

CHEMISCHE ANALYSEN EINES GLASENSEMBLES AUS DEM BESTAND DES RÖMISCH-GERMANISCHEN ZENTRALMUSEUMS

Der Werkstoff Glas

Die chemische Zusammensetzung eines Glases bildet primär die zur Rohglasherstellung verwendeten Ausgangsprodukte ab. Da die Rezepturen über Zeiten und Räume hinweg einer gewissen Bandbreite unterlagen (Bezborodov 1975), lassen sich durch Analysen an antiken Gläsern – wenn auch mit Einschränkung – Hinweise auf ihren geographischen Ursprung und ihre zeitliche Einordnung gewinnen. Vor diesem Hintergrund sollte auch die chemische Zusammensetzung des dreiteiligen Glasesembles ermittelt werden, das vom Formenschatz der Gefäße der römischen Glaskunst zugeordnet werden kann, während die Goldapplikationen einem deutlichen byzantinischen Einfluss unterliegen¹.

Das Material Glas besteht aus einem netzwerkartigen Grundgerüst, das meistens silikatisch aufgebaut ist (u.a. Vogel 1992). In dieses Netzwerk sind weitere Metalloxide integriert, welche zum Teil als alkalische Flussmittel zur Erweichung der Glasschmelze, zum Teil als Stabilisatoren gegenüber äußeren Einflüssen fungieren. Die besondere Mischung erlaubt es, ein Material zu erzeugen, das beim Abkühlen Schritt für Schritt fester wird, aber nicht (wie bei Gesteinsschmelzen) zu einer vielkristallinen Masse erstarrt. Glas ist eine unterkühlte Schmelze – daher seine Transparenz und Fähigkeit zur formgebenden Manipulation durch thermische Einwirkung.

Als Hauptrohstoff silikatischer Gläser wurde im Altertum meist quarzhaltiger Sand verwendet, während Flussmittel und Stabilisatoren zum Teil aus dem Sand selbst stammten, zum Teil extra zugesetzt wurden (Henderson 1985). Für die Herabsetzung des Schmelzpunktes von reinem Quarz von über 1700° C auf einen Bereich von gut 1000° C ist ein gewisser Anteil an alkalischen Flussmitteln notwendig, zu denen vor allem natrium- und kaliumhaltige Substanzen zählen. Solche Alkalisilikatgläser wären jedoch ohne weitere Zusätze wasserlöslich. Der wichtigste Stabilisator ist Calcium in Form von Calciumcarbonatverbindungen. Weitere chemische Elemente wie Magnesium und Aluminium sind als Neben- oder Spurenbestandteile ebenfalls an der chemischen Mixtur beteiligt. Einige Elemente, z.B. Eisen oder Kupfer, beeinflussen die Farbe eines Glases.

Tab. 1 fasst die wichtigsten chemischen Bestandteile einer Glasanalyse mit ihrer jeweiligen Funktion und dem Rohstoff zusammen. Zusätzlich werden die für antike Gläser typischen Gehalte angegeben.

Rohglasrezepturen im Wandel der Zeit

Antike Gläser werden nach den verwendeten Rohstoffarten in mehrere Gruppen unterteilt, wobei alle über ein silikatisches Grundgerüst verfügen. Die wichtigsten sind in Tab. 1 dargestellt².

¹ Siehe den Beitrag von M. Schulze-Dörrlamm, S. 349ff.

² Es gibt auch Übergänge zwischen den Glastypen, wie z.B. den Mischalkalitäten im Frühen Mittelalter, bei dem wahr-

scheinlich Römisches Altglas mit der neuen Holzasche-rezeptur gemischt wurde (Wedepohl 2003, 94).

Chemischer Bestandteil	Oxid in Analysen	Funktion im Glas	Rohstoff (Altertum)
Silicium	SiO ₂ (60-70 Gew.-%) ³	Grundgerüst	Sand, Quarzgeröll
Natrium und Kalium	Na ₂ O, K ₂ O (5-15 Gew.-%)	Flussmittel	Natronsalze, Holz- oder Salzpflanzenasche
Calcium	CaO (5-10 Gew.-%)	Stabilisator	Kalkstein, Kalkmuscheln u.ä., z.T. als Bestandteil des Sands oder der Asche
Magnesium und Aluminium	MgO, Al ₂ O ₃ (zus. 5-10 Gew.-%)	Flussmittel mit Stabilisatorwirkung	Bestandteil des Sands oder der Asche

Tab. 1 Übersicht über die wichtigsten Glasbestandteile.

- Soda-Asche-Gläser: das »Ursprungsglas« aus dem östlichen Mittelmeerraum und Mesopotamien;
- Soda-Kalk-Gläser: ägyptisches, römisches, frühmittelalterliches »Standardglas«;
- Holzasche-Gläser: das »Waldglas« des Mittelalters;
- Bleigläser: Grundlage vieler farbiger Opakgläser.

Für die Produktion des Rohglases vom Soda-Asche-Typ wurden seit dem 2. Jahrtausend v. Chr. Salzpflanzenaschen aus Küsten- oder Wüstenregionen verwendet, die über einen hohen Alkali- und Erdalkalianteil verfügen (Wedepohl 2003; Brill 1999). Solche Aschen fanden bereits früh in Mesopotamien als waschaktive Substanzen Verwendung und bildeten wahrscheinlich die Flussmittelbasis für die ersten Glasurerezepturen (Vandiver 1997), die später in die Produktion von eigenständigem Glas mündeten. Die Asche war reich an Natrium und Calcium, so dass sie sich zusammen mit einem guten Sand zu einer Rohglasmischung schmelzen ließ.

Im 5. oder 6. Jahrhundert v. Chr. beobachtet man einen Umbruch in der Rezeptur. An Stelle der natriumreichen Salzpflanzenasche tritt mineralisches Soda (ein wasserhaltiges Natriumcarbonat, meist aus dem ägyptischen Wadi Natrun stammend) als Alkalilieferant hinzu. Anders als in der Salzpflanzenasche ist der Calciumgehalt bei mineralischem Soda nur gering, und das Calcium musste extra zugesetzt werden, um ein stabiles Glas zu erhalten. Als häufigste Quelle des Kalkes werden z.B. bei Plinius Muschelschalen genannt, die als dritte Komponente neben Sand und Soda Teil des Rohstoffgemenges sind. Diese Rohglasrezeptur wurde in Form des Soda-Kalk-Glases in Europa bis in das Mittelalter hinein beibehalten. Das Soda-Kalk-Glas war die gängige Basis vor allem für Gefäßglas der Römer bis ins frühe Mittelalter hinein, und seine Verbreitung ist geographisch wie zeitlich ausgesprochen homogen. Das Rohmaterial wurde in Form von Glasbarren und Scherben aus der Levante, aus Phönizien und von den griechischen Inseln zu den weiterverarbeitenden Glaswerkstätten in Europa und dem Mittelmeerraum verhandelt (Foy/Sennequier 1991). Die autochthone Erzeugung von Rohglas stellt zumindest in Nord- und Mitteleuropa die Ausnahme dar. Es seien hier lediglich die Beispiele der Rohglasproduktion im Hambacher Forst und in York genannt (Wedepohl 2003; Jackson u. a. 1998).

Um das 8. Jahrhundert n. Chr. fand in Mitteleuropa ein erneuter Umschwung zu einer anderen Glasrezeptur statt, als der Zugang zu der Rohstoffquelle Soda im Wadi Natrun nachließ und auch Rohglas als Halbfertigprodukt nicht mehr so einfach aus dem Mittelmeerraum bezogen werden konnte. An Stelle natriumreicher Rezepturen auf Basis von Pflanzenasche oder mineralischem Soda als Flussmittel kam nun kaliumreiche Holzasche z.B. aus einheimischen Buchen oder Farnen in Mode. Auch hier war Kalk als Zusatz weiterhin notwendig. Mit den Waldglashütten des Mittelalters entstand erstmals eine umfassende lokale Rohglasproduktion in unseren Breiten. Der hohe Kaliumanteil setzte die Verwitterungsstabilität der Holzasche-Gläser jedoch deutlich herab.

³ Bleigläser liegen im SiO₂-Gehalt deutlich niedriger.

Bleigläser, bei denen Bleioxid mit Sand verschmolzen wird, verfügen über einen sehr niedrigen Schmelzpunkt, der bei 700-800° C liegt. Emailfarben basieren aus diesem Grund häufig auf bleihaltigen Gläsern. Bleigläser mit sehr variablen Bleigehalten treten im Laufe der Glasgeschichte immer wieder auf (Brill 1999), wobei auch hier manchmal Mischungen mit anderen Glasstypen vorkommen. Vor allem die kräftig gefärbten opaken Gläser für Faden- und Punktverzierungen, Tesserae und Perlen sind bleihaltige Gläser. Blei spielt hier eine Doppelrolle, es fungiert gleichzeitig als Flussmittel und kann auch einen Teil des netzwerkartigen Grundgerüsts bilden.

Soda-Kalk-Gläser stellten insgesamt ab Mitte des 1. Jahrtausends v. Chr. bis ins 9. Jahrhundert n. Chr. den weitaus überwiegenden Teil der antiken Gläser dar (Brill 1999), lediglich die Sassaniden verwendeten weiter die Salzpflanzenasche für Soda-Asche-Gläser in ihrer Glasrezeptur, was in islamischer Zeit übernommen wurde⁴. Das byzantinische Reich bezog sein Glas wohl aus den Randbereichen seines Herrschaftsgebietes, wo noch, wie z.B. in der Levante, die Tradition einer eigenständigen römischen Rohglasproduktion fortgesetzt wurde⁵.

Vor diesem Hintergrund sollten die drei Glasobjekte chemisch untersucht werden, um zusätzliche Informationen zur zeitlichen oder geographischen Einordnung zu gewinnen.

Analytik

Das primäre Anliegen einer Untersuchung von solch intakten Objekten ist eine möglichst zerstörungsfreie oder zumindest »minimalinvasive« Analyse. Das RGZM verfügt mit seiner Mikroröntgenfluoreszenzanlage über die Möglichkeit, chemische Analysen an größeren Objekten ohne Entnahme von Probenmaterial durchzuführen.

Grundlagen der Mikroröntgenfluoreszenz und Vorgehensweise

Die Oberfläche der Probe wird in einer großen Kammer durch eine dünne Glasfaserkapillare mit Röntgenstrahlung beschossen. Diese primäre Strahlung regt dabei in der Probe eine sekundäre Strahlung an, die Fluoreszenzstrahlung. Der Messfleck beträgt nur 0,3 mm – d.h., es lassen sich auch feine Strukturen, die kleiner als 1 mm sind, analysieren – daher der Zusatz »Mikro«-RFA. Der Messfleck wird durch ein Mikroskop festgelegt. Die sekundäre Strahlung, die die chemischen Elemente in der Probe aussenden, besteht aus einem Set von charakteristischen Linien für jedes Element. Die Intensität einer Linie ist in etwa abhängig von dem jeweiligen Mengenanteil in der Probe. Im Detektor werden die verschiedenen Linien zu einem Spektrum zusammengestellt, das quantitativ wie qualitativ ausgewertet werden kann. Die Messparameter für die Analysen an dem Glasensemble finden sich im Anhang.

Die Objekte wurden in der evakuierbaren Probenkammer positioniert, nachdem zuvor die Oberfläche unter dem Mikroskop auf Korrosionsschichten hin geprüft worden war. Die Oberfläche erwies sich zwischen einzelnen mit Irisschichten behafteten Partien als glatt, fest und glänzend⁶.

Ergebnisse

Für die drei Gefäße wurden folgende Zusammensetzungen ermittelt (Durchschnitt aus drei Analysen, Angaben in Gew.-%, normiert) (siehe Tab. 2).

⁴ Wedepohl 2003, 70-74.

⁵ Wedepohl 2003, 72.

⁶ Dass trotzdem deutliche Auslaugungseffekte aufgetreten sind, zeigte sich bei ersten Analysen, die einen extrem hohen Wert von deutlich größer als 70 Gew.-% an SiO₂ er-

gaben, was für antikes Glas ungewöhnlich ist. Daraufhin wurde mit dem Mikrosandstrahler an den Unterseiten der Gefäße eine Fläche mit einem Durchmesser von 0,3 mm freigestrahlt.

	Teller O.17945	Phiole O.17946	Ampulle O.17947	Durchschnitt 781 röm. Gläser (Wedepohl 2003)
SiO ₂	71,16	69,67	69,64	69,41
TiO ₂	0,06	0,05	0,06	0,12
Al ₂ O ₃	3,44	3,40	3,79	2,35
Fe ₂ O ₃	0,35	0,27	0,37	0,69
MnO ₂	0,42	0,04	0,39	0,56*
MgO	0,75	0,99	0,97	0,54
CaO	7,23	7,36	7,27	6,79
Na ₂ O	15,73	17,08	16,29	17,47
K ₂ O	0,37	0,79	0,58	0,61
P ₂ O ₅	0,12	0,06	0,11	0,09
PbO	0,01	0,01	0,03	-
CuO	0,01	0,01	0,04	-
ZnO	0,01	0,01	0,02	-
SrO	0,06	0,04	0,05	-
SO ₃	0,30	0,23	0,41	-
Summe	100,02	100,01	100,02	

* als MnO

Tab. 2 Übersicht der Zusammensetzungen.

Auswertung

Aufgrund der gewonnenen Daten lassen sich die drei Glasgefäße wegen des Natrium- bzw. Calciumgehaltes als Soda-Kalk-Gläser einordnen, wie sie zur Zeit der Römer und auch im Frühen Mittelalter in Gebrauch waren. Alle anderen Glastypen, wie z.B. bronzezeitliche und sassanidische Soda-Asche-Glastypen, lassen sich ebenso ausschließen wie karolingerzeitliche oder gar mittelalterliche Holzasche-Glasrezepturen. Auch kann es sich nicht um eine moderne Imitation handeln, da die Zusammensetzung römischer Gläser zur Zeit des Ankaufs in den dreißiger Jahren des letzten Jahrhunderts noch nicht bekannt war. Ein Vergleich mit dem Durchschnitt aus 781 Analysen an römischen Gläsern⁷ zeigt dagegen eine gute Übereinstimmung (siehe Tab. 1).

Die Analysen geben einen Hinweis auf die Farbnuancen der drei Gefäße. Der Grünstich der Phiole ist auf ein weniger ausgewogenes Eisen-Mangan-Verhältnis als bei den beiden anderen Stücken zurückzuführen. Der höhere Kupferoxidgehalt der Ampulle verursacht wiederum deren deutlichen Blaustich. Auch die Goldapplikationen in Form von Henkeln und Bändern wurden untersucht⁸. Es handelt sich um ein hochkarätiges Gold von 98,35 Gew.-% Goldanteil mit geringen Spuren von Kupfer, Silber, Eisen und Palladium.

⁷ Wedepohl 2003, 180.

⁸ Analytische Bedingungen wie bei den Untersuchungen des Glassubstrates, jedoch nicht unter Vakuum.

LITERATUR

- Bezborodov, Ph.: Chemie und Technologie der antiken und mittelalterlichen Gläser (Mainz 1975).
- Brill, R. H.: Chemical Analyses of Early Glass. The Corning Museum of Glass (Corning 1999).
- Foy, D. u. Sennequier, G. (Hrsg.): Ateliers de verriers de l'antiquité à la période préindustrielle. Actes du 4^e Rencontre de l'Association Française pour l'Archéologie du Verre 1989 (Rouen 1991) 13-30. 35-69.
- Freestone, I. C.: Primary Glass from Israel and the production of glass in Late Antiquity and the Early Islamic Period. In: »La Route Du Verre«, Travaux de La Maison de l'Orient (Lyon 2000), 33, 65-83.
- Henderson, J. H.: The Raw Materials of Early Glass Production. Oxford Journal Arch. 4, 1985, 267-291.
- Jackson, C. M., Cool, H. E. M. u. Wager, E. C. W.: The manufacture of glass in Roman York. Journal Glass Studies 40, 1998, 55-61.
- Vandiver, P. B.: Ancient glazes. Scientific American 262, 1997, 116ff.
- Vogel, W.: Glaschemie (Berlin 1992).
- Wedepohl, K. H.: Glas in Antike und Mittelalter – Geschichte eines Werkstoffs (Stuttgart 2003).

Anhang

Messparameter

Verwendet wurde eine Mikroröntgenfluoreszenz mit energiedispersiver Analytik, Gerät: EAGLE III XXL der Firma Röntgenanalytik, Taunusstein, betrieben mit einer Rhodium-Röhre bei 40 kV, 355 Mikroampère, stickstoffgekühlter Si(Li)-Detektor (Hersteller: EDAX). Röntgenoptik: Monokapillare mit 0,3 mm Brennfleck, Formungszeit 35 Mikrosekunden, 300 Livesekunden Messzeit pro Spektrum. Messung erfolgte für Glas im Vakuum, für Gold an Luft. Quantifizierung: standardgestützte Fundamentalparameter (Standards von Corning Glass). Elemente mit einer Ordnungszahl \geq Natrium werden erfasst. Analysen: Dipl.-Ing. Sonngard Hartmann und Dr. Susanne Greiff.

