

CHEMISCHE ANALYSE GLASIRTER KERAMIK AUS CARNUNTUM

von

ERNST PERNICKA

1. Einleitung

In begrenztem Rahmen hat es seit den Anfängen beider Wissenschaften eine Zusammenarbeit zwischen Archäologen und Chemikern gegeben. In den letzten zwei Jahrzehnten hat die Tätigkeit in diesem interdisziplinären Arbeitsgebiet, das neuerdings Archäometrie genannt wird, rasch zugenommen, und die Anwendung naturwissenschaftlicher Methoden zur Lösung kulturhistorischer Probleme erfreut sich auch in Österreich zunehmenden Interesses.

In diesem Sinne war ich gerne bereit, die Anregung von M. GRÜNEWALD aufzugreifen und diesen kleinen Beitrag zur Frage der glasierten Keramik von Carnuntum zu verfassen. Es handelt sich natürlich um keine erschöpfende Behandlung des Themas. Das war schon aufgrund der notwendigen Beschränkung der Analysenzahl nicht möglich. Aber es sollten zumindest die Möglichkeiten und Grenzen der Analyse bei der Beurteilung glasierter Keramik aufgezeigt werden.

JOCHEN GARBSCH von der Prähistorischen Staatssammlung in München sei herzlich gedankt für die Bereitstellung eines glasierten Keramikfragmentes aus der Grabung am Lorenzberg bei Epfach im Allgäu.

Ich danke dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, der diese Untersuchung durch die Bereitstellung einer Mikrosonde unter der Projektnummer 1939 ermöglicht hat.

2. Technologie und Geschichte der Glasur

Glasuren sind, wie aus ihrem Namen und ihrem Aussehen hervorgeht, nahe verwandt mit den Gläsern. Man kann sie definieren als leichtflüssige Gläser auf keramischen Erzeugnissen, die ihnen Glätte, Glanz, Dichte, Farbe und mechanische Festigkeit verleihen. Sie bestehen im allgemeinen aus Quarz und verschiedenen Metalloxiden, die den Quarz leicht schmelzbar machen. Die wichtigsten davon sind Bleiglätte (PbO, Bleioxid) und die Alkalioxide Na₂O und K₂O. Man spricht dann entweder von einer Bleiglasur oder einer Alkaliglasur. Weitere wichtige Glasurgrundstoffe sind CaO, MgO und Al₂O₃, die der Glasur unter anderem Beständigkeit verleihen. Ferner kennt man Trübungsmittel, die eine Transparentglasur deckend machen. Das wichtigste davon ist Zinndioxid, SnO₂. Zum Färben der Glasuren dienen Schwermetalloxide wie CoO, CuO oder Fe₂O₃ (Kobalt-, Kupfer- oder Eisenoxid), deren Farbe je nach Brennbedingungen verschieden sein kann.

Bleiglasuren auf Töpferwaren lassen sich im allgemeinen sehr einfach herstellen. Schon ein dünner Überzug einer wäßrigen Suspension von Bleiglätte auf dem Scherben ergibt eine Glasur, weil das Blei mit dem Scherben reagiert und die zur Glasbildung erforderlichen Elemente — vor allem SiO₂ — herauslöst. Ebenso lassen sich aus einer Mischung aus Bleiglätte und Quarz, die als Rohglasur oder gefrittet verwendet werden kann, niedrigschmelzende Töpferglasuren herstellen. Dazu ist es auch gar nicht notwendig, das Mischungsverhältnis besonders genau einzustellen, denn es gibt einen relativ

weiten Bereich von Mischungen aus PbO und SiO_2 (zwischen etwa 6 und 29 Gewichtsprozent SiO_2), die um 700 bis 750°C schmelzen (MOREY, 1938). Solche Glasuren sind allerdings bleilässig, d. h. sie geben beim Kochen Blei ab und sind außerdem wenig witterungsbeständig. Zusätze von CaO und besonders Al_2O_3 verbessern die Eigenschaften der Glasur in dieser Hinsicht, erhöhen allerdings den Schmelzpunkt. In der Praxis gelangt beim Brand immer etwas Aluminium aus dem Scherben in die Glasur.

Das Ursprungsland der Bleiglasur dürfte das Zweistromland gewesen sein, wo sie schon im 17. Jahrhundert v. Chr. in Gebrauch war, wie eine Tontafel aus dieser Zeit beweist. Der Text dieser Tafel enthält ein Rezept für die Herstellung einer grünen Bleiglasur (GADD und THOMPSON, 1936). Auch in der Türkei wurden bleiglasierte Töpfe aus dem 17. Jahrhundert v. Chr. gefunden (WOOLEY, 1953). Andererseits gibt es in diesem Gebiet auch eine lange Tradition der Alkaliglasur, die zumindest bis in die Partherzeit erhalten blieb (HEDGES, 1976; MATSON, 1943).

In Ägypten ist die Technik der Glasur weit älter, und zwar sind es Alkaliglasuren auf kleinen Fayencegegenständen aus dem 4. Jahrtausend v. Chr. (LUCAS, 1948). Fayencen bestehen im wesentlichen aus gepulvertem Quarz, auf dem die Alkaliglasur gut haftet, während sie auf normalen Keramikgefäßen wegen ihres hohen Ausdehnungskoeffizienten keine Haftung findet. Erst mit Beginn des 1. Jahrtausends v. Chr. tritt die Bleiglasur in Ägypten auf, verdrängt die Alkaliglasur aber nicht (LUCAS, 1948). Erst während der Ptolemäer- und Römerzeit tritt sie in den Vordergrund, wie etwa die eisenhaltige, apfelgrüne Glasur (PETRIE, 1923). Um die Zeitwende wird in Zypern und Kleinasien bleiglasierte Ware hergestellt, die im ganzen Römischen Reich, besonders aber im östlichen Mittelmeerraum, zu finden ist (HOCHULI-GYSEL, 1976). Weniger bekannt ist, ob sich neben der Ware auch die Technologie im Römischen Reich verbreitete.

Jedenfalls werden bis in die heutige Zeit in Griechenland und Süditalien Tongefäße in überlieferter, urtümlicher Weise glasiert, indem man Bleiabfälle zu Asche verbrennt und diese, mit oder ohne Sand, feingemahlen als Schlicker aufträgt (HAMPE und WINTER, 1962). Wenn Kieselsand verwendet wurde, betrug das Verhältnis von Bleiasche zu Sand 3 : 1. Die Glasur wird dabei honiggelb von Verunreinigungen durch Eisen. Die Autoren erwähnen auch eine hellgrüne Glasur. Auch hier wird die Farbe durch das Eisen im reduzierenden Brand erzeugt. Als Brenntemperatur konnten HAMPE und WINTER 850°C bestimmen. Bei zweimaligem Brand (vor und nach dem Auftragen der Glasur) betrug die Temperatur beim ersten Brand 600°C und 900°C beim zweiten. HAMPE erwähnt an einer Stelle, daß die so hergestellte Glasur große Ähnlichkeit mit der antiken römischen Bleiglasur aufweist.

Im Gegensatz zur Keramik des Nahen Ostens oder Chinas finden sich in der Literatur nur vereinzelt Berichte über Analysen römischer glasierter Keramik (CALEY, 1947; POHL, 1969). Der Grund dafür liegt wahrscheinlich in der im Vergleich zur Terra Sigillata geringen Bedeutung glasierter Keramik im römischen Imperium. Dieser Umstand behinderte möglicherweise auch die Entwicklung der Glasurtechnologie, so daß praktisch nur ein Glasurtyp mit wenigen Farbvariationen verwendet wurde, obwohl gleichzeitig in der sehr verwandten Technik der Emaillierung eine reiche Farbenskala bekannt war und auch die Färbung von Glas beherrscht wurde. Offensichtlich wurde die Glasur nur als glänzender Überzug betrachtet, der den Metallglanz nachahmte. Die Glasur selbst wird nicht als Dekorationsmittel verwendet, Malereien in der Glasur kommen mit wenigen Ausnahmen nicht vor. Dekoriert wird meist nur der Rohling in der Form von Reliefs.

3. Probenmaterial

Die in der Einleitung erwähnten Charakteristika spiegeln sich auch in der römischen glasierten Keramik aus Carnuntum wider, wo alle Glasuren entweder honiggelb bis braun oder hell- bis dunkelolivgrün sind. Die untersuchten Proben können in zwei Gruppen eingeteilt werden:

- a) Die ältere Ware aus dem 1. Jh. n. Chr., die innen gelb und außen grün (bzw. umgekehrt) ist und
- b) die jüngere Ware, die gelbbraune bis olivgrüne Glasur aufweist, aber nur einfarbige Stücke enthält.

Zum Vergleich wurde die Glasur eines Reibschüsselfragmentes vom Lorenzberg bei Epfach im Allgäu untersucht. Schließlich wurde der blaßgrüne Belag einer Schüssel qualitativ analysiert, der nicht als Glasur anzusprechen ist.

Tabelle 1: Liste der untersuchten Proben

Inv.-Nr.	Beschreibung
73/358,4	dünnwandiges Wandfragment, fast weißer Ton, innen gelbe, außen grüne Glasur.
72/195,8	Ton beigeorange, innen gelbe, außen grüne Glasur
871/70	Ton beigeorange, feine Kalkeinschlüsse, innen gelbe, außen grüne Glasur, außen Relief (Taf. 21, 13)
1958/1615	Fragment einer Reibschüssel, braune Glasur, aus der Prähistorischen Staatssammlung, München, Fundort: Lorenzberg bei Epfach/Allgäu
72/377,4	Krugfragment, olivgrüne Glasur
459/72	Bodenfragment, gelbe Glasur (Taf. 21, 9)
72/386,10	Reibschüsselrand, olivgrüne, fleckige Glasur (vgl. Taf. 63)
1305/72	Krugrand, grün glasiert (Taf. 65, 5)
517/71	braun glasierter Wandscherben mit halbkreisförmiger Schuppe (vgl. Taf. 64, 14—16)
72/323,3	ungleichmäßige olivgelbe Glasur auf rötlichem Ton, von Henkelkrug
69/74,7	grautoniges Reibschüsselfragment, innen olivgrün glasiert (vgl. Taf. 63)
890/70	Schüssel mit blaßgrünem Belag innen (Taf. 64, 4)

4. Methode

Zur Untersuchung von Glasuren werden in neuerer Zeit physikalische Methoden der chemischen Analyse verwendet. Hier sind vor allem die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und die Emissionsspektralanalyse zu erwähnen. Die erste Methode kann mit speziellen Geräten auch bei großen Proben völlig zerstörungsfrei arbeiten, während die zweite Methode eine geringe Probenmenge von etwa 10—50 mg benötigt und für die Analyse von Spuren besser geeignet ist als für die Hauptbestandteile.

Die bei dieser Untersuchung verwendete Methode der Elektronenstrahlmikroanalyse ist apparativ etwas aufwendiger, bietet aber einige Vorteile gegenüber der RFA. So können z. B. die leichten Elemente Na, Mg und Al, die wichtige Bestandteile der meisten Glasuren und mit der RFA — wenigstens zerstörungsfrei — nicht nachweisbar sind, quantitativ analysiert werden.

Das Prinzip der Methode besteht in der Verwendung eines scharf fokussierten Elektronenstrahles, der in der Probe unter anderem charakteristische Röntgenstrahlen anregt. Die Wellenlängen dieser Röntgenstrahlen sind charakteristisch für die Elemente in der Probe (qualitative Analyse), während die Intensität bei einer bestimmten Wellenlänge ein Maß für die Konzentration dieses Elementes ist.

Zur genauen Ermittlung der Konzentration wird die Intensität eines Elementes in der Probe mit einem Standard ähnlicher chemischer Zusammensetzung verglichen. Dabei sind einige Faktoren zu berücksichtigen, die rechnerische Korrekturen notwendig machen, aber diese Faktoren sind theoretisch und empirisch gut zu erfassen.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil dieser Methode besteht in der Möglichkeit, kleinste Proben-
volumina quantitativ zu analysieren. So kann der Strahldurchmesser auf etwa $1\ \mu\text{m}$ fokussiert werden, wobei die Eindringtiefe der Elektronen je nach Probe etwa $0,5\text{--}2\ \mu\text{m}$ beträgt, so daß im günstigsten Fall $1\ \mu\text{m}^3$ Probe analysiert wird. Gerade bei Glasuren ist das wichtig, weil dadurch die Probenentnahme bedeutend erleichtert wird. Die geringe Anzahl von Glasuranalysen in der Vergangenheit ist sicher zum großen Teil auf die Schwierigkeit zurückzuführen, eine ausreichende Menge der Glasur frei von Scherbenmaterial abzukratzen. Bei der Analyse mit der Mikrosonde wird ein kleines Stück der Glasur mit dem Scherben abgeschnitten und in Kunstharz eingebettet. Die Analyse erfolgt dann am Schnitt senkrecht zur Oberfläche der Glasur, wodurch man außerdem die Möglichkeit erhält, Einschlüsse in der Glasur, etwa Pigmente, oder Konzentrationsprofile verschiedener Elemente in der Glasur zu bestimmen.

Der Nachteil der Methode in der Anwendung auf archäologische Proben besteht hauptsächlich darin, daß sie nicht völlig zerstörungsfrei ist. Da keine ganzen Gefäße analysiert werden können (maximal $10 \times 10 \times 1\ \text{cm}$ Probengröße), muß eine Probe der Glasur genommen werden, die allerdings nicht größer als ein Stecknadelkopf zu sein braucht.

Experimentelles

Die in Kunstharz eingebetteten Proben wurden geschliffen, poliert und mit einer dünnen Schicht Au/Pd-Legierung (80:20) bedampft. Zur Analyse wurde eine Mikrosonde der Type ARL-SEM-Q verwendet. Die Beschleunigungsspannung betrug 15 kV. Als Standards wurden dieselben künstlichen Gläser wie in PERNICKA und MALISSA, 1976 verwendet. Korrekturen für Drift und Totzeit wurden berücksichtigt. Die Umwandlung der k -Werte in Konzentrationen erfolgte nach dem Verfahren von Bence und Albee (BENCE und ALBEE, 1968) on-line mit Hilfe eines PDP 11/05 Rechners der Fa. Digital Equipment. Die Standardabweichungen von mehreren Meßpunkten auf einer Probe betrug etwa 2% für Si und Pb und zwischen 5% und 10% für die restlichen Elemente. Die Erfassungsgrenzen betragen für Na, K und Sn etwa 0,2% und für die restlichen Elemente etwa 0,1%. In der Nähe der Erfassungsgrenze wird die Standardabweichung natürlich deutlich höher.

5. Ergebnisse

Die Glasuren sind im allgemeinen etwa 0,1 mm dick und gut erhalten. Ausnahmen bilden 459/72 (Taf. 21, 9), bei dem die Stärke der etwas verwitterten Glasur nur 0,01 mm beträgt, und die grünen Glasuren der älteren Proben aus dem 1. Jh. n. Chr., die rund 0,2 mm dick sind und eine starke Korrosionsschicht zeigen. Die chemischen Hauptkomponenten aller untersuchten Glasuren sind PbO und SiO₂, also Bleiglätte und Quarz. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Diese Befunde stimmen im wesentlichen mit den wenigen bisher veröffentlichten Analysen römischer Glasuren überein, wie die als Ergänzung angeführte Analyse einer glasierten Keramik (CALEY, 1947) zeigt. Auch der makroskopische Befund lautet bei ihm ähnlich. Die Begründung für den niedrigen Bleigehalt in der gelben Glasur bei CALEY ist sicher in der Präparationstechnik zu finden. Beim Abkratzen von dünnen Glasuren kommt unvermeidlich etwas Tonmaterial mit in die Probe und täuscht dann einen niedrigen Bleigehalt vor.

Die Analysenangaben von SPECHT (POHL, 1969) sind leider nur qualitativer Art. Er gibt an, daß es sich bei den Stücken vom Lorenzberg um Blei- bzw. Blei-Zinn-Glasuren mit wechselndem Anteil

von Silber und Kupfer handelt. Die vorliegende Probe vom Lorenzberg enthält zwar im Gegensatz zu den meisten anderen Glasuren etwas Zinn, sie ist aber kaum als Blei-Zinn-Glasur anzusprechen. Kupfer und Silber lagen bei dieser Probe unter der Erfassungsgrenze von etwa 0,1%. Nach Beendigung dieser Arbeit erhielt ich Kenntnis von einer jüngst durchgeführten, ähnlichen Untersuchung an Glasuren aus Kleinasien, Oberitalien und Gallien (HOCHULI-GYSEL, 1977) die vergleichbare Analysenergebnisse erbrachte.

Tabelle 2: Zusammensetzung der Glasuren (Angaben in Prozent)

Inv.-Nr.	871/70		73/358,4		1958/1615
	braun	grün	braun	grün	braun
SiO ₂	18,5	21,2	24,1	20,6	17,2
PbO	72,3	66,8	63,2	65,3	71,7
Na ₂ O	0,7	0,8	0,8	1,3	1,0
K ₂ O	0,4	0,3	0,7	0,7	0,9
CaO	2,1	2,3	1,1	4,0	0,4
MgO	0,3	0,2	0,5	0,3	0,1
Al ₂ O ₃	3,7	1,6	7,9	3,8	6,3
Fe ₂ O ₃	2,0	0,6	1,1	0,6	2,2
CuO	—	5,1	—	3,2	—
SnO ₂	—	—	—	—	0,6
Summe	100,0	98,9	99,4	99,8	100,4

Inv.-Nr.	72/195,8		Tarsus (CALEY, 1947)	
	braun	grün	grün	gelb
SiO ₂	24,4	25,1	29,7	37,9
PbO	61,2	60,4	64,4	49,6
Na ₂ O	1,5	1,1	0,9	1,2
K ₂ O	0,8	0,7	n. b.	n. b.
CaO	3,0	2,9	1,0	2,8
MgO	0,7	0,6	n. b.	n. b.
Al ₂ O ₃	6,0	3,6	n. b.	n. b.
Fe ₂ O ₃	2,3	0,8	0,8	8,5
CuO	—	3,0	3,2	—
SnO ₂	—	—	n. b.	n. b.
Summe	99,9	98,2	100,0	100,0

Tabelle 2 (Fortsetzung): Zusammensetzung der Glasuren (Angaben in Prozent)

Inv.-Nr.	72/323,3	72/386,10	517/17	1305/72
SiO ₂	16,6	17,2	17,8	16,2
PbO	72,5	74,2	74,8	72,1
Na ₂ O	1,8	0,3	0,3	0,4
K ₂ O	0,7	0,4	0,6	0,7
CaO	1,9	0,2	0,3	2,4
MgO	0,7	0,3	0,5	1,0
Al ₂ O ₃	3,5	6,2	5,0	5,2
Fe ₂ O ₃	1,5	1,0	1,5	2,8
SnO ₂	0,2	—	—	0,2
Summe	99,4	99,8	100,8	101,0

Inv.-Nr.	72/377,4	69/74	459/72	539/68
SiO ₂	23,9	26,8	20,1	24,6
PbO	61,2	61,4	73,8	66,5
Na ₂ O	0,5	0,2	1,0	1,3
K ₂ O	0,9	1,0	0,4	0,7
CaO	4,1	0,5	1,4	1,4
MgO	1,5	0,4	0,1	0,5
Al ₂ O ₃	5,7	7,6	4,1	4,4
Fe ₂ O ₃	3,0	2,7	0,6	1,1
SnO ₂	—	—	—	—
MnO	n. b.	n. b.	n. b.	0,8
Summe	100,8	100,6	101,5	101,3

Ein Querstrich bedeutet: Unter der Erfassungsgrenze (siehe Experimentelles).
N. b.: nicht bestimmt.

6. Diskussion

Es spricht viel dafür, daß sich der technologische Prozeß der Glasierung von Keramik in der Antike ähnlich abgespielt hat, wie es HAMPE und WINTER (1965) bei italienischen Töpfern gesehen haben. Man kann also davon ausgehen, daß Bleiglätte und gemahlener Quarz die Ausgangsstoffe für die Glasurherstellung bildeten. Auch das Verhältnis 1 : 3 scheint schon in der Antike angewendet worden zu sein. Allerdings müssen die Analysenergebnisse bei bleiglasierter Keramik mit Vorsicht interpretiert werden, weil je nach Brenntemperatur, Brenndauer und chemischer Zusammensetzung mehr oder

weniger viele Bestandteile des Scherbens in die Glasur gelangen. Das bedeutet, daß die Gehalte von Na, K, Ca, Mg, Al und Fe, die alle im Scherben vorkommen, wenig charakteristisch für die Glasur sind. Aber auch Si wird von der Bleiglasur aus dem Scherben gelöst, so daß unter Umständen Bleiglätte allein, mit etwas Wasser vermischt, als Ausgangsstoff für die Glasur gedient haben könnte.

Cu und Sn sind im Ton üblicherweise nicht und Mn nur in geringen Konzentrationen vorhanden. Von diesen Elementen muß man annehmen, daß sie entweder absichtlich zugegeben wurden oder mit dem Blei in die Glasur gelangten.

Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, daß nur Sn in ausreichender Menge im antiken Blei vorkommt, um in dieser Untersuchung meßbar zu sein.

Tabelle 3: Mittelwerte der Spurengehalte (in ppm) in römischen Bleirohren und -barren (nach SCHUBIGER 1972)

	Sn	Au	Cu	As	Sb	Ag
18 Rohre	1709	0,143	440	46	273	91
13 Barren	5,3	0,010	194	35	131	83

(1 ppm: part per million = 0,001 Promille)

Die in der Glasur gemessenen Werte (vgl. Tabelle 2) stimmen gut mit dem Mittelwert der Zinngehalte der Rohre überein. Ob der höhere Zinngehalt der Probe vom Lorenzberg charakteristisch ist, kann aus einer einzigen Analyse natürlich nicht entschieden werden. Bedenkt man jedoch, daß der Zinngehalt mancher Bleirohre in der oben angeführten Untersuchung 17% betrug, wird man den wechselnden Zinngehalt nicht als besonders relevant einstufen. Außerdem wurden für die Nahtstellen andere Bleisorten verwendet.

Wenn also zur Glasurherstellung Bleiabfälle verwendet wurden, mischten sich zwangsläufig mehrere Bleisorten. Dem Zinngehalt in der Glasur dürfte daher wenig Bedeutung für eine Herkunftsbestimmung zukommen. Jedenfalls ist nicht bekannt, daß die Römer das Zinn als Trübungsmittel zur Erzielung einer weißen, deckenden Glasur zugesetzt hätten. Eine solche Glasur kommt erst im Mittelalter mit der Majolika-Keramik auf.

Auf Verunreinigungen im Blei dürfte auch die Anwesenheit von Silber in der Glasur laut SPECHT (POHL, 1969) zurückzuführen sein. Da Bleierze meist geringe Gehalte an Silber aufweisen, bilden sie heute wie in der Antike ein wichtiges Rohmaterial zur Silbergewinnung. Es ist bekannt, daß im Römischen Reich Blei bis zu einem Silbergehalt von 100 ppm gewinnbringend entsilbert wurde (BRILL und WAMPLER, 1969). Barren dieser Bleisorte wurden mit dem Stempel EX ARG versehen. Bei manchen Erzen lohnte sich die Weiterverarbeitung nicht, sondern es wurde gleich nach der Schmelzgewinnung in Barren gegossen. Allerdings blieben dadurch meist mehr Verunreinigungen, vor allem Cu, Sn, Sb und Bi, im Blei, was aber äußerlich nicht zu erkennen war. Es wäre also denkbar, daß zur Herstellung der Glasuren vom Lorenzberg nicht entsilbertes Blei verwendet wurde, in dem mit großer Wahrscheinlichkeit auch höhere Konzentrationen von Cu und Sn enthalten wären.

Als offensichtliche Zumischung in den Glasuren bleiben Mn und Cu. Da die Probe 539/68 neuzeitlich ist und als einzige Mn in signifikanter Menge enthält, ergibt sich, daß in römischer Zeit nur Cu als Färbezusatz bei Glasuren verwendet wurde. Dies entspricht den bisherigen Erfahrungen völlig. Cu färbt Bleiglasuren unter oxidierenden Bedingungen grün. (Alkaliglasuren werden blau gefärbt. Die ältesten Glasuren in Ägypten erhielten ihre blaue Färbung durch Cu.) Es fällt auf, daß Cu nur in den Proben der ersten Gruppe (zweifärbig, in Carnuntum Importe des 1. Jhs. n. Chr.) auftritt. Die hell- bis olivgrüne Farbe der jüngeren Glasuren stammt von Fe (s. u. S. 106).

Ein weiteres auffallendes Merkmal der ersten Gruppe besteht in der unterschiedlichen Dicke der gelben und grünen Glasur. Die grüne ist etwa doppelt so stark die wie gelbe. Möglicherweise wurde ein dickerer Glasurbrei angerührt, um die Glasur besser deckend zu machen. Eine andere Möglichkeit wäre die, daß zuerst das ganze Gefäß durch Eintauchen glasiert und nach dem Antrocknen dann die Kupferglasur aufgetragen wurde. Dies könnte vielleicht auch die Erklärung dafür liefern, daß die gelbe Glasur neben Eisen auch einen höheren Aluminiumgehalt aufweist. Nimmt man nämlich an, daß das Eisen zusammen mit dem Aluminium in die Glasurmischung gelangt ist — etwa als Verunreinigung im Sand oder auch als etwas Tonzusatz zum Glasurschlicker —, so würde das Auftragen einer zweiten Glasurschicht mit Kupfer- statt Eisenzusatz einer Verdünnung gleichkommen. Tatsächlich ist bei den drei zur Verfügung stehenden Proben der Aluminiumgehalt der gelben Glasur etwa doppelt so hoch wie bei der grünen. Auch die Eisengehalte liegen in der grünen Glasur tiefer, allerdings in verschiedenem Ausmaß.

In diesem Zusammenhang ist es vielleicht interessant, daß die offenen Gefäße tatsächlich zuerst gelb und dann grün glasiert wurden, wie grüne Farbspritzer auf der gelben Glasur zeigen (HOCHULI-GYSEL, 1977). Leider wird in dieser Untersuchung Al_2O_3 als Glasurbestandteil nicht erwähnt, obwohl es mit größter Wahrscheinlichkeit in geringen Mengen aus der Tonmatrix gelöst wurde. Jedenfalls sind auch hier die Eisengehalte der gelben Glasuren zwei- bis dreimal so hoch wie in der grünen, ähnlich wie bei den Proben aus Carnuntum.

Die Kupferkonzentration in den gelben Glasuren der frühen Carnuntiner Proben lag unter der Nachweisgrenze. Im Gegensatz dazu wurde in der oben erwähnten Untersuchung (HOCHULI-GYSEL, 1977) Kupfer in geringen Mengen auch in den gelben Glasuren gefunden. Es dürfte sich aber wahrscheinlich um nicht beabsichtigte Verunreinigungen handeln, entweder mit dem Blei eingebracht (siehe oben) oder beim Glasieren selbst.

Die Glasuren der jüngeren Ware aus Carnuntum enthalten außer Eisen keine färbenden Elemente. Die verschiedenen Farben sind durch die Brandführung zu erklären, wo durch oxidierende Bedingungen die gelbe bis braune Farbe und durch reduzierende Bedingungen die grüne Farbe erzielt werden kann. Dieser Unterschied wird durch die verschiedenen Oxidationsstufen des Eisens hervorgerufen, die das Licht bei verschiedenen Wellenlängen absorbieren.

Gewöhnlich herrscht in Öfen, die nur mit einem Rost versehen sind (wie wahrscheinlich die meisten römischen), so daß die Abgase über das Brenngut streichen, während des Aufheizens eine reduzierende Atmosphäre. Dadurch werden der Ton grau (durch FeO) und die Glasur grün vom zweiwertigen Eisen.

Der Abkühlungsprozeß kann auf zwei Arten erfolgen. Bleiben die Feuerungsöffnung und das Abzugsloch offen, so strömt durch den Luftzug genügend frische Luft in die Brennkammer, um die Atmosphäre oxidierend zu machen. Dadurch wird das Eisen in Ton und Glasur reoxidiert, der Ton wird rot durch die Bildung von Fe_2O_3 und die Glasur gelb bis braun, je nach Fe-Gehalt. Ist der Brennofen während der Abkühlungszeit aber dicht verschlossen, bleibt die Atmosphäre im Inneren reduzierend. Durch diese Brandführung gewinnt man die grautonige Ware mit grüner Glasur.

Es gibt natürlich alle möglichen Zwischenstufen, wenn zum Beispiel nicht genügend Luft zutreten kann. Dadurch kann die Glasur fleckig werden. Es kann auch vorkommen, daß die Innen- und Außenseite eines Fragmentes nicht genau dieselbe Farbe haben (allerdings sind Farbunterschiede im allgemeinen viel geringer als bei einer kupfergefärbten Außenglasur).

Ein Merkmal der frühen importierten Ware in Carnuntum ist die Verwitterung vor allem der grünen Glasur, während die gelbe Glasur bei den hier untersuchten Fragmenten gut erhalten war und keine Irisierung zeigte. Möglicherweise haben der Kupferzusatz oder Spuren von Begleitelementen, wie etwa Silber, einen destabilisierenden Effekt auf die Glasur.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Analysen von römischen Glasuren wenig Aussagemöglichkeiten über Herkunft oder Fabrikatsgruppen bieten. Die Zusammensetzung der Hauptbe-

standteile ist zu universell und wird außerdem durch die Reaktion mit dem Scherben verändert. Nur Zinn und Spurenelemente wie Silber können eventuell Hinweise geben. Dazu wären allerdings größere Reihenuntersuchungen notwendig. Dabei ist aber zu beachten, daß durch die Verwendung von Bleiabfällen leicht Mischungen verschiedener Bleisorten entstehen, die sich laufend ändern können. Immerhin besteht die Chance, daß Blei einer Sorte über längere Zeit hinweg verwendet wurde (etwa in der Nähe eines Bleibergwerkes) und somit eine charakteristische Glasurzusammensetzung entstand. Abschließend muß jedoch betont werden, daß die Spurenanalyse des Scherbens ein wesentlich besseres und schon oft bewährtes Hilfsmittel zur Unterscheidung von Fabrikatsgruppen darstellt.

Die qualitative Analyse des Belages von 890/70 (Tab. 1) ergab Calcium und Phosphor als Hauptmengen mit einer geringen Menge Eisen. Chlor wurde nicht nachgewiesen, auf Fluor konnte noch nicht untersucht werden. Der Belag ist etwa 0,2 mm stark und weist in einer äußeren Schicht von etwa 50 µm einen signifikanten Gehalt von Aluminium und Silizium auf. Das makroskopische Aussehen und die gleichmäßige Dicke des Belages weisen auf ein Artefakt hin.

Calciumphosphat kommt in der Natur kristallin als Apatit vor. Die Phosphatlagerstätten dienen im wesentlichen der Phosphatdüngerproduktion. Knochenmehl aus entleimten Knochen ergibt ein ähnliches Düngemittel. In der Keramikproduktion verwendet man Calciumphosphat (Knochenasche) als Trübungsmittel für Glasuren. Ob wir es aber hier mit einer Engobe aus Knochenasche zu tun haben, ist zumindest sehr fraglich. Vielleicht werden weitere Untersuchungen ein greifbares Resultat erbringen.

Literatur

- BENCE A. E. und ALBEE A. L. Empirical Correction Factors for the Electron Microanalysis of Silicates and Oxides. *J. Geology* 76 (1968) 382.
- BRILL R. H. und WAMPLER J. M., *Application of Science in Examination of Works of Art*, Boston 1969.
- CALEY E. R., Results of a chemical Examination of some Specimen of Roman Glaze from Tarsus. *AJA* 51 (1947) 389.
- GADD G. J. und THOMPSON R. C., *Iraq* 3 (1936) 87.
- HAMPE R. und WINTER A., *Bei Töpfern und Ziegeln in Südtalien, Sizilien und Griechenland*. Mainz 1965, 184—195.
- HEDGES R. E. M., Pre-Islamic Glazes in Mesopotamia – Nippur. *Archaeometry* 18 (1976) 209.
- HEDGES R. E. M. und MOOREY P. R. S., Pre-Islamic Ceramic Glazes at Kish and Niniveh in Iraq. *Archaeometry* 17 (1975) 25.
- HOCHULI-GYSEL A., Bleiglierte Keramik aus Tarsos in Cypern. *Rep. Dep. Antiquities Cyprus* (1976) 226.
- HOCHULI-GYSEL A., Kleinasiatische glasierte Reliefkeramik. *Acta Bernensia* VII (1977) 17.
- LUCAS A., *Ancient Egyptian Materials and Industries*. 3. Aufl., London 1948, 178—206.
- MATSON F. R., Technological Notes on the Pottery. In: N. TOLL, *Dura Europos IV: The Green Glazed Pottery*. New Haven 1943, 81—95.
- MOREY G. W., *The Properties of Glass*. New York 1938, 42.
- PERNICKA E. und MALISSA JUN. H., Chemical Examination of Islamic Glazes with the Electron Microprobe. Proc. Intern. Symp. Archaeometry and Archaeological Prospection 1976. Edinburg 1976 (in Druck).
- PETRIE W. M. F., *Ancient Egypt*. London 1923, 23.
- POHL G., Die Kleinfunde der mittleren und späteren Kaiserzeit in: Der Lorenzberg bei Epfach, Die spätrömischen und frühmittelalterlichen Anlagen, hrsg. von J. WERNER, *Münchner Beiträge zur Vor- und Frühgeschichte* 8 (1969) 170.
- SCHUBIGER P. A., *Instrumentelle Aktivierungsanalyse von Spurenelementen in römischen Bleigegegenständen*, Diss. Zürich 1972, 75.
- WOOLEY L., Alalakh, An Account of the Excavations at Tell Atchana in the Hatay, 1937—49. *Rep. Soc. Antiquaries* London 18 (1953) 299.

Glasierte Ware

9. (459/72). T: ocker, 7 hell, innen zitronengelb, außen und unten hell gelblichgrün glasiert. DB 4,8 cm. BÓNIS, Taf. 19, 36. FO: PQ 12, — 160.

