

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.

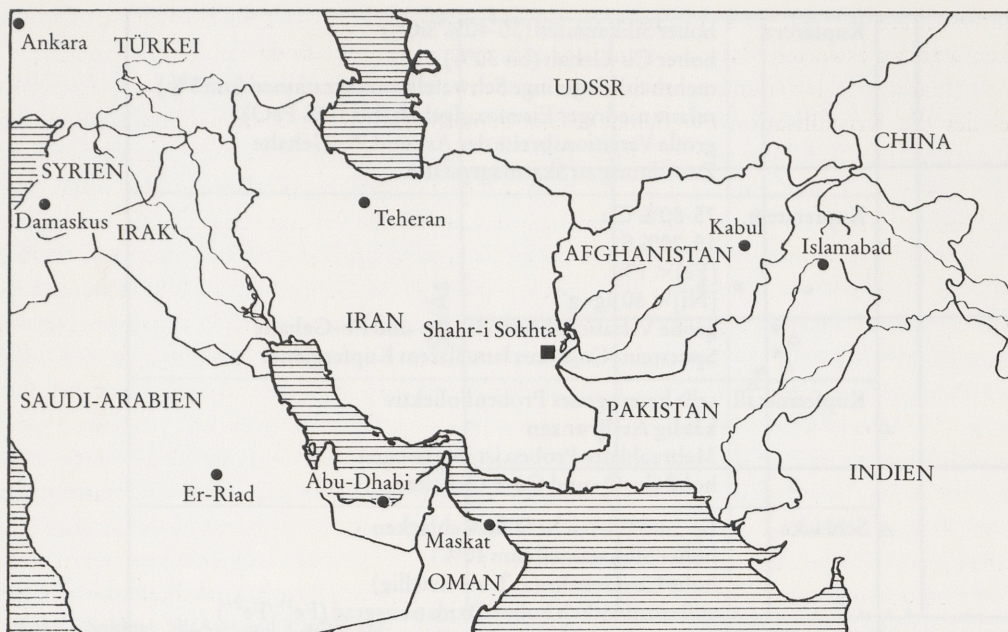


Abb. 1 Geographische Lage von Shahr-i Sokhta.

Die Untersuchung der archäometallurgischen Funde hatte zum Ziel, neben dem archäologischen Befund mit naturwissenschaftlichen Methoden den prozeßtechnischen Zusammenhang der Fundobjekte zu überprüfen und Einzelheiten der angewandten Schmelzverfahren aufzuzeigen. Zu diesem Zweck wurden chemische und mineralogische Untersuchungen durchgeführt, wobei besonderes Gewicht auf die Bestimmung einiger ausgewählter Elemente im Spurenbereich gelegt wurde. Aus den genannten Fundgruppen wurden 15 Erzproben, 15 Kupfersteine, 18 Metallartefakte mit insgesamt 39 Probenahmen sowie 18 Schlackenstücke analysiert (D. Helmig 1986, Th. Rehren 1986, A. Hauptmann 1986), um neben der Charakterisierung jedes einzelnen Objektes auch einen Überblick über die Variabilität innerhalb der Fundgruppen und damit eine Aussage über die Repräsentanz der einzelnen Objekte zu erhalten.

Die mikroskopische Untersuchung der Erzproben zeigte, daß im wesentlichen Bornit (Cu_5FeS_4), Chalkosin (Cu_2S) und Chalkopyrit (CuFeS_2) sowie als Produkt sekundärer Verwitterung Covellin (CuS), Tenorit (CuO) und Malachit ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) vorliegen. Die Bestimmung der Haupt- und Nebenbestandteile erfolgte nach Schmelzaufschluß durch Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA); die Spuren Pb, Ni und Co wurden nach HF/HClO_4 -Aufschluß, Ag, As, Bi, Cd und Sb nach HCl/HNO_3 -Aufschluß durch Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) bestimmt. Demnach handelt es sich um kupferreiche (bis 28,8% Kupfer) Silikaterze mit mehrheitlich geringen Schwefelgehalten und einer großen Variationsbreite der Arsen- und Bleikonzentrationen ($15 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ bis 0,95% As bzw. $4 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ bis 2,2% Pb).

Die Kupfersteine wurden überwiegend als »Spursteine« aus lamellarem Kupferglanz identifiziert. Dieser Befund wird durch AAS-Analysen ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aufschluß) und durch die Schwefelbestimmung (infrarotspektrometrisch nach O_2 -Verbrennung) bestätigt (ca. 75-80% Cu und 20% S). Es fällt auf, daß im Fundkomplex Kupfersteine vorkommen, die Blei und Arsen sowohl im unteren $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ - als auch im unteren Prozentbereich enthalten.

Für die Analyse der Metallfundstücke wurde ein mikrospurenanalytisches Verfahren von hoher Genauigkeit besonders für die Kupferbestimmung ausgearbeitet, um gesicherte Aussagen über die Homogenität und den Reinheitsgrad auch bei kleinen Metallstücken zu gewinnen. Der geringe Probenbedarf des Verfahrens berücksichtigt außerdem den archäologischen Wert der Objekte. Zur Probennahme wurden die Artefakte mit einem 1 mm-Bohrer angebohrt; je etwa 5 mg Bohrspäne wurden mit Salpetersäure auf-

Kupfererz	hoher Silikatanteil (30-40% SiO ₂) hoher Cu-Gehalt (bis 30%) mehrheitlich geringe Schwefelkonzentrationen (um 5%) relativ niedriger Eisenoxidgehalt (bis 10% FeO) große Variationsbreite der As- und Pb-Gehalte Zuordnung zu Skarnlagerstätte.
Kupferstein	75-80% Cu 15-20% S [Fe] < 1% [Ni] < 50 µg · g ⁻¹ große Variationsbreite der As- und Pb-Gehalte Spurstein (Cu ₂ S) aus lamellarem Kupferglanz.
Kupfermetall	sehr heterogenes Probenkollektiv häufig As-Bronzen Mehrzahl der Proben ist inhomogen hohe Cu ₂ O- und Cu ₂ S-Gehalte.
Schlacke	Fe- und Ca-reiche Silikatschlacken hoher Silikatanteil (um 40%) hohe Cu-Gehalte (z. T. zweistellig) außerordentlich hoher Oxidationsgrad (Fe ³⁺ /Fe ²⁺) granat- und feldspatreiche Gangart der eingesetzten Erze wird widergespiegelt.

Tab. 1 Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse der mineralogischen und chemischen Untersuchungen an Fundmaterial von Shahr-i Sokhta.

geschlossen. Der Kupfergehalt wurde titriert (Relative Standardabweichung für das Gesamtverfahren: $S_r = 0,6\%$). Fe, Pb, Ag, Bi, Ni, Co, As, Sb und Cd wurden durch AAS bestimmt. Die Metallartefakte zeigen eine erstaunlich große Variabilität in den Cu- (83,4-99,7%), As- ($27 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ -5,8%) und Pb-Gehalten (0,03-12,3%). Unter den Fundstücken befinden sich dabei sowohl sehr reine als auch stark verunreinigte Artefakte. Von den insgesamt 18 analysierten Objekten haben neun Arsengehalte über 0,1%; sechs dieser Proben erwiesen sich als Arsenbronze mit Arsenkonzentrationen im unteren Prozentbereich. Die Mehrfachprobennahme an verschiedenen Objekten belegt, daß die meisten Metallartefakte des Fundkomplexes relativ inhomogen sind.

Die Schlacken wurden nach einem Schmelzaufschluß durch RFA analysiert; ferner wurde an einigen Proben das Fe²⁺/Fe³⁺-Verhältnis durch Mößbauerspektroskopie bestimmt. Demnach handelt es sich um calcium- und eisenreiche Silikatschlacken mit außergewöhnlich hohen Kupfergehalten (häufig bis über 10%). Bemerkenswert ist ebenfalls der hohe Oxidationsgrad ($\text{Ox}^\circ = 56-97$, Berechnung nach Barth 1952). Die wichtigsten Analysenbefunde sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Ein Datenvergleich ergibt, daß eine Zuordnung von Erz und Metall problematisch ist, zumal die Arsenbronzen auf der Erzseite unzureichend repräsentiert sind. Neben den im Erz überwiegend gefundenen niedrigen As/Cu-Verhältnissen (meistens kleiner als 10^{-3}) sind hier auch die Schwefelgehalte – verglichen mit denen der Kupfersteine – zu niedrig. Dieser Befund wird durch entsprechende Daten der Pb/Cu- und Bi/Cu-Verhältnisse bestätigt: Auch hierfür wurden für die Erzproben mehrheitlich kleinere Quotienten ermittelt als für die Metallartefakte. Eine in Anlehnung an Pernicka (T. C. Seeliger et al. 1985) durchgeführte Projektion der Co/Ni- und Sb/As-Verhältnisse in Erz- und Metallproben (Abb. 2) ergab eine relativ geringe Streubreite innerhalb der beiden Fundgruppen sowie nur kleine Abweichungen der Werte zwischen Erz und Metall. Vergleichbar ist auch die mineralogische Zusammensetzung der Nebengesteinskomponenten der Erze mit den Hauptbestandteilen der Schlacken.

An den Schlackenunterseiten finden sich häufig Spuren von Kupferstein. Diese Beobachtung, die Form isoliert gefundener Kupfersteine sowie deren geringe Nickelgehalte belegen, daß die Kupfersteine im

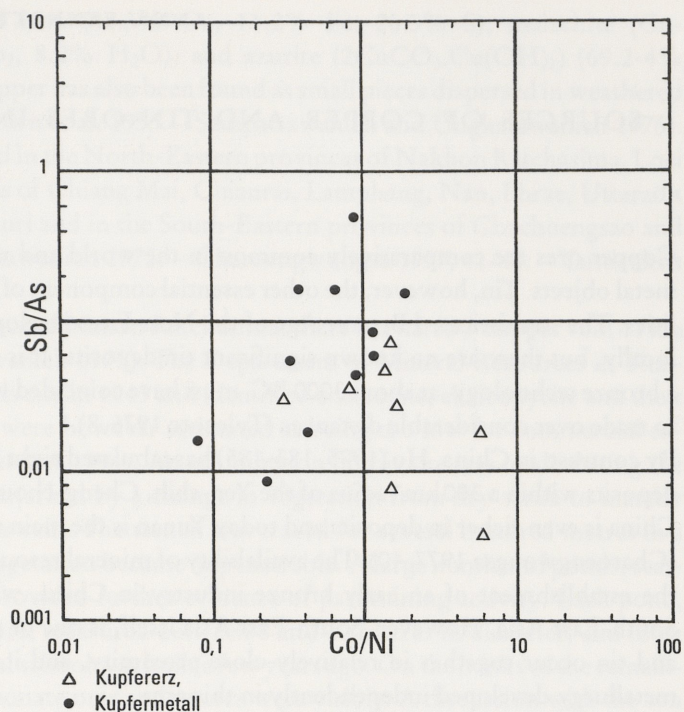


Abb. 2 Shahr-i Sokhta: Sb/As- und Ca/Ni-Verhältnisse in Kupfermetall und Kupfererz (es sind nur Fundstücke eingetragen, bei denen alle vier Elemente oberhalb der Nachweisgrenze gefunden wurden).

primären Schmelzprozeß zum Teil in erheblicher Menge als Nebenprodukt zum erschmolzenen Kupfer entstanden sind. Auch die hohe Kupferkonzentration in den Schlacken bestätigt, daß der Grad des Kupferausbringens relativ niedrig gewesen sein muß.

Die bisherigen Erkenntnisse sprechen dafür, daß in Shahr-i Sokhta Kupfer in einem einstufigen Prozeß durch Verhüttung überwiegend sulfidischer Erze hergestellt worden ist. Die Verhüttung dieser Erze erfolgte dabei zum großen Teil unter Ausnutzung der Röstreaktion. Dies wird durch den hohen Oxidationsgrad der Schlacken und das häufige Auftreten von Cuprit bestätigt. Eine interessante Aussage ermöglichen die in einigen Kupfersteinen ermittelten Arsengehalte im Zehntelprozentbereich: Da bei Verhüttungsprozessen unter gleichzeitigem Erschmelzen von metallischem Kupfer und Kupferstein jeweils nur ein Bruchteil des eingesetzten Arsens im Stein wiedergefunden wird, kann davon ausgegangen werden, daß bei dem zugrundeliegenden Verhüttungsprozeß unter den Einsatzstoffen zumindest eine Komponente einen sehr hohen Arsenanteil gehabt haben muß. Da der Kupferstein als Produkt des primären Schmelzprozesses anzusehen ist, kann für die frühe Metallurgie in Shahr-i Sokhta gefolgert werden, daß hier Arsenbronzen im primären Verhüttungsschritt hergestellt wurden. Dies ist zugleich ein Ansatzpunkt für die Diskussion, ob die frühen Arsenbronzen durch Einsatz arsenreicher Erze im primären Schmelzprozeß oder durch nachträgliches Legieren erstellt wurden (Charles 1967).

Ingesamt zeigen die mineralogischen und chemischen Untersuchungen, daß selbst umfangreiche und anscheinend geschlossene archäologische Fundkomplexe erhebliche Probleme bei der Zuordnung von Erz und Metall beinhalten können. Für Shahr-i Sokhta muß davon ausgegangen werden, daß die Palette der ursprünglich eingesetzten Erze durch die Fundstücke nicht repräsentativ wiedergegeben ist. Im Gegensatz zu den mit analysiertem und z. T. synthetischem Material im Labormaßstab durchgeführten Studien von Tylecote et al. (1977) kann die Fraktionierung der als Indikatoren angesehenen Elementspuren hier deshalb kaum zur Rekonstruktion der angewandten Hüttenprozesse ausgenutzt werden.