

V. Rasterelektronenmikroskopische Analysen der metallurgischen Reste

Im Lauf der Forschungen ergab sich nicht nur die Möglichkeit, eine Reihe von Funden mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RF-Analyse) und Multikollektor-Massenspektrometer mit induktiv gekoppelter Plasmaionisation (MC-ICP-MS) zu untersuchen, sondern auch Anschliffe zur Analyse im Rasterelektronenmikroskop und unter dem Auflichtmikroskop herzustellen. Dabei war von zentraler Bedeutung, dass die Tiegelfragmente und Schlackenbruchstücke nach Österreich gebracht und im archäometallurgischen Labor des Vienna Institute for Archaeological Science (VIAS) begutachtet werden konnten. Dadurch wurde die bereits vor Ort beschriebene Kupferverarbeitung um den wichtigen Aspekt der Arsenkupferproduktion erweitert.

Insgesamt standen 43 Proben von metallurgischen Gerätschaften und Überresten wie Tiegelfragmenten, Keramikgussformen, verschlackter Lehm etc. zur Verfügung.⁴⁷⁰ Diese wurden auflichtmikroskopisch begutachtet und anschließend die Aussagekräftigsten unter ihnen mit dem Rasterelektronenmikroskop mit angeschlossenem energiedispersivem Röntgenspektrometer (REM-EDS) weiter analysiert. Die Ergebnisse dieser Messungen, insbesondere die der Tiegel mit den Kat. Nr. 172, 175, 179, 185, 190, 192–193, 195, 198, 202 und 216 sowie des Kupferstein-Speise-Fragments Kat. Nr. 220, werden im Folgenden vorgestellt und diskutiert.⁴⁷¹ Da einige Tiegel klare Hinweise auf Arsenkupferproduktion, aber auch auf andere spezialisierte Techniken boten, wurden sie zusätzlich noch einer Bleiisotopenanalyse⁴⁷² unterzogen. Ziel war es, dadurch zwischen den Tiegelfragmenten und den Arsenkupfergegenständen einen möglichen analytischen Bezug zu untersuchen und so die Technologiekette weiter zu vervollständigen.

Diese Herangehensweise ist aber mit gewissen Schwierigkeiten und Unsicherheiten verbunden, da z. B. während des Schmelzens in den Tiegeln aufgrund der angewandten Technologie keine thermodynamischen Gleichgewichtszustände herrschen. Dies hat Einfluss auf die Interpretation der verschiedenen Variablen, die herangezogen werden, um den Hüttenprozess zu charakterisieren. Bei diesen handelt es sich um die Redox-Bedingungen innerhalb der Tiegel, die postulierte Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien, die Schmelztemperaturen, die Zusammensetzung und das Schmelzverhalten der Tiegelkeramik sowie die Bewindung.⁴⁷³

V.1. Probenpräparation und Analysemethoden

Probenpräparation

Zu Beginn der Arbeit wurden sämtliche Fundobjekte fotografiert und dokumentiert, um den Erhaltungszustand zu ermitteln und einen Überblick zu erhalten. Danach kamen die Gegenstände in die Restaurierungsabteilung des Grabungshauses Ephesos.

⁴⁷⁰ Kat. Nr. 154–155, 157–158, 160, 162–163, 166–168, 170, 172, 175–179, 183, 185, 190, 192–193, 195–196, 198–199, 202, 204, 216, 220–222, 233, 246–247, 249, 252, 254, 271, 275, 282, 284–285.

⁴⁷¹ Die detaillierte Vorlage der Analyseergebnisse der Tiegel wird in einem in Vorbereitung befindlichen Nachfolgeartikel publiziert. Dieser wird sich der Beschreibung und Interpretation der Mikrogefüge, der Phasenbestandteile, der Messdaten und z. B. der Phasendiagramme (z.B. FeO-CaO-SiO₂) widmen.

⁴⁷² Kat. Nr. 185, 190, 193, 195, 216, 220.

⁴⁷³ Schreiner et al. 2003, 19.

Als nächster Schritt wurden die Proben in Epoxidharz⁴⁷⁴ eingebettet und mittels Schleifpapier der Körnung 180, 600 und 1200 geschliffen. Die Feinpolitur erfolgte mit 3 µm und 1 µm Diamantsuspension.⁴⁷⁵ Die technotypologische Auswertung bedient sich der Methoden der klassischen Metallographie und Erzmikroskopie, erweitert durch die Beschreibung typischer Merkmale der Verarbeitung archäologischer Metalle, wie sie in der modernen Materialkunde nicht vorkommen. Die Beurteilung der Proben erfolgte an einem Auflichtmikroskop der Firma Olympus BX 51 mit 25-, 50-, 100-, 200-, 500- und 1000-facher Vergrößerung und wurde mit dem digitalen Bildbearbeitungsprogramm der Firma Olympus (Analysis 5.2) ausgewertet.

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Ein Rasterelektronenmikroskop (REM) stellt eine Verbindung aus mehreren Analysesystemen dar und ist damit optimal geeignet, um verschiedene analytische Fragen in einem Arbeitsschritt zu beantworten. Der apparative Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops wurde bereits an anderer Stelle⁴⁷⁶ ausführlich vorgestellt. Deswegen soll hier nur auf die wichtigsten Vorteile eines solchen Gerätes eingegangen werden. Die Tatsache, dass während der Untersuchung ein Live-Bild der Probe erzeugt und dieses mittels verschiedener Detektoren wie Rückstreuelektronendetektor und Sekundärelektronendetektor hinsichtlich seiner Beschaffenheit und Materialzusammensetzung bewertet wird, macht diese Analysemethode äußerst effizient. Basierend darauf kann der optimale Bereich für eine Analyse ausgewählt und einzelne Komponenten oder chemische Phasen bestimmt werden.

Zum Einsatz kam das institutseigene Rasterelektronenmikroskop Zeiss EVO 60 XVP des VIAS. Die Messung der chemischen Zusammensetzung erfolgte mit einem angeschlossenen energiedispersiven Röntgenspektrometer (EDS) der Firma Oxford Instruments (INCA 400) zur Analyse der einzelnen Phasen und Gefügebestandteile. Abhängig von Geräteparametern und Ordnungszahlen der analysierten Elemente liegt die Eindringtiefe des Elektronenstrahls bei wenigen µm. Die Bestimmung und Quantifizierung der Haupt- und Nebenelemente wird dabei von verschiedenen Faktoren beeinflusst.⁴⁷⁷ Es wurden Punkt- und Flächenmessungen durchgeführt, die Größe der Messflächen reicht von $0,03 \times 0,03$ mm bis zu 4×4 mm, die Proben wurden mit Kohlenstoff bedampft. Messbedingungen: Hochvakuummodus, Beschleunigungsspannung 20 kV, Arbeitsabstand 9,5 mm, Aufnahmedauer Röntgenspektren (Lifetime) 200 Sek., Detektortotzeit 25–35%, Strahlstrom 80 bzw. 100 µA. Alle 180 Minuten wurde mit einem Co-Standard die Messstabilität der Analyseeinrichtung überprüft, die Ergebnisse wurden auf 100% normiert und danach gerundet, sie sind in Masse% angegeben. Für die nichtmetallischen Komponenten sind die Elemente auf gängige Oxide umgerechnet. Zur Überprüfung und Kalibrierung kamen zertifizierte Standards und Vergleichsmaterialien mit bekannter Zusammensetzung (MAC-UNI5532, BCR-691, BAM-M376a, BAM-374 (ERM-EB374), BAM-375 (ERM-EB375), BAM-M397, MBH-133X AGA2 A, MBH-133Y AGQ 3 C, ERM-EB506, ERM-EB507, BIR-1a-NP) sowie weitere hausinterne Referenzproben, die mit Neutronenaktivierungsanalyse oder Massenspektrometrie am CEZA Mannheim analysiert wurden, zum Einsatz.

⁴⁷⁴ Zwei Komponenten-Harz (Araldit D), Aushärtung innerhalb von 24 h ohne Hitze und Druckentwicklung. Zur Herstellung von metallographischen Anschliffen vgl. Schumann 1991, 80–94.

⁴⁷⁵ Dabei handelt es sich um monokristalline auf Wasserbasis gemischte Suspensionen.

⁴⁷⁶ Brathel – Hunger 1995; Melcher – Schreiner 2004; Mehofer – Kucera 2005.

⁴⁷⁷ Melcher – Schreiner 2004, 331, Tab. 1.

V.2. Untersuchungsergebnisse

Aus Gründen der Übersichtlichkeit und Verständlichkeit werden in diesem Kapitel die Tiegelfunde der Siedlungsphase ÇuHö III und ÇuHö IV zusammen vorgestellt. Eine Trennung erschien, da es sich hauptsächlich um Tiegel aus Siedlungsphase ÇuHö III handelt, inhaltlich nicht sinnvoll. Die Diskussion der analytischen Ergebnisse konzentriert sich im Folgenden auf die Resultate der gut stratifizierten Funde. Die Tiegelfragmente mit den Kat. Nr. 162, 185, 190, 192, 193, 195, 198, 202 und 220 kommen aus Siedlungsphase ÇuHö III, aus Phase ÇuHö IV wurde nur das Tiegelfragment Kat. Nr. 216 untersucht. Die Kat. Nr. 172 und 175 stammen aus gestörten Oberflächenschichten, sie könnten theoretisch aus der Siedlungsphase ÇuHö III stammen. Ihre Resultate werden nur ergänzend verwendet.

Wie wir anhand anderer, besser erhaltener Fragmente wissen, wurden diese von oben mittels Blasrohrdüsen erhitzt, was zu Verschlackung der Innenflächen und Randbereiche führte. Die Außenfläche und der Boden werden dabei im Allgemeinen nicht heiß genug, um zu verschlacken. Alle untersuchten Tiegelfragmente weisen solche Spuren in unterschiedlicher Ausprägung auf. Es fand sich kein einziges Stück, an dem sich eine Verschlackung an der Außenseite erkennen ließ. Alle Tiegelfragmente waren durch Korrosion teilweise stark verändert. So sind die metallischen Arsenkupfereinschlüsse z. T. komplett in Kupferoxide, Kupferhydroxide oder Kupferchloride umgewandelt. Diese wurden in andere Bereiche des Tiegels, wie etwa in Risse oder Blasen, verlagert.

V.2.1. Tiegelfragmente aus Werkstattareal 1 (Kat. Nr. 185 und 220)

Beginnen wir zuerst mit den beiden Kat. Nr. 185 und 220 aus Werkstattareal 1 (Raum 1 und Raum 2), die zwar nicht im selben Nutzungshorizont gefunden wurden, sich aber dennoch in einen technologisch engen Bezug zueinander setzen lassen. Bei Kat. Nr. 185 handelt es sich um das Bruchstück eines Tiegels, das im älteren Nutzungshorizont b gefunden wurde. Das Kupferstein-Speise-Fragment Kat. Nr. 220 stammt aus einer jüngeren, als Versturz-Raumauffüllung angesprochenen Schicht. Da es am Anfang der Technologiekette steht, werden seine Ergebnisse zuerst besprochen.

V.2.1.1. Das Kupferstein-Speise-Fragment Kat. Nr. 220

Dieses wenige Zentimeter große Objekt mit regelloser Form hat eine korrodierte Oberfläche und ist bräunlich gefärbt. Ein Teil der Probe (Probe A) wurde zuerst mikroskopiert und dann zur Bleisotopenanalyse an das CEZA Mannheim weitergeleitet. Die zweite Hälfte der Probe (Probe B) wurde ebenfalls untersucht. Die auflichtmikroskopischen und rasterelektronenmikroskopischen Beobachtungen und Messergebnisse der Proben A und B werden zusammen besprochen, da es

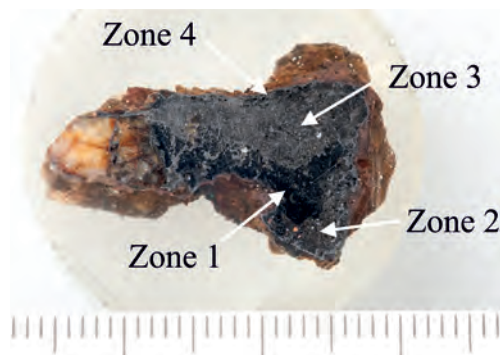


Abb. 15 Makroaufnahme des Anschliffs Kat. Nr. 220, mit eingetragenen Zonen (M. Mehofer, VIAS)

sich um dasselbe Fundstück handelt. Der Anschliff des Fundstückes lässt sich in mehrere Bereiche mit unterschiedlicher Zusammensetzung gliedern (Abb. 15). So ist zuerst eine sehr dichte, dunkel gefärbte Zone (Zone 1) erkennbar. Die daran anschließenden Zonen (Zonen 2 und 3) stellen ein Gemenge aus Kupfersulfiden mit gelegentlichem niedrigen Eisen- und Arsenanteil sowie Eisenarseniden dar. Zone 4 liegt im Randbereich des Anschliffes. Blei, Silizium, Aluminium oder andere Schlackenbestandteile konnten nicht festgestellt werden oder lagen unter der Nachweisgrenze der verwendeten Analyseeinrichtung.⁴⁷⁸ Dieses aus dem

⁴⁷⁸ An den Kat. Nr. 185, 192, 220 und 198 wurden mit einem neu erworbenen EDS-System der Fa. Oxford Instruments (Actec, Ultim Max, 170 mm² Detektorfläche) weitere Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse gleichen sich, die

schmelzflüssigen Zustand erstarrte Fundstück enthält zusätzlich noch größere Quarzeinschlüsse, die aber nicht auf- oder angeschmolzen waren, sondern regellos verteilt erscheinen.

Zone 1

In Zone 1 (Abb. 16) sind vor allem globulare Kupfersulfid- ($\text{CuS-Cu}_{2-x}\text{S}$) und Kupfereisensulfideinschlüsse⁴⁷⁹ zu beobachten (Anhang A1-1). Sie können geringe Mengen von meistens unter oder um 1% Eisen und Arsen enthalten. Innerhalb von Zone 1 sind aber vor allem randlich Kupfer-

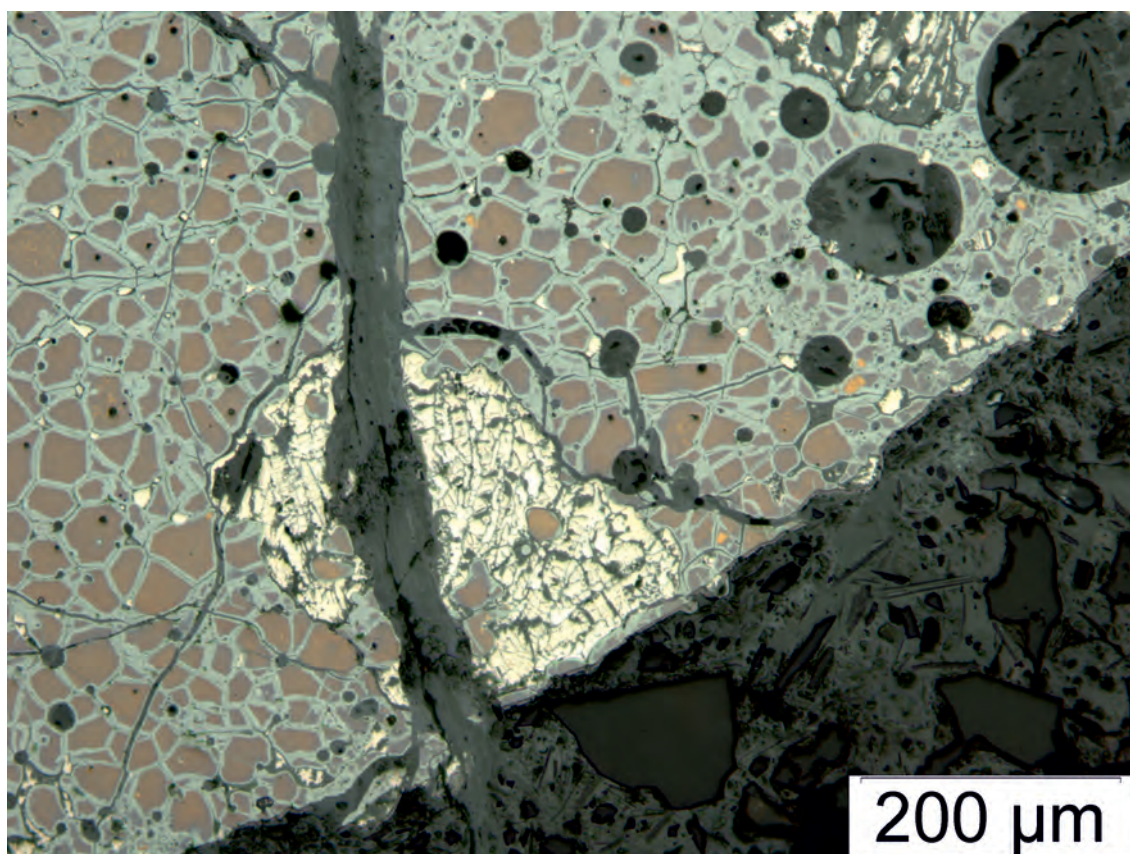
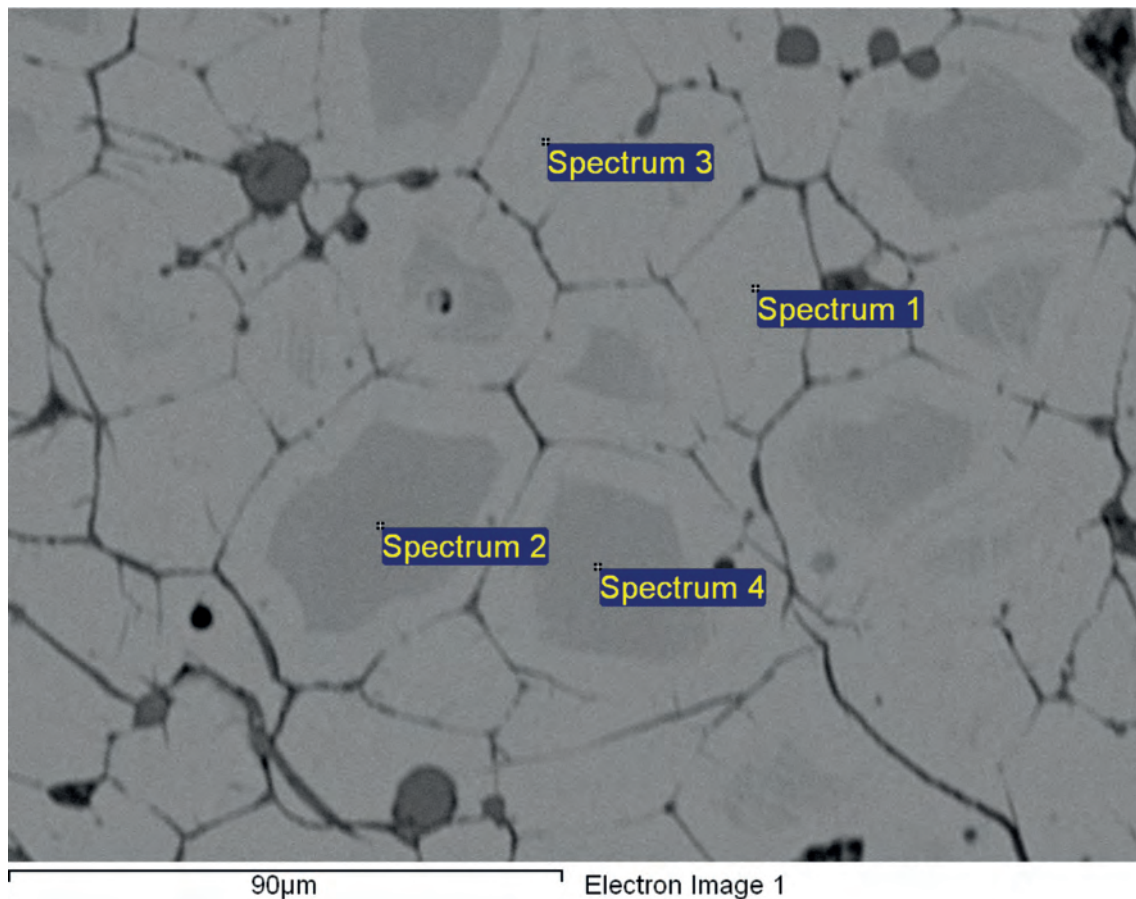


Abb. 16 Zone 1: Zwischen den Kupfersulfiden (grau) und Kupfereisensulfiden (grau-rötlich) sind gelegentlich Eisenarsenide (gelblich) eingebettet. Innerhalb der Kristalle finden sich Bereiche mit erhöhter Eisenkonzentration (siehe dazu Tab. 13). Die Gasblasen sind mit Korrosionsprodukten (dunkelgrau) gefüllt. Im unteren rechten Randbereich ist Korrosion mit mitunter eingebetteten kleinen Quarzkörnern zu sehen (M. Mehofer, VIAS)

erhöhte Sensitivität ermöglicht aber dennoch einen detaillierten Einblick in die Phasenbestände und die Schlackenchemismen. Die ausführliche Beschreibung dieser auflichtmikroskopischen und rasterelektronenmikroskopischen Ergebnisse der Kat. Nr. 185, 192, 220 und 198 wird in einem gesonderten Artikel vorgelegt, Mehofer in Vorbereitung.

⁴⁷⁹ Zur detaillierten Beschreibung der diese Gefügekomponenten bildenden Kristallphasen und Strukturen wären umfassende mikroanalytische, mikroskopische, röntgenographische und thermoanalytische Untersuchungen z. B. mittels Röntgendiffraktometer, REM-EDS, DTA-Apparaturen und Elektronenstrahl-Röntgenmikrosonde etc. notwendig. Da die in den jeweiligen Tiegeln vorhandenen Kupfereisensulfide jedoch sehr klein sind, scheitert dies an der zur Verfügung stehenden Probenmenge. Die REM-EDS Messungen bieten aber die Möglichkeit, die chemischen Zusammensetzungen dieser Einschlüsse zu ermitteln und damit auf die entsprechende chemische Formel zu schließen, die als wahrscheinlich angesehen werden kann. Diese Messungen unterliegen aber den mit dieser Analyseverfahren einhergehenden Unsicherheiten. Zusätzlich ist zu bedenken, dass die Abkühlung meistens unkontrolliert und relativ schnell passiert. Dies führt dazu, dass sich oftmals kein thermodynamisches Gleichgewicht einstellen kann und sich Mischkristalle bilden. Die REM-EDS Messung gibt dann nur den Pauschalchemismus dieser gemischten Phasen wider. Die Ansprache der Kupfersulfide orientiert sich an Müller 2000, 32, Tab. 3–5; 35.



Spektrum	S	Fe	Cu	As
Spektrum 1	23	1,3	74	1,2
Spektrum 2	30	13	56	1,6
Spektrum 3	23	0,7	75	1,3
Spektrum 4	28	10	61	1,7

Tab. 13 Gerundete REM-EDS Punktmessungen aus Abb. 16: Spektrum 1 und 3 repräsentieren die Resultate in den Kupfereisensulfidbereichen (grau) mit geringem Eisenanteil, Spektrum 2 und 4 die Messergebnisse in den dunkler gefärbten Kernzonen (dunkelgrau-rötlich). Alle Angaben in Masseprozent

eisensulfide vorhanden, in deren Inneren sich anhand der REM-EDS-Analysen⁴⁸⁰ eine erhöhte Eisenkonzentration von 10–13% messen lässt (Abb. 16, Tab. 13). Zwischen den Kristallen finden sich geringe Mengen Eisenarsenid. Dies kann durch die Abkühlungsvorgänge aus der Schmelze erklärt werden. Das zuerst kristallisierende Kupfereisensulfid drängte das Eisenarsenid an die Korngrenzen. Die im Anschliff erkennbaren Quarzeinschlüsse wie auch das anhaftende größere Quarzbruchstück sollten vielleicht dazu dienen, das bei dem Hüttenprozess frei werdende Eisen zu Fayalit⁴⁸¹ zu verschlacken, was aber offensichtlich nicht gelang.

Innerhalb von Zone 1 konnte ein von Kupfersulfiden umgebener metallischer Kupfereinschluss (Durchmesser = ca. 15 µm) gefunden werden. Obwohl sich in seiner Nähe ein Eisenarsenideinschluss befindet hat er fast kein Arsen aufgenommen. Lediglich an seinen Rändern scheint sich

⁴⁸⁰ Arsen war ebenfalls in geringen Mengen vorhanden.

⁴⁸¹ Hauptmann et al. 2003, 204; Thornton et al. 2009, 314.

etwas Arsen angereichert zu haben, dessen Konzentration jedoch im Bereich der Nachweisgrenze lag, deswegen wurde auf Zahlenangaben verzichtet. Seine Elementkonzentrationen betragen 99% Cu und 1% Fe. In seiner Zusammensetzung ähnelt es damit den arsenarmen Kupfereinschlüssen in der sogenannten „grauen“ Schlacke aus Arisman (Iran).⁴⁸²

Zone 2

Der zuvor beschriebene Bereich wird von den Zonen 2 und 3 umschlossen, die deutlich anders zusammengesetzt sind. Erstere ist dadurch gekennzeichnet, dass in ihr vor allem rundlich geformte Kupfersulfide (mit der chemischen Formel Cu_{2-x}S) dominieren, die gelegentlich von Eisenarseniden (Anhang A1-1) eingefasst bzw. sogar komplett umschlossen werden. Diese Sulfide und Arsenide sind in eine Matrix eingebettet, die hauptsächlich aus diversen Arsen-, Eisen-, Kupfer- und Schwefeloxidverbindungen besteht (Abb. 17), wobei die Arsen- und Eisenoxide die vorherrschenden Komponenten sind. In dieser Matrix sind – fein verteilt – auch sehr kleine globulare und längliche Kupfersulfid- und Eisenarsenideinschlüsse feststellbar.

Silikatische Verbindungen, wie z. B. Fayalit, oder andere für eine Schlackenmatrix charakteristische Bestandteile wie etwa Eisenoxide (Magnetit) können nicht nachgewiesen werden, wie auch Eisensulfide nicht detektierbar waren (Tab. 14, Anhang A1-2). Gelegentlich finden sich Silizium (Si), Aluminium (Al) und Kalzium (Ca) in der Matrix, ihre Konzentration liegt aber immer im Bereich der Nachweisgrenze der Analyseeinrichtung, sodass auf eine Quantifizierung verzichtet wurde.

In Zone 2 sind etwas seltener als in Zone 1 scharfkantige Quarzeinschlüsse (Abb. 18) erkennbar, die aber nicht geschmolzen sind.

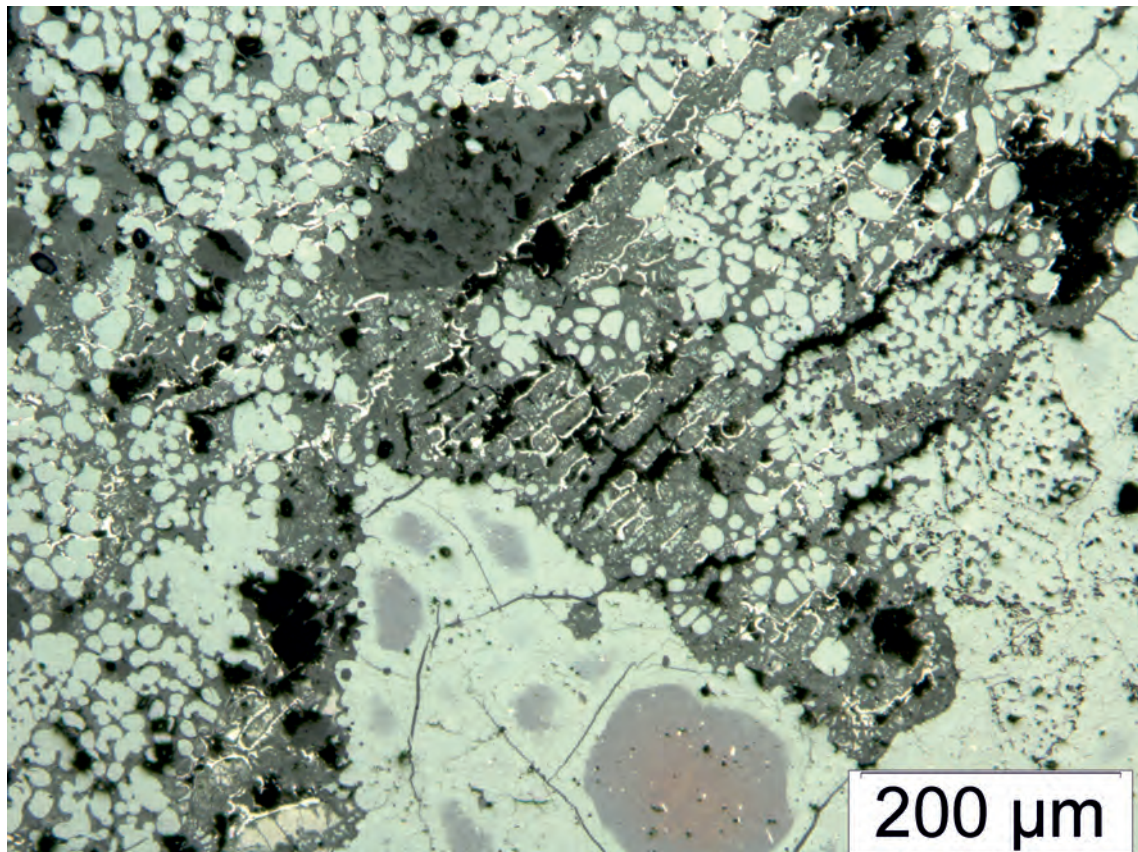


Abb. 17 Zone 2: Übergang zwischen Zone 1 (rechts unten) und Zone 2 (links). In Zone 2 sind globulare Kupfersulfide (grau) enthalten, die in eine oxidische Matrix (dunkelgrau) eingelagert sind. Die Eisenarsenide sind hellgelb gefärbt (M. Mehofer, VIAS)

⁴⁸² Rehren et al. 2012, 1720, Tab. 2.

Spektrum	O	S	Fe	Cu	As
Spektrum 1: globularer Kupfersulfideinschluss	–	22	0,2	76	1,7
Spektrum 2: globularer Kupfersulfideinschluss	–	22	0,9	76	1,4
Matrix		SO ₃	FeO	CuO	As ₂ O ₃
Matrix 1		0,9	39	3,0	57
Matrix 2		4,3	35	11	50

Tab. 14 REM-EDS Punkt- und Flächenmessungen (Mittelwerte, gerundet) von globularen Kupfersulfiden (grau) in Abb. 17, die in eine oxidische Matrix (dunkelgrau) eingebettet sind. – = unter der Nachweisgrenze der Analyseeinrichtung. Alle Angaben in Masseprozent

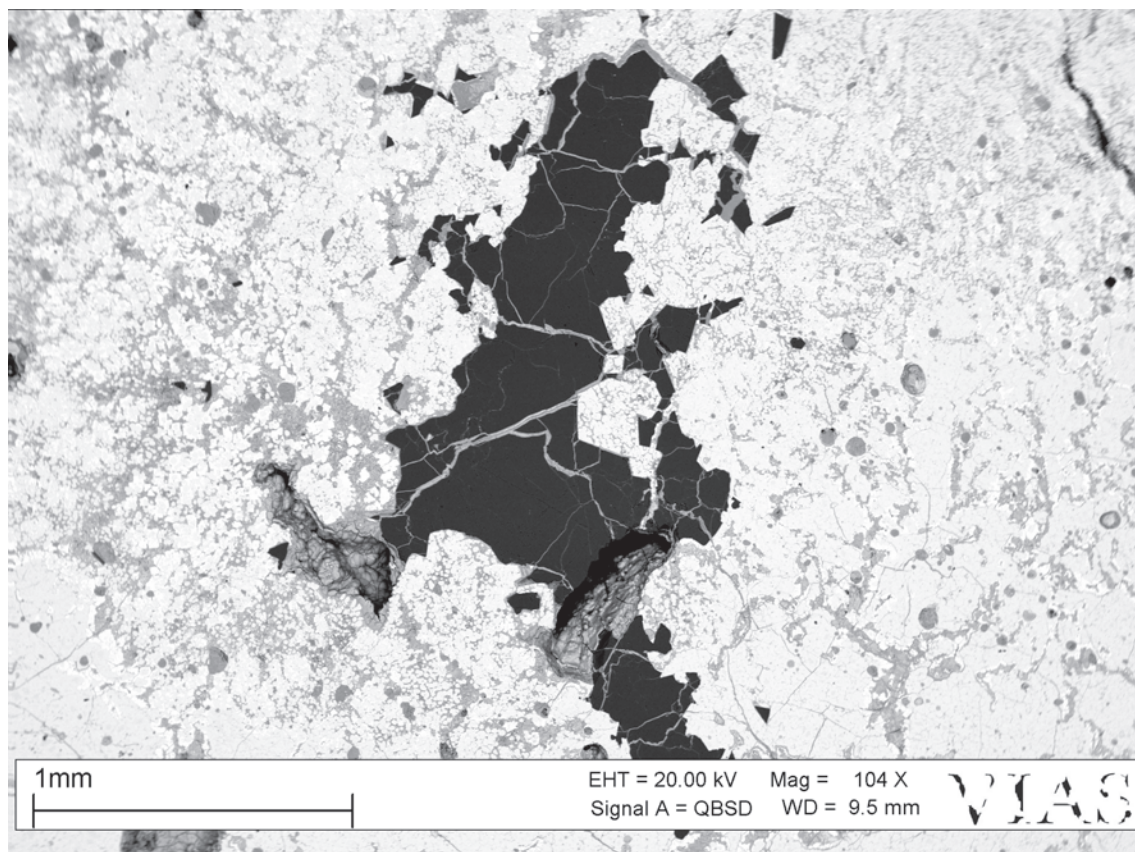


Abb. 18 Übergang zwischen Zone 1 und Zone 2: Im gesamten Anschliff sind scharfkantige Quarzeinschlüsse zu erkennen, die nicht angeschmolzen sind. Dies zeigt, dass die Schmelztemperatur des Kupferstein-Speise-Gemisches nicht hoch genug war, um diese zu lösen (M. Mehofer, VIAS)

Nach dem von Raghavan publizierten Eisen-Arsen-Zustandsdiagramm bewegt sich die Liquidus- bzw. Soliduslinie der diversen Eisenarsenidverbindungen zwischen 825°C und 1040°C. Auch die Verbindungen der diversen Kupfersulfide mit einer etwas erhöhten Schwefelkonzentration als Cu₂S, wie z. B. Digenit (Cu_{1,8}S), variieren in einem ähnlichen Temperaturbereich.⁴⁸³ Dies reichte jedoch nicht aus, um den Quarz zu lösen.⁴⁸⁴

⁴⁸³ Raghavan 1988; Subramanian – Laughlin 1988; Subramanian – Laughlin 1994; Okamoto 2000, 55, 56, 307; Rehren et al. 2012, 1721.

⁴⁸⁴ Hauptmann et al. 2003, 205.

Zone 3

In Zone 3 liegen sowohl Kupfersulfide wie auch Eisenarsenide vor, die wieder in eine Matrix aus diversen Kupfer-, Schwefel-, Arsen- und Eisenoxidverbindungen eingebettet sind. Diese Zusammensetzung lässt zu, leicht oxidierende Bedingungen während des Schmelzvorganges zu rekonstruieren. Ein wesentlicher Unterschied zu Zone 2 ist, dass sowohl die Kupfersulfide als auch die Eisenarsenide vornehmlich in dendritischer Form vorkommen.

Die Kupfersulfide weisen gelegentlich eine geringe As-Konzentration auf (Tab. 15). Für die Eisenarsenide lässt sich die chemische Formel FeAs annehmen (Abb. 19, Anhang A1-1), manche von ihnen enthalten geringe Mengen an Schwefel und Kupfer (unter 1%).

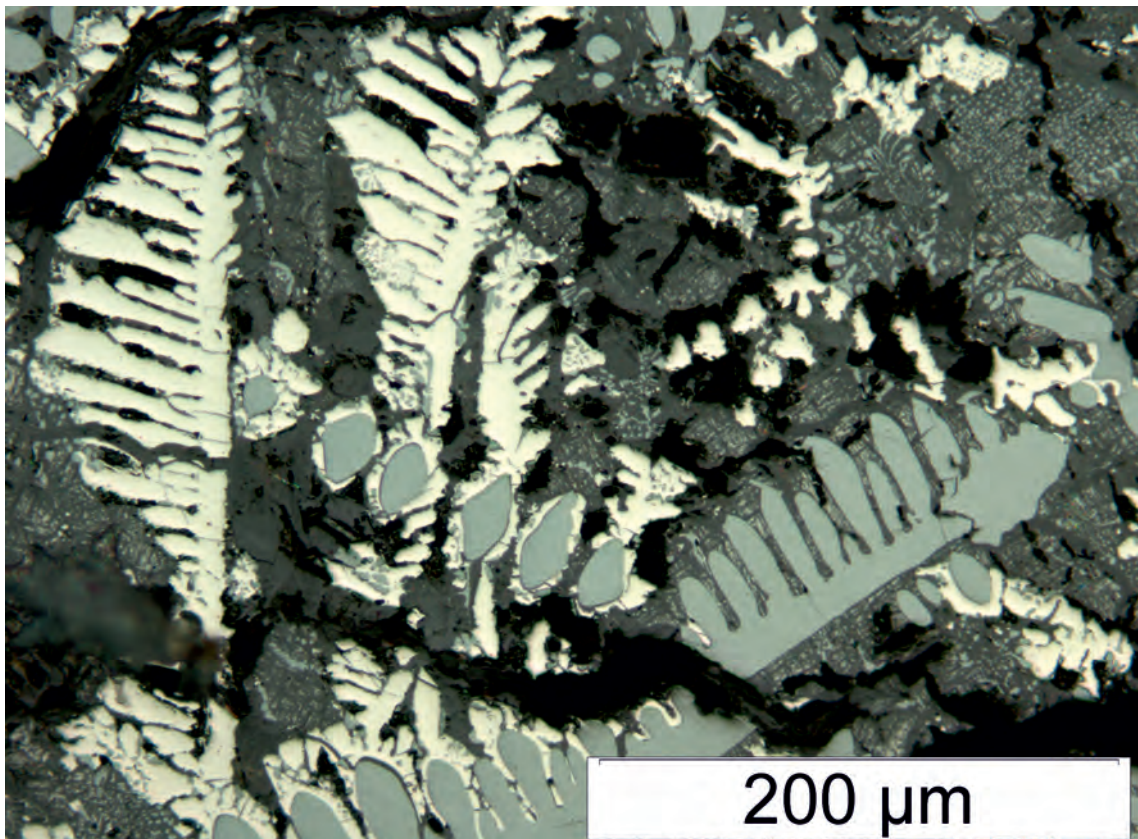


Abb. 19 Zone 3: In die Matrix (dunkelgrau) sind vor allem Eisenarsenide (weiß-gelblich) und Kupfersulfide (grau) in dendritischer Form eingelagert (M. Mehofer, VIAS)

Spektrum	O	S	Fe	Cu	As
Spektrum 1	–	23	1,9	75	1,2
Spektrum 2	–	0,6	41	1,2	57
Spektrum 3	–	22	1,8	75	1,6
Matrix		SO₃	FeO	CuO	As₂O₃
Spektrum 4		3,1	40	7,7	49

Tab. 15 REM–EDS Messungen in Abb. 20: Die Messwerte des Spektrums 4 sind in gängige Oxide umgerechnet und gerundet. Alle Angaben in Masseprozent. – = unter der Nachweisgrenze der Analyseeinrichtung

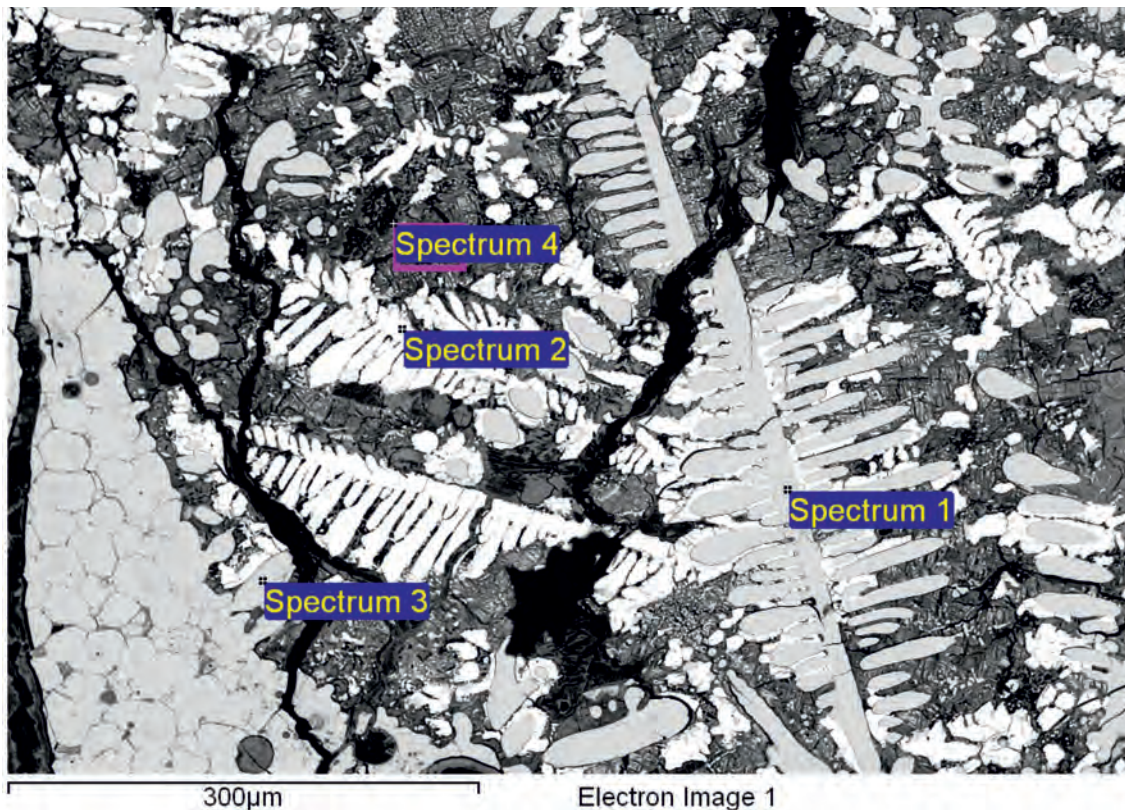


Abb. 20 REM-Aufnahme der Zone 3: Die Eisenarsenide (weiß) und Kupfersulfide (grau) sind in eine oxidische Matrix (dunkelgrau) eingebettet (M. Mehofer, VIAS)

In den Eisenarseniden (Tab. 15, Anhang A1-1) können zusätzlich kleine globulare Kupfersulfideinschlüsse festgestellt werden. Metallisches Eisen, wie z. B. in Shar-i-Sokhta⁴⁸⁵ beobachtet, oder spezielle Eisenarsenidverbindungen wie Fe_2As sind auch hier nicht zu finden.

Zone 4

In einem vierten, vornehmlich am Rand beobachtbaren Bereich sind neben den schon beschriebenen Bestandteilen noch weitere Oxidverbindungen vorhanden. Streng genommen handelt es sich dabei nicht um eine klar abgrenzbare Zone, da diese Oxide nicht flächig vorhanden sind, sondern nur stellenweise auftreten.

Ein deutlicher Unterschied zu Zone 1 ist, dass dieses Areal hauptsächlich Kupfereisensulfid- und Eisenoxideinschlüsse aufweist (Tab. 16), Eisenarsenide finden sich darin aber nicht. Weiters differiert er von den anderen Zonen durch seinen niedrigen Arsenanteil. Die Eisenoxide, in denen sich unregelmäßig geringe Mengen an Schwefel, Arsen, Kalzium und Kupfer finden, sind als Wüstite (FeO) anzusprechen (Tab. 16, Anhang A1-1).

Ihre Präsenz belegt, dass genügend Sauerstoff vorhanden war, um das aus den Ausgangskomponenten kommende Eisen zu oxidieren.⁴⁸⁶ Zusätzlich kann angemerkt werden, dass sich solche

⁴⁸⁵ Hauptmann et al. 2003, 200, Abb. 1; 201.

⁴⁸⁶ Rehren et al. 2012, 1723.

Eisenoxide als mikroskopische Ausscheidungen auch innerhalb der vorhandenen Kupfer- und Kupfereisensulfide erkennen lassen (Abb. 21).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es sich um den Rest eines pyrometallurgischen Prozesses handelt, dessen Ziel es war, Arsenkupfer⁴⁸⁷ zu erzeugen. Dafür bieten sich mehrere, weiter unten diskutierte Möglichkeiten an.

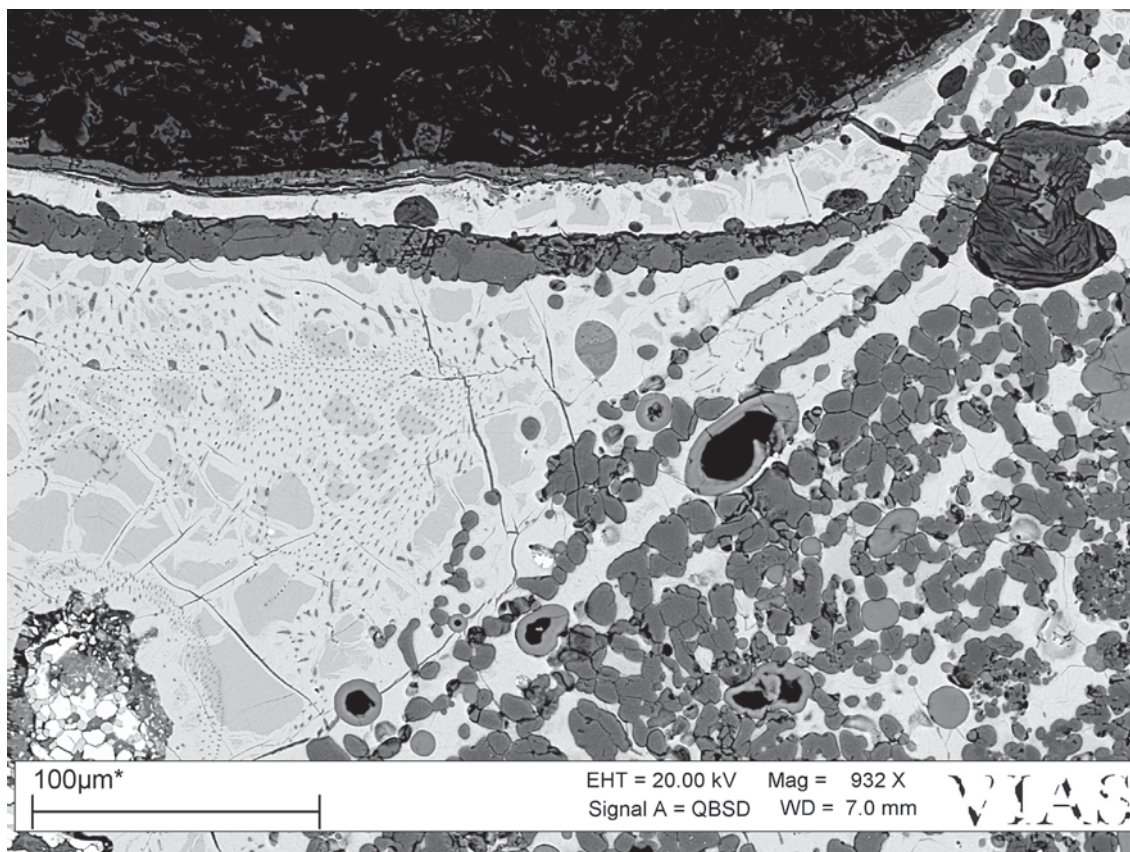


Abb. 21 REM-Aufnahme der Zone 4: Hier sind vornehmlich Eisenoxide (dunkelgrau-rechts) sichtbar. Innerhalb der Kupfersulfide und Kupfereisensulfide (links) sind fein eingesprenkelte Eisenoxide (dunkelgrau) sichtbar. Die mittlgrauen Bereiche innerhalb der Kupfereisensulfide sind Zonen mit erhöhtem Eisengehalt (M. Mehofer, VIAS)

Spektrum	O	K	SO ₃	CaO	FeO	CuO	As ₂ O ₃
Spektrum 1	–	–	0,5	0,5	98	0,6	–
Spektrum 2	–	–	0,4	–	99	0,9	–
Spektrum 4	–	–	3,1	–	40	7,7	49
	O	K	S	Ca	Fe	Cu	As
Spektrum 3	1,4	–	28	–	11	60	–
Spektrum 5	2,6	–	27	–	9,1	60	1,6

Tab. 16 REM-EDS-Detailmessungen aus Abb. 22, sie sind als gängige Oxide umgerechnet und gerundet. – = unter der Nachweisgrenze der Analyseeinrichtung. Alle Angaben in Masseprozent

⁴⁸⁷ Vgl. Kapitel VII.2. Arsenkupferproduktion und Hessel 1983; Rostoker et al. 1989; Lechtman – Klein 1999; Hauptmann et al. 2003, 211; Pigott 2008; Thornton et al. 2009, 314; Pernicka et. al. 2011; Rehren et al. 2012; Pernicka 2014b; Horejs – Mehofer 2015; Mehofer 2016.

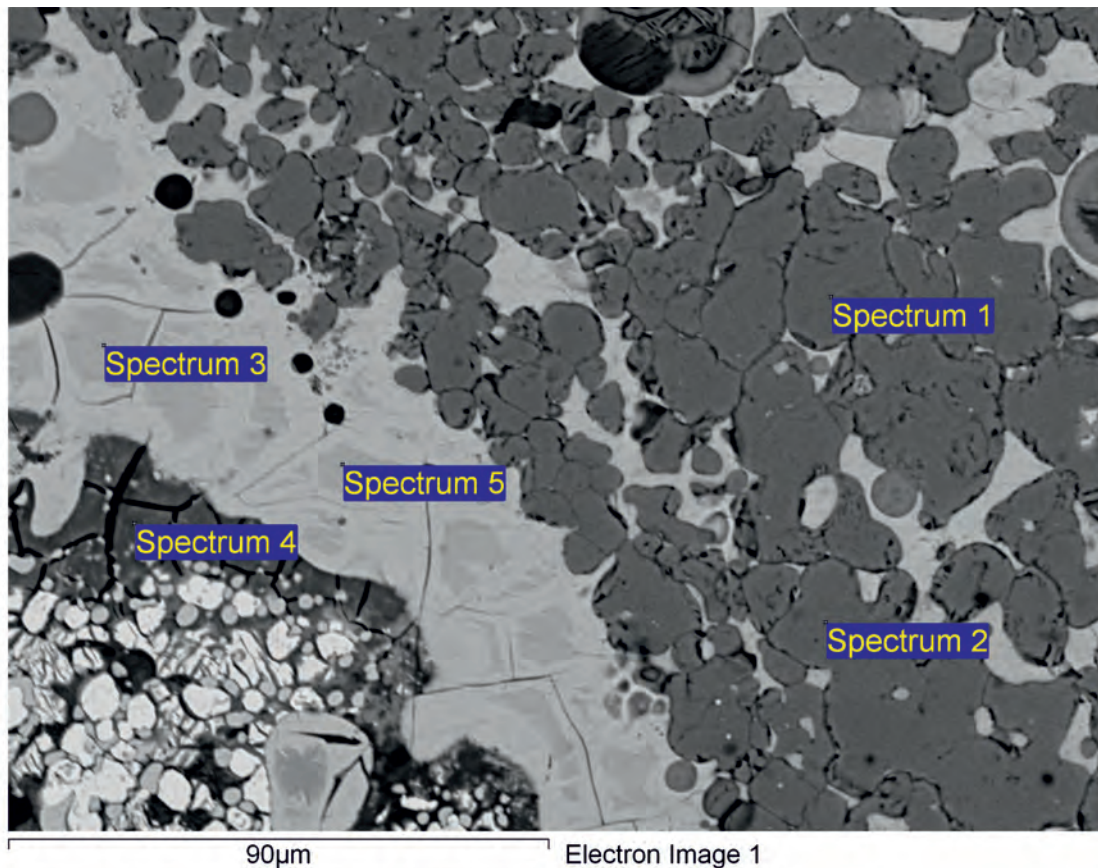


Abb. 22 REM-Aufnahme aus dem Randbereich der Zone 4: Die Eisenoxide (dunkelgrau-rechts) sind in Kupfersulfide und Kupfereisensulfide (hellgrau) eingebettet. Die mittelgrauen Bereiche innerhalb der Kupfer-Eisen-Kristalle sind Zonen mit erhöhtem Eisengehalt, links unten sind Eisenarsenide (weißlich) erkennbar (M. Mehofer, VIAS)

V.2.1.2. Das Tiegelfragment Kat. Nr. 185

Dieses Tiegelfragment liefert weitere interessante Hinweise auf die in Werkstattareal 1 durchgeführten metallurgischen Prozesse (Taf. 52). Das Tiegelfragment weist eine flache Unterseite (= Tiegelboden) und eine unregelmäßige verschlackte Innenfläche der Tiegelschale auf. Die Oberflächenstruktur ist regellos, aber nicht blasig. Das Fundstück wurde in drei mit A, B und C gekennzeichnete Proben unterteilt und alle in Kunstharz eingegossen. Da sich die Schnittebenen in der Realität aber innerhalb eines Abstandes von 1,5 cm bewegen, werden zwar ihre Ergebnisse gemeinsam besprochen, obige Unternummerierungen aus Dokumentationsgründen aber dennoch beibehalten. Die Anschliffe lassen jeweils eine Dreiteilung erkennen. Zuerst ist eine Korrosionsschicht sichtbar, die abrupt in die ca. 0,8–1,3 cm starke Schlackeschicht übergeht. Darunter schließt das unverschlackte Tiegelmateriale an.

Der Anschliff lässt erkennen, dass die oberste Schicht aus diversen Korrosionsprodukten wie Kupferoxiden und anderen komplexen Verwitterungsprodukten besteht (Tab. 17). In der verschlackten Tiegellinnenfläche sind zahlreiche größere und kleinere hoch arsenhaltige rundliche Metalleinschlüsse erkennbar. Kupfer mit geringer Arsenkonzentration von ca. 1–2% kommt nur gelegentlich vor. Es enthält neben Blei auch Nickel, wobei der Anteil beider Elemente bereits im Schwankungsbereich der Fertigprodukte liegt. Die Durchmesser der metallischen Cu-Einschlüsse variieren von Submillimetern bis zu Millimetergröße. Ebenso sind zahlreiche Kupferarsenid- und Kupfereisensulfideinschlüsse zu erkennen. Weiters können, abhängig vom Vitrifizierungsgrad des Tiegelmateriale, unterschiedlich große Gasblasen beschrieben werden.

Spektrum	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	FeO	CuO	As ₂ O ₃	PbO
korrodiertes Kupfer	–	–	0,4	0,6	–	–	–	–	99	–	–
verschlackte Tiegelinnenfläche	1,1	2,0	6,4	34	2,0	0,4	16	20	11	2,3	4,1

Tab. 17 REM-EDX-Flächenmessungen der Korrosionsschicht, als Oxide gerechnet und gerundet. – = unter der Nachweisgrenze der Analyseeinrichtung. Alle Angaben in Masseprozent

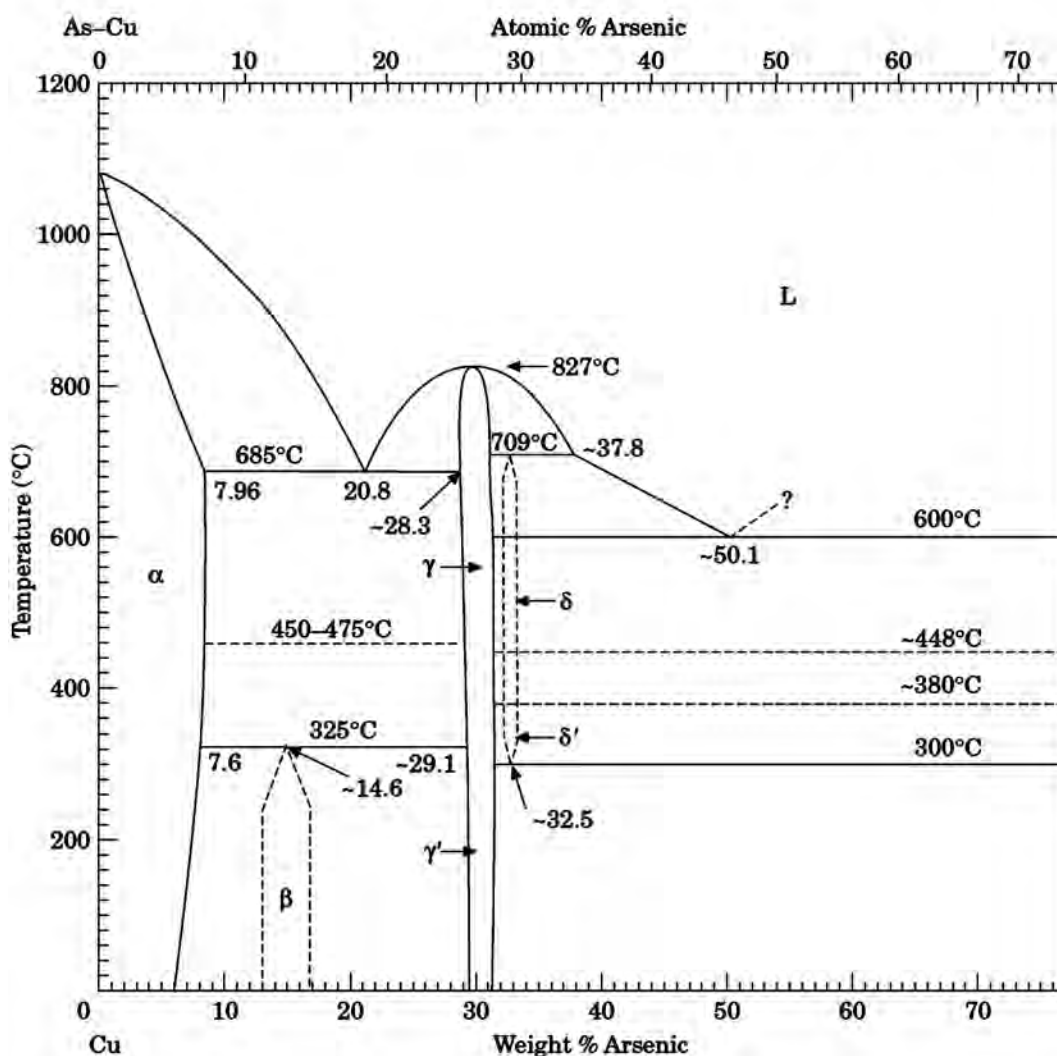
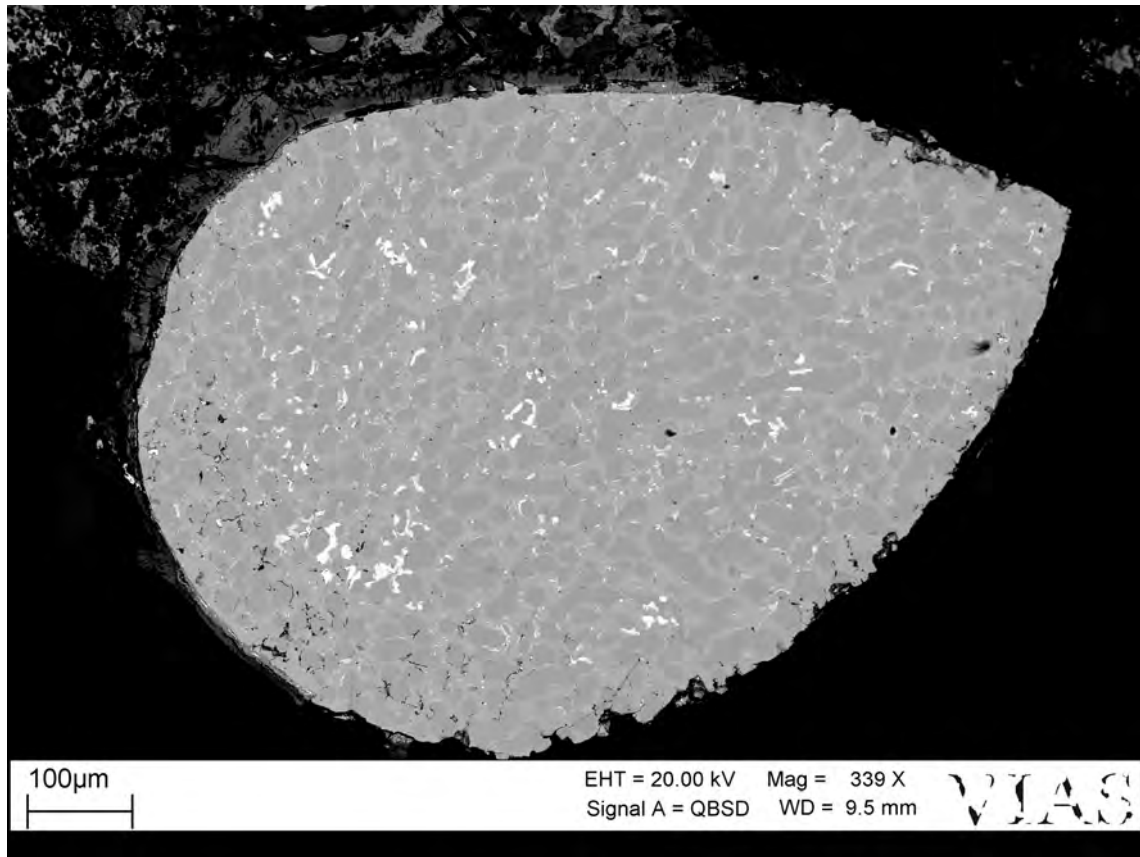


Abb. 23 Zweistoffdiagramm des System Cu-As (nach Subramanian – Laughlin 1988; Lechtman – Klein 1999, 522 Abb. 25)

Arsenkupfereinschlüsse

Beginnen wir zuerst mit den hoch arsenhaltigen Einschlüssen, die sich in der Schlackeschicht finden. Die Flächenanalysen zeigen, dass sie eine durchschnittliche Arsenkonzentration von 19–21% und zwischen 2 und 6% Pb aufweisen. Als Beispiel sei auf die Messwerte eines solchen Einschlusses in Tab. 18 hingewiesen. Im Cu-As Zustandsdiagramm⁴⁸⁸ kann man sehen, dass zuvor genannte,

⁴⁸⁸ Subramanian – Laughlin 1994; Junk 2003, 20, Abb. 3.1.



Messbereich		Ni (M%)	Cu (M%)	As (M%)	Pb (M%)	Ni (A%)	Cu (A%)	As (A%)	Pb (A%)
As-Kupfer 1, hohe As-Konzentration	FM	0,6	77	20	2,8	0,7	81	18	0,9
Detail aus As-Kupfer 1 metallisches Kupfer (α -Mischkristall, dunkelgrau)	PM	0,5	91	8,7	–	0,5	92	7,5	–
Detail aus As-Kupfer 1 intermetallische Phase: Cu_3As (hellgrau)	PM	0,1	69	31	–	0,1	73	27	–

Tab. 18 Probe A: Messergebnisse (REM-EDS) der chemischen Zusammensetzung des tropfenförmigen Arsenkupfereinschlusses (oben) mit hoher Arsenkonzentration. Der Messbereich As-Kupfer 1 gibt die Mittelwerte der Flächenmessungen (gerundet) des gesamten Einschlusses ($\alpha + \gamma$ Eutektikum) wieder. Fe war unter dem Detektionslimit der Analyseeinheit. M% = Masseprozent; A% = Atomprozent; weiß = Bleieinschlüsse; FM = Flächenmessung; PM = Punktmessung; – = unter der Nachweisgrenze der Analyseeinrichtung

mittels REM-EDS ermittelte Konzentration, die eutektische Zusammensetzung von 20,8 Masseprozent umfasst. Bei dieser Konzentration hat Arsenkupfer einen Schmelzpunkt von 685°C (Abb. 23).

Die Detailmessungen lassen mehrere unterschiedliche Bestandteile in diesen Einschlüssen erkennen: Zum einen ist metallisches Kupfer (α -Mischkristalle) mit einer Konzentration von ca. 4,2–9,2% Arsen vorhanden, dessen Nickelkonzentration mit ca. 0,5–1,2% etwas höher als liegt als die der Fertigprodukte. Zum anderen existiert die intermetallische Phase Cu_3As , diese enthält 31 Masseprozent Arsen und hat einen Schmelz- bzw. Rekristallisationspunkt/intervall um 827°C.⁴⁸⁹

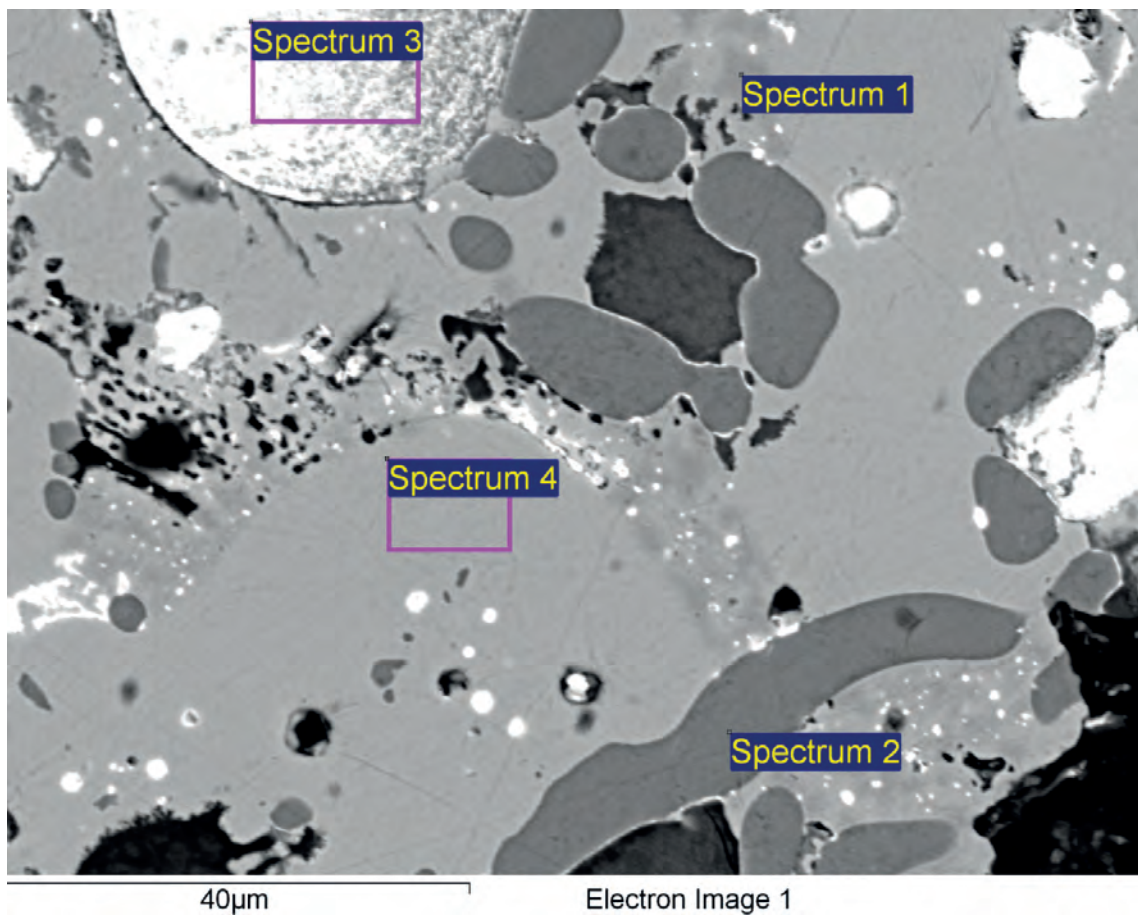
⁴⁸⁹ Subramanian – Laughlin 1988, 605, Abb. 1.

Ebenso können metallische Blei- und auch Kupfersulfideinschlüsse (Cu_{2-x}S , z. B. Tab. 19, Spektrum 2) gemessen werden. Sie finden sich in unterschiedlicher Größe in der ganzen Schlackeschicht.

Kupferarsenide (intermetallische Phase Cu_3As [γ -Phase])

Neben diesen Komponenten sind im Auflichtmikroskop globulare bläuliche Kupferarsenide feststellbar, die als intermetallische Phase Cu_3As ⁴⁹⁰ angesprochen werden können. Exemplarisch sollen hier die Messresultate zweier solcher Einschlüsse angeführt werden. Sie haben eine Arsenkonzentration von 31–32 Masseprozent (z. B. Tab. 19, Spektrum 4; Tab. 20 Spektrum 2 und 3).

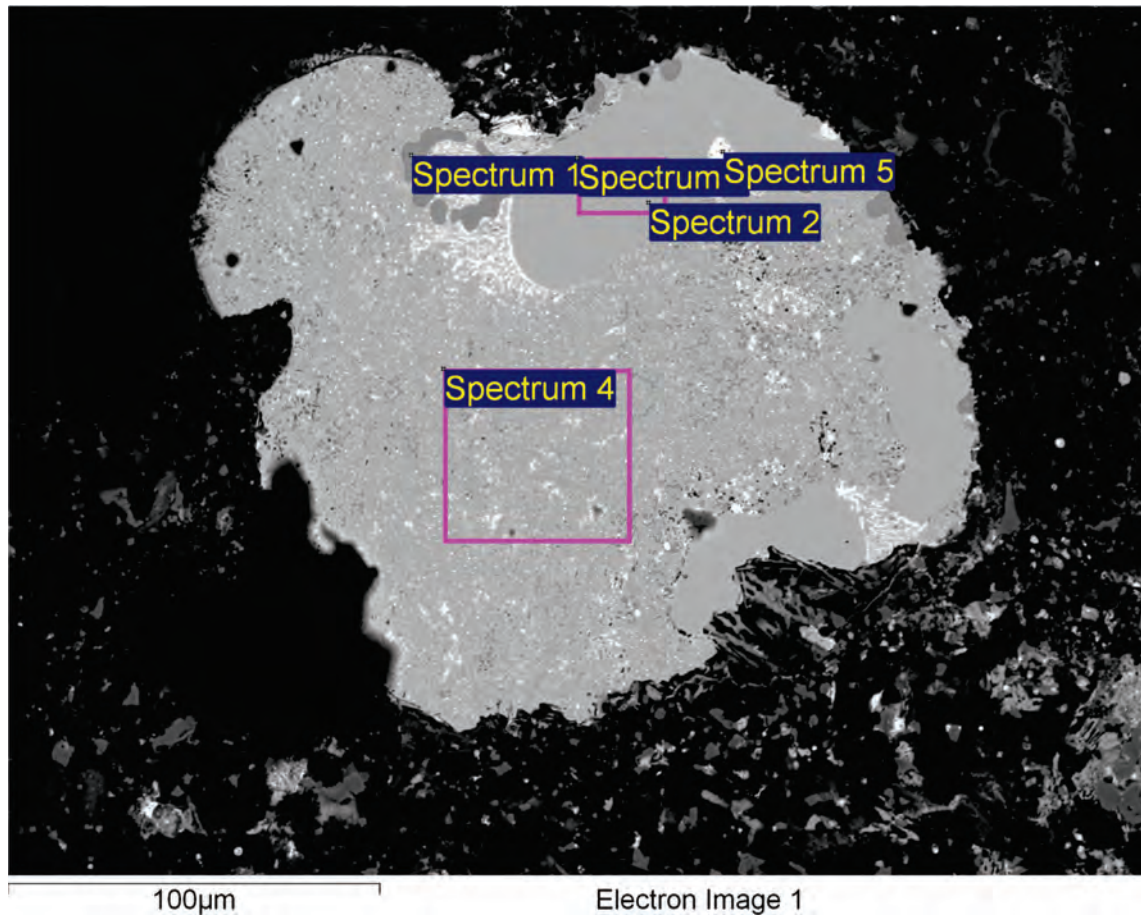
Innerhalb des größten Kupferarsenideinschlusses ist ein kleinerer globularer Bereich sichtbar, in dem Blei und Sauerstoff die höchsten Konzentrationen aufweisen (Tab. 19, Spektrum 3), gefolgt von Kupfer, Eisen, Arsen und Silizium (als Oxide). Weiters sind darin arsenärmere Bereiche



Spektrum	Messung	O	Si	Cl	S	Fe	Ni	Sb	Cu	As	Pb
Spektrum 1	PM	–	–	–	–	–	1,0	0,3	88	10	–
Spektrum 2	PM	–	–	–	23	0,6	–	–	77	–	–
Spektrum 3	FM	23	1,3	1,0	–	5,9	–	–	8,0	4,3	57
Spektrum 4	FM	–	–	–	–	–	–	–	69	31	–

Tab. 19 Probe B: REM-Aufnahme mit eingetragenen gerundeten Messungen (oben). PM = Punktmessung; FM = Flächemessung; – = unter der Nachweisgrenze der Analyseeinrichtung. Alle Angaben in Masseprozent

⁴⁹⁰ Im Folgenden wird nicht zwischen der Hochtemperaturmodifikation (γ) und der Tieftemperaturmodifikation (γ') unterschieden. Vgl. Subramanian – Laughlin 1988, 605, Abb. 1, 608; Müller 2000, 23.



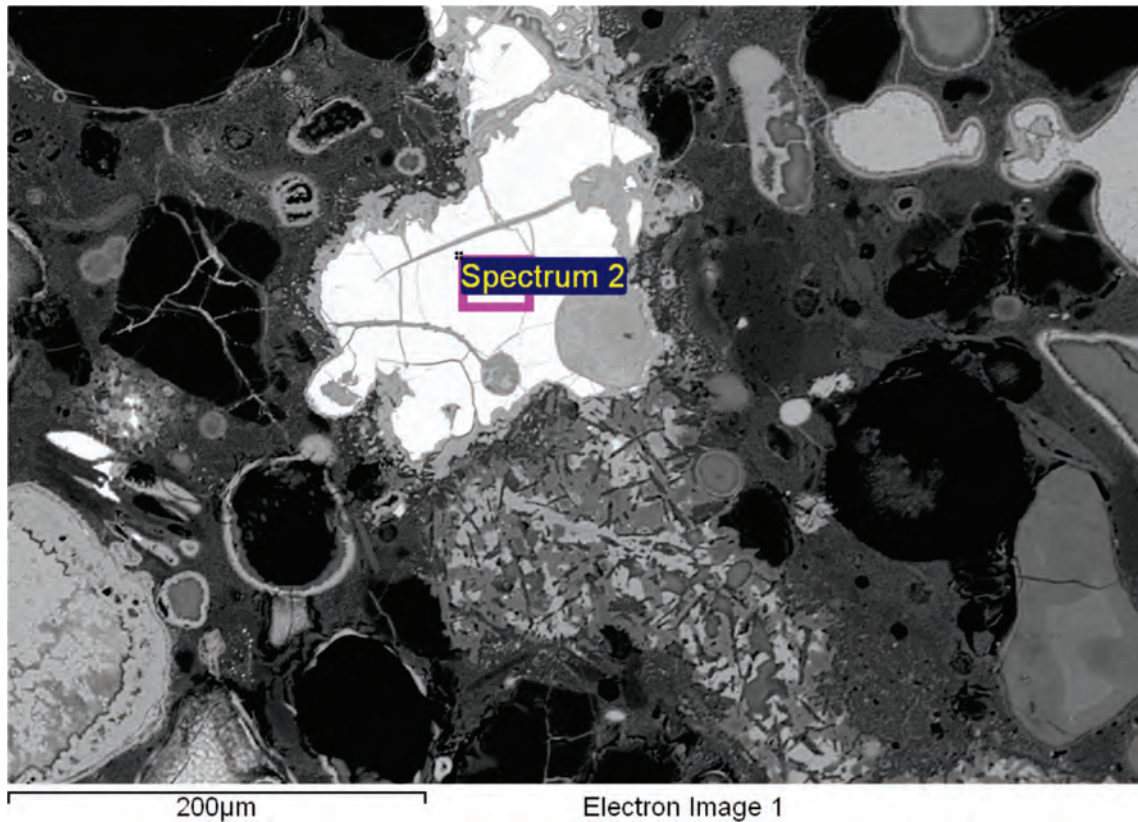
Spektrum	O	S	Cl	Fe	Ni	Cu	As	Pb
Spektrum 1	–	25	–	2,2	–	73	–	–
Spektrum 2	0,7	0,3	–	–	–	68	31	–
Spektrum 3	–	–	–	–	–	68	32	–
Spektrum 4	–	–	–	–	–	70	26	4,7
Spektrum 5	9,7	–	1,6	–	2,8	26	15	45

Tab. 20 Probe C: REM-Aufnahme mit eingezeichneten Messbereichen (oben). – = unter der Nachweisgrenze der Analyseinrichtung. Alle Angaben in Masseprozent

mit Eisen, Nickel und Blei messbar, in denen Kupfer mit ca. 90% den Hauptbestandteil bildet. Zusätzlich können Kupfereisensulfide mit geringem Eisenanteil detektiert werden. Sie sind, wie von aus der Schmelze erstarrten Sulfiden zu erwarten, ellipsoid-globular geformt.

Kupfersulfide und Kupfereisensulfide

Im Anschliff dieser, wie auch der im Folgenden diskutierten Tiegelproben lassen sich immer wieder längliche oder globular geformte Kupfersulfid- bzw. Kupfereisensulfide beobachten, die zusätzlich oft geringe Konzentrationen an Eisen, Nickel, Arsen, Antimon, Silber oder andere



Messbereich	S (M%)	Fe (M%)	Cu (M%)	As (M%)	S (A%)	Fe (A%)	Cu (A%)	As (A%)
Kupfereisensulfid (Spektrum 2)	32	12	56	0,6	47	10,2	42	0,4

Tab. 21 Probe A: REM-Aufnahme eines Kupfereisensulfides (oben). M% = Masseprozent; A% = Atomprozent, gerundete Werte. Die Anwesenheit von Kupfereisensulfide in der verschlackten Innenfläche des Tiegels lässt sich mit der Verwendung diverser kupferhaltiger Sulfidverbindungen erklären

Elemente⁴⁹¹ enthalten. Diese auch als Kupferstein bezeichneten Zwischenprodukte der Kupferverhüttung können auf das verwendete sulfidische Erz zurückgeführt werden, z. B. Chalkopyrit (CuFeS_2). Die pyrometallurgischen Prozesse, wie etwa das Rösten, führen dazu, dass Eisen und Schwefel in unterschiedlichem Maße aboxidiert wird, der Kupferanteil im Stein nimmt dadurch zu. So entsteht aus dem Chalkopyrit eine Phase mit der chemischen Zusammensetzung Cu_5FeS_4 – dem Bornit vergleichbar. Die nachfolgenden Hüttenprozesse führen zu einem weiteren (gewollten) Verlust des Eisens. Da es sich bei diesen schmelztechnischen Aktivitäten aber um (im modernen metallurgischen Sinne) weitgehend unkontrollierte Vorgänge handelt, laufen viele Reaktionen gleichzeitig ab und es bilden sich während der Abkühlung eine Vielzahl von Kupfer- und Kupfersulfiden (z. B. vom Chalkosin $[\text{Cu}_2\text{S}]$ bis zum Digenit $[\text{Cu}_{1,8}\text{S}]$, Tiefdigenit, der dann noch in Djurleit $[\text{Cu}_{1,95}\text{S}]$ und Anilit $[\text{Cu}_{1,75}\text{S}]$ zerfallen kann). Je nachdem wie schnell oder langsam die Abkühlung erfolgt, können diese Phasen, wenn sie nicht durch geringe Beimengungen

⁴⁹¹ Chemisch betrachtet handelt es sich dabei um Mehrstoffsysteme, die etwas veränderte Schmelzpunkte haben. Subramanian – Laughlin 1988, 605, Abb. 1; Müller 2000, 42, Abb. 3–9.

wie Eisen stabilisiert werden, wiederum in weitere Phasen⁴⁹² zerfallen und Mischkristalle bilden. Die REM-EDS-Messungen dieser Mischkristalle liefern einen aus den einzelnen Phasen zusammengesetzten Pauschalchemismus. Deswegen wurde auf eine Ansprache der einzelnen Phasen weitgehend verzichtet und diese allgemein als Kupfereisensulfide bezeichnet.

Als zusätzlicher Bestandteil der verschlackten Innenfläche können blockartig geformte Kupfereisensulfide genannt werden, die regellos in diese eingebettet sind. Sie sind aber seltener als die globularen Kupfersulfideinschlüsse ohne Eisen anzutreffen. Sie weisen durchschnittlich 52–62% Kupfer, 8–13% Eisen, 23–27% Schwefel sowie gelegentliche Anteile an Silizium und Sauerstoff (bis maximal 10%) auf. Diese Kupfer- bzw. Kupfereisensulfide sind jedoch nicht als Häutchen an der Außenfläche oder innerhalb von Gasblasen ausgebildet, was auf ein Ausscheiden aus der Schmelze hindeuten würde, sondern haben ein von kleinen Rissen durchzogenes Erscheinungsbild (Tab. 21).⁴⁹³ In diesen finden sich verschiedene Korrosionsprodukte. Eine sekundäre Bildung, wie für neolithische Gusstiegel beschrieben,⁴⁹⁴ scheidet damit aus.

Schlackenmatrix

Die Schlackenmatrix, in die diese Einschlüsse eingebettet sind, besteht einerseits aus aufgeschmolzenem Tiegelmateriale – wobei Eisen, Silizium, Aluminium, Kalium, Kalzium, Mangan und Magnesium die typischen Bestandteile bilden – und andererseits aus Schwefel, Kupfer, Arsen, Blei und Phosphor in unterschiedlichen (meist niedrigen) Konzentrationen. Gelegentlich kann Bleioxid detektiert werden (Abb. 24). Diese zuvor genannten Elemente waren ursprünglich Teil des eingebrachten Schmelzgutes (Abb. 25, Tab. 22).

Die unter dieser Schlackeschicht liegende Tiegelwandung ist nicht mehr aufgeschmolzen oder nur partiell vitrifiziert und zeigt die charakteristischen Bestandteile von Keramik (Tab. 22).

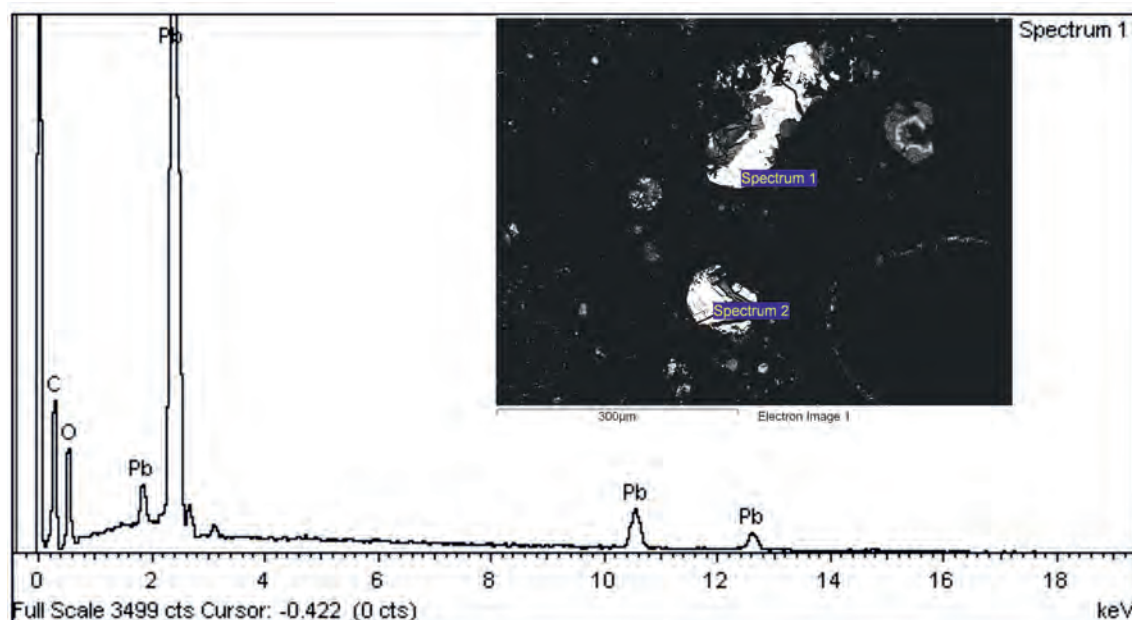


Abb. 24 Bleioxideinschlüsse in der verschlackten Tiegellinnenfläche (M. Mehofer, VIAS)

⁴⁹² Müller 2000, 28–36.

⁴⁹³ Müller et al. 2004, 48, Abb. 3.

⁴⁹⁴ Rehren 2004.

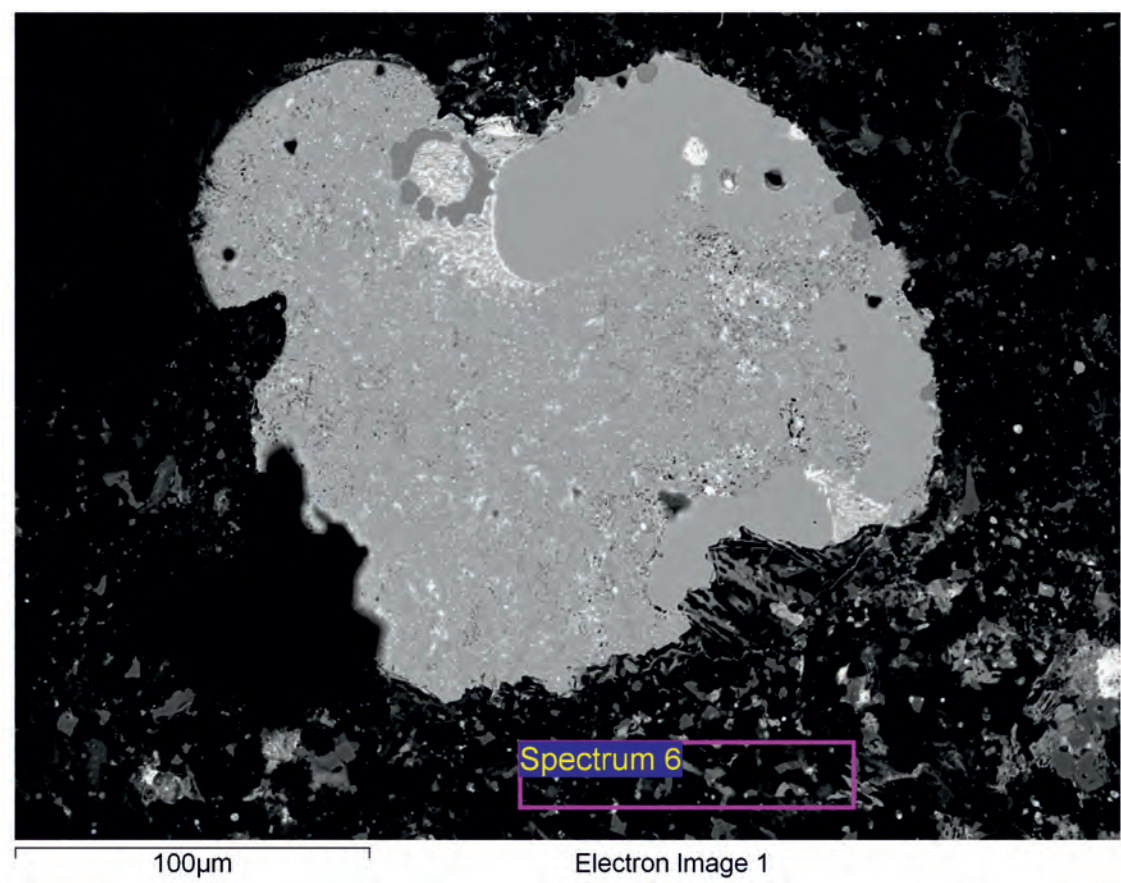


Abb. 25 Kupferarsenideinschluss in der verschlackten Innenfläche des Tiegels (M. Mehofer, VIAS)

Spektrum	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO	CuO	As ₂ O ₃	PbO
Spektrum 6	0,8	3,0	8,0	36	0,9	0,9	24	0,4	10,5	7,8	2,5	4,7

Tab. 22 Die REM-EDS Messwerte (gerundet) zeigen die Resultate der verschlackten Innenfläche des Tiegels. Die Messwerte sind in die regelhaft beobachteten Oxide umgerechnet und gerundet. Alle Angaben in Masseprozent

Die im Tiegel vorhandenen Gefügebestandteile lassen sich als Rückstand eines Hüttenprozesses identifizieren, der dazu diente, Arsenkupfer herzustellen. Die erkennbaren Mikrogefüge erlauben die Annahme, dass es sich um das Schmelzen von intentionellen oder zufälligen Erzmischungen handelt, in dem sowohl sulfidische Kupfererze als auch arsenhaltige Erzbestandteile involviert waren.

Wie im Folgenden noch gezeigt werden wird, finden sich im Fundmaterial noch weitere Tiegel mit derartigen und anderen eindeutigen Schmelzresten,⁴⁹⁵ die diese Annahme unterstützen.

⁴⁹⁵ Kat. Nr. 172, 175, 182, 193, 216, 222.

V.2.2. Das Tiegelfragment Kat. Nr. 162

Dieses Tiegelfragment, ein Tüllenlöffel mit rechteckiger Tülle,⁴⁹⁶ kam unter Raum 5 (Werkstattareal 3) ans Licht. Es gehört der Siedlungsphase ÇuHö III an, ist aber keinem Werkstattareal zugeordnet. Im Fundmaterial fiel es nicht nur durch seine sorgfältige Machart auf, sondern vor allem auch durch seinen andersartigen Ton und seine andersartigen Magerungsbestandteile, die in einer sehr hellen gelblichen Farbe resultieren. Das Tüllenlöffelfragment zeigt in der Innenfläche zwar Spuren von Hitzeeinwirkung, allerdings ist sie nicht verschlackt und es sind keinerlei Kupferreste zu erkennen.

Aus der Tiegellinnenfläche wurde in weiterer Folge eine Probe entnommen und im REM analysiert. Diese REM-EDS-Analysen der petrographischen Probe⁴⁹⁷ lassen erkennen, dass sich in seiner Innenfläche eine erhöhte Bleikonzentration findet. Kupfer wurde nicht detektiert bzw. lag unter dem Detektionslimit der Analyseeinrichtung. Daraus kann man schließen, dass in diesem Tiegel Blei erhitzt und vergossen wurde. Dies bringt das Fragment in eine technologische Nähe zu den beiden weiter unten besprochenen Tiegelfragmenten Kat. Nr. 192 und 193, die ebenfalls eine hohe Bleikonzentration in ihren verschlackten Innenflächen aufweisen. Während deren Tiegellinnenflächen jedoch stark verschlackt sind und Arsenkupfereinschlüsse enthalten, ist dies bei dem Tiegel Kat. Nr. 162 nicht der Fall.

Die spezielle Machart des Tiegels und die ausschließliche Präsenz von Blei lassen daran denken, dass dieser Tiegel eventuell zur Silberherstellung mittels Kupellation⁴⁹⁸ benutzt wurde. Dies kann anhand der Messergebnisse jedoch ausgeschlossen werden. Ebenso muss erwähnt werden, dass in seiner Innenfläche nur ein sehr schmaler Oberflächenbereich vorhanden war, in dem Blei gefunden wurde. In dem Tiegel wurde wahrscheinlich metallisches Blei erhitzt, um es in Barrenform zu gießen. Diese Interpretation wird von einer Probe aus der Innenfläche der Stabbarrengussform Kat. Nr. 156⁴⁹⁹ unterstützt, in der Blei als Hauptbestandteil detektiert wurde. Der Annahme, dass es sich nur um einfaches Vergießen von Blei handelt, steht die spezielle und sorgfältige Machart des Tiegels entgegen, die in dieser Qualität⁵⁰⁰ keine Parallelen auf dem Tell hat.

V.2.3. Die Tiegelfragmente Kat. Nr. 172 und 175

Die Kat. Nr. 172 lässt die schon bekannte Zweiteilung in verschlackte Innenfläche und darunterliegendem Tiegelkörper erkennen, wobei die Schlackeschicht eine Stärke von ca. 0,3–0,9 cm hat. In dieser sind sowohl stängelige Fayalite als auch blockförmige Magnetite sichtbar, wie es für verschlackte Keramik typisch ist. Daneben ließen sich kugelförmige Kupfereinschlüsse feststellen (Tab. 23), die partiell von Kupfersulfide (Cu_{2-x}S) und Kupfereisensulfide umfasst sind.⁵⁰¹ Solche Bestandteile sind bereits in anderen Tiegeln vom Çukuriçi Höyük beobachtet worden und können als Reste eines Kupferproduktionsprozesses gedeutet werden, bei dem auch eine entsprechende Menge Schwefel im Ausgangserz präsent war. Beispielgebend sei in Tab. 23 ein solch globularer Metalleinschluss und seine Analyseresultate präsentiert, das Kupfer besitzt interessanterweise eine erhöhte Nickelkonzentration.

⁴⁹⁶ Vgl. Kapitel IV.2.3.1. Tüllenlöffelfragmente mit (teilweise) erhaltener Standfläche.

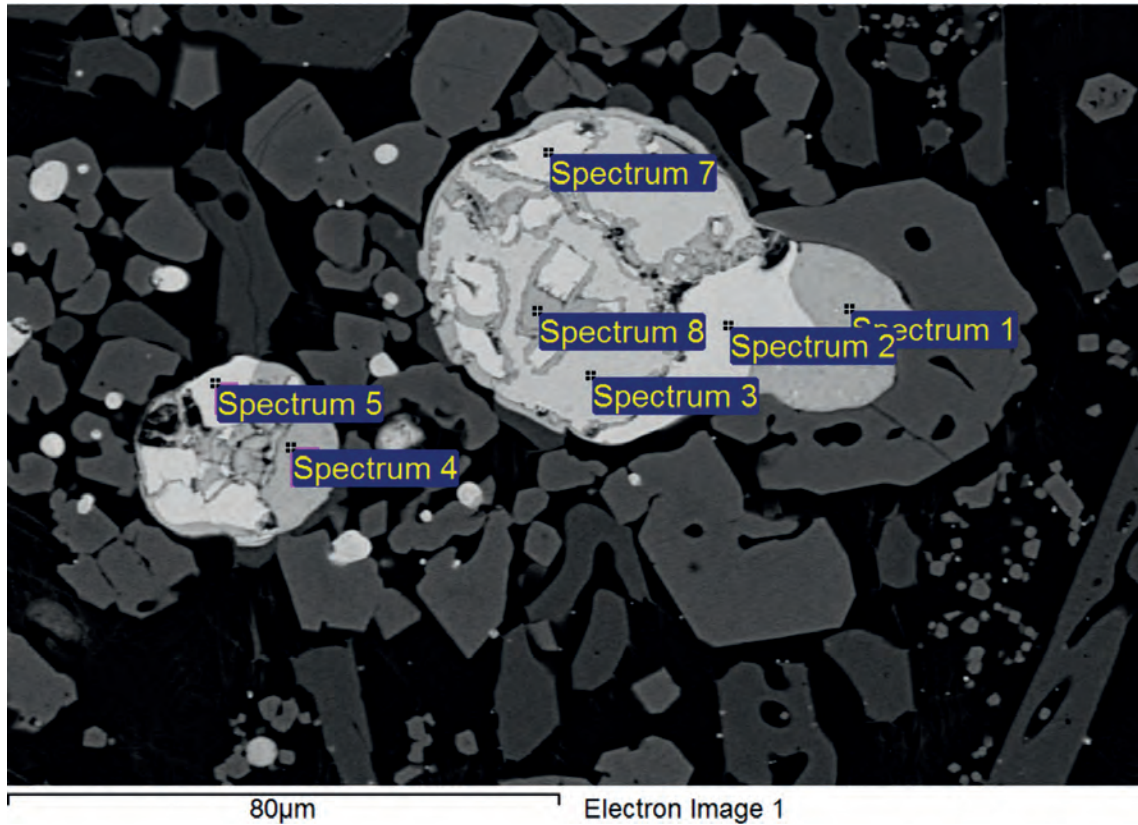
⁴⁹⁷ Peloschek in Vorbereitung.

⁴⁹⁸ Bei diesem Verfahren wird Blei in einem kalkhaltigen Gefäß erhitzt und das Blei unter Zufuhr von Frischluft oxidiert. Das Bleioxid kann abgezogen werden, gleichzeitig dringt es in die Tiegelwandung ein, wo es verbleibt. Diese fortwährende Entnahme von Blei führt zu einer Anreicherung des Silbers in der Restschmelze, bis schließlich der Silbergehalt überwiegt und es hochkonzentriert ist. Der Moment, in dem die Oberfläche der Schmelze zum ersten Mal ein silbriges Reflexionsverhalten zeigt, wird im Allgemeinen als „Silberblick“ bezeichnet. Vgl. Pernicka et al. 1984, 598; Pernicka 1995, 58.

⁴⁹⁹ Vgl. Kapitel IV.2.2.1. Stabbarrengussformen.

⁵⁰⁰ Peloschek in Vorbereitung.

⁵⁰¹ Hauptmann et al. 2003, 205, Abb. 7.



Spektrum	O	Si	S	Fe	Ni	Cu	As	Sb
Spektrum 1	–	–	22	3,1	–	74	–	–
Spektrum 2	–	–	–	1,5	–	67	31	0,9
Spektrum 3	–	–	–	1,6	1,2	88	8,9	–
Spektrum 4	–	0,2	22	2,7	–	75	0,4	–
Spektrum 5	–	–	–	2,4	–	67	30	0,7
Spektrum 7	–	–	–	1,7	–	67	30	0,8
Spektrum 8	11	–	–	1,6	–	87	0,7	–

Tab. 23 Die Tabelle zeigt die Elementkonzentrationen der metallischen Kupfereinschlüsse (Spektrum 3: weißgrau) und der anliegenden Kupfereisensulfidhäutchen (Spektrum 1 und 4: mittelgrau) in der verschlackten Tiegelfläche (schwarz-grau). Dazwischen ist die intermetallische Phase Cu_3As (Spektrum 2, 5 und 7, weißlich) zu erkennen. Spektrum 8 wurde in einem korrodierten Bereich aufgenommen. – = unter der Nachweisgrenze der Analyseeinrichtung. Alle Angaben in Masseprozent

Diese metallischen Kupfereinschlüsse und Kupfersulfide können mit den ebenfalls vorhandenen Kupfereisensulfiden verbunden werden, die aber eine höhere Eisenkonzentration aufweisen. Sie können als Reste des Verhüttungsprozesses gedeutet werden. Die mit diesem Tiegel vorgenommenen Schmelzprozesse lassen sich in den Bereich der Arsenkupferproduktion stellen, wie nicht nur anhand der bereits erwähnten sulfidischen Gefügebestandteile, sondern auch die diversen Arsenkupfereinschlüsse belegen. In diesen Einschlüssen ist ebenfalls wieder die intermetallische Phase Cu_3As zu erkennen.

Tiegelfragment Kat. Nr. 175

Nun seien noch die Ergebnisse der Kat. Nr. 175 besprochen. Auch dieses Fragment hat das für die Tiegelmetallurgie typische Erscheinungsbild der verschlackten Innenfläche, die in unverschlackte Tiegelwandung übergeht. In die Schlackenmatrix eingebettet finden sich diverse Eisenoxide und Eisensilikate.

Als weitere Bestandteile sind Arsenkupfereinschlüsse mit geringer Arsen- und Bleikonzentration wie auch Einschlüsse (Tab. 24) mit Arsenkonzentrationen von bis zu 12% zu nennen, deren mögliche Bleianteile unter der Detektionsgrenze der Analyseeinrichtung (REM-EDS) liegen. In diesen Metalleinschlüssen findet sich wieder die intermetallische Phase Cu_3As mit einer Arsenkonzentration zwischen 29–31% (Tab. 24, Abb. 26) sowie Kupfersulfideinschlüsse (Cu_{2-x}S), die auf eine Präsenz von sulfidischen Erzen bei den Schmelzvorgängen hinweisen.

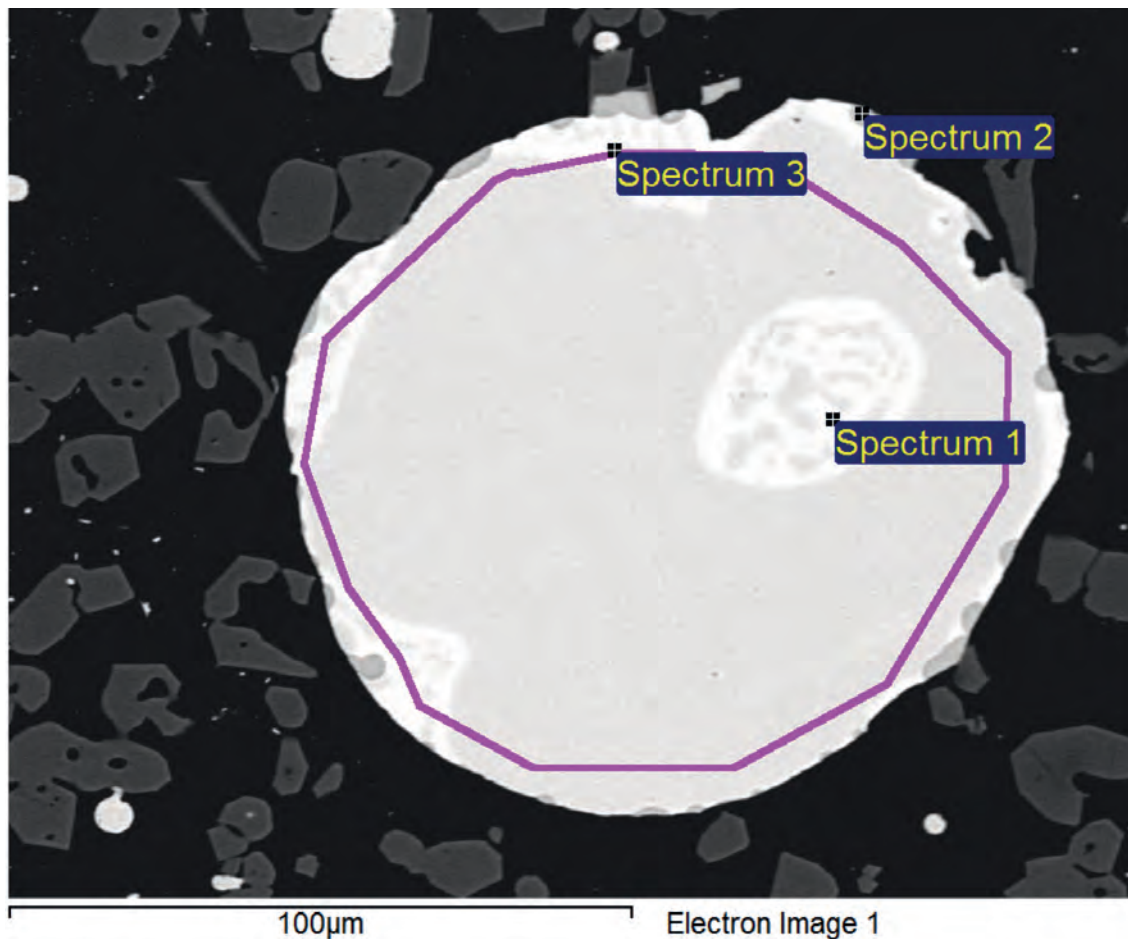


Abb. 26 Hocharsenhaltiger Kupfereinschluss. Die im α -Kupfer (grau) eingebetteten Kupferarsenide haben sich als intermetallische Phase Cu_3As (weißlich) gebildet und formen eine kleine Zone von α - γ Eutektikum. Bei den am Rand befindlichen Einschlüssen (grau) handelt es sich um Kupfereisensulfide (M. Mehofer, VIAS)

Spektrum	Messung	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Ti	Fe	Ni	Cu	As
Spectrum 1	PM	–	–	–	–	0,2	–	–	0,2	–	68	31
Spectrum 2	PM	–	–	–	–	20	–	–	1,1	–	77	2,0
Spectrum 3	FM	–	–	–	–	–	–	–	0,3	–	88	12

Tab. 24 REM-EDS Punkt- und Flächenmessungen (gerundet) aus Abb. 26. – = unter der Nachweisgrenze der Analyseeinrichtung. PM= Punktmessung, FM=Flächenmessung. Alle Angaben in Masseprozent

V.2.4. Die Tiegelfragmente Kat. Nr. 190, 192, 193 und 195

Im Werkstattareal 5 (Phase ÇuHö III) kamen in der Schicht 827 des Ofens 25 fünf Tiegelfragmente ans Licht, von denen die Kat. Nr. 190, 192, 193 und 195 näher untersucht wurden. Offensichtlich wurde der Ofen außer Betrieb gesetzt und die zerbrochenen Tiegelreste blieben (absichtlich oder unabsichtlich) in seinem Inneren liegen. Die Resultate ihrer Bleiisotopenanalysen werden im nachfolgenden Kapitel besprochen.⁵⁰² Die Anschliffe zeigen, dass es sich bei allen Proben um unterschiedlich stark verschlackte Fragmente handelt, die als auffälligsten Bestandteil eine große Menge an Bleioxid bzw. Bleisilikat in ihrer Matrix aufweisen. Für zwei der vier Tiegelfragmente, die Kat. Nr. 192 und 193, kann deshalb vermutet werden, dass sie ursprünglich von demselben Tiegel stammen.

Tiegelfragment Kat. Nr. 190

Dieses Bruchstück ließ sich bereits makroskopisch als Tiegelfragment ansprechen, da deutliche Reste von grünlicher Kupferkorrosion erkennbar sind. Der Querschliff kann wiederum in zwei Zonen unterteilt werden. Wir können eine sehr stark verschlackte Innenfläche von bis zu 1 cm Stärke beobachten, die in teilweise vitrifizierte Keramikbestandteile der Tiegelwandung übergeht. Dieses aufgeschmolzene Keramikmaterial bildet auch die glasige Schlackenmatrix mit den üblichen Bestandteilen. Es sind darin sowohl hoch arsenhaltige globulare Kupfereinschlüsse mit unterschiedlicher Bleikonzentration wie auch metallisches Kupfer ohne nennenswerte Arsen- oder Bleikonzentration vorhanden (Abb. 27).

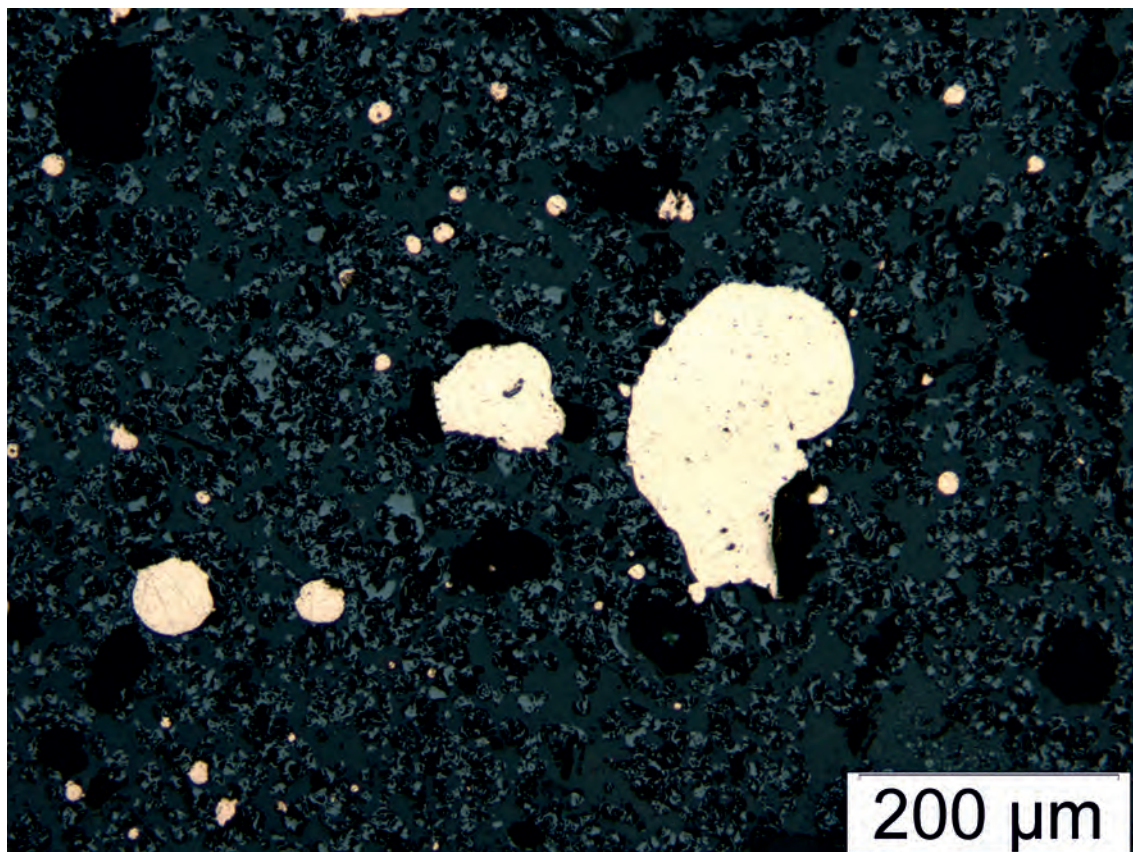


Abb. 27 In der Schlackenmatrix (dunkel) sind metallische Kupferkugeln (α – Mischkristalle) ohne erhöhten Arsen- oder Bleianteil feststellbar (M. Mehofer, VIAS)

⁵⁰² Vgl. Kapitel VI.4.3. Tätigkeitszone B (ÇuHö III).



Abb. 28 REM-Aufnahme von korrodierten Arsenkupfereinschlüssen: Spektrum 1 zeigt 0,9% FeO; 93,8% CuO; 3,4% As_2O_3 und 2,9% PbO (M. Mehofer, VIAS)

Spektrum	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	TiO_2	FeO	NiO	CuO	As_2O_3	PbO
Spektrum 1	0,8	6,7	21	0,9	3,6	0,5	30	0,5	27	2,9	6,3

Tab. 25 Gerundetes REM-EDS Messergebnis der verschlackten Tiegellinnenfläche aus Abb. 28, als Oxide gerechnet. Alle Angaben in Masseprozent

In der Schlackeschicht ist, wie bei allen anderen Tiegeln auch, ein nicht unbeträchtlicher Anteil von korrodiertem Kupfer (als Kupferoxide oder Kupferchloride) feststellbar. So haben sich z. B. innerhalb von Hohlräumen und Gasblasen immer wieder verschiedene Kupferverbindungen gebildet, deren Hauptkomponente neben Sauerstoff auch Schwefel und gelegentlich Arsen ist.

In der Matrix, die hauptsächlich aus aufgeschmolzenem Tiegelmateriale besteht, sind vor allem diverse oxidische und silikatische Verbindungen erkennbar, die neben Titan manchmal auch Nickel enthalten können (Tab. 25). Zusätzlich ist ebenfalls wieder Blei (als Bleioxid oder Bleisilikat) anzutreffen. Auch geringe Mengen von Kupfer und Arsen sind in die Schlackenmatrix eingebunden, was aber nicht weiter verwundert, da die Schlacke während des Aufschmelzens von Arsenkupfer entstanden ist. Interessant ist, dass die Schlackenmatrix im Vergleich zu den Tiegelfragmenten Kat. Nr. 192 und 193 relativ wenig Blei enthält.

Tiegelfragment Kat. Nr. 192

Von der aus zwei Tiegelbruchstücken bestehenden Kat. Nr. 192 wurde das größere – ein Randstück – beprobt. Seine Innenfläche ist wiederum stark verschlackt, die Außenfläche ist durch die Hitzeeinwirkung ebenfalls in Mitleidenschaft gezogen worden. Der angefertigte Querschliff lässt eine Schlackeschicht von ca. 0,6–0,9 cm Stärke erkennen, die auch noch den äußeren Randbereich des Tiegels erfasst hat. Solch ein Erscheinungsbild ist typisch für von oben erhitzte Tiegel und konnte auch an in eigenen Experimentreihen verwendeten Tiegeln aus lokal hergestelltem Ton beobachtet werden.

In der verschlackten Innenfläche des Tiegels, die von unterschiedlich großen Gasblasen durchsetzt ist, sind die für Schlacke typischen Bestandteile (O, Si, Al, K, Ca etc.) messbar. Sie lassen sich auf das keramische Tiegelmateriale zurückführen. Ebenso sind metallische Kupfereinschlüsse mit variierender Arsen- und Bleikonzentration erkennbar (Abb. 29).

Diese Metalleinschlüsse sind innerhalb der Schlackeschicht sehr fein verstreut angeordnet (Abb. 30). Einer davon hat z. B. Elementkonzentrationen von 89% Cu, 9,3% As und 1,5% Pb, während ein anderer mit 94% Cu, 5,2% As und 0,7% Pb etwas weniger Arsen enthält. Derartige, z. T. stark unterschiedliche Elementkonzentrationen in Kupfer innerhalb desselben Tiegels können auch in anderen untersuchten Tiegeln festgestellt werden.

Unter dem Auflichtmikroskop lässt sich die Schlackeschicht in eine schwarz-dunkel erscheinende Zone sowie rötlich reflektierende Bereiche trennen (Tab. 26). Diese rötlichen Zonen treten an der Oberseite der Schlackeschicht auf, die dunklen Zonen befinden sich am Übergang zum nicht verschlackten Tiegelmateriale. Die differierende Farbwirkung beruht auf den unter-

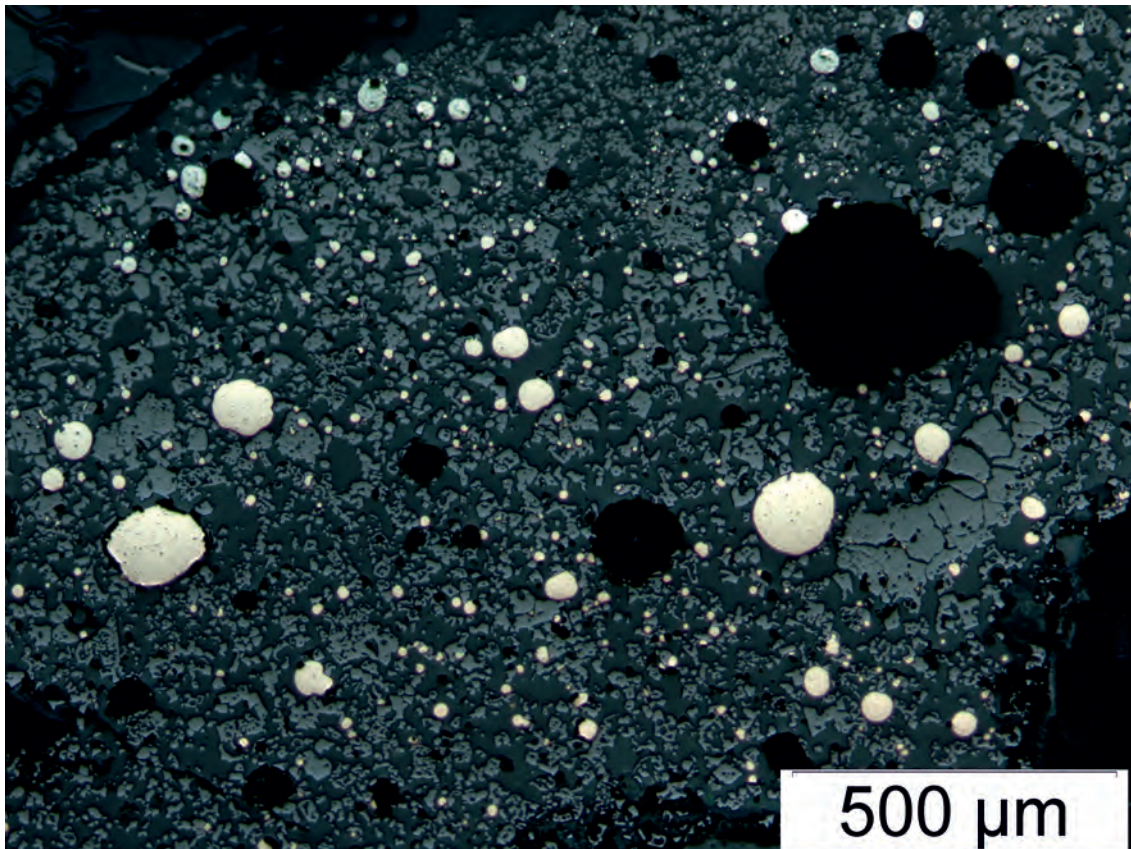


Abb. 29 In der Schlackeschicht sind sehr viele fein verteilte Kupfereinschlüsse (hellgelb) zu erkennen, in der Schlackematrix sind zahlreiche Eisenoxide (hellgrau) sichtbar (M. Mehofer, VIAS)

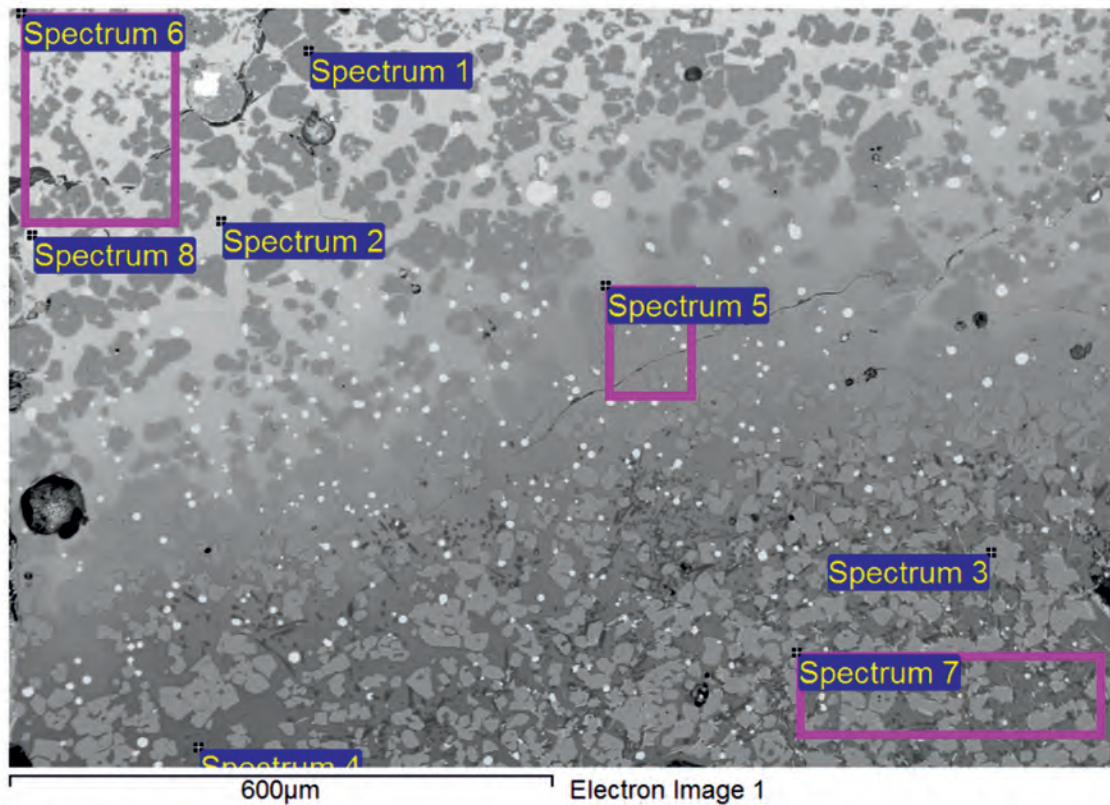


Abb. 30 In der Kat. Nr. 192 ist eine bleireiche Zone (oben-hell) und eine bleiarme Zone (unten-grau) zu erkennen. Spektrum 8 ist ein metallischer Arsenkupfereinschluss (M. Mehofer, VIAS)

Spektrum	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO	NiO	CuO	As ₂ O ₃	PbO
Spektrum 1	–	2,6	2,6	–	–	–	–	–	91	1,5	2,3	–	–
Spektrum 2	0,5	0,8	5,4	30	0,7	1,3	15	0,4	8,1	–	4,4	3,7	31
Spektrum 3	–	2,7	2,2	0,4	–	–	0,3	–	87	2,5	4,6	–	–
Spektrum 4	–	1,7	7,3	44	0,6	2,8	13	–	12	–	12	2,2	5,1
Spektrum 5	–	1,6	5,6	28	0,8	1,4	13	0,3	28	–	8,3	3,1	11
Spektrum 6	–	1,4	4,6	20	0,6	0,7	7,8	0,4	36	0,8	5,0	2,9	21
Spektrum 7	–	2,4	5,2	25	0,8	0,9	9,7	–	38	0,4	12	2,5	2,8

Tab. 26 REM-EDS Punkt- und Flächenmessungen aus Abb. 30, in die gängigen Oxide umgerechnet und gerundet. – = unter der Nachweisgrenze der Analyseeinrichtung. Spektrum 8 repräsentiert die Analyse eines metallischen Arsenkupfereinschlusses und wurde deswegen nicht in diese Tabelle aufgenommen

schiedlichen Bleikonzentrationen⁵⁰³ der einzelnen Schichten. Die Flächenmessungen der rötlich schimmernden Zone zeigen eine Bleikonzentration von 21% (Tab. 26), während der Wert der schwärzlichen Bereiche nur bei ca. 2,8% liegt. In die Schlackenmatrix sind Eisenoxide eingelagert. Die Analysen zeigen an, dass es sich um Wüstit (FeO) handelt.

⁵⁰³ Bekannt sind z. B. Tiegelfragmente und Schlacken mit erhöhtem Bleianteil in der Schlackenmatrix aus Tepe Hissar (H76-S47b, H76-S66), s. Thornton et al. 2009, 312; Thornton – Rehren 2009, 2704, Tab. 1.

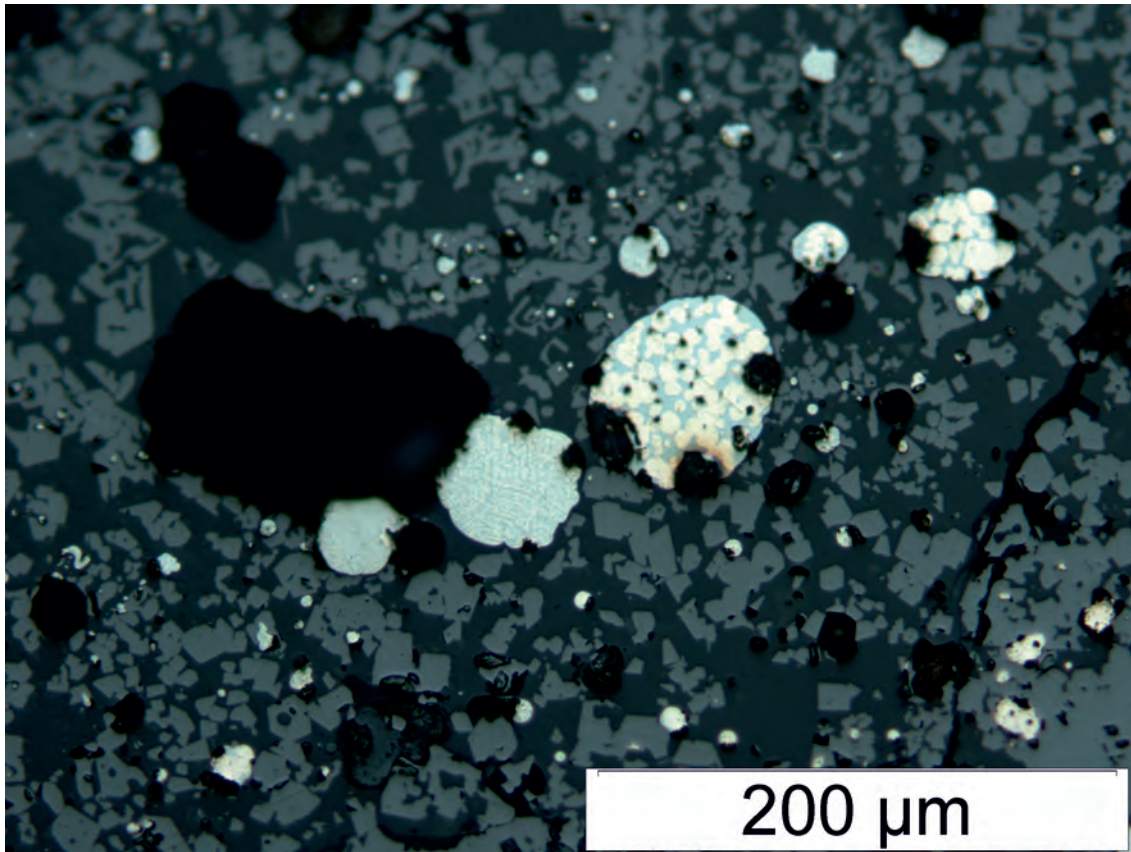


Abb. 31 In der verschlackten Innenfläche des Tiegels finden sich fein verteilt globulare Einschlüsse mit eutektischer Zusammensetzung (α - γ Eutektikum, unterhalb der Gasblase) sowie hocharsenhaltige Kupfereinschlüsse in denen nur partiell α - γ Eutektikum vorhanden ist (M. Mehofer, VIAS)

Tiegelfragment Kat. Nr. 193

Das unregelmäßig geformte Tiegelbruchstück hat eine Schlackeschicht von max. 1,1 cm Dicke. Da es stark fragmentiert ist, lässt sich nicht entscheiden, ob es sich um ein Wand- oder ein Randfragment handelt. Nach der Beprobung und der Schliffpräparation konnte erkannt werden, dass es der Kat. Nr. 192 hinsichtlich seiner Zusammensetzung und seines Aufbaues sehr ähnlich ist. Es enthält vitrifizierte Keramik wie auch massive Kupferkorrosionsprodukte, die im Zentrum und am Rand des Schliffes erkennbar sind. Im Anschliff sind viele, verschieden große Gasblasen sichtbar. In diese verschlackte Keramik sind wiederum dunkel-schwärzliche und rötlich-dunkle Schlackenzone eingebettet. Allerdings bilden sie keine so durchgehende Schicht wie beim zuvor besprochenen Fragment. Die Flächenmessungen in den beiden unterschiedlich gefärbten Schlackenbereichen zeigen starke Unterschiede in der Bleikonzentration. Während die rötlich gefärbte Schicht bis zu 29% Blei enthält, können in der anschließenden dunkel gefärbten Schicht nur ca. 19% Blei⁵⁰⁴ festgestellt werden. Der Übergang zwischen den beiden Bereichen ist fließend, wobei der Bleigehalt sich allmählich ändert.

⁵⁰⁴ Vgl. Kat. Nr. 193.

Messbereich	Cu	As	Pb	Sb	Ni	Fe
As-Kupfer a, bleireiche Zone	90	7,5	3,5	–	–	–
As-Kupfer b, bleiarmer Zone	90	9,6	0,6	–	–	–
As-Kupfer c, bleiarmer Zone	71	16	11	–	1,9	0,6
As-Kupfer d, bleiarmer Zone	72	21	3,5	0,8	2,8	0,4

Tab. 27 Elementkonzentrationen (gerundet) der metallischen Kupfereinschlüsse in den unterschiedlichen Bereichen der verschlackten Innenfläche des Tiegels. – = unter der Nachweisgrenze der Analyseeinrichtung. Alle Angaben in Masseprozent

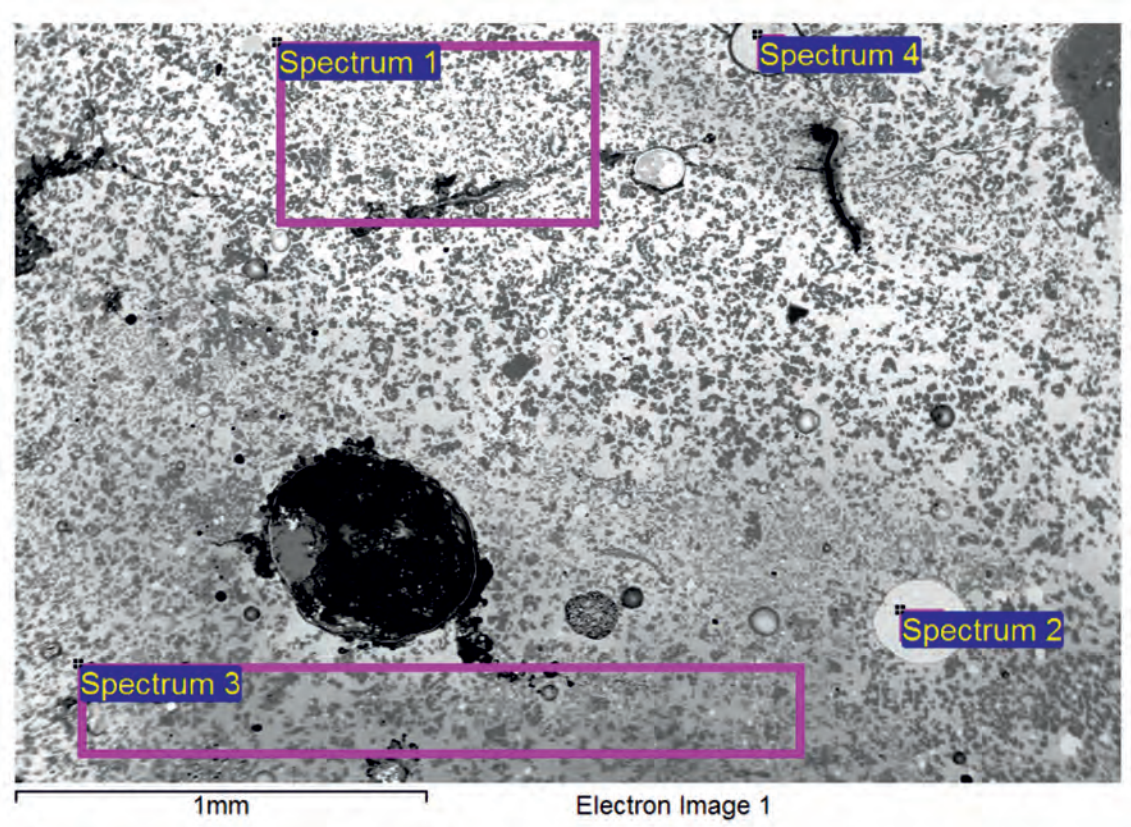


Abb. 32 REM-Aufnahme des Überganges von bleireicher zu bleiarmer Zone (M. Mehofer, VIAS)

Spektrum	Messung		MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO	NiO	CuO	As ₂ O ₃	PbO
Spektrum 1	FM		1,4	4,6	20	0,6	0,7	7,8	0,4	35	0,8	5,0	2,9	21
Spektrum 3	FM		2,4	5,2	25	0,8	0,9	9,7	–	38	0,4	12	2,5	2,8
Spektrum	Messung	O	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Fe	Ni	Cu	As	Pb
Spektrum 2	FM	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	90	9,6	0,6
Spektrum 4	FM	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	90	7,5	3,5

Tab. 28 REM-EDS Flächenmessungen (FM) aus Abb. 32, in die gebräuchlichen Oxide umgerechnet und gerundet. Spektrum 2 ist ein metallischer Arsenkupfereinschluss. – = unter der Nachweisgrenze der Analyseeinrichtung. Alle Angaben in Masseprozent

In dieser Messfläche können auch metallische Arsenkupfereinschlüsse erkannt werden, die sich in der Bleikonzentration wesentlich unterscheiden. Während ein in die bleireiche Matrix eingebetteter Arsenkupfereinschluss 3,5% Pb besitzt (Tab. 27, As-Kupfer a), weist das in die bleiärmere Matrix eingebettete nur 0,6% Pb auf (Tab. 27, As-Kupfer b). In unmittelbarer Nähe zu den beiden finden sich im bleiarmen Bereich aber weitere Kupfereinschlüsse mit eutektischer Struktur (Abb. 31, Tab. 27, As-Kupfer c-d), die schon Blei aufgenommen haben.

Im Oberflächenbereich sind kleine Zonen mit hohen Eisenoxidanteilen beschreibbar, wie etwa in Schlacken von Shar-i-Sokhta.⁵⁰⁵

Da die Mikrogefüge und auch die chemischen Zusammensetzungen der beiden Tiegelfragmente Kat. Nr. 192 und 193 sehr ähnlich sind und in der gleichen Schicht gefunden wurden, kann angenommen werden, dass sie ursprünglich zusammengehört haben (Tab. 28, Abb. 32). Der hohe Bleianteil in der Schlackenmatrix lässt auf einen großen Bleiüberschuss während des Schmelzvorganges schließen, dabei bildete sich Bleioxid, das sich mit dem keramischen Tiegelmateriale verband. Die Analysen und das Mikrogefüge deuten an, dass das Arsenkupfer zusammen mit dem Blei aufgeschmolzen wurde,⁵⁰⁶ aber natürlich sollte man nicht außer Acht lassen, dass Tiegel auch mehrfach zum Schmelzen unterschiedlicher Metalle verwendet werden konnten.

Tiegelfragment Kat. Nr. 195

Die Kat. Nr. 195 besteht aus sieben Einzelfragmenten – einem Tiegelbruchstück und verschlacktem Lehm. Für die Beprobung wurde das Tiegelfragment herangezogen. Das nur wenige Zentimeter große Stück wurde anschließend unter dem Auflichtmikroskop und im REM beurteilt. Seine Innenfläche ist bis auf ca. 1 cm Dicke verschlackt.

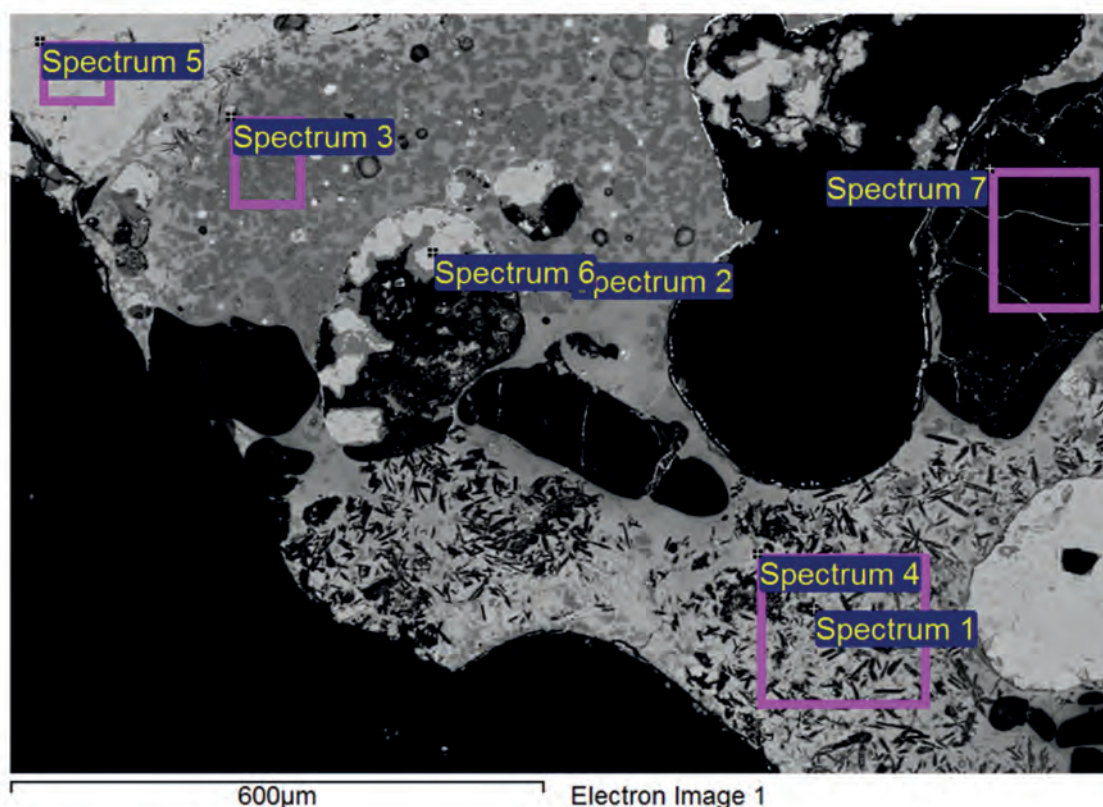


Abb. 33 REM-Aufnahme von Kat. Nr. 195: Bleireiche Zonen innerhalb des Tiegels. Oben links ist Kupferkorrosion vorhanden, darunter ist ein von Eisenoxiden dominierter Bereich feststellbar. Rechts unten ist ein von Bleioxiden bzw. Silikaten durchsetzter Bereich (hellgrau) zu erkennen (M. Mehofer, VIAS)

⁵⁰⁵ Vgl. Kat. Nr. 193.

⁵⁰⁶ Thornton et al. 2009, 309.

Spektrum	Messung	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO	NiO	CuO	As ₂ O ₃	PbO
Spektrum 1	PM	2,3	–	24	48	1,2	9,0	–	1,6		1,7	1,4	10,7
Spektrum 2	PM	–	1,7	3,9	14	0,5	0,4	0,5	68	2,5	2,7	2,1	3,5
Spektrum 3	FM	–	1,5	9,1	30	2,1	1,3	0,7	35	1,7	3,7	2,5	12
Spektrum 4	FM	0,9	1,1	14	42	1,6	4,0	0,5	6,4		7,4	4,2	19
Spektrum 5	FM	–	–	–	–	–	–	–	–	–	100	–	–
Spektrum 6	PM	–	–	–	–	–	–	–	–	–	100	–	–
Spektrum 7	FM	–	–	–	98		–	–	0,2		0,7	0,4	1,1

Tab. 29 REM-EDS Punkt- und Flächenmessungen (in Oxide umgerechnet und gerundet) aus Abb. 33. – = unter der Nachweisgrenze der Analyseeinrichtung; FM = Flächenmessung; PM = Punktmessung. Alle Angaben in Masseprozent

Man kann wiederum eine etwas heller reflektierende und eine etwas dunkler erscheinende Zone erkennen. Allerdings sind innerhalb des helleren Areals rötlichere Bereiche vorhanden, die auf eine andere chemische Zusammensetzung schließen lassen. Die Schlackeschicht weist viele unregelmäßig geformte Gasblasen auf. Im heutigen Zustand sind im Anschliff große grünliche kupferhaltige Einschlüsse sichtbar, die sich aufgrund der Kupferkorrosionsprozesse in den Hohlräumen/Gasblasen gebildet haben. Es handelt sich vermutlich um Kupferoxide und Kupferchloride (Tab. 29).

Die Schlackeschichten selbst sind mit kleinen Arsenkupfereinschlüssen durchsetzt, die den schon zuvor analysierten ähneln. Beide Schlackeschichten haben zahlreiche Eisenoxideinschlüsse, wie es für verschlackte Tiegel zu erwarten ist. Die sich durch ihre rötliche Farbe absetzenden Zonen zeichnen sich, wie schon zuvor, durch eine erhöhte Bleikonzentration aus (Abb. 33). Dieses ist wieder oxidisch und/oder silikatisch gebunden und liegt nicht metallisch vor.

V.2.5. Die Tiegelfragmente Kat. Nr. 198 und 202

In den Schichten SE 881 und SE 925 aus Fläche 1 (Phase ÇuHö III) konnten ebenfalls zahlreiche Tiegelfragmente geborgen werden. Vermutlich sind diese Reste im Rahmen von Entsorgungsprozessen dorthin gelangt. Von den fünf entsprechenden Katalognummern wurden von den Kat. Nr. 198 und 202 Anschliffe angefertigt und mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht.

Tiegelfragment Kat. Nr. 198 (ÇuHö III)

Bei dieser Katalognummer handelt es sich um ein Fragment, in dem metallische Arsenkupfereinschlüsse erkennbar sind. Die Stärke der Schlackeschicht variiert zwischen 0,4–0,9 cm, in ihr sind wiederum kleine bis z. T. sehr große unregelmäßig geformte Gasblasen vorhanden. Die Kupfereinschlüsse sind z. T. massiv korrodiert, die grünlichen Bereiche lassen sich als Kupferoxide oder Kupferkarbonate ansprechen. Der obere Bereich des Anschliffes, der die Innenfläche des Tiegels repräsentiert, ist stark verschlackt.

Das keramische Tiegelmateriale ist durch die starke Hitzeeinwirkung aufgeschmolzen und hat verschiedene silikatische Verbindungen geformt. So sind, wie auch in allen anderen Tiegeln, diverse Eisenoxide (Wüstit und Magnetit) zu erkennen, gelegentlich ist auch Fayalit vorhanden. Das noch in metallischer Form vorliegende Arsenkupfer hat eine Konzentration von 1,4% As und 99% Cu (gerundeter Wert). Blei ist in den bereits korrodierten Bereichen des Kupfers ebenfalls nachweisbar. Die Schlackenmatrix setzt sich aus den bereits bekannten Hauptkomponenten zusammen. Es ist jedoch weniger Blei vorhanden als in den zuvor diskutierten Tiegeln des Werkstattareals 5. Die auffälligsten Bestandteile dieses Anschliffes sind neben dem Kupfer sowohl

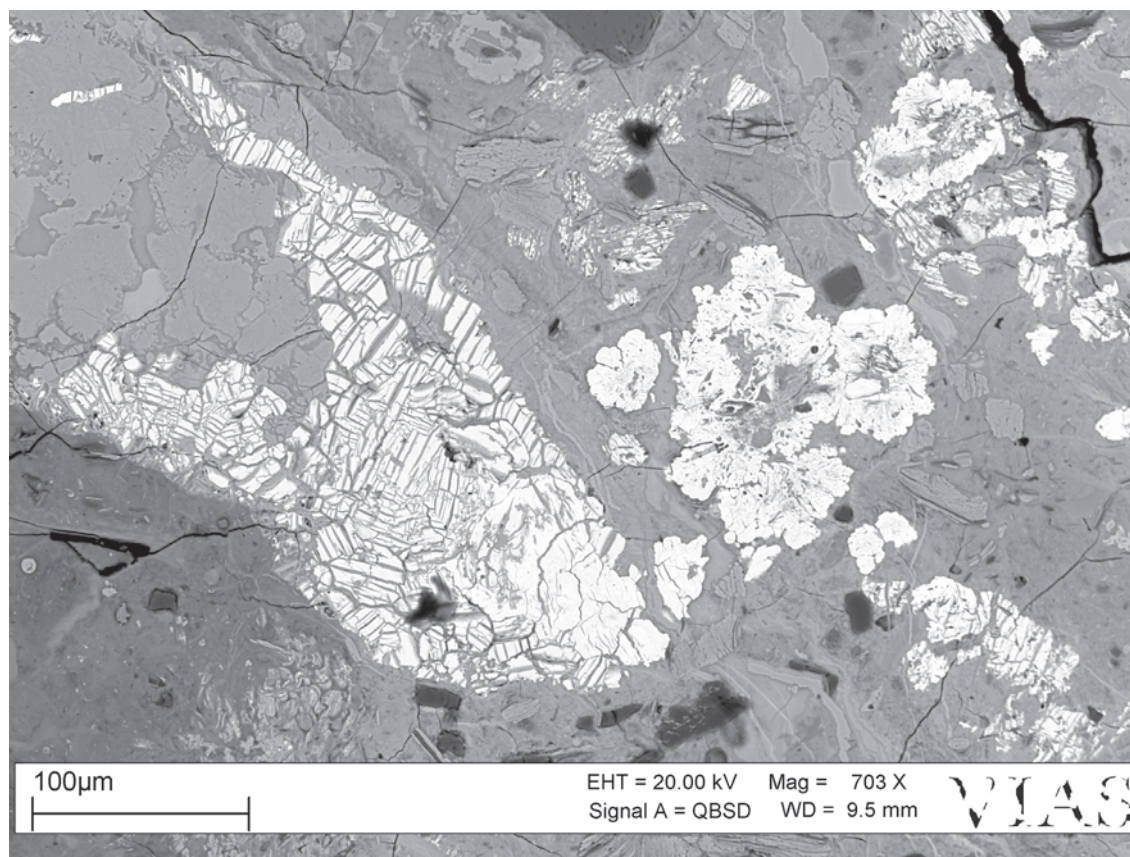


Abb. 34 Immer wieder sind durch Korrosion veränderte Kupfereisensulfideinschlüsse (links) und durch die Korrosion mobilisiertes Kupferoxid bzw. -sulfid (rechts, blütenförmig) sichtbar (M. Mehofer, VIAS)

Kupfersulfide wie auch Zinnoxideinschlüsse (Abb. 34–35). Ein Teil der Kupfersulfide dürfte im Rahmen von Korrosionsprozessen entstanden sein.

Als äußerst interessant erwies sich der zuvor erwähnte Nachweis von Zinnoxid, das gelegentlich etwas Silizium und Kalzium enthält. Es ist eingebettet in eine kalzium- und silikatreiche Matrix. Das Zinnoxid tritt in unregelmäßig geformten Kristallen und nicht in nadeliger-blockartiger Form auf, die typisch für im Rahmen von Metallschmelzen oxidiertes Zinn⁵⁰⁷ wäre. Da im Tiegel Arsenkupfer mit geringer Arsenkonzentration vorhanden ist, kann angenommen werden, dass es sich hier um die Reste eines Legierungsprozesses zur Herstellung von Bronze handelt (Abb. 35). Dem schmelzflüssigen Metall wurde Zinn in Form von Zinnerz hinzulegiert. Da dieses aber schon Schmelztemperaturen ausgesetzt war, ist es in seiner Zusammensetzung verändert.

Die gerundete REM-EDS-Messung des Spektrums 1 zeigt 97% SnO_2 , 0,6% FeO und 1,5% CuO , die Messung des Spektrums 2 hingegen 2,2% SiO_2 und 98% SnO_2 .

⁵⁰⁷ Schwab 2011, 280, Abb. 7; Schwab 2013.

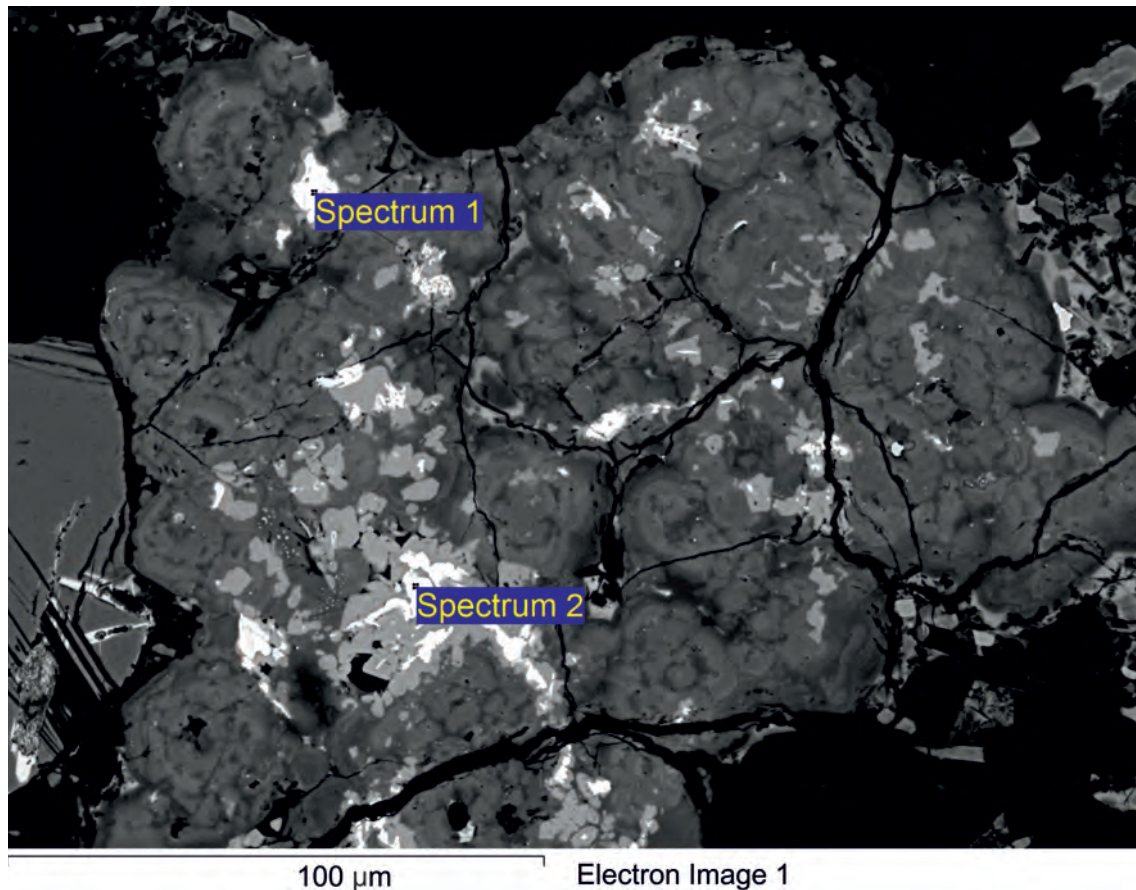


Abb. 35 Zinnoxideinschlüsse (weiß und hellgrau) in der Schlackenmatrix (M. Mehofer, VIAS)

Tiegelfragment Kat. Nr. 202

Das ebenfalls aus Schicht 881 (ÇuHö III) kommende Fundstück hat eine verschlackte Innenfläche, in der die diversen Arsenkupfereinschlüsse eingebettet sind. Viele von ihnen sind bereits wieder oxidiert.

Interessanterweise findet sich auch hier wieder Arsenkupfer, das kein oder fast kein Blei enthält (Abb. 36). Dies unterstützt die Annahme, dass das ursprünglich hergestellte Arsenkupfer kein Blei enthielt und es erst nachträglich zulegiert wurde.

Ebenso kann man in der Schlackenmatrix (Tab. 30) neben den schon öfter beobachteten Wüstit- bzw. Magnetiteinschlüssen größere Eisenoxideinschlüsse erkennen, die sich mit denen aus dem frühbronzezeitlichen Fundort Shahr-i-Sokhta⁵⁰⁸ vergleichen lassen.

⁵⁰⁸ Vgl. Kat. Nr. 202; Hauptmann et al. 2003, 204, Abb. 6.

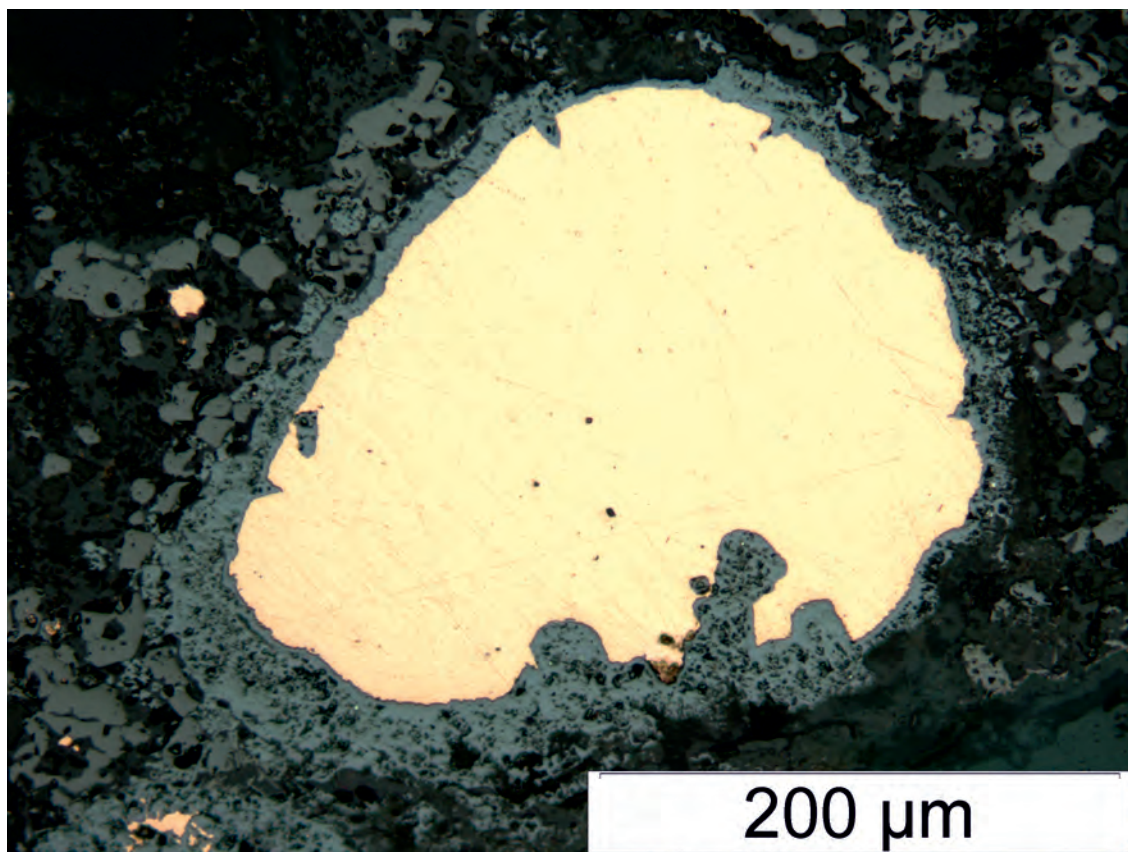


Abb. 36 In der Schlackeschicht finden sich auch Kupfereinschlüsse, die nahezu arsen- oder bleifrei sind (M. Mehofer, VIAS)

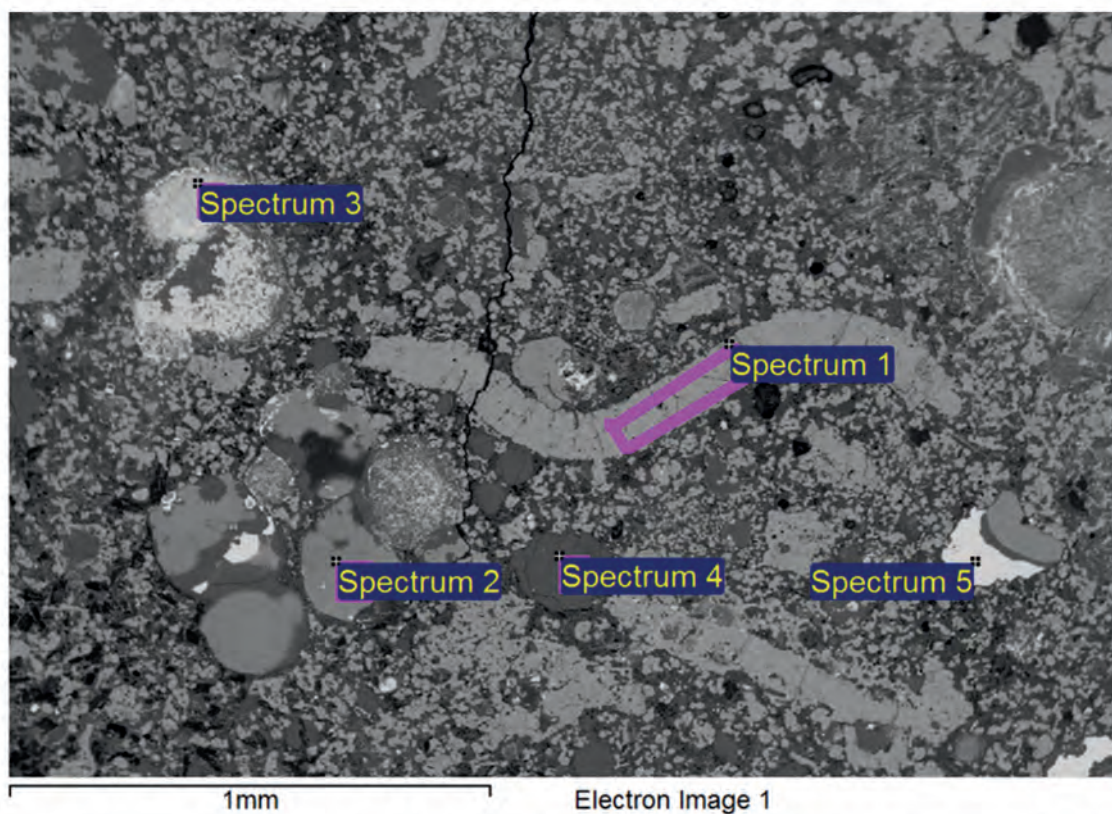


Abb. 37 REM-Bild der Schlackenmatrix mit eingetragenen Messbereichen (M. Mehofer, VIAS)

Spektrum	Messung	MgO	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	FeO	CuO	As ₂ O ₃	PbO
Spektrum 1	FM	1,2	1,8	–	0,6	96	0,8	–	–
Spektrum 2	PM	–	–	–	0,4	95	–	2,2	2,7
Spektrum 3	PM	–	4,9	0,7	–	–	89	1,3	3,8
Spektrum 4	FM	–	51	–	0,7	0,7	47	–	–
Spektrum 5	PM	–	–	20	16	–	8,4	3,7	51

Tab. 30 Gerundete REM-EDS Punkt- und Flächenmessungen aus Abb. 37, als Oxide gerechnet und gerundet. – = unter der Nachweisgrenze der Analyseeinrichtung; FM = Flächenmessung; PM = Punktmessung. Alle Angaben in Masseprozent

V.2.6. Das Tiegelfragment Kat. Nr. 216

Aus der Siedlungsphase ÇuHö IV konnte nur eine Katalognummer untersucht werden; es handelt sich um die Kat. Nr. 216. Die Dicke der innenliegenden verschlackten Schicht beträgt ca. 0,2–1 cm. Die in der verschlackten Innenfläche festgestellten Metallproben wurden auch bleiisotopisch untersucht, ihre Ergebnisse werden anschließend diskutiert.

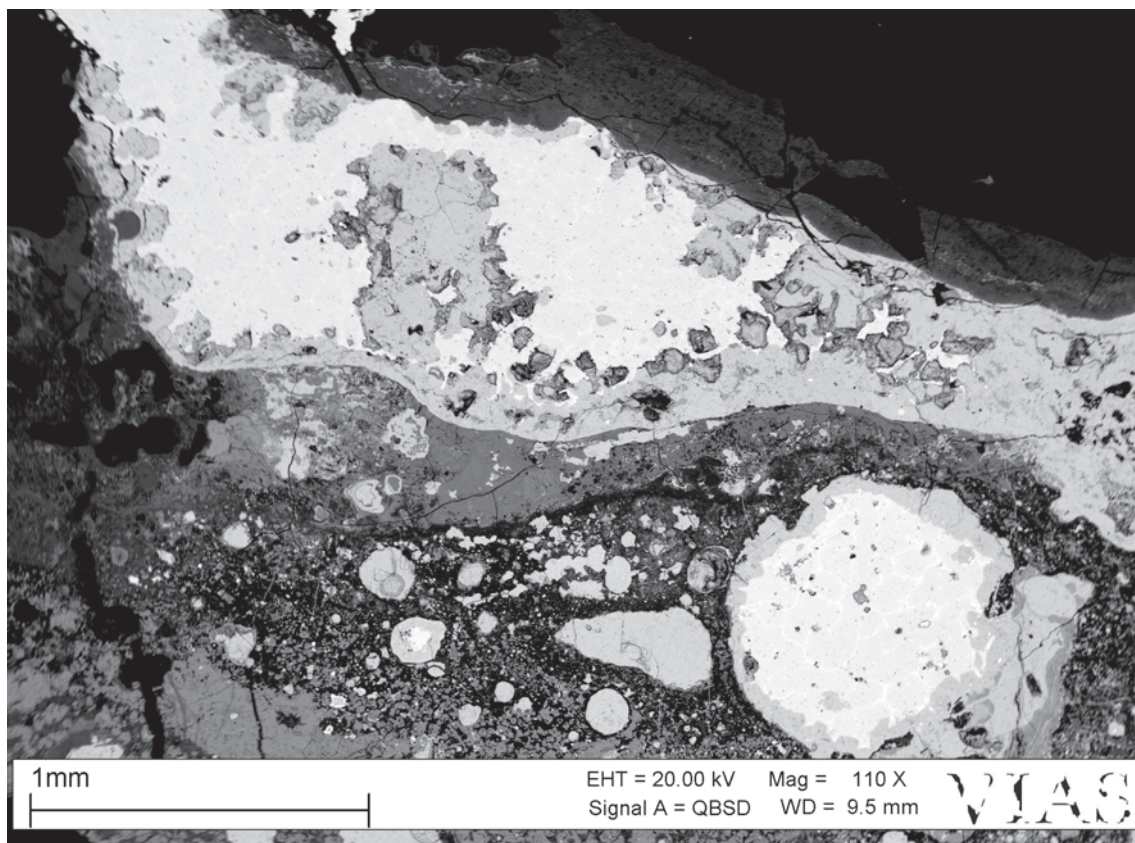


Abb. 38 Arsenkupfereinschlüsse in der verschlackten Tiegelinnenfläche. Innerhalb der globularen Kupfereinschlüsse (grau) ist die netzwerkartig ausgebildete intermetallische Phase Cu₃As (weiß) zu erkennen (M. Mehofer, VIAS)

Element	Cu	As	Pb
Arsenkupferkügelchen	95	4,3	0,9

Tab. 31 REM-EDS Flächenmessungen (gerundet) des in Abb. 38 rechts unten erkennbaren globularen Arsenkupfereinschlusses mit niedrigen Bleikonzentrationen. Fe war unter dem Detektionslimit der Analyseeinheit. Alle Angaben in Masseprozent

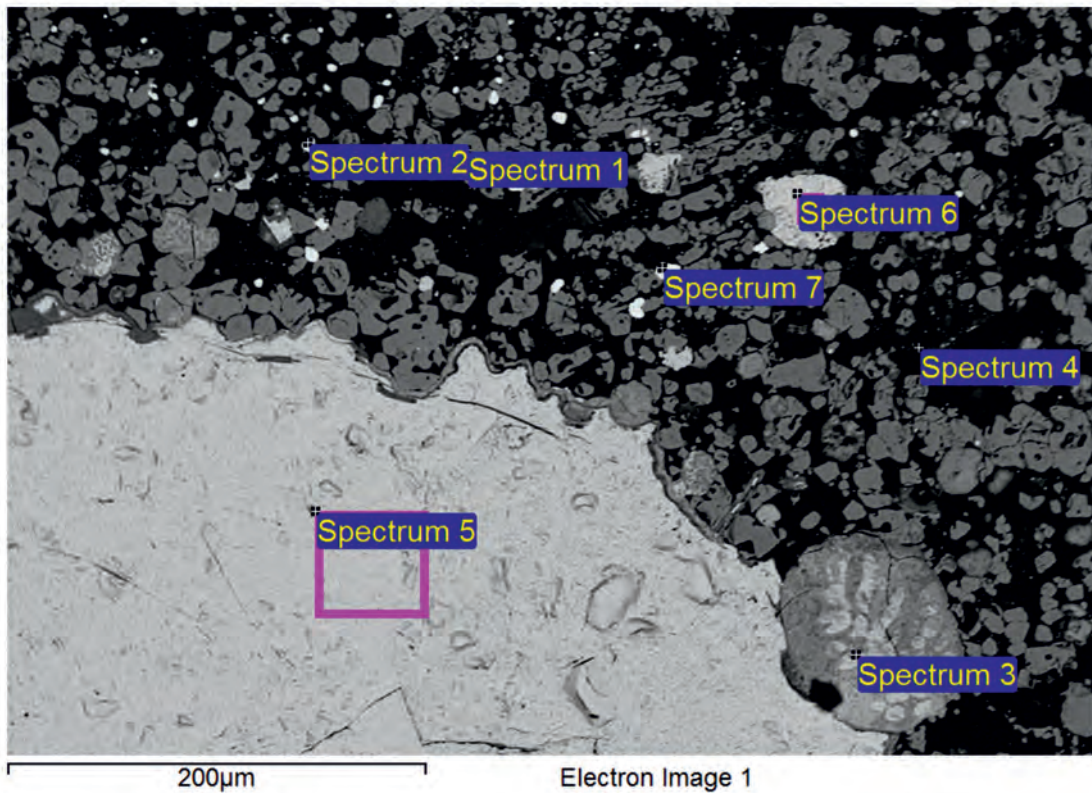


Abb. 39 REM-EDS Aufnahme: Die metallischen Einschlüsse (weiß, Spektrum 2 und 7) sind in eine Schlackenmatrix (schwarz, Spektrum 4) eingebettet, in der sich zahlreiche Eisenoxide (grau, Spektrum 1) beobachten lassen (M. Mehofer, VIAS)

Spektrum	Messung	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO	CuO	As ₂ O ₃	PbO
Spektrum 1	PM	1,7	–	6,2	–	–	–	–	0,8	91	–	–	–
Spektrum 3	PM	–	–	–	1,8	0,6	–	–	–	5,2	84	7,9	–
Spektrum 4	PM	2,0	0,3	10,9	49	1,2	3,5	14	0,4	14	–	0,9	4,6
Spektrum 5	FM	–	–	–	–	–	–	–	–	–	100	–	–
Spektrum 6	PM	–	–	–	–	–	–	–	–	2,1	98	–	–

Tab. 32 Gerundete REM-EDS Punkt- und Flächenmessungen aus Abb. 39, als Oxide gerechnet. Spektrum 2 wurde nicht inkludiert. – = unter der Nachweisgrenze der Analyseeinrichtung; PM = Punktmessung; FM = Flächenmessung

Spektrum	O	Fe	Cu	As	Pb
Spektrum 2	3,2	3,5	68	23	1,6
Spektrum 7	3,7	3,7	69	21	2,3

Tab. 33 Gerundete REM-EDS Punktmessungen der (teilweise korrodierten) Metalleinschlüsse aus Abb. 39. Alle Angaben in Masseprozent

In der verschlackten Innenfläche dieses Tiegels sind zahlreiche Kupfereinschlüsse vorhanden (Tab. 31, Abb. 38), die wiederum z. T. eine sehr hohe Arsenkonzentration haben (Tab. 32–33). Obwohl manche schon fast völlig korrodiert sind, lassen sie eine z. T. noch immer sehr hohe Arsenkonzentration von ca. 20% erkennen.

Daneben ist wieder Kupfer erkennbar, das nur eine Arsenkonzentration von ca. 2,3% aufweist, aber kein Blei enthält. Die Schlackenmatrix besteht aus Silizium, Aluminium, Kalium, Kalzium, Sauerstoff und anderen Elementen, in die Eisenoxide (vermutlich als Magnetit) eingelagert sind.

V.3. Diskussion

Die Resultate der untersuchten Tiegel lassen erkennen, dass es sich hierbei um sogenannte Tiegelmetallurgie handelt, wie sie für diese Zeitperiode üblich war.⁵⁰⁹ Das bedeutet, dass sämtliche Schmelz- und Hüttenprozesse – vor allem die Reduktion des Kupfererzes – in Tiegeln stattfand, die man in einem relativ einfach konstruierten Ofen positionierte. Ergänzend sei erwähnt, dass auf dem Çukuriçi Höyük keine Röstbetten, Schachtföfen, Schlackenhalde oder Schlackenkuchen

Kat. Nr.	Cumet	Cu, As (met)	γ -Cu ₃ As	FeAs	Kupfer-eisen-sulfide	Cu-Sulfide	Cu-Oxide	Pb _{met} (Einschluss)	Pb-Oxide	Fe-Oxide	Sn-Oxide	Quarzeinschluss
162	–	–	–	–	–	–	–	–	+	–	–	–
172	+	+	+	–	+	+	–	–	–	+	–	–
175	+	+	+	–	+	+	–	+	–	+	–	–
179	+	+	–	–	–	–	+	+	–	+	–	–
185	+	+	+	–	+	+	–	+	+	+	–	–
190	+	+	–	–	+	–	–	+	+	+	–	–
192	+	+	+	–	–	–	–	+	+	+	–	–
193	+	+	+	–	–	–	–	+	+	+	–	–
195	+	+	–	–	–	–	–	+	+	+	–	–
196	+	+	–	–	+	–	–	+	–	+	–	–
198	+	+	–	–	+	+	–	+	–	+	+	–
202	+	+	–	–	+	+	–	+	+	+	–	–
216	+	+	+	–	–	+	–	–	–	+	–	–
220	+	–	–	+	+	+	–	–	–	+	–	+
222	+	+	+		+	–	–	–	–	+	–	–

Tab. 34 Zusammenstellung der in den Proben beobachteten Mikrogefüge. + = nachgewiesen; – = nicht nachgewiesen

⁵⁰⁹ Wir können dieses Verfahren sowohl in Anatolien als auch in Mesopotamien und der Levante auf zahlreichen Fundplätzen wie Arslantepe, Norşuntepe, Tell esh-Shuna, Abu Matar, Wadi Fidan und Feinan in Jordan oder Timna in Israel beobachten. Die Herangehensweise, Tiegel von außen zu erhitzen, um die Schmelze durch einen Deckel sauber zu halten, kommt erst später auf und ist, bis auf wenige Ausnahmen, im 4. und 3. Jahrtausend v. Chr. ein nicht angewandtes Verfahren, s. Rothenberg 1988, 195; Tite et al. 1990; Adams – Genz 1995; Rehren et al. 1997; Shugar 2000, 99–100; Hauptmann et al. 2003, 210; Hauptmann 2007; Thornton et al. 2009; Thornton – Rehren 2009.

wie z. B. in Murgul oder Arisman⁵¹⁰ vorhanden waren, die auf eine andere Technologie hindeuten würden.

Eine Zusammenschau dieser Ergebnisse ermöglicht es, für den Çukuriçi Höyük eine Arsenkupferproduktion⁵¹¹ zu beschreiben. Die gefundenen Reste weisen, wie etwa die Kat. Nr. 220 oder die Kat. Nr. 185 (Tiegelfragment) demonstrieren, chemische Zusammensetzungen und ein Mikrogefüge auf, wie sie beim herkömmlichen Schmelzen oder Vergießen von Arsenkupfer nicht entstehen können. Vor allem das Kupferstein-Speise-Fragment Kat. Nr. 220 weist in diese Richtung.

Die Mikrogefüge der Tiegel (Tab. 34) zeigen, dass in ihnen viele metallische Kupfereinschlüsse zu finden sind, die entweder sehr wenig Arsen oder eine variable Arsenkonzentration zwischen nahezu 0 und 10% enthalten. Zusätzlich gibt es noch Metalleinschlüsse mit hoher Arsenkonzentration⁵¹² bis 20%, eine Konzentration, wie sie in keinem der Metallgegenstände festgestellt werden konnte. Da diese Arsenkonzentration bedeutend höher als die der Metallartefakte ist – sie liegt bei maximal 4,8% As –, kann angenommen werden, dass diese hocharsenhaltige Legierung zusätzlich noch mit nicht arsenhaltigem Kupfer legiert wurde, um den gewünschten (niedrigeren) Legierungsgehalt zu erreichen. In den verschlackten Innenflächen der Tiegel sind außerdem ca. 1 mm große globulare Einschlüsse zu erkennen, deren Hauptbestandteil die intermetallische Phase Cu_3As ist. Sie belegen damit einen großen Arsenkomponentenüberschuss (z.B. Arsenopyrit) während des Verhüttens der verwendeten Ausgangskomponenten bzw. Ausgangserze. Innerhalb dieser Kupferarsenideinschlüsse, aber auch in oder bei den metallischen Kupfereinschlüssen finden sich Kupfersulfid- ($\text{CuS-Cu}_{2-x}\text{S}$) und Kupfereisensulfideinschlüsse mit geringer Eisenkonzentration (ca. 1% oder weniger). Selten sind auch Kupfereisensulfide als separate Einschlüsse in den verschlackten Innenflächen vorhanden, die noch etwa 10–12% Fe⁵¹³ aufweisen. Sie könnten Teil der ursprünglichen Erzkomponenten⁵¹⁴ gewesen sein.

Gelegentlich sind diese Kupfersulfide als Sulfidhäutchen an kleine Kupferkügelchen angelagert (z. B. bei Kat. Nr. 172) oder umschließen sie, was auf die Verwendung von Ausgangsmaterialien bzw. Erzen mit einem gewissen Sulfidanteil⁵¹⁵ schließen lässt. Solche Erzmischungen – z. B. aus oxidischen Kupfererzen (aus dem eisernen Hut) und verwittertem Arsenopyrit (Scorodit, Olivinit) mit einem Restschwefelanteil – könnten auch zu unregelmäßigen Arsenkonzentrationen in den entstandenen Metalleinschlüssen führen, wie sie sich auch anhand der Untersuchungsergebnisse der Tiegel widerspiegeln.⁵¹⁶ So sind manchmal im selben Tiegel hocharsenhaltige Kupfereinschlüsse neben arsenarmen Kupfereinschlüssen anzutreffen.

Äußerst bemerkenswert ist, dass mit Ausnahme des Kupferstein-Speise-Fragmentes Kat. Nr. 220 alle Tiegelfragmente bzw. die darin beobachtbaren Mikrogefüge Blei (metallisch oder als Verbindung) enthalten. Sowohl die in Kat. Nr. 185 sichtbaren Kupferarsenide wie auch die hocharsenhaltigen globularen Kupfereinschlüsse haben beträchtliche Konzentrationen an Blei. Daraus kann man ableiten, dass das Blei intentionell beigegeben worden sein dürfte.⁵¹⁷ Die Arsenopyritlagerstätten von Zeytinlik und Kemer, die mögliche Quellen für die Arsenkomponente sein

⁵¹⁰ Lutz 1990; Lutz et al. 1994.

⁵¹¹ Vgl. Kapitel VII.2. Arsenkupferproduktion.

⁵¹² Z. B. die vorher erwähnte Kat. Nr. 161, die aus demselben Werkstattareal stammt, wie das Kupferstein-Speise-Fragment.

⁵¹³ Betrachtet man das Verhalten von Sulfiden in einer leicht oxidierenden Ofenatmosphäre, so ist erkennbar, dass der Schwefel nicht nur aboxidiert, sondern sich auch mit dem Kupfer verbindet. Das Eisen hingegen oxidiert und kann damit nicht mehr in das Kupfersulfid eingebunden werden. Dieses Verhalten von Eisen macht es nun unwahrscheinlich, dass während eines missglückten Schmelzprozesses wieder Kupfereisensulfide in diesen Mengen und Mengenverhältnissen entstanden sind. Kupfersulfide können sich allerdings schon bilden, s. Lechtman – Klein 1999, 513–517; Rehren et al. 2012, 1723.

⁵¹⁴ Hauptmann 2000, 105; Schreiner et al. 2003, 16.

⁵¹⁵ Hauptmann et al. 2003, 305.

⁵¹⁶ Ebenso zeigen die Metallobjekte, wie im nachfolgenden Kapitel diskutiert wird, eine eher unregelmäßige Arsenkonzentration, die den Eindruck vermittelt, dass die Arsenanreicherung nicht vollständig kontrollierbar war.

⁵¹⁷ Thornton et al. 2009, 309.

könnten, scheinen keine signifikanten Bleianteile zu haben, sodass die hohen Bleikonzentrationen nicht von diesen möglicherweise begangenen Lagerstätten stammen können.⁵¹⁸

Die Schlackenmatrix der Tiegel beinhaltet neben den zuvor genannten metallischen Komponenten die typischen oxidisch-silikatischen Verbindungen sowie Eisen als Eisenoxid (FeO , Fe_3O_4) oder als Olivin, und zwar vornehmlich als Fayalit (Fe_2SiO_4). Auch weitere aus der aufgeschmolzenen Tiegelkeramik kommende Bestandteile wie K, Ca oder Mg sind vorhanden, ihre Konzentrationen bewegen sich im typischen Bereich. Signifikant erhöhte Eisengehalte konnten nicht festgestellt werden. Ebenso fanden sich in den Tiegelfragmenten keinerlei heute noch nachweisbare separate Eisenarsenideinschlüsse – mit Ausnahme des Kupferstein-Speise-Fragmentes Kat. Nr. 220, dessen Einordnung als Tiegelfragment möglich, aber ungewiss ist.

Ein Vergleich dieser Resultate mit der Analyse von Schlacken aus Feinan, einem der wenigen Fundplätze mit nachgewiesener Kupferproduktion, lässt einige Unterschiede in den Mikrogefügen erkennen. Es können allerdings nur die Schlacken des 4. Jahrtausends v. Chr. herangezogen werden, da nur sie der Tiegelmellurgie zugerechnet werden. Für die Schlacken der nachfolgenden chronologischen Phasen wird angenommen, dass sie in eigens dafür konstruierten Öfen nahe der Lagerstätte produziert wurden.⁵¹⁹ Die Schlacken des Fundplatzes WF4 sind als Produkte hochohritzter, nicht vollständig verflüssigter, erzführender Gesteine anzusprechen und damit nicht direkt mit den verschlackten Innenflächen der Tiegeln des Çukuriçi Höyük zu vergleichen. Sie bildeten sich, wie Andreas Hauptmann beschreibt, „im halbfesten Zustand aus mehreren miteinander verschweißenden Stücken von Erz bzw. Gangart“ und haben einen heterogenen Aufbau.⁵²⁰ Solch eine Anordnung konnte in den Anschliffen der Tiegel nicht beobachtet werden. Die relativ hohen Kupfer- bzw. CuO- Konzentrationen in der Schlacke bzw. der verschlackten Innenfläche sind ein Charakteristikum, das die Resultate der Tiegel vom Çukuriçi Höyük mit denen von anderen Fundorten wie Feinan, Norşuntepe, Abu Matar oder Shiqmim verbindet.⁵²¹ In diesen wie auch in weiteren metallurgischen Resten des 4. und 3. Jahrtausends v. Chr., die im Vorderen Orient und am Balkan zutage getreten sind, finden sich neben Kupferoxiden auch Kupfersulfide und Kupfereisensulfideinschlüsse⁵²², wie sie auch in den Tiegeln des Çukuriçi Höyük beobachtet werden können. Für ihr Vorhandensein gibt Hauptmann mehrere Erklärungsmöglichkeiten an. Neben der Verwendung von Mischerzen und einem punktuellen Sauerstoffüberschuss während der Tiegelschmelze (für die Erklärung der CuO Gehalte) nennt er die beim „Co-smelting“ ablaufenden Reaktionen als mögliche Ursachen für die Präsenz von Kupferstein und Kupferoxiden.⁵²³ Diese steht in guter Übereinstimmung mit den für Kat. Nr. 220 rekonstruierten Bedingungen während des Schmelzens.

⁵¹⁸ Akçay 2003, 673–675; Akiska et al. 2008, 3–6; Wolf 2017.

⁵¹⁹ Hauptmann 2000, 116, 149.

⁵²⁰ Hauptmann 2000, 105, 107, Abb. 75–77.

⁵²¹ Shalev – Northover 1987; Yalçın et al. 1993; Hauptmann 2000, 103, Abb. 7; 145, Abb. 121–122, 124.

⁵²² Lutz 1990; Hauptmann et al. 1993; Ryndina et al. 1999.

⁵²³ Hauptmann 2000, 115.