

Peruaanse schatten verlegde de mijnbouwkundige belangstelling naar verre streken. De mijnbouwkundige tradities en de 'mijnwerkerskunst' verdwenen ten tweede male. De ijzer- en steenkoolmijnen vormden tot voor kort een uitzondering.

Nu pas komt het tot nieuw bodemonderzoek, en wel op zuiver wetenschappelijke basis. Een eerste ontdekking was al uranium. Na de Tweede Wereldoorlog bleek deze delfstof in grote hoeveelheden in Frankrijk voor te komen. Tot stomme verbazing van velen overigens, want vooral in verre streken joeg men op dit 'duivelse' materiaal. Met de modernste technieken (remote-sensing, cartografie met de computer, etc.) speurt men momenteel naar verschillende metalen, in het bijzonder goud. Uit geologisch oogpunt zijn de resultaten bemoedigend. Dit onderzoek heeft in ieder geval verschillende potentiële winplaatsen opge-

leverd. Over de exploitatie beslist echter niet de mineraloog, maar de econoom en de politicus.

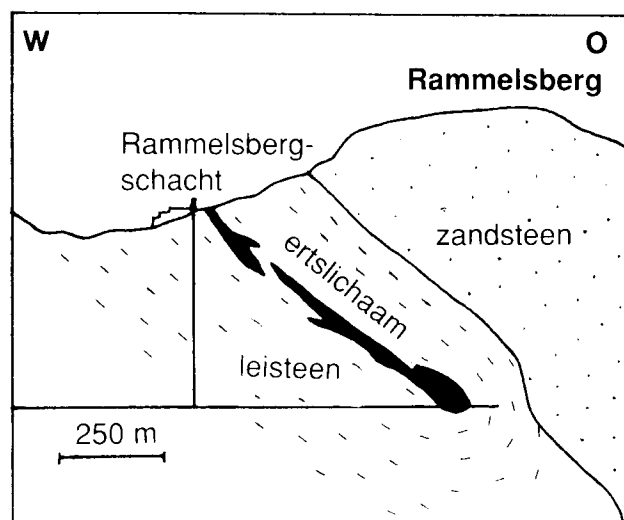
LITERATUUR

A. Daubrée, *Aperçu historique sur l'exploitation des mines métalliques dans la Gaule*, in: *Revue Archéologique*, 1881-1882; M. Daumas, *Les origines de la civilisation technique*. Paris, 1962; O. Davies, *Roman mines in Europe*. Oxford, 1935; A. Leger, *Les travaux publics, les mines et la métallurgie au temps des Romains. La tradition romaine jusqu'à nos jours*. Paris, 1875; A. Legros en M. Legros, *Histoire des anciennes mines et gîtes de l'Oisans*, 1979.

Hütten en Halden in de Harz: mijnbouw en metallurgie door de eeuwen heen

door Wim van den Berg en Cees van Loon

Recent archeologisch-mineralogisch onderzoek heeft aangetoond, dat er in de Harz al rond 300 na Chr. erts tot metalen werd verwerkt. Dit erts was afkomstig van een van de belangrijkste mijnen in het gebied, de Rammelsberg. Deze mijn, die zich nabij Goslar, aan de noordelijke Harzrand bevindt, is in 1988 gesloten: ertswinning was toen economisch niet langer verantwoord. Thans is in de Harz alleen in Bad Grund nog een mijn in bedrijf. In de Rammelsberg is dus gedurende ongeveer 1700 jaar, zij het met enkele korte onderbrekingen, erts gedolven. Het ging daarbij om zilver, lood, koper en zink. Uit oude kronieken is bekend, dat rond het jaar 970 zilver het belangrijkste mineraal was. Vanaf die tijd verschenen er in het Oostzeegebied grote aantallen zilveren munten. Aan de hand van de hoeveelheden goud en bismut, die als verontreiniging in deze munten voorkomen, heeft men kunnen vaststellen dat een deel van deze munten uit zilver van de Rammelsberg is geslagen.



Afb. 1. Vereenvoudigd geologisch profiel van de Rammelsberg.

Geologie van de ertslagen van de Rammelsberg

Tijdens het Devoon (meer dan 340 miljoen jaar geleden) was het huidige Harzgebied een zee. Plaatselijke daling deed een snel zinkend zeebekken ontstaan, de "Goslarse Trog", waarin 1000 m dik Middendevoonisch marien sediment werd afgezet. Tussen de trog en de bekkenranden ontstonden rekspleten. Hierdoor stegen vanuit een in de diepte liggende magmahaard restoplossingen omhoog, waaruit ertsen neersloegen. Deze ertsen werden samen met klei in de zee afgezet. Tijdens de Variscische gebergtevorming in het Carboon, ca. 240 miljoen jaar geleden, werden de afzettingen van het gebied onder grote druk en bij hoge temperatuur geplooid en gemetamorfiseerd tot leisteen. Het fijnkristallijne erts werd geconcentreerd in een tweetal ertslichamen bij de huidige Rammelsberg.

Door de "syngenetische" vorming van deze ertsen -- dat wil zeggen dat zij tegelijk met het hen omringende gesteente zijn ontstaan, en wel uit hete, waterige oplossingen vanuit het magma -- worden de Rammelsberg-ertsen tot het syngenetisch-hydrothermale type gerekend.

Na de hoofdphase van de Variscische gebergtevorming drongen in de Harz (evenals in andere, verwante Europese middengebergten) geweldige granietmassieven omhoog. Waterige restoplossingen van het magma brachten vertering van gangen en spleten in het nevengeesteente teweeg. Deze epigenetische hydrothermale gangertsen -- waarbij het erts dus later aan het gesteente is toegevoegd -- hebben Clausthal en St. Andreasberg tot belangrijke mijnbouwplaatsen gemaakt. Deze gangertsvorkomens blijven in dit artikel buiten beschouwing.

Mijnbouw in de Rammelsberg

De twee ertslichamen aan de voet van de Rammelsberg worden "Altes Lager" en "Neues Lager" genoemd. Het "Alte Lager", dat door erosie aan de oppervlakte lag, werd uiteraard het eerst ontdekt, het "Neue Lager" pas in 1859. Het erts komt in lagen of banden voor en is zeer rijk: ongeveer de helft van het gesteente bestaat uit erts. De "high grade"- ("Reichertz")-samenstelling is: 7 % lood, 18 % zink, 1 % koper, 12 % ijzer, 120 g/ton zilver, 0,6 g/ton goud, 20 % bariet.

Begonnen in dagbouw, heeft men vervolgens steeds dieper in de mijn moeten doordringen om de ertsaders te volgen. Daarbij stonden tot in de 17e eeuw alleen hamer en beitel ter beschikking. Met dit gereedschap kon een man in de 16e eeuw per jaar 15 - 20 meter gang hakken. (Ter vergelijking: in 1967 was de capaciteit

Afb. 2. Het "Feuersetzen". Op de gravure is te zien, dat houten palen loodrecht in een gang zijn geklemd zijn en met houtkrullen of spanen in brand worden gestoken. Door de grote hitte zette het erboven liggende ertsrijke gesteente uit, het barstte en verbrokkelde. Deze techniek was al bij de Romeinen bekend. Uit: Agricola (1556).



per man bij een 8-urige werkdag met de toen beschikbare machines 3,6 meter per dag). Ter verlichting van het werk werd -- om het harde erts te breken -- al vroeg het "feuersetzen" toegepast. Hierbij werd onder de ertsader een houtstapel gebouwd en vervolgens in brand gestoken. Afb. 2. Het ertshoudende gesteente zette hierdoor uit en viel uit elkaar. Het "feuersetzen" werd tot 1879 toegepast. Kruit, dat toen al lang bekend was, werd in de Rammelsberg maar heel weinig gebruikt. Het gesteente was namelijk zo hard, dat het bijzonder veel moeite kostte om er met de hand de benodigde gaten in te boren. Het "feuersetzen" raakte in onbruik, toen het in de tweede helft van de 19e eeuw mogelijk werd om met behulp van compressoren mechanisch gaten te boren. Bovendien was toen een veel krachtiger springstof, het dynamiet, beschikbaar. Een groot probleem bij de vroege mijnbouw vormde de ontwatering van de mijn. Aanvankelijk werd het water in handkracht met leren emmers uit de mijn gehaald. Later, rond 1550, gebruikte men grote emmers, die via haspels met waterkracht omhoog werden getrokken. Ook werd gebruik gemaakt van afwateringsgangen, waarvan de eerste al in de 12e eeuw in de Rammelsberg werd aangebracht.

Het principe van de ertsverwerking

Uit het fijnkorrelige erts van de Rammelsberg zijn de verschillende mineralen lastig te scheiden. Aanvankelijk probeerde men daarom het erts zoveel mogelijk naar hoofdbestanddeel (lood, zink of koper) uit de mijn te winnen. Nadeel hiervan was, dat ook de waardeloze bestanddelen van het erts werden meegesmolten. Pas in 1935 slaagde men erin om het metaalgehalte te verhogen door het tot poeder te malen (< 0,04 mm) en het daarna chemisch te behandelen. Het is niet precies bekend, hoe de verwerking van bijvoorbeeld het looderts (galeniet) aanvankelijk gebeurde. Bij sulfidische ertsen is eerst ontzwaveling nodig. Dit gebeurt door oxidatie, het z.g. roosten. Dit vindt plaats bij sterke verhitting in aanwezigheid van zuurstof. Afb. 3. Hierbij komt zwaveldioxide vrij: $2\text{PbS} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{PbO} + 2\text{SO}_2$. Daarna volgde het smelten in kleine ovens van een mengsel van loodoxide en loodsulfide, waarbij het loodoxide wordt gereduceerd tot ruwlood (Rohblei): $2\text{PbO} + \text{PbS} \rightarrow 3\text{Pb} + \text{SO}_2$. Afb. 4. In het ruwlood komen kleine hoeveelheden van een groot aantal andere metalen voor, onder andere koper, nikkel, cadmium, zilver, arsenicum, antimoon, goud en ook zeldzame metalen als germanium, indium, palladium, platina, rhenium, osmium. Thans worden de meeste van deze metalen uit het ruwlood gewonnen, waarna zuiver lood (Feinblei) overblijft. Het erts van de Rammelsberg bevat ongeveer 120 gram zilver per ton. Dit zilver werd uit het lood vrijgemaakt door middel van cupellatie: oxidatie van het lood. De oxidatie vond plaats in een afdrijfoven ("Treibherd"), onder extra toevoer van lucht (zuurstof). Het grootste gedeelte van het loodoxide werd uit de oven afgezogen of werd weggeblazen en stroomde uit (afb. 5). Daarna volgde

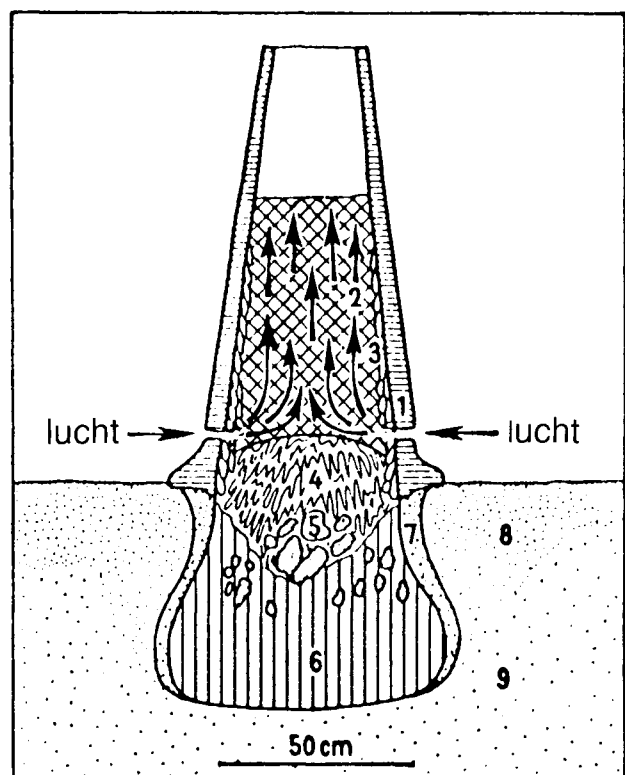
Afb. 3. Het roosten van erts naar Löhneyss, 1617. A: stapel sulfidisch erts die in brand staat; C: het wegscheppen van zwavel; F: de opbouw van een nieuwe stapel, bestaande uit éénmaal geroost erts (B). Linksboven zijn de smelterijen. Uit: Agricola (1556).



eventueel het tweede stadium van cupellatie. Dit is een al duizenden jaren bekend proces, waarbij het mengsel van gesmolten loodoxide en zilver enkele keren van de ene smeltkroes (cupel), ten dele gevuld met poreus materiaal, naar de volgende wordt overgebracht. Het poreuze materiaal zuigt het loodoxide op, waarna uiteindelijk het blinkende zilver als "zilverblik" op de bodem overblijft. Door reductie kan het loodoxide weer in metallisch lood worden omgezet.

Vitriool

Eeuwenlang zijn in de Rammelsberg ook vitriolen gewonnen. Deze sulfaten van ondermeer koper, ijzer en zink zetten zich af op de wanden van de mijngangen. Dit maakt deze blauwe, groene, bruine en witte gangen nog steeds tot een kleurrijke



Afb. 4. Reconstructie van een veldoven ("Rennofen") Naar H. Hingst.

1. ovenmantel; 2. mengsel van houtskool, slakken en erts; 3. mantelslakken; 4. "wolf", uitgesmolten metaalklomp; 5. en 6. houtskool met stukjes slak; 7. gegloeid zand; 8. en 9. zand.

Afb. 5. Zogenaamde "Treibherd" (afdrijfoven) voor de winning van zilver uit ruw lood. Onder toevoer van lucht werd loodoxide gevormd, dat wegvloeiende of, in het laatste stadium, door poreuze vaten werd geabsorbeerd. Als alle lood in loodoxide was omgezet bleef het zuivere zilver over. Uit: Agricola (1556).



bezienswaardigheid. Het vitriool werd van de wanden van de gangen gehakt en in warm water opgelost. Vervolgens werd het gezuiverd, waarna men het liet uitkristalliseren.

Ijzervitriool werd lang geleden voor het kleuren van leer en als grondstof voor inkt gebruikt. Kopervitriool wordt al een eeuw lang gebruikt als gewasbeschermingsmiddel in de wijnbouw.

Ertsverwerking in de loop van de tijd

Tot in de Middeleeuwen smolt men in de Harz koper, lood en ijzer uit het erts met behulp van zogenaamde veldovens ("Rennofen"). Deze kleine en lage ovens met een diameter van enkele decimeters tot een meter waren, voordat ze in de Harz werden toegepast, al vele eeuwen gebruikt in andere metallurgische centra, zoals in China en Afrika, in sommige gevallen zelfs vanaf ongeveer 1200 v.Chr. (afb. 4). De ovenmantel van dit type "schachtoven" bestaat uit klei, waarbij de buitenwand meestal uit grote gesteentebrokken is opgebouwd. Ongeveer een derde deel van de oven bevond zich in de grond. Juist boven de grond zaten keramische pijpen voor de luchtaanvoer, die zowel op natuurlijke wijze als met behulp van blaasbalgen plaatsvond.

De oven werd gevuld met afwisselende lagen lood- of een ander oxide of sulfide, houtskool en stukgeslagen slakken. De hoge temperaturen (tot 1300 °C) die bereikt konden worden, maakten deze oven bij uitstek geschikt voor het vrijmaken van ijzer. Maar ook de reductie van lood- en koperoxide gebeurde in de Harz in dit soort oventjes. Het -- overigens onvolledige -- smeltproces leidde ertoe dat het te winnen metaal als een metaalkoek (de "Luppe" of "wolf") onderin de oven kwam te liggen: een taaie geklonterde substantie met veel slakkenresten erin. Om deze metaalkoek eruit te kunnen halen moest de oven na elk smeltproces kapotgeslagen worden. Hierom vindt men dan ook geen complete ovens van dit type. Bij reconstructie van het smeltproces in een veldoven bleek, dat gemiddeld in ongeveer 24 uur uit 200 kg gewassen erts en 200 kg houtskool ongeveer 20 kg metaal gehaald kon worden, waarbij 100 kg slakken overbleef. Bode (1928) beschreef een groot aantal slakkenhopen waar erts uit de Rammelsberg is verwerkt. Daaronder bevindt zich een aantal storthopen van veldovens.

Vroegste smeltovens: 300 n. Chr.

Een breed opgezette interdisciplinaire studie onder leiding van L. Klappauf (1989) over Duna, een nederzetting in de buurt van

Osterode, geeft een goed inzicht in de ontstaansgeschiedenis van de smelterijen in de Harz. Bij dit onderzoek kon worden aangetoond, dat vanaf ongeveer 300 na Chr. in dit gebied ijzer, koper, lood en zilvererts werd verwerkt. Uit uitvoerig onderzoek bleek een deel van dit erts uit de Rammelsberg te stammen. Opvallend hierbij was, dat de aangetroffen slakkenbergen een bijna industriële omvang bleken te hebben, namelijk 100 ton. De op het eerste gezicht onlogische verspreiding van de oude smelterijen over de gehele Harz, en dus vaak op grote afstand van de Rammelsberg, bleek vooral af te hangen van het voorhanden zijn van geschikt hout voor houtskool. In de jaren 300 tot 700 na Chr. was de houtvoorraad rondom Goslar al dermate aangetast dat het erts naar elders vervoerd moest worden. De aanwezigheid van voldoende bewaking, van stromend water voor het wassen van het erts en later voor de aandrijving van blaasbalgen, en een ligging waar de ovens konden profiteren van dalwinden speelden eveneens een rol bij het uitzoeken van de juiste vestigingsplaats.

Het toenmalige transport moet hebben plaatsgevonden met behulp van muil dieren, waarbij de erbarmelijke holle, vochtige weggetjes in het gebergte grote delen van het jaar onbegaanbaar zullen zijn geweest. Een situatie die zich tot in de 16de eeuw niet zou wijzigen.

Middeleeuwen en 16e eeuw

Tot nu toe werd het jaar 968 aangenomen als het begin van de activiteiten van de Rammelsbergmijn, maar het onderzoek van Duna heeft het beginjaartal ongeveer 600 jaar teruggebracht. Dankzij de mijn brak er in de 10e eeuw een tijdperk van grote bloei aan voor de stad Goslar. In 1180 werd deze bloeiperiode kortstondig onderbroken door vernietiging van de smelterijen rondom Goslar door Heinrich der Löwe.

De smeltovenbedrijfsjes waren in deze tijd nog steeds vrij klein; op één bedrijf schijnen tot maximaal vier ovens werkzaam te zijn geweest. Het bezit hiervan is wisselend in handen geweest van kloosters, de stad Goslar en van vooraanstaande burgers van deze stad. In 1311 waren er zo'n 50 smelterijen werkzaam. In het midden van de 14de eeuw ontstond echter een depressie ten gevolge van gebrek aan hout, de pest en roversbenden die het gebied onveilig maakten.

In de 15de eeuw liep de ertswinning sterk terug ten gevolge van wateroverlast in de mijn. Het gevolg was, dat de slakkenhopen opnieuw werden bewerkt om de resten lood eruit te halen en dat de tot die tijd ook belangrijke koperproductie volledig instortte. Een nieuwe periode van welvaart brak omstreeks 1500 aan. Hertog Heinrich der Jüngere voerde vanaf 1527 een 25 jaar durende oorlog met de stad Goslar. Tijdens deze oorlog verloor

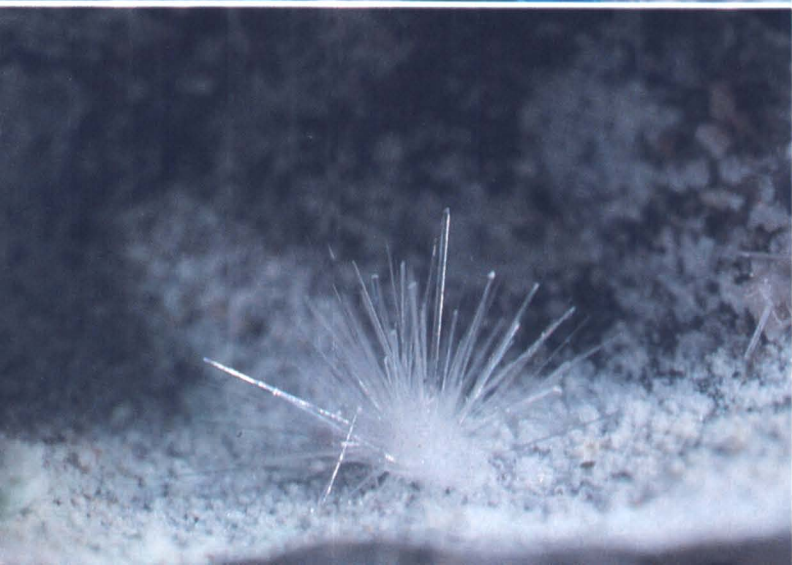
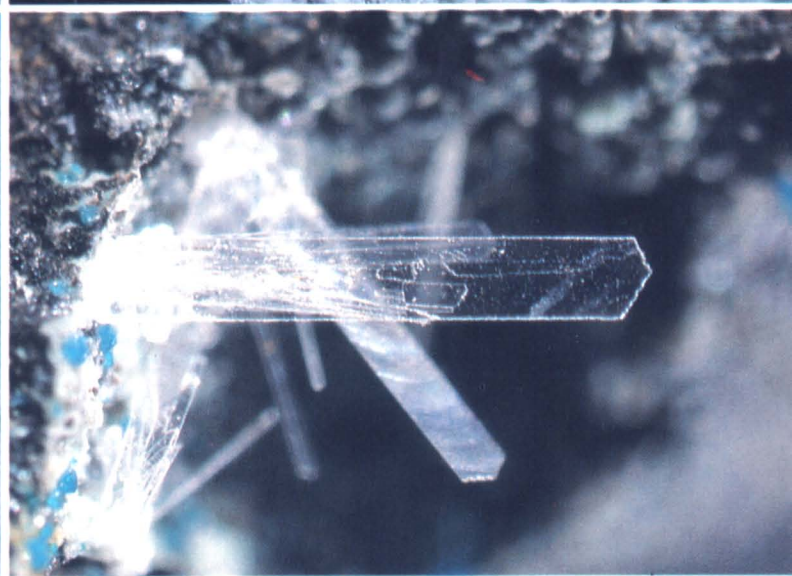
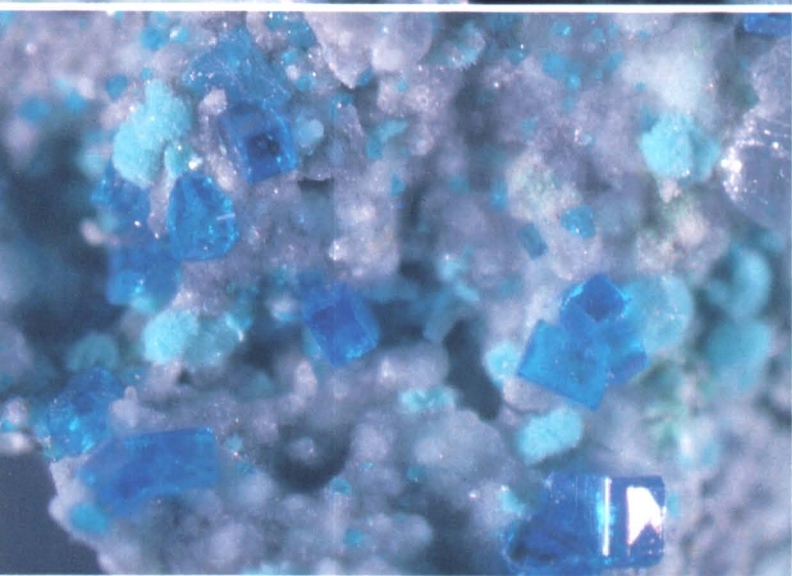
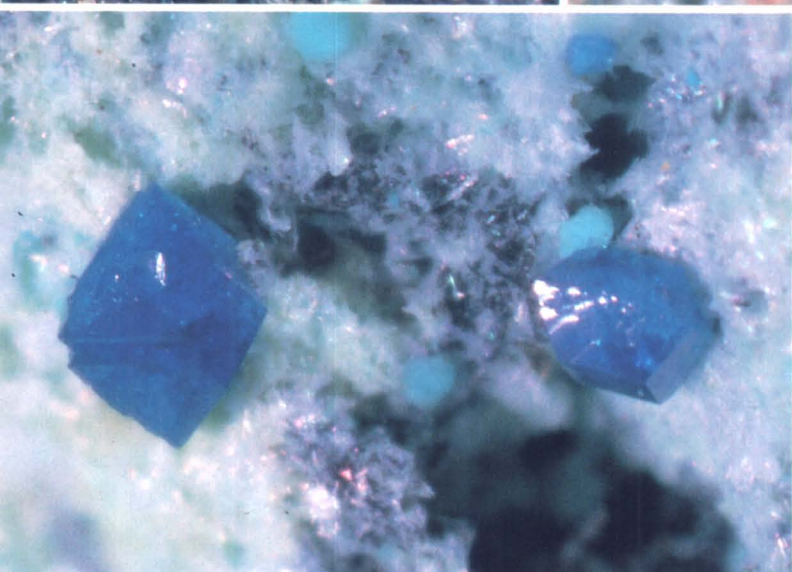
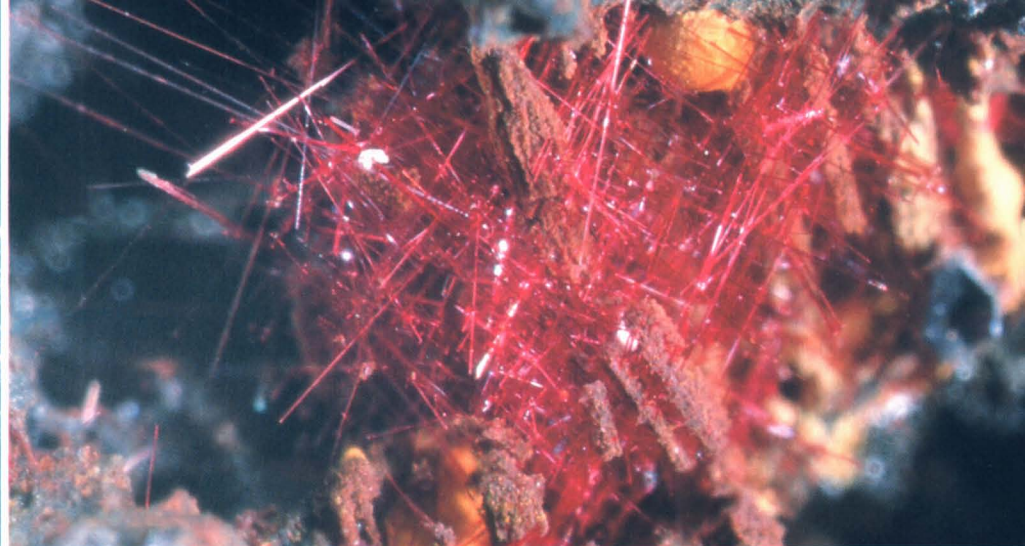
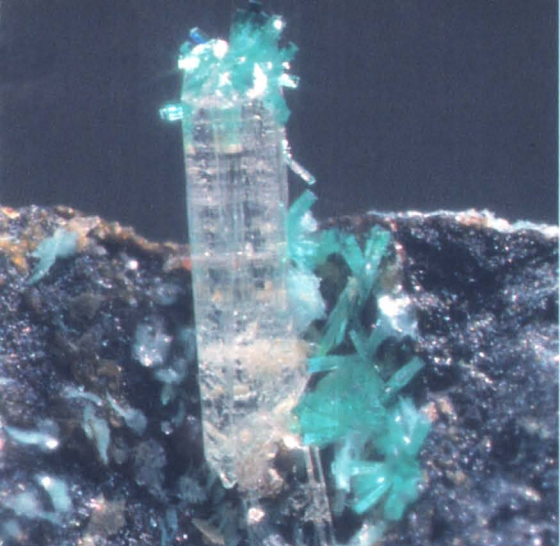
Kleurenfoto's van

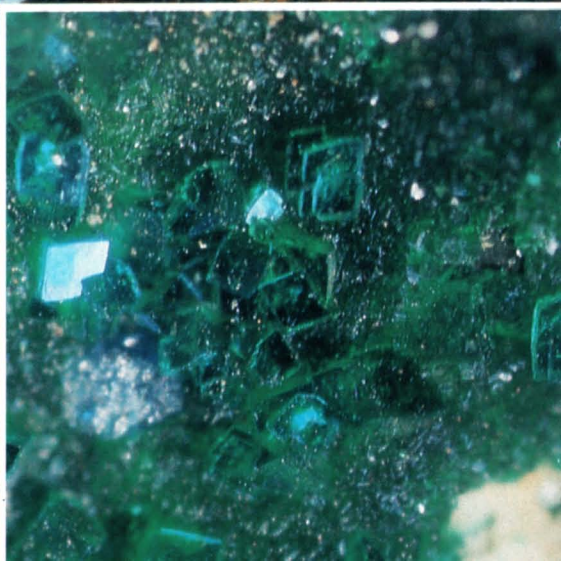
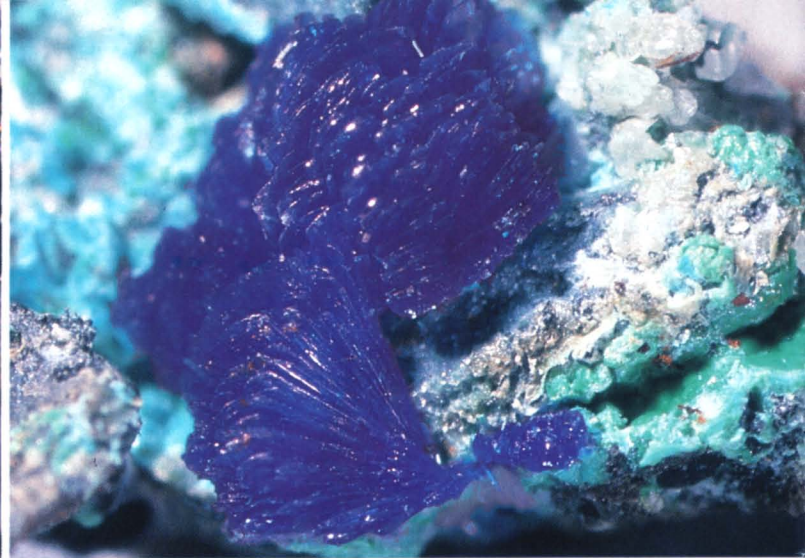
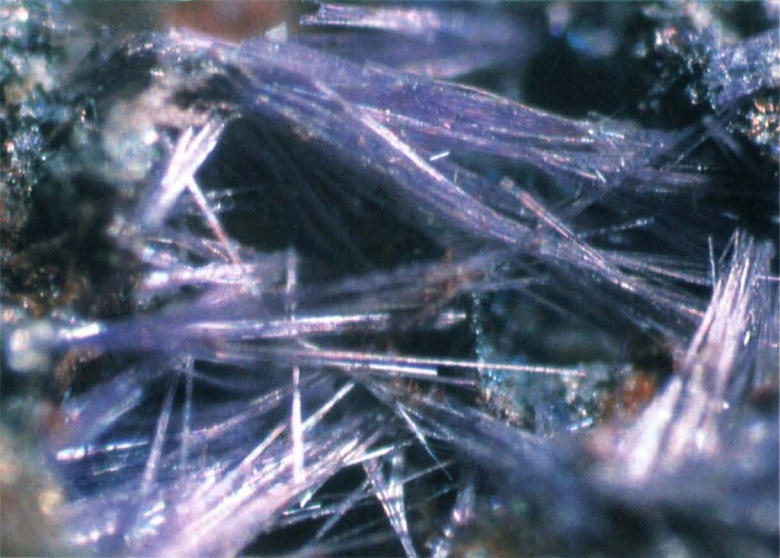
slakkenmineralen uit de Harz, I

R	Q
T	S
U	V
X	W

- Q.** Cupriet, var. chalcotrichiet. Dit exemplaar komt van Tywardreath, Cornwall, GB; beeldbreedte 3,5 mm.
- R.** Claringbulliet. Juliushütte; beeldhoogte 2,5 mm.
- S.** Botallackiet. Juliushütte; beeldbreedte 5 mm.
- T.** Cumengeiet. Juliushütte; beeldbreedte 2 mm.
- U.** Diaboleiet, met kleurloze gips. Juliushütte; beeldbreedte 2 mm.
- V.** Laurioniet. Juliushütte; beeldbreedte 10,5 mm.
- W.** Susanniet (wit, platig) en caledoniet (blauw). Juliushütte, beeldbreedte 5 mm.
- X.** Gips. Juliushütte; beeldbreedte 8 mm.

Mineralen uit de collectie-W.R.v.d.Berg, behalve Q: coll.-Stemvers. Foto's: P. Stemvers.





de stad zeggenschap over de verwerking van de erts en werden de smelterijen vernield of lamgelegd door het verhinderen van de noodzakelijke houttransporten. Toch legde Heinrich der Jüngere in zijn nadagen de basis voor een langdurig en vruchtbaar vervolg van de metallurgie in dit gebied.

Hij en zijn zoon Julius verwierven uiteindelijk in 1573 alle nog werkende smelterijen. Doordat een strak saneringsbeleid in de mijnbouw werd doorgevoerd, leidde dit tot een inperking naar zeven grote smelterijen. Deze kregen tegelijkertijd andere, nu nog bestaande, namen, gebaseerd op familieleden van de hertog. De verschillende smeltprocessen uit deze periode in Centraal Europa, maar ook in Goslar, zijn uitvoerig beschreven door een aantal auteurs, waaronder Agricola in zijn beroemde boek *De Re Metallica* (1556).

Hoewel het al veel langer moet zijn toegepast, wordt door Agricola pas voor het eerst het roosten van het erts genoemd. Het ruwe erts werd daartoe zonder verdere bewerking naar de smelterij gebracht. Daar werd door een wasproces het nevengesteente verwijderd, waarna het erts in de openlucht op het terrein van de smelterijen werd geroost. Op een speciale wijze maakte men een grote, afgeplatte piramide, bestaande uit erts en houtskool. Deze werd aangestoken en brandde vier tot vijf weken. In deze tijd verdampte een deel van het zwavel, terwijl een ander deel zich in holtes aan de bovenkant van de piramide verzamelde. Deze handeling moest twee keer worden herhaald voordat het ontzwavelde erts de smeltoven in kon. Het roosten van sulfidische erts is tot in deze eeuw op de smelterijen bij Goslar bedreven. (Afb. 3).

Het loodsmelten gebeurde in Goslar in een uitsluitend daar gebruikt en dus kennelijk in dit gebied ontwikkeld type oven (afb. 6).

Koper

Het koper, dat voor de Harz tot omstreeks 1400 een belangrijk produkt was, daarna terugliep en vanaf de 16de eeuw weer op kleinere schaal van economisch belang werd, bleek uitermate moeilijk uit de Rammelsberg-ertsen te smelten. Uit handelsgegevens uit de 13de en 14de eeuw blijkt, dat toch aanzienlijke uitvoer van koper heeft plaatsgevonden. Zo is ondermeer in 1333 sprake van een verzoek van Goslar aan de Raad van Stavoren om gestolen koper van een gekaapt schip terug te geven. De ingewikkeldheid van het smeltproces voor het kopersulfide zorgde ervoor, dat degenen die hiermee overweg konden het proces geheim hielden. Uiteindelijk raakte deze kennis zelfs geheel in vergetelheid. Zeker is, dat pas vanaf 1572 na veel proberen het ook door de vele bijmengingen lastige kopererts opnieuw bewerkt kon worden, o.a. door toevoeging van geschikte toeslag.

Z	Y
BB	AA
DD	CC
FF	EE

Kleurenfoto's van slakkenmineralen uit de Harz II

- Y. Linariet** (helblauw) en **langiet** (blauwgroen). *Silberbachtal, Harz; 4 mm.*
- Z. Elyiet.** *Schlackental, Harz; beeldbreedte 1,5 mm.*
- AA. Wroewolfeiet.** *Herkomst: Meadowfoot, Wanlockhead, GB; beeldbreedte 2,5 mm.*
- BB. Lautenthaliet.** *Meadowfoot, Wanlockhead, GB; beeldbreedte 2 mm.*
- CC. Namuwiet.** *Juliushütte; beeldbreedte 9 mm.*
- DD. Schulenbergiet.** *Ochsenhütte, Harz; beeldbreedte 6 mm.*
- EE. Ramsbeckiet.** *Ochsenhütte; beeldbreedte 3 mm.*
- FF. Serpieriet.** *Juliushütte, Harz; beeldbreedte 4 mm.*

Mineralen uit de collectie-W.R.v.d.Berg, behalve Z en DD: collectie-C.D.van Loon. Foto's: P. Stemvers.

Afb. 6. Lood smelten in Goslar naar Ercker (1580).

A en B: ovenwanden; C: mengsel van kool en leem; H: afdekplaat van de oven; E: hierin stroomt het vloeibare lood; D: afsteken van z.g. galmei, dat zich aan de overwand heeft vastgezet.



Vanaf ongeveer 1300 ontstond er op de smelterijen een zekere specialisatie. Bij Goslar was sprake van kopersmelterijen; "Treibhütten" (waar door middel van afdrijving (cupellatie) zilver werd gewonnen); "Frischhütten" (waar het bij de cupellatie ontstane loodoxide door reductie weer in lood werd omgezet) en de veel latere zinksmelterijen.

Industriële Revolutie

Tot in de 19de eeuw veranderde er weinig in de processen op de smelterijen van de Harz. Wel gingen de eigendomsrecht en een aantal keren over in andere handen, om uiteindelijk terecht te komen bij de huidige eigenaar, de AG Preussag. Na de Industriële Revolutie volgden vernieuwingen bij de diverse smelterijen elkaar in hoog tempo op. Zo werd de Juliushütte in 1823 en 1930 ingrijpend gerenoveerd, waarbij nieuwe ovens werden geïnstalleerd.

In de tweede helft van de 19e eeuw werden ijzer- en kopererts in de nabij de Rammelsberg gelegen Okerhütte eerst gedeeltelijk ontzwaveld in een zwavelzuurfabriek. Daarna werd er kaliumchloride (KCl) toegevoegd, waarna er een zg. natte roosting volgde. Bijproducten van dit proces bevatten hierdoor verbindingen met het element chloor. Deze bijproducten werden bij de Juliushütte toegevoegd aan de loodertsverwerking. Dit zou de aanwezigheid van chloor-bevattende mineralen in de slakken van de Juliushütte kunnen verklaren.

In toenemende mate werd het tot in de 19e eeuw verontachtzaamde zink als metaal belangrijk. Werd tot deze periode zink als afvalproduct in de slakken op de storthoop gegooid, hieraan kwam toen een eind. Het hoge gehalte aan zink in oude slakken heeft bijgedragen tot de vorming van de vele zinkmineralen, die nog in de slakken te vinden zijn.

Het einde van de smelterijen werd ingeluid in 1936, toen de Frau Sophienhütte en de Herzog Juliushütte geen erts meer ontvingen. Als laatste sloot in 1988 de Zinkoxydehütte Oker. De geschiedenis van de metallurgie van de Rammelsberg vanaf de 10de eeuw tot heden is uitvoerig beschreven door F. Rosenhainer (1968).