

# Die Urgeschichte des Bleies

Gerhard Sperl, Leoben

## 1. Vorbemerkung

Blei findet sich in der Erdkruste relativ selten, nur mit 15 ppm (1), weit hinter Exoten wie Rubidium oder Cer; dennoch ist es, dank seiner Bindungsfreudigkeit zum Schwefel (chalkophil) relativ häufig an der Erdoberfläche anzutreffen. Die Besonderheit des Bleierzes PbS, neben einem typischen Silbergehalt, ist seine lagerstättenabhängige **Isotopenverteilung**, die heute für die Herkunftsbestimmung metallischer Objekte häufig untersucht wird.

Sein metallischer Glanz hat wie der des Bleiglanzes (Galenit, PbS) früh zu seiner Verwendung im Schmuckbereich (2) geführt, während das Element, mit einer Brinellhärte von 3-5 kp/mm<sup>2</sup> für Werkzeuge und Waffen nur untergeordnet zum Einsatz kam. Früh wurde es als **Legierungszusatz** für Kupfer verwendet.

Der Überfluss an Bleimetall als Nebenprodukt der **Silbergewinnung** brachte schon in der Antike manch sonderbare Verwendung, wie zum Vergießen der Eisenklammern in griechischen Tempeln oder als Metall für Anker römischer Schiffe. Die Verwendung für Bleirohre zur Wasserversorgung gab Anlass für manche Spekulation zur Volksgesundheit in der römischen Antike. Die zahllosen Bleietiketten vom Magdalensberg zeigen eine andere Nutzungsart des weichen, aber chemisch beständigen Metalles.

Die **metallurgische Herstellung** aus dem häufigsten Erz, dem Bleiglanz, ist im offenen Feldfeuer mit einiger Geschicklichkeit leicht möglich, und der Schmelzpunkt mit 323°C erleichtert die Trennung von Metall und Gangart ohne Schlackenbildung. Auf diesem Wege wird auch gefunden worden sein, dass Blei häufig Silber enthält. Die Erfindung der **Treibarbeit (cupellation)** wird im Vorderen Orient und dort im 3. Jahrtausend angesetzt, wie Bleigehalte in frühem Silber beweisen. Auch das „verbleiende“ Schmelzen von edelmetallhaltigen Erzen ist schon in der Antike, spätestens in der römischen Kaiserzeit (nach Christi Geburt) bekannt und geübt worden. Die Griechen nannten das Metall *molybdos*, die Römer nach Plinius *plumbum nigrum*; der deutsche Name ist urgermanisch im Bedeutungsfeld von „blau“, mit blio, bli im Althochdeutschen, im Mittelalter oft mit *pley* geschrieben. In der frühen Chemie des Mittelalters, der Alchemie, wird dem Blei wie dem Quecksilber eine wichtige Rolle zugeschrieben, die im Einsatz in der Edelmetall-Metallurgie ihre realen Wurzeln hatte.

Die **Bleifiguren von Frög** (Hallstattzeit) sind ein frühes typisches Beispiel der Verwendung des Metalles im Alpenraum; bis in jüngste Zeit wurden Votivfiguren und



*Abb. 1: Unter dem Titel „Heiliges Blei“ hat Franz Kirnbauer (1900-1978), einer der Pioniere der Montangeschichte Österreichs, vor fünfzig Jahren eine zusammenfassende Darstellung der Bleiverwendung aus der Sicht des Volkskundlers zusammengestellt (14), die später durch W. Krysko (7) eine Ergänzung fand. Die Umschlagseite hat der Leobener Künstler Friedrich Mayer-Beck mit dem alchemistischen Zeichen für Blei gestaltet.*

Andenken in Blei gegossen, heute durch härtere Metalle wie Zinn und Zink verdrängt (**Abb. 1**).

Eine späte, aber markante Verwendung als **Gussmetall in der Kunst** sind die Arbeiten des Georg Raphael Donner (geb. 1693 in Esslingen, NÖ, gest. 1741 in Wien), so die Pietà im Dom von Gurk und andere Werke seiner Schule im Raume Wien-Preßburg.

## 2. Das Metall und seine Isotopenverteilung

Das Metall Blei (lead, plomb) hat im Periodensystem der Elemente die Ordnungszahl 82 und ein mittleres Atomgewicht von 207,21; seine Isotopenverteilung ist komplex (3): Neben vier stabilen Isotopen wurden noch vier instabile Isotope (210, 211, 212, 214) festgestellt; die Verteilung der stabilen Isotope ist im Mittel:

$^{204}\text{Pb}$  1,5%,  $^{206}\text{Pb}$  23,6%,  $^{207}\text{Pb}$  22,6%,  $^{208}\text{Pb}$  52,3%;

Abweichungen von diesen Isotopenverhältnissen werden heute dazu benutzt, die Lagerstätte zu charakterisieren; sie dienen damit der Herkunftszuweisung metallischer Objekte, vor allem von historischen Objekten aus Kupfer- und Silberlegierungen. Mit der Dichte von 11,51 (bei 400°C 11,54) g/ml gehört es zu den Schwermetallen; seine Lagerstätten werden durch das Sulfid Bleiglanz (Galenit) PbS beherrscht, das häufig deutliche

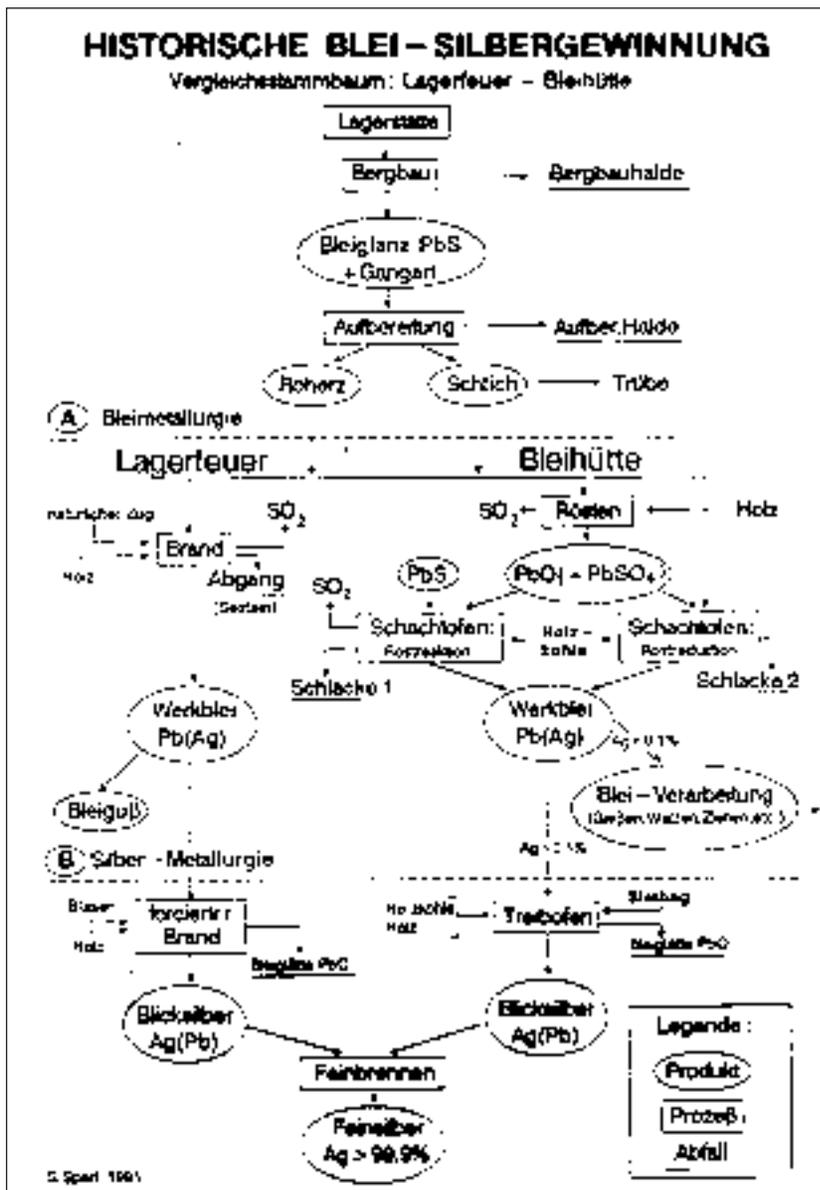


Abb. 2: Schematische Darstellung der Silbergewinnung auf urzeitlichem Weg (Lagerfeuer) und nach neuzeitlichem Prozessablauf (Bleihütte).

Silberanteile aufweist. Im Jahre 1991 wurden weltweit 4,5 Millionen Tonnen Blei verarbeitet, vor allem zu Autobatterien, die auch den Großteil im Recycling liefern.

### 3. Metallurgische Herstellung

Blei lässt sich nach Verbrennung des Schwefelanteils im Bleiglanz durch Rösten als Oxid relativ leicht zu Metall reduzieren, mit dem Schmelzpunkt von 327°C (600 K) ist eine Erzeugung im Lagerfeuer möglich und lange erprobt (Abb. 2). Montanhistorisch wichtig ist die Silbergewinnung durch Treiben, d. h. Oxidieren des Bleianteils (Kupellation) und das verbleiende Schmelzen zur Edelmetallextraktion aus Erzen, seit dem Mittelalter vor allem der Seigerhütten-Prozess zur Edelmetallextraktion aus Rohkupfer. Früh wurde Blei auch als Legierungsmetall in Kupferlegierungen eingesetzt. Seine Neigung, mit Quarz (SiO<sub>2</sub>) zur Bildung eines Bleiglasses zu reagieren, hat bedeutende Bleiverluste bei metallurgischen Prozes-

sen zur Folge, ermöglicht aber auch die Herstellung hochbrechender Bleigläser für Schmuck und Optik.

### 4. Catal Höyük und des früheste Blei

Für den Beginn der Nutzung gediegen an der Erdoberfläche vorkommenden Metalle, wie Gold, Silber, Kupfer und Meteoreisen, gibt es theoretisch keine obere Zeitgrenze, sie könnten schon in der Altsteinzeit gefunden und durch Klopfen mit Steinwerkzeugen verformt worden sein. Früh ist die Verwendung des gediegen Kupfers in Anatolien belegt, so schon im 7. Jahrtausend v. Chr. in Cayönü Tepe und Catal Höyük (2) (4). Das Schmelzen von Kupfer kommt im 5. Jahrtausend in Gebrauch, wenn auch Spuren von Schmelzvorgängen von Kupfererzen schon um 6500 v. Chr. in Catal Höyük möglich erscheinen (5).

Als Beginn der Verwendung des Bleies wird verschiedentlich die Zeit der Funde von „Bleiperlen“ des 7. Jahrtausends v. Chr. in Catal Höyük (Abb. 3) angenommen, da metallisches Blei sehr selten in der Natur vorkommt. Dieser Fehler bei der Bezeichnung des Werkstoffes von Perlen von Halsketten wurde durch die Untersuchungen an den Funden, die der Ausgräber James Mellart (6) Richard Pittioni in Wien übergab, berichtigt: Eine erste Untersuchung des Fundkomplexes beschäftigte sich vor allem mit den Proben aus gehämmertem Kupfer und möglichen Schlacken (5); während späterer Untersuchungen durch den Autor (2) konnte festgestellt werden, dass die „Bleiperlen“ aus oberflächlich angewittertem Bleiglanz bestehen. Damit ist auch die vor allem bei Krysko (7) zu findende These auf Basis der Funde von Catal Höyük:

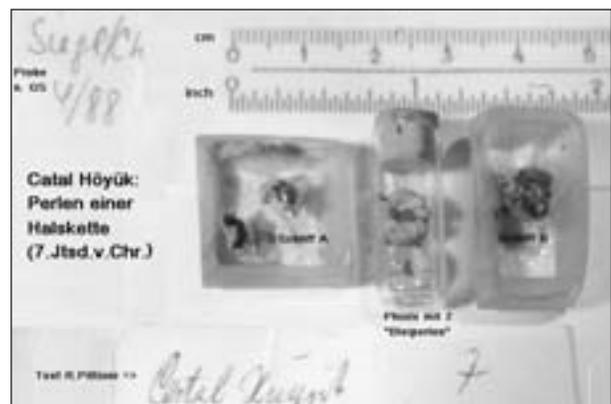


Abb. 3: Die Bleiperlen von Catal Höyük in den von W. Siegl (5) vorbereiteten Einbettungen in Kunststoff.

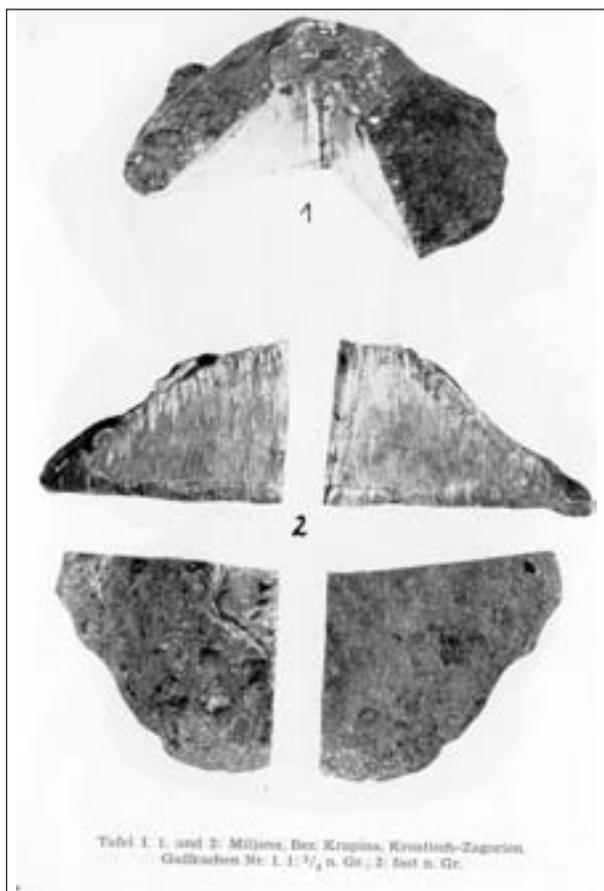
„Blei wurde als erstes aus seinen Erzen erschmolzen und leitete dank dieser Entdeckung das metalltechnologische Zeitalter ein“ nicht stichhältig.

Freilich finden sich etwa 2000 Jahre später, Anfang des 5. Jahrtausends v. Chr., gegossene Objekte im Orient, so ein Armreif (bracelet) in Yarim Tepe in Mesopotamien (8). Krysko (9) beschreibt die älteste gegossene Bleifigur, die in das Ägypten (Abydos) der Zeit um 3800 v. Chr. gehört. In diesem Jahrtausend treten auch im Orient die ersten Silberobjekte im östlichen Mittelmeer auf (10), was zur Annahme führt, dass damals schon der Treibprozess (Kupellation) zur Silbergewinnung aus Bleierzen eingesetzt wurde.

## 5. Blei der Bronzezeit Europas als Legierungselement

Als frühestes legiertes Gussobjekt gilt ein Bronzelöwe aus Uruk, aus der Gamdat-Nasr-Zeit (um 3000 v. Chr.) mit 9 % Blei. Auch im bronzezeitlichen Tepe Hissar (Iran) sind Bleigehalte über 5 % feststellbar, die eine beabsichtigte Legierung nahe legen.

Silber und Blei sind in der Bronzezeit Europas selten, der Fund von Miljana, Bezirk Krapina, Kroatisch Zagorien (11) in diesem Kontext sehr rätselhaft (**Abb. 4**): Man fand 1895 25 Gusskuchen mit äußerlich durch die grüne Korrosionsschicht als aus Kupfer bestehend ge-

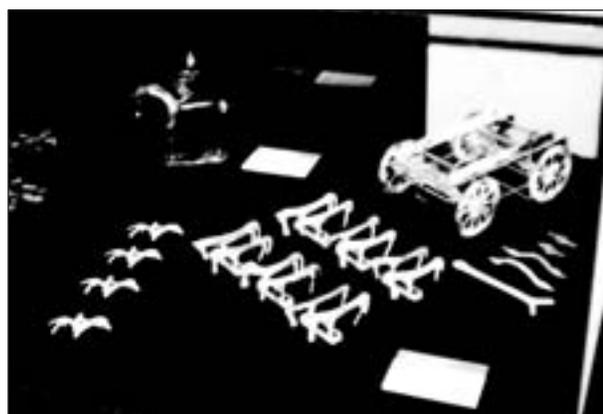


**Abb. 4:** Schnitte durch einen der Kupfer-Bleibarren von Miljana (heute Kroatien) (15): man erkennt deutlich die Trennung des Bleies vom Kupfer in den Randschichten.

deutet, die durch die Beifunde in die Hallstattzeit B (Späte Bronzezeit) zu datieren waren. Tatsächlich war hier aber ein Kern aus Blei vorhanden, der in einem etwa kegelförmigen Mantel mit Deckel, beides aus Rohkupfer mit etwa 1 % Blei, eingegossen schien. Das Blei (97,3 %) enthielt neben 2,5 % Antimon und 0,4 % Kupfer noch 0,7 % Silber. Die Analyse schließt durch den Silbergehalt Kärntner Blei aus. Die Struktur ist m. E. nur dadurch zu deuten, dass hier eine (natürliche?) Blei-Kupfer-Legierung in einer kegelförmigen Grube erstarrte, wobei sich wegen der geringen Löslichkeit des Bleis im Kupfer zuerst der Kupfermantel bildete, und später sich noch der auf dem flüssigen Blei schwimmende Deckel bildete. Aus den Flächenanteilen im Bild kann man ein Blei-Kupferverhältnis von 80:20 im Volumen, damit etwa mit 12 % Kupfer im Blei annehmen, was eine entsprechende Erzbasis voraussetzt, metallurgisch aber für die Endbronzezeit kein Problem darstellt. Die Legierung entspricht etwa der Bleiseite der Mischungslücke Kupfer-Blei bei 950° C, kann also auch als Restschmelze bei der Herstellung bleireichen Kupfers angesehen werden.

## 6. Blei der Eisenzeit

Die bekannten Bleifiguren des Nekropole von Frög bei Rosegg nahe Velden (**Abb. 5**) zeigen die Nutzung des Bleis als Metall, da der Silbergehalt der Kärntner Bleierze verschwindend gering ist. Eisenzeitlich sind aber auch die Bleibergwerke der Athener in Laurion auf der Halbinsel Attika, wo noch heute Schlackenberge (wenn auch sekundär umgeschmolzen) an die Blüte der Silbergewinnung erinnern. Etwa gleichzeitig ist auch die Blei-Silber-Metallurgie um die Eisenmetropole der Etrusker, Populonia; bedeutend für die Karthager, später die Römer, sind die Blei-Silber-Bergwerke um Carthago Nova/Cartagena in Spanien. Um Christi Geburt ist bei Rio Tinto, nahe Huelva, das verbleiende Schmelzen der edelmetallhaltigen Erze nachweisbar; das Blei wird als Extraktionsmittel genutzt (12). Der Prozess ist noch über das Mittelalter hinaus in Europa gebräuchlich.



**Abb. 5:** Die Bleifiguren der frühen Eisenzeit von Frög (Kärnten), wohl Votivgaben in den Gräbern, aber auch auf Keramikgefäße appliziert, sind ein frühes Beispiel für die sakrale Verwendung des Bleies.

## 7. Römisches Blei

Bei der Silbergewinnung werden Erze eingesetzt, deren Blei-Silber-Verhältnis bei etwa 100:1 im Gewicht liegt (unter 1 % Silber im Reichblei). Die Silberproduktion hat daher eine bedeutende Bleiproduktion zur Folge. Das dadurch billige Metall wird für die Sicherung der Eisenklammern in Tempeln und anderen Bauwerken verwendet, als Anker und Wurfgeschöß und zahllose kleinere Objekte, wie viele Votivfiguren, die sich leicht durch das niedrig schmelzende Metall herstellen lassen (7, 14).

## 8. Die Bleietiketten vom Magdalensberg

Auch im Handel der Römerzeit wird die leichte Verformbarkeit ausgenutzt: Die Waren, die aus Italien, vor allem vom Hafen Aquileias, auf den Magdalensberg kommen, werden durch angehängte beschriftete Bleistreifen (Etiketten) gekennzeichnet. Die dort nutzlos gewordenen Bleistreifen werden dann offensichtlich eingeschmolzen. Ein Bleibarren (Abb. 6) mit der Aufschrift ABCHARTIS (aus Bleietiketten, cartae plumbeae) wurde gefunden (13); die etwa 1 cm dicken Streifen geben die jeweilige Tages- oder Wochenmenge an Retourblei an. So ist es nicht erstaunlich, dass dieser Barren nicht die chemische Charakteristik der Kärntner Bleierze zeigt.



*Abb. 6: Das Bruchstück eines Bleibarrens in der für die Römerzeit typischen Form im Museum am Magdalensberg. Mit der Inschrift „ABCARTHIS“ ist wohl gemeint, dass man die Bleietiketten auf den Handelswaren des Magdalensberges wieder eingeschmolzen hat; die Linien bedeuten die jeweiligen Schichten.*

## 9. Literatur und Anmerkungen

- (1) V. M. GOLDSCHNIDT, Geochemische Verteilungsgesetze I-IX, Oslo 1923-1937
- (2) G. SPERL, Zur Urgeschichte des Bleies; in: Zeitschrift für Metallkunde, 81 (1990), H. 11, S. 799-801
- (3) Dokumenta Geigy, Wissenschaftliche Tabellen, 6. Auflage, Basel 1960
- (4) MUHLY James D., Cayönü Tepesi and the beginnings of metallurgy in the ancient world, in: Der Anschnitt, Beiheft 7 (1989), S. 1-11
- (5) H. NEUNINGER, R. PITTIONI, W. SIEGL, Frühkeramische Kupfergewinnung in Anatolien; in: Archaeologia Austriaca, 35, Franz Deuticke, Wien (1964), S. 98-110
- (6) J. MELLAART, Catal Hüyük, Stadt aus der Steinzeit, Lübbe Verlag, Bergisch Gladbach (1967), sowie: A Neolithic Town in Anatolia; Thomas and Hudson (1967)
- (7) W. KRYSKO, Lead in History and Art, Blei in Geschichte und Kunst, Riederer Verlag Stuttgart 1979
- (8) N.Y.MERPERT, R.M. MUNCHAEV, The earliest metallurgy in Mesopotamia, Sovetskaya Arheologia 1977, 3, S. 1-36
- (9) W. KRYSKO, Comments on the Oldest Known Lead Figurine; Historical Metallurgy 20 (2) (1986), S. 109-110
- (10) J. D. MUHLY, Early metallurgy in Greece and Cyprus, in: Anatolian Metal II, Der Anschnitt Beih.15/2002, S. 78
- (11) V. C. PIGOTT, S. M. HOWARD, S. M. MATHESON, Pyrotechnology and Culture at Bronze Age Tepe Hissar, in: Early Pyrotechnology, Th. A. Wertime, S. F. Wertime Ed., Smithsonian Institution Press, Washington DC 1982, S. 215-326
- (12) H. G. BACHMANN, Zur frühen Blei- und Silbergewinnung in Europa, in: Montanarchäologie in Europa, Thorbecke Verlag Sigmaringen 1993, S. 29-36
- (13) G. PICCOTTINI, E. SCHROLL, P. SPINDLER, Ein römerzeitlicher Bleibarren vom Magdalensberg, in: Rudolfinum, Jb. d. LM f. Kärnten 2002, Klagenfurt 2003, S. 153-161
- (14) F. KIRNBAUER, Heiliges Blei, Leobener Grüne Hefte, Heft 32, Montanverlag Wien 1958
- (15) G. DÖRFLER, H. NEUNINGER, R. PITTIONI, W. SIEGL, Zur Frage des Bleierzbergbaues während der jüngeren Urnenfelderkultur in den Ostalpen, in: Archaeologia Austriaca 46(1969), S. 68-98