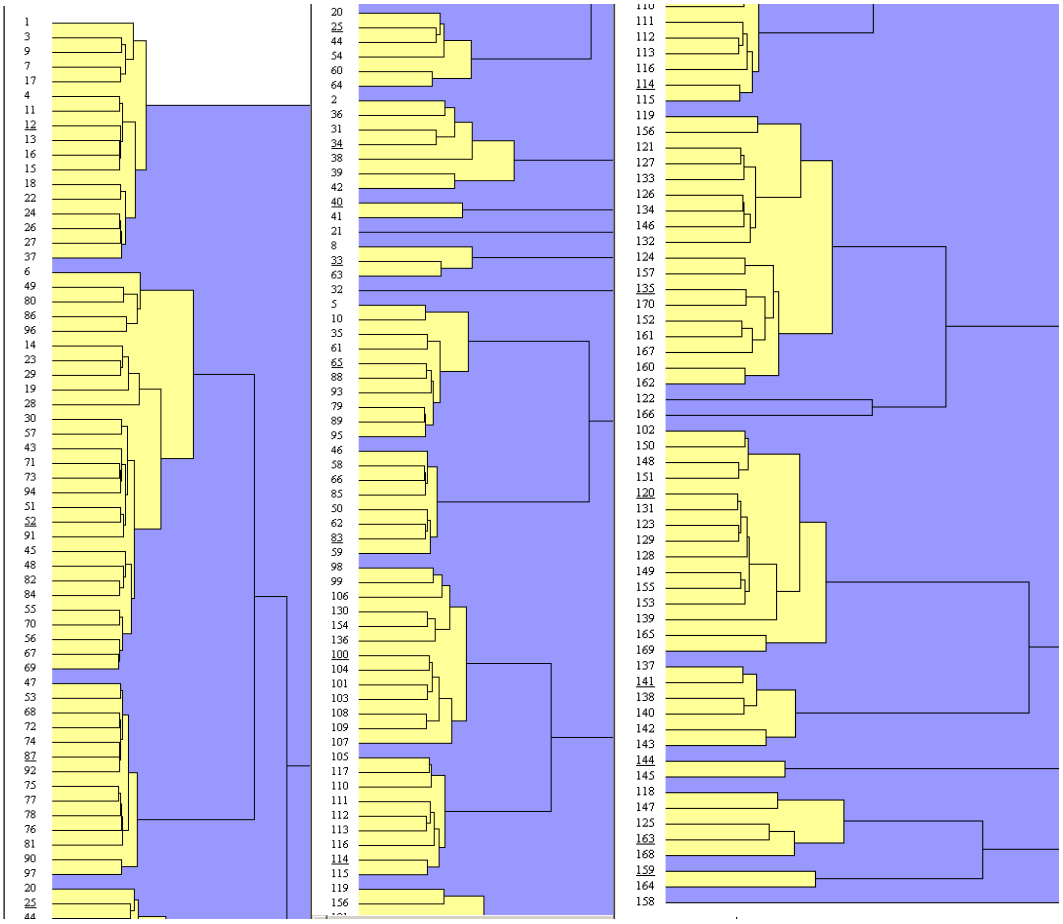


Abb. 5.4.7 Vergrößerte Ausschnitte aus dem Baumdiagramm der vorigen Abbildung. Die Nummern am linken Ende des Baumdiagramms sind von 1-97 die norddeutschen Barren und von 98-170 relevante Münzen des deutschen Mittelalters. Die genaue Zuordnung der einzelnen Nummern zu Barren und Münzen findet sich im Anhang VI.

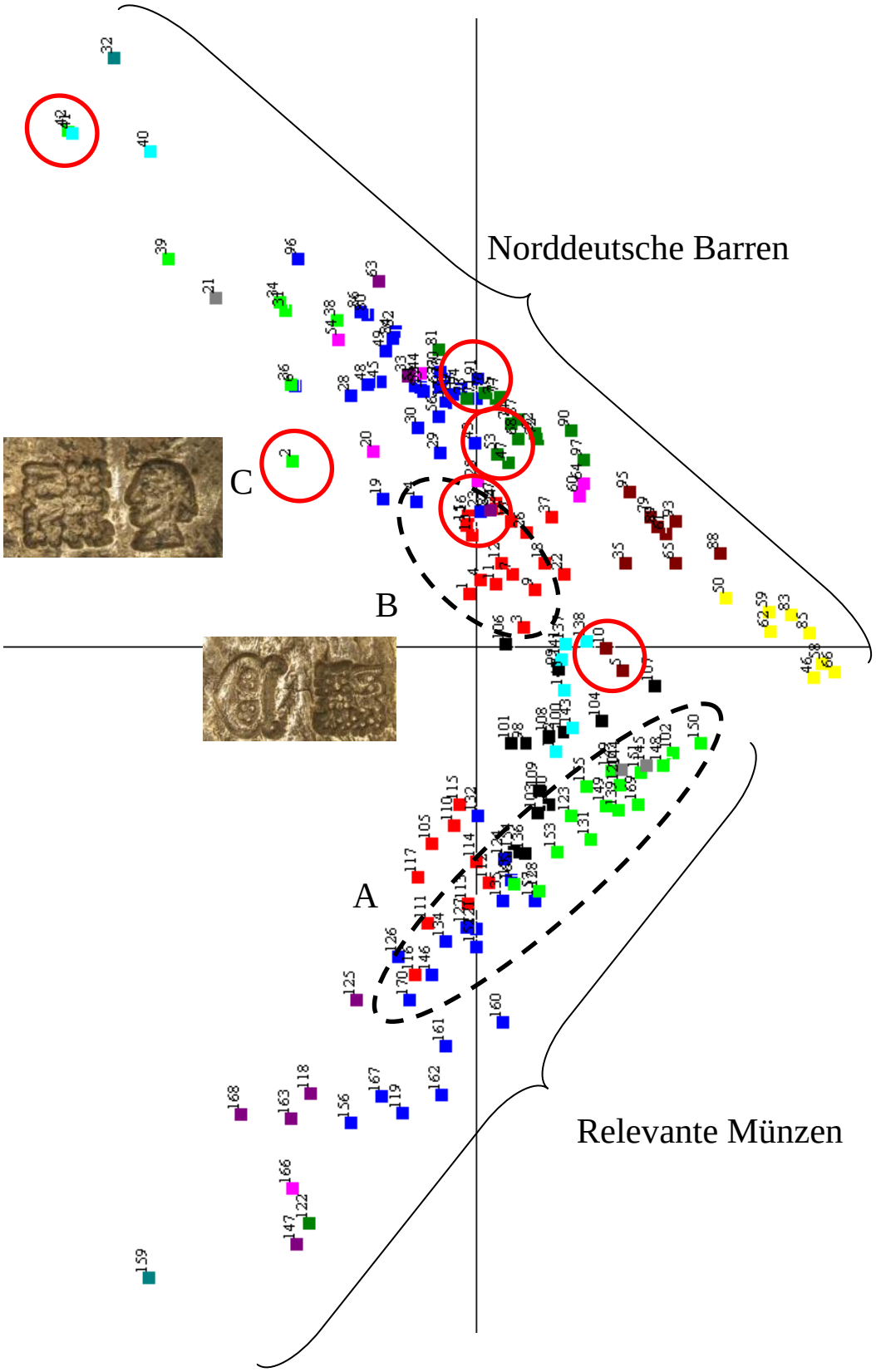


Abb. 5.4.8 Vergrößerter Ausschnitt der Cluster-Darstellung aus Abb. 5.4.6. Alle Werte bis 97 kennzeichnen Barren (14. Jh.) und die Werte über 97 die örtlich und zeitlich relevanten Münzen (11.-14. Jh.). Je näher sich zwei Punkte bzw. Cluster sind, desto größer ist ihre

metallurgische Ähnlichkeit. Cluster A (Münzen aus Süddeutschland) reicht zwar bis zu den Barrenclustern (meist Harzer Silber), die Überschneidung ist jedoch sehr gering.

Die in Abb. 5.4.8 beispielhaft durchgeführte Zuordnung entspricht im Wesentlichen der Zuordnung der Stempelungen aus Abb. 5.4.4. Allerdings gibt es durch den Einsatz von mehr Variablen mehr Subcluster. Nun lassen sich auch die Münzen deutlich besser unterscheiden. Cluster A schließt dabei die süddeutschen Gepräge ein. Ihre unerwartete Nähe zum Barrensilber aus dem Harz unterstreicht die Erkenntnis aus den Bleiisotopiemessungen, dass auch für das Silber dieser süddeutschen Gepräge offenbar Harzer Blei eingesetzt wurde. Auch an der anscheinenden Vermischungszone von Barren und Münzen wird deutlich, dass Barren und Münzen dennoch in separate Cluster unterteilt werden. Damit wird die fast vollständige metallurgische Trennung dieser beiden Währungssysteme unterstrichen. Die Einpunzungen mit der männlichen Kopfdarstellung zeigen, dass ein Silberbrenner bzw. seine Familie über einen langen Zeitraum aktiv gewesen sein muss, weil die so gepunzten Barren massiv streuen. Demgegenüber gibt es Barren, z. B. mit Einpunzung „E“, welche nur sehr geringe Streuung zeigen und somit wohl alle in einem kürzeren Zeitrahmen entstanden sind.

Die restlichen Punzierungen an den norddeutschen Barren sind so zahlreich und divers, dass eine genauere Zuordnung zwar metallurgisch möglich ist, allerdings ohne urkundliche Bezugspunkte keine klare Aussage getätigt werden kann, aus welchen Lokalitäten diese Barren am ehesten stammen. Hier bedarf es der Untersuchung von Barrenreihen mit identischer Punzierung, wie im Falle der Barren mit dem „Männerkopf“ oder dem „E“. Diese Gruppen konnten recht genau zugeordnet werden: Die Barren mit dem „E“ kommen wohl aus der Nähe des Rammelsberges bzw. von einem zentralen Transportweg der Rammelsberger Erzeugnisse, während die „Männerkopfpunzen“ eher aus dem nördlichen Randbereich des Harzes stammen. Für eine sichere Zuordnung, vor allem der zahlreichen seltenen Stempelungen, bedarf es einer intensiveren Prüfung der Urkundenbelege und der Suche nach einigen Punzenzuordnungen als Orientierungspunkte für weitergehende Interpretationen.

Zusammenfassend lässt sich formulieren, dass die Clusteranalyse eine wertvolle Hilfestellung zur metallurgischen Charakterisierung von Münzen und Barren bzw. anderen Artefakten leisten kann. Durch die Verrechnung einer größeren Anzahl an Variablen aus dem Spurenelementfingerabdruck können die Ähnlichkeiten anschaulich dargestellt werden. So war es möglich, eine eindeutige Trennung zwischen der Barren- und Münzwährung festzustellen und sogar die Herkunft und Chronologie einiger Barrengruppen zu

rekonstruieren. Dadurch war es auch möglich, bisher gänzlich nicht zuweisbare Stücke, wie einen Barren mit Frauenkopfpunze (Abb. 5.4.4) der Barrengruppe in der Nähe des Rammelsberges mit der Punzierung „E“ zuzuordnen.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Ergebnisse der vorgelegten Arbeit sind vielfältig, zum Teil unerwartet, und ergeben die Notwendigkeit bisherige Erkenntnisse neu zu bewerten und einige Literaturangaben zu korrigieren. Die Analyse der Silberbarren, Münzen, Erze, Schlacken und sonstigen Relikte der Bergbaugeschichte im Maßstab von etwa 1000 Proben hilft sowohl die metallurgische, als auch kulturelle Entwicklung der Harz-Region zur Kulturlandschaft Harz besser zu verstehen.
Für die zuverlässige Messung der zahlreichen silberhaltigen Relikte mittels µm-Analytik, wie der µ-RFA oder der Laserablation, mussten zunächst homogene Silberstandards wechselnder Zusammensetzung hergestellt werden. Nach langen Versuchsreihen gelang über ein abgewandeltes „melt spinning“ Verfahren die Schmelzen so schnell abzuschrecken, dass keine relevante Segregation auftrat (siehe Kapitel 4.1). Auf diese Weise ist es gelungen knapp über 40 mikrohomogene Standards herzustellen, welche für die Mikrobereichsanalytik geeignet sind.

Durch Entwicklung einer neuartigen Laserzelle für die Laserablation wurde es möglich gemacht unförmige und in die Ausdehnung stark schwankende Proben zu analysieren. Ziel war es, die Barren direkt vermessen zu können. Hierfür wurde eine schnelle Auswaschzelle entworfen und gebaut, welche theoretisch ohne Boden arbeiten kann (Anhang VIII). Dies ermöglicht es durch eine Folie hindurch auch sehr unförmige und große Objekte zu ablatieren, bei gleichzeitig minimalem Totvolumen. In der erstmals in der Archäometrie eingesetzten fs-Laserablation ist es durch die spezielle Ablationszelle und weitere technische Verbesserungen gelungen, den Probendurchsatz um mehrere 100 % zu steigern, so dass nun als Konkurrenz zur TIMS eine High-End-Analysemethode zur Bulk-Analytik historischer Artefakte etabliert werden konnte.

Anschließend wurde die Methode der Laserablation auf die Fragestellung der Analytik von Silberartefakten eingestellt und überprüft. Die fs-LA-ICP-MCMS wurde hierbei gegen die TIMS validiert. Dabei ist ein altbekanntes Problem zahlreicher TIMS zum Vorschein getreten.

Dadurch, dass sehr häufig ohne doppelspike-Korrektur oder vergleichbare Korrekturverfahren gemessen wird, sind viele Messungen zwar hochpräzise, aber systematisch abweichend. Die hohe laterale Auflösung erlaubte es auch erstmals eine Homogenitätsstudie der Pb-Isotopie in mittelalterlichem Silber durchzuführen. Bislang war dies systematisch nicht möglich, da die erhaltenen Silberobjekte oft hohe Werte darstellen und wegen den bisher eingesetzten, stark zerstörenden Techniken (TIMS) nicht untersucht werden durften. Bei der Studie kam heraus, dass die Homogenität der Bleiisotopie für hunderte mittelalterliche Silberartefakte (da gleiche Herstellungsweise, belegt durch stichpunktartige Analysen) ausreichend hoch ist, um eine Einpunktanalyse zuzulassen.

Nachdem die Methodenentwicklung abgeschlossen war, wurde zunächst die Herstellung der mittelalterlichen Silberbarren rekonstruiert. Diese wurden in eine Mulde geringer Wärmeleitfähigkeit (Sand) gegossen, wo sie dann erstarrt sind. Dabei kam es bei den norddeutschen Barren zu einer klar messbaren Segregation. An dieser Stelle gelang es ein erstes Unterscheidungsmerkmal zwischen norddeutschen und mitteldeutschen Barren zu erarbeiten. So sind die mitteldeutschen Barren beim Herstellungsprozess im Gegensatz zu den norddeutschen schneller abgekühlt, was in einer weniger ausgeprägten Segregation der mitteldeutschen Barren resultierte. Gleichzeitig wurden für deren Guss feuchtere Sandmulden verwendet, weshalb die mitteldeutschen Barren auf den Röntgenbildern deutlich mehr Lunker und andere Fehlstellen aufweisen als norddeutsche Barren. Weiterhin konnte belegt werden, dass die norddeutschen Stücke im kalten Zustand gepunzt wurden und die mitteldeutschen im heißen. Die Ergebnisse gaben den ersten Hinweis darauf, dass die sorgfältiger hergestellten norddeutschen Barren wohl eher für den Zahlungsverkehr gedacht waren, als die weniger sorgfältig hergestellten mitteldeutschen Barren, welche womöglich nur eine Hortungs- oder Transportfunktion erfüllten. Diese Erklärung korreliert mit den Vermutungen in der Literatur.

Bei der Untersuchung des Feingehaltes der Barren mittels µ-RFA war es dank der statistisch signifikanten Probenanzahl an Barren (etwa 100 Stück) möglich, die technologische Grenze des mittelalterlichen Kupellationsprozesses für Silberbarren bei 99,6 % Ag zu bestimmen. Dieser Wert stimmt mit den Vorhersagen aus der Literatur relativ gut überein. Der hohe Feingehalt der Erfurter Stücke deutet darauf hin, dass es sich dabei um eine hochwertige Rohform zur Zwischenlagerung handeln könnte. Damit könnten die Barren beispielsweise für den Fernhandel oder als Transportform zur weiteren Verarbeitung gedient haben. Bei den norddeutschen Stücken gibt es Vertreter für umlauffähiges Barrensilber und auf der anderen

Seite eine Transportform für minderwertiges Altsilber. Damit lässt sich der komplette mittelalterliche Barrenbestand des deutschen Raums an Hand der vorliegenden Ergebnisse in drei Gruppen gliedern: eine Umlaufform und zwei Zwischenformen für Hortung bzw. Transport.

Die anschließenden Bleiisotopiemessungen und die Entwicklung einer Bulk-Methode mit möglichst hoher Präzision stellten den Hauptschwerpunkt der Arbeit dar. Nach einigen technischen Erweiterungen, wie der Einführung der Speziallaserkammer (Laserzelle, siehe Anhang VIII) und einigen Veränderungen am Massenspektrometer, konnte der Probendurchsatz zum Schluss der Arbeit von 40 auf über 400 Proben pro Woche gesteigert werden. Mit 1064 Bleiisotopiemessungen wurden durch Bulk-Analysen bei gleichzeitig sehr hoher Präzision (um 1 ‰, vergleichbar mit TIMS) mehr Messungen an Erzen und archäometrisch relevanten Objekten durchgeführt, als jemals zuvor. Davon erfolgten alleine über 500 Messungen an Erzen und Schlacken, der übrige Teil an historischen Metallgegenständen, meist aus Silber und Kupfer/Bronze. Über 700 der Messungen standen im direkten Kontext zur Montanarchäologie des Harzes. Die Bleiisotopiemessungen ergaben folgende wichtige Ergebnisse:

- Der Rammelsberg ist in viel kürzerer Zeit entstanden als bisher bekannt (innerhalb einiger Millionen Jahre statt mehrerer Dutzend Millionen Jahre). Diese für die Geologie des Harzes wichtige Erkenntnis war dank der hohen Präzision durch die Verkleinerung der Isotopenverhältnispunktfelder der Literatur möglich.

- Der Rammelsberg lässt sich als ältester Teil des Harzgebirges isotopisch in zwei Punktfelder unterteilen, welche möglicherweise die Unterscheidung der beiden großen Erzvorkommen sowie der Inhomogenitäten der Lagerstätte „Altes Lager“ ermöglichen. Damit handelt es sich um die erste publizierte Lagerstättenunterscheidung in einem einzelnen Berg für archäometrische Zwecke. Gleichzeitig konnte argumentativ belegt werden, dass ein Teil der Proben in der Literatur (Tischendorf et al. 1993) falsch zugeordnet sein muss, so z. B. der Schleifsteintaler Gangzug, welcher laut Literatur eine Rammelsberger Signatur zeigt, jedoch den jüngeren Oberharzer Mineralisationen ähnlich sein muss. In dieser Hinsicht und besonders bezüglich der Ausdehnung der Punktfelder der Bleiisotopie müssen die Literaturangaben durch die bleiisotopische Neucharakterisierung des Harzes und seiner Umgebung revidiert werden.

- Die Überlagerung der Pb-Isotopie von Harz, Teutoburger Wald und besonders dem Rheinischen Schiefergebirge ist größer, als bisher bekannt war. Das Rheinische Schiefergebirge wurde erstmals so systematisch erfasst, dass eine isotopische Karte generiert werden konnte. Auch der Teutoburger Wald, besonders bleireiche Vererzungen bei Osnabrück, sind das erste Mal eingehender charakterisiert worden.

- Der früheste Bergbau im Harz begann nicht – wie bis jüngst noch gelehrt wurde - im 10. Jh. *nach* Chr., sondern bereits – wie oftmals vermutet - wohl in der Bronzezeit, etwa im 7. Jh. *vor* Chr. Diese neue Erkenntnis durch Analyse von bronzezeitlichen Metallfunden aus der Lichtensteinhöhle bei Osterode bedarf einer Diskussion der bisherigen Literatur und Ansichten zur niedersächsischen und norddeutschen Entwicklungsgeschichte.

- Durch die hohe Probenzahl, vor allem auch aus archäologischen Grabungen war es möglich innovative zeitaufgelöste Pb-Isotopiekarten für das Mittelalter zu erstellen, welche die Überlappung verschiedener Gebiete signifikant verkleinern und so die Herkunftsbestimmung erleichtern können.

- Damit die großen Datenmengen auch nach Abschluss der Arbeit effektiv genutzt werden können, wurde der Aufbau einer digitalen Pb-Isotopiedatenbank gestartet, welche mittels GPS und GIS an geographische Karten gekoppelt ist und die Herkunftsbestimmung erleichtern soll. Erste Ergebnisse werden im Kapitel 5.4 vorgestellt.

Die Untersuchung der Barren und Münzen auf die Homogenität der Bleiisotopie ergab, dass diese durch den Kupellationsprozess sehr gut ist. Es konnte belegt werden, dass eine Einpunkt-Analyse im Falle der Barren und mittelalterlicher deutscher Münzen ausreichend repräsentativ sein kann. Die Ablation durch Korrosionsschichten erhöht lediglich das Rauschen des Signals, hat aber auf die Richtigkeit der Verhältnisbestimmung keinen messbaren Einfluss. Somit können auch korrodierte Artefakte zuverlässig untersucht werden. Hierbei recht es aus, die mit Blei aus Bodensalzen kontaminierte oberflächennahe Korrosionsschicht im Bereich von einigen Mikrometern abzudampfen, was die Probenvorbereitung auf ein Minimum reduziert. Die erreichbare Präzision bei gleichzeitiger Umgehung von aufwendigen Aufschlüssen macht die Laserablation damit zu einer den herkömmlichen flüssiganalytischen Analysemethoden sowie der TIMS konkurrenzfähigen Methode. Besonders für die Analytik kostbarer Proben weist die im Rahmen dieser Arbeit

weiterentwickelte Laserablation einen entscheidenden Vorteil auf: Sehr hoher Probendurchsatz (teils hunderte Proben pro Woche) bei gleichzeitig mit bloßem Auge nicht sichtbarem Eingriff und sehr hoher Präzision und Richtigkeit.

Als Gesamtergebnis der Untersuchungen an Barren und Münzen konnte formuliert werden, dass Münzen und Barren zwei voneinander metallurgisch entkoppelte Währungssysteme darstellten. Gleichzeitig wurde festgestellt, dass Harzer Blei für die Silberaufreinigung selbst in Wien verarbeitet wurde. Zwar war der massenhafte Export des Bleis weit außerhalb der Harzer Grenzen bekannt, jedoch weniger in die südliche Richtung. Dies war ein von den Geschichtswissenschaftlern sehr begrüßter Beleg der theoretischen Annahmen.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass der Recyclinggrad bei Münzen deutlich höher als bei Barren ist und dies bei zukünftigen Analysen zur Provenienz von Silber beachtet werden muss. Es wurde dargelegt, dass das Münzsilber nicht vom Harz stammen muss, auch wenn die Isotopie dies indiziert. Da Harzer Blei metallanalytisch auch bis nach Wien nachgewiesen werden konnte, muss zur Provenienzaussage für mittelalterliche Silbermünzen unbedingt der Spurenelementfingerabdruck mit herangezogen werden, da die Pb-Isotopie in diesem Fall keine eindeutige Aussage zur Provenienz erlaubt. Ein gutes Beispiel stellt hier die Diskussion um die Otto-Adelheid-Pfennige dar. Hier ging man bisher von einer Herkunft des Silbers aus dem Harz aus (Jörn 1993 und 1997, Zwicker at al. 1991). Es konnte aber gezeigt werden, dass auch eine Isotopiesignatur außerhalb des Harzes nachweisbar ist, sei es durch Recycling oder andere Herkunft.

Zur Bestätigung und Erweiterung der Ergebnisse der Bleiisotopenverhältnismessungen wurden schließlich mittels ns-LA-ICP-QMS Spurenelementfingerabdrücke der meisten Barren und Münzen erstellt und mittels PCA (Hauptkomponentenanalyse) verglichen. Dabei konnte eine der Hauptfragen der Numismatiker nach der metallurgischen Relation der beiden Währungssysteme schließlich eindeutig beantwortet werden: Barren und Münzen liefen parallel um, waren jedoch metallurgisch voneinander entkoppelt. Weiterhin ist es gelungen mittels der Clusteranalyse in Teile der Barrenwährung eine gewisse Chronologie zu bringen, indem über die Gesamtdaten örtliche Zuweisungen vorgeschlagen wurden. Um diese Chronologie (Abb. 5.4.7 und 5.4.8) vollends interpretieren zu können, bedarf es einer genauen Urkundenforschung. Ist es erst möglich, ein oder zwei Barren einem Ort sicher zuzuweisen, so lässt sich die Chronologie an Hand der Cluster-Analysen vervollständigen, da chemische Ähnlichkeit (und Pb-Isotopensignatur) als Zusammengehörigkeit interpretiert werden kann, d. h. diese Barren stammen wohl aus selber Lokalität oder vom selben Silberbrenner. Eine

erfolgreiche Erstzuweisung kann erfolgen, wenn die Historiker den ermittelten Feingehalt der Barren, welcher oft je nach Lokalität und Zeit unterschiedlich war, mit Urkunden vergleichen. Diese Urkunden gibt es (Denicke 1984, Buck 1935 und 1939), jedoch waren sie im Rahmen dieser Arbeit nicht zugänglich gewesen.

Neben den zahlreichen methodischen Erkenntnissen zur Laserablation für archäometrische Fragestellungen helfen die Gesamtergebnisse die Barrenwährung besser zu verstehen und die geschichtliche Bedeutung des Harzes als Kulturlandschaft im Spiegel der Montanarchäologie klarer darzulegen.

Als Ausblick lässt sich formulieren, dass das Projekt Harz bei weitem nicht abgeschlossen ist. Im Rahmen der vorgelegten Arbeit wurden einige Themen angeschnitten, welche weiterer Forschung zur Klärung der gestellten Fragen bedürfen. Damit die gesammelten Daten auch den Archäologen leicht zugänglich gemacht werden können, bedarf es einer Weiterentwicklung der Benutzeroberfläche der angefangenen Datenbang. Die Innovation dieser Datenbank besteht darin, dass sie mit exakten digitalen Karten des Harzes gekoppelt ist und online verfügbar sein wird, also jedem zur Verfügung gestellt werden soll. Weiterhin ist es geplant, die Datenbank nach und nach zu erweitern und nach Möglichkeit auch auf andere wichtige Silberfördergebiete in Zentraleuropa, wie z. B. das Erzgebirge auszudehnen. Hierfür wird gerade ein größeres Verbundprojekt konzipiert, um eine systematische Erfassung und Charakterisierung des Erzgebirges im Mittelalter und der frühen Neuzeit zu realisieren. Zunächst wird die Datenbank jedoch auch auf das Rheinische Schiefergebirge und den Teutoburger Wald ausgedehnt. Vielleicht kann es ja irgendwann gelingen eine öffentliche Datenbank für Archäometrie aufzubauen, in welcher die Isotopie und die Spurenelementmuster der Gebirge ganz Europas und darüber hinaus eingearbeitet sind.

7. Literaturverzeichnis

Agricola, G., De Re Metallica Libri XII: Zwölf Bücher vom Berg- und Hüttenwesen, Basel, 1556 (neu verlegt von Marixverlag, 2006)

Anikin, A., Gold, Verlag Die Wirtschaft, Berlin, 1982, S. 77-80ff

Attanasio, D., Bultrini, G., Ingo, G. M., The possibility of provenancing a series of bronze punic coins found at Tharros (western sardinia) using the literature lead isotope database, *Archaeometry*, 2001, **43**, S. 529-547

Baldwin, Ma Tak Wo, Hong Kong Auction, **49**, Hong Kong, 2010

Baker, J., Stod, S., Waight, T., Lead isotope analysis of archaeological metals by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry, *Archaeometry*, 2006, **48**, S. 45-56

Bartels, C., Fessner, M., Klappauf, L., Linke, F. A., Kupfer, Blei und Silber aus dem Goslarer Rammelsberg von den Anfängen bis 1620, Montanregion Harz Band 8, Deutsches Bergbau-Museum Bochum, Bochum, 2007

Becker, J. S., Applications of inductively coupled plasma massspectrometry and laser ablation inductively coupled plasma massspectrometry in materials science, *Spectrochim. Acta. Part B*, 2002, **57**, S.1805–1820

Begemann, F., Schmitt-Strecker, S., Pernicka, E., Lo Schiavo, F., Chemical Composition and Lead Isotopy of Copper and Bronze from Nuragic Sardinia, *Eur. J. Archaeology*, 2001, **4**,1, S. 43-85

Bergley, I. S., Sharp, B. L., Characterisation and Correction of Instrumental Bias in Inductively Coupled Plasma Quadrupole Mass Spectrometry for Accurate Measurement of Lead Isotope Ratios, *J. Anal. At. Spectrom.* **12,** 1997, S. 395

Biosas, L., Griechische Münzen, Faszination und Geschichte, Numismatischer Verlag Fritz Rudolf Künker, Osnabrück, 2005, S. 493-504

Blanchard, I., Mining. Metallurgy and Minting in the Middle Ages, Vol. 3 : Continuing Afro-European Supremacy, 1250-1450, Steiner Verlag, 2005

Blanchard, I., The International Economy in the "Age of the Discoveries" 1470-1570: Antwerp and the English Merchants World, Steiner Verlag, 2009

Bode, M., Archäometallurgische Untersuchungen zur Blei-/Silbergewinnung im Germanien der frühen Römischen Kaiserzeit, Inaugural-Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, Münster, 2008

Brockner, W., Haak, U., Mischungsmodell zur Auswertung der Isotopenverhältnisse des Bleis in Bleibronze und Messing, in: ArchäologieLandNiedersachsen: 25 Jahre Denkmalschutzgesetz – 400 000 Jahre Geschichte, Archäologische Mitteilungen aus Nordwestdeutschland, Stuttgart, 2004, S. 141-150

Buck, H., Meier, O., Die Münzen der Stadt Hannover, Hannover, 1935, S. 112-116

Buck, H., Die Münzen der Stadt Einbeck, Hildesheim und Leipzig, 1939

Buck, H., Das Geld- und Münzwesen der Städte in den Landen Hannover und Braunschweig, Frankfurt am Main, 1935

Camman, K. Instrumentelle Analytische Chemie, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2001

Cooper, H., Duke, M. J., Simonetti, A., Chen, G., Trace element an Pb isotope provenance analyses of native copper in northwestern North America: results of a recent pilot study using INAA, ICP-MS and LA-MC-ICP-MS, *Journal of Archarological Science*, 2008, **35**, S. 1732 – 1747

Crowe, S.A., Fryer, B.J., Samson, I.M., Gagnon, J.E., Precise isotope ratio determination of common Pb using quadrupole LA-ICP-MS with optimized laser sampling conditions and a robust mixed-gas plasma, *J. Anal. At. Spectrom* ., 2003, **18**, S. 1331–1338

Denicke, J., Das gestempelte Barrensilber als Zahlungsmittel im mittelalterlichen Braunschweig, Vechelde, 1984

Dennert, H., Kleine Chronik der Oberharzer Bergstädte und ihres Erzbergbaues, Clausthal-Zellerfeld, 1954

Durali-Müller, S., Roman lead and copper mining in Germany. Their origin and development trough time, deduced from lead and copper isotope provenance studies, Dissertation Universität Frankfurt am Main, 2005, www.publikationen.ub.unifrankfurt.de/volltexte/2006/2578/

Durrant, S. F., Laser ablation inductively coupled plasma massspectrometry: Achievements, problems, prospects, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, 14, S. 1385–1403

Durrant, S. F., Ward, N. I., Recent biological and environmental applications of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LAICP-MS), *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, **20**, S. 821-829

Einnahme- und Ausgabe- Register des Dietrich von Volmerstein 1380-89, archiv.ub.uni-

heidelberg.de
Eggers, H. J., Zur absoluten Chronologie der römischen Kaiserzeit im Freien Germanien. In: Aufstieg u. Niedergang röm. Welt II, 1976, **5.1**, S. 3-64
Ehrhardt, H., *Röntgenfluoreszenzanalyse – Anwendung in Betriebslaboratorien*, Springer-Verlag, 2. Auflage, Berlin, 1989
Engels, O., Die Staufer, Urban-Taschenbücher, 8. Auflage, 2005, **154**
Faure, G., Principles of Isotope Geology, J. Wiley & Sons (eds), New York, 1986, S. 589
Flachs, R., Handel und Verkehr in Pirna vor 6oo Jahren (Privilegienbrief von 1325), *Pirnaer Anzeiger*, vom 21.6.1923, Nr. 140
Friedensburg, F., Braunschweigische Markstücke, *Blätter für Münzfreunde, Monatschrift für Münz- und Medaillenkunde*, Dresden, Juli 1912
Friese, K., Pb-isotopengeochemische Untersuchungen an Gesteinen und Mineralen der Oberpfalz und des Harzes, Mathematisch-naturwissenschaftlicher Fachbereich der Georg-August-Universität zu Göttingen, Dissertation, Göttingen, 1990
Frotzscher, M., Geochemische Charakterisierung von mitteleuropäischen Kupfervorkommen zur Herkunftsbestimmung des Kupfers der Himmelsscheibe von Nebra, Dissertation, Universität Halle, Naturwissenschaftliche Fakultät III, Halle, 2009
Fryer, B. J., Jackson, S. E., Longerich, H. P., The design, operation and role of the laser-blation microprobe coupled with an inductively coupled plasma; mass spectrometer (LAM-ICP-MS) in the earth sciences, *Can. Miner.*, 1995, **33**, S. 303–312
Galer, S. J. G., Abouchami, W., Practical applications of lead triple spiking for correction of instrumental mass discrimination, *J. Mineral. Mag.*, **62A**, S. 491-492
Galer, S. J. G., Optimal double and triple spiking for high precision lead isotopic measurement, *Chem. Geog.*, 1999, **157**, S. 255-274
Gebel, A., Einsatz der Laserablation-ICP-MS-Analytik für geochemische Fragestellungen. Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Technischen Universität Clausthal, 2000
Gray, Al., Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry, *Analyst*, 1985, **110**, S. 551–556
Griesser, M., Denk, R., Winter H., Numismatik & Technologie: Fragen und Antworten, Kunsthistorisches Museum Wien, Wien, 2003
Guillong, M., Horn, I., Günther, D., A comparison of 266 nm, 213 nm and 193 nm produced from a single solid state Nd:YAG laser for laser ablation ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, **18**, S. 1224-1230
Günther, D., Fischknecht, R., Heinrich, Chr. A., Kahlert, H.-J., Capabilities of an Argon Fluoride 193 nm Excimer Laser for Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Microanalysis of Geological Materials, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1997, **12**, S. 939-944
Günther, D., Heinrich, Ch. A., Enhanced sensitivity in laser ablation-ICP mass spectrometry using helium–argon mixtures as aerosol carrier, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, **14**, S. 1363-1368
Günther, D., Bleiner, D., Theoretical Description and Experimental Observation of Aerosol Transport Processes in Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, **16**, S. 449-456
Günther, D., Horn, I., Hattendorf, B., Recent trends and developments in laser ablation-ICP mass spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 2000, **368**, S. 4-14
Günther, D., Jackson, S. E., Longerich, H. P., Laser ablation and arc/spark solid sample introduction into inductively coupled plasma mass spectrometers, *Spectrochim. Acta Part B*, 1999, **54**, S. 381–409
Hahn-Weinheimer, S., Hirner, A., Weber-Diefenbach, K., Röntgenfluoreszenzanalytische Methoden: Grundlagen und praktische Anwendungen in den Geo-, Material- und Umweltwissenschaften, Springer Verlag, Berlin, 2000
Hammer, S., Untersuchungen römischer und germanischer Edel- und Buntmetallobjekte, Messungen der elektrischen Leitfähigkeit im Vergleich mit Analysen. Sonderdruck aus Germania 75, Mainz am Rhein, 1997
Hauptmann, A., Pingel, V., Archäometrie, Methoden und Anwendungsbeispiele, E. Schweizerbart`sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 2008
Hattendorf, B., Latkoczy, C., Günther, D., Laser ablation-ICPMS, *Anal. Chem.*, 2003, **75**, S. 341A–347A
Hatz, V., Zur Frage der Otto-Adelheid-Pfennig, In „Commentationes de nummis saecularum IX-XI in Suecia repertis“, Lund, 1961, S. 109
Hemker, Chr., Montanarchäologische Forschung in Sachsen, In: Ausgrabungen in Sachsen – Dresden : Sachsen, Landesamt für Archäologie, 2010, Bd. 2, S. 109-120

Henderson, J., Evans, J. A., Sloane, H. J., Leng, M. J., Doherty, C., The use of oxygen, Strontium and lead isotopes to provenance ancient glasses in the Middle East, *Journal of Archaeological Science*, 2005, **32**, S. 665-675

Hergenröder, R., Femtosecond Laser Ablation Elemental Mass Spektrometry, *Mass Spektrometry Reviews*, 2006, **25**, S. 551-572

Herodot von Halikarnass(os), 5 Jh. v. Chr., In: Das Geschichtswerk des Herodot von Halikarnassos, deutsche Übersetzung Theodor Braun, Insel Verlag, Frankfurt, 2001

Hofmann, R., Handel und Gewerbe der Stadt Pirna in alter Zeit, *Pirnaer Anzeiger 1905*, Nr. 303 und 1906, Nr.3, 9, 12, 19, 24, 33, 40, 52

Holleman, A., Wiberg, E., Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter Verlag, 101. Auflage, Berlin – New York, 2005

Hollstein, W., Metallanalytische Untersuchungen an Münzen der Römischen Republik, Berliner Numismatische Forschungen, Band 6, Gebr. Mann Verlag, Berlin, 2000

Horn, I., Informationsveranstaltung zur Pb-Isotopenanalyse mittels Tl-Korrektur und Helium als Trägergas, Institut für Mineralogie, Universität Hannover, 2006

Horn, I., von Blanckenburg, F., Schoenberg, R., Steinhoefel, G., Markg, G., In situ iron isotope ratio determination using UV-femtosecond laser ablation with application to hydrothermal ore formation processes, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006, **70**, S. 3677-3688

Horn, I., Steinhoefel, G., von Blankenburg, F.**,** Matrix-independent Fe isotope ratio determination in silicates using UV femtosecond laser ablation, *Chemical Geology*, 2009, **20**, S. 67-73

Horn, I., Chmeleff, J., Steinhoefel, G., von Blankenburg, F.**,** In situ determination of precise stable Si isotope ratios by UV-femtosecond laser ablation high-resolution multi-collector ICP-MS, *Chemical Geology*, 2008, **249**, S. 155-166

Horn, I., Laser ablation in atomic spectroscopy, Encyclopedia of analytical chemistry, 2010

Horn, I., Günther, D., The influence of ablation carrier gasses Ar, He and Ne on the particle size distribution and transport efficiencies of laser ablation-induced aerosols: Implications for LA-ICP-MS, *Appl. Surf. Sci.*, 2003, **207**, S. 144–157

Ilisch, S., German Viking-age coinage and the North, In: Viking-age Coinage in the Northern Lands, M.A.S. Blackburn und D.M. Metcalf, British Archaeological Reports, International Series 122, Oxford, 1981, S. 129-146

v. Inama-Sternegg, K. T., Die Goldwährung im Deutschen Reiche während des Mittelalters, In: Zeitschrift für Social- und Wirthschaftsgeschichte, **3**, S. 9, Weimar, 1895

Jeffries, T. E., Perkins, W. T., Comparison of Infrared and Ultraviolet Laser Probe Microanalysis Inductively Coupled Plasma Massa Spectrometry in Mineral Analysis, *Analyst*, 1995, **120**, 1365-1371

Jörn, E., Jörn, R., Der beginn des Westharzer Bergbaus aus Silber und die Schaffung der Otto-Adelheid-Pfennige, Selbstverlag der Autoren, *Wiedaer Hefte*, 1997, **5**

Jörn, E., Jörn, R., Die Herkunft der Otto-Adelheid-Pfennige, Selbstverlag der Autoren, *Wiedaer Hefte*, 1993, **1**

Kirnbauer, T., Geologie, Petrographie und Geochemie der Pyroklastika des Unteren Ema/Unter-Devon (Porphyroide) im südlichen Rheinischen Schiefergebirge, Wiesbaden, 1991

Klappauf, L., Auf den Spuren des frühen Bergbaus am Rammelsberg bei Goslar, *Berichte zur Denkmalpflege in Niedersachsen*, 2008, **4**, S. 154-157

Kluge, B., Die Monetarisierung Europas in staufischer Zeit, *Numismatisches Nachrichtenblatt (NNB)*, 09/2010, **14150**, S. 325-331

Kluge, B., Numismatik des Mittelalters, Band I: Handbuch und Thesaurus Nummorum Medii Aevi, Münzkabinett der Staatlichen Museen zu Berlin, Österreichische Akademie der Wissenschaften, Berlin/Wien, 2007, S. 85, S. 95-99

Klein, S., Dem Euro der Römer auf der Spur – Bleiisotopenanalysen zur Bestimmung der Metallherkunft römischer Münzen, In: Wagner, G. A., Einführung in die Archäometrie, Springer Verlag, Berlin, 2007, S. 139-152

Klein, S., Lahaye, Y., Brey, G. S., von Kaenel, H. M., The early Roman Imperial aes coinage II: Tracing the copper sources by lead- and copper- isotope analysis – copper coins of Augustus and Tiberius, *Archaeometry*, 2004, **46**, S. 469-480

Klein, S., Lahaye, Y., Brey, G. S., von Kaenel, H. M., Blei- und Kupferisotopenanalysen an Kupfermünzen der römischen Kaiserzeit, Beiheft *EuroS. J. Mineral.*, 2002, **14**, S. 84

Klütz, K., Münznamen und ihre Herkunft, moneytrend Verlagsgesellschaft mbH, Wien, 2004

Krabath, S., Die hoch- und spätmittelalterlichen Buntmetallfunde nördlich der Alpen, Eine archäologisch-kunsthistorische Untersuchung zu ihrer Herstellungstechnik, funktionale und zeitliche Bestimmung, Verlag Marie Leidorf GmbH, Rahden/Westf., 2001

Krahn, L., Baumann, A., Lead isotope systematics of epigenetic lead±zinc mineralization in the western part of the Rheinisches Schiefergebirge, Germany, *Miner Deposita*, 1996, **31**, S. 225-237

Kraume, E., Die Erzlager des Rammelsberges bei Goslar, Beihefte zum Geologischen Jahrbuch, Heft 18, Hannover, 1955

Kronz, A., Harries, D., Simon, K., Materialanalytische Untersuchungen am Spätbronze- bis frühneuzeitlichen Metallinventar der Lichtensteinhöhle bei Dorste, Niedersachsen, In: Hahn, O., Stege, H., Archäometrie und Denkmalpflege – Kurzberichte, Stuttgart, 2006, S. 47-49

Kuhn, H. R., Günther, D., Laser ablation-ICP-MS: Particle size dependent elemental composition studies on filter-collected and online measured aerosols from glass, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, **19**, S. 1158–1164

Lautz, T., Barren als Zahlungsmittel. Von der Bronzezeit bis ins 20. Jahrhundert, Das Fenster in der Kreissparkasse Köln, Thema 163, Köln, 2003

Lehmann, R., Charakterisierung inhomogener Materialien am Beispiel mittelalterlicher Silberbarren, Diplomarbeit, Naturwissenschaftliche Fakultät der Leibniz Universität Hannover, Hannover, 2007

Lehmann, R., Vogt, C., (2010a), Wer den Pfennig nicht ehrt ist die Mark nicht wert? Archäometallurgie des mittelalterlichen Geldes im Kontext von Geschichte und Naturwissenschaften, Aulis Verlag Deubner, *Praxis der Naturwissenschaften*, 2011, im Druck

Lehmann, A. und R. (2010b), Barren versus Münze, Teil I: Barrengeld damals und heute und die besondere Bedeutung im Mittelalter, *moneytrend*, 2010, 10, S. 134-139

Lehmann, R. (2010c), Die Peiner Silberbarren. Zeugnisse der spätmittelalterlichen Geschichte Niedersachsens, Führungsblatt Nr. 32, Kreismuseum Peine, 2010

Lehmann, R., Vogt, C., Fälschungserkennung in der Numismatik mit naturwissenschaftlichen Methoden, money trend Verlag, Wien, 2011, im Druck

Lévêque, J., Haack, U., Pb Isotopes of Hydrothermal Ores in the Harz, In: Möller, S., Lüders, V., Formation of Hydrothermal Vein Deposits, A case study of the Pb-Zn, barite and fluorite deposits of the Harz Mountains, *Mineral Deposits*, Berlin-Stuttgart, 1993, **30**, S. 197-211

Liessman, W., Historischer Bergbau im Harz, Springer Verlag, Berlin, 2010

Loehr, A., Probleme der Silberbarren, *Numismatische Zeitschrift*, Wien, 1931, **24**, S. 101-109

Longerich, H. P., Determination of lead isotope ratios by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS), *Spectrochimica Acta*, 42B, 1987, S. 39-48

Longerich, H. P., Günther, D., Jackson, S. E., Elemental fractionation in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **355**, S. 538–542

Lungershausen, A., Buntmetallfunde und Handwerksrelikte des Mittelalters und der frühen Neuzeit aus archäologischen Untersuchungen in Braunschweig, Reihe: Materialhefte zur Ur- und Frühgeschichte Niedersachsens, **34**, Rahden/Westf., 2004

Lüschow, H.-M., Edelmetallanalytik – Eine Übersicht über bewährte klassische und moderne Methoden, Schriftenreihe der GDMB Heft 69, Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute, Clausthal-Zellerfeld, 1993

Malinowski, E. R., Factor Analysis in Chemistry, Wiley-Interscience, New York, 2002

Matzke, M., Beginn und Frühzeit der Grosso-Prägung im Königreich Italien (Ende 12. bis Mitte 13. Jahrhundert), In: Akten des XII. Internationalen Numismatischen Kongresses Berlin 1997, hrsg. von B. Kluge und B. Weisser, Berlin, 2000, S. 1045-1053

Mecking, O., Lehmann, R., Vogt, C., Herstellungscharakteristika der spätmittelalterlichen Silberbarren aus dem Erfurter Fund im Vergleich zu norddeutschen Silberbarren, In: Erfurter Schatz - Band 4, Landeshauptstadt Erfurt, Erfurt, 2010 (im Druck)

Mecking, O., Die Münzen und Barren aus dem Erfurter Schatz, In: Erfurter Schatz - Band 4, Landeshauptstadt Erfurt, Erfurt, 2010 (im Druck)

Miller, J. C., Haglund, R. F., Laser Ablation and Desorption, Academic, New York, 1998

Moesta, H., Franke, S. R., Antike Metallurgie und Münzprägung, Ein Beitrag zur Technikgeschichte, Birkhäuser Verlag, 1995

Mokgalaka, N. S., Gardea-Torresdey, J. L., Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: Principles and applications, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 2006, **41**, S. 131–150

Möller, S., Lüders, V., Formation of Hydrothermal Vein Deposits, A case study of the Pb-Zn, barite and fluorite deposits of the Harz Mountains, *Mineral Deposits*, Berlin-Stuttgart, 1993, **30**

Murray, J. L., Metall. Tans. A., **15A**, 1984, S. 261-268

Museum Naumburg & Bad Kösen, www.mv-naumburg.de/muenzgeschichte/geldwert

Nau, E., Münzen der Stauferzeit, In: Die Zeit der Staufer. Geschichte, Kunst, Kultur. Katalog der Ausstellung, Stuttgart, 1977, Bd. 1, S. 108-188, Bd. 2, Taf. 93-12, Bd. 3, S. 87-102

Niederschlag, E., Pernicka, E., Seifert, Th., Bartelheim, M., The Determination of Lead Isotope Ratios by Multiple Collector ICP-MS: A case study of Early Bronze Age Artefacts and their possible relation with ore deposits of the Erzgebirge. Archeometry, **45**, 2003, S. 61-100

NK (Numismatische Kommission), Auszug aus der Funddatenbank der NK, Numismatische

Kommission der Länder in der Bundesrepublik Deutschland e.V., Niedersächsisches Münzkabinett c/o Niedersächsisches Landesmuseum, Hannover, Stand 2009
Pai, S. H. Y., Oshiumi, K., Melt spinning method and its apparatus, United States Patent 6277320, 2001
Pegolotti, F. B., La pratica della mercatura (1474), In: Evans, E. A., Medieval Academy of America XXIV, Cambridge, Massachusetts, 1936
Peters, H., Guangming, Zh., Chinesische Weisheiten, Owc-Verlag für Außenwirtschaft, 2008
Pfefferkorn, M., Seit 4000 Jahren Zahlungsmittel, Vorstufen des Münzgeldes – Vom Bronzebarren zum goldenen Oban, *moneytrend*, 2003, **9**, S. 118-122
Platzner, I., Ehrlich, S., Halicz, L., Isotope-ratio measurements of lead in NIST standard reference materials by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 2001, **370**, S. 624-628
Pollio, M. V. (33-22 v. Chr.), übersetzt von Reber, F., De Architectura Libri Decem: Zehn Bücher über Architektur, Marixverlag, 2004
Ponterio & Associates Inc., The June 2010 Baltimore Auction, Baltimore, 2010
Quirin, H., Einführung in das Studium mittelalterlicher Geschichte, Franz Steiner Verlag, Stuttgart, 1991
Rehkämper, M., Accuracy and long-term reproducibility of lead isotopic measurements by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry using an external method for correction of mass discrimination, *International Journal of Mass Spectrometry*, **181**, 1998, S. 123-133
Reichl, F., Taschenatlas der Toxikologie, Thieme Verlag, Stuttgart, 2002
Reiter, K., Die Metalle im Alten Orient unter besonderer Berücksichtigung altbabylonischer Quellen, Ugarit-Verlag, Münster, 1997, S. XLVII, 43, 83 – 103, 113, 289 f., 299 – 305, 401 f., 405 – 415, 425 f., 435 – 437, 452, 454
Resano, M., Garcia-Ruiz, E., Belarra, M. A., Vanhaecke, F., McIntosh, K. S., Solid sampling in the determination of precious metals at ultratrace levels, *Trends. Anal. Chem.*, 2007, **26**, S. 385–395
Resano, M., Garcia-Ruiz, E., Alloza, R., Marzo, M. P., Vandenabeele, P., Vanhaecke, F., Laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry for the characterization of pigments in prehistoric rock art, *Anal, Chem.*, 2007, **79**, S. 8947–8955
Resano, M., Marzo, P., Perez-Arantegui, J., Aramendia, M., Cloquet, C.,Vanhaecke, F., Laser ablation-inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry for the determination of lead isotope ratios in ancient glazed ceramics for discriminating purposes, *J. Anal At. Spectrom.*, 2008, **23**, S. 1182–1191
Resano, M. Garcıa-Ruiz, E., Vanhaecke, F., Laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry in archaeometric research, *Mass Spectrometry Reviews*, 2010, **29**, S. 55–78
Röblitz, G., Die Brakteaten der Herren von Lobdeburg, Berlin, 1984
Rösch, G., Wirtschaftsexpansion und Münze im 12. Jahrhundert. Ein Problem der Geldgeschichte, In: Mitteilungen des Instituts für österreichische Geschichtsforschung, 1993, **101**, S. 17-36
Russo, R. E., Mao, X., Liu, H., Gonzalez, J., Mao, S. S., Laser ablation in analytical chemistry - A review, *Talanta*, 2002, **57**, S. 425–451
Sarah, G., Gratuze, B., Barrandon, J.N., Application of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) for the investigation of ancient silver coins, *J. Anal At. Spectrom.*, 2007, **22**, S. 1163–1167
Sayre, E. V., Joel, E. C., Blackman, M. J., Stable lead isotope studies of Black Sea Anatolian ore sources and related Bronze Age and Phrygian artefacts from nearby archaeological sites, *Archaeometry*, 2001, **43**, S. 77-115
v. Schrötter, F., Wörterbuch der Münzkunde, de Gruyter Verlag, Berlin, 1930
Spindler, M., Handbuch der bayerischen Geschichte. Erster Band. Das alte Bayern. Das Stammherzogtum bis zum Ausgang des 12.Jahrhunderts, Beck´sche Verlagsbuchhandlung, München, 1975
Spufford, S., Money and its use in medieval Europe, Cambridge University Press, London, 1988
Spufford, S., Handbook of Medieval Exchange, Offices of the Royal Historical Society, London, 1986
Suhle, A., Deutsche Münz- und Geldgeschichte von den Anfängen bis zum 15. Jahrhundert, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1973
Stern, W. B. in: Ilisch, L., Lorenz, S., Stern, W.B., Steuer, H., Dirham und Rappenpfennige, Bonn, 2003
Stir, M., Struktur und Dynamik nanostrukturierter amorpher Materialien, Universität Rostock Fachbereich Physik, Dissertation, 2004
Strauch, D., Der Große Schied von 1258, Erzbischof und Bürger im Kampf um die Kölner

Stadtverfassung, Böhlau Verlag GmbH & Cie., Köln, 2008
Stos-Gale, Z.A., Maliotis, G., Gale, N.H., Annetts, N., Lead Isotope Characteristics of the Cyprus Copper Ore Deposits Applied to Provenance Studies of Copper Oxhide Ingots, *Archaeometry*, 1997, **39**, 1, S. 83-123.
Stos-Gale, Z.A., Gale, N.H., Houghton, J., Speakman, R., Lead Isotope Data from the Isotrace Laboratory, Oxford: Archaeometry Data Base 1, Ores from the Western Mediterranean. *Archaeometry*, 1995, **37**, 2, S. 407-415.
Stos-Gale, Z. A., Gale, N. H., and Annetts, N., Lead isotope data from the Isotrace Laboratory, Ox ford: Archaeometry database 3, Ores from the Aegaen, Part 1, 1996, *Archaeometry*, **38**, S. 381-390.
Stos-Gale, Z.A., Gale, N.H., Annetts, N., Todorov, T., Lilov, S., Raduncheva, A. and Panayotov, I., Lead isotope data from the isotrace laboratory, Oxford: Archaeometry data base 5, ores from the Bulgaria, *Archaeometry*, 1998, **40**, S. 217–226
Sylvester, P., Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding issues. Mineralogical Association of Canada, Short Course Series Vol. 40, Vancouver, 2008
Szaivert, W., Wolters, R., Löhne, Preise, Werte. Quellen zur römischen Geldwirtschaft, Wien, 2005
Thiel, E., Die Rechnungen der Freiberger Münzmeister im 14. Jahrhundert, *Mitteilungen des Freiberger Altertumsvereins*, 1996, **77**, S. 5-27
Thomson, J. J., Rays of positive electricity, *Proceeding of the Royal Society A*, 1913, **89**, S. 1–20
Tischendorf, G., Bielicki, K.-H., Franzke, H. J., On the Genesis of Permian and Post-Permian Hydrothermal Mineralisations in the Harz Mountains according to new Pb-Isotope Measurements, In: Möller, S., Lüders, V., Formation of Hydrothermal Vein Deposits, A case study of the Pb-Zn, barite and fluorite deposits of the Harz Mountains, *Mineral Deposits*, Berlin-Stuttgart, 1993, **30**, S. 65-76
Todt, W., Cliff, R. A., Hanser, A., Hofmann, A.W., Evaluation of a ^{202}Pb–^{205}Pb double spike for high-precision lead isotope analysis, In: Hart, S. R., Basu, A., Earth Processes: Reading the Isotope Code, Vol. 95, AGU, 1996, S. 429–437
Vogt, C., Skript zur Vorlesung „Grundlagen der Analytik I“, Röntgenspektroskopie, Universität Hannover, 2006
Volke, K., Zu den Anfängen der Analytischen Chemie: Wider Fälscher und Betrüger, Chemie in unserer Zeit, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2004, 4. Auflage, **38**, S. 268–275
Walter, A. J., Acell, I. D., Platzner, I., Lead isotope ratio measurement of NIST 610 glass by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta*, **48B**, 1993, S. 397-402
Wedepohl, K. H., Deleveaux, M. H., Doe, B. R., The potential source of lead in the Permian Kupferschiefer bed of Europe and some selected Paleozoic mineral deposits in the FDR, *Contr. Mineral. Petrol.*, 1987, **65**, S. 273-281
Wedepohl, K. H., Baumann, A., Isotope composition of Medieval lead glasses refecting early silver production in Central Europe, *Mineralium Deposita*, 1997, **32**, S. 292-295
Wiegels, R., Silberbarren der römischen Kaiserzeit, Katalog und Versuch einer Deutung, Freiberger Beiträge zur Archäologie und Geschichte des ersten Jahrtausends, Rahden/Westf., 2004
Wilson, C. A., Bacon, J. R., Cresser, M. S., Davidson, D. A., Lead isotope ratios as a means of sourcing anthropogenic lead in archaeological soils: A pilot study of an abandoned shetland croft, *Archaeometry*, 2006, **48**, S. 501-509
Willers, H., Römische Silberbarren mit Stempeln, *Numismatische Zeitschrift*, 1898, **30**, S. 211-235
Woodhead, J., A simple method for obtaining highly accurate Pb isotopic data by MC-ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, **17**, S. 1381-1385
Zwicker, U., Gale, N., Gale, Z., Metallographische, analytische und technologische Untersuchungen sowie Messungen der Bleiisotope an Otto-Adelheid-Pfennigen und Vergleichsmunzen meist aus dem 9-11. Jahrhundert, Commentationes de Nummis Saeculorum IX-XI, The Royal Swedish Academy of Letters, History and Antiquities, 1991, Nova Series **7**, S. 59-99

Anhang I – Abkürzungsverzeichnis

CEM	Kanalelektronenvervielfacher
CCD-Detektor	Ladungsgekoppelter-Halbleiterelement-Detektor
cps	counts per second
DIN	Deutsches Institut für Normung
EDX	energiedispersive Röntgenanalyse
ED-RFA	energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse
ESMA	Elektronenstrahlmikroanalyse
FP	Fundamentalparameterkorrekturmodelle
fs	Femtosekunde
fs-LA-ICP-MCMS	Femtosekunden Laserablation Multikollektormassenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
GC	Gaschromotographie
GDMS	Glow-Discharge Mass Spectrometry
HPLC	Hochdruck-Flüssigkeits-Chromotographie
ICP-OES	Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
LA	Laserablation
LA-ICP-MS	Laserablation-induktiv-gekoppeltes-Plasma-Massenspektrometrie
ns-LA-ICP-QMS	Nanosekunden Laserablation Quadrupolmassenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
LIBS	Laser-Induced Breakdown Spectroscopy
LIMS	Laser Ionization Mass Spectrometry
LIPS	Laser Induced Plasma Spectrometry
LFK	elektrische Leitfähigkeit
Ma	Millionen Jahre
NAA	Neutronenaktivierungsanalyse
NWG	Nachweisgrenzen
ns	Nanosekunde
OH	Oberharz
PCA	Principal Component Analysis
PIXE	partikelinduzierte Röntgenstrahlung
Rb	Rammelsberg
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RIMS	Retarding Ion Mass Spectrometry
SEM	Scanning Electron Microscopy
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry
SNMS	Secondary Neutral Mass Spectrometry
SSMS	Spark Source Mass Spectrometry
TIMS	Thermiionen-Massenspektrometrie
TOF-MS	Flugzeit-Massenspektrometer
2D µ-RFA	zweidimensionale Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse
3D µ-RFA	dreidimensionale Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse
UV	Ultraviolett
WD-RFA	wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse

Anhang II – Geräteliste

ns-Laser

Model	UP-213-2078, 8X objective (Hersteller "New Wave")
Laser	Nd-YAG-Laser, 213 nm, Klasse 4
Software	Laser Ablation Software Version 1.5.3.3 von New Wave

ICP-QMS

Gerätebezeichnung	Thermo X7 (Hersteller: Thermo Electron Corp.)
Massenfilter	Quadrupol
Kollosionszelle	Hexapol
Detektor	Elektronenmultiplier (diskrete Dynoden)
Probenzuführung	peristaltische Pumpe, 0,7 ml/min
Zerstäuber	Meinhard-Typ
Plasmagasflüsse	14,4 l/min Kühlgas
	0,96 l/min Hilfsgas
	0,74 bis 1,00 l/min Zerstäubergas, 1,6 bis 1,7 bar
Leistung	1200 Watt

fs-Laser

Model	Eigenbau, basierend auf mehreren gekoppelten Systemen
Laser	Ti-Saphir-Laser + Nd:YVO4 + Nd:YLF → 196 nm und 262 nm, Klasse 4
Software	Laser Ablation Software Version 1.5.3.3 von New Wave

ICP-MCMS

Gerätebezeichnung	Finnigan NEPTUNE MC-ICP-MS von
Massenfilter	Sektorfeld
Kollosionszelle	Hexapol
Detektor	Multikollektor, 8 Faraday-Detektoren
Probenzuführung	peristaltische Pumpe
Zerstäuber	Zyklon-Zerstäuber
Leistung	1400 Watt

Mikro-Röntgenfluoreszenz-Spektrometer

Gerätebezeichnung:	Eagle µ-Probe II (Firma: EDAX, Vertrieb durch „Röntgenanalytik Messtechnik GmbH“)
Röntgenröhre:	Rh-Röhre mit Beryllium-Fenster, Rhodium-Target
Beschleunigungsspannung:	10–40 [keV]
Kathodenstrom:	20–1000 µA
Detektor:	Si(Li)-Detektor
Auswertesoftware:	Edax-Vision32, Version 3.999, Sys-Disk V3.38
	FundParam-Version 35
Analysatoreinheit:	Phoenix, EDI-1
Röntgenoptik:	Polykapillare Fa. Kevex, Typ XOS
	Länge [mm]: 80,2
	Fokusabstand [mm]: 8,9
	Durchmesser des Ausgangsquerschnittes [mm]: 4,6 (cover)
	Spotgröße: ca. 50 µm bei 5,9 [keV]

Linearbeschleuniger

Gerät	CL-Serie (Firma: Varian, USA)
Leistung	3 bis 12 MeV
Film-Fokus-Abstand	320 cm
Filme	Agfa, Dimension bis 30x40 cm

Rasterelektronenmikroskop

Gerätebezeichnung:	XL 30, JEOL JSM-6700F (Hersteller: Philips Electronics)
Beschleunigungsspannung:	0,5–30 kV
Charakteristiken	Wolfram-Glühkathode
EDXS:	Oxford Instruments INCA 300, Elemente mit Z>5 bestimmbar
Detektor:	Sekundärelektronendetektor, Rückstreuelektronendetektor, Si(Li)-Halbleiterdetektor

Leitfähigkeitsmessgerät

Gerätebezeichnung	Autosigma 2000 B/DL Vers. 1 (Firma: Hocking, UK)
Sonde	Innendurchmesser von 11,5 mm und Außendurchmesser von 12,5 mm
Frequenz	60 Hz

Anhang III – Bestandsauflistung

Nachfolgend werden alle untersuchten Barren in tabellarischer Form aufgelistet. Die Tabelle mit allen bekannten Barrenfunden auf deutschem Gebiet und darüber hinaus ist Anhang V zu entnehmen. Anschließend sind die untersuchten Barren einzeln abgebildet. In den oberen Ecken der Bilder finden sich die Inventarnummer und die in dieser Arbeit zugewiesene Nummer.

Tabelle III.1 Auflistung der spätmittelalterlichen norddeutschen Silberbarren aus dem größten Bestand**, Bestand Peine**, im Kreismuseum Peine und Stadtarchiv Peine.

Analysen-Nr.	Barren Nr.	Gewicht in Gramm	Breiteste Stelle in cm	Schmalste Stelle in cm	Dicke in cm	Punze
1	P1	201,074	6,2	6	0,9	Punze Braunschweiger Löwe n.r.b und Punze "bartloser" Kopf n.l.b.
2	P2	202,039	6,4	6,2	0,9	Punze Braunschweiger Löwe n.r.b und Punze "bartloser" Kopf n.l.b.
3	P3	203,105	6,3	6,5	0,9	Punze Braunschweiger Löwe n.r.b und Punze "bartloser" Kopf n.l.b.
4	P4	207,899	6,3	6,7	1	Punze Braunschweiger Löwe n.r.b und Punze "bartloser" Kopf n.l.b.
5	P5	205,82	6,6	6,2	1	Punze Braunschweiger Löwe n.r.b und Punze "bartloser" Kopf n.l.b., beide schwach ausgeprägt
6	P6	202,025	6,5	6	0,9	Punze Braunschweiger Löwe n.r.b und Punze "bartloser" Kopf n.l.b.
7	P7	205,521	6,6	6,5	0,9	Punze Braunschweiger Löwe n.r.b und Punze "bartloser" Kopf n.l.b., beide schwach ausgeprägt
8	P8	197,627	6,6	6,7	1	Punze Braunschweiger Löwe n.r.b und Punze bärtiger Kopf n.l.b.
9	P9	208,201	6,7	5,8	1	Punze Braunschweiger Löwe n.r.b und Punze bärtiger Kopf n.l.b.
10	P10	218,303	6,7	6,3	1	Punze Braunschweiger Löwe n.r.b und Punze Blüte, beide schwach ausgeprägt
11	P11	207,648	6,6	6,2	0,8	Punze E und Punze Braunschweiger Löwe n.l.b.
12	P12	231,538	6,6	6,3	1	Punze E und Punze Braunschweiger Löwe n.l.b.
13	P13	230,098	6,6	6,1	1,1	Punze E und Punze Braunschweiger Löwe n.l.b.
14	P14	203,034	7	6,5	0,8	Punze E und Punze Braunschweiger Löwe n.l.b.
15	P15	223,736	6,2	6,2	1	Punze frontaler Lockenkopf und Punze Braunschweiger Löwe n.l.b.
16	P16	98,746	6,9	3,5	0,8	Punze Braunschweiger Löwe n.r.b und Punze "bartloser" Kopf n.l.b.
17	P17	103,487	6,6	3,4	0,8	Teil einer Punze Braunschweiger Löwe n.r.b und einer Punze "bartloser" Kopf n.l.b.
18	P18	83,648	6	2,9	0,9	Punze "bartloser" Kopf nach links blickend
19	P19	96,691	6,5	3,2	0,9	Teil einer Punze Braunschweiger Löwe n.r.b und einer Punze "bartloser" Kopf n.l.b.
20	P20	104,398	6,6	3,5	0,9	Punze "bartloser" Kopf nach links blickend, schwach ausgeprägt
21	P21	111,885	6,9	3,6	0,9	Punze Braunschweiger Löwe n.r.b und Punze (Blüte mit langen Blütenblättern?)
22	P22	108,202	6,7	2,9	0,9	Teil einer Punze Braunschweiger Löwe nach rechts blickend
23	P23	95,655	6,3	3,1	0,9	Teil einer Punze Braunschweiger Löwe nach rechts blickend
24	P24	99,033	6,1	3,5	1	Punze Braunschweiger Löwe nach rechts blickend
25	P25	95,221	6,4	3,6	1	Punze E und Punze Braunschweiger Löwe n.l.b., beide schwach ausgeprägt
26	P26	105,81	6,6	3,5	1	Teil einer Punze E und einer Punze Braunschweiger Löwe n.l.b.
27	P27	95,063	6,9	3,2	0,9	Teil einer Punze (halbe Blüte?) und einer Punze Braunschweiger Löwe n.l.b.
28	P28	85,59	6,3	3,2	1	Teil einer Punze Braunschweiger Löwe n.l.b. teilweise überlagert von einer Punze (Schleife?)
29	P29	105,611	6,3	3,5	0,7	Teil einer Punze Braunschweiger Löwe n.l.b.
30	P30	109,632	6	3,5	0,9	Teil einer Punze Braunschweiger Löwe n.l.b.
31	P31	127,133	6,8	3,8	1,1	Punze Braunschweiger Löwe nach links blickend, schwach ausgeprägt
32	P32	92,49	6,2	3,2	1	Teil einer Punze Braunschweiger Löwe nach links blickend
33	P33	103,062	6,2	3,3	1,1	Teil einer Punze (Braunschweiger Löwe n.l.b.?), schwach ausgeprägt

Analysen-Nr.	Barren Nr.	Gewicht in Gramm	Breiteste Stelle in cm	Schmalste Stelle in cm	Dicke in cm	Punze
34	P34	99,164	6,7	3,5	0,9	Teil einer Punze E
35	P35	77,924	5,5	3,7	0,8	Punze Braunschweiger Löwe n.r.b und Teil einer Punze "bartloser" Kopf n.l.b.
36	P36	29,996	2,7	2,6	0,8	Teil einer Punze "bartloser" Kopf nach links blickend
37	P37	60,214	5,1	3,5	0,9	Teil einer Punze "bartloser" Kopf nach links blickend
38	P38	30,392	3,2	2,7	0,8	Punze Schleife
39	P39	48,984	4,6	3,5	0,8	Punze Braunschweiger Löwe nach rechts blickend
40	P40	63,486	4,7	3,7	1	Punze Braunschweiger Löwe nach rechts blickend
41	P41	49,414	4,4	3,4	0,9	Punze Braunschweiger Löwe nach rechts blickend
42	P42	46,639	4	3,1	1	Punze Braunschweiger Löwe nach rechts blickend
43	P43	58,005	4,4	4,1	0,9	Punze Braunschweiger Löwe nach rechts blickend
44	P44	45,374	4,5	3,3	0,6	Punze Braunschweiger Löwe nach rechts blickend
45	P45	58,422	4,4	3,8	0,9	Punze Braunschweiger Löwe nach rechts blickend
46	P46	50,931	4,7	3,8	0,9	Punze Braunschweiger Löwe nach rechts blickend
47	P47	46,823	4,7	3,2	0,6	Punze Braunschweiger Löwe nach rechts blickend
48	P48	53,949	4,5	3,3	0,9	
49	P49	53,444	4,8	2,9	0,8	Punze Braunschweiger Löwe nach rechts blickend
50	P50	62,755	3,9	3,9	1	Teil einer Punze E und einer Punze Braunschweiger Löwe n.l.b.
51	P51	57,939	5,2	3,5	0,9	Punze Braunschweiger Löwe nach links blickend
52	P52	50,213	4,2	3,3	1	Punze Braunschweiger Löwe nach links blickend
53	P53	55,037	4,4	3,1	0,9	Punze Braunschweiger Löwe nach links blickend
54	P54	35,759	3,7	2,9	0,9	
55	P55	54,815	4,5	3,3	0,9	Punze Braunschweiger Löwe nach links blickend
56	P56	42,165	4,2	3	0,9	
57	P57	51,666	4,4	3,2	1	Punze Braunschweiger Löwe nach links blickend
58	P58	58,667	4,5	3,5	1	Punze Braunschweiger Löwe nach links blickend mit "o" über dem Kopf
59	P59	53,543	4,9	3,8	0,8	Teil einer Punze Braunschweiger Löwe nach links blickend
60	P60	29,33	2,8	2,4	0,9	Punze Braunschweiger Löwe nach links blickend
61	P61	71,566	5,4	3,5	1	Punze (viergeteilter Schild?)
62	P62	49,889	4,5	3,3	1	Punze (viergeteilter Schild?)
63	P63	23,902	3,1	2,9	0,8	Teil einer Punze Braunschweiger Löwe
64	P63a	42,766	4,9	3,2	0,9	keine Punze
65	1	192,214	6,8	6,1	1	Punze E und Punze Braunschweiger Löwe n.l.b.
66	2	202,023	6,4	6,1	1	Punze Braunschweiger Löwe n.r.b und Punze bärtiger Kopf n.l.b.
67	3	201,859	6,4	6,2	1	Punze Braunschweiger Löwe n.r.b und Punze bärtiger Kopf n.l.b.
68	4	226,162	6,6	6,1	1,1	Punze Braunschweiger Löwe n.r.b und Punze bärtiger Kopf n.l.b.
69	5	232,41	6,6	6,3	1,3	Punze Braunschweiger Löwe n.r.b und Punze bärtiger Kopf n.l.b.
70	6	195,561	6,6	6,1	1,1	Punze Braunschweiger Löwe n.r.b und Punze "bartloser" Kopf n.l.b.
71	7	107,047	6,5	3,8	0,8	Punze Braunschweiger Löwe n.r.b und Punze "bartloser" Kopf n.l.b.
72	8	111,331	6,2	3,4	0,9	Punze Braunschweiger Löwe n.r.b und Punze bärtiger Kopf n.l.b.
73	9	110,981	6,3	3,6	1	Teil einer Punze Braunschweiger Löwe n.r.b. und einer Punze bärtiger Kopf n.l.b.
74	10	96,517	6	3,2	1	Punze bärtiger Kopf nach links blickend
75	11	94,093	6,9	3,5	0,9	Punze Schleife und Punze Braunschweiger Löwe n.l.b.
76	12	89,441	6,6	3,3	0,9	Teil einer Punze Braunschweiger Löwe n.l.b., schwach ausgeprägt
77	13	92,032	6,3	3,1	0,9	Teil einer Punze (Braunschweiger Löwe n.l.b.?)
78	14	73,873	6,2	3,6	0,8	Teil einer Punze Schleife
79	15	61,476	5,1	3,7	0,9	Punze Braunschweiger Löwe nach links blickend
80	16	50,097	4,5	3,2	1	Punze Braunschweiger Löwe nach rechts blickend
81	17	48,486	4,4	3,3	0,8	Punze Braunschweiger Löwe nach links blickend
82	18	43,151	4,6	2,8	0,9	Punze Braunschweiger Löwe n.l.b., schwach ausgeprägt
83	19	48,632	4,7	2,9	0,9	Punze Braunschweiger Löwe n.r.b., schwach ausgeprägt
84	20	47,748	4,6	2,8	0,9	Punze Braunschweiger Löwe n.r.b., schwach ausgeprägt

Analysen-Nr.	Barren Nr.	Gewicht in Gramm	Breiteste Stelle in cm	Schmalste Stelle in cm	Dicke in cm	Punze
85	21	37,464	4,1	3,1	1,1	Punze Braunschweiger Löwe nach rechts blickend
86	22	11,414	2,3	1,8	0,6	Teil einer Punze Braunschweiger Löwe n.r.b.
87	23	54,199	4,7	3,2	0,8	Punze Braunschweiger Löwe nach rechts blickend
88	24	23,395	2,8	2,3	0,7	Teil einer Punze Braunschweiger Löwe n.r.b.
89	25	43,031	4,3	3,2	0,9	Teil einer Punze Braunschweiger Löwe n.l.b. und einer Punze Blüte?
90	26	27,396	2,9	2,5	0,9	Teil einer Punze (Blüte?)
91	27	40,404	3,3	3,3	1,1	Teil einer Punze (Braunschweiger Löwe?)
92	28	43,632	3,8	3	1	Punze Braunschweiger Löwe n.l.b., schwach ausgeprägt
93	29	19,613	2,5	2,2	0,7	Teil einer Punze Braunschweiger Löwe n.r.b.
94	30	48,256	4,4	3,5	0,9	keine Punze
95	31	13,871	2,1	1,9	0,7	Teil einer Punze Braunschweiger Löwe n.l.b.
96	32	30,971	3,1	3,2	0,8	
97	33	54,806	3,1	3	1	Teil einer Punze (Blatt?)
98	34	10,905	2,6	1,9	0,7	keine Punze

Tabelle III.2 Auflistung der spätmittelalterlichen norddeutschen Silberbarren aus dem **Bestand Braunschweig**, im Herzog Anton Ulrich Museum, in der Burg.

Analysen-nummer	Inventar-nummer	Gewicht (g)	Maße (cm)	Lagerort
21	B11	171,8842	6x3,7	Braunschweig
22	BT4	64,4130	4,8x4,5	Braunschweig
23	BT5	78,8672	5,5x3,5	Braunschweig
24	BT7	84,1613	5,7x3,8	Braunschweig
25	BT2	93,6348	6x4,5	Braunschweig
26	B1			Braunschweig
27	B2	187,5	6x1,1	Braunschweig
28	B3	246,3150		Braunschweig
29	B4	249,149	6,7x1,2	Braunschweig
30	B6	197,2456		Braunschweig
31	B8	211,790		Braunschweig
32	B9	132,0670		Braunschweig
33	B10			Braunschweig
34	BT1			Braunschweig
35	BT3			Braunschweig
36	BT6			Braunschweig

Tabelle III.3 Auflistung der spätmittelalterlichen norddeutschen Silberbarren aus dem **Bestand Hannover**, im Niedersächsischen Landesmuseum, Hannover.

Analysen-nummer	Inventar-nummer	Gewicht (g)	Maße (cm)	Lagerort
1	06.000.001	242,7017	7x6,5x1,11	Nds. Landesmuseum Hann.
2	06.000.002	198,7228	6,7x6,3x1,3	Nds. Landesmuseum Hann.
3	06.000.003	197,2113	6,7x6,6x0,91	Nds. Landesmuseum Hann.
4	06.000.004	295,6969	6,6x6x1,45	Nds. Landesmuseum Hann.
5	06.000.005	195,9420	6,7x5,9x1,3	Nds. Landesmuseum Hann.
6	06.000.006	218,2770	6,9x6,5	Nds. Landesmuseum Hann.
7	06.000.007	221,2995	6,7x6,5	Nds. Landesmuseum Hann.
8	06.000.008	103,2332	6,7x3,7	Nds. Landesmuseum Hann.
9	06.000.009	105,6244	6x3,4	Nds. Landesmuseum Hann.

10	06.000.010	101,6894	6,5x3,3	Nds. Landesmuseum Hann.
11	06.000.011	111,3755	6,1x4,6x1,4	Nds. Landesmuseum Hann.
12	06.000.012	100,4457	4,9x3,7x1,3	Nds. Landesmuseum Hann.
13	06.000.013	35,8978	4x2,7x0,6	Nds. Landesmuseum Hann.
14	06.000.014	89,7888	4,3x3,8x1,4	Nds. Landesmuseum Hann.
15	06.000.015	31,0788	3,4x3,2x0,6	Nds. Landesmuseum Hann.
16	06.000.016	55,6550	3,7x2,4x1,42	Nds. Landesmuseum Hann.
17	06.000.017	28,9944	2,69x2,35x1,18	Nds. Landesmuseum Hann.
18	06.000.018	49,5278	2,75x1,74x1,82	Nds. Landesmuseum Hann.
19	06.000.019	187,3113	2,16x6,29x4,28	Nds. Landesmuseum Hann.
20	06.000.020	338,8	3,77x4,79x8,68	Nds. Landesmuseum Hann.
R1	”Rom”	298,4256	11,5x5,5x0,85	Nds. Landesmuseum Hann.
R2	„Breit“	307,93	10,2x6,5x0,7	Nds. Landesmuseum Hann.
R3	„Zapfen“	308,4796	11x5x1,29	Nds. Landesmuseum Hann.

Tabelle III.4 Auflistung der spätmittelalterlichen mitteldeutschen Silberbarren aus dem **Bestand Erfurt**, in der Synagoge in Erfurt (Thüringisches Landesamt für Archäologische Denkmalpflege).

Inventar-/Analysen-nummer	**Gewicht (g)**	**Maße (cm)**	**Lagerort**
3097/98	452	9,5x1,5	Synagoge Erfurt
3098/98	1836	13,5x2	Synagoge Erfurt
3099/98	460	8x2	Synagoge Erfurt
3100/98	493	7x10x1,5	Synagoge Erfurt
3101/98	2772	16x3,5	Synagoge Erfurt
3102/98	1314	11,5x2,5	Synagoge Erfurt
3103/98	644	12x11x2	Synagoge Erfurt
3104/98	234	6,5x1,5	Synagoge Erfurt
3105/98	1374	12x2,5	Synagoge Erfurt
3106/98	690	10x1,5	Synagoge Erfurt
3107/98	110	6x0,8	Synagoge Erfurt
3108/98	500	9x1,5	Synagoge Erfurt
3109/98	1379	12x2,5	Synagoge Erfurt
2110/98	821	10,5x1,5	Synagoge Erfurt

Bildnachweis

Bestand Peine

„BP1“ ist zu Dekodieren als „Barren Peine 1“, Inventarnummer und laufende Nummer P1.

BP1

BP2

BP3

BP4

BP5

BP6

BP7

BP8

BP9

BP10

BP11

BP12

BP13

BP14

BP15

BP16

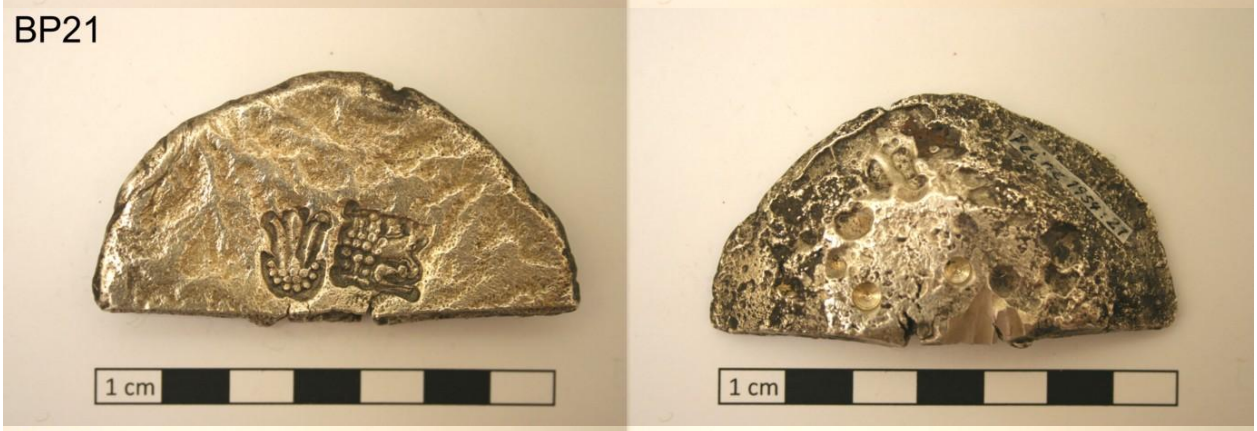
BP17

BP18

BP19

BP20

BP21



BP22

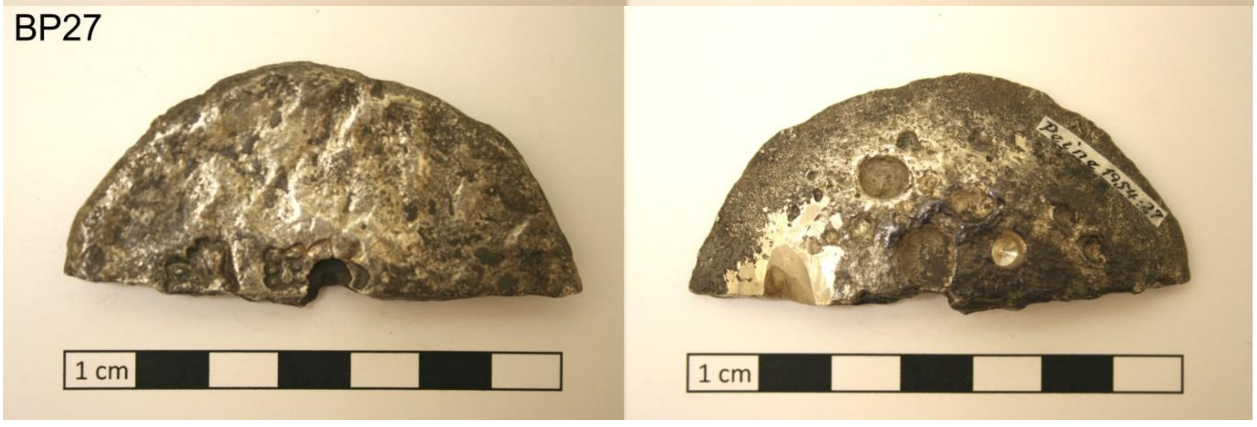
BP23

BP24

BP25

BP26

BP27



BP28

BP29

BP30

BP31

BP32

BP33

BP34

BP35-36

BP37

BP38

BP39

BP40

BP41

BP42

BP43

BP44

BP45

BP46

BP47

BP48

BP49

BP50

BP51

BP52

BP53

1 cm

1 cm

BP54

1 cm

1 cm

BP55

1 cm

1 cm

BP56

1 cm

1 cm

BP57

BP58

BP59

BP60

BP61

BP62

BP63

BP64

BP65

BP66

BP67

BP68

BP69

BP70

BP71

BP72

BP73

BP74

BP75

BP76

BP77

BP78

BP79

BP80

BP81

BP82

BP83

BP84

BP85

BP86

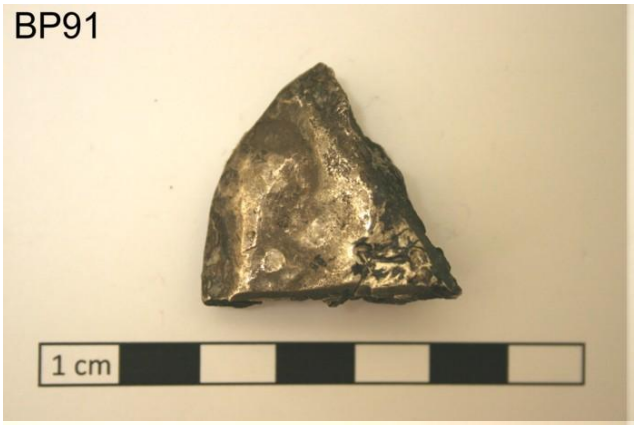
BP87

BP88

BP89

BP90

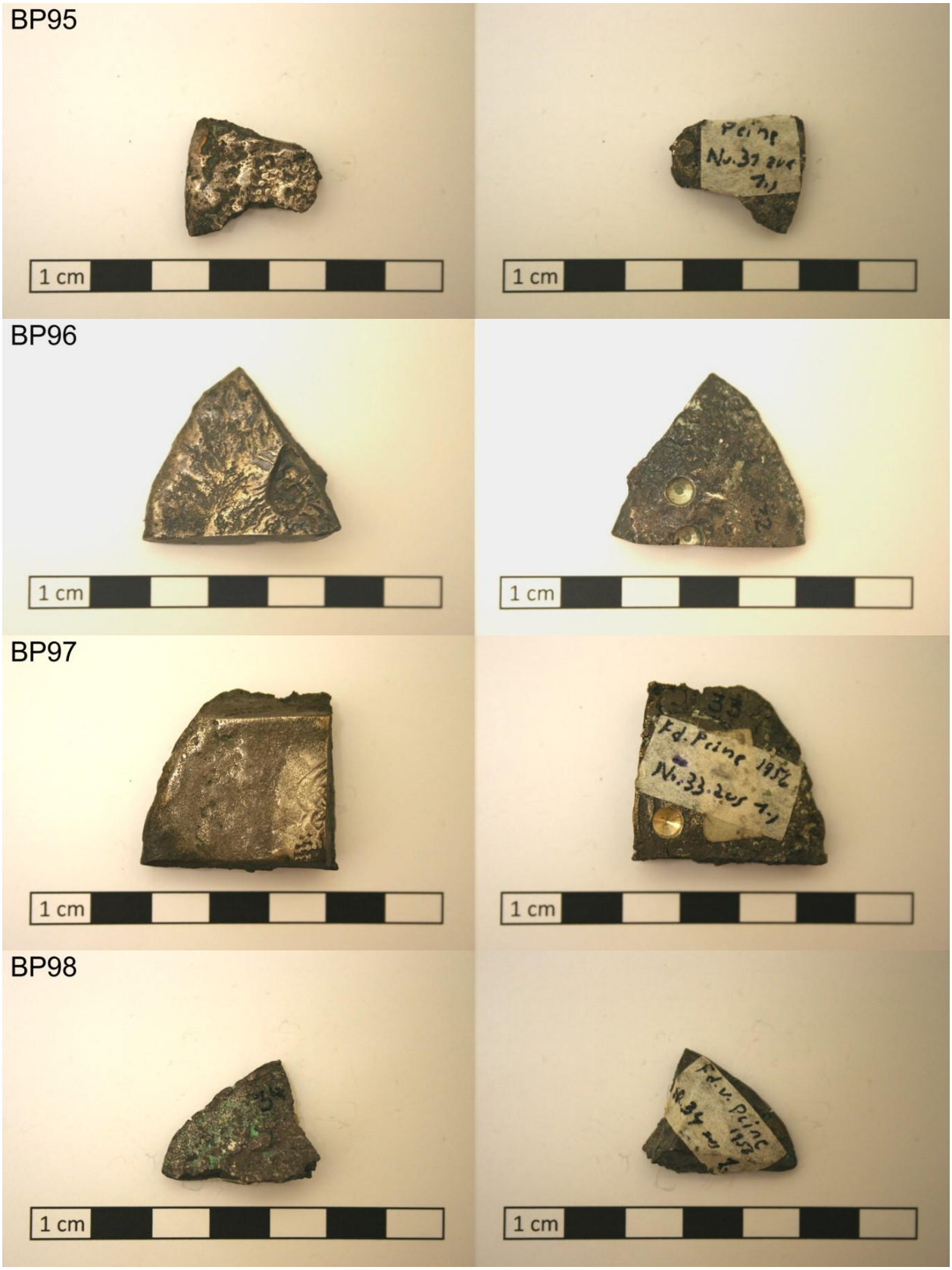
BP91



BP92

BP93

BP94



Bestand Braunschweig

B6 av

B 6 rev
56.

B 1 av

B 1 rev
1

B 2 av

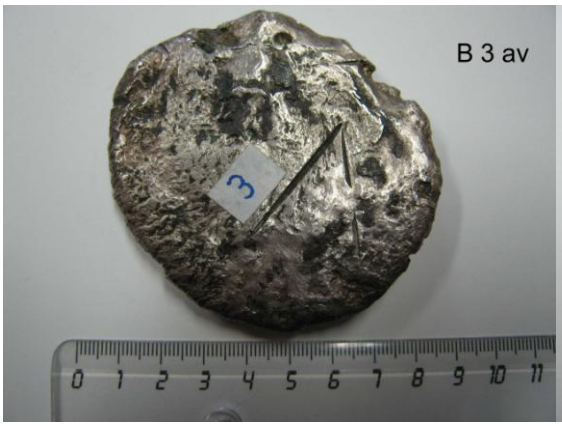
B 2 rev

B 4 av

B 4 rev
4

B 8 av

B 8 rev
8


B 3 av
3

B 3 rev

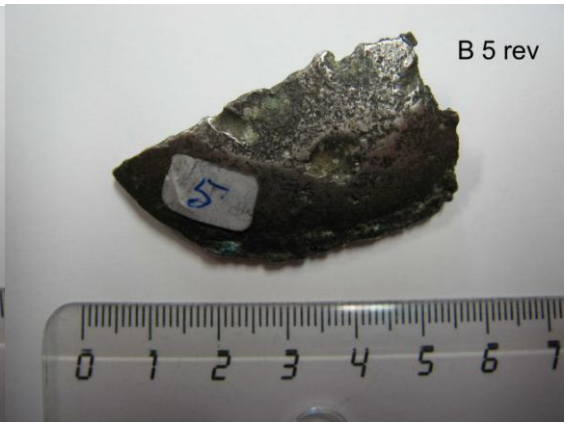
B 9 av

B 9 rev
6

B 10 av

B 10 rev
10

B 5 av


B 5 rev
5

BT 1 av

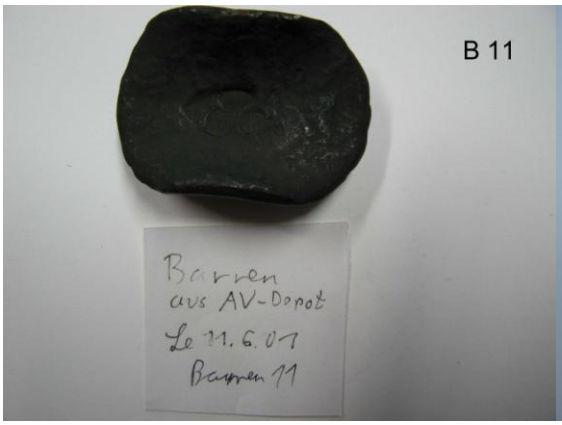
BT 1 rev
1

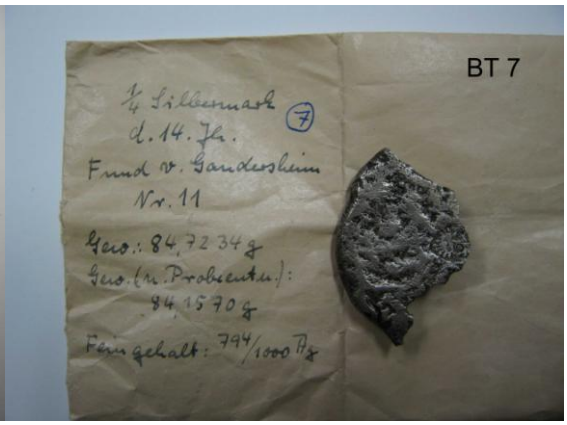
BT 3 av

BT 3 rev
3

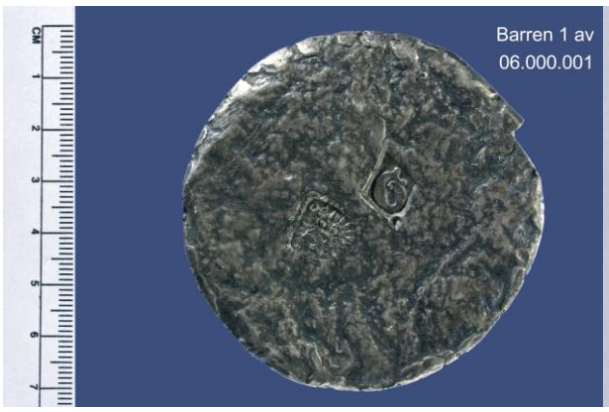
BT 6 av

BT 6 rev
6

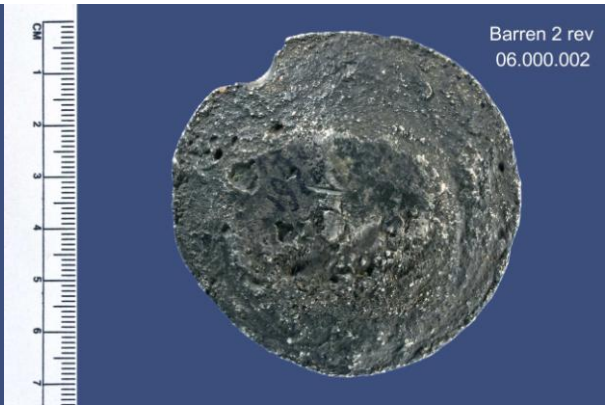


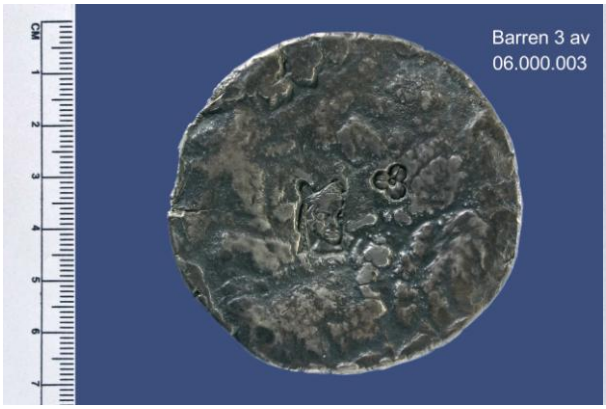


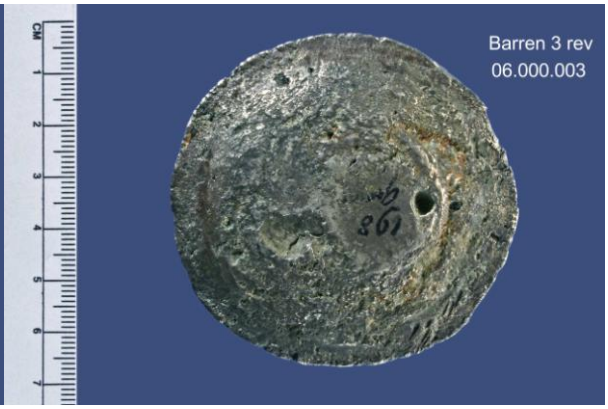
Bestand Hannover

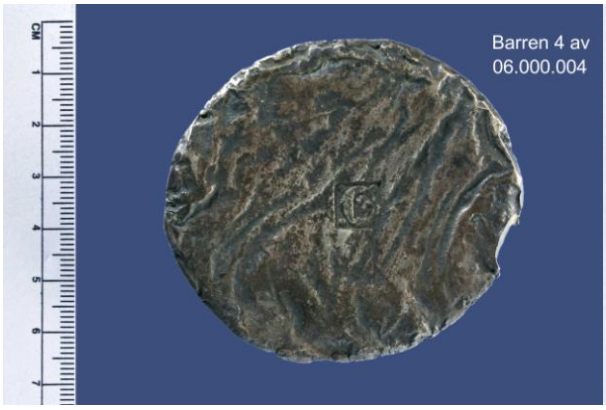


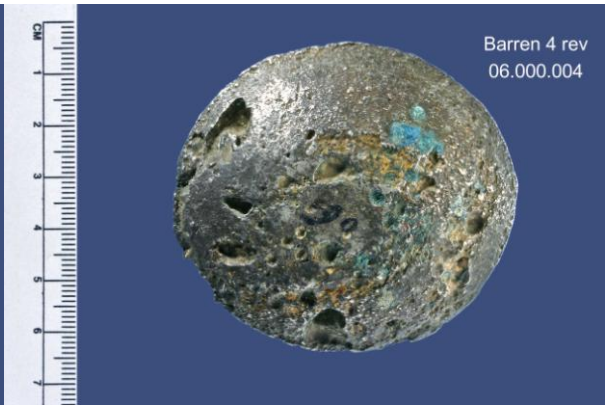
Barren 2 av
06.000.002


Barren 2 rev
06.000.002

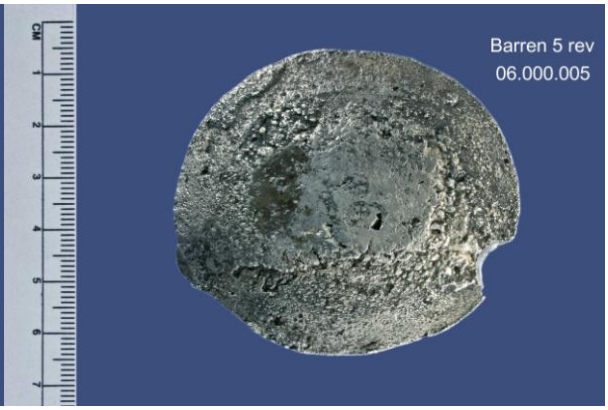

Barren 3 av
06.000.003


Barren 3 rev
06.000.003

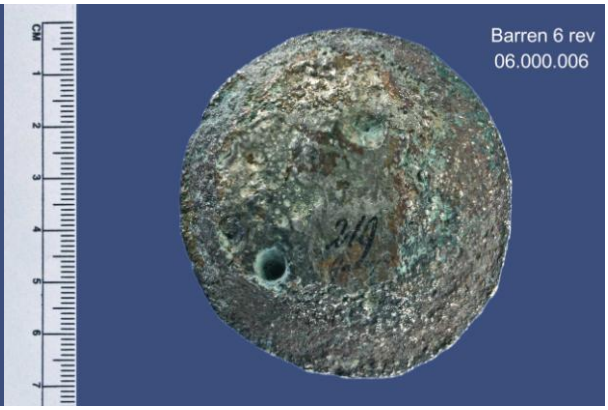

Barren 4 av
06.000.004


Barren 4 rev
06.000.004

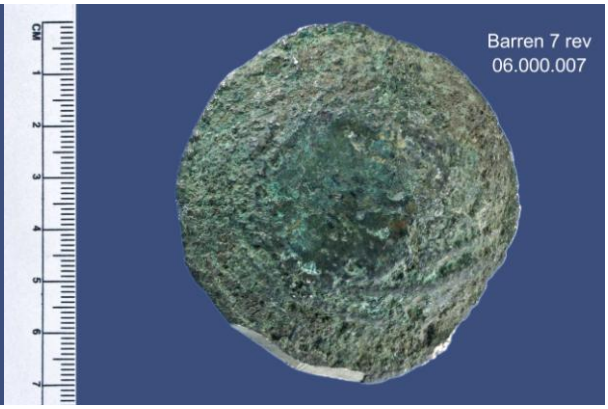
Barren 5 av
06.000.005

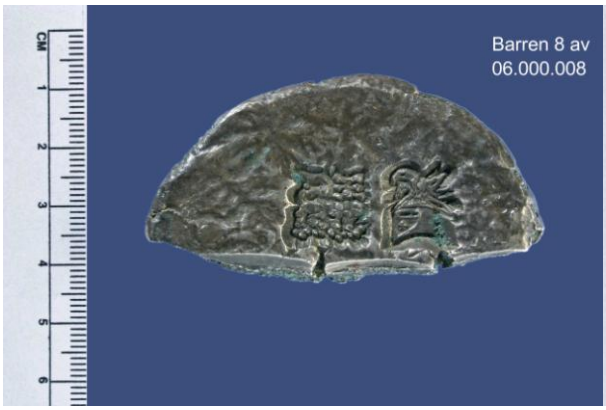

Barren 5 rev
06.000.005

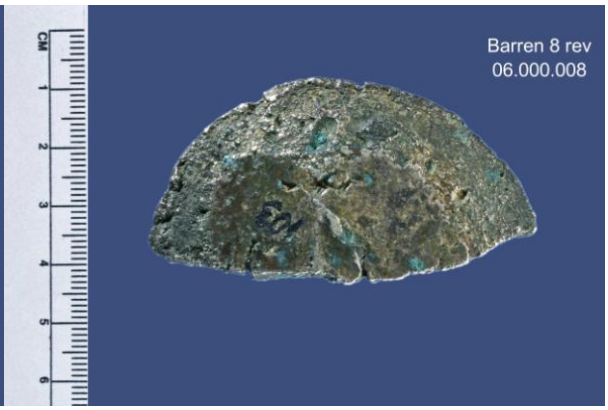
Barren 6 av
06.000.006


Barren 6 rev
06.000.006

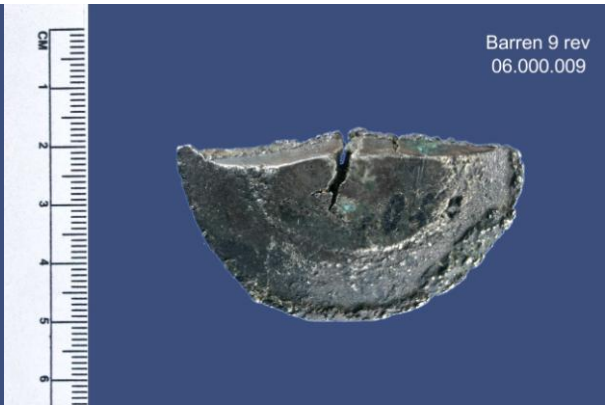
Barren 7 av
06.000.007


Barren 7 rev
06.000.007

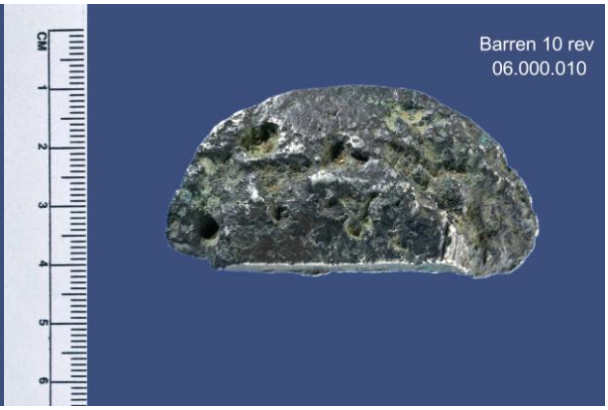

Barren 8 av
06.000.008

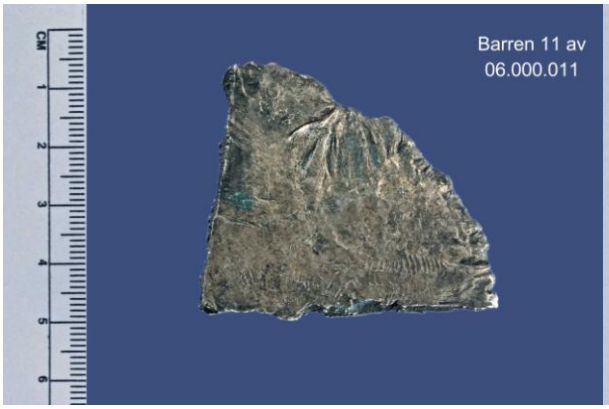

Barren 8 rev
06.000.008

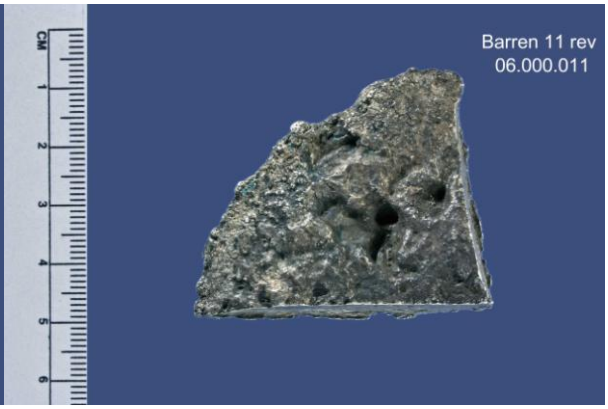
Barren 9 av
06.000.009

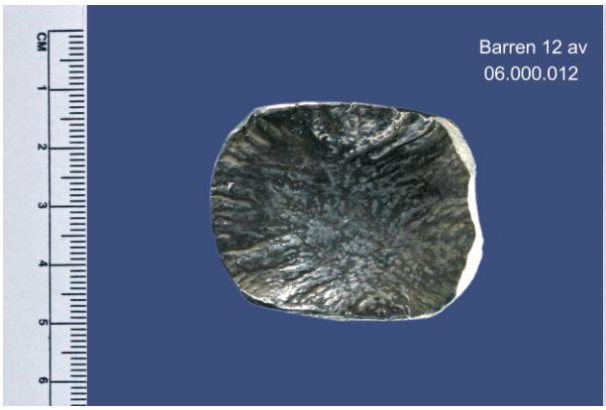

Barren 9 rev
06.000.009

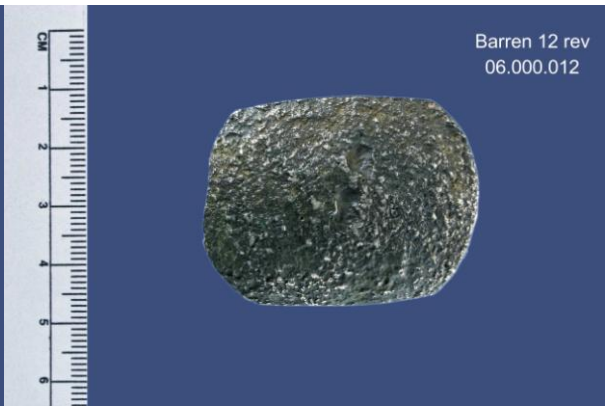
Barren 10 av
06.000.010

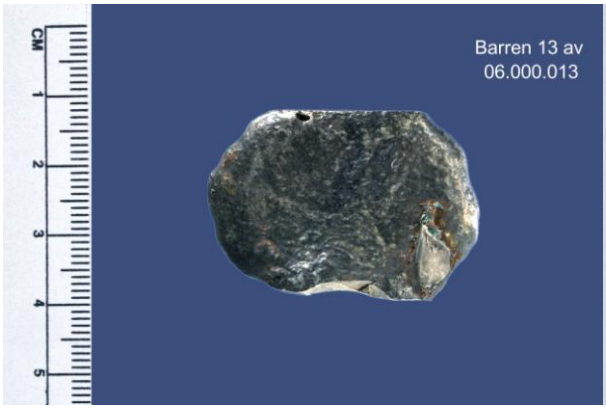

Barren 10 rev
06.000.010

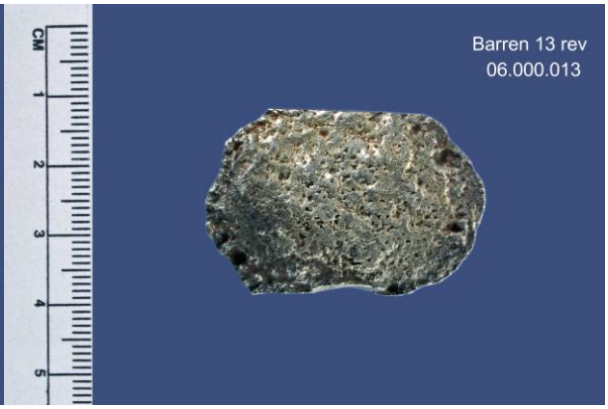

Barren 11 av
06.000.011

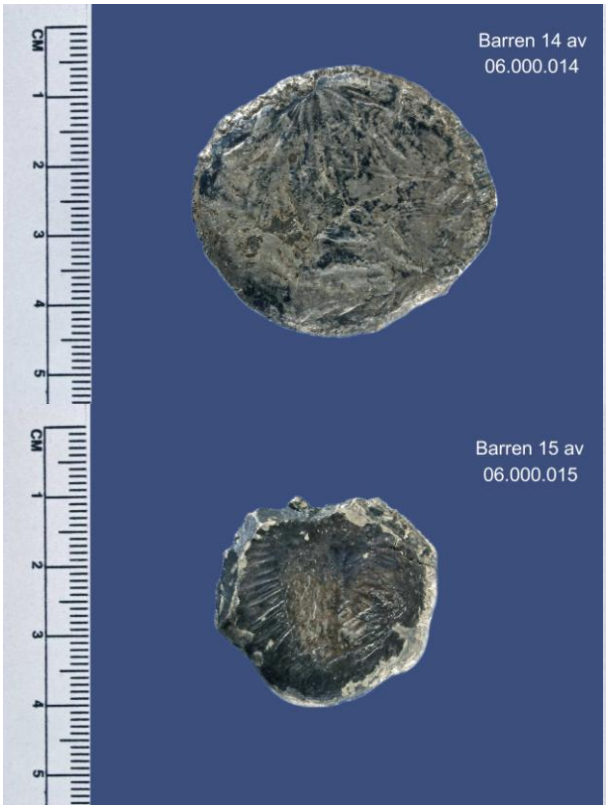

Barren 11 rev
06.000.011


Barren 12 av
06.000.012


Barren 12 rev
06.000.012


Barren 13 av
06.000.013

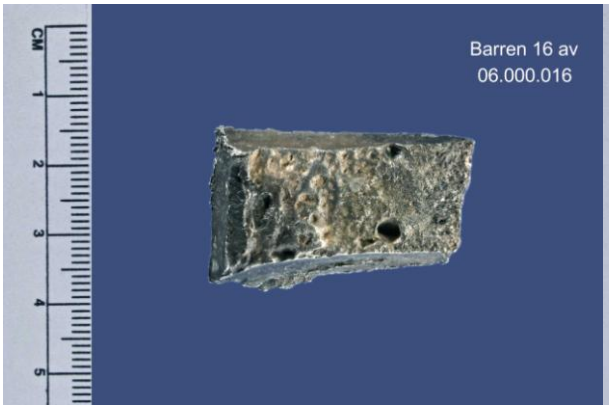

Barren 13 rev
06.000.013

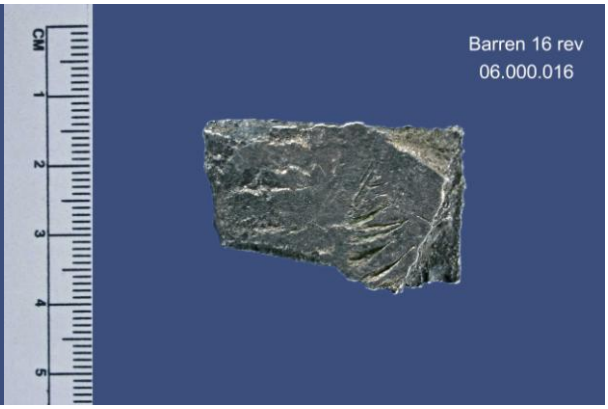

Barren 14 av
06.000.014

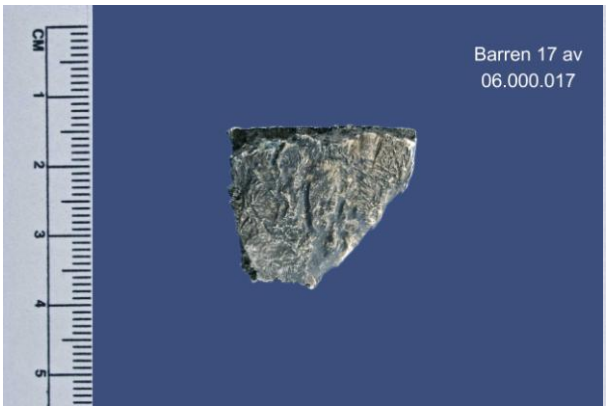
Barren 14 rev
06.000.014

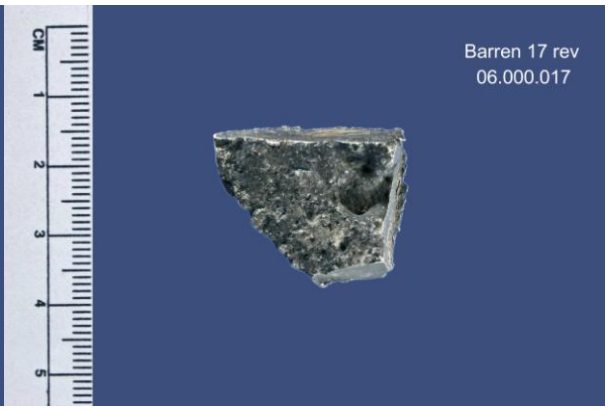
Barren 15 av
06.000.015

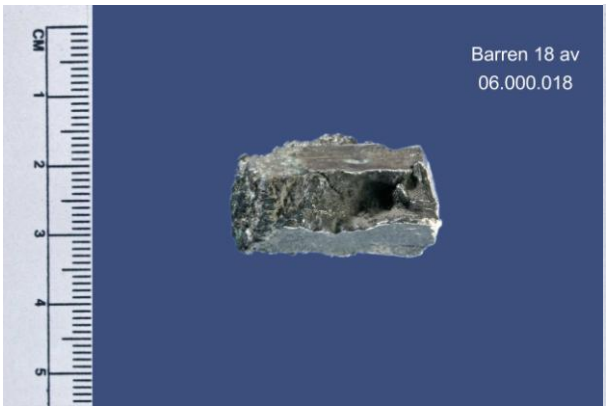
Barren 15 rev
06.000.015

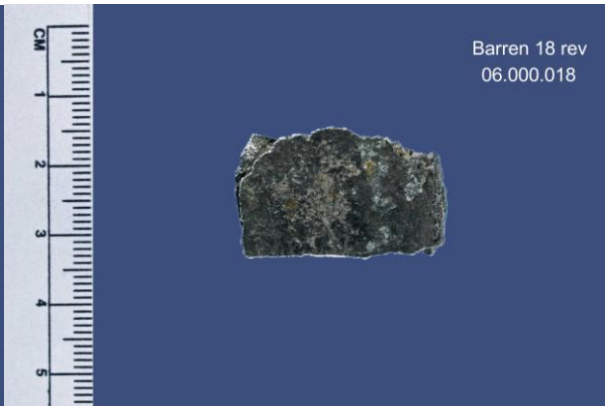

Barren 16 av
06.000.016


Barren 16 rev
06.000.016

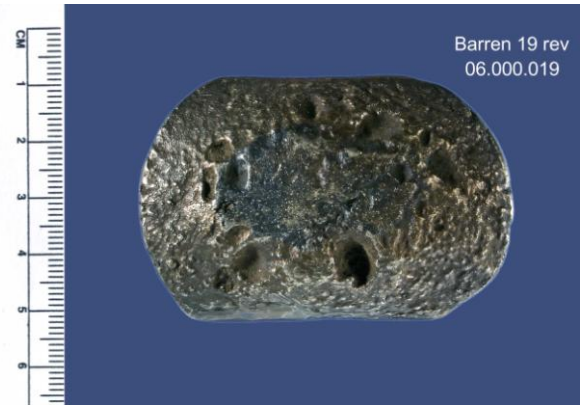

Barren 17 av
06.000.017

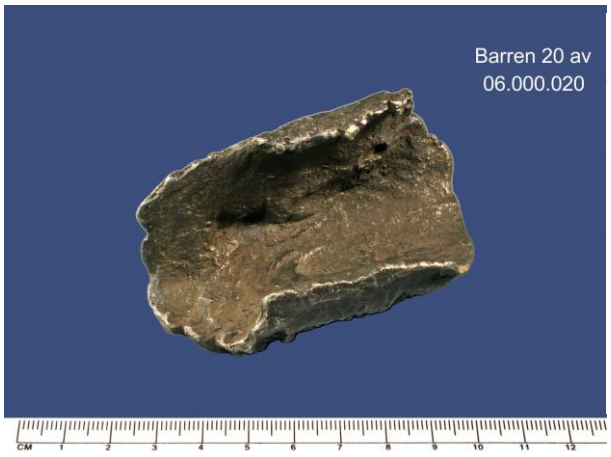

Barren 17 rev
06.000.017


Barren 18 av
06.000.018


Barren 18 rev
06.000.018

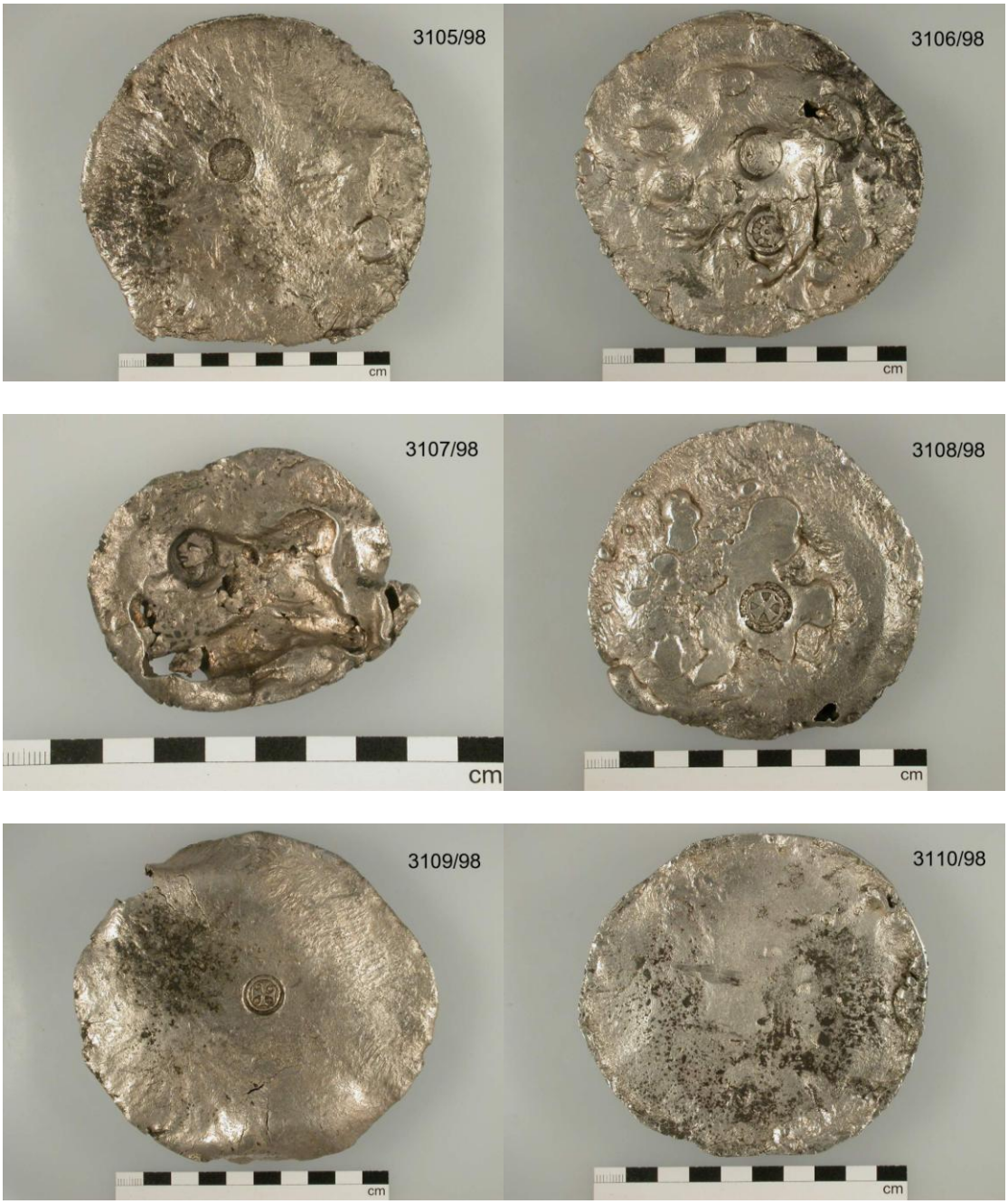
Barren 19 av
06.000.019


Barren 19 rev
06.000.019


Barren 20 av
06.000.020

Barren 20 rev
06.000.020

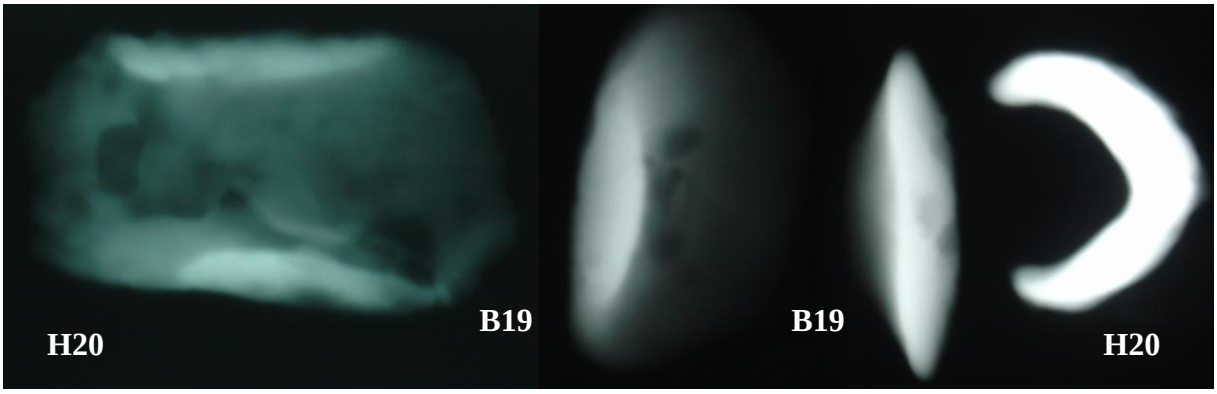
Bestand Erfurt

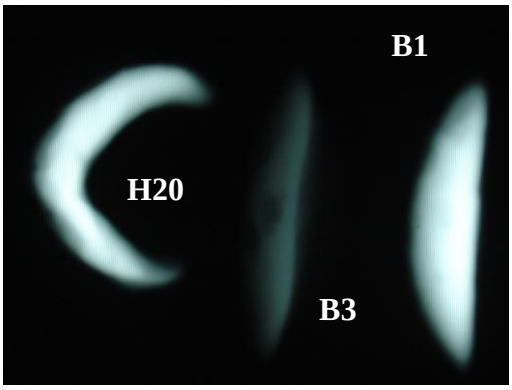

3105/98
cm
3106/98
cm
3107/98
cm
3108/98
cm
3109/98
cm
3110/98
cm

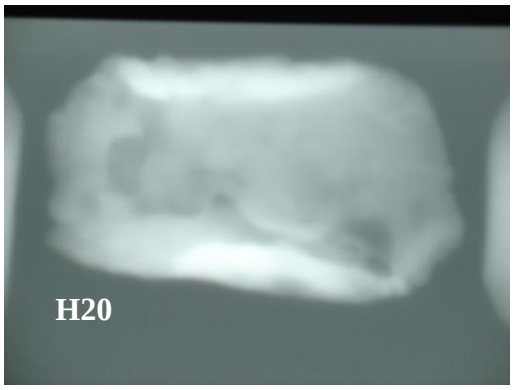
Anhang IV – Röntgenaufnahmen

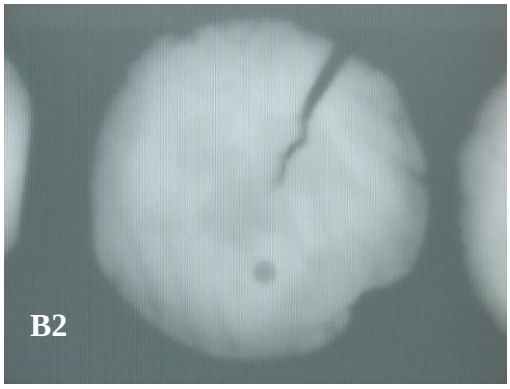
Barren aus dem Bestand Braunschweig

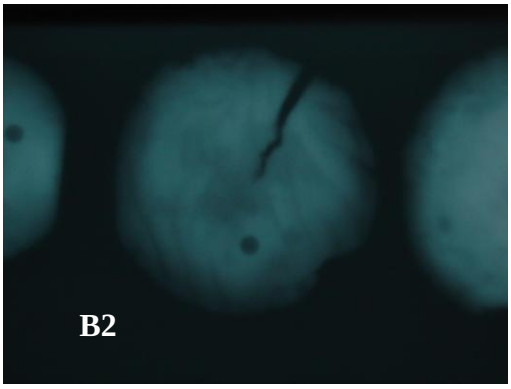
Die tomographischen Aufnahmen der Barren „Bestand Hannover“ und „Bestand Erfurt“ (mitteldeutsche Barren) finden sich bei Lehmann (2007). Folgend sind die bei Lehmann (2007) nicht geröntgen Barren H19 und H20 aus dem Bestand Hannover mit aufgeführt.

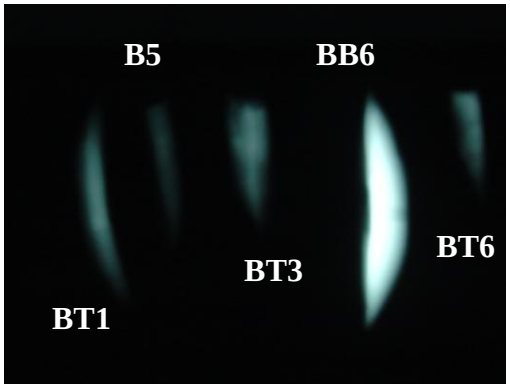


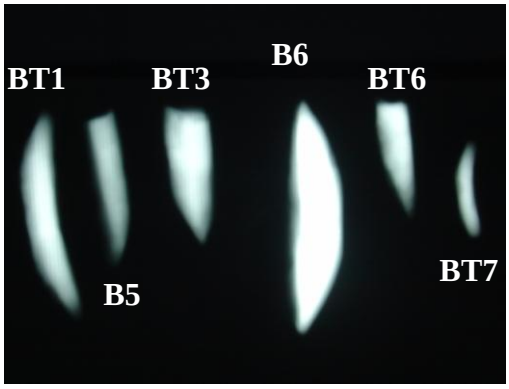


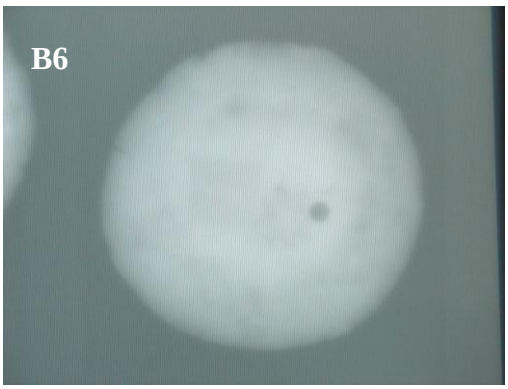


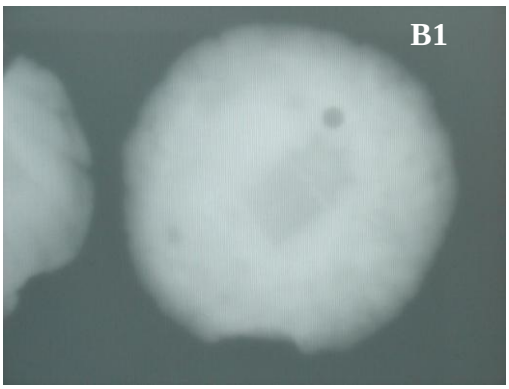


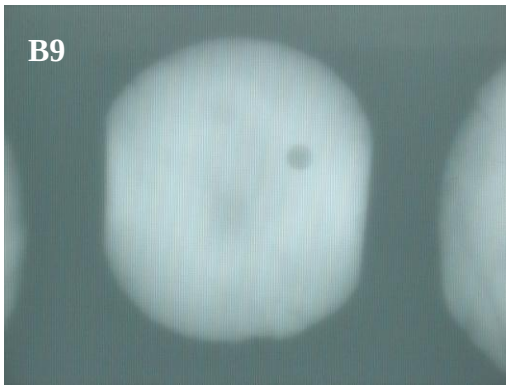


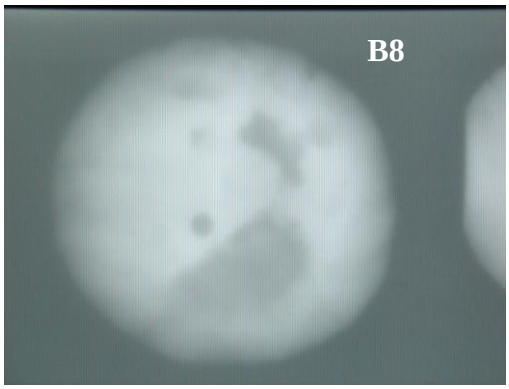

B5
BB6
BT6
BT3
BT1

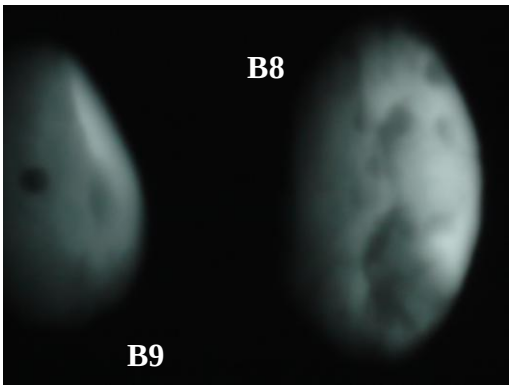

BT1
BT3
B6
BT6
BT7
B5

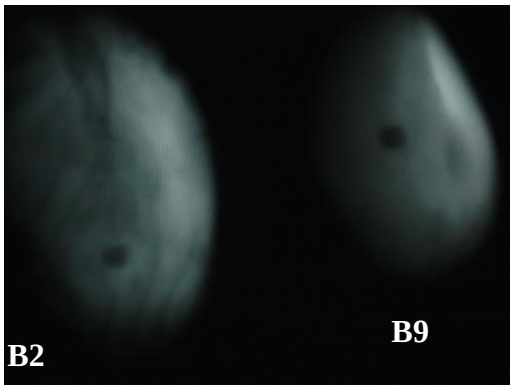

B6

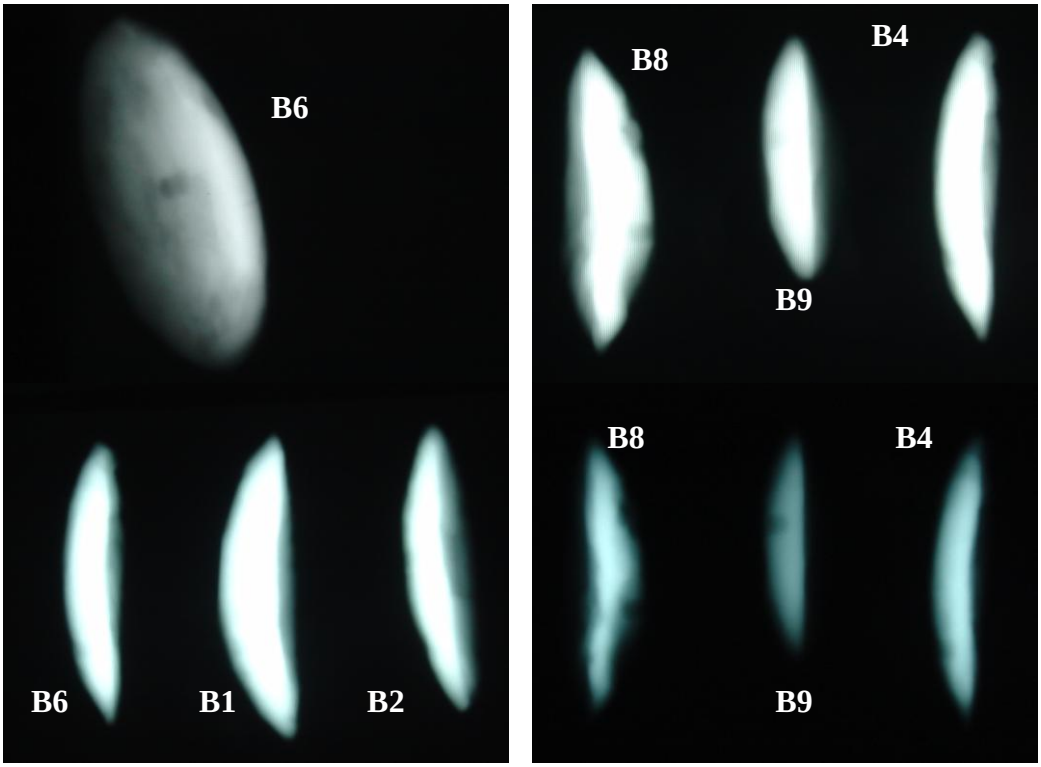

B1


B9

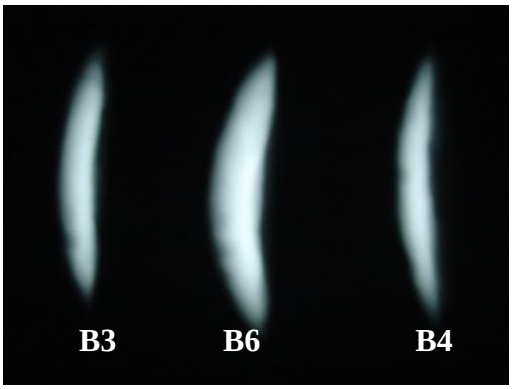

B8

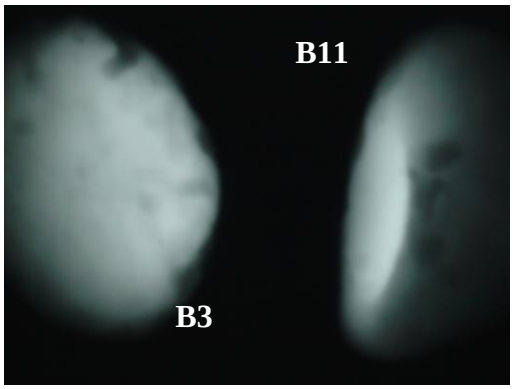

B8
B9

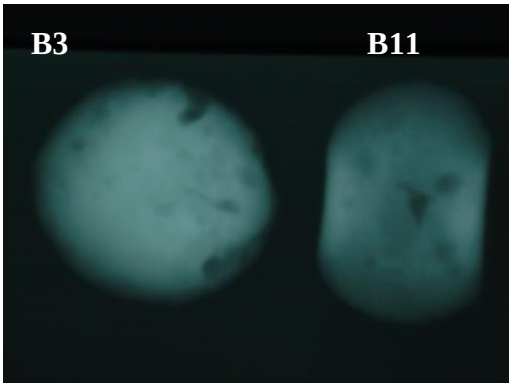

B9
B2

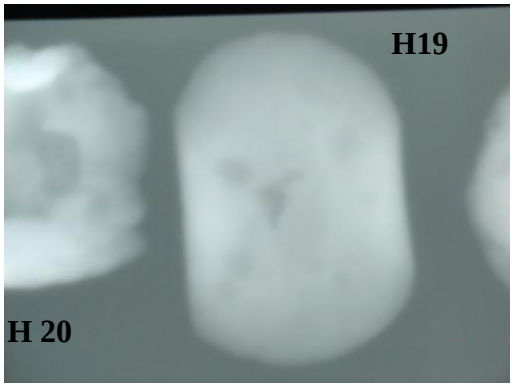

B6
B6
B1
B2

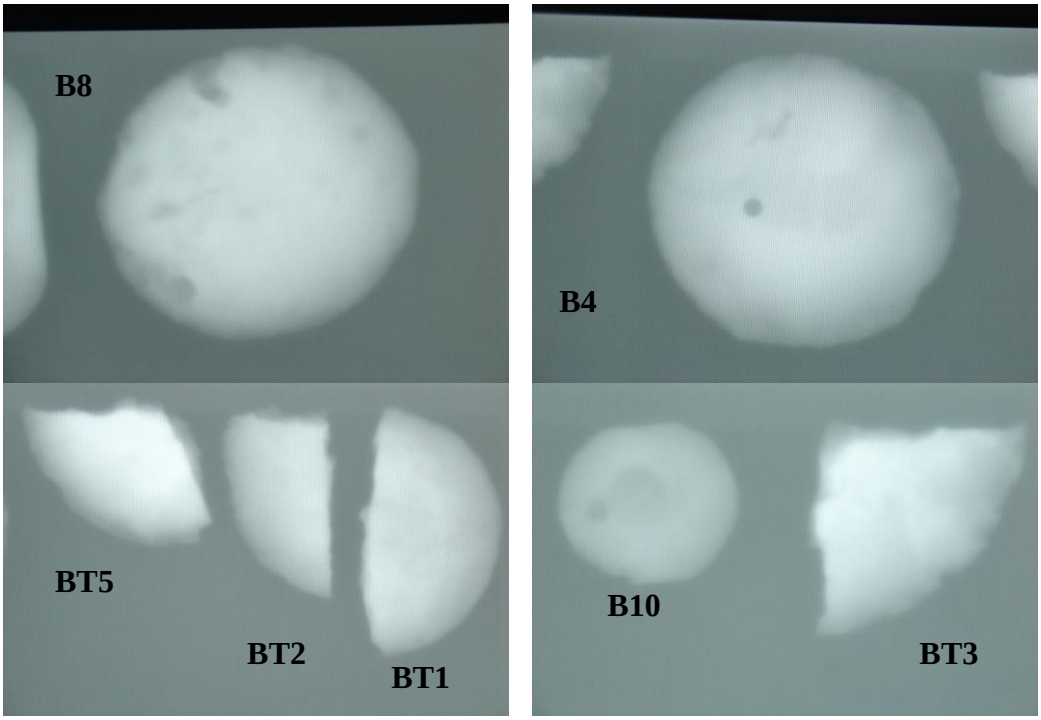
B8
B4
B9
B8
B4
B9


B3
B6
B4


B11
B3


B3
B11


H19
H 20


B8
B4
BT5
BT2
BT1
B10
BT3

Anhang V – Zuordnungen zu den Funden

Folgende Zuordnung der Funde zu den eingezeichneten Nummern in Abb. 2.24 erfolgt nach Lehmann (2007), Krabath (2001), Lungershausen (2004), NK (2010), Loehr (1931) und Lehmann (2007). Stand etwa 2009.

Nr. auf der Karte	Anzahl Barren	Datierung/ Schlussmünze (von-bis, oder um)	Fundort	Fundjahr	Gesamtbestand/Art und Herkunft der Münzen	Verbleib/aktueller Standort	Literatur (nur bei nicht näher bestimmten Funden nach Krabath 2001)	Erfassungs- oder Inventarnummer
1	?	?	Althöfchen (Stary Dworek)	?	?	?	Bauer 1929, 93, Anm. 1	?
2	?	?	Auleben (Ldkr. Nordhausen)	?	?	?	Lauerwald 1996, 5	?
3	1	1283-1377	Bettlach SO - Burg Grenchen	1929	281+ Schrötlinge und Münzen, Brakteaten, Pfennige und Teilstücke, Vorderösterreich, Breisgau, Schwäbisch Hall	HMSO (Heimatmuseum Solothurn), BHM Bern, SLM		13 10 1
4	36	vor 1380	Bad Gandersheim	1848	670 Münzen, Groschen, Pfennige, Brakteaten, Großteil Braunschweig, Teil Böhmen, Brandenburg	Museum Braunschweig, Wien		2406
5	?	?	Bad Reichenhall	?	?		Loehr 1931, 106	?
6	1	1035	Barsdorf	1850	14 Münzen, Sachsenpfennige und unbestimmte aus dem 11. Jh	Mecklenburgisches Landesmuseum in Neustrelitz		15019
7	?	?	Bokel (Ldkr. Bremervörde)	?	?	?	Grone 1934, Abb. 17	?
8	?	11. Jh.	Brandenburg an der Havel	1900ff	schlecht erhaltene Münzen des 11. Jh.	?		6379
9	?	?	Braunschweig	?	?	?	Lauerwald 1996, 5	?
10	?	10. Jh.	Büstorf	1712	Samaniden	?		1250
11	10	1350-1399	Dardesheim	1856	keine	Wien, Niedersächs. Münzkabinett der Deutschen Bank in Hannover		8200
12	1 1/4	ab 1382	Derenburg	1911	32,5 Prager und Meißner Groschen, Brandenburger und Braunschweiger Denare	?		8211
13	2	1025	Dietrichsfeld	1895	63+ unbestimmte Stücke	Münzkabinett Berlin		6837

Nr. auf der Karte	Anzahl Barren	Datierung/ Schlussmünze (von-bis, oder um)	Fundort	Fundjahr	Gesamtbestand/Art und Herkunft der Münzen	Verbleib/aktueller Standort	Literatur (nur bei nicht näher bestimmten Funden nach Krabath 2001)	Erfassungs- oder Inventarnummer
14	1	1025	Dietrichsfeld	1895/96	850 Sachsenpfennige, Otto-Adelheid-Denare, Denare von Köln, Dortmund, Friesland, Nachahmungen von Denaren Karls des Großen	Münzkabinett München, Osnabrück		1434
15	1	1050	Dorndorf	1930	1738 Sachsenpfennige, Denare aus Halle, Naumburg, Magdeburg u. w.	Landesmuseum Halle		8244
16	?	?	Dorow	1967	4420 Stücke Hacksilber europäisch und orientalisch	?		16863
17	?	922	Dransau	1902	404 Sasaniden, Orientalen, Karolinger, England, Skandinavien	ALM-Schleswig		20113
18	8	1255	Dresden	1929	3600 Brakteaten von Meißen, Augsburg, Brandenburh, Hessen, Schlesien, Denare von Köln, Bamberg	Staatliches Museum Dresden		1562
19	14	1349	Erfurt	1998	3141 französische und andere Turnosen	Alte Synagoge Erfurt		20299 bzw. 6297
20	?	1038-nach 1045	Ernsthausen	1889	5500 Sachsenpfennige, Denare von Metz, England	Münzkabinett Berlin, zersteut		20129 bzw. 1948
21	2	ab 1415	Flensburg	1897	9000 dänische Pfennige, hanseatische Witten und Sechslinge	Münzkabinett Berlin		9416 bzw. 2128
22	?	?	Freiburg im Breisgau	?	?	?	Luschin von Ebengreuth 1926, 182	?
23	?	900-1099	Friedrichstadt	vor 1890	unbestimmte Stücke	Museum Kiel		2290
24	?	ab 1114	Fulda	1897	2600 Denare von Fulda, Goslar, Mainz Würzburg, Utrecht u. a.	Münzkabinett München, Osnabrück		2363
25	?	?	Fulda	1901	Würzburg, Gulden	?		2372
26	?	?	Gdansk	?	?	?	Bauer 1929, 93, Anm. 1	?
27	1	1065	Gleina	1930	1245 Sachsenpfennige	Landesmuseum Halle, Münzkabinett Berlin		8336 bzw. 8337 bzw. 8338
28	2	990	Gnichwitz (Gniechowice)	1876	Orientalen, Hacksilber	?		2600
29	1	13. Jh.	Göritz	?	?	?	Loehr 1931, 106	?
30	?	1185	Gotha	1900	775 Denare, Brakteaten, Hälblinge von Aachen, Fulda,	Münzkabinett Gotha, Münzkabinett München		2668

Nr. auf der Karte	Anzahl Barren	Datierung/ Schlussmünze (von-bis, oder um)	Fundort	Fundjahr	Gesamtbestand/Art und Herkunft der Münzen	Verbleib/aktueller Standort	Literatur (nur bei nicht näher bestimmten Funden nach Krabath 2001)	Erfassungs- oder Inventarnummer
					Erfurt, Meißen, Halle, Braunschweig, Hildesheim, Bremen, Würzburg, Goslar u. a.			
31	3	1230	Gschieß	?	?	?	Loehr 1931, 106	?
32	10	ab 1382	Halberstadt	1912	einige Braunschweiger Hohlpfennige, Prager Groschen	Münzkabinett Braunschweig, Münzkabinett Berlin		8403 bzw. 8416 bzw. 11573
33	?	14. Jh.	Hessisch Oldendorf	1912	?	Privatbesitz		21001
34	2	1260	Hildesheim	1946	2519 Brakteaten von Hildesheim, Braunschweig, Hannover, Bremen, Goslar, Hamburg usw. , Münzen von Köln, Münster, England, Venedig	Städtisches Museum in Braunschweig		3420
35	1	1308	Hirschfelde bei Werneuchen	1899	8800 Denare von Brandenburg, Magdeburg, Rostock, Köln, Hildesheim, Braunschweig, Goslar, Ungarn usw.	Münzkabinett Berlin		11799
36	3	13./14. Jh.	Höxter	1980	4 Denare von Padeborn, Arnsberg, Niederweserbereich	Landschaftsverband Westfalen-Lippe		3520
37	?	ab 955	Jyndevad	1863	Hacksilber und Münzen Orientalen, Deutschland, Byzanz, England, Frankreich, Italien	Münzkabinett Kopenhagen		3832
38	?	?	Karwiany bei Wroclaw	?	?	?	Bauer 1929, 93, Anm. 1	?
39	?	?	Kinno bei Poznan	?	?	?	Bauer 1929, 93, Anm. 2	?
40	?	?	Klein Roscharden	?	?	?	Gandert 1951, 161	?
41	?	1000-1199	Kötitz	1897	?	?		4307
42	?	10./11. Jh.	Kuggen bei Vishnevka	1927	?	?		4484
43	?	?	Ldzan	?	?	?	Bauer 1929, 93, Anm. 1	?
44	?	10./11. Jh.	Labiau (Polessk)	1885	?	?		4525
45	4	1300	Lässig (Laskie Lubuskie)	1899/1904	7500 Denare von Brandenburg, Münzen aus Rheinland, Mecklenburg, Sachsen, England, Holland	Münzkabinett Berlin		16478

Nr. auf der Karte	Anzahl Barren	Datierung/ Schlussmünze (von-bis, oder um)	Fundort	Fundjahr	Gesamtbestand/Art und Herkunft der Münzen	Verbleib/aktueller Standort	Literatur (nur bei nicht näher bestimmten Funden nach Krabath 2001)	Erfassungs- oder Inventarnummer
46	6	1002	Lastrup	1883	73 Otto-Adelheid-Denare, Sachsenpfennige, Denare von Köln, Mainz, Lüneburg, Münzen aus Ostfriesland, England, Orient	Museum Oldenburg		4625
47	1	1000	Lastrup	1886	693 Otto-Adelheid-Denare, Sachsenpfennige, Denare von Köln, Mainz, Lüneburg, Münzen aus Ostfriesland, England, Orient	Münzkabinett Berlin		4624
48	1	nach 1382	Lehndorf	1717	keine	?		4707
49	?	?	Leissow (Lisow)	?	?	?	Bauer 1929, 93, Anm. 1	?
50	1 Goldbarren	ab 1338	Limburg	1957	136 französische und deutsche Ecu`s, Goldgulden, Florene und Dukaten	?		4853
51	7	14. Jh.	Bad Lippspringe	1434	keine	?		4889
52	?	1015	List	1937	770 Münzen der Orientalen, Deutsches Reich, Böhmen, England, Skandinavien	Museum für Vaterländische Altentümer in Kiel		20120 bzw. 4902
53	?	1140	Londzyn (Lacyn)	1888	1700 Münzen und Bruchstücke Otto-Adelheid-Denare, Sachsenpfennige, Münzenaus Köln, Dortmund, England, Hildesheim, Osnabrück, Würzburg, Orient u. a.	Provinzialmuseum Königsberg, Provinzialmuseum Danzig		4943
54	?	?	Lubnice, Schlesien	?	?	?	Bauer 1929, 99, Menadier 1908, 346	?
55	?	11. Jh.	Lütjenburg	vor 1929	?	?		5035 bzw. 20122
56	?	?	Majkow bei Kalisz	?	?	?	Bauer 1929, 93, Anm. 1	?
57	?	10./11. Jh.	Markee	1836	25 unbekannte Münzen	Märkisches Museum in Berlin		11155
58	1	Mitte 13. Jh.	Meckelstedt	1910	1236 Brakteaten aus Bremen, Mecklenburg, Münster u. a.	Münzkabinett Wien		5233
59	?	?	Miedzyrzecz	?	?	?	Bauer 1929, 93, Anm. 1	?
60	4	920	Neuhaus	1902	109 Orientalen, Karolinger, Münzen aus Köln, England	?		17347
61	?	983	Niederlandin	1900	890 Münzen und Bruchstücke Orientalen, Deutsches Reich, Böhmen, england, Italien,	Münzkabinett Berlin		11137

Nr. auf der Karte	Anzahl Barren	Datierung/ Schlussmünze (von-bis, oder um)	Fundort	Fundjahr	Gesamtbestand/Art und Herkunft der Münzen	Verbleib/aktueller Standort	Literatur (nur bei nicht näher bestimmten Funden nach Krabath 2001)	Erfassungs- oder Inventarnummer
					Skandinavien			
62	6	nach 1205	Nordhausen	1911	Brakteaten und Denare aus ganz Deutschland	Münzkabinett Berlin, Nieders. Münzkabinett Hannover, German. Nationalmuseum Nürnberg		12102
63	?	?	Northeim-Höckelheim	?	?	?	Lauerwald 1996, 5	?
64	?	?	Nossen (Ldkr. Meißen)	?	?	?	Loehr 1931, 106	?
65	?	?	Oebisfelde bei Wolfsburg	?	?	?	Bauer 1929, 100	?
66	?	10./11. Jh.	Olschöwen (Olszewo Wegorzewskie)	1858/1879	?	?		13526
67	?	1260	Oos	1836	5500 Denare von Köln, Trier, Metz, Straßburg, Elsass	Münzkabinett Karlsruhe, Münzkabinett Donaueschingen, Staatliche Münzsammlung München		10011
68	7	14. Jh.	Padeborn	1434	keine	?		6677
69	34	1375-1379	Peine	1956	263 Prager Groschen, Adlergroschen, Swaren, Witten, Pfennige	Museum Peine		14515
70	?	?	Pinczow (Gouv. Kelec)	?	?	?	Bauer 1929, 93, Anm. 1	?
71	5	1230	Pirna-Copitz	1972	647,5 Brakteaten aus Magdeburg, Meißen, Naumburg	Münzkabinett Dresden		7640
72	?	10./11. Jh.	Pöppeln	1907	?	?		13527
73	?	1210	Poppitz	1926	190 + Bruchstücke Brakteaten von Meißen, Altenburg u. a.	Heimatmuseum Riesa, Landesmuseum für Vorgeschichte in Dresden		12376
74	?	?	Prerow	1873	orientalische Münzen	?		16889
75	?	1040	Quilitz	1914	orientalische, deutsche, englische und tschechische Münzen	?		18032
76	?	1010	Rackwitz	1878	85 Münzen und Bruchstücke aus Goslar, Köln, Magdeburg, Regensburg, Worms, England, Orient	?		13337
77	?	10./11. Jh.	Rantau (Zaostrowje)	1915	?	?		13528
78	34	873	Rantrum	1880/81	13 orientalische Münzen	Museum Kiel		6834 bzw. 20137

Nr. auf der Karte	Anzahl Barren	Datierung/ Schlussmünze (von-bis, oder um)	Fundort	Fundjahr	Gesamtbestand/Art und Herkunft der Münzen	Verbleib/aktueller Standort	Literatur (nur bei nicht näher bestimmten Funden nach Krabath 2001)	Erfassungs- oder Inventarnummer
79	?	11. Jh.	Raszewy	1889	Sachsenpfennige, Ungarn, Böhmen, Orient	Museum Posen		13362
80	?	17. Jh.	Rauschenberg	1901	Würzburger Silbergulden	?		14137
81	1	1350	Regensburg	1898	3004 französische Turnosen, ungarische Groschen, Prager Groschen	Münzkabinett Berlin		10254
82	?	?	Riesa bei Meißen	?	?	?	Loehr 1931, 106	?
83	?	?	Romanow (Gouv. Kalisz)	?	?	?	Bauer 1929, 93, Anm. 1	?
84	1	1263	Sandersleben	1902	1200+ Münzen und Bruchstücke, Brakteaten von Magdeburg, Halberstadt, Braunschweig, Meißen u. a.	Landesmuseum für Vorgeschichte in Halle		8903
85	2	1320	Sarstedt	1905	5472 Marienpfennige und Brakteaten von Hildesheim, Münzen aus Braunschweig, Bremen, Brandenburg, England	Kestner-Museum in Hannover, Staatliche Münzsammlung München, Roemermuseum Hildesheim		14506
86	2	1250-1399	Schauen	1858	keine	Münzkabinett Berlin		8934
87	?	nach 914	Schleswig	1712	orientalische Münzen	?		20141
88	?	954	Schosnitz (Sosnica Katy Wroclawskie)	1927	orientalische Münzen	Privatbesitz		13759
89	?	1030	Schwaan	1859	3240 Münzen und Bruchstücke, Otto-Adelheid-Pfennige, Sachsenpfennige, England, Böhmen, Russland, Orient	Archäologisches Landesmuseum in Lübstorf		17537 bzw. 15010
90	1	14. Jh.	Sieber	1891	keine	?		14593
91	2	14. Jh.	Sonneborn	1939	keine	Münzkabinett Gotha, Thüringisches Museum in Eisenach		12141
92	?	11. Jh.	Sonnenburg	1914	?	?		18479
93	?	?	Sonnewalde	?	?	?	Bauer 1929, 93, Anm. 1	?
94	?	1060	Stöckow	1926	500 Otto-Adelheid-Pfennige, Sachsenpfennige, denare von Augsburg, Bamberg, DortmundHildesheim, Köln u. a., Münzen aus England, Dänemark, Orient u. a.	Nationalmuseum Warschau ?		11261

Nr. auf der Karte	Anzahl Barren	Datierung/ Schlussmünze (von-bis, oder um)	Fundort	Fundjahr	Gesamtbestand/Art und Herkunft der Münzen	Verbleib/aktueller Standort	Literatur (nur bei nicht näher bestimmten Funden nach Krabath 2001)	Erfassungs- oder Inventarnummer
95	4	1265	Teistungen	1926	Brakteaten aus Thüringen, Hessen, dem Harzraum, Denare von Köln	Landesmuseum für Vorgeschichte in Halle, Münzkabinett Berlin, Kestner-Museum in Hannover, Deutsche Bundesbank in Frankfurt am Main, Herzog-Anton-Ulrich-Museum in Braunschweig		19819 bzw. 12121
96	1	11. Jh.	Thurow (Ldkr. Neustettin)	?	?	?	Loehr 1931, 106, Von Schrötter 1930, Abb. 392	?
97	1	1270	Torren bei Golling	?	?	?	Bauer 1929, 99, Loehr 1931, 106	?
98	?	?	Waldau (Wykroty)	?	?	?	Bauer 1929, 93, Anm. 1	?
99	2	1350	Wetteborn	1882	1 Prager Groschen	Herzog-Anton-Ulrich-Museum in Braunschweig		14508
100	?	?	Witzwort	1888	keine	ALM-Schleswig		20152
101	16	ab 1338	Zeitz	1989	1845 Prager Groschen, Meißner Groschen	Moritzburg in Zeitz		9138
102	?	nach 1037	Zottwitz (Sobocisko)	1902	268 Otto-Adelheid-Pfennige, Sachsenpfennige, Denare von Böhmen u. a.	Privatbesitz (Sammlung Friedensburg)		13772
103	?	?	Züssow	?	?	?	Bauer 1929, 93, Anm. 1	?
104 nicht auf Karte	2	14. Jh.	Harz, unbekannt	2004	7 Prager Groschen, Barrenstempel: Nordhausen?	?		keine

Anhang VI – Messdaten

Insgesamt wurden in der vorliegenden Arbeit über 14 000 Pb-Isotopie-Werte (~ 1000 Messungen von Mittelwerten á 7 Verhältnisse, Wert und Fehler) und über 8000 Spurenelement-Werte ermittelt.
Da die Darstellung aller relevanten Werte in diesem Anhang über 150 Seiten beanspruchen würde, wurde hier darauf verzichtet und auf 20 Seiten komprimiert die relevantesten Ergebnisse aufgeführt, welche für das Verständnis der Ergebnisse und als Belege unverzichtbar sind.

Tabelle VI.1 Pb-Isotopenverhältnisse für die norddeutschen Barren

Barren	206Pb/204Pb	207Pb/204Pb	208Pb/204Pb	207Pb/206Pb	208Pb/206Pb
10	18,24144	15,61824	38,16812	0,856225	2,09246
11	18,35071	15,61940	38,28214	0,851170	2,08618
12	18,31172	15,61478	38,23518	0,852728	2,08802
15	18,30915	15,62694	38,27909	0,853474	2,09068
16	18,26133	15,62596	38,21045	0,855708	2,09258
17	18,28013	15,61921	38,21089	0,854445	2,09033
17	18,28157	15,62212	38,22148	0,854568	2,09080
18	18,24775	15,61939	38,18015	0,856051	2,09255
19	18,24710	15,62025	38,18812	0,856053	2,09289
20	18,27363	15,62002	38,20954	0,854807	2,09105
21	18,25064	15,61636	38,18130	0,855750	2,09225
22	18,43650	15,63153	38,40529	0,847860	2,08312
23	18,25081	15,61874	38,18781	0,855818	2,09285
6	18,26865	15,61622	38,19424	0,854809	2,09070
7	18,26865	15,61622	38,19424	0,854809	2,09070
21	18,25639	15,61898	38,17126	0,855593	2,09100
21	18,25471	15,61724	38,17246	0,855526	2,09112
24	18,29467	15,62214	38,23140	0,853930	2,08976
25	18,27060	15,61765	38,18772	0,854773	2,09058
27	18,25628	15,61952	38,17006	0,855531	2,09087
30	18,34494	15,62177	38,27844	0,851547	2,08669
31	18,23811	15,61366	38,13952	0,856167	2,09113
32	18,31327	15,62132	38,21525	0,853000	2,08689
33	18,24726	15,61882	38,15344	0,855966	2,09088
34	18,43559	15,61768	38,38620	0,847148	2,08221
36	18,32327	15,61929	38,16185	0,852442	2,08302
37	18,29478	15,61670	38,18891	0,853603	2,08750
38	18,23863	15,61264	38,14258	0,856045	2,09139
39	18,23522	15,61248	38,11271	0,856129	2,08992
49	18,29025	15,61590	38,19788	0,853824	2,08849
50	18,36429	15,61559	38,29747	0,850333	2,08542
51	18,31614	15,61738	38,23981	0,852713	2,08786
52	18,37010	15,62312	38,32981	0,850465	2,08669
53	18,30486	15,61772	38,24776	0,853208	2,08952
55	18,32755	15,61836	38,25883	0,852194	2,08755
577	18,24701	15,61844	38,17059	0,855930	2,09183
59	18,31323	15,61901	38,24800	0,852883	2,08856
60	18,31279	15,62077	38,25093	0,853021	2,08870
60	18,25443	15,61695	38,17977	0,855508	2,09149

Barren	206Pb/204Pb	207Pb/204Pb	208Pb/204Pb	207Pb/206Pb	208Pb/206Pb
61	18,24306	15,61642	38,16066	0,856024	2,09176
62	18,25553	15,61989	38,18465	0,855620	2,09172
61-1	18,25844	15,61667	38,18058	0,855299	2,09115
63-2	18,26022	15,61854	38,18869	0,855330	2,09135
64-3	18,25839	15,61679	38,17853	0,855311	2,09113
63-5	18,26023	15,61888	38,18900	0,855369	2,09143
63-6	18,25849	15,61685	38,18191	0,855332	2,09120
63-7	18,25920	15,61773	38,18362	0,855344	2,09126
63-8	18,25721	15,61515	38,17453	0,855314	2,09099
63-9	18,25775	15,61649	38,18042	0,855364	2,09126
63a	18,30026	15,62004	38,23791	0,853553	2,08950
12	18,30004	15,61975	38,24042	0,853529	2,08963
14	18,28407	15,61499	38,24154	0,854032	2,09156
15	18,28587	15,61642	38,20145	0,854024	2,08919
32	18,24430	15,61754	38,16376	0,856021	2,09186
4	18,31883	15,61905	38,27388	0,852606	2,08929
6	18,27192	15,61945	38,20505	0,854848	2,09092
7	18,27067	15,61814	38,19608	0,854835	2,09061
9	18,29281	15,61908	38,23376	0,853840	2,09010
28	18,24425	15,61835	38,15912	0,856076	2,09168

Tabelle VI.2 Fehler der Pb-Isotopenverhältnisse für die norddeutschen Barren in %.

Barren	206Pb/204Pb	207Pb/204Pb	208Pb/204Pb	207Pb/206Pb	208Pb/206Pb
10	0,02	0,03	0,03	0,02	0,03
11	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03
12	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02
15	0,03	0,04	0,04	0,02	0,03
16	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03
17	0,04	0,04	0,05	0,03	0,03
17	0,05	0,05	0,06	0,03	0,03
18	0,04	0,04	0,04	0,02	0,02
19	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03
20	0,09	0,09	0,09	0,05	0,04
21	0,04	0,04	0,04	0,02	0,02
22	0,22	0,23	0,25	0,05	0,05
23	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03
6	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02
7	0,04	0,06	0,16	0,06	0,12
21	0,02	0,04	0,06	0,05	0,07
21	0,02	0,02	0,04	0,02	0,04
24	0,05	0,03	0,15	0,03	0,06
25	0,12	0,08	0,16	0,03	0,10
27	0,03	0,04	0,06	0,05	0,06
30	0,06	0,06	0,14	0,07	0,11
31	0,03	0,03	0,17	0,03	0,14
32	0,02	0,03	0,10	0,04	0,11
33	0,02	0,02	0,03	0,01	0,01
34	0,04	0,03	0,51	0,02	0,45
36	0,02	0,02	0,12	0,02	0,11
37	0,02	0,03	0,07	0,03	0,06
38	0,09	0,06	0,25	0,06	0,18
39	0,03	0,04	0,11	0,04	0,11

Barren	206Pb/204Pb	207Pb/204Pb	208Pb/204Pb	207Pb/206Pb	208Pb/206Pb
49	0,03	0,03	0,08	0,03	0,08
50	0,04	0,05	0,08	0,03	0,06
51	0,02	0,03	0,06	0,01	0,02
52	0,02	0,02	0,03	0,01	0,02
53	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02
55	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03
577	0,02	0,03	0,03	0,01	0,02
59	0,02	0,03	0,04	0,03	0,05
60	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02
60	0,02	0,03	0,04	0,03	0,04
61	0,03	0,03	0,04	0,04	0,05
62	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03
61-1	0,03	0,03	0,04	0,03	0,04
63-2	0,02	0,03	0,05	0,04	0,05
64-3	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02
63-5	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
63-6	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02
63-7	0,02	0,03	0,05	0,04	0,05
63-8	0,02	0,03	0,03	0,03	0,04
63-9	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03
63a	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02
12	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01
14	0,04	0,04	0,18	0,04	0,16
15	0,02	0,03	0,06	0,03	0,05
32	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02
4	0,02	0,03	0,04	0,02	0,03
6	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02
7	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03
9	0,03	0,04	0,07	0,03	0,05
Mittelwert	**0,03**	**0,04**	**0,07**	**0,03**	**0,06**

Tabelle VI.3 Pb-Isotopenverhältnisse für Münzen (Prager Groschen) aus dem Peiner Schatzfund (Bestand Peine). Fehler im Bereich der Barren.

Analysen-Nr.	Münze	Fundlage	206Pb/204Pb	207Pb/204Pb	208Pb/204Pb	207Pb/206Pb	208Pb/206Pb
Pb1054	Prager Groschen	oberste Münze, Münzbündel Fund Peine	18,15204	15,59648	37,94572	0,85920	2,43275
Pb1055	Prager Groschen	zweite Münze, Münzbündel Fund Peine	18,29501	15,60074	38,29325	0,85274	2,45468
Pb1056	Prager Groschen	zweite Münze, Münzbündel Fund Peine	18,31265	15,61139	38,24589	0,85253	2,44994
Pb1057	Prager Groschen	dritte Münze, Münzbündel Fund Peine	18,31090	15,60962	38,24021	0,85253	2,44988
Pb1058	Prager Groschen	vierte Münze, Münzbündel Fund Peine	18,32062	15,61125	38,26300	0,85209	2,45105
Pb1059	Prager Groschen	fünfte Münze, Münzbündel Fund Peine	18,33905	15,61239	38,28104	0,85135	2,45193
Pb1060	Prager Groschen	sechste Münze, Münzbündel Fund Peine	18,33941	15,61184	38,28200	0,85125	2,45209
Pb1061	Prager Groschen	siebte Münze, Münzbündel Fund Peine	18,31003	15,60557	38,21040	0,85226	2,44781
Pb1062	Prager Groschen	neunte Münze, Münzbündel Fund Peine	18,40820	15,61411	38,37332	0,84830	2,45753

Tabelle VI.4 Pb-Isotopenverhältnisse für die mitteldeutschen Barren, gemessen von Oliver Mecking (TLD Weimar) mit Quadrupol-MS (Mecking 2010).

Barren	Pb 208/206	2σ	Pb 207/206	2σ	Pb 208/204	2σ	Pb 206/204	2σ
3097	2,1026	0,0015	0,8568	0,0006	39,1173	0,0405	18,2927	0,0259
3098	2,1008	0,0011	0,8566	0,0003	38,9698	0,0410	18,2406	0,0241
3099	2,0949	0,0015	0,8559	0,0005	38,7931	0,1318	18,2467	0,0503
3100	2,0947	0,0007	0,8565	0,0006	38,9390	0,0663	18,2412	0,0296
3101	2,0879	0,0010	0,8519	0,0009	38,7444	0,1009	18,2830	0,0372
3102	2,0893	0,0014	0,8553	0,0004	38,6317	0,0892	18,1792	0,0278
3103	2,0856	0,0018	0,8555	0,0004	38,2788	0,0540	18,1051	0,0142
3104	2,0868	0,0008	0,8553	0,0005	38,5934	0,0547	18,1851	0,0176
3105	2,0920	0,0010	0,8560	0,0007	38,7729	0,0766	18,2728	0,0287
3106	2,0897	0,0012	0,8558	0,0003	38,3193	0,1077	18,1524	0,0395
3107	2,0897	0,0011	0,8560	0,0004	38,5453	0,0985	18,2008	0,0284
3108	2,0936	0,0013	0,8568	0,0004	38,8015	0,0288	18,2411	0,0208
3109	2,0916	0,0005	0,8558	0,0009	38,6115	0,0491	18,1771	0,0202
3110	2,0860	0,0017	0,8551	0,0004	38,3717	0,0910	18,1702	0,0329

Tabelle VI.5 Pb-Isotopenverhältnisse für Proben aus dem Harz und den anderen Gebirgen. Der Fehler (2σ) wegen besserer Zählstatistik besser als bei den Barren. Für das Verhältnis 206/204 beträgt 2σ beispielsweise im Median 2 ‰, für 208/206 besser 0,5 ‰. Die Dimension der Fehler ist in Kapitel 5.3 in Graphen dargestellt. Die Zuordnungen der Erze zu den einzelnen Lokalitäten sind nicht immer verifiziert.

Analysen-Nr.	206/204	207/204	208/204	208/207	Region	Ort
Pb706	18,23602	15,60241	38,08559	2,44111	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb707	18,23302	15,60346	38,09121	2,44154	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb625	18,22433	15,60302	38,00425	2,43771	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb626	18,22372	15,60331	38,08088	2,44088	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb627	18,22942	15,60510	38,09995	2,44204	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb628	18,22465	15,60027	38,04886	2,43970	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb629	18,24120	15,61254	37,99088	2,43372	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb435	18,24152	15,61029	38,14432	2,44354	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb630	18,23336	15,60072	38,08076	2,43918	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb635	18,23961	15,60827	38,13947	2,44352	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb436	18,23567	15,60928	38,13879	2,44330	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb437	18,23650	15,60994	38,13996	2,44328	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb438	18,23455	15,60872	38,13242	2,44311	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb636	18,23818	15,60703	38,13063	2,44265	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb637	18,23534	15,60672	38,13114	2,44331	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb640	18,24498	15,60916	38,14944	2,44387	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb641	18,24232	15,60649	38,13486	2,44356	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb642	18,24792	15,61030	38,15405	2,44402	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb644	18,22884	15,60927	38,09760	2,44104	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb645	18,26789	15,59692	38,15605	2,44618	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb647	18,23777	15,61211	38,14072	2,44359	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb648	18,23544	15,60117	38,11641	2,44300	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb1020	18,23205	15,60843	38,13379	2,44296	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb793	18,23837	15,60980	38,14151	2,44340	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb794	18,23831	15,60977	38,13992	2,44339	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb800	18,23166	15,60715	38,12849	2,44301	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb801	18,23302	15,60740	38,13084	2,44318	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb802	18,23295	15,60860	38,13644	2,44323	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb806	18,23303	15,60781	38,13200	2,44313	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb807	18,23570	15,61157	38,14383	2,44339	Rammelsberg	Rammelsberg

Analysen-Nr.	206/204	207/204	208/204	208/207	Region	Ort
Pb811	18,23939	15,60974	38,14230	2,44338	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb812	18,23734	15,60865	38,13213	2,44304	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb821	18,24145	15,61031	38,14252	2,44340	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb830	18,23324	15,60931	38,13636	2,44322	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb846	18,23641	15,61155	38,14517	2,44329	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb847	18,23666	15,61062	38,14378	2,44347	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb848	18,23052	15,60599	38,12472	2,44321	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb795	18,24095	15,60957	38,14318	2,44330	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb796	18,23612	15,61083	38,14335	2,44338	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb797	18,23534	15,61024	38,13794	2,44328	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb798	18,22746	15,60471	38,10671	2,44193	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb803	18,25537	15,59783	38,06715	2,44087	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb804	18,25431	15,59583	38,07039	2,44087	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb805	18,25894	15,60093	38,08457	2,44088	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb722	18,23345	15,60777	38,13186	2,44318	Rammlesberg	Rammelsberg
Pb765	18,22998	15,60813	38,13306	2,44321	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb726	18,25808	15,59655	38,21714	2,45041	Rammlesberg?	Bad Grund
Pb872	18,25810	15,60010	38,08766	2,44151	Nordharz	unter Goslar
Pb873	18,25916	15,60039	38,08780	2,44149	Nordharz	unter Goslar
Pb535	18,26464	15,60027	38,10721	2,44271	Nordharz	Goslar
Pb1012	18,23519	15,60624	38,11187	2,44209	Rammelsberg	
Pb506	18,23304	15,60741	38,13738	2,44335	Rammelsberg	
Pb687	18,23965	15,59537	38,04417	2,43964	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb657	18,23977	15,60811	38,12425	2,44256	Ramelsberg	Grabung im Altes Lager
Pb658	18,25813	15,61095	38,16615	2,44472	Ramelsberg	Grabung im Altes Lager
Pb829	18,23618	15,60995	38,14203	2,44339	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb663	18,25822	15,61132	38,12134	2,44202	Rammelsberg	
Pb664	18,26295	15,61091	38,12819	2,44287	Rammelsberg	
Pb665	18,24472	15,60846	38,14657	2,44380	Rammelsberg	
Pb666	18,24644	15,59657	37,64495	2,41429	Rammelsberg	
Pb667	18,22488	15,60030	37,96438	2,43284	Rammelsberg	
Pb669	18,24423	15,61300	38,15609	2,44396	Rammelsberg	
Pb674	18,24817	15,61620	38,13434	2,44295	Rammelsberg	
Pb675	18,24448	15,61176	38,14795	2,44346	Rammelsberg	
Pb677	18,21842	15,59833	37,50648	2,40641	Rammelsberg	
Pb678	18,23702	15,61300	38,09092	2,44020	Rammelsberg	
Pb682	18,25216	15,61295	38,16953	2,44465	Rammelsberg	
Pb681	18,26013	15,61035	38,18092	2,44551	Rammelsberg	
Pb655	18,21988	15,60767	36,70610	2,35251	Rammelsberg	Goslar/Rammelsberg
Pb656	18,23211	15,60565	38,11726	2,44224	Rammelsberg	Goslar/Rammelsberg
Pb661	18,22129	15,60180	35,17681	2,25507	Rammelsberg?	Goslar
Pb662	18,22355	15,60561	37,90876	2,43045	Rammelsberg?	Goslar
Pb1015	18,23675	15,61143	37,84543	2,42510	Rammelsberg?	Goslar
Pb1016	18,23961	15,60863	38,13572	2,44319	Rammelsberg?	Goslar
Pb1017	18,22103	15,60665	37,93439	2,43179	Rammelsberg?	Goslar
Pb1043	18,23269	15,60916	38,13340	2,44358	Nordharz	Lautenthal Forst
Pb1044	18,23922	15,60830	38,14695	2,44404	Nordharz	Lautenthal Forst
Pb1036	18,23479	15,61294	38,15004	2,44341	Nordharz	Hinter den Brüdern
Pb671	18,35343	15,59981	37,87971	2,42935	Rammelsberg	
Pb685	18,16004	15,47978	36,86237	2,39070	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb686	18,18891	15,56350	37,76828	2,42795	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb668	18,18976	15,58663	37,73893	2,42569	Rammelsberg	
Pb670	18,18107	15,57914	37,30043	2,39757	Rammelsberg	
Pb672	18,04743	15,48246	36,70305	2,35702	Rammelsberg	
Pb676	18,18225	15,56798	37,59167	2,41596	Rammelsberg	
Pb679	18,14986	15,55923	37,51497	2,41486	Rammelsberg	
Pb631	18,20928	15,58523	37,96974	2,43689	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb632	18,15463	15,55072	37,40268	2,41149	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb633	18,14393	15,55674	37,40826	2,40570	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb634	18,17748	15,58389	37,43097	2,40551	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb638	18,15613	15,55498	37,77033	2,42777	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb639	18,15613	15,55498	37,77033	2,42777	Rammelsberg	Rammelsberg

Analysen-Nr.	206/204	207/204	208/204	208/207	Region	Ort
Pb643	18,18105	15,57467	37,83600	2,42926	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb1018	18,48297	15,62465	38,45176	2,46094	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb1019	18,49329	15,62602	38,45432	2,46086	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb799	18,45984	15,62043	38,42419	2,45998	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb825	18,39655	15,61720	38,30927	2,45299	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb531	18,47979	15,62299	38,44561	2,46081	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb680	18,33523	15,59794	37,99890	2,43565	Rammelsberg	
Pb716	18,50636	15,62687	38,47124	2,46189	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb659	18,37858	15,61774	38,30605	2,45317	Ramelsberg	Grabung im Altes Lager
Pb673	18,34388	15,59169	37,74073	2,42185	Rammelsberg	
Pb646	18,28746	15,59415	38,22417	2,45118	Rammelsberg	Rammelsberg
Pb422	18,48254	15,62446	38,44895	2,46085	Nordharz	Bad Grund
Pb699	18,43571	15,59797	38,37717	2,46063	Nordharz	Bad Grund
Pb703	18,44482	15,61290	38,40785	2,46051	Nordharz	Bad Grund
Pb702	18,44950	15,61574	38,42285	2,46045	Nordharz	Bad Grund
Pb425	18,49417	15,62535	38,45974	2,46136	Nordharz	Bad Grund
Pb426	18,43317	15,61656	38,40606	2,45945	Nordharz	Bad Grund
Pb427	18,49440	15,62563	38,46072	2,46137	Nordharz	Bad Grund
Pb428	18,44113	15,61359	38,38081	2,45820	Nordharz	Bad Grund
Pb429	18,48476	15,62408	38,45155	2,46103	Nordharz	Bad Grund
Pb430	18,48784	15,62479	38,45574	2,46115	Nordharz	Bad Grund
Pb431	18,44321	15,61734	38,41880	2,46005	Nordharz	Bad Grund
Pb432	18,48821	15,62354	38,45296	2,46119	Nordharz	Bad Grund
Pb433	18,43791	15,61667	38,41235	2,45983	Nordharz	Bad Grund
Pb434	18,43799	15,61565	38,41416	2,45991	Nordharz	Bad Grund
Pb423	18,43853	15,61740	38,40756	2,45941	Nordharz	Bad Grund
Pb504	18,44779	15,61640	37,69139	2,41385	Nordharz	Bad Grund
Pb505	18,43382	15,61576	38,40779	2,45960	Nordharz	Bad Grund
Pb560	18,47789	15,62446	37,17661	2,37948	Nordharz	Bad Grund
Pb561	18,47840	15,62192	38,44297	2,46080	Nordharz	Bad Grund
Pb758	18,43208	15,61687	38,40695	2,45936	Nordharz	Bad Grund
Pb759	18,44540	15,62062	38,42897	2,46016	Nordharz	Bad Grund
Pb760	18,46908	15,62421	38,43877	2,46033	Nordharz	Bad Grund
Pb738	18,48980	15,62303	38,45386	2,46133	Nordharz	Bad Grund
Pb538	18,49418	15,62458	38,45777	2,46139	Nordharz	Bad Grund
Pb541	18,49426	15,62606	38,46513	2,46157	Nordharz	Bad Grund
Pb980	18,47702	15,61872	38,46528	2,46275	Nordharz	Bad Grund
Pb981	18,44805	15,61692	38,43394	2,46102	Nordharz	Bad Grund
Pb982	18,49504	15,62568	38,46180	2,46148	Nordharz	Bad Grund
Pb983	18,43420	15,61240	38,36630	2,45743	Nordharz	Bad Grund
Pb984	18,43526	15,61407	38,37118	2,45747	Nordharz	Bad Grund
Pb985	18,43389	15,61288	38,36600	2,45742	Nordharz	Bad Grund
Pb986	18,45303	15,61964	38,44508	2,46133	Nordharz	Bad Grund
Pb987	18,44844	15,61616	38,43231	2,46096	Nordharz	Bad Grund
Pb988	18,44976	15,61710	38,43309	2,46109	Nordharz	Bad Grund
Pb989	18,45916	15,61746	38,43985	2,46134	Nordharz	Bad Grund
Pb1003	18,48323	15,62366	38,45097	2,46105	Nordharz	Bad Grund
Pb1004	18,48966	15,62510	38,45754	2,46127	Nordharz	Bad Grund
Pb1005	18,46489	15,62244	38,38273	2,45676	Nordharz	Bad Grund
Pb1006	18,44873	15,61711	38,43013	2,46089	Nordharz	Bad Grund
Pb1007	18,44885	15,61824	38,43343	2,46092	Nordharz	Bad Grund
Pb1008	18,38563	15,61797	38,29470	2,45196	Nordharz	Bad Grund
Pb1009	18,43959	15,61672	38,41102	2,45985	Nordharz	Bad Grund
Pb1010	18,44342	15,61786	38,42074	2,46007	Nordharz	Bad Grund
Pb889	18,44909	15,61779	38,43236	2,46098	Nordharz	Bad Grund
Pb890	18,43412	15,60533	38,37167	2,45929	Nordharz	Bad Grund
Pb548	18,47652	15,62282	38,44379	2,46075	Nordharz	Bad Grund oder Clausthal
Pb714	18,49137	15,62388	38,44716	2,46100	Nordharz	Bad Grund
Pb808	18,46350	15,62253	38,43628	2,46028	Oberharz	Bockswiese bei Goslar
Pb809	18,46020	15,62219	38,43142	2,46012	Oberharz	Bockswiese bei Goslar
Pb810	18,45936	15,62152	38,43038	2,46010	Oberharz	Bockswiese bei Goslar
Pb856	18,45621	15,62202	38,43269	2,46021	Nordharz	Oberschulenberg

Analysen-Nr.	206/204	207/204	208/204	208/207	Region	Ort
Pb857	18,45094	15,61917	38,44092	2,46112	Nordharz	Clausthal
Pb858	18,45013	15,61867	38,43691	2,46103	Nordharz	Clausthal
Pb859	18,45141	15,61875	38,43906	2,46110	Nordharz	Clausthal
Pb860	18,45177	15,62174	38,43123	2,46011	Nordharz	Oberschulenberg
Pb861	18,44798	15,62132	38,42740	2,45992	Nordharz	Oberschulenberg
Pb862	18,44892	15,62141	38,42808	2,45995	Nordharz	Clausthal
Pb863	18,44917	15,61978	38,43022	2,46038	Nordharz	Clausthal
Pb864	18,49623	15,62085	38,45063	2,46152	Nordharz	Clausthal
Pb865	18,49236	15,61993	38,44424	2,46123	Nordharz	Clausthal
Pb866	18,45419	15,62019	38,42970	2,46030	Nordharz	Clausthal
Pb867	18,46315	15,61937	38,44779	2,46154	Nordharz	Wildemann
Pb868	18,46378	15,61826	38,44452	2,46151	Nordharz	Wildemann
Pb869	18,46658	15,61841	38,44886	2,46179	Nordharz	Wildemann
Pb871	18,47231	15,62270	38,43790	2,46037	Nordharz	Wildemann
Pb556	18,44703	15,61883	38,41784	2,45970	Nordharz	Clausthal
Pb557	18,43289	15,61320	38,41105	2,46009	Nordharz	Bockswiese bei Goslar
Pb558	18,43436	15,61245	38,40647	2,46005	Nordharz	Bockswiese bei Goslar
Pb559	18,49286	15,62629	38,46335	2,46152	Nordharz	Bockswiese bei Goslar
Pb874	18,44636	15,61542	38,41251	2,46006	Nordharz	Bockswiese bei Goslar
Pb875	18,43150	15,60940	38,37657	2,45891	Nordharz	Bockswiese bei Goslar
Pb562	18,46683	15,62182	38,42239	2,45963	Nordharz	Clausthal
Pb563	18,47206	15,62055	38,29778	2,45183	Nordharz	Clausthal
Pb564	18,43359	15,61661	38,41290	2,45964	Nordharz	Bad Grund
Pb735	18,44228	15,61834	38,42388	2,46014	Nordharz	Clausthal
Pb736	18,49428	15,62322	38,45649	2,46152	Nordharz	Clausthal
Pb534	18,43487	15,61669	38,41263	2,45975	Nordharz	Clausthal
Pb555	18,46973	15,61977	38,45502	2,46191	Harz	
Pb553	18,44413	15,61623	38,41484	2,45994	Nordharz	Bockswiese bei Goslar
Pb544	18,45149	15,61841	38,43985	2,46119	Nordharz	Clausthal
Pb550	18,43991	15,61790	38,41457	2,45967	Nordharz	Clausthal
Pb551	18,49405	15,62586	38,46729	2,46170	Nordharz	Clausthal
Pb713	18,50911	15,62649	38,47529	2,46218	Nordharz	Bockswiese bei Goslar
Pb715	18,48605	15,62360	38,45370	2,46126	Nordharz	Clausthal
Pb764	18,43646	15,62002	38,41583	2,45952	Nordharz	Lautenthal
Pb750	18,46227	15,61745	38,44094	2,46148	Nordharz	Clausthal-Zellerfeld
Pb768	18,46238	15,61981	38,42851	2,46016	Nordharz	Clausthal-Zellerfeld
Pb754	18,48854	15,62431	38,45745	2,46136	Nordharz	Clausthal-Zellerfeld
Pb755	18,46414	15,61956	38,44942	2,46163	Nordharz	Clausthal-Zellerfeld
Pb756	18,44470	15,62027	38,42388	2,45988	Nordharz	Clausthal-Zellerfeld
Pb769	18,44527	15,61900	38,42774	2,46033	Nordharz	Clausthal-Zellerfeld
Pb770	18,43838	15,61854	38,41961	2,45987		
Pb757	18,43840	15,61872	38,42032	2,45989	Nordharz	Clausthal-Zellerfeld
Pb771	18,43436	15,61689	38,40847	2,45936	Nordharz	Clausthal-Zellerfeld
Pb772	18,44677	15,61789	38,42479	2,46033	Nordharz	Clausthal-Zellerfeld
Pb773	18,50008	15,62692	38,47093	2,46190	Nordharz	Clausthal-Zellerfeld
Pb774	18,48945	15,62654	38,46341	2,46140	Nordharz	Clausthal-Zellerfeld
Pb775	18,45215	15,61895	38,44123	2,46123	Nordharz	Zellerfeld
Pb776	18,45178	15,62075	38,43148	2,46031	Nordharz	Zellerfeld
Pb1038?	18,44371	15,61765	38,42818	2,46048	Nordharz +	Sehlde
Pb1039?	18,43029	15,61023	38,34021	2,45652	Nordharz +	Sehlde
Pb1040?	18,43957	15,61403	38,40019	2,45957	Nordharz	bei Zellerfeld
Pb1049	18,43888	15,61446	38,40475	2,45942	Nordharz	bei Osterode/Seesen
Pb1046	18,43999	15,61523	38,39109	2,45937	Nordharz	Zellerfelder Forst bei Goslar
Pb1047	18,43344	15,60989	38,26374	2,45341	Nordharz	Zellerfelder Forst bei Goslar
Pb651	18,44615	15,61591	38,40984	2,45984	Nordharz	Hunderücken-Grabung
Pb649	18,42523	15,60016	38,38074	2,46023	Nordharz	Hunderücken-Grabung
Pb650	18,40091	15,58685	38,19650	2,44706	Nordharz	Hunderücken-Grabung
Pb652	18,43296	15,60839	38,39387	2,45982	Nordharz	Hunderücken-Grabung
Pb654	18,41910	15,60515	38,25654	2,45116	Nordharz	Hunderücken-Grabung
Pb660	18,41165	15,61545	36,91277	2,35638	Nordharz	Hunderücken-Grabung
Pb1014	18,49003	15,62419	38,44941	2,46120	Nordharz	Lautenthal
Pb1045	18,26366	15,54022	36,90777	2,37285	Nordharz	Lautenthal Forst

Analysen-Nr.	206/204	207/204	208/204	208/207	Region	Ort
Pb792	18,23704	15,61048	38,14193	2,44336	Nordharz	Lautenthal
Pb653	18,38449	15,56717	38,26984	2,45906	Nordharz	Hunderücken-Grabung
Pb1037?	18,26538	15,60958	38,17633	2,44549	Nordharz +	Sehlde
Pb1048	18,24919	15,60159	38,13979	2,44461	Nordharz	Seesen
Pb753	18,13783	15,62209	38,12864	2,44069	Nordharz	Clausthal-Zellerfeld
Pb751	18,20071	15,60046	38,09221	2,44167	Nordharz	Clausthal-Zellerfeld
Pb752	18,05403	15,56301	38,11357	2,44897	Nordharz	Clausthal-Zellerfeld
Pb704	18,34437	15,55433	38,24079	2,45870	Nordharz	Bad Grund
Pb700	18,32552	15,57671	38,26374	2,45661	Nordharz	Bad Grund
Pb701	18,39480	15,59162	38,33471	2,45946	Nordharz	Bad Grund
Pb1041=Pb101041	18,23741	15,60601	38,13590	2,44370	Westharz	bei Osterode
Pb1042	18,24014	15,60852	38,13922	2,44353	Westharz	bei Osterode
Pb1050	18,25984	15,61515	38,09686	2,44009	Westharz	Osterode
Pb1021	18,42046	15,59206	38,33501	2,45895	Westharz	Osterode
Pb1022	18,44330	15,61720	38,42236	2,46026	Westharz	Osterode
Pb1023	18,44461	15,61788	38,42456	2,46034	Westharz	Osterode
Pb1024	18,44218	15,61488	38,41467	2,46015	Westharz	Osterode
Pb1025	18,44123	15,61393	38,41067	2,46012	Westharz	Osterode
Pb1026	18,44133	15,61429	38,41377	2,46012	Westharz	Osterode
Pb1027	18,43878	15,61164	38,40482	2,46001	Westharz	Osterode
Pb1029	18,44360	15,61662	38,42304	2,46025	Westharz	Osterode
Pb1030	18,44294	15,61671	38,42157	2,46030	Westharz	Osterode
Pb1031	18,44081	15,61290	38,40781	2,46000	Westharz	Osterode
Pb1032	18,43825	15,61447	38,41144	2,46011	Westharz	Osterode
Pb1033	18,44089	15,61339	38,41058	2,46012	Westharz	Osterode
Pb1034	18,42880	15,60325	38,37441	2,45947	Westharz	Osterode
Pb1035	18,41548	15,59216	38,30441	2,45716	Westharz	Osterode
Pb582	18,41272	15,65653	38,54188	2,46160	Westharz	Lkr. Osterode, Gmkg. Dorste
Pb586	18,50076	15,70280	38,69136	2,46393	Westharz	Lkr. Osterode, Gmkg. Dorste
Pb598	18,46163	15,67310	38,62377	2,46442	Westharz	Lkr. Osterode, Gmkg. Dorste
Pb601	18,50839	15,66877	38,65203	2,46682	Westharz	Lkr. Osterode, Gmkg. Dorste
Pb609	18,42986	15,67232	38,52256	2,45793	Westharz	Lkr. Osterode, Gmkg. Dorste
Pb951	18,27274	15,65644	38,43259	2,45469	Westharz	Lkr. Osterode, Gmkg. Dorste
Pb952	18,26546	15,65615	38,40897	2,45329	Westharz	Lkr. Osterode, Gmkg. Dorste
Pb953	18,21293	15,66757	38,39045	2,45031	Westharz	Lkr. Osterode, Gmkg. Dorste
Pb954	18,10861	15,64168	38,26342	2,44631	Westharz	Lkr. Osterode, Gmkg. Dorste
Pb955	18,10750	15,63993	38,25815	2,44621	Westharz	Lkr. Osterode, Gmkg. Dorste
Pb956	18,10844	15,64128	38,26269	2,44629	Westharz	Lkr. Osterode, Gmkg. Dorste
Pb574	18,23710	15,61891	38,34116	2,45474	Westharz	Lkr. Osterode, Gmkg. Dorste
Pb575	18,25618	15,61008	38,33260	2,45567	Westharz	Lkr. Osterode, Gmkg. Dorste
Pb576	18,23565	15,64517	38,38444	2,45351	Westharz	Lkr. Osterode, Gmkg. Dorste
Pb577	18,26924	15,64531	38,40034	2,45441	Westharz	Lkr. Osterode, Gmkg. Dorste
Pb578	18,26517	15,64861	38,40175	2,45404	Westharz	Lkr. Osterode, Gmkg. Dorste
Pb579	18,03754	15,63872	38,20596	2,44304	Westharz	Lkr. Osterode, Gmkg. Dorste
Pb580	18,25540	15,65746	38,44498	2,45538	Westharz	Lkr. Osterode, Gmkg. Dorste
Pb581	18,26177	15,65572	38,42580	2,45449	Westharz	Lkr. Osterode, Gmkg. Dorste
Pb583	18,25638	15,64991	38,41398	2,45463	Westharz	Lkr. Osterode, Gmkg. Dorste
Pb584	18,25472	15,65437	38,39612	2,45282	Westharz	Lkr. Osterode, Gmkg. Dorste
Pb585	18,32789	15,64953	38,42870	2,45557	Westharz	Lkr. Osterode, Gmkg. Dorste
Pb587	18,27513	15,65920	38,43872	2,45470	Westharz	Lkr. Osterode, Gmkg. Dorste
Pb588	18,26425	15,66738	38,45695	2,45456	Westharz	Lkr. Osterode, Gmkg. Dorste
Pb589	18,36095	15,63256	38,39457	2,45618	Westharz	Lkr. Osterode, Gmkg. Dorste
Pb590	18,27833	15,65655	38,43704	2,45500	Westharz	Lkr. Osterode, Gmkg. Dorste
Pb591	18,26338	15,65612	38,40957	2,45334	Westharz	Lkr. Osterode, Gmkg. Dorste
Pb592	18,26336	15,65592	38,41153	2,45352	Westharz	Lkr. Osterode, Gmkg. Dorste
Pb593	18,20505	15,65138	38,40123	2,45361	Westharz	Lkr. Osterode, Gmkg. Dorste
Pb594	18,26371	15,65858	38,41246	2,45316	Westharz	Lkr. Osterode, Gmkg. Dorste
Pb595	18,26327	15,66013	38,41461	2,45301	Westharz	Lkr. Osterode, Gmkg. Dorste
Pb596	18,27470	15,65877	38,43947	2,45482	Westharz	Lkr. Osterode, Gmkg. Dorste
Pb597	18,24676	15,65358	38,39379	2,45276	Westharz	Lkr. Osterode, Gmkg. Dorste
Pb599	18,25473	15,67196	38,43770	2,45260	Westharz	Lkr. Osterode, Gmkg. Dorste
Pb600	18,32695	15,66869	38,48739	2,45633	Westharz	Lkr. Osterode, Gmkg. Dorste

Analysen-Nr.	206/204	207/204	208/204	208/207	Region	Ort
Pb602	18,19418	15,64614	38,31885	2,44909	Westharz	Lkr. Osterode, Gmkg. Dorste
Pb603	18,24483	15,65307	38,40025	2,45320	Westharz	Lkr. Osterode, Gmkg. Dorste
Pb604	18,20025	15,65132	38,38024	2,45231	Westharz	Lkr. Osterode, Gmkg. Dorste
Pb605	18,29078	15,66050	38,43454	2,45308	Westharz	Lkr. Osterode, Gmkg. Dorste
Pb606	18,18556	15,65262	38,37866	2,45192	Westharz	Lkr. Osterode, Gmkg. Dorste
Pb607	18,34204	15,65493	38,43664	2,45522	Westharz	Lkr. Osterode, Gmkg. Dorste
Pb608	18,28072	15,64826	38,40756	2,45449	Westharz	Lkr. Osterode, Gmkg. Dorste
Pb610	18,27103	15,65801	38,39827	2,45231	Westharz	Lkr. Osterode, Gmkg. Dorste
Pb612	18,34174	15,67170	38,45058	2,45322	Westharz	
Pb611	18,25693	15,66940	38,44414	2,45351	Westharz	
Pb1028	18,19963	15,53609	29,74385	1,91703	Westharz	Osterode
Pb854	18,37729	15,61104	38,31012	2,45405	Westharz	Bad Lauterberg
Pb855	18,36643	15,61191	38,30792	2,45380	Westharz	Bad Lauterberg
Pb740	18,59206	15,62749	38,58606	2,46910	Westharz	Hagental
Pb813	18,47556	15,62120	38,45071	2,46138	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb814	18,44530	15,61570	38,36215	2,45667	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb815	18,46204	15,61846	38,39009	2,45794	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb816	18,43015	15,61969	38,34738	2,45513	Mittelharz	Tanne
Pb817	18,44237	15,61799	38,35908	2,45613	Mittelharz	Tanne
Pb818	18,42760	15,61864	38,34470	2,45498	Mittelharz	Tanne
Pb819	18,48725	15,62212	38,45666	2,46170	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb820	18,48596	15,62294	38,45738	2,46156	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb828	18,49711	15,62819	38,47506	2,46191	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb831	18,41691	15,62099	38,32389	2,45341	Mittelharz	Clausthal
Pb832	18,41641	15,62158	38,32656	2,45340	Mittelharz	Oberschulenberg
Pb870	18,50460	15,62841	38,47724	2,46197	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb566	18,45561	15,61835	38,43454	2,46078	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb737	18,46130	15,61552	38,43514	2,46127	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb567	18,46359	15,61985	38,44016	2,46103	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb833	18,37959	15,61426	38,28139	2,45166	Mittelharz	Odertal bei St. Andreasberg
Pb880	18,46358	15,62120	38,44302	2,46098	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb881	18,48745	15,62572	38,46383	2,46157	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb882	18,48672	15,62428	38,46165	2,46168	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb883	18,50370	15,62743	38,47740	2,46216	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb884	18,50252	15,62644	38,47532	2,46219	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb834	18,49303	15,62438	38,46359	2,46178	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb835	18,45972	15,61994	38,44182	2,46106	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb836	18,45943	15,61882	38,43853	2,46096	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb837	18,49576	15,62675	38,47288	2,46205	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb838	18,45830	15,61993	38,43832	2,46085	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb839	18,45219	15,61893	38,43096	2,46053	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb840	18,45872	15,62045	38,44090	2,46094	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb841	18,46707	15,63177	38,38238	2,45544	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb842	18,43615	15,61102	38,36041	2,45751	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb843	18,44742	15,62040	38,42301	2,45974	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb844	18,46464	15,62169	38,44813	2,46118	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb845	18,46358	15,62200	38,44660	2,46106	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb885	18,47119	15,62223	38,44895	2,46119	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb886	18,45467	15,61982	38,43307	2,46051	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb887	18,45432	15,62016	38,43341	2,46045	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb888	18,45972	15,61973	38,44060	2,46105	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb892	18,46129	15,62023	38,43593	2,46073	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb893	18,46133	15,62089	38,43603	2,46070	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb894	18,46830	15,62226	38,46247	2,46203	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb895	18,46648	15,62159	38,46196	2,46199	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb539	18,47311	15,62195	38,43879	2,46064	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb554	18,45795	15,61810	38,44608	2,46164	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb546	18,46751	15,61972	38,45833	2,46217	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb547	18,47046	15,62160	38,44838	2,46122	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb729	18,45235	15,61809	38,42539	2,46029	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb762	18,42203	15,62130	38,34642	2,45472	Mittelharz	Tanne
Pb741	18,47634	15,61968	38,46652	2,46269	Mittelharz	St. Andreasberg

Analysen-Nr.	206/204	207/204	208/204	208/207	Region	Ort
Pb742	18,46643	15,61868	38,45194	2,46196	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb743	18,46904	15,62168	38,46196	2,46208	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb766	18,39552	15,61491	38,28707	2,45184	Mittelharz	Drängetal
Pb786	18,48305	15,62423	38,46118	2,46162	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb787	18,49457	15,62729	38,47407	2,46196	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb788	18,48738	15,62514	38,46280	2,46160	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb789	18,47695	15,62402	38,45594	2,46135	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb790	18,46437	15,61995	38,45299	2,46179	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb824	18,38345	15,61403	38,28675	2,45210	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb826	18,44816	15,61975	38,42213	2,45981	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb827	18,46415	15,62134	38,45366	2,46160	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb876	18,48464	15,62511	38,46136	2,46156	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb877	18,48526	15,62489	38,45428	2,46110	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb878	18,49336	15,62647	38,46544	2,46155	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb879	18,50327	15,62710	38,47176	2,46188	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb891	18,42963	15,61721	38,40433	2,45928	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb853	18,46592	15,63094	38,38068	2,45544	Ostharz	Bad Lauterberg
Pb822	18,38814	15,62006	38,30062	2,45201	Ostharz	Straßberg sw Harzgerode
Pb823	18,38706	15,61921	38,29334	2,45180	Ostharz	Straßberg sw Harzgerode
Pb730	18,16173	15,59761	38,08590	2,44179	Mittelharz	St. Andreasberg
Pb540	18,39046	15,61966	38,30014	2,45208	Südharz	Harzgerode
Pb545	18,42247	15,61171	38,36738	2,45750	Südharz	Neudorf
Pb723	18,37331	15,61850	38,28690	2,45138	Südharz	Mansfeld
Pb712	18,43669	15,61044	38,40090	2,45996	Südharz	Neudorf
Pb744	18,37270	15,61700	38,35050	2,45571	Südharz	Stolberg
Pb745	18,39753	15,61758	38,29620	2,45220	Südharz	Neudorf
Pb748	18,49746	15,63269	38,43317	2,45851	Südharz	Straßberg
Pb767	18,43736	15,62439	38,36081	2,45518	Südharz	Rottleberode
Pb749	18,42269	15,62275	38,34508	2,45443	Südharz	Neudorf
Pb1013	18,11539	15,52595	36,20752	2,34577	Südharz	
Pb746	18,18238	15,57118	38,22961	2,45518	Südharz	Neudorf
Pb747	18,18149	15,57246	38,24721	2,45608	Südharz	Harzgerode
Pb439	18,21412	15,60134	38,09920	2,44208	rhein. Schiefergebirge	Sauerland
Pb440	18,22216	15,60471	37,96998	2,43333	rhein. Schiefergebirge	Sauerland
Pb441	18,23175	15,60462	38,13510	2,44379	rhein. Schiefergebirge	Sauerland
Pb442	18,32783	15,61028	38,24772	2,45014	rhein. Schiefergebirge	Sauerland
Pb443	18,28313	15,61047	38,21576	2,44805	rhein. Schiefergebirge	Sauerland
Pb444	18,36741	15,61236	38,28791	2,45240	rhein. Schiefergebirge	Sauerland
Pb445	18,41865	15,61307	38,30798	2,45360	rhein. Schiefergebirge	Sauerland
Pb446	18,41280	15,61249	38,30683	2,45361	rhein. Schiefergebirge	Sauerland
Pb447	18,36827	15,60973	38,28029	2,45236	rhein. Schiefergebirge	Sauerland
Pb1011	18,36792	15,61203	38,28714	2,45243	rhein. Schiefergebirge	Hintertaunus-Einheit
Pb448	18,47824	15,61906	38,47881	2,46360	rhein. Schiefergebirge	Hintertaunus-Einheit
Pb449	18,46973	15,61823	38,46349	2,46273	rhein. Schiefergebirge	Hintertaunus-Einheit
Pb450	18,48529	15,61993	38,48808	2,46406	rhein. Schiefergebirge	Hintertaunus-Einheit
Pb451	18,46953	15,62157	38,43529	2,46041	rhein. Schiefergebirge	Hintertaunus-Einheit
Pb452	18,18491	15,59926	38,10825	2,44303	rhein. Schiefergebirge	Siegerland
Pb453	18,22934	15,60084	38,07775	2,44075	rhein. Schiefergebirge	Siegerland
Pb454	18,37515	15,64206	38,31112	2,44934	rhein. Schiefergebirge	Sauerland
Pb455	18,34575	15,61084	38,27693	2,45198	rhein. Schiefergebirge	Berg. Land
Pb456	18,46481	15,61947	38,45407	2,46196	rhein. Schiefergebirge	Berg. Land
Pb457	18,20791	15,59889	38,09035	2,44183	rhein. Schiefergebirge	Hintertaunus-Einheit
Pb458	18,43968	15,61597	38,40821	2,45956	rhein. Schiefergebirge	Vordertaunus-Einheit
Pb459	18,25638	15,59771	38,20699	2,44953	rhein. Schiefergebirge	Siegerland
Pb460	18,21332	15,59933	38,08831	2,44179	rhein. Schiefergebirge	Hunsrück
Pb461	18,20995	15,59988	38,09061	2,44173	rhein. Schiefergebirge	
Pb462	18,18204	15,60436	38,11857	2,44281	rhein. Schiefergebirge	Siegerland
Pb463	18,19366	15,60090	38,09377	2,44176	rhein. Schiefergebirge	Hunsrück
Pb464	18,28843	15,60148	38,21666	2,44957	rhein. Schiefergebirge	Hunsrück
Pb465	18,20141	15,60059	38,09832	2,44214	rhein. Schiefergebirge	Siegerland
Pb466	18,20368	15,60193	38,10567	2,44238	rhein. Schiefergebirge	Siegerland
Pb467	18,27262	15,60633	38,11596	2,44243	rhein. Schiefergebirge	Hunsrück

Analysen-Nr.	206/204	207/204	208/204	208/207	Region	Ort
Pb468	18,20548	15,60333	38,10734	2,44199	rhein. Schiefergebirge	Siegerland
Pb469	18,27081	15,60231	38,16137	2,44581	rhein. Schiefergebirge	Lahnmulde
Pb470	18,46827	15,61874	38,46420	2,46269	rhein. Schiefergebirge	Hintertaunus-Einheit
Pb471	18,46499	15,61797	38,45087	2,46200	rhein. Schiefergebirge	Hintertaunus-Einheit
Pb473	18,51249	15,61748	38,49007	2,46460	rhein. Schiefergebirge	Hintertaunus-Einheit
Pb474	18,51222	15,61859	38,48970	2,46450	rhein. Schiefergebirge	Hintertaunus-Einheit
Pb475	18,48171	15,61665	38,48088	2,46408	rhein. Schiefergebirge	Hintertaunus-Einheit
Pb476	18,48316	15,61798	38,47098	2,46327	rhein. Schiefergebirge	
Pb477	18,48618	15,61836	38,49144	2,46448	rhein. Schiefergebirge	
Pb478	18,48605	15,61932	38,48490	2,46397	rhein. Schiefergebirge	
Pb479	18,45888	15,61742	38,44549	2,46171	rhein. Schiefergebirge	
Pb480	18,46488	15,61735	38,45743	2,46245	rhein. Schiefergebirge	
Pb481	18,42979	15,61573	38,41295	2,45995	rhein. Schiefergebirge	
Pb482	18,46631	15,61398	38,44724	2,46234	rhein. Schiefergebirge	
Pb483	18,46601	15,61555	38,45257	2,46243	rhein. Schiefergebirge	
Pb484	18,23315	15,59536	38,06360	2,44070	rhein. Schiefergebirge	Hintertaunus-Einheit
Pb485	18,35090	15,60400	38,25852	2,45180	rhein. Schiefergebirge	Hunsrück
Pb486	18,48041	15,61764	38,47981	2,46387	rhein. Schiefergebirge	
Pb487	18,47255	15,61614	38,46477	2,46314	rhein. Schiefergebirge	
Pb488	18,24130	15,60180	38,13019	2,44390	rhein. Schiefergebirge	Lahnmulde
Pb489	18,45918	15,61224	38,42194	2,46103	rhein. Schiefergebirge	Hintertaunus-Einheit
Pb490	18,47607	15,61088	38,38529	2,46022	rhein. Schiefergebirge	Hintertaunus-Einheit
Pb491	18,50053	15,61001	38,43206	2,46171	rhein. Schiefergebirge	Hintertaunus-Einheit
Pb508	18,53461	15,61960	38,51606	2,46587	rhein. Schiefergebirge	Hintertaunus-Einheit
Pb509	18,44789	15,61428	37,59727	2,40783	rhein. Schiefergebirge	Hunsrück
Pb510	18,47549	15,61742	38,46078	2,46269	rhein. Schiefergebirge	Hintertaunus-Einheit
Pb511	18,47840	15,61794	38,41710	2,45992	rhein. Schiefergebirge	Hintertaunus-Einheit
Pb512	18,48291	15,61921	38,48638	2,46404	rhein. Schiefergebirge	Hintertaunus-Einheit
Pb513	18,49242	15,62040	38,48877	2,46397	rhein. Schiefergebirge	Hintertaunus-Einheit
Pb514	18,47589	15,61779	38,47443	2,46347	rhein. Schiefergebirge	Hintertaunus-Einheit
Pb515	18,47967	15,61831	38,37769	2,45731	rhein. Schiefergebirge	Hintertaunus-Einheit
Pb516	18,49104	15,62039	38,49115	2,46413	rhein. Schiefergebirge	
Pb517	18,50145	15,62027	38,50543	2,46510	rhein. Schiefergebirge	Hintertaunus-Einheit
Pb518	18,48312	15,61826	38,48866	2,46434	rhein. Schiefergebirge	Hintertaunus-Einheit
Pb519	18,22717	15,60188	38,12400	2,44352	rhein. Schiefergebirge	Sauerland
Pb520	18,50395	15,61951	38,51981	2,46611	rhein. Schiefergebirge	Hintertaunus-Einheit
Pb521	18,48521	15,62003	38,48613	2,46391	rhein. Schiefergebirge	Hunsrück
Pb522	18,44044	15,61522	38,35168	2,45603	rhein. Schiefergebirge	Hunsrück
Pb523	18,46649	15,61962	38,45784	2,46220	rhein. Schiefergebirge	Hintertaunus-Einheit
Pb524	18,47411	15,61831	38,47102	2,46321	rhein. Schiefergebirge	Hintertaunus-Einheit
Pb525	18,47881	15,61666	38,47943	2,46398	rhein. Schiefergebirge	Hintertaunus-Einheit
Pb526	18,48902	15,61482	38,49293	2,46512	rhein. Schiefergebirge	Hintertaunus-Einheit
Pb527	18,48021	15,61945	38,47911	2,46355	rhein. Schiefergebirge	Hintertaunus-Einheit
Pb528	18,47927	15,61901	38,47877	2,46363	rhein. Schiefergebirge	Hintertaunus-Einheit
Pb529	18,47915	15,61856	38,48281	2,46389	rhein. Schiefergebirge	Hintertaunus-Einheit
Pb530	18,47723	15,61695	38,47919	2,46386	rhein. Schiefergebirge	Hintertaunus-Einheit
Pb537	18,41343	15,61291	38,35688	2,45672	rhein. Schiefergebirge	Siegerland
Pb552	18,43546	15,61598	38,38111	2,45793	rhein. Schiefergebirge	Salchendorf, Siegerland
Pb549	18,40182	15,61137	38,29969	2,45333	rhein. Schiefergebirge	Siegerland
Pb725	18,32830	15,60490	38,25714	2,45162	rhein. Schiefergebirge	Mechernich
Pb739	18,39301	15,61456	38,29454	2,45253	rhein. Schiefergebirge	Trautenstein
Pb543	18,75914	15,68035	38,90669	2,48119	rhein. Schiefergebirge	Siegen
Pb572	14,48016	12,34054	30,29831	2,45435	rhein. Schiefergebirge	Bad Ems
Pb724	18,59872	15,63259	38,52502	2,46438	Teuteburger Wald	Lage, Lippe, Detmold
Pb777	18,33182	15,60180	38,30172	2,45500	Teuteburger Wald	Silberberg
Pb778	18,32976	15,60616	38,32238	2,45559	Teuteburger Wald	Silberberg
Pb779	18,47397	15,61438	38,44340	2,46206	Teuteburger Wald	Piesberg
Pb780	18,42356	15,61074	38,42163	2,46125	Teuteburger Wald	Ibbenbühren
Pb781	18,60068	15,63611	38,53379	2,46440	Teuteburger Wald	Südl. Helpup, Kreis Lippe
Pb782	18,60159	15,63535	38,53651	2,46468	Teuteburger Wald	Helpup, Kreis Lippe
Pb783	18,38864	15,60972	38,26005	2,45115	Teuteburger Wald	Wallenhorst
Pb784	18,38634	15,61077	38,36698	2,45775	Teuteburger Wald	Schafberg, Ibbenbühren

Analysen-Nr.	206/204	207/204	208/204	208/207	Region	Ort
Pb785	18,33841	15,60323	38,30688	2,45508	Teuteburger Wald	Silberberg
Pb532	18,90230	15,64233	38,64826	2,47074	Hohe Tauern (Kärnten/Salzburger land)	Goldzechscharfe, Grad zwischen Sonnblick 3105m und Hocharn 3253m
Pb542	18,66082	15,64290	38,56833	2,46561	Giesener Berge	Hildesheim
Pb683	18,40845	15,60815	38,36654	2,45809	Schwäbische Alb	Böhringen
Pb684	18,40100	15,61163	38,36827	2,45800	Schwäbische Alb	Böhringen
Pb731	18,81501	15,66063	39,06278	2,49433	Schwarzwald	Wildberg
Pb733	18,43871	15,61636	38,41058	2,45962	Schwarzwald	Wildberg
Pb688	18,38397	15,62064	38,42405	2,46041	Erzgebirge	Feiberg
Pb689	18,32472	15,58855	38,35979	2,46075	Erzgebirge	Schönborn
Pb690	18,39298	15,60377	38,37416	2,45922	Erzgebirge	Schönborn
Pb691	18,36950	15,59924	38,25200	2,45210	Erzgebirge	Schönborn
Pb692	18,38066	15,60599	38,38131	2,45955	Erzgebirge	Schönborn
Pb693	18,41061	15,60624	38,34754	2,45724	Erzgebirge	Schönborn
Pb694	18,34052	15,60848	38,34819	2,45690	Erzgebirge	Freiberg
Pb695	18,35593	15,60222	38,35298	2,45761	Erzgebirge	Freiberg
Pb696	18,26964	15,60140	38,23470	2,45083	Erzgebirge	Freiberg
Pb697	18,32735	15,60270	38,30219	2,45450	Erzgebirge	Freiberg
Pb698	18,28373	15,60149	38,24236	2,45085	Erzgebirge	Freiberg
Pb849	18,41723	15,60857	38,37648	2,45858	Erzgerbirge	Dippoldiswalde
Pb851	18,41619	15,60720	38,37033	2,45848	Erzgerbirge	Dippoldiswalde
Pb852	18,40925	15,60180	38,34690	2,45776	Erzgerbirge	Dippoldiswalde
Pb896	18,38899	15,58961	38,12583	2,44671	Erzgerbirge	Dippoldiswalde
Pb897	18,39599	15,58920	38,19626	2,45101	Erzgerbirge	Dippoldiswalde
Pb898	18,45562	15,62373	38,38086	2,45686	Erzgerbirge	Dippoldiswalde
Pb900	18,45503	15,62151	38,38226	2,45698	Erzgerbirge	Dippoldiswalde
Pb901	18,45304	15,61918	38,37647	2,45707	Erzgerbirge	Dippoldiswalde
Pb902	18,45374	15,62007	38,37644	2,45687	Erzgerbirge	Dippoldiswalde
Pb903	18,45374	15,62007	38,37644	2,45687	Erzgerbirge	Freiberg
Pb904	18,25848	15,58807	38,24756	2,45367	Erzgerbirge	Freiberg
Pb905	18,25818	15,59209	38,25729	2,45372	Erzgerbirge	Freiberg
Pb906	18,30815	15,59616	38,41663	2,46323	Erzgerbirge	Freiberg
Pb907	18,30724	15,59408	38,40617	2,46288	Erzgerbirge	Freiberg
Pb908	18,41455	15,60517	38,36322	2,45839	Erzgerbirge	Freiberg
Pb909	18,41448	15,60777	38,35768	2,45763	Erzgerbirge	Freiberg
Pb910	18,41368	15,60654	38,36367	2,45812	Erzgerbirge	Freiberg
Pb913	18,40861	15,60464	38,34585	2,45666	Erzgerbirge	Freiberg
Pb914	18,41196	15,60765	38,33937	2,45574	Erzgerbirge	Freiberg
Pb915	18,41609	15,61186	38,37664	2,45778	Erzgerbirge	Freiberg
Pb916	18,40847	15,60243	38,25544	2,45218	Erzgerbirge	Freiberg
Pb918	18,42040	15,60827	38,36311	2,45784	Erzgerbirge	Freiberg
Pb919	18,43319	15,61906	38,31178	2,45289	Erzgerbirge	Freiberg
Pb920	18,43578	15,61907	38,35379	2,45557	Erzgerbirge	Freiberg
Pb921	18,46594	15,62195	38,38270	2,45699	Erzgerbirge	Freiberg
Pb922	18,42936	15,60965	38,33540	2,45635	Erzgerbirge	Freiberg
Pb568	18,39731	15,62007	38,30220	2,45210	Erzgebirge	Freiberg
Pb721	18,38604	15,60674	38,26738	2,45190	Erzgebirge	Freiberg
Pb732	18,30587	15,58454	38,38370	2,46287	Erzgebirge	Freiberg
Pb912	18,35960	15,54552	38,15365	2,45428	Erzgerbirge	Freiberg
Pb850	18,39314	15,58992	38,19504	2,45061	Erzgerbirge	Dippoldiswalde
Pb899	17,77140	15,17066	35,37799	2,33136	Erzgerbirge	Dippoldiswalde
Pb571	16,59398	14,18994	35,21780	2,47288	Erzgebirge	Brand-Erbisdorf
Pb917	18,19117	15,46905	37,15024	2,40376	Erzgerbirge	Freiberg

Tabelle VI.6 Leitfähigkeit (LFK) für diverse Silberbarren des Mittelalters

Inventar-Nr.	LFK-Nr.	LFK Avers (MS/m)	Std-Abw	LFK Revers (MS/m)	Std-Abw	Diff. Av-Rev	Fehler Diff.	Mittel-wert	Fehler
Bestand Hannover									
1	1	20,0	0,3	12,7	2,9	7,2	1,6	16,3	1,6
2	2	25,0	0,6	22,1	1,0	2,9	0,8	23,6	0,8
3	3	19,2	0,5	11,2	0,8	8,0	0,6	15,2	0,6
4	4	23,8	1,1	17,0	1,8	6,8	1,5	20,4	1,5
5	5	20,1	0,9	16,4	1,4	3,7	1,2	18,2	1,2
6	6	17,2	0,5	11,3	1,7	5,9	1,1	14,2	1,1
7	7	14,2	1,9	13,5	2,1	0,6	2,0	13,8	2,0
8	8	17,1	2,1	15,2	0,9	1,9	1,5	16,2	1,5
9	9	25,2	1,9	18,0	1,9	7,2	1,9	21,6	1,9
10	10	20,5	1,0	12,5	1,2	8,0	1,1	16,5	1,1
11	11	28,1	0,6	19,8	1,9	8,4	1,3	24,0	1,3
12	12	20,0	1,3	12,9	0,6	7,1	1,0	16,4	1,0
13	13	21,7	0,9	13,3	0,8	8,4	0,8	17,5	0,8
14	14	24,8	0,5	20,8	1,3	4,0	0,9	22,8	0,9
15	15	18,3	2,7	14,0	3,6	4,3	3,1	16,1	3,1
16	16	24,2	0,7	21,0	2,6	3,2	1,7	22,6	1,7
17	17	29,4	1,7	20,6	0,1	8,7	0,9	25,0	0,9
18	18	31,3	0,0	13,6	4,3	17,6	2,1	22,4	2,1
19	19	16,5	1,3	13,6	0,6	2,8	1,0	15,0	1,0
20	20	16,9	1,8	13,9	1,5	3,0	1,6	15,4	1,6
Bestand Berlin (Barren diverser Herkunft, meist deutsches Mittelalter)									
MK Berlin	21	18,5	1,8	15,4	0,5	3,1	1,1	17,0	1,1
MK Berlin	22	18,8	0,7	13,5	2,5	5,3	1,6	16,1	1,6
MK Berlin	23	21,5	0,9	15,9	1,1	5,6	1,0	18,7	1,0
MK Berlin	24	20,9	0,4	20,1	0,6	0,8	0,5	20,5	0,5
MK Berlin	25	17,8	0,5	11,6	1,7	6,2	1,1	14,7	1,1
MK Berlin	26	15,0	1,4	10,6	2,4	4,4	1,9	12,8	1,9
MK Berlin	27	13,4	0,8	10,2	3,6	3,3	2,2	11,8	2,2
MK Berlin	28	41,7	2,1	33,6	1,5	8,1	1,8	37,7	1,8
MK Berlin	29	16,5	1,2	12,6	0,7	4,0	1,0	14,5	1,0
MK Berlin	30	20,4	1,3	15,0	1,5	5,4	1,4	17,7	1,4
MK Berlin	31	15,2	0,9	10,6	1,6	4,6	1,2	12,9	1,2
MK Berlin	32	24,3	0,2	20,2	0,7	4,1	0,4	22,2	0,4
MK Berlin	33	38,8	4,9	24,2	2,3	14,6	3,6	31,5	3,6
MK Berlin	34	20,7	0,3	14,4	0,6	6,3	0,5	17,5	0,5
MK Berlin	35	19,9	0,7	12,3	1,6	7,5	1,2	16,1	1,2
MK Berlin	36	21,7	0,1	15,9	2,1	5,8	1,1	18,8	1,1
Bestand Erfurt									
3097/98	37	40,9	2,9	33,3	4,6	7,7	3,7	37,1	5,4
3098/98	38	40,3	2,0	33,9	2,1	6,4	2,0	37,1	4,5
3099/98	39	53,6	1,6	44,9	2,9	8,7	2,2	49,3	6,1
3100/98	40	47,2	3,6	41,6	3,5	5,6	3,5	44,4	4,0
3101/98	41	41,0	2,1	36,5	8,8	4,6	5,5	38,7	3,2
3104/98	42	41,1	2,3	35,2	5,7	5,9	4,0	38,2	4,1
3105/98	43	40,6	1,7	35,6	1,4	5,0	1,6	38,1	3,5
3106/98	44	50,1	1,3	40,3	5,9	9,8	3,6	45,2	6,9
3107/98	45	47,7	0,8	43,0	3,1	4,7	1,9	45,4	3,3
3108/98	46	40,3	3,5	32,2	11,7	8,2	7,6	36,3	5,8
3109/98	47	29,2	6,2	24,1	1,4	5,1	3,8	26,7	3,6
3110/98	48	45,6	0,9	31,2	4,7	14,4	2,8	38,4	10,2

Inventar-Nr.	LFK-Nr.	LFK Avers (MS/m)	Std-Abw	LFK Revers (MS/m)	Std-Abw	Diff. Av-Rev	Fehler Diff.	Mittel-wert	Fehler
Bestand Braunschweig									
B8	49	15,5	1,1	11,2	0,3	4,2	0,7	13,3	3,0
B6	50	20,3	1,3	14,6	2,5	5,7	1,9	17,5	4,0
B3	51	41,7	1,2	33,9	1,9	7,7	1,6	37,8	5,5
B2	52	13,9	2,0	10,7	2,8	3,2	2,4	12,3	2,2
B9	53	23,9	1,1	19,0	2,9	4,9	2,0	21,4	3,5
B1	54	16,1	2,4	11,0	1,3	5,1	1,9	13,5	3,6
B4	55	16,1	1,5	11,7	1,7	4,4	1,6	13,9	3,1
BT1	56	20,4	0,5	13,9	2,2	6,5	1,4	17,1	4,6
B10	57	37,0	5,2	24,8	0,4	12,2	2,8	30,9	8,6
BT3	58	20,1	0,3	11,3	2,4	8,8	1,3	15,7	6,2
BT6	59	21,7	0,2	15,7	3,1	6,0	1,6	18,7	4,2
B5	60	20,0	0,7	12,7	1,8	7,3	1,3	16,4	5,2

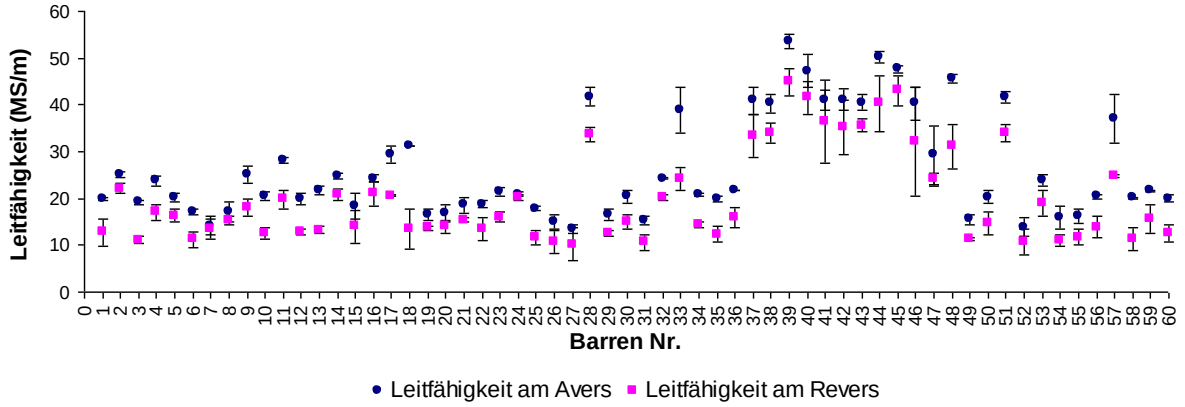


Abb. VI.1 LFK-Werte aus Tabelle VI.1. Während die norddeutschen Barren im Schnitt eine ähnliche LFK zeigen, stechen die mitteldeutschen durch LFK-Werte um 40 MS/m deutlich heraus. Damit ist es mit dieser einfachen, mobilen Methode möglich, eine Erstunterscheidung der Barrengruppen an Hand ihrer LFK durchzuführen.

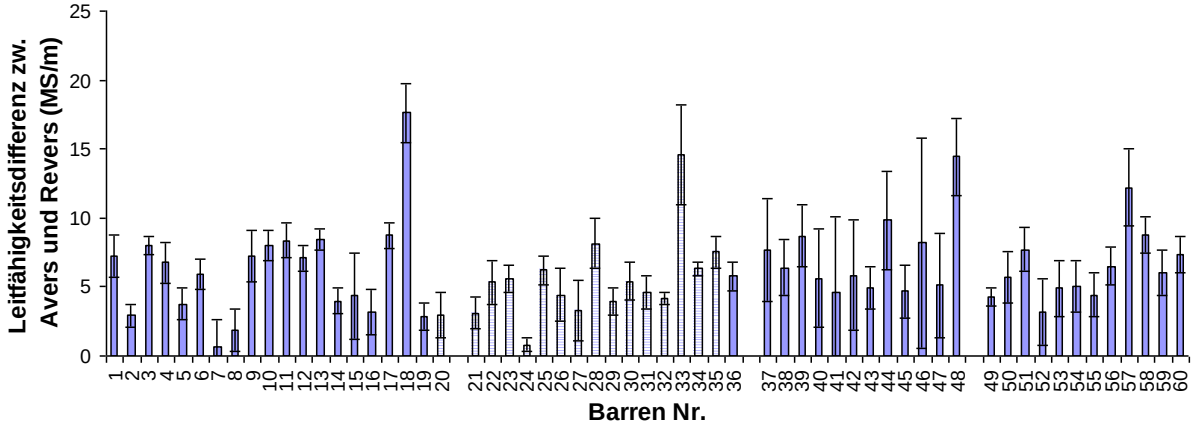


Abb. VI.2 Differenzen der LFK-Werte aus Tabelle VI.1. Die ähnlichen Differenzen deuten auf eine grundsätzlich ähnliche Herstellungsmethode (Guss in eine schlecht wärmeleitende Gussform, wie z. B. Sand).

Tabelle VI.7 Die wichtigsten Spurenelemente für die Silberbarren in mg/kg, VB ist der Vertrauensbereich (95 %, n = 180, F = n-1) $VB = \pm \frac{t(P, f) \cdot s}{\sqrt{n}}$

Barren	208Pb	VB	209Bi	VB	197Au	VB	202Hg	VB	205Tl	VB	66Zn	VB	103Rh	VB	105Pd	VB	118Sn	VB	121Sb	VB	125Te	VB	195Pt	VB
12	51422	2970	11861	629	572	30	9,4	0,5	4,0	0,2	1,8	0,6	2,3	0,1	3,3	0,2	0,4	0,1	1,0	0,2	0,8	0,2	0,10	0,02
6	60666	3003	5774	311	453	22	7,4	0,7	17,7	0,8	0,6	0,7	2,6	0,1	3,7	0,2	0,2	0,1	3,8	0,6	1,5	0,1	0,16	0,02
7	30557	2319	3825	302	393	30	2,6	0,6	1,0	0,1	0,3	0,6	1,4	0,1	2,6	0,2	0,1	0,1	0,2	0,0	0,1	0,1	0,10	0,01
8	130450	9064	7173	525	921	45	11,3	0,2	3,0	0,2	1,0	0,3	4,6	0,4	6,4	0,4	0,3	0,1	0,6	0,1	1,9	0,1	0,29	0,02
9	64154	3860	2031	154	850	55	25,1	1,9	4,2	0,2	0,4	0,6	2,4	0,1	3,5	0,2	0,1	0,1	0,3	0,0	1,6	0,1	0,16	0,01
10	22483	3865	77351	14691	1007	103	11,1	0,6	456,2	51,9	0,3	0,5	1,4	0,2	3,7	0,3	0,1	0,1	0,5	0,2	2,2	0,1	0,16	0,02
11	43825	3506	4187	312	416	23	7,0	0,3	1,5	0,1	0,6	0,7	2,3	0,1	3,9	0,2	0,1	0,1	4,1	0,7	1,0	0,1	0,10	0,02
23	40668	3357	3703	353	371	27	5,0	0,2	1,3	0,1	0,6	0,7	1,7	0,1	2,3	0,1	0,2	0,1	0,7	0,1	0,3	0,2	0,16	0,01
15	54995	1735	2879	104	715	23	9,1	0,2	3,4	0,1	1,0	0,7	2,2	0,1	3,9	0,2	0,1	0,1	2,7	0,2	1,7	0,1	0,16	0,02
16	53455	2120	10800	424	456	14	9,5	0,2	10,3	0,4	35,8	182,0	2,4	0,1	4,0	0,1	0,0	0,1	1,0	0,1	1,9	0,1	0,10	0,02
17K	62699	2489	7673	354	931	32	14,3	0,7	16,3	0,6	2,2	2,5	2,6	0,1	4,1	0,2	0,1	0,1	3,6	0,3	2,4	0,1	0,16	0,02
17T	66187	3771	9495	505	986	72	23,3	1,7	26,0	1,3	0,6	1,6	3,0	0,1	4,8	0,2	0,0	0,1	2,7	0,3	2,6	0,1	0,23	0,02
18	70510	3127	6814	329	813	35	17,2	0,5	18,2	0,8	0,3	1,6	2,7	0,1	4,4	0,2	0,1	0,1	8,7	0,8	1,7	0,1	0,16	0,02
19	61051	2795	4747	225	800	34	13,5	0,4	17,5	0,8	0,6	1,6	2,7	0,1	4,4	0,2	0,0	0,1	1,3	0,1	2,2	0,1	0,16	0,02
20	80075	3576	4018	241	780	27	10,3	0,2	1,7	0,1	2,4	1,8	2,4	0,1	3,3	0,2	0,2	0,1	3,3	1,4	1,2	0,2	0,23	0,02
22	45751	1941	453	19	465	20	8,9	0,3	1,7	0,1	0,1	0,7	2,0	0,1	3,5	0,1	0,1	0,1	3,4	0,2	1,6	0,1	0,16	0,01
26	75796	2781	20753	797	888	33	5,0	0,1	1,4	0,1	0,5	0,7	3,2	0,1	5,5	0,2	0,1	0,1	1,3	0,2	2,7	0,1	0,16	0,02
27	52898	2980	39412	1847	2640	164	7,3	0,0	30,2	1,5	0,3	0,7	2,6	0,1	5,5	0,3	0,1	0,1	6,7	1,1	4,0	0,0	0,29	0,03
28	112089	6392	11947	695	1094	135	5,5	0,1	22,2	1,2	0,5	0,7	3,9	0,3	6,8	0,4	0,0	0,1	56,0	5,7	3,8	0,0	0,23	0,03
21r	38537	2739	5980	476	584	42	3,7	0,0	1,0	0,1	0,0	0,7	1,7	0,1	3,5	0,2	0,0	0,1	1,3	0,1	1,3	0,1	0,16	0,02
21m	57948	2138	10501	369	898	28	7,9	0,1	1,8	0,1	0,2	3,6	2,4	0,1	4,1	0,2	0,0	0,1	0,9	0,1	2,6	0,1	0,16	0,02
25	56985	2489	3982	186	867	34	5,5	0,0	0,7	0,0	0,5	0,7	2,3	0,1	4,2	0,2	0,0	0,1	1,0	0,1	2,4	0,1	0,16	0,01
30	38306	1795	21419	1109	2739	137	5,5	0,0	97,6	4,7	0,3	0,7	1,7	0,1	3,9	0,2	0,0	0,1	0,9	0,1	2,6	0,1	0,42	0,03
24	48854	2615	3511	182	760	45	5,0	0,0	0,6	0,0	0,3	0,7	2,1	0,1	3,7	0,2	0,0	0,1	1,9	0,1	1,9	0,1	0,16	0,02
32	62507	2327	12268	495	896	27	3,4	0,1	3,5	0,1	0,9	0,7	2,5	0,1	3,9	0,1	0,0	0,1	1,3	0,1	1,9	0,1	0,16	0,01
33	78428	3527	55483	2405	942	64	4,2	0,1	138,4	5,8	0,6	0,7	3,0	0,1	6,2	0,3	0,1	0,1	19,9	6,2	2,7	0,1	0,23	0,02
34	63191	2854	11231	577	1092	52	3,7	0,1	18,6	1,0	0,3	0,7	2,5	0,1	5,0	0,2	0,1	0,1	0,3	0,0	3,1	0,1	0,23	0,02
36	79433	4421	13669	696	1609	120	4,4	0,0	3,4	0,2	0,1	0,6	2,8	0,1	5,2	0,2	0,0	0,1	1,1	0,4	2,3	0,1	0,29	0,02
37	139566	6645	28516	1488	776	35	8,4	0,0	7,0	0,3	0,3	0,3	4,4	0,2	6,3	0,3	0,0	0,1	4,1	0,3	3,4	0,1	0,16	0,02
38	76138	4538	302073	16252	3674	209	7,6	0,2	1305,5	74,5	0,8	0,7	2,9	0,2	6,1	0,4	0,1	0,1	22,1	2,0	4,1	0,0	0,29	0,02
31	39019	2716	142629	15756	911	75	5,2	0,1	367,4	30,9	0,8	0,6	1,9	0,1	4,4	0,2	0,0	0,1	13,1	3,7	2,7	0,1	0,16	0,01
39	119921	6129	12912	818	2244	135	7,0	0,0	41,9	2,0	0,9	0,6	4,1	0,2	5,9	0,3	0,0	0,1	4,8	0,4	4,5	0,0	0,29	0,02
32	23367	4202	15912	3772	503	177	1,8	0,0	24,6	5,8	0,6	0,7	1,1	0,2	2,2	0,3	0,0	0,1	5,1	1,6	0,6	0,1	0,29	0,03
E4	73506	3674	6210	392	1017	93	8,9	2,3	2,3	0,1	1,1	0,7	3,9	0,2	7,9	0,4	0,5	0,1	12,6	0,6	2,8	0,1	0,23	0,02

Barren	208Pb	VB	209Bi	VB	197Au	VB	202Hg	VB	205Tl	VB	66Zn	VB	103Rh	VB	105Pd	VB	118Sn	VB	121Sb	VB	125Te	VB	195Pt	VB
E6	45216	4648	4243	816	875	152	2,9	0,0	4,7	0,8	0,6	0,7	1,7	0,3	3,7	0,5	0,0	0,1	3,4	0,7	2,0	0,1	0,16	0,03
E7	89491	4582	70508	4027	728	35	4,1	0,1	42,3	2,6	1,1	0,7	3,0	0,1	5,0	0,3	0,1	0,1	4,3	0,2	5,3	0,0	0,23	0,02
E9	102288	4347	15097	788	5368	255	4,9	0,1	4,1	0,2	0,8	0,7	4,7	0,2	8,6	0,4	0,0	0,1	3,2	0,2	4,0	0,1	0,36	0,02
E12	122874	6689	16130	985	3676	207	6,0	0,1	5,2	0,3	0,9	0,7	3,4	0,2	6,2	0,3	0,1	0,1	1,1	0,1	7,4	0,2	1,08	0,07
E14	108151	5757	65500	4053	2713	158	6,6	0,1	3,3	0,2	0,6	0,7	4,5	0,2	8,5	0,5	0,2	0,1	1,5	0,1	7,0	0,2	0,75	0,06
E15	156578	7744	60541	3695	2484	122	6,0	0,1	1,2	0,1	0,9	0,6	5,7	0,3	10,1	0,5	0,1	0,1	6,8	0,4	4,2	0,0	0,29	0,02
47	62207	2828	8323	345	572	23	4,9	0,1	21,9	0,9	1,1	0,7	2,6	0,1	4,4	0,1	0,1	0,1	1,0	0,1	2,6	0,1	0,16	0,02
E32	56108	3949	34676	4744	1116	164	4,6	0,1	66,9	5,0	1,2	0,7	2,4	0,2	4,4	0,3	0,2	0,1	28,6	1,8	3,4	0,1	0,42	0,04
E6	65545	2728	8218	606	1689	127	3,9	0,1	9,6	0,6	1,1	0,7	3,2	0,1	5,9	0,3	0,1	0,1	6,9	0,4	3,4	0,1	0,29	0,02
49	78620	3518	2525	138	1065	75	5,0	0,1	5,7	0,2	13,2	0,6	2,4	0,1	3,8	0,2	0,1	0,1	0,8	0,1	2,0	0,1	0,16	0,02
51	119429	5430	24954	1318	889	62	3,7	0,1	4,4	0,2	12,5	0,2	3,4	0,2	5,5	0,2	0,2	0,1	2,9	0,2	2,3	0,1	0,23	0,02
52	19002	4027	5291	1231	663	245	2,1	0,2	21,9	5,8	14,4	0,6	0,7	0,2	1,5	0,4	0,1	0,1	0,3	0,0	0,1	0,0	0,10	0,04
53	73442	4429	29011	2074	1107	57	7,1	0,0	1,2	0,1	14,6	0,6	2,9	0,1	5,4	0,2	0,1	0,1	1,1	0,1	2,8	0,1	0,23	0,02
55	93343	4753	20866	1104	791	38	6,0	0,0	1,9	0,1	16,4	0,5	3,2	0,1	4,9	0,2	0,2	0,0	2,6	0,3	2,7	0,1	0,16	0,02
57	66722	4402	4539	379	939	103	3,6	0,1	21,5	1,5	17,6	0,6	2,5	0,2	4,2	0,3	0,0	0,1	2,2	0,2	2,3	0,1	0,16	0,02
52	56879	3506	18464	982	4198	236	6,2	0,0	106,3	5,3	17,7	0,6	2,9	0,2	6,2	0,3	0,1	0,1	0,4	0,1	3,5	0,0	0,49	0,04
63-1	86987	4451	9413	475	736	36	6,8	0,0	31,0	1,5	15,6	0,6	2,9	0,2	4,8	0,2	0,1	0,1	2,3	0,2	3,5	0,0	0,16	0,02
50	82494	4477	6478	311	384	17	6,8	0,0	3,5	0,2	15,9	0,6	2,8	0,1	5,0	0,3	0,1	0,0	11,6	1,3	2,8	0,1	0,16	0,02
59	71131	3380	10791	493	2173	124	5,0	0,1	8,4	0,4	14,4	0,6	2,8	0,1	5,1	0,2	0,0	0,1	0,6	0,0	3,3	0,1	0,23	0,02
60	5058	2526	257	250	48	27	1,2	0,2	1,7	1,0	15,0	0,7	0,2	0,1	0,3	0,3	0,0	0,1	0,2	0,0	0,8	0,0	0,03	0,01
62	33076	1427	6356	287	2354	98	11,1	0,3	9,4	0,4	14,1	0,6	1,1	0,0	2,3	0,1	0,0	0,1	0,3	0,0	3,3	0,1	0,29	0,02
63a	21786	2962	11457	2212	598	153	2,9	0,2	13,1	2,1	14,7	0,6	0,9	0,1	2,1	0,2	0,1	0,1	0,6	0,1	1,5	0,0	0,23	0,04
61	56900	3386	150832	8308	890	79	4,4	0,0	650,0	35,5	13,7	0,6	1,9	0,1	4,6	0,3	0,1	0,1	18,9	2,1	2,8	0,1	0,29	0,02
63a	25575	3901	15604	2783	825	201	2,8	0,0	16,3	2,8	13,7	0,6	1,4	0,1	2,6	0,3	0,0	0,1	0,7	0,1	2,7	0,1	0,29	0,05
60	1985	1033	92	38	27	12	0,2	0,2	0,9	0,3	14,1	0,6	0,1	0,0	0,2	0,1	0,0	0,1	0,2	0,0	0,9	0,2	0,03	0,00
63-9	93193	4585	8517	461	671	33	4,9	0,1	27,3	1,4	14,0	0,6	3,0	0,1	4,6	0,3	0,1	0,1	2,5	0,7	3,1	0,1	0,16	0,02
63-2	75903	3171	7589	349	548	21	4,2	0,1	26,3	1,2	13,2	0,6	2,2	0,1	3,9	0,2	0,1	0,1	1,4	0,1	2,4	0,1	0,16	0,01
63-3	86581	3343	8112	366	670	27	4,7	0,1	28,4	1,0	13,7	0,6	2,9	0,1	4,3	0,2	0,1	0,1	3,0	0,2	3,0	0,1	0,16	0,01
63-5	82515	4648	8227	436	702	31	4,2	0,0	28,3	1,5	14,0	0,6	2,9	0,2	4,8	0,2	0,0	0,1	2,2	0,2	3,4	0,0	0,16	0,02
63-6	74041	4111	8891	498	599	33	3,9	0,1	29,1	1,6	13,5	0,7	2,6	0,1	4,2	0,3	0,1	0,1	0,7	0,1	2,6	0,0	0,16	0,02
63-7	70596	2733	7010	287	519	20	3,9	0,0	22,3	0,9	14,0	0,6	2,2	0,1	3,5	0,1	0,0	0,1	1,6	0,2	2,3	0,1	0,16	0,02
63-8	83200	4893	9106	508	692	37	5,0	0,1	28,4	1,6	14,3	0,6	2,8	0,1	5,2	0,3	0,1	0,1	2,4	0,2	3,3	0,0	0,16	0,02
14	78471	3231	2157	125	711	33	2,5	0,2	2,4	0,1	14,6	0,7	2,6	0,1	4,0	0,2	0,1	0,1	1,7	0,3	2,2	0,1	0,16	0,01
1	88485	3402	9549	415	770	26	3,3	0,1	25,3	1,0	14,1	0,6	2,7	0,1	3,9	0,1	0,1	0,1	4,0	0,3	2,4	0,2	0,16	0,02
2	75796	1770	21922	558	1150	89	3,4	0,1	10,8	0,3	14,1	0,6	2,4	0,1	4,4	0,1	0,1	0,1	2,3	0,1	2,3	0,1	0,23	0,02
3	87223	5858	9341	595	979	102	2,9	0,1	9,4	0,7	14,3	0,5	2,5	0,2	3,9	0,3	0,1	0,1	2,2	0,2	2,6	0,0	0,16	0,02

Barren	208Pb	VB	209Bi	VB	197Au	VB	202Hg	VB	205Tl	VB	66Zn	VB	103Rh	VB	105Pd	VB	118Sn	VB	121Sb	VB	125Te	VB	195Pt	VB
4	84398	6110	4739	471	851	75	2,9	0,1	2,4	0,2	14,6	0,6	2,8	0,2	4,8	0,3	0,5	0,0	5,0	0,4	2,7	0,0	0,16	0,02
5r	36849	3476	4295	367	544	46	2,8	0,1	1,0	0,1	14,1	0,6	1,2	0,1	2,5	0,2	0,0	0,1	0,9	0,2	0,6	0,1	0,16	0,02
5m	128524	7214	29935	1871	463	23	4,7	0,0	4,2	0,2	15,2	0,5	3,6	0,2	5,2	0,2	0,2	0,1	6,0	0,5	2,7	0,1	0,16	0,02
13	97067	5377	15731	859	667	33	4,7	0,1	13,3	0,7	14,1	0,4	3,0	0,2	4,4	0,3	0,1	0,1	1,6	0,2	2,7	0,0	0,29	0,02
5r	88164	5975	9228	656	1029	127	4,4	0,1	3,2	0,2	14,3	0,6	3,4	0,2	5,4	0,3	0,0	0,1	1,9	0,3	3,0	0,0	0,29	0,03
46	14003	4526	4930	1421	177	42	0,4	0,1	0,3	0,1	14,3	0,7	0,4	0,1	0,7	0,2	0,1	0,1	0,2	0,0	0,5	0,1	0,03	0,01
40	105177	5625	10369	519	974	79	3,4	0,1	18,0	0,9	14,9	0,0	3,3	0,2	5,3	0,3	1,2	0,1	19,7	2,0	3,0	0,1	0,23	0,02
41	13654	4545	427	302	72	45	0,2	0,1	0,2	0,1	14,4	0,5	0,3	0,1	0,5	0,2	0,1	0,1	0,4	0,2	0,8	0,1	0,03	0,02
42	117952	7193	6062	406	3197	174	2,5	0,1	10,9	0,6	13,7	0,6	3,5	0,2	5,1	0,3	2,4	0,2	20,9	2,1	2,6	0,1	0,42	0,03
45	83414	4322	6360	327	808	42	2,5	0,0	1,8	0,1	14,0	0,7	2,1	0,1	3,1	0,1	0,2	0,1	0,5	0,1	1,5	0,2	0,10	0,01
46	69119	3404	26391	1558	931	78	2,1	0,2	1,9	0,1	13,5	0,7	2,5	0,1	4,4	0,3	0,1	0,1	0,2	0,0	3,3	0,1	0,16	0,02
41	70874	4838	4362	391	647	29	2,6	0,1	1,0	0,1	14,4	0,5	2,3	0,2	3,7	0,2	0,0	0,1	1,6	0,1	1,9	0,1	0,10	0,02
44r	39087	3153	2322	262	534	52	2,9	0,0	0,7	0,1	13,7	0,6	1,4	0,1	3,0	0,2	0,1	0,1	0,4	0,1	1,0	0,1	0,16	0,02
43	118873	6495	10623	594	1220	150	3,1	0,2	3,3	0,2	17,4	0,4	4,2	0,2	6,6	0,3	0,2	0,0	1,3	0,1	3,4	0,0	0,36	0,03
44l	53455	4015	3705	290	600	46	1,7	0,2	0,8	0,1	14,3	0,6	2,0	0,1	3,2	0,2	0,2	0,1	0,4	0,1	1,7	0,1	0,16	0,02

Tabelle VI.8 Die wichtigsten Spurenelemente für die Münzen in mg/kg. Fehler ähnlich dem der Barren.

Cluster-Nr.	Münze	65Cu	208Pb	197Au	118Sn	202Hg	60Ni	66Zn	69Ga	72Ge	75As	103Rh	105Pd	115In	121Sb	205Tl
118	bayrischer Pfennig Nürnberg	324591	55	218	45	105	18,4	9	2,5	1,1	227,8	2,1	3,8	0,4	194	0,6
119	bayrischer Pfennig Nürnberg	186249	115	236	71	118	5,1	120	1,1	4,3	174	1,5	2,0	2,1	293	1,7
120	bayrischer Pfennig Nürnberg	64051	76	545	16	64	0,5	49	1,1	1,1	11	0,8	0,8	0,1	115	1,4
121	bayrischer Pfennig Nürnberg	206374	91	1306	157	90	2,6	381	1,1	4,3	11	1,4	2,0	0,8	205	3,2
122	bayrischer Pfennig Nürnberg	196454	254	1016	979	44	0,8	102	2,1	3,2	87	1,9	2,6	3,6	473	2,8
123	bayrischer Pfennig Nürnberg	106626	182	336	78	42	<NWG	28	1,1	2,1	32	0,9	1,4	0,5	130	1,6
124	bayrischer Pfennig Nürnberg	179885	379	605	42	138	4,8	89	1,6	<NWG	3	1,7	2,0	0,4	193	2,5
125	bayrischer Pfennig Nürnberg	318681	2308	1264	400	178	3,5	175	0,6	1,1	14	2,3	3,2	1,5	173	4,0
126	bayrischer Pfennig Nürnberg	228153	324	836	236	67	6,2	124	0,6	<NWG	75	1,8	3,2	1,4	340	4,3
127	bayrischer Pfennig Nürnberg	201517	87	481	137	87	5,1	111	1,1	1,1	19	1,4	2,3	0,9	319	1,7
128	bayrischer Pfennig Nürnberg	131834	137	857	142	48	2,9	43	1,6	2,1	27	0,9	1,4	0,8	222	1,2
129	bayrischer Pfennig Nürnberg	93593	75	416	37	50	<NWG	15	0,6	2,1	14	0,7	1,1	0,2	64	1,1

Cluster-Nr.	Münze	65Cu	208Pb	197Au	118Sn	202Hg	60Ni	66Zn	69Ga	72Ge	75As	103Rh	105Pd	115In	121Sb	205Tl
130	bayrischer Pfennig Nürnberg	132474	77	656	20	74	4,5	32	0,1	<NWG	35	1,0	2,0	0,4	189	1,6
131	bayrischer Pfennig Nürnberg	85476	130	460	52	71	3,1	28	1,1	1,1	28	0,7	1,1	0,4	138	2,5
132	bayrischer Pfennig Nürnberg	240270	290	1404	90	89	2,6	57	0,1	<NWG	33	1,6	2,6	0,6	149	2,2
133	bayrischer Pfennig Nürnberg	174713	197	548	15	92	3,3	13	1,1	2,1	50	1,2	2,0	0,1	233	1,9
134	bayrischer Pfennig Nürnberg	224903	290	1283	244	114	1,6	123	1,1	0,0	64	1,6	2,3	1,1	172	2,4
135	bayrischer Pfennig Nürnberg	164065	178	899	233	114	0,7	28	0,1	2,1	38	1,2	2,0	0,9	161	1,4
136	bayrischer Pfennig Nürnberg	133390	473	157	27	17	15,7	22	0,1	<NWG	116	0,9	2,0	0,3	184	1,1
137	bayrischer Pfennig Bamberg	62061	512	5477	50	37	3,8	53	0,6	<NWG	1	0,9	1,4	0,3	17	5,2
138	bayrischer Pfennig Bamberg	52496	293	3539	11	14	2,6	18	0,1	1,1	1	0,6	1,4	0,1	9	2,8
139	bayrischer Pfennig Bamberg	62583	91	1514	103	23	3,7	23	3,0	<NWG	6	0,4	1,1	0,6	71	3,5
140	bayrischer Pfennig Bamberg	73931	330	2051	70	14	1,2	185	1,1	<NWG	1	0,5	1,4	0,6	33	4,0
141	bayrischer Pfennig Bamberg	77576	319	5677	17	66	1,7	76	<NWG	<NWG	1	0,7	1,7	0,1	36	2,5
142	bayrischer Pfennig Bamberg	64465	278	4968	17	164	6,5	21	0,6	<NWG	1	0,7	1,4	0,1	23	2,8
143	bayrischer Pfennig Bamberg	50595	104	9847	7	107	3,6	3	0,1	1,1	3	0,3	1,4	0,1	81	0,4
144	bayrischer Pfennig Bamberg	45433	439	22424	24	94	2,4	15	1,1	2,1	1	0,5	1,1	0,1	43	2,8
145	Pfennig	39237	26	15204	3	85	2,5	3	1,1	1,1	<NWG	0,3	0,8	0,0	49	0,6
146	Pfennig	206482	786	2120	234	63	4,1	268	1,1	3,2	84	1,4	2,6	1,1	254	2,8
147	bayrischer Pfennig Eger/Bamberg	242929	285	1115	335	61	42,5	209	1,1	2,1	228	1,8	3,2	1,3	303	6,4
148	bayrischer Pfennig Eger/Bamberg	14135	96	140	31	42	5,1	31	1,1	0,0	6	0,2	0,8	0,3	31	0,6
149	bayrischer Pfennig Eger/Bamberg	67883	176	341	37	64	5,3	75	0,1	2,1	13	0,5	1,4	0,6	73	1,7
151	bayrischer Pfennig Eger/Bamberg	53550	283	155	16	38	3,9	18	1,1	0,0	23	0,4	0,8	0,1	59	0,9
152	bayrischer Pfennig Regensburg	175728	1618	1716	61	165	6,3	18	0,1	1,1	97	1,4	2,0	0,3	231	2,0
153	bayrischer Pfennig Regensburg	121865	460	1407	47	99	3,2	12	0,6	4,3	15	0,9	1,7	0,4	104	1,9
154	bayrischer Pfennig Regensburg	162952	290	1176	32	82	7,7	5	0,1	<NWG	76	1,2	2,0	0,3	233	1,7
155	bayrischer Pfennig Regensburg	102429	260	1377	40	76	6,1	15	0,1	<NWG	13	0,8	1,7	0,4	64	1,6
156	bayrischer Pfennig Regensburg	194415	148	904	166	90	11,4	67	0,1	<NWG	258	1,5	2,9	1,9	459	1,4
157	bayrischer Pfennig Regensburg	127391	438	1262	104	164	5,2	17	1,1	<NWG	21	0,9	2,0	0,7	101	1,6
158	Otto-Adelheid-Pfennig	162114	447	1045	2198	98	10,0	7464	1,6	<NWG	96	1,3	2,9	7,6	49	6,4
159	Heller Schwäbisch Hall	423984	224	694	125	69	10,4	78	1,1	2,1	285	2,6	4,4	1,9	847	1,2

Cluster-Nr.	Münze	65Cu	208Pb	197Au	118Sn	202Hg	60Ni	66Zn	69Ga	72Ge	75As	103Rh	105Pd	115In	121Sb	205Tl
160	Wiener Pfennig	114423	163	484	231	225	5,5	177	<NWG	1,5	60	1,0	1,5	1,5	152	1,0
161	Heller Schwäbisch Hall	181722	163	80	96	173	11,9	18	<NWG	2,5	90	1,1	2,4	1,0	326	0,4
162	Wiener Pfennig	169034	302	874	321	244	4,5	250	0,4	2,5	66	1,2	2,1	1,7	175	1,3
163	Heller Schwäbisch Hall	328505	179	287	123	192	10,2	9	<NWG	1,5	128	2,0	4,2	0,6	650	0,9
164	Heller Schwäbisch Hall	539090	207	196	10	197	38,1	3	0,4	1,5	358	3,4	5,7	0,3	1290	0,9
165	Otto-Adelheid-Pfennig	67740	1594	927	336	173	1,0	1120	<NWG	2,5	5	0,6	1,2	1,1	8	2,7
166	Sachsenpfennig	180835	147	885	491	168	9,5	4458	0,4	0,4	50	1,1	2,4	2,7	204	3,5
167	Heller Schwäbisch Hall	237662	80	164	221	139	18,5	53	<NWG	1,5	108	1,4	3,0	1,3	370	0,4
168	Heller Schwäbisch Hall	441215	204	135	29	169	32,1	3	<NWG	1,5	124	2,7	4,5	0,7	353	1,3
169	Otto-Adelheid-Pfennig	40468	69	5	1	159	2,4	5	<NWG	3,6	2	0,6	0,9	0,1	2	23,4
170	bayrischer Pfennig Eger	152166	319	789	386	145	4,6	133	0,4	2,5	75	1,5	2,7	1,8	163	1,8

Tabelle VI.9 Zuordnung der restlichen Cluster-Nummern zu den Barren bzw. Münzen.

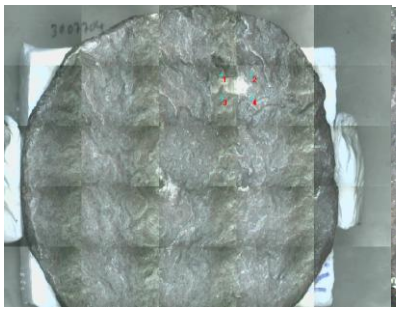
Cluster-Nr.	Barren	Cluster-Nr.	Barren	Cluster-Nr.	Barren	Cluster-Nr.	Barren	Cluster-Nr.	Barren/Münze	Cluster-Nr.	Barren/Münze
1	12	21	28	41	E14	61	63a	81	13	101	bayr. Pf. Nürnb.
2	12	22	21	42	E15	62	60	82	5	102	bayr. Pf. Nürnb.
3	12	23	21	43	47	63	61	83	46	103	bayr. Pf. Nürnb.
4	6	24	25	44	E32	64	63a	84	40	104	bayr. Pf. Nürnb.
5	7	25	30	45	E6	65	60	85	41	105	bayr. Pf. Nürnb.
6	8	26	24	46	57	66	60	86	42	106	bayr. Pf. Nürnb.
7	9	27	32	47	49	67	63-9	87	43	107	bayr. Pf. Nürnb.
8	10	28	33	48	50	68	63-2	88	44	108	bayr. Pf. Nürnb.
9	11	29	34	49	51	69	63-3	89	44	109	bayr. Pf. Nürnb.
10	23	30	36	50	52	70	63-5	90	45	110	bayr. Pf. Nürnb.
11	15	31	37	51	53	71	63-6	91	46	111	bayr. Pf. Nürnb.
12	16	32	38	52	55	72	63-7	92	41	112	bayr. Pf. Nürnb.
13	17	33	31	53	57	73	63-8	93	43	113	bayr. Pf. Nürnb.
14	17	34	39	54	52	74	14	94	44	114	bayr. Pf. Nürnb.

Cluster-Nr.	Barren	Cluster-Nr.	Barren	Cluster-Nr.	Barren	Cluster-Nr.	Barren	Cluster-Nr.	Barren/Münze	Cluster-Nr.	Barren/Münze
15	18	35	E32	55	63-1	75	1	95	44	115	bayr. Pf. Nürnb.
16	19	36	E4	56	50	76	2	96	43	116	bayr. Pf. Nürnb.
17	20	37	E6	57	59	77	3	97	44	117	bayr. Pf. Nürnb.
18	22	38	E7	58	60	78	4	98	bayr. Pf. Nürnb.	118	bayr. Pf. Nürnb.
19	26	39	E9	59	61	79	5	99	bayr. Pf. Nürnb.		
20	27	40	E12	60	62	80	5	100	bayr. Pf. Nürnb.		

Anhang VII – Elementverteilungskarten

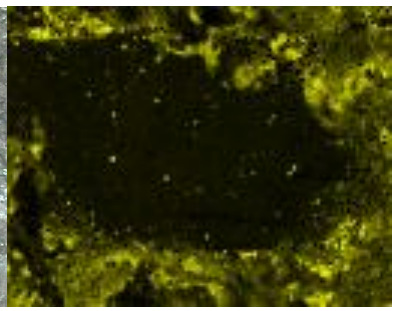
Nachfolgend sind alle mit der µ-RFA erhaltenen Elementverteilungskarten aufgelistet, die zur weiteren Bestätigung der im Text behandelten Sachverhalte relevant sind.

Barren 7

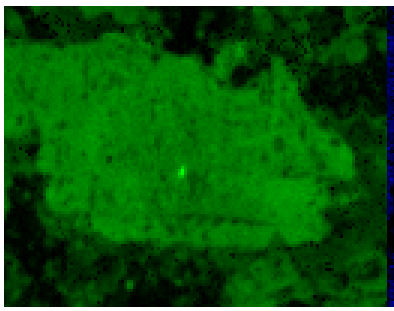


Gesamtansicht

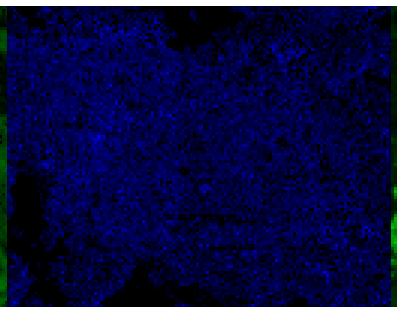
untersuchte Stelle



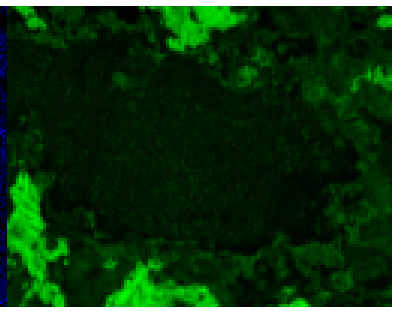
PbL



AgL



AuL

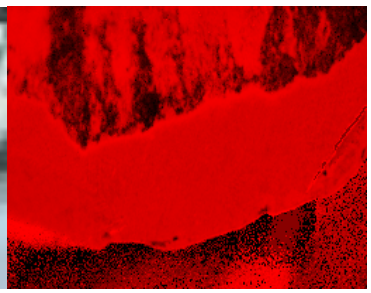


CuK

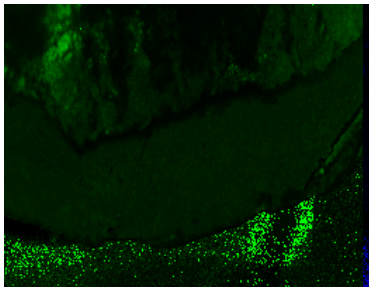
Barren 12

Gesamtansicht

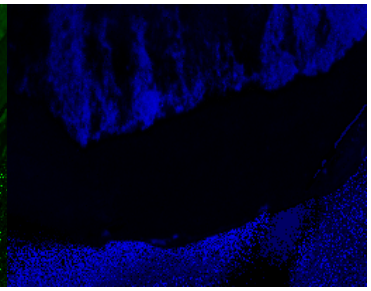
untersuchte Stelle



AgL

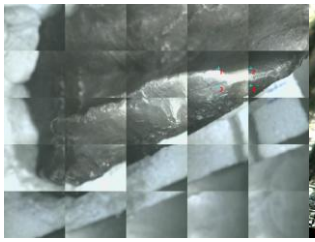


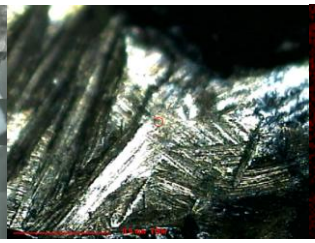
CuK

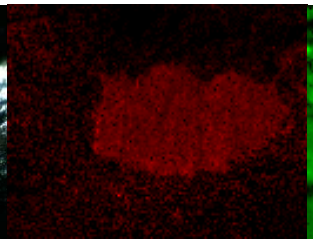


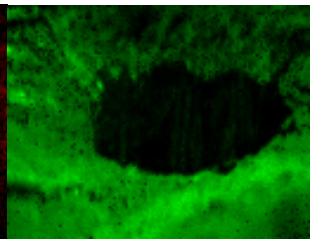
PbL

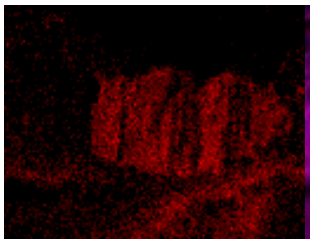
Barren 20

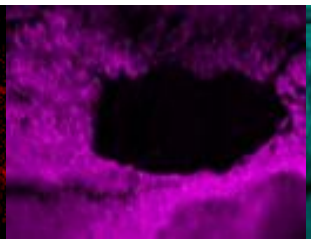

Gesamtansicht

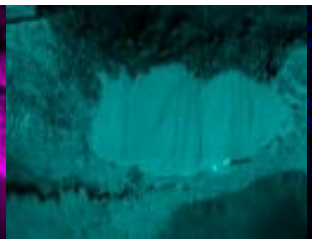

untersuchte Stelle

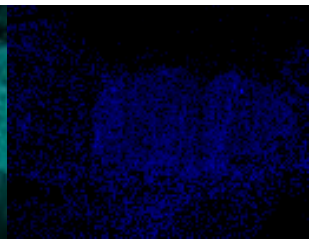

SnL


SK


CuL

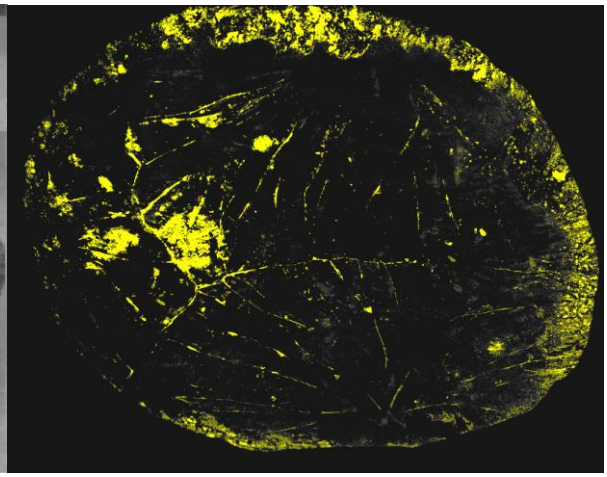

AgL


ZnK

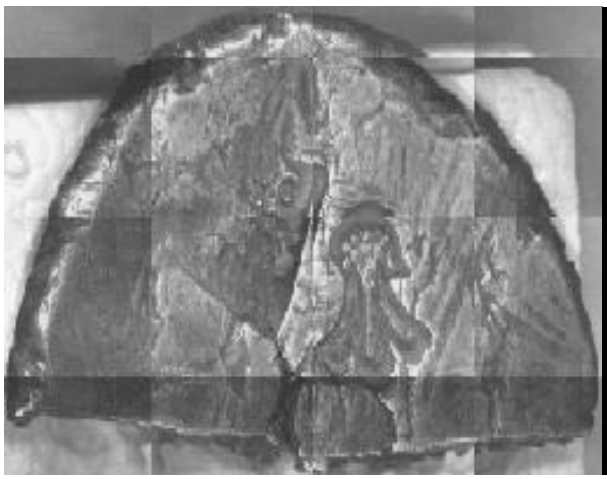

YK

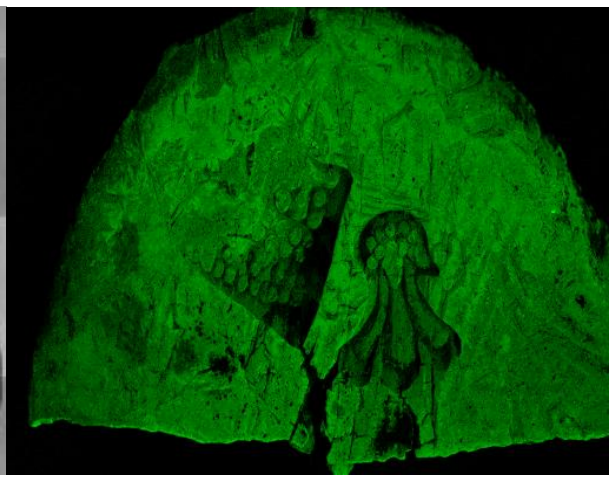
Barren 14

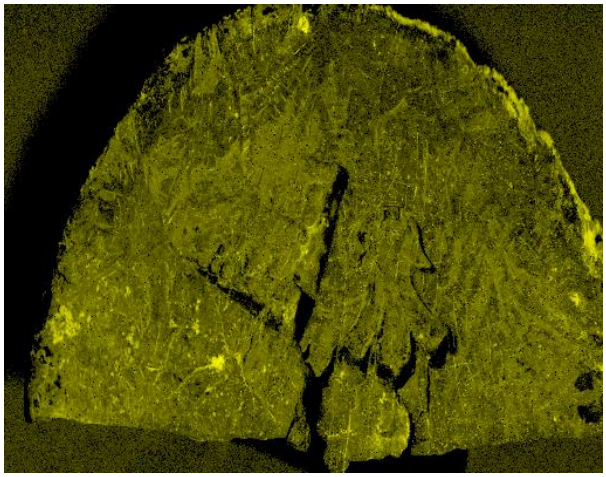
Gesamtansicht


PbL

Barren 9

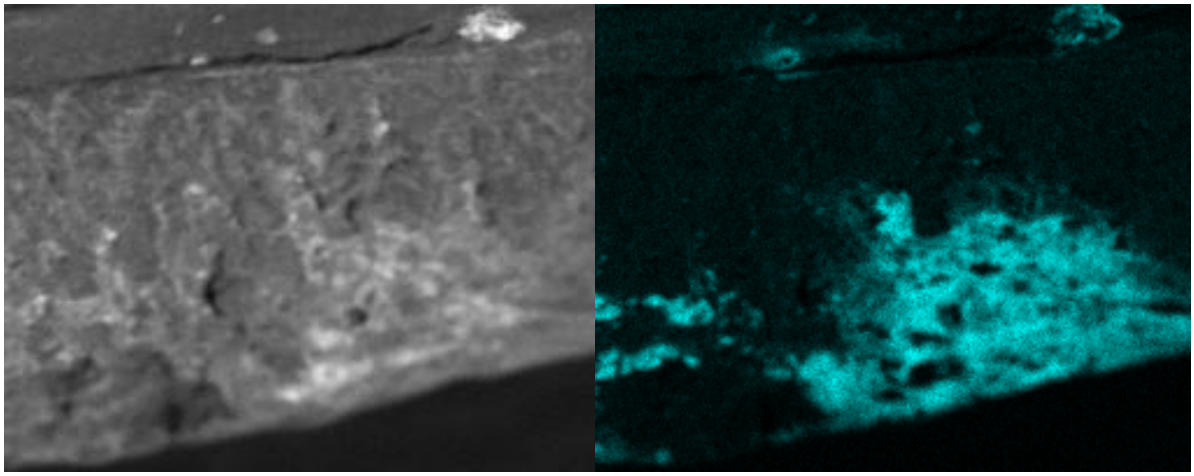

Gesamtansicht


AgL



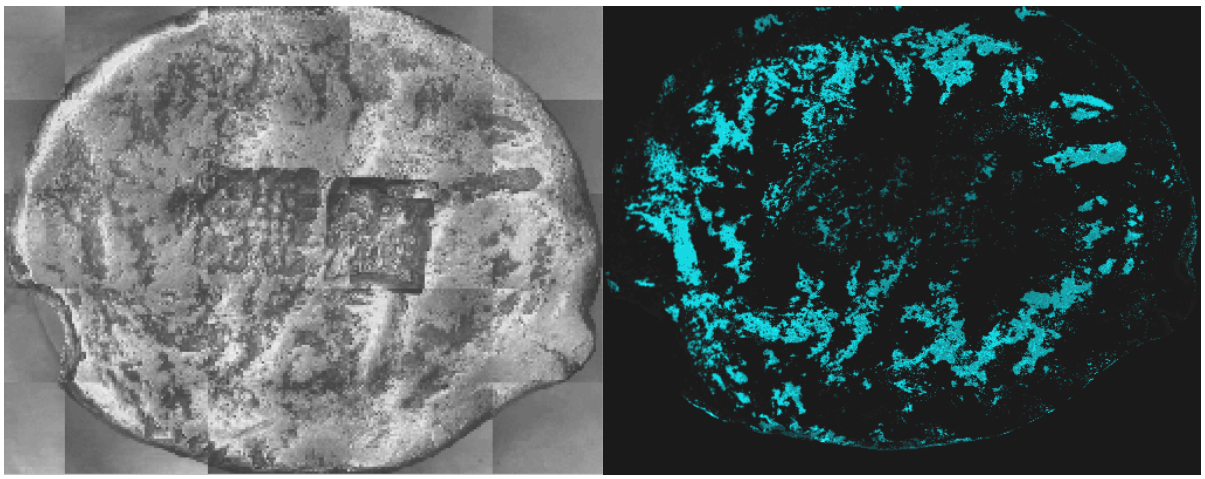
PbL

Barren 8

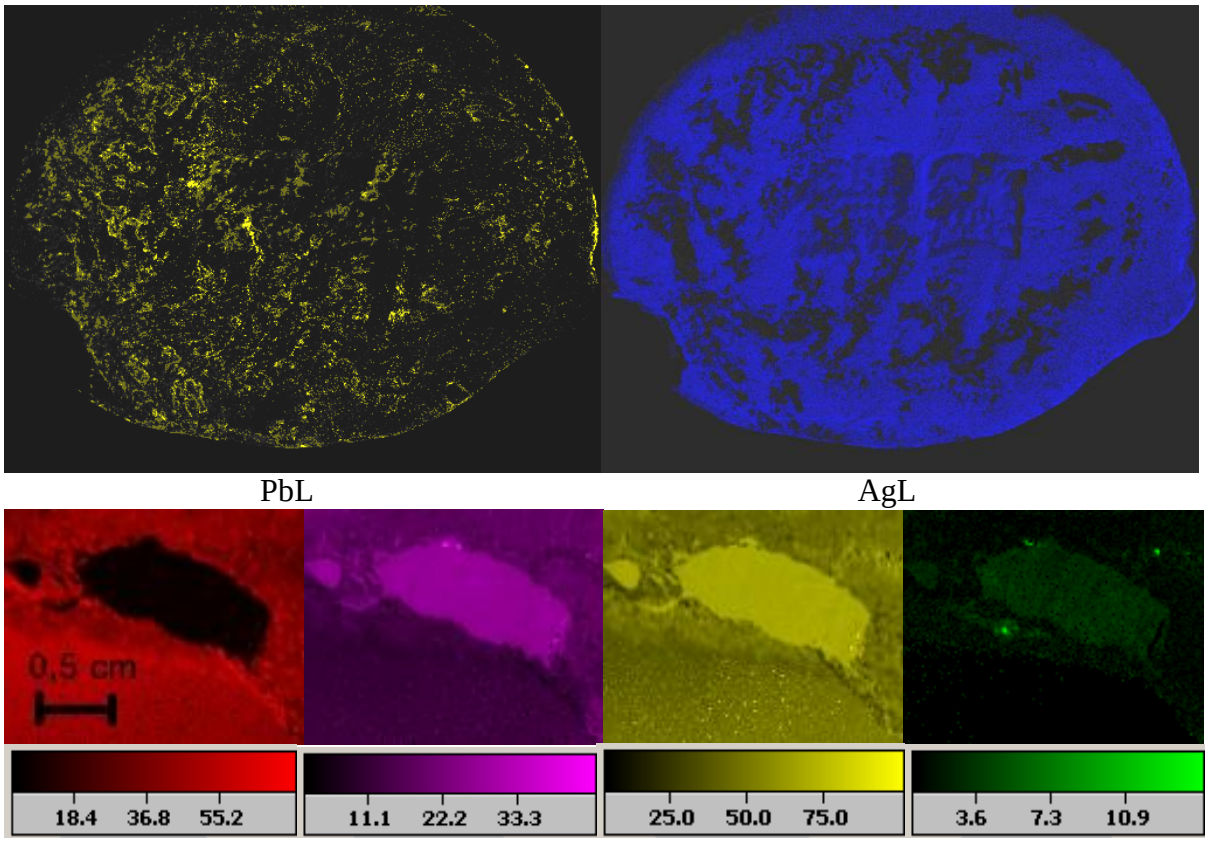


Ansicht Bruchstelle PbL

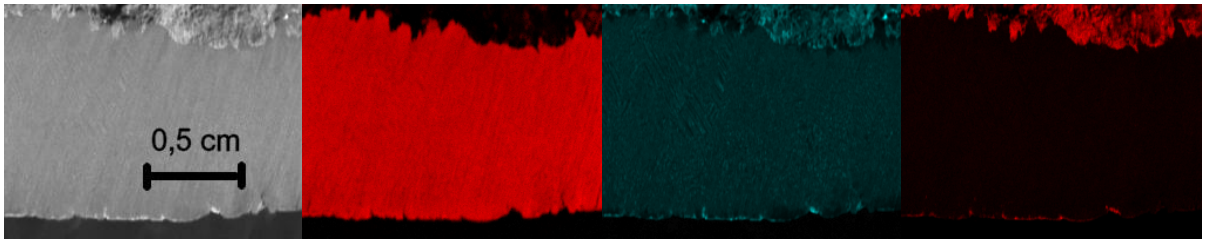
Barren 5



Gesamtansicht CuK

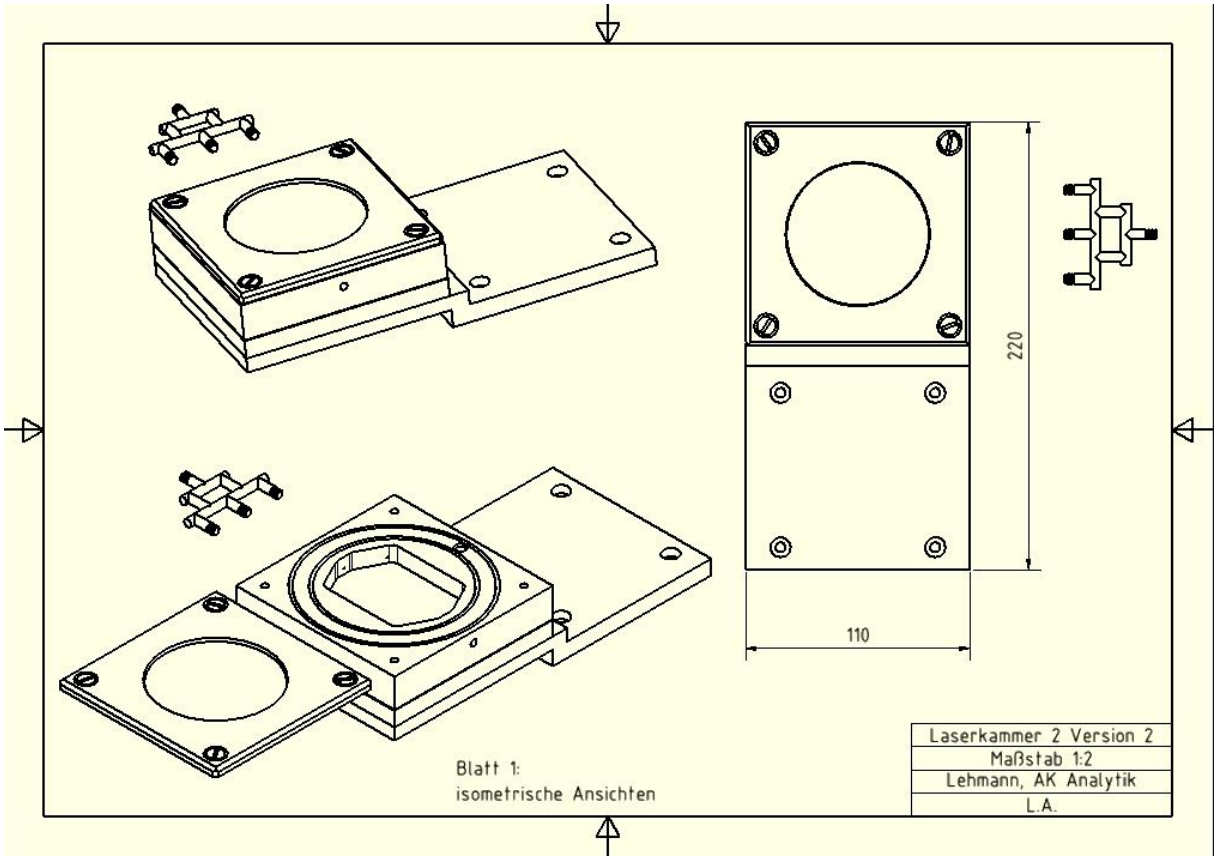


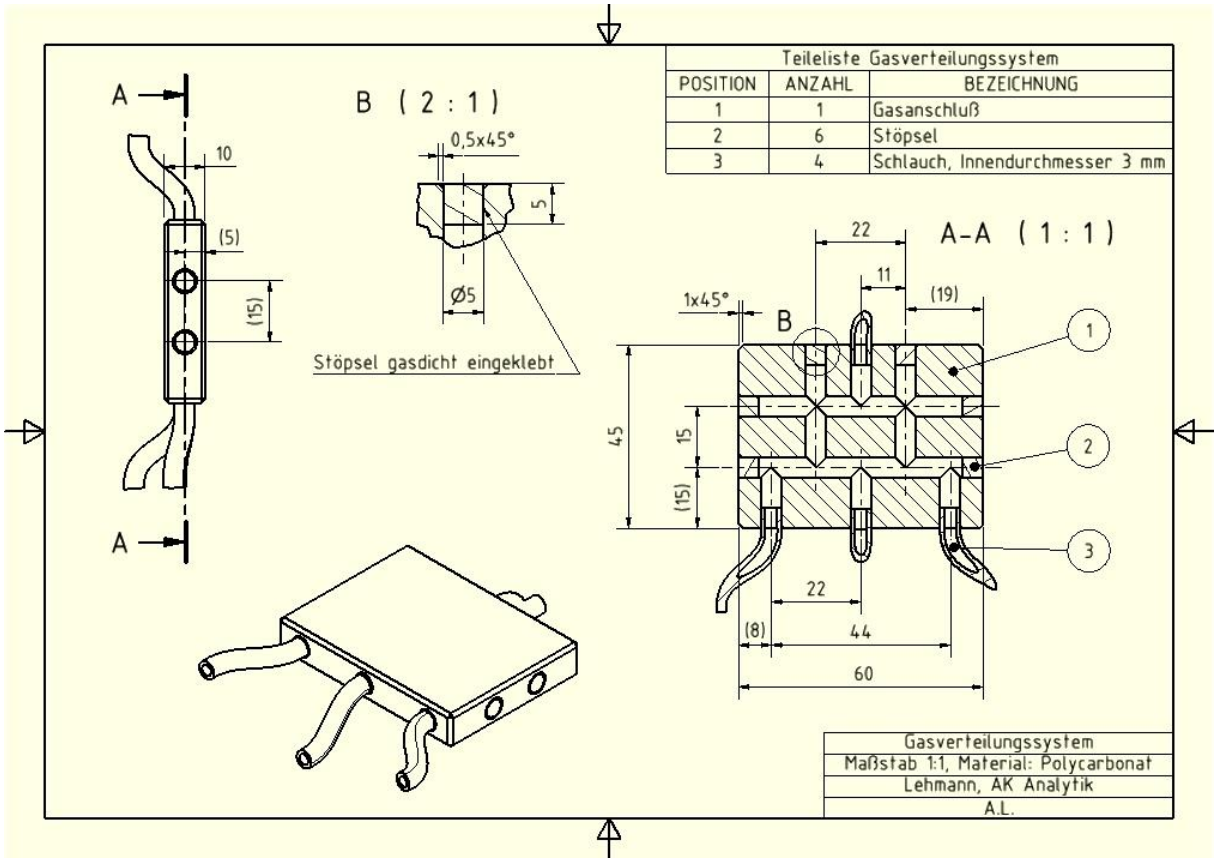
Barren 20: Ag, Zn, Cu, Sn (von links nach rechts, Angaben in Gew-%)

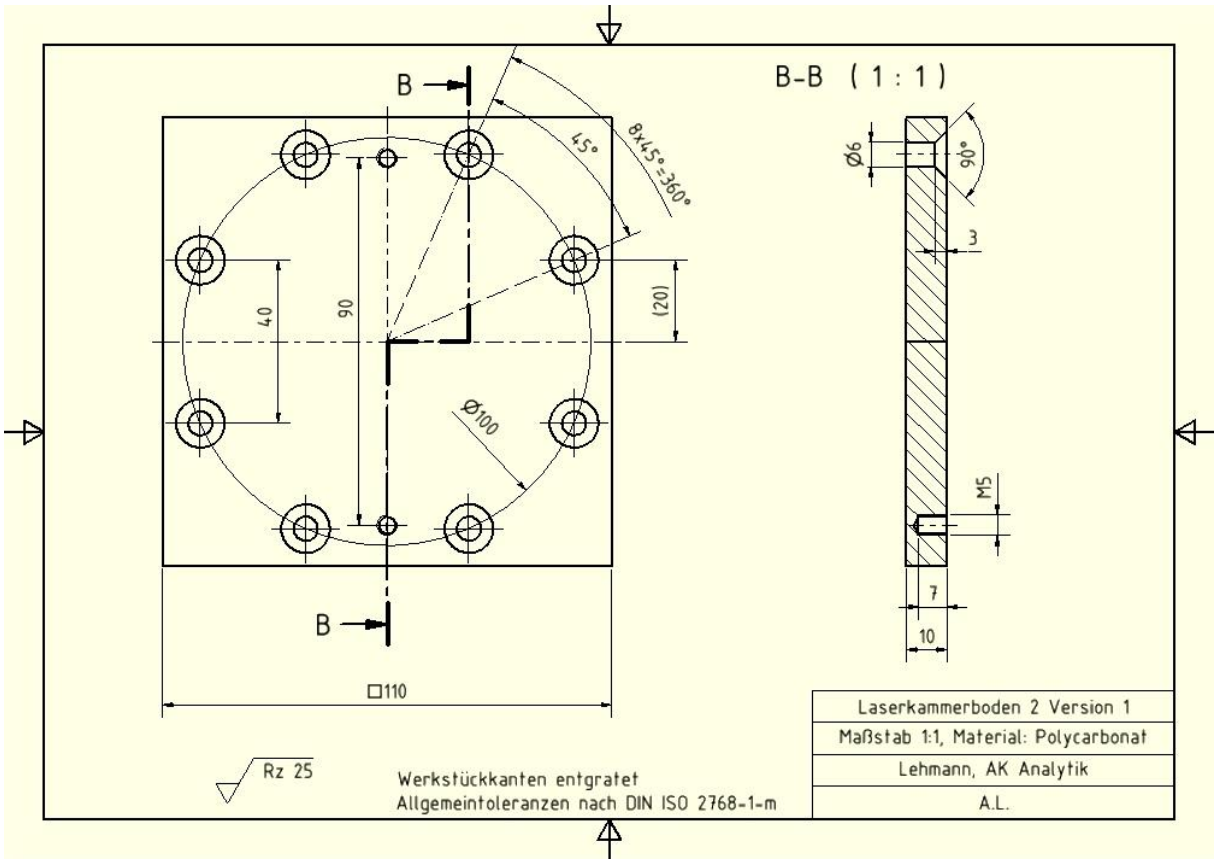


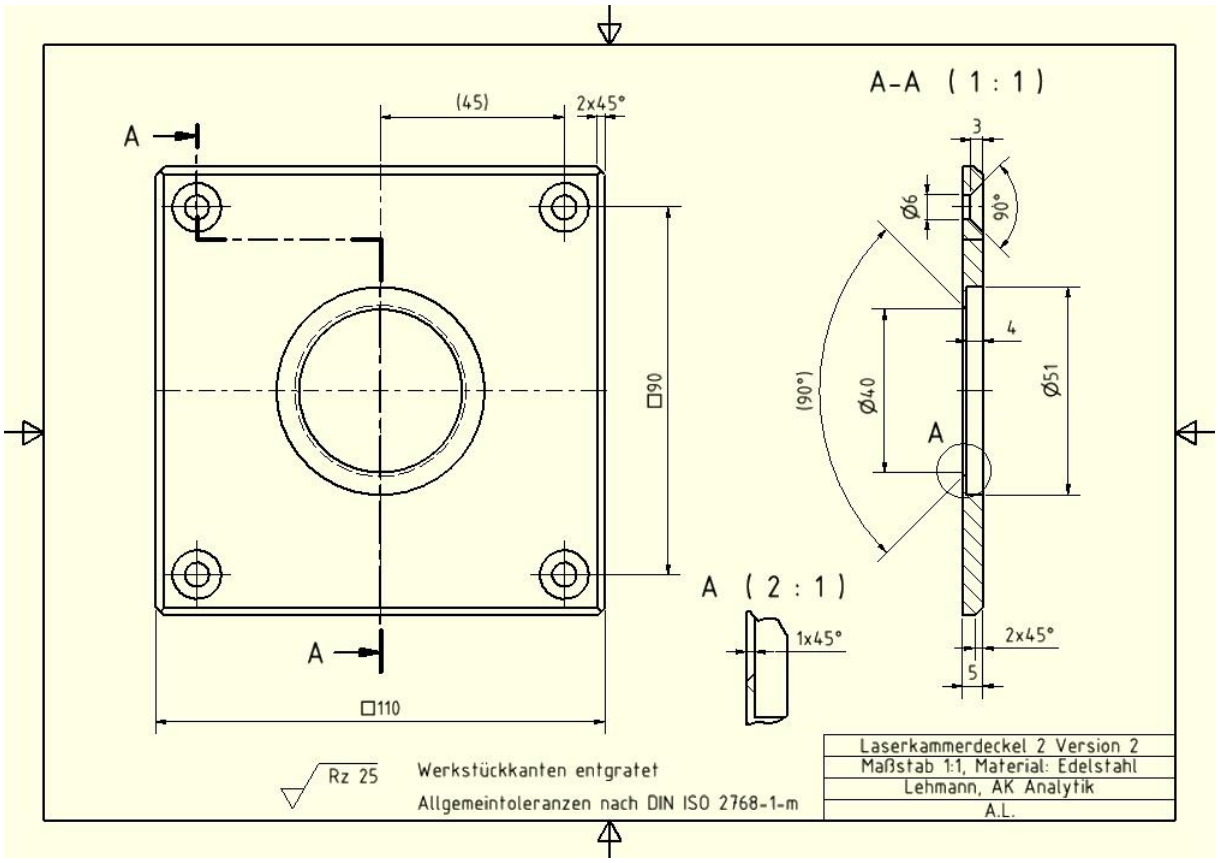
Barren 7: Videobild der untersuchten Probenahmestelle (links), Ag-Gehalt (Mitte links), Cu-Gehalt (Mitte rechts), Pb-Gehalt (rechts)

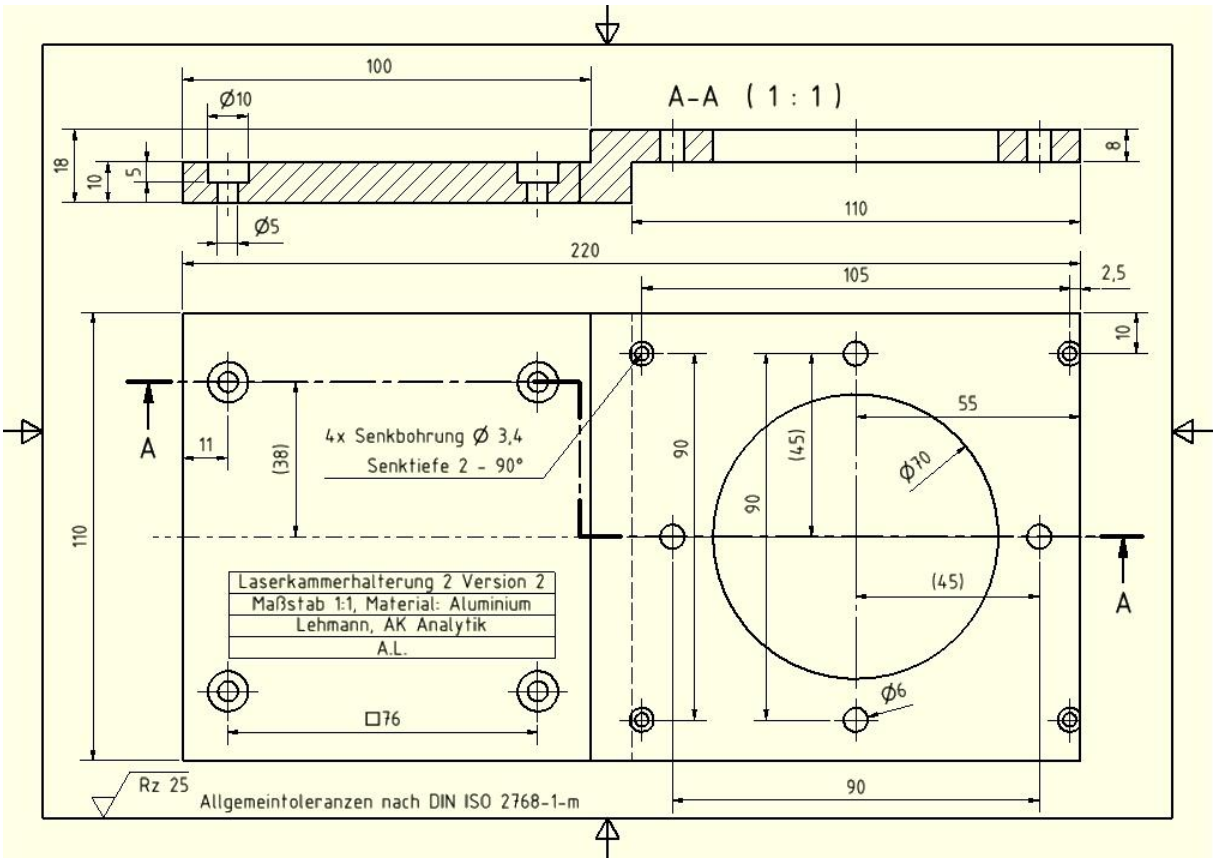
Anhang VIII – Konstruktionspläne

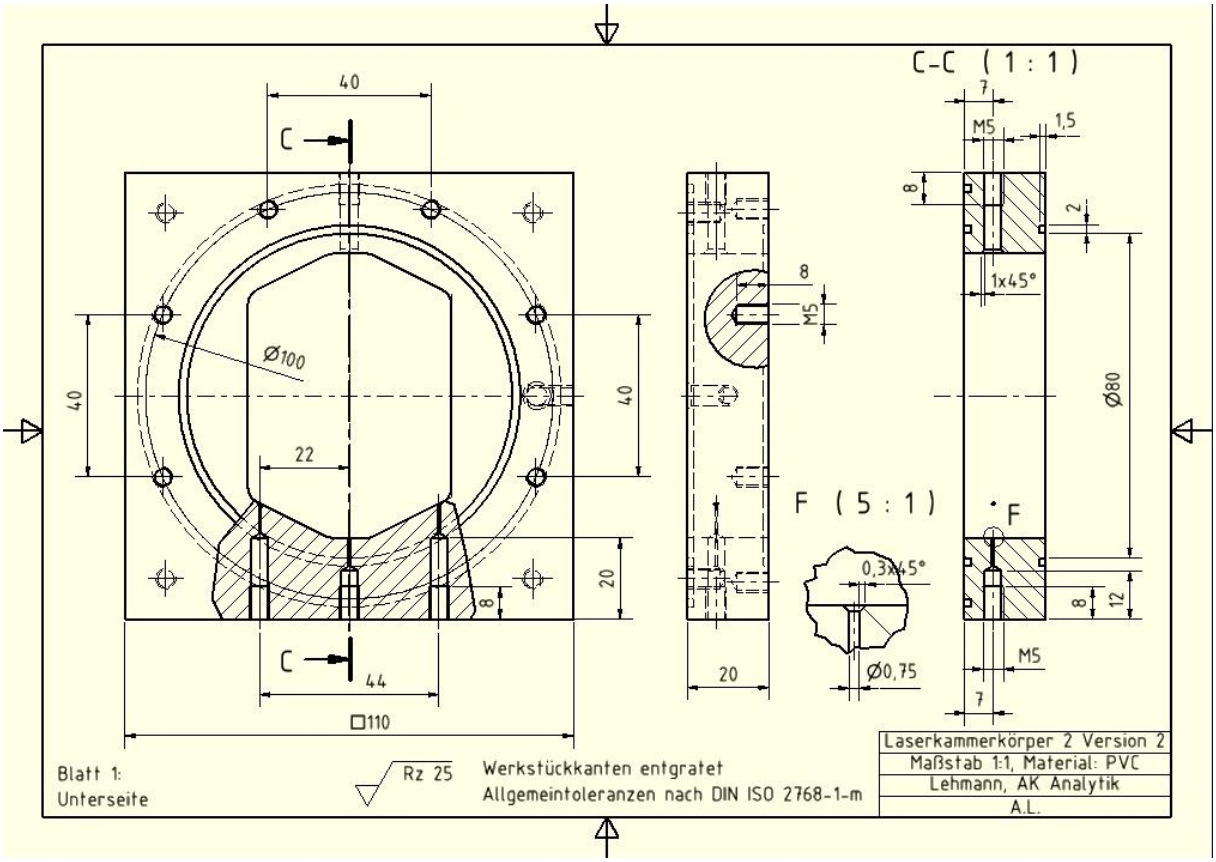


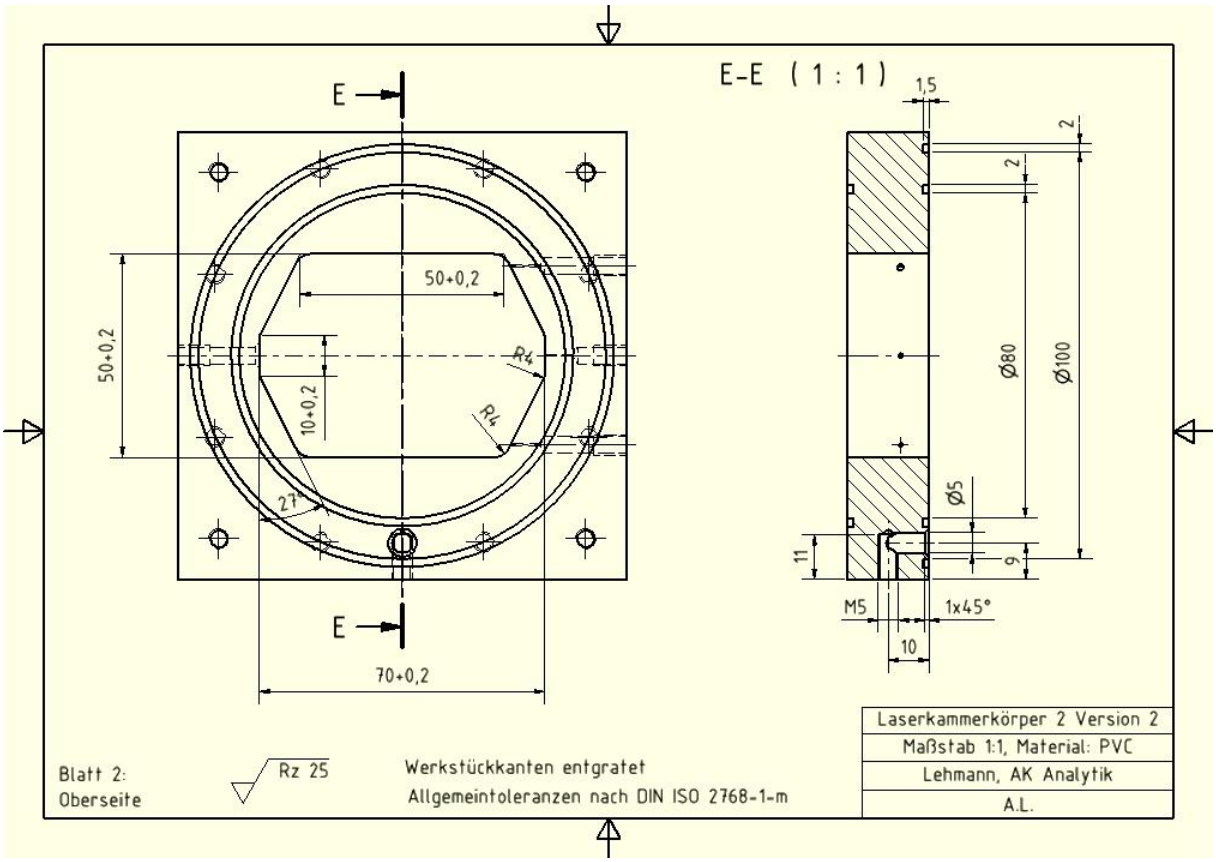


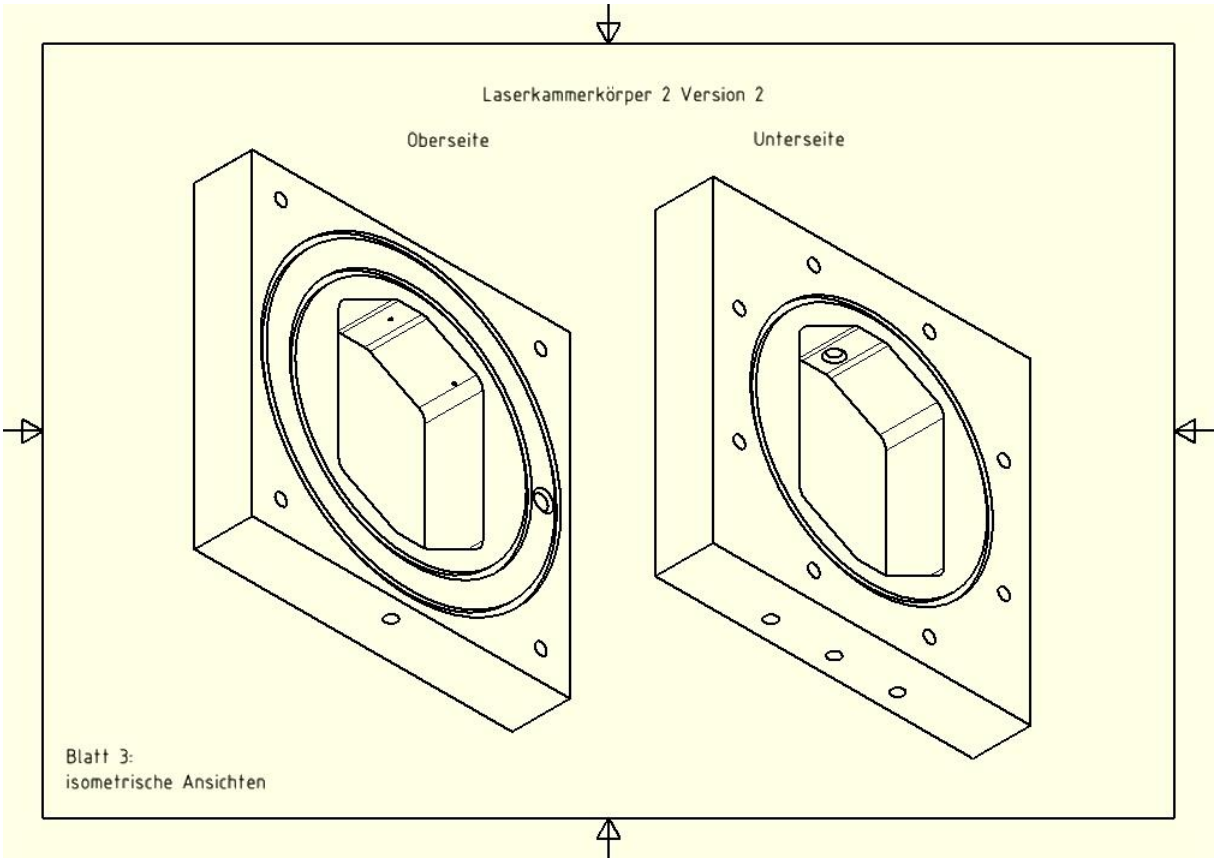

B
B
45°
8x45°=360°
40
90
(20)
Ø100
□110
B-B (1 : 1)
Ø6
90°
3
M5
7
10
Rz 25
Werkstückkanten entgratet
Allgemeintoleranzen nach DIN ISO 2768-1-m
Laserkammerboden 2 Version 1
Maßstab 1:1, Material: Polycarbonat
Lehmann, AK Analytik
A.L.


A
A
(45)
2x45°
□90
□110
A-A (1 : 1)
3
Ø6
90°
4
Ø40
Ø51
(90°)
A
A (2 : 1)
1x45°
2x45°
5
Rz 25
Werkstückkanten entgratet
Allgemeintoleranzen nach DIN ISO 2768-1-m
Laserkammerdeckel 2 Version 2
Maßstab 1:1, Material: Edelstahl
Lehmann, AK Analytik
A.L.

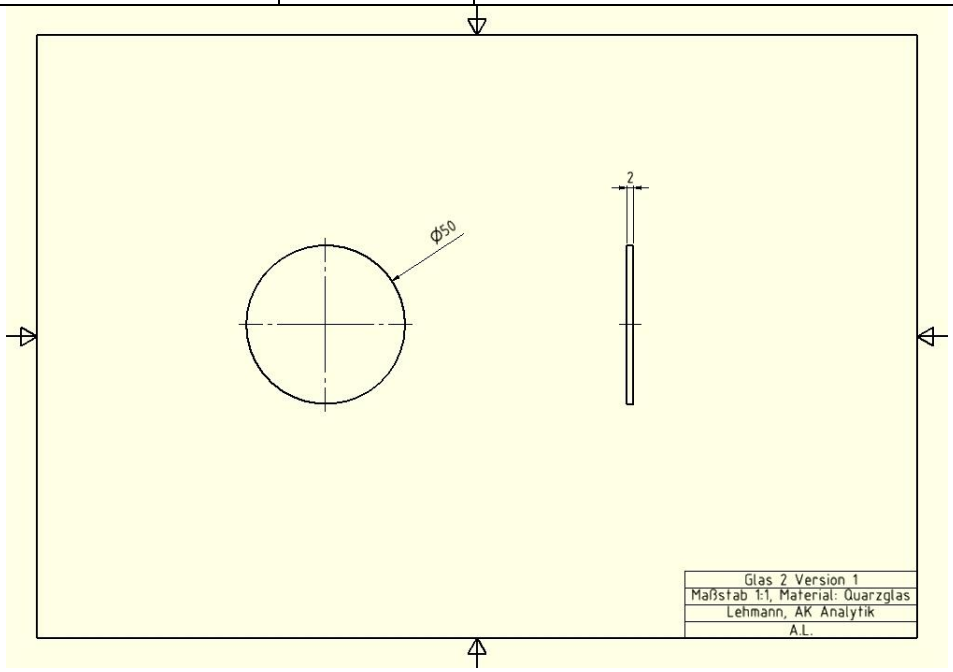

A-A (1 : 1)
100
Ø10
18
10
5
8
110
Ø5
220
105
2,5
10
A
11
(38)
4x Senkbohrung Ø 3,4
Senktiefe 2 - 90°
90
(45)
55
Ø70
110
Laserkammerhalterung 2 Version 2
Maßstab 1:1, Material: Aluminium
Lehmann, AK Analytik
A.L.
□76
Ø6
Rz 25
Allgemeintoleranzen nach DIN ISO 2768-1-m

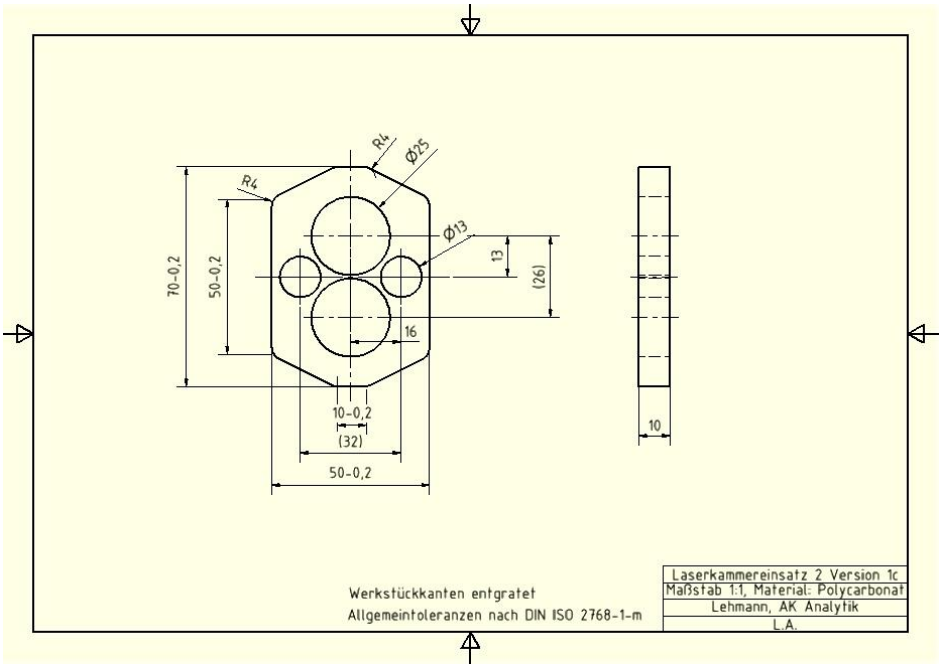

C-C (1 : 1)
40
C
Ø100
22
8
M5
1,5
2
1x45°
Ø80
12
F (5 : 1)
F
0,3x45°
Ø0,75
20
44
□110
Blatt 1:
Unterseite
Rz 25
Werkstückkanten entgratet
Allgemeintoleranzen nach DIN ISO 2768-1-m
Laserkammerkörper 2 Version 2
Maßstab 1:1, Material: PVC
Lehmann, AK Analytik
A.L.

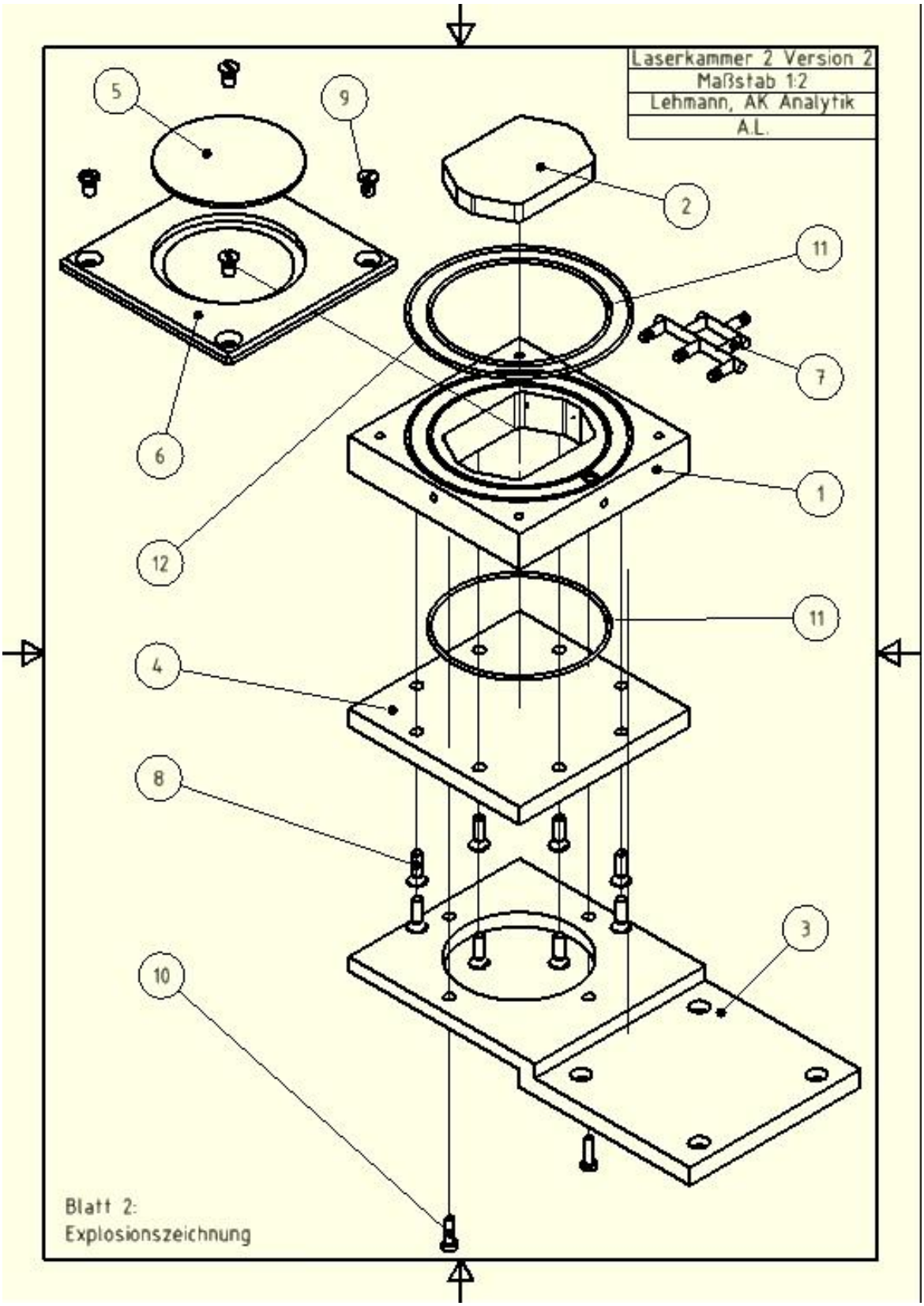

E-E (1 : 1)
E
E
50+0,2
50+0,2
10+0,2
R4
R4
27°
70+0,2
1,5
2
2
Ø80
Ø100
Ø5
11
9
M5
1x45°
10
Laserkammerkörper 2 Version 2
Maßstab 1:1, Material: PVC
Lehmann, AK Analytik
A.L.
Blatt 2:
Oberseite
Rz 25
Werkstückkanten entgratet
Allgemeintoleranzen nach DIN ISO 2768-1-m


Laserkammerkörper 2 Version 2
Oberseite
Unterseite
Blatt 3:
isometrische Ansichten

Positionsnummer	Anzahl	Bezeichnung
1	1	Laserkammerkörper 2.2
2	1	Laserkammereinsatz 2.1
3	1	Laserkammerhalterung 2.2
4	1	Laserkammerboden 2.1
5	1	Glas 2 Version 1
6	1	Laserkammerdeckel 2.2
7	1	Gasverteilungssystem
8	8	Senkschraube ISO 2009 – M5x16
9	4	Senkschraube ISO 2009 – M5x10
10	2	Zylinderkopfschraube DIN 7984 – M4x14
11	2	O-Ring DIN 3771 – 80x3,55
12	1	O-Ring DIN 3771 - 100x3,55






Laserkammer 2 Version 2
Maßstab 1:2
Lehmann, AK Analytik
A.L.
5
9
2
11
7
6
1
12
11
4
8
3
10
Blatt 2:
Explosionszeichnung

Erklärung zur Dissertation

gemäß §6(1) der Promotionsordnung der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover für die Promotion zum Dr. rer. nat.

Hierdurch erkläre ich, dass ich meine Dissertation mit dem Titel

Archäometallurgie von mittelalterlichen deutschen Silberbarren und Münzen

selbständig verfasst und die benutzten Hilfsmittel und Quellen sowie gegebenenfalls die zu Hilfeleistungen herangezogenen Institutionen vollständig angegeben habe.
Die Dissertation wurde nicht schon als Masterarbeit, Diplomarbeit oder andere Prüfungsarbeit verwendet.

_____

Robert Lehmann