

Ausscheidung von metallischem Eisen in Kupfer belegt bei Bamberger einen deutlich niedrigeren Sauerstoffpartialdruck, der – in Berücksichtigung der nachgewiesenen Cu-Fe-Mischkristalle – bei den angewandten Ofentemperaturen ($\sim 1120^{\circ}\text{C}$) bei etwa $p\text{O}_2 \sim 10^{-11}$ atm gelegen haben sollte. Dies belegt eine wesentlich stärker reduzierende Prozeßführung, als sie in der frühen Bronzezeit in Fenan angewandt worden ist.

EVELYN KRAWCZYK · INGO KEESMANN

ERGÄNZENDE UNTERSUCHUNGEN ZUR KUPFERMETALLURGIE VON TIMNA IM WADI ARABAH, ISRAEL*

Einleitung

Im Süden des Wadi Arabah-Grabens (Israel) befinden sich einige der bedeutendsten Kupferverhüttungsplätze der Antike. Das Zentrum der metallurgischen Aktivitäten lag hier seit Beginn des Chalkolithikums im Timna-Tal (s. Abb. 1). Die mannigfaltigen Kupfervererzungen im Nubischen Sandstein wurden bereits im Chalkolithikum gezielt abgebaut und meist an Ort und Stelle verhüttet. Der antike Bergbau und die Verhüttung der Erze erfolgten bis in die islamische Zeit und hatten in Timna ihre Hauptphase in der späten Bronzezeit.

Die langjährigen und intensiven Forschungsarbeiten von B. Rothenberg und seiner Arbeitsgruppe seit den fünfziger Jahren führten zur Entdeckung von antiken Siedlungsplätzen und Bergwerken sowie verhüttungstechnischen Anlagen und Produkten. Zahlreiche Halden von Verhüttungsschlacke lassen heute die große metallurgische Bedeutung Timnas erahnen. Sie sind einer der Ansatzpunkte für die Rekonstruktion der Verhüttungsverfahren in der Antike.

Der Schwerpunkt der bisherigen Untersuchungen der Schlacken dieses Gebietes lag auf der Anwendung chemisch-analytischer und röntgendiffraktometrischer Arbeitstechniken (vergl. Bachmann 1980). Bei unseren ergänzenden Untersuchungen werden insbesondere optische Methoden und – darauf aufbauend – mikrochemische Verfahren (Elektronenstrahl-Mikrosonde, EMS) eingesetzt. Spezielle petrologische Interpretationen dieser Beobachtungen erfolgten mit Methoden, die aus Erfahrungen in vorangegangenen Untersuchungen entwickelt wurden. Für unsere Arbeiten stand Material einer umfassenden Aufsammlung von Schlacken und Verhüttungsresten einer flächendeckenden Prospektion zur Verfügung. Die Beobachtungen erfolgten zunächst unabhängig von einer absoluten und relativen zeitlichen Zuordnung.

* Diese Untersuchung geht auf die Diplomarbeit von E. Krawczyk (1986) zurück. Wir danken Herrn Prof. B. Rothenberg, London, für die Bereitstellung des Untersuchungsmaterials und die eingehende Diskussion der Ergebnisse.

Den Herren Dr. B. Schulz-Dobrick und Th. Kost, Institut für Geowissenschaften der Universität Mainz, möchten wir an dieser Stelle für ihre freundliche Mithilfe bei der chemischen Pauschal- und Mikroanalyse danken.

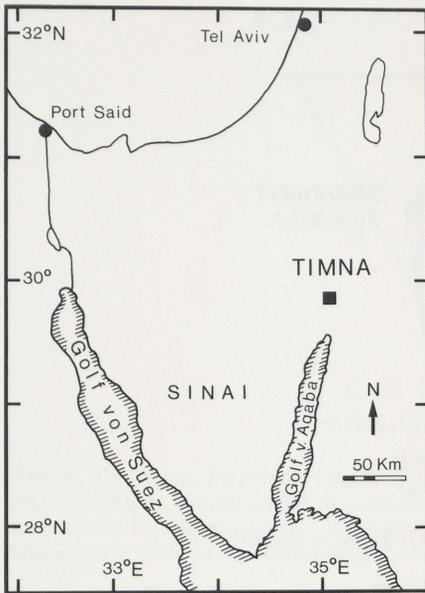


Abb. 1 Lage des Verhüttungszentrums Timna.

Petrologische und geochemische Untersuchungen

In den Schlacken der südlichen Arabah bilden Klinopyroxene, pyroxenähnliche Phasen und Olivine die wesentlichen silikatischen Bestandteile (Abb. 5,1-2).

Bei den Pyroxenen lassen sich nach mikrosondenanalytischen Untersuchungen Hedenbergit ($\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$), Ferrohedenbergit (Hedenbergit mit Orthopyroxenkomponente) und Salit ($\text{Ca}[\text{Fe},\text{Mg}]\text{Si}_2\text{O}_6$) unterscheiden (Abb. 2). Deutlich dominieren in den untersuchten Kupferschlacken Pyroxene mit hedenbergitischer Zusammensetzung. Es überwiegen große, bis 6,4 mm lange, fiederartige Kristalle, mit einem starken Pleochroismus von orange zu grün.

Häufig sind lange, nadelige Kristalle zu erkennen, die große Büschel bilden (Abb. 6,2).

Ferrohedenbergite sind in kristalliner Ausbildung seltener. Oft bestehen ferrohedenbergitische Kristalle aus einzelnen, parallel zueinander angeordneten, lamellenartigen Teilindividuen, die von einer opaken Phase umgeben sind. Die Lamellen zeigen ebenfalls einen Pleochroismus von orange zu grün.

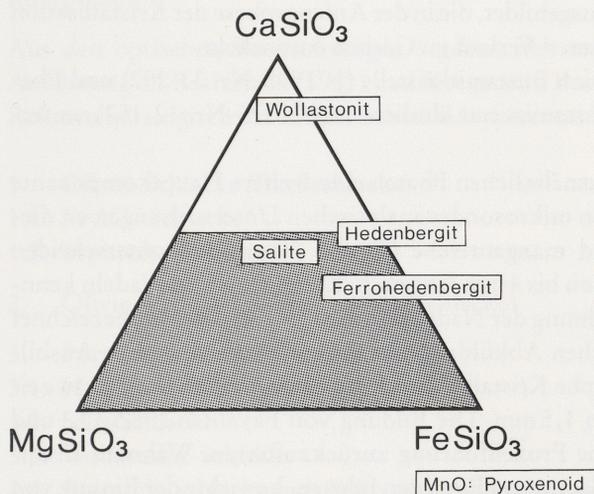


Abb. 2 Stellung der untersuchten pyroxenoiden Phasen im System FeSiO_3 - MgSiO_3 .

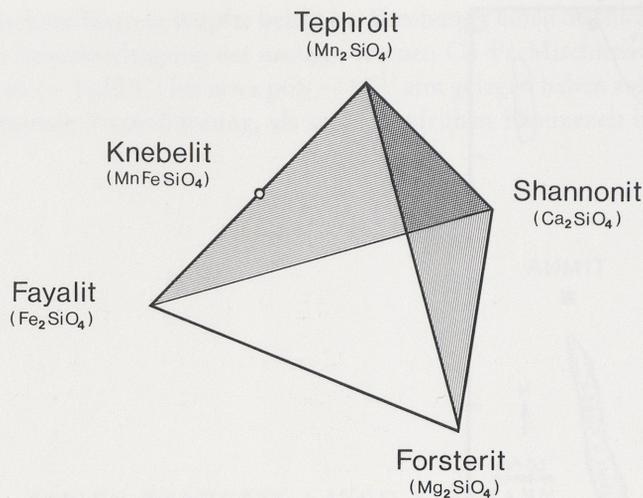


Abb. 3 Olivine im quaternären System Mg_2SiO_4 - Ca_2SiO_4 - Mn_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 .

In einigen wenigen Proben konnten magnesiumreiche Pyroxene bestimmt werden. Es handelt sich hier um Pyroxene mit salitähnlicher Zusammensetzung. Bei optischer Betrachtung sind kleine, skelettartige Kristalle zu erkennen, die ebenfalls einen Pleochroismus von orange zu grün zeigen. Schlackenproben, die Salite aufweisen, enthalten alle reichlich Ofenwandmaterial. Die Bildung von magnesiumreichen Phasen ist somit ausschließlich auf eine Beeinflussung der silikatischen Schlackenschmelze durch eine Ofenkeramik mit magnesiumreicher, vermutlich dolomitreicher Komponente ($CaMg[CO_3]_2$) zurückzuführen.

Eine besondere Stellung in der Untersuchung der Schlacken der südlichen Arabah nehmen pyroxenähnliche Phasen ein, die sich von den Pyroxenen in der Anzahl der SiO_4 -Tetraeder in einer identischen Kettenperiode unterscheiden. Es handelt sich um kalziumreiche Minerale (Wollastonit) und Phasen, die erhöhte Gehalte an Mangan aufweisen (Bustamit, bustamitähnliche Minerale). Wollastonite ($CaSiO_3$) zeigen farblose, leistenförmige Kristalle mit blauen und violetten Interferenzfarben. Auffallend ist ein starker Zonarbau dieser Kristalle mit einer Entwicklungstendenz von einem reinen Wollastonit im Kern zu einem eisenreichen Wollastonit am Rand des Kristalls.

Bustamite ($[Ca, Mn]_3Si_3O_9$) gehören zur Gruppe der Pyroxenoide. Auf das Vorkommen solcher Phasen in archäometallurgischen Schlacken haben bereits Bachmann (1980) und Hauptmann (1985) hingewiesen. Bustamitkristalle sind als lange, feine Nadeln ausgebildet, die in der Anfangsphase der Kristallisation zunächst parallel angeordnet sind und sich im weiteren Verlauf zu Garben entwickeln.

Nach Röntgen-Diffraktometeraufnahmen lassen sich Bustamitkristalle (JCPDS-Nr. 33-292) und Phasen, deren kristallographische Struktur der des Bustamits nur ähnlich ist (JCPDS-Nr. 12-182), unterscheiden.

Olivine sind neben den Pyroxenen und den pyroxenähnlichen Phasen eine weitere Hauptkomponente in den Kupferschlacken der Arabah. Aufgrund von mikrosondenanalytischen Untersuchungen an diesen Phasen lassen sich eisenreiche (Fayalite) und manganreiche Olivine (Tephroite) unterscheiden (s. Abb. 3). Für beide Olivine ist die Ausbildung von bis 4 mm langen, z. T. skelettartigen Nadeln kennzeichnend (Abb. 6,1). Die grasbüschelartige Anordnung der Nadeln wird als Spinifex-Textur bezeichnet und resultiert aus der für Schlacken üblichen raschen Abkühlung der Schmelze. Eine weitere Ausbildungsform der untersuchten Olivine sind idiomorphe Kristalle, die häufig einen starken Skelettbau zeigen. Ihre Größe beträgt im Querschnitt gemessen 1,5 mm. Die Bildung von Fayaliten (Fe_2SiO_4) und Tephroiten (Mn_2SiO_4) ist auf eine unterschiedliche Prozeßführung zurückzuführen. Während Eisenoxide als Zuschlag bei der Verhüttung zur Kristallisation von Fayaliten führten, bewirkte der Einsatz von

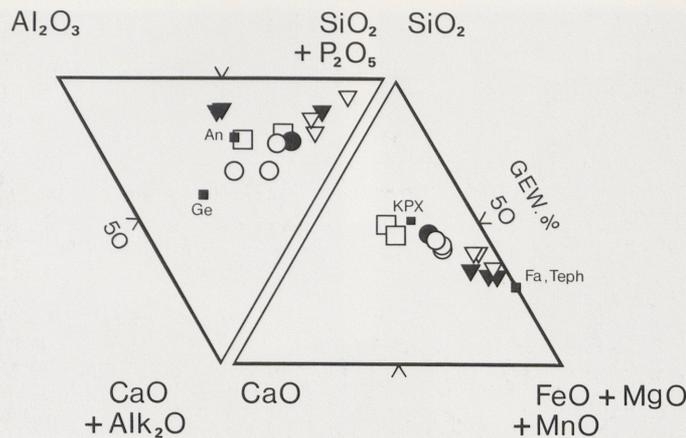


Abb. 4 Teilsysteme $(\text{FeO}+\text{MnO}+\text{MgO})\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ und $(\text{CaO}+\text{Alk}_2\text{O})\text{-(SiO}_2+\text{P}_2\text{O}_5)\text{-Al}_2\text{O}_3$ aus dem quaternären System $\text{CaO-FeO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Projektion der chemischen Zusammensetzung von Kupferschlacken nach NORM-Berechnung (Keesmann, Bachmann u. Hauptmann 1982). - ∇ Fayalit-Schlacke. - \blacktriangledown Tephroit-Schlacke. - \circ Olivin-Pyroxen-Schlacke. - \bullet Hedenbergit-Schlacke. - \square Schlacke mit bustamitähnlichen Phasen. - \blacksquare Mineralzusammensetzungen: An = Anorthit; Ge = Gehlenit; KPX = Klinopyroxene; Fa = Fayalit; Teph = Tephroit.

manganreichen Beimengungen besonders in der Spätphase der Kupfermetallurgie in der Arabah die Bildung von Tephroiten.

Als metallische Phase sind in nahezu allen untersuchten Kupferschlacken der südlichen Arabah kleine Kupferkügelchen vertreten. Sie sind im frisch polierten Zustand leuchtend rosa bis orange. In einigen, vor allem in manganreichen Proben, sind neben dem metallischen Kupfer auch Eisenkügelchen zu erkennen. Sie zeigen ein sehr hohes Reflexionsvermögen mit einem reinweißen Farbeindruck. Aus den Eisenoxiden des Flußmittels konnten sich beim Verhüttungsprozeß unter stark reduzierenden Bedingungen metallisches Eisen und Kupfer-Eisen-Legierungen in den Schlacken bilden.

Die mengenmäßig wichtigste oxidische Phase in den Schlackenproben ist magnetitreicher Spinell (FeFe_2O_4) (Abb. 5,3-4). Seltener sind hingegen Delafossit (CuFeO_2) und Cuprit (Cu_2O) vertreten. Die Magnetitkristalle sind z. T. oktaedrisch, häufiger jedoch dendritisch ausgebildet. Skelett- und Spitzenwachstum zahlreicher Magnetite weisen wiederum auf eine vergleichsweise rasche Abkühlung der Schmelze hin. Für die kupferreichen Magnetitkristalle sind lamellenförmige Entmischungen von Delafossit typisch.

Interpretation

Aus den optischen Beobachtungen ergeben sich unterschiedliche Paragenesen der Schlacken, die in Anlehnung an Bachmann (1980) und Keesmann, Bachmann u. Hauptmann (1984) zu einer erweiterten Reihe mineralogisch definierter Schlackentypen von Timna führen:

1. Olivin-Schlacke (Fließschlacke)
 - 1.1. Fayalit-Schlacke
 - 1.2. Tephroit-Schlacke
2. Olivin-Pyroxen-Schlacke (Fließschlacke)
3. Pyroxen-Schlacke (Fließschlacke)
 - 3.1. Hedenbergit-Schlacke
 - 3.2. Salit-Schlacke
 - 3.3. Wollastonit-Schlacke
 - 3.4. Bustamit-Schlacke (mit Bustamit und bustamitähnlichen Phasen)

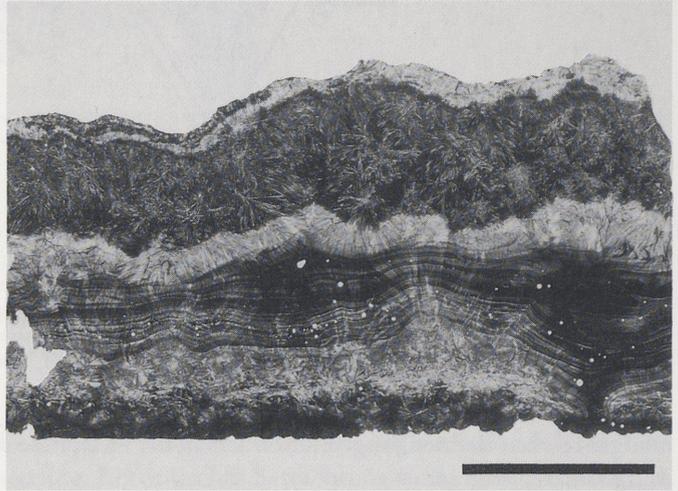
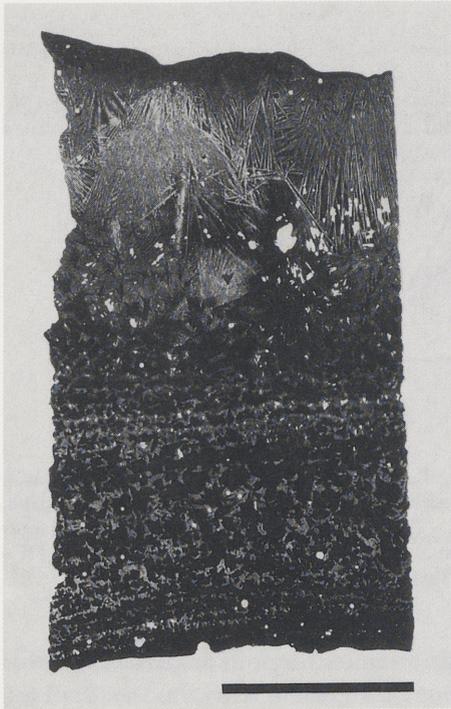


Abb. 5 1 Timna-34A: Olivin-Pyroxenschlacke. Im streifig texturierten unteren Teil herrschen große Pyroxenkristalle vor, die in eine opake Phase eingebettet sind. Nahe der Schlackenoberfläche bildet sich eine fayalitreiche Zone aus, in der Olivin senkrecht zur Abkühlungsfläche in die Schmelze hineinwächst. Durchlicht, ohne Polarisator. $M = 1 \text{ cm}$. – 2 Yotvatah-205: Pyroxenoid-Schlacke. Die subparallele Streifung kann als Merkmal eines Fließgefüges gedeutet werden. Durchlicht, 1 Polarisator. $M = 1 \text{ cm}$. – 3 Timna-250B: Magnetitreicher Spinell mit ausgeprägtem Skelettbau und Spitzenwachstum. Im Zentrum sind orientierte Entmischungslamellen von Delafossit zu erkennen. Lokal (weiße Einlagerungen) erfolgt Oxidation des primär ausgeschiedenen Magnetits. Auflicht in Öl, ohne Polarisator. $M = 0,05 \text{ mm}$. – 4 Timna-30: Magnetitreicher Spinell in dendritischer Ausbildung. Auflicht in Luft, ohne Polarisator. $M = 0,05 \text{ mm}$.

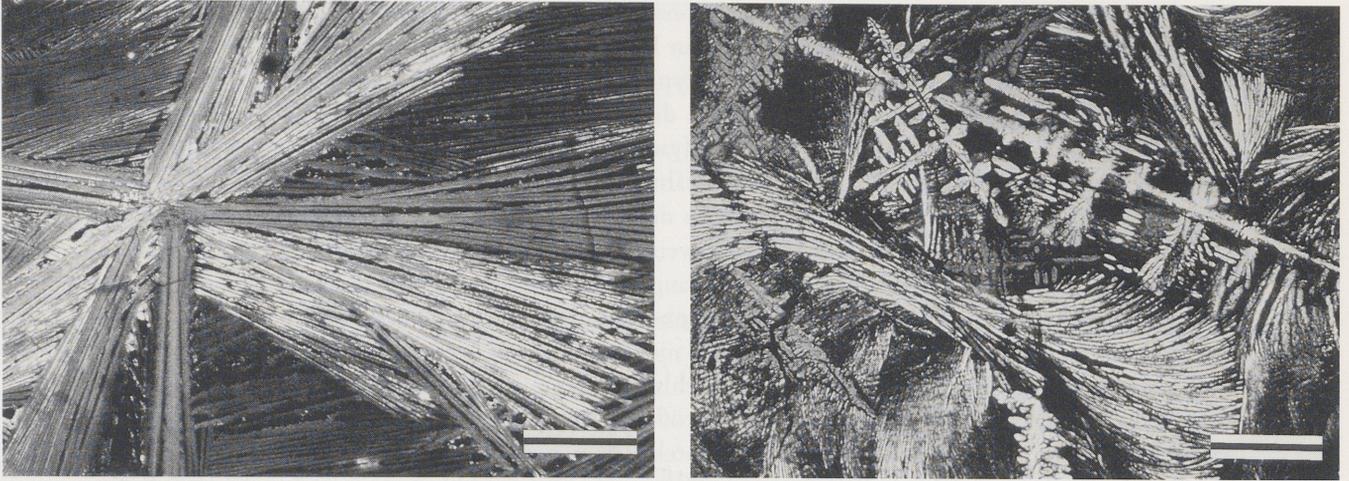


Abb. 6 1 Eilat-4: Pyroxene in zwei typischen Ausbildungsformen mit fieder- und büschelartigem Habitus bzw. als Linear-Skelette. Durchlicht, 1 Polarisator. $M = 0,2\text{mm}$. – 2 Timna-30A: Fayalit in Spinifex-Textur. Durchlicht, 2 Polarisatoren. $M = 0,2\text{mm}$.

Die normative Berechnung des Phasenbestandes aus den Pauschalanalysen nach dem Norm-Berechnungsverfahren von Keesmann, Bachmann u. Hauptmann (1982) ergibt mit der Zuordnung der Schlacken in diese Typenreihe übereinstimmende Ergebnisse. Lediglich in den Fällen, in denen Klinopyroxen nach Olivin erst in der Restschmelze auftreten sollte, ergeben sich durch die in solchen Fällen erfahrungsgemäß immer wieder stark verzögerte Kristallisation des Pyroxens Unterschiede gegenüber dem optischen Befund. Wie aus Abb. 4 zu ersehen, zeigen die Pauschalanalysen der verschiedenen Schlackentypen im System $\text{CaO}-(\text{FeO}+\text{MgO}+\text{MnO})-\text{SiO}_2$ mit den optischen Beobachtungen übereinstimmende Projektionspunkte: Die als Olivin-Schlacken eingestufteten Proben gruppieren sich um den darstellenden Punkt von Fayalit und Tephroit. Entsprechend fallen die naßchemisch untersuchten Schlacken, die nach dem optisch ermittelten Phasenbestand als Pyroxen-Schlacke aufzufassen sind, in die Nähe des darstellenden Punktes von Klinopyroxen. Die Darstellung im System $\text{CaO}-(\text{FeO}+\text{MgO}+\text{MnO})-\text{SiO}_2$ ermöglicht qualitative und quantitative Aussagen zur Kristallisation von Pyroxen, pyroxenähnlichen Phasen und Olivin. Die Minerale dieser Paragenese bilden sich als erste silikatische Kristallisationsprodukte und sind in den relativ kalziumreichen Schlacken die typischen Hauptkomponenten. Diese Phasen liegen der Typologie im Sinne einer »kritischen Paragenese« zugrunde. Projektionen von Schlackenzusammensetzungen im System $(\text{CaO}+\text{Alk}_2\text{O})-(\text{SiO}_2+\text{P}_2\text{O}_5)-\text{Al}_2\text{O}_3$ ermöglichen darüber hinaus zusätzliche Aussagen über die Zusammensetzung der Restschmelze.

Ausgangsmaterial der Verhüttung und damit auch der Schlacken waren sulfidische und silikatische Kupfererze mit Zusätzen oxidischer Flußmittel, die entweder eisen- oder manganreich waren. Die Olivin-Pyroxen- und Pyroxen-Schlacken bildeten sich aus CaO -reichen Silikatschmelzen mit eisenreichen Zuschlägen. Die Bildung von manganreichen Schlacken setzte die Verwendung von Kupfer-Manganerzen bzw. Manganoxiden anstelle von Eisenoxiden als Flußmittel voraus (Bachmann 1980). Bei der Projektion der berechneten Zusammensetzungen der Restschmelzen fällt auf, daß die Bildung von Fayalitschlacke nicht das Ergebnis von SiO_2 -Unterschuß, sondern von CaO -Defizit bei SiO_2 -Überschuß ist. Die Restschmelzen der Pyroxenschlacken sind demgegenüber SiO_2 -ärmer. Die Ausbildung von Fayalit- oder Pyroxenschlacke ist demnach vom CaO -Gehalt der Schmelzen abhängig. Der CaO -Gehalt der Schlacke ist in dieser Serie SiO_2 -reicher Schlacken möglicherweise ein wichtiger Prozeßindikator. In den Olivin-Pyroxen-Schlacken, von denen wir Pauschalanalysen anfertigen konnten, ist das Verhältnis von Pyroxen zu Olivin bei relativ hohem CaO -Angebot vom SiO_2 -Gehalt abhängig. Es handelt sich um

SiO₂-untersättigte Schlacken. Aus den Projektionspunkten der Restschmelzen dieser CaO-reichen Schlacken wäre zu erwarten, daß auch Melilithe zur Kristallisation kamen.

Die Mineralparagenesen der einzelnen Schlackentypen ermöglichen eine Abschätzung der Temperaturen, bei der die Kristallisation der Schlacke aus dem flüssig-flüssig-System Metallschmelze-Silikat-schmelze einsetzte. Nach Differenz-Thermo-Analysen von Bachmann u. Rothenberg (1980) schmelzen Fayalitschlacken und Schlacken mit pyroxenoidähnlichen Phasen von Timna vermutlich zwischen 1120°C-1140°C. Diese Temperaturen liegen noch deutlich über der eutektischen Temperatur von ca. 1100° im System CaO-FeO-SiO₂. Der vergleichsweise hohe Glasanteil von Kupferschlacken sollte eine deutlich niedrigere Erstarrungstemperatur der Hauptmenge der Schlacke unter den Bedingungen des Reduktionsprozesses erwarten lassen. Da die hedenbergitischen Pyroxene nach unseren Beobachtungen unmittelbar aus der Schmelze kristallisierten und nicht durch Festkörperreaktionen im Subsolidusbereich entstanden, erscheinen für diese Pyroxenschlacken Schmelztemperaturen bis herunter zu etwa 1000°C durchaus realistisch. Für Schlacken mit größeren Anteilen an eisenreichem Wollastonit könnte dagegen die Hauptkristallisation bei annähernd eutektischen Temperaturen um 1100°C erfolgt sein.

Die Vielfalt der Paragenesen von Pyroxenen und Olivinen in Kupferschlacken weist darauf hin, daß die Schlackenbildungsprozesse und damit die Verhüttungsverfahren noch wesentlich komplexer sind, als nach bisherigen Arbeiten zu Kupferschlacken aus dem Wadi Arabah angenommen werden konnte. Unsere Untersuchungen sind noch nicht endgültig abgeschlossen. Eine ausführliche Veröffentlichung unserer Ergebnisse erfolgt gemeinsam mit B. Rothenberg in »Researches in the Arabah, Vol. III«.

DETLEV HELMIG · ANDREAS HAUPTMANN · EWALD JACKWERTH · THILO REHREN

CHEMISCHE UND MINERALOGISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR FRÜHBRONZEZEITLICHEN KUPFERVERHÜTTUNG IN SHAHR-I SOKHTA*

Im Jahre 1967 stießen italienische und iranische Archäologen unter der Leitung von M. Tosi in der Seistan-Wüste im Dreiländereck Iran/Pakistan/Afghanistan (Abb. 1) auf etwa 5000 Jahre alte Siedlungsreste. Die Ausgrabungsstätte Shahr-i Sokhta (persisch: verbrannte Stadt) entpuppte sich als Überrest einer großflächigen prähistorischen Metropole, die von der frühen bis zur mittleren Bronzezeit existierte, wobei die größte Ausdehnung etwa um 2500 v. Chr. erreicht wurde (Tosi 1983). Die geographische Lage Shahr-i Sokhtas überrascht, da vergleichbare frühe Hochkulturen zumeist an klimatisch und geographisch begünstigtere Regionen gebunden waren, während die Verhältnisse der Seistan-Wüste nur sehr ungünstige topographische und geologische Voraussetzungen für eine Besiedlung liefern. Unter den vielfältigen und zahlreichen Fundobjekten, die hier geborgen wurden, beeindruckt besonders die Gruppe der metallurgischen Funde: Unter den Ausgrabungsstücken befinden sich neben einer Vielzahl von Metallartefakten auch Schlacken, Erze, Kupfersteine sowie Ofenfragmente, so daß die Kette der Einsatz-, Zwischen- und Endprodukte der Verhüttung nahezu vollständig repräsentiert erscheint.

* Danksagung: Für die Überlassung der Funde sind wir Herrn Prof. Dr. M. Tosi, ISMEO, Rom, sehr zu Dank verpflichtet. Die Mößbauer-spektroskopischen Messungen wurden von Frau Dr. U. Wagner, TU München, durchge-

führt, wofür wir uns herzlich bedanken. Die Untersuchungen wurden durch Mittel der Alexander-von-Humboldt-Stiftung unterstützt.