

U. SCHÜSSLER

Mineralogisches Institut der Universität Würzburg

G. WILHELM

Institut für Orientalische Philologie der Universität Würzburg

*Aus: Gemeinschaftliche Tagung der Arbeitskreise
Archäometrie und Epigraphie der deutschen
Mineralogischen Gesellschaft
München, 1992*

**Mikrosondenanalytische Untersuchungen
eines Kupfer-Rollsiegels des frühen 3. Jahrtausends v. Ch.
vom Tell Karrana-3 bei Mosul, Irak**

1. Zum archäologischen Kontext

In den Jahren 1984 bis 1986 wurde von einem deutsch-italienischen Archäologenteam unter Leitung von G. Wilhelm (Würzburg) und C. Zaccagnini (Bologna) im Gebiet des 1986 gefluteten Tigris-Stausees nördlich von Mosul eine kleine ländliche Siedlung des frühen 3. Jahrtausends v. Ch. ausgegraben.

Die Siedlung bestand im wesentlichen aus einem Wohngebäude mit Hof und Speichern, die auf einer etwa 25 m hohen natürlichen Anhöhe (Tell Karrana 3) inmitten eines fruchtbaren Hügellandes etwa 2 km östlich des Tigris lag. In archäologischer Hinsicht war die Grabung von besonderem Interesse, weil sie erstmals den allmählichen Übergang von der in großen Teilen Vorderasiens verbreiteten Uruk-Kultur (2. Hälfte 4. Jt./Anfang 3. Jt. v. Ch.) zu der lokalen nordirakischen Folgekultur, der sog. "Ninive 5 - Kultur", erbrachte. Die Siedlung wies deutliche Spuren des Wohlstands auf, z.B. in der Vielzahl von feinen bemalten Keramikgefäßen sowie in dem Verzehr von Ferkelfleisch, insbesondere aber in den Beigaben einiger Kindergräber.

In einem dieser Gräber fand sich ein Rollsiegel aus stark korrodiertem Kupfer, das aus kunstgeschichtlichen Erwägungen in die sog. Dschemdet-Nasr-Zeit (um 2800 v. Ch.) datiert werden kann. Rollsiegel mit negativ eingeschnittenen bildlichen Darstellungen und oft auch Inschriften wurden im alten Orient auf Tonbulln als Verschlusssiegel und auf Tontafeln als eine Art rechtsgültige "Unterschrift" abgerollt. Sie stellen mit tausenden von bekannten Exemplaren die häufigste altorientalische Denkmälergattung dar, bestehen aber in aller Regel aus (Halbedel-) Stein, Fritte oder gelegentlich Bergkristall. Metallsiegel sind dagegen extrem selten. Die Epoche, aus der das Siegel vom Tell Karrana 3 stammt, wird bereits der Frühen Bronzezeit zugerechnet, so daß es von beträchtlichem Interesse war zu untersuchen, ob für dieses Siegel Kupfer mit den üblichen natürlichen Verunreinigungen oder schon eine Legierung verwendet wurde. Ein vermutlich gleichfalls aus Nordmesopotamien stammendes Metall-Siegel, das kürzlich publiziert wurde, erwies sich als sog. "Arsen-Bronze", "wie sie für die frühen Metallobjekte Mesopotamiens kennzeichnend" sind (cf. U. Moortgat-Correns 1985: Damaszener Mitteilungen 2, 1985: 193-198).

Das Siegel selbst konnte nicht zur Untersuchung aus dem Irak ausgeführt werden, doch stellte die Antikenverwaltung einige kleine Partikel des Korrosionsmaterials zur Verfügung, die bei der Restaurierung im Museum Mosul abgeplatzt waren oder entfernt wurden.

2. Mikrosondenanalytische Untersuchungen

Die genannten Partikel liegen in ihrem Durchmesser durchwegs unter 0,25 mm. Da Elektronenstrahl-Mikrosonden in der Lage sind, chemische Vollanalysen im Kleinstbereich (1 bis 2 μm) zu erstellen, bot es sich an, die Partikel mikrosondenanalytisch zu untersuchen. Dabei ging es zunächst um die Frage, ob für die Herstellung des Siegels Kupfer oder Bronze verwendet wurde. Daneben interessierte aber auch die Zusammensetzung der korrodierten Partien. An 15 Partikeln wurde mit Hilfe zahlreicher wellenlängendispersiver Scans die qualitative Elementzusammensetzung bestimmt. Die Gehalte der gefundenen Elemente wurden dann durch ca. 100 Einzelanalysen quantitativ analysiert.

2.1. Zusammensetzung des Siegelmetalls

Bei dem verwendeten Material handelt es sich keinesfalls um Bronze, da die Sn-Konzentrationen durchwegs im Bereich der analytischen Nachweisgrenze von ca. 0,01 Gew. % liegen. Die von tiefergreifender Korrosion verschonten Bereiche der Partikel bestehen zum größten Teil aus \pm reinem Cu, das allerdings durch die sekundären Einflüsse im Boden unterschiedlich stark oxidiert ist, so daß sich aus den Analysen nur Cu-Gehalte zwischen 86 und 97 Gew. % ergeben (bei vollständig oxidiertem Cu zu CuO oder Cu₂O beträgt die Cu-Konzentration 79,9 bzw. 88,8 Gew. %).

An einigen Stellen tritt neben Cu auch Pb in sehr variablen Anteilen auf. Die Streuung reicht von Cu-betonten Bereichen mit 2 Gew. % Pb bei 86 Gew. % Cu bis hin zu extrem Pb-betonten Bereichen mit 78 Gew. % Pb bei einer Cu-Konzentration unter 1 Gew. %. Der Pb-Gehalt in Bereichen, die von der Korrosion kaum betroffen sind, weist auf eine ursprüngliche Koppelung von Cu und Pb und damit auf eine Verwendung von Roherz aus einer sulfidischen Cu-Pb Lagerstätte hin (denkbar wäre aber auch eine bewußte oder unbewußte Verunreinigung des Cu durch Pb während der Verhüttung).

2.2. Veränderungen des Siegelmetalls durch Korrosion

Die untersuchten Partikel bestehen zum größten Teil aus korrosiv entstandenen Verbindungen, an denen neben dem primärem Cu vor allem die Elemente Cl und Si beteiligt sind. Cl und Si dürften durch zirkulierende Bodenwässer zugeführt worden sein. Im einzelnen wurden drei verschiedene Cu-Cl-Verbindungen und zwei Cu-Si-Verbindungen festgestellt und durch je eine Reihe von Analysen bestätigt.

- Eine reine Cu-Cl Verbindung zeigt Cu-Gehalte zwischen 66 und 73 Gew. % und Cl-Gehalte zwischen 27 und 34 Gew. %. Es handelt sich somit nicht um stöchiometrisches CuCl (Nantokit), sondern um eine Verbindung mit der Zusammensetzung CuCl_{0,7-0,9}.
- Eine weitere Verbindung zeigt Cu-Gehalte um 57 Gew. % und Cl-Gehalte um 16 Gew. %. Die fehlenden 27 Gew. % sind mit dem Einbau von OH-Gruppen und H₂O zu erklären. Es gibt eine Vielzahl an Cu-Cl Verbindungen, die in ganz unterschiedlichen Anteilen OH und H₂O enthalten. Die vorliegende Verbindung zeigt dann annähernd die Zusammensetzung Cu₂(OH)₃Cl (Atacamit-Reihe).

- Die dritte Verbindung enthält Cu um 34 Gew.% und Cl um 16 Gew.%. Die fehlenden 50 Gew.% sind wieder auf den Einbau von OH und H₂O zurückzuführen.

Eine Cu-Si Verbindung ist durch Cu-Gehalte um 27 Gew.% und Si-Gehalte um 18 Gew.% gekennzeichnet, eine weitere durch Cu-Gehalte um 37 Gew.% und Si-Gehalte um 21 Gew.%. Auch hier läßt sich der fehlende Anteil mit dem unterschiedlichen Einbau von OH und H₂O erklären.

Neben den beschriebenen Verbindungen gibt es Bereiche, in denen Cu sowohl mit Cl als auch mit Si zusammen vorkommt (\pm OH, H₂O). Partikelbereiche, in denen neben Cu auch Pb auftritt, können ebenfalls korrosiv zu Cu-Pb-Cl-(und/oder)-Si-Verbindungen umgewandelt werden, im Gegensatz zu den o.g. Verbindungen allerdings mit extrem großer Variabilität.

3. Schlußfolgerungen

Obwohl die Epoche, zu der das Siegel vom Tell Karrana 3 gehört, bereits der Frühen Bronzezeit zugerechnet wird, wurde für die Herstellung des Siegels noch Kupfer verwendet. Eine Verunreinigung des Kupfers durch Blei weist auf die Verwendung von Roherz aus einer sulfidischen Kupfer-Blei-Lagerstätte hin. Für die Herkunft des Erzes können die Erzlagerstätten von Ostanatolien in Betracht gezogen werden, vor allem die am oberen Tigris gelegene stratiforme Kies-Lagerstätte von Ergani Maden, die kupferreiche Pyrit-Kupferkies-Erze mit geringeren Anteilen an Blei- und Zinksulfiden enthält. Die Lagerstätte zählt zu den ältesten Bergwerken der Türkei und wurde höchstwahrscheinlich bereits zu jener Zeit zur Erzgewinnung genutzt. Möglicherweise könnten die Erze aber auch aus dem Oman stammen, denn auch dort gibt es deutliche Hinweise auf alten Kupferbergbau. Mesopotamien stand im 3. Jt. v. Ch. sowohl mit Ostanatolien als auch mit dem Oman in regen Handelsbeziehungen.

Die Korrosion des Siegels erfolgte bei Zufuhr von Chlor und Silizium aus zirkulierenden Bodenwässern, es entstanden verschiedene Cu-(Pb)-Cl-Si-Verbindungen mit unterschiedlichen Anteilen an OH-Gruppen und H₂O.