

**Untersuchungen von Pigmenten
in römischer Wandmalerei
und antiken Gläsern**

Dissertation

zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Nele Welter

aus

Darmstadt

Würzburg 2008

Eingereicht am:
bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter:
2. Gutachter:
der Dissertation

1. Prüfer:
2. Prüfer:
3. Prüfer:
des Öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des Öffentlichen Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	7
2 Theoretische Grundlagen zu den Untersuchungsmethoden.....	9
2.1 Raman-Spektroskopie	9
2.1.1 Der Raman-Streuprozess.....	9
2.1.2 Klassische Beschreibung des Raman-Effekts	10
2.2 Elektronenstrahl-Mikrosonde.....	12
2.3 Röntgenpulverdiffraktometrie	15
3 Experimenteller Aufbau	17
3.1 Mikro-Raman-Spektrometer	17
3.2 Elektronenstrahl-Mikrosonde.....	18
3.3 Röntgenpulverdiffraktometer	19

I Pigmentanalyse römischer Fresken in den Provinzen Noricum, Rätien und Obergermanien.....21

4 Einleitung	22
5 Grundlagen	23
5.1 Antike Quellen	23
5.2 Die vier pompejanischen Stile.....	24
5.3 Provinzialrömische Wandmalerei nördlich der Alpen.....	27
5.4 Die Maler.....	27
5.5 Die Technik römischer Wandmalerei	29
5.5.1 Putzaufbau.....	29
5.5.2 Maltechnik.....	30
5.6 Pigmente in der Wandmalerei	31
5.6.1 Weiß	31
5.6.2 Schwarz	31
5.6.3 Blau	32
5.6.4 Grün.....	33
5.6.5 Gelb	34

5.6.6 Rot	34
5.6.6.1 Ockerrot.....	34
5.6.6.2 Zinnoberrot.....	35
5.6.6.3 Bleirot und Sandarak	36
5.7 Forschungsgeschichte der Wandmalereien in den Nordwestprovinzen.....	36
5.7.1 Archäologische Untersuchungen.....	37
5.7.2 Archäometrische Analysen.....	37
6 Zielsetzung	38
7 Ergebnisse und Diskussion.....	40
7.1 Provinz Noricum	40
7.1.1 Magdalensberg	40
7.1.1.1 Probenmaterial	41
7.1.1.2 Messergebnisse.....	43
7.1.1.3 Zusammenfassung.....	53
7.1.2 Virunum	56
7.1.2.1 Probenmaterial	56
7.1.2.2 Messergebnisse.....	58
7.1.2.3 Zusammenfassung.....	66
7.1.3 Grabenstätt am Chiemsee, Lkr. Traunstein	68
7.1.3.1 Probenmaterial	68
7.1.3.2 Messergebnisse.....	69
7.1.3.3 Zusammenfassung.....	74
7.1.4 Kraiburg am Inn, Lkr. Mühldorf	76
7.1.4.1 Probenmaterial	76
7.1.4.2 Messergebnisse.....	77
7.1.4.3 Zusammenfassung.....	83
7.2 Provinz Raetien	85
7.2.1 Schwangau, Lkr. Ostallgäu	85
7.2.1.1 Probenmaterial	86
7.2.1.2 Messergebnisse.....	87
7.2.1.3 Zusammenfassung.....	92
7.2.2 Nassenfels, Lkr. Eichstätt.....	94
7.2.2.1 Messergebnisse.....	95

7.2.2.2 Zusammenfassung	103
7.3 Provinz Obergermanien.....	105
7.3.1 Ladenburg.....	105
7.3.1.1 Probenmaterial	105
7.3.1.2 Messergebnisse.....	107
7.3.1.3 Zusammenfassung	113
7.3.2 Grenzach, Kreis Lössrach	115
7.3.2.1 Probenmaterial	115
7.3.2.2 Messergebnisse.....	116
7.3.2.3 Zusammenfassung	118
8. Zusammenfassung und Auswertung	120
8.1 Noricum.....	120
8.2 Raetien.....	123
8.3 Obergermanien	124
8.4 Provinzübergreifende Auswertung.....	125
II Archäometrische Untersuchung antiker Gläser	128
9 Chemische Zusammensetzung antiker Gläser	129
9.1 Quarz	130
9.2 Flussmittel	131
9.2.1 Soda-Asche (Natriumreiche Pflanzenasche).....	131
9.2.2 Mineralische Soda (Trona).....	131
9.2.3 Holzasche (Kalium-reiche Pflanzenasche).....	132
9.2.4 Blei	132
9.3 Stabilisator Kalk.....	132
9.4 Farbige Gläser	133
9.4.1 Durchscheinende farbige Gläser	133
9.4.2 Opake farbige Gläser.....	134
IIa Die Mosaikgläser des Martin-von-Wagner-Museum Würzburg	135
10 Einleitung	136
11 Grundlagen	136

11.1 Begriffsklurung Mosaikgläser-Millefiorigläser.....	136
11.2 Die Technik der antiken Mosaikglas-Herstellung.....	137
12 Zielsetzung	138
13 Ergebnisse und Diskussion.....	138
13.1 Probenmaterial	138
13.2 Mikrosonden-Analytik	140
13.2.1 Probenpreparation	140
13.2.2 Durchführung der Messungen.....	141
13.2.3 Die Hauptkomponenten.....	142
13.2.4 Magnesium	145
13.2.5 Phosphor.....	145
13.2.6 Chlor.....	146
13.2.7 Farbgebende Komponenten.....	147
13.2.7.1 Mangan.....	147
13.2.7.2 Kupfer.....	149
13.2.7.3 Kobalt	151
13.2.7.4 Eisen	152
13.2.7.5 Blei	153
13.2.8 Opake Gläser	154
13.3 Mikro-Raman-spektroskopische Untersuchungen	155
13.3.1 Weie opake Gläser	155
13.3.2 Gelbe opake Gläser	158
13.3.3 Rote opake Gläser	159
13.3.4 Blaue opake Gläser.....	162
13.3.5 Grüne opake Gläser.....	164
13.3.6 Schwarzes opakes Glas	166
14 Zusammenfassung	167
Iib Charakterisierung anorganischer Pigmente in antiken Perlen aus Sri Lanka und Oman.....	170
15 Einleitung	171
16 Zielsetzung	171
17 Ergebnisse und Diskussion.....	172

Inhaltsverzeichnis

17.1 Probenmaterial	172
17.2 Messergebnisse.....	173
17.2.1 Sandwich-Perlen.....	174
17.2.2 Scheibenförmige Perlen	175
17.2.3 Bleiglasperlen.....	179
17.2.4 Chemische Zusammensetzung der Glasmatrix der Perlen.....	180
18 Zusammenfassung und Auswertung	182
19 Zusammenfassung von Teil I und II	185
20 Summary	192
21 Literaturverzeichnis	198
Anhang	210
Anhang I Tabellen	211
Anhang II Röntgenpulverdiffraktogramme	239
Anhang III Tafeln	244
Danksagung	260

1 Einleitung

Die Archäometrie ist ein Forschungszweig an der Schnittstelle von Archäologie und Naturwissenschaft und beschäftigt sich mit der Entwicklung und Anwendung physikalischer und chemischer Analysemethoden zur naturwissenschaftlichen Untersuchung von kulturhistorischen Objekten und archäologischem Fundmaterial. Die vielfältigen Aufgabengebiete der archäometrischen Forschung umfassen neben der anorganischen und organischen Materialanalyse vor allem die Provenienz- und Altersbestimmung [1]. Aus den Ergebnissen können beispielsweise Rückschlüsse auf Herstellungsverfahren und -techniken gezogen und wichtige Informationen zur Konservation von Kunst- und Kulturgütern gewonnen werden. In interdisziplinärer Zusammenarbeit zwischen Archäologen und Naturwissenschaftlern werden Fragen beantwortet, bei denen die konventionelle Archäologie an ihre Grenzen stößt. Anhand von archäometrischen Analysen konnte beispielsweise die Echtheit der so genannten Himmelscheibe von Nebra, einem der spektakulärsten archäologischen Funde der jüngsten Zeit, bewiesen werden. Die Bronzescheibe aus der Zeit um 1600 v. Chr. ist mit Einlagearbeiten aus Goldblech verziert und gilt als weltweit älteste konkrete Himmelsdarstellung [2-4].

Als naturwissenschaftliche Untersuchungsmethoden haben sich in der Archäometrie unter anderem die Massenspektrometrie (GC-MS [5] und ICP-MS [6]), die Röntgenfluoreszenzanalyse [7], die Röntgenpulverdiffraktometrie sowie die Elektronenstrahl-Mikrosondenanalytik [1,8] etabliert. Zur Altersbestimmung wird neben der Radiokarbon-Methode [9] vor allem die Thermolumineszenz [10,11] genutzt.

Auch die Raman-Spektroskopie hat sich, wie die rasante Entwicklung der letzten Jahre auf diesem Gebiet zeigt, als besonders wertvolles Hilfsmittel für die archäometrische Forschung erwiesen [12-14]. Die Möglichkeit der schnellen und vollkommen zerstörungsfreien Analyse qualifiziert sie auch für die Untersuchung wertvoller Kunstobjekte.

In dieser Arbeit wird die Mikro-Raman-Spektroskopie zur Pigmentanalyse in verschiedenen archäologischen Materialien eingesetzt. Ergänzend werden die Proben mittels Elektronenstrahl-Mikrosonde und Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht, um die Möglichkeiten der verschiedenen Methoden zu vergleichen und Vor- und Nachteile herauszuarbeiten.

Die große Bedeutung von Pigmenten in der antiken Welt wurde erst in jüngster Zeit wieder entdeckt und naturwissenschaftlich nachgewiesen. Entgegen der von J. J. Winckelmann, dem

Begründer der wissenschaftlichen Archäologie, im 18. Jahrhundert etablierten und vom Klassizismus aufgegriffenen Vorstellung einer von weißem Marmor geprägten Antike, waren viele Denkmäler und Kunstobjekte wie Tempel und Statuen mit einer für heutige Augen geradezu grellen Bemalung versehen. Die heute größtenteils verblichenen Farbreste konnten mittels UV-Fluoreszenz und UV-Reflektographie „sichtbar“ gemacht werden [15].

Im ersten Teil dieser Arbeit wird die Pigmentzusammensetzung römischer Wandmalereifragmente aus den Provinzen Noricum, Raetien und Obergermanien von insgesamt acht verschiedenen Fundorten analysiert. Es sind die ersten Raman-spektroskopischen Untersuchungen an Fresken aus diesen Provinzen.

Im zweiten Teil der Arbeit wird die chemische Zusammensetzung von antiken Gläsern mit besonderer Berücksichtigung der färbenden Pigmente anhand von Mosaikgläsern aus dem Martin-von-Wagner-Museum Würzburg sowie bunten Glasperlen aus Sri Lanka und Oman untersucht.

2 Theoretische Grundlagen zu den Untersuchungsmethoden

2.1 Raman-Spektroskopie

Der Raman-Effekt beruht auf der Wechselwirkung von Licht und Materie. Werden Moleküle mit Licht einer bestimmten Wellenlänge bestrahlt wird das eingestrahlte Licht von diesen gestreut [16]. Dies wird dadurch hervorgerufen, dass Schwingungen im Molekül angeregt werden, es handelt sich bei der Raman-Spektroskopie also um eine Schwingungsspektroskopische Methode. Bei der Rayleigh-Streuung handelt es sich um einen elastischen Streuprozess, das gestreute Licht erfährt keine Energieänderung. Findet während einer Schwingung eine Änderung der Polarisierbarkeit statt, kommt es zur inelastischen Streuung. Die Wellenlängen des gestreuten Lichts werden in einem Spektrum aufgezeichnet, das so charakteristisch ist, dass es wie ein „Fingerabdruck“ zur Identifizierung des Moleküls dienen kann. Zusätzlich erhält man Informationen über die Bindungen im Molekül und die Wechselwirkung mit anderen Molekülen. Auf diese Weise können Moleküle in allen Aggregatzuständen charakterisiert werden. Die indischen Physiker Raman und Krishnan entdeckten diesen Effekt 1928, nachdem er schon 1923 von Smekal theoretisch vorhergesagt wurde [17,18]. Da der Anteil des inelastisch gestreuten Lichts aber überaus klein ist (ca. um Faktor 10^4 geringer als der Anteil des elastisch gestreuten Lichts) war es lange Zeit schwierig die Raman-Streuung zu messen. Erst mit der Entwicklung leistungsstarker Laser, seit den 1960iger Jahren gewann die Raman-Spektroskopie immer größere Bedeutung. Dank der so genannten Mikro-Raman-Spektroskopie [19-21], bei der der Laser in ein Lichtmikroskop eingekoppelt wird, wurde es möglich, gezielt auf bestimmte Bereiche der Probe zu fokussieren und mit hoher räumlicher Auflösung (die allerdings auf Grund der Eigenschaften elektromagnetischer Strahlung durch das Beugungs-Limit begrenzt ist) Informationen über die Zusammensetzung der Probe zu erhalten.

2.1.1 Der Raman-Streuprozess

Trifft ein Photon mit der Energie E und der Wellenlänge λ auf ein Molekül wird dieses durch die Energie des Photons in einen virtuellen Zustand angeregt. Im Falle der elastischen Rayleighstreuung (ω_0) fällt es von diesem virtuellen Niveau wieder in den Ausgangszustand zurück, wobei ein Photon mit der gleichen Energie und Wellenlänge emittiert wird. Der Raman-Effekt ist ein inelastischer Streuprozess, bei dem ebenfalls in einen virtuellen Zustand angeregt wird, von dem das Molekül aber nicht wieder in den Ausgangszustand, sondern in

einen anderen Schwingungszustand zurückfällt. Die Energie der emittierten Strahlung ist dann entweder kleiner (Stokes-Raman-Streuung) oder größer (anti-Stokes-Raman-Streuung) als die Erregerstrahlung, wobei die Größe der Frequenzverschiebung dabei unabhängig vom Primärlicht ist. Erfolgt die Änderung im Streusystem zwischen quantisierten Energiezuständen, so beobachtet man auf der Stokes'schen und der anti-Stokes'schen Seite der Rayleighlinie ein Linienspektrum. Eine schematische Darstellung der Übergänge zwischen den quantisierten Energiezuständen bei Rayleigh- und Raman-Streuung zeigt Abb. 1:

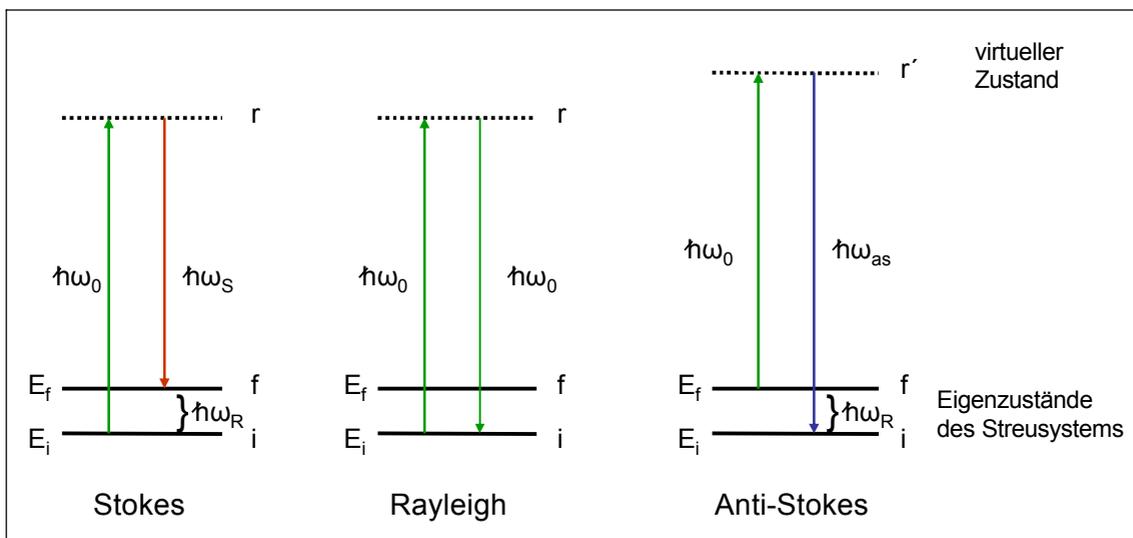


Abb. 1: Energiezustände der Rayleigh- und Raman-Streuung (nach [16]).

Der Anti-Stokes-Prozess erfolgt von einem thermisch angeregten Energiezustand, der weniger stark besetzt ist, als der tiefer gelegene Energiegrundzustand. Daher ist die Intensität der Anti-Stokes-Strahlung geringer als die der Stokes-Strahlung. In der Analytik wird heute meist die Stokes-Strahlung spektroskopiert.

2.1.2 Klassische Beschreibung des Raman-Effekts

Das elektromagnetische Feld \vec{E} des einfallenden Lichts induziert ein Dipolmoment $\vec{\mu}$ im Molekül. Dieses oszilliert mit der Frequenz der Streustrahlung und kann somit als Sekundärquelle für elektromagnetische Strahlung angesehen werden. Das im Molekül durch den elektrischen Vektor

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot \cos \omega_0 t \quad (2.1)$$

der einfallenden Strahlung induzierte Dipolmoment ist gegeben durch die Beziehung:

$$\vec{\mu} = \alpha \cdot \vec{E} \quad (2.2)$$

\vec{E}_0 ist hier die Amplitude, ω_0 die Kreisfrequenz des einfallenden elektrischen Feldes, α die Polarisierbarkeit des Systems, die als Tensor dargestellt ist.

Nach den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik, sendet ein oszillierendes elektrisches Dipolmoment elektromagnetische Strahlung mit einer der Schwingung entsprechenden Frequenz aus. Ändert sich die Polarisierbarkeit während der Schwingung nicht, so wird der induzierte Dipol die Frequenz der einfallenden Welle reemittieren (Rayleigh-Strahlung). Findet aber eine periodische Veränderung der Polarisierbarkeit während einer Schwingung statt, enthält die beobachtete Streustrahlung weitere Frequenzkomponenten. Die Normalschwingung eines Moleküls kann als harmonischer Oszillator mit der Kreisfrequenz ω_R betrachtet werden, dessen zeitliche Veränderung der Amplitude gegeben ist durch:

$$q = q_0 \cdot \cos \omega_R t \quad (2.3)$$

Durch Einbeziehung weiterer Annahmen und Umformungen erhält man das Dipolmoment als:

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos(\omega_0 - \omega_R) t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos(\omega_0 + \omega_R) t \quad (2.4)$$

Der erste Term beschreibt das inelastisch gestreute Licht (Rayleigh-Strahlung), der zweite und dritte Term steht für das elastisch gestreute Licht, das zu niedrigeren Energien (Stokes-Raman-Streuung), oder zu höheren Energien (Anti-Stokes-Raman-Strahlung) verschoben sein kann [16].

2.2 Elektronenstrahl-Mikrosonde

Die Elektronenstrahl-Mikrosondentechnik stellt eine analytische Methode dar, mit der sowohl qualitative, als auch quantitative Untersuchungen durchgeführt werden können [22].

Bei der Wechselwirkung zwischen Probe und Elektronenstrahl kommt es zu verschiedenen Effekten. Für die Mikrosonden-Analytik entscheidend, ist die Emission charakteristischer Röntgenstrahlung. Treffen Primärelektronen aus dem Elektronenstrahl der Mikrosonde auf Atome der Probe, so können dabei Elektronen (sog. Sekundärelektronen) aus den inneren Schalen der Atome herausgeschleudert (ionisiert) werden. Die Vakanz in der entsprechenden Schale kann dann durch ein, in einer der äußeren Schalen befindliches Elektron gefüllt werden. Für jeden Übergang wird dabei eine ganz bestimmte charakteristische Röntgenenergie ausgestrahlt. Da die inneren Elektronen sehr fest gebunden sind, ist die bei den Elektronenübergängen freiwerdende Energie groß. In Folge dessen sind Röntgenstrahlen elektromagnetische Wellen sehr kurzer Wellenlänge (10^{-12} - 10^{-9} m). Zerlegt man, z.B. mit Hilfe eines wellenlängendispersiven Spektrometers, die Röntgenstrahlung spektral, so erhält man ein Linienspektrum, das aus wenigen Linien besteht und die Identifizierung des jeweiligen Elements ermöglicht.

Für die Ionisation des Sekundärelektrons benötigt das Primärelektron des Elektronenstrahls eine Mindestenergie, die so genannte kritische Anregungsenergie E_{krit}

$$E_{krit} = 12,396 / \lambda \quad (2.4)$$

Meist wird allerdings eine doppelt so große Energie des Primärelektrons benötigt, um eine ausreichend hohe Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlung zu erzielen.

$$E_0 \approx 2E_{krit} \quad (2.5)$$

Beim Auftreffen der Elektronen auf die Probe wird aber nicht nur charakteristische Röntgenstrahlung mit ihrem typischen Linienspektrum erzeugt, sondern ebenso die so genannte weiße Röntgenstrahlung oder Bremsstrahlung. Diese kommt dadurch zustande, dass die hoch beschleunigten Elektronen beim Durchdringen der Materie im elektrischen Feld der Atome abgebremst werden. Der dabei auftretende Verlust an kinetischer Energie, entspricht der Energie $E = h\nu$ der als Folge der Abbremsung emittierten Strahlung. Die Bremsstrahlung

bildet also eine Untergrundstrahlung zu den charakteristischen Linien und muss zur Auswertung der Spektren korrigiert werden. Im Folgenden wird der Aufbau einer Elektronenstrahl-Mikrsonde (Abb. 2) erläutert:

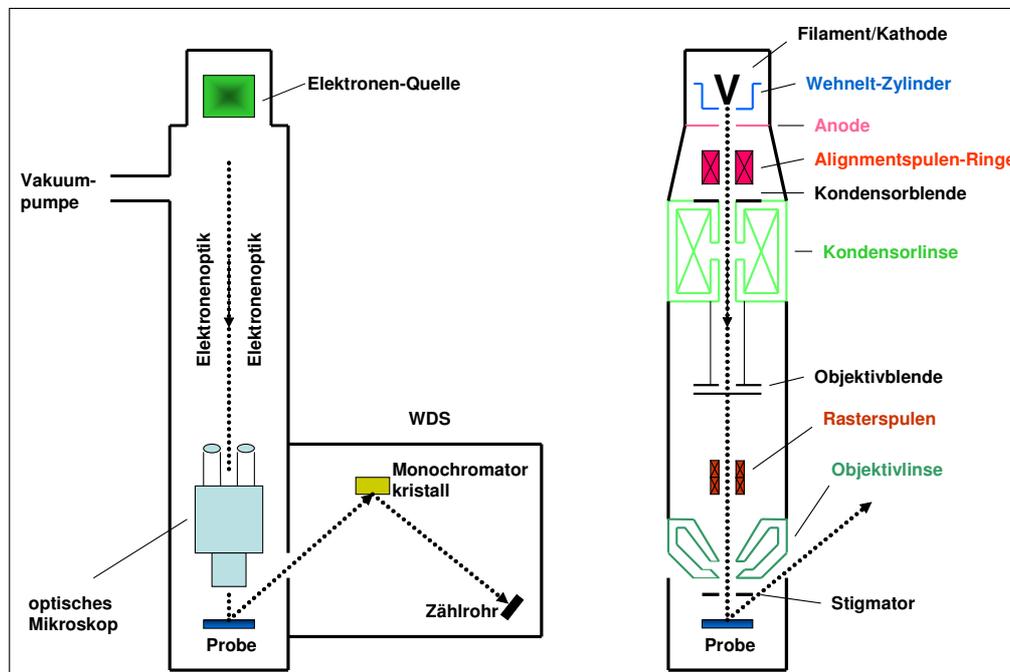


Abb. 2: Schematischer Aufbau einer Elektronenstrahl-Mikrsonde.

Er lässt sich grob in die drei Elemente Elektronen-Quelle, Elektronen-Optik und wellenlängendispersives Röntgenspektrometer (WDS) einteilen.

Als Elektronenquelle dient ein Filament aus Wolfram-Draht, der zu einer V-förmigen Spitze geformt ist. Durchfließt diesen Draht ein Strom von 2-3 Ampere, so ergibt sich ein Temperaturanstieg auf 2600-2700K der dazu führt, dass Elektronen aus dem Draht austreten können. Umgeben ist das Filament von einem negativ geladenen so genannten Wehnelt-Zylinder, der dafür sorgt, dass Elektronen nur von der Spitze des Filaments emittiert werden und so bereits eine Vorfokussierung des Elektronenstrahls stattfindet. Die Elektronen werden dann mit einer bestimmten Beschleunigungsspannung E_0 , die der kinetischen Energie der Elektronen entspricht, zu einer positiv geladenen Anode hin beschleunigt. Im Anschluss wird der Elektronenstrahl mittels einer Reihe von elektromagnetischen Linsen, den Kondensor- bzw. Objektivlinsen, fokussiert und auf eine bestimmte Stärke eingestellt. Hierbei kann die Fokusgröße auf ca. $1\mu\text{m}$ reduziert werden, wobei Probleme wie z.B. der Astigmatismus, der zu einem elliptischen Fokus führen würde, mit einem zwischengeschalteten Stigmator beseitigt werden können. Die Eindringtiefe des Strahls in die Probe ist abhängig von der

Beschleunigungsspannung E_0 und der durchschnittlichen Ordnungszahl Z der Probe. Sie beträgt ca. $1\mu\text{m}$. Die Messung und spektrale Zerlegung der charakteristischen Röntgenstrahlung wird mittels eines wellenlängendispersiven Spektrometers durchgeführt. Voraussetzung für die Auswertung der Spektren ist der proportionale Zusammenhang zwischen der Wellenlänge λ der Röntgenstrahlung und der Ordnungszahl Z des gemessenen Elements den Moseley bereits 1913 empirisch gefunden hat.

$$\text{So gilt für die } K_{\alpha}\text{-Serie (mit } R = \text{Rydberkonstante): } \frac{1}{\lambda} = \frac{3}{4} R(Z - 1)^2 \quad (2.6)$$

Die spektrale Zerlegung erfolgt an einem Kristall im Spektrometer und folgt dem Gesetz von Bragg zur Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen. Trifft ein Wellenzug der Wellenlänge λ unter dem Glanzwinkel θ auf einen kristallinen Körper, dessen Netzebenen den Abstand d haben, so wird es stets dann durch Interferenz zu einem Beugungsmaximum kommen, wenn der Gangunterschied zwischen den an den verschiedenen Netzebenen reflektierten Wellenzügen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge beträgt.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{Bragg'sche Gleichung}) \quad (2.7)$$

Durch die Variation der Kristallstellung und damit des Einfallswinkels θ können die verschiedenen Strahlungsanteile der Elemente spektral zerlegt und ausgewertet werden. Dabei zeigt die Lage der Röntgenlinien im Spektrum die qualitative, die Intensität der Linien die quantitative Zusammensetzung der Probe an.

Wie schon erwähnt treten neben der Röntgenstrahlung aber noch weitere Effekte beim Aufprall der Elektronen auf die Probe auf. So können Primärelektronen, vor allem im obersten Drittel des bestrahlten Probenvolumens durch den starken Aufprall auf die Atome der Probe auch zurückgestreut werden. Die Anzahl der so genannten Rückstreuelektronen ist dabei direkt abhängig von durchschnittlichen Atomzahl Z der Probenatome. So ist die Rückstreuelektronenintensität von Kohlenstoff ca. 8 %, während das von Uran bei 50 % liegt. Dieses Phänomen wird von der Rasterelektronen-Mikroskopie (SEM) genutzt, die häufig an eine Elektronenstrahl-Mikrosonde angekoppelt ist.

Zusätzlich zu den Rückstreuelektronen können auch Sekundärelektronen auftreten, die durch Ionisation der Probenatome entstehen und eine relativ geringe Energie haben. Dies hat zur Folge, dass die Sekundärelektronen nur von einer relativ kleinen Region an der Oberfläche

austreten können (da sie sonst absorbiert werden) und so eine größere räumliche Auflösung im Vergleich zu dem Rückstreuelektronenbild liefern.

2.3 Röntgenpulverdiffraktometrie

Wird ein kristallines Pulver mit monochromatischer Röntgenstrahlung beschossen, so tritt an den Netzebenen, für die die Bragg'sche Gleichung (siehe oben) erfüllt ist, Röntgenbeugung auf. Die auftretenden Reflexe werden in einem Zählrohr registriert und als Diffraktogramm dargestellt, das für jede kristalline Substanz einzigartig ist und als charakteristischer Fingerabdruck zur qualitativen Analyse der Substanz dienen kann. Durch die Messung der Intensität der Reflexe lassen sich, mit Einschränkungen, auch Aussagen über die quantitative Zusammensetzung einer mehrphasigen Probe machen. Abb. 3 zeigt den Aufbau eines herkömmlichen Bragg-Brentano-Pulverdiffraktometers.

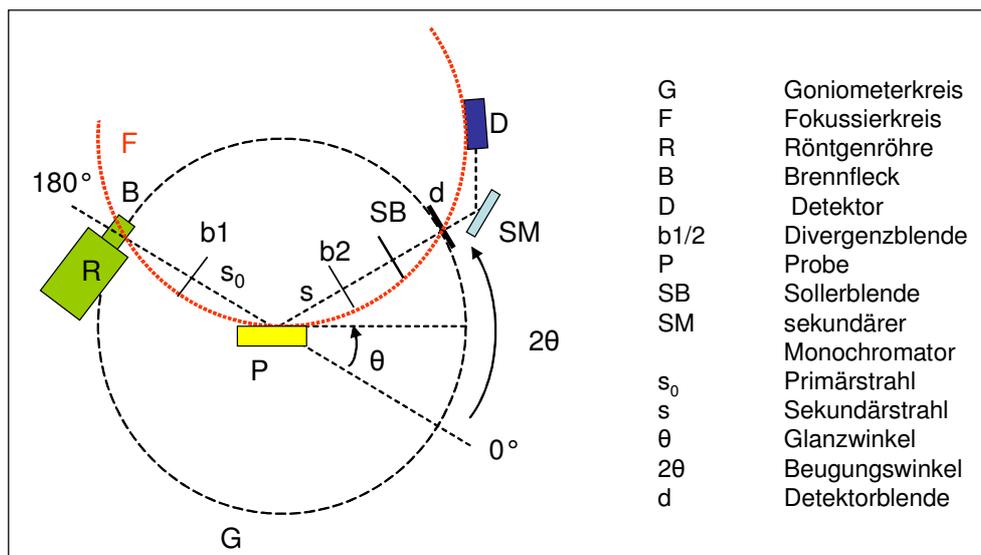


Abb. 3: Schematischer Aufbau eines Bragg-Brentano-Pulverdiffraktometers.

Eine ebene Probe wird mit einem divergierenden Strahlenbündel (Primärstrahl) im Rückstrahlverfahren beleuchtet. Die Intensität des reflektierten Strahlenbündels (Sekundärstrahl) wird mittels eines photoelektrischen Detektors (Szintillationszähler) gemessen. Der Detektor rotiert mit zweifacher Winkelgeschwindigkeit auf einer Goniometervorrichtung um eine im Zentrum angebrachte Probe, die ebenfalls auf einer rotierbaren Halterung angebracht sein kann. Der Brennfleck der Röntgenröhre sowie die Detektorblende befinden sich auf dem Goniometerkreis. Die Probenoberfläche liegt tangential

am Fokussierkreis an, man spricht daher beim „Bragg-Brentano“-Verfahren von einem parafokussierendem Verfahren [23].

3 Experimenteller Aufbau

3.1 Mikro-Raman-Spektrometer

Zur Aufnahme der Spektren wird ein Labram-Raman-Spektrometer verwendet, das sich durch einen besonders hohen Lichtdurchsatz bei niedrigen Laserintensitäten auszeichnet. Abb. 4 zeigt Aufbau und Strahlengang des Labram-Spektrometers der Firma Horiba-Jobin-Yvon.

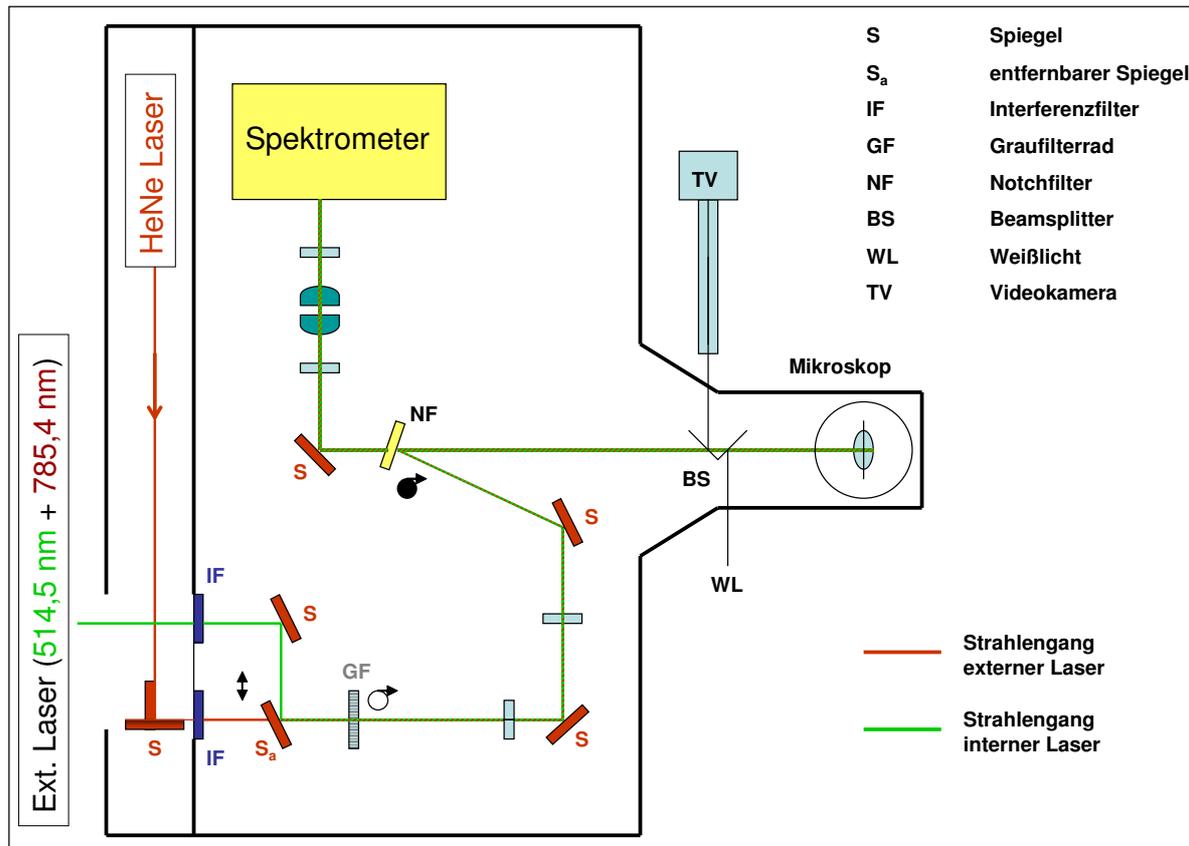


Abb. 4: Aufbau und Strahlengang des Labram-Spektrometers.

Es stehen drei verschiedene Anregungswellenlängen zur Verfügung: die 514,5 nm Linie eines Argon-Ionen-Lasers (Spektra Physics, Modell 2016), die 633 nm Linie des Labram-internen HeNe-Lasers und die 785 nm Linie eines Diodenlasers (SDL-XC 30). Der Wechsel zwischen diesen Wellenlängen erfolgt einfach durch den Austausch der zu jeder Wellenlänge gehörenden Notch- und Interferenzfilter, sowie durch die Montage eines zusätzlichen Spiegels im Strahlengang. Der spitze Winkel, unter dem der Laserstrahl am Notchfilter reflektiert wird, muss für jede Wellenlänge mit Hilfe verschiedener Spacer eingestellt werden. Das derart in das Mikroskop eingekoppelte Laserlicht wird mittels eines Mikroskopobjektivs auf die Probe fokussiert. Die maximale Laserleistung auf der Probe liegt zwischen 1 mW (633 nm) und 50

mW (514,5 nm). Über ein Graufilterrad, das von der Software angesteuert wird, kann diese aber noch abgeschwächt werden. Die Probe kann durch zwei Weißlichtquellen sowohl im Durchlicht, als auch im Auflicht beleuchtet werden. Da aus Sicherheitsgründen kein Okular vorgesehen ist, wird die Probe mit einer Videokamera beobachtet. Durch zwei bewegliche Strahlteiler kann die Auskoppelung der Bildinformation, sowie die Einkoppelung des Auflichts vorgenommen werden. Diese werden während der Messung durch einen Bajonettmechanismus aus dem Strahlengang entfernt. Zur Auswahl der Messpunkte wird die Probe mittels eines ansteuerbaren xy-Tisches (Merzhäuser) verfahren. Das von der Probe elastisch und inelastisch gestreute Laserlicht wird über das Mikroskopobjektiv wieder eingesammelt und trifft auf den Notchfilter, der nur das inelastisch gestreute Licht passieren lässt. Dieses gelangt über weitere Optiken zum Spektrometer, welches optional mit zwei, für die unterschiedlichen Anregungswellenlängen optimierten, Gittern ausgestattet ist (950 bzw. 1800 1/mm). Die Detektion der Spektren erfolgt mit Hilfe einer Peltier-gekühlten CCD-Kamera. Die spektrale Auflösung liegt bei ca. 4 cm^{-1} .

Zur Vergrößerung wurden die Mikroskopobjektive Olympus LMPlanFL 50x und 100x verwendet. Der Fokusbereich liegt dabei zwischen $0,471 \mu\text{m}$ (514,5 nm) und $0,719 \mu\text{m}$ (784,8 nm) für das 100x-Objektiv und $0,943 \mu\text{m}$ (514,5 nm) und $1,438 \mu\text{m}$ (784,8 nm) für das 50x-Objektiv.

3.2 Elektronenstrahl-Mikrosonde

Die chemische Zusammensetzung der analysierten Gläser wird mit Hilfe einer CAMECA SX50 Elektronenstrahl-Mikrosonde bestimmt, die mit vier wellenlängendispersiven Spektrometern ausgestattet ist. Die hohe räumliche Auflösung von $1\text{-}3 \mu\text{m}^3$, erlaubt die zerstörungsfreie *In-situ*-Analyse von archäologischem Probenmaterial. Dank einer speziellen Halterung, können Proben, die eine Größe von $40 \times 55 \times 18 \text{ mm}$ nicht überschreiten, als Ganzes in die Vakuumkammer eingeführt werden.

Die Beschleunigungsspannung liegt bei 15kV, die Strahlstromstärke beträgt 15 nA und der Durchmesser des Elektronenstrahls ist auf $25 \mu\text{m}$ festgelegt, da es bei kleineren Strahldurchmessern während der Analyse zu einer Hitze-bedingten Diffusion der Alkali-elemente im Glas kommen kann. Die elementcharakteristischen Röntgenlinien, sowie die Untergrundpositionen auf beiden Seiten der jeweiligen Röntgenlinie, werden mit 20 s Zählzeit/Linie gemessen (Fe, Cu und Co, 30 s).

Folgende Röntgenlinien werden verwendet:

K_{α} für Na, Mg, Al, Si, Ca, K, Cl, P, Mn, Fe, Co und Cu

L_{α} für Sn

L_{β} für Sb

M_{α} für Pb

Als Monochromatoren kommen drei verschiedene Kristalltypen zum Einsatz:

TAP für Na, Mg, Al und Si

PET für Ca, K, Cl, P, Sb, Pb und Sn

LIF für Mn, Fe, Co und Cu

Als Referenzstandards dienen synthetische Silicat- und Oxidminerale oder reine Elementstandards:

Andradit ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{SiO}_3\text{O}_{12}$) für Ca und Si

Albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) für Na

Corundum (Al_2O_3) für Al

MgO für Mg

Fe_2O_3 für Fe

MnTiO_3 für Mn

Orthoklas (KAlSi_3O_8) für K

Vanadinit ($\text{PbCl}(\text{VO}_4)_3$) für Cl

Apatit ($\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$) für P

Sb_2O_3 für Sb

PbS für Pb

Elemente: Cu, Co für Cu und Co

Die Matrixkorrektur wird nach Pouchou & Pichoir (PAP-Programm) der Firma CAMECA berechnet. Der analytische Fehler liegt bei weniger als 1 % relativ für Hauptelemente; je niedriger die Elementkonzentration, desto höher ist allerdings der analytische Fehler. Die analytische Nachweisgrenze, unterhalb derer die Elementgehalte nicht mehr sicher identifiziert werden können liegt bei einer Elementkonzentration von etwa 0,1 Gewichts-%.

Die gemessenen Elementkonzentrationen werden über Stöchiometriefaktoren in Oxide umgerechnet.

3.3 Röntgenpulverdiffraktometer

Die Messungen wurden an zwei verschiedenen Diffraktometern durchgeführt. Für die Analyse der Gläser stand ein PHILIPS Pulverdiffraktometer mit sekundärem Monochromator zur Verfügung. Die Beschleunigungsspannung beträgt 40 kV, die Strahlstromstärke 30 mA

an einer Kupferanode. Die Analyse der Wandmalereiprobe wurde mit einem Siemens D5000 theta/theta Diffraktometer (Beschleunigungsspannung 40 kV, Strahlstromstärke 35mA) durchgeführt. Die Diffraktogramme wurden in Schritten von $0,02^\circ$ aufgenommen, mit einer Zählzeit (counting times) von 2-10 s. Für die Phasenanalyse wurde das Programm JADE+ mit einer ICDD (JCPDS) Datenbank verwendet.

Teil I

Pigmentanalyse römischer Fresken aus den Provinzen Noricum, Raetien und Obergermanien

4 Einleitung

Die berühmtesten Beispiele für römische Wandmalerei finden sich in der kampanischen Stadt Pompeji und ihrer Umgebung (Mysterienvilla, Abb. 5, links). Die Stadt unterhalb des Vesuvus wurde bei einem verheerenden Vulkanausbruch im Jahr 79 n. Chr. von einer gigantischen Ascheschicht verschüttet und lieferte so, bei ihrer Wiederentdeckung, ein exaktes Bild vom Leben ihrer antiken Bewohner - eingefroren im Moment der Katastrophe. Weitere eindrucksvolle Beispiele für die Kunst der Wandbemalung gibt es aus der Hauptstadt Rom (Villa der Livia (Abb. 5, rechts), Domus Aurea), aber auch aus den verschiedenen Provinzen des römischen Reiches.

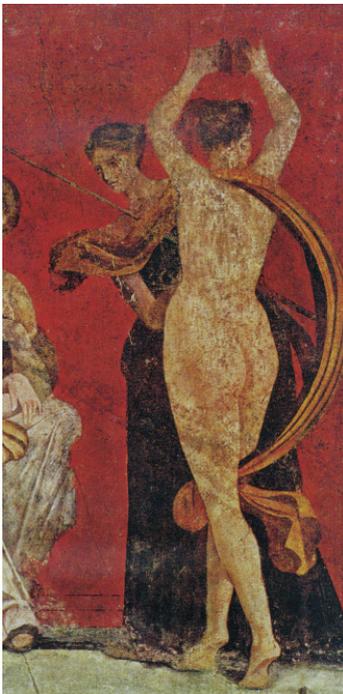


Abb. 5: Pompeji, Mysterienvilla, Ausschnitt aus der dionysischen Initiationsszene, 40-30 v. Chr. [24] (links); Gartenmalerei aus der Villa der Livia in Primaporta bei Rom [25] (rechts).

In der Ausstattung eines Hauses oder einer öffentlichen Einrichtung spiegeln sich nicht nur Geschmack, sondern auch die finanziellen Mittel des Besitzers wider, so dass man von Wanddekorationen als einem Statussymbol sprechen kann. Bis zum Beginn der Kaiserzeit war die Ausschmückung mit teuren Fresken ausschließlich der reichen, adligen Oberschicht vorbehalten, später wurde diese aber auch von den anderen Schichten übernommen, um damit die Zugehörigkeit zur höheren Gesellschaft unter Beweis zu stellen. Zudem kann man die zunehmende Beliebtheit der römischen Wandmalerei insbesondere bei Freigelassenen und der

Bevölkerung in den Provinzen, die sich ganz bewusst an den geschmacklichen Gepflogenheiten ihrer ehemaligen Herren bzw. Eroberer orientieren, als Indikator für den Romanisierungsgrad ansehen [26].

Wohlhabende Haushalte konnten sich eine Ausschmückung aller Räume mit Wandmalereien leisten, wobei aber Differenzierung zwischen der Qualität der Arbeiten in den Repräsentationsräumen, wie z. B. dem Atrium, und den weniger frequentierten Räumen, oder Diensträumen festzustellen ist [27]. Neben Privathäusern wurden auch öffentliche Gebäude aller Art, wie Bäder, Tempel, Militäranlagen oder Grabbauten mit Wanddekorationen versehen [28].

5 Grundlagen

5.1 Antike Quellen

Vornehmlich von zwei antiken Autoren sind Berichte über die Kunst der römischen Wandmalerei überliefert: Marcus Vitruvius Pollio (Ende 1. Jh. v. Chr.) dessen Buch „de architectura“ [29] um 25 v. Chr. erschienen ist, beschreibt den 1. sowie den 2. pompejanischen Wandmalereistil. Er zeigt sich im siebten Buch seines Werkes nicht eben begeistert von der prunkvollen neuen Mode in der Wandbemalung. *„Für die übrigen Zimmer, d.h. die, die im Frühling, Sommer und Herbst benutzt werden, auch für die Atrien und Peristyle sind von den Alten ganz bestimmte Verfahrensweisen für die (Anfertigung der) Gemälde festgesetzt: man malte ganz bestimmte Dinge naturgetreu ab. Denn durch Malerei wird eine Nachbildung dessen geschaffen, was ist oder sein kann, z.B. Menschen, Gebäude, Schiffe und andere Dinge. Von diesen ganz fest umrissenen und bestimmten Dingen werden ähnlich gebildete Nachbildungen entlehnt. Daher ahmten die Alten, die mit der Wandmalerei begannen, zunächst die Buntheit und das Anbringen von Marmorplatten nach, sodann Gesimse, rechteckige und keilförmige Streifen, die untereinander mannigfaltig verteilt waren. Später gingen sie dann dazu über, auch Gebäude und Ausladungen von Säulen und Giebeln nachzuahmen, in offenen Räumen aber wie z.B. Exedren wegen der Größe der Wände, Bühnenfronten, wie sie in Tragödien, Komödien oder Satyrspielen vorkommen, abzumalen, in Wandelgängen aber wegen ihrer Wandlängen die Wände mit verschiedenartigen Landschaftsbildern auszusmücken, wobei sie die Gemälde nach den ganz bestimmten Eigenarten der Örtlichkeiten schufen. Es werden nämlich Häfen, Vorgebirge, Gestade, Flüsse, Quellen, Meerengen, Heiligtümer, Wälder, Gebirge, Viehherden, Hirten abgemalt und*

anderes, was in ähnlicher Weise wie dies von der Natur geschaffen ist. Ebenso gibt es einige Wände, die an Stellen, wo sonst Statuen stehen, große Gemälde haben: Götterbilder oder die wohlgeordnete Darstellung von Mythen, aber auch die Kämpfe um Troja oder die Irrfahrten des Odysseus von Land zu Land. All dies, das als Nachbildung von wirklichen Dingen entlehnt wurde, wird jetzt in Folge eines entarteten Geschmacks abgelehnt; denn auf den Verputz malt man lieber Ungeheuerlichkeiten als naturgetreue Nachbildungen von ganz bestimmten Dingen.“ [30]

Trotz dieser ablehnenden Haltung gegenüber der illusionistischen Malweise des späten 2. pompejanischen Stils erläutert Vitruv detailliert Herkunft und Herstellung der natürlichen und künstlichen Pigmente, die zu seiner Zeit bekannt waren und in der Freskenmalerei von Bedeutung waren. Damit schuf er die wichtigste antike Quelle zur Verwendung von Pigmenten in der römischen Wandmalerei.

Ebenso lässt sich Gaius Plinius Secundus, Plinius der Ältere, (23-79 n.Chr.), der selbst beim Ausbruch des Vesuvs in Stabiae in der Nähe von Pompeji ums Leben kam, mit seiner Naturgeschichte „Naturalis historia“ [31] als Quelle heranziehen. In Band 35 dieser Kompilatorik gibt er den Wissensstand über die Wandmalerei bis zur ersten Hälfte des ersten nachchristlichen Jahrhunderts wieder und behandelt damit die Zeit bis zu den Fresken des 3. pompejanischen Stils.

„Nicht übergehen will ich auch Spurius Tadius aus der Zeit des vergöttlichten Kaisers Augustus, der als erster die reizvollste Art einführte, Wände mit Bildern zu bemalen von Landhäusern, Säulenhallen, Landschaften, Hainen, Wäldern, Hügeln, Fischteichen, Kanälen, Flüssen und Gestaden und was immer man will; und in diesen Bildern sind Menschen dargestellt, die darin spazieren gehen oder auf Schiffen fahren, andere, die übers Land zu ihren Villen kommen, auf Eseln reitend oder mit Wagen; andere wieder fischen, fangen Vögel, jagen oder ernten Wein. ... Er begann auch damit, Küstenstädte auf die Wände offener Terrassen zu bemalen: hübsch anzusehen und doch billig...“ [32]

5.2 Die vier pompejanischen Stile

Bereits 1882 teilte August Mau [33] die Wandmalerei von Pompeji in vier verschiedene Stile ein, deren Übergänge allerdings fließend sind. Die Bezeichnung pompejanische Stile ist heute nur noch aus Konvention erhalten, da sich das Zentrum der Entwicklung wohl in Rom befand. Ähnliche Dekorationen wurden in ganz Italien und in den Provinzen gemalt.

Der erste Stil [34] wird als Mauerwerk- oder Inkrustationsstil bezeichnet und in die Zeit von ca. 200-80 v. Chr. eingeordnet. Die Wände sind in eine Unterzone (aus großen, aufrecht gestellt Blöcken, so genannten Orthostaten), eine Mittelzone (aus mehreren Lagen von Quadern) und eine durchlaufende Oberzone (mit plastisch vorspringenden Ornamenten und Stuck, z.B. Fries mit Zahnschnitt) gegliedert und sollen hellenistische Architektureinheiten imitieren.

Im zweiten Stil (Architekturstil, ca. 80-20 v. Chr.) wird die Wand durch gemalte Architektur gegliedert. Anfangs werden den geschlossenen Quaderwänden z.B. Säulenordnungen vorgesetzt. Später werden die Wände aufgebrochen zu Durchblicken in Landschaften, die in eine Scheinarchitektur eingefügt sind. Damit bieten sich dem Betrachter Ausblicke in weite, perspektivisch dargestellte Fernen und eine Vergrößerung der eigentlichen räumlichen Verhältnisse wird vorgetäuscht (Abb. 6).

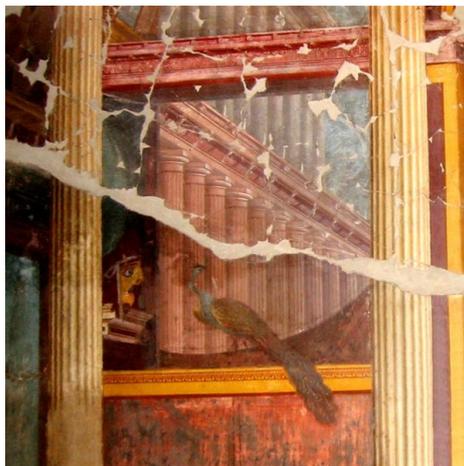


Abb. 6: Oplontis, Villa der Poppaea, Wandmalerei im 2. Stil [35].

Zusätzlich können figürliche Dekorationen in den Sockelzonen hinzukommen. Wegen ihrer Phantastik und Unmöglichkeit wurden diese wuchernden Architekturen von Vitruv heftig kritisiert. In der späten Phase des zweiten Stils werden dann Bilder anstelle der Durchblicke gemalt und die Architekturen reduziert.

Der dritte Stil (ornamentaler Stil/Kandelaberstil, ca. 20 v. Chr. – 54 n. Chr.) führt die Tendenzen des späten zweiten Stils zur Verflächigung der Wand fort, die so zur reinen Malfläche und zum Bildträger wird. Große Farbflächen schaffen eine strenge Symmetrie, die durch zarte, an Kandelaber erinnernde Gebilde, die aus den Säulen des 2. Stils hervorgegangen sind, aufgelockert wird. Im Zentrum der Wand befindet sich jetzt ein Mittelbild in dem Figuren eines mythologischen Themas auftreten. In der zweiten Phase des

dritten Stils gewinnen barockisierende Formen die Oberhand, die Oberzone beginnt mit ihrer ornamentalen Verzierung eine beherrschende Rolle zu spielen (Abb. 7).

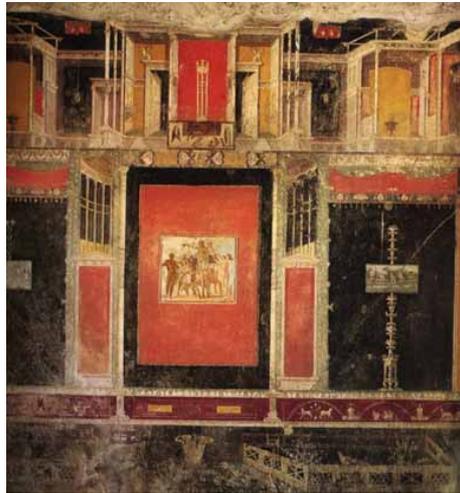


Abb. 7: Pompeji, Haus des Lucretius Fronto, Wandmalerei im späten 3. Stil [36].

Der vierte Stil (Phantasiestil 41-79 n. Chr.) ist der unabhängigste Stil der pompejanischen Wandmalerei. Er vereint Elemente aus den vorhergehenden Stilen und ist durch einen besonderen Reichtum an Ornamentik geprägt.



Abb. 8: Pompeji, Haus der Vestalinnen, Wandmalerei im 4. Stil [37].

Es können einfache Felder aneinandergesetzt werden, aber auch aufwendige Architekturen. Die Wand wird dezentralisiert, in der Mittelzone können große, aneinander gereihte Tücher oder Teppiche mit textilen Mustern dargestellt sein. Zwischen diesen erscheinen Durchblicke auf zarte, barocke Filigranarchitekturen, in Seitenfeldern werden kleine, schwebende Misch- und Fabelwesen gezeigt. In der Oberzone verbinden Girlanden phantastische

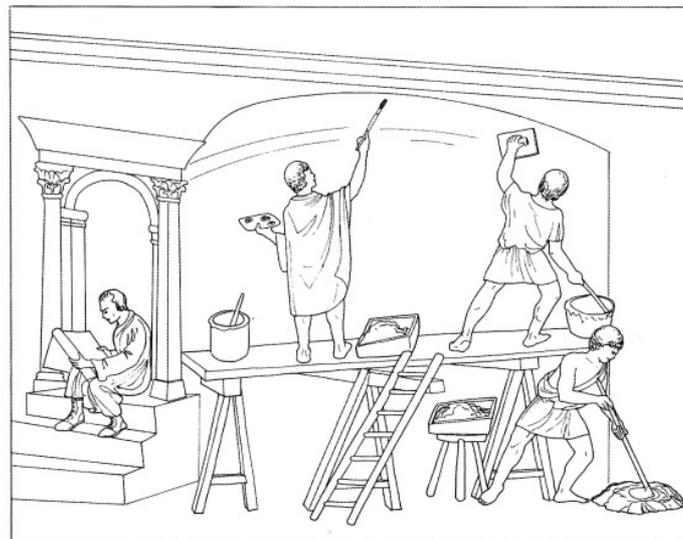
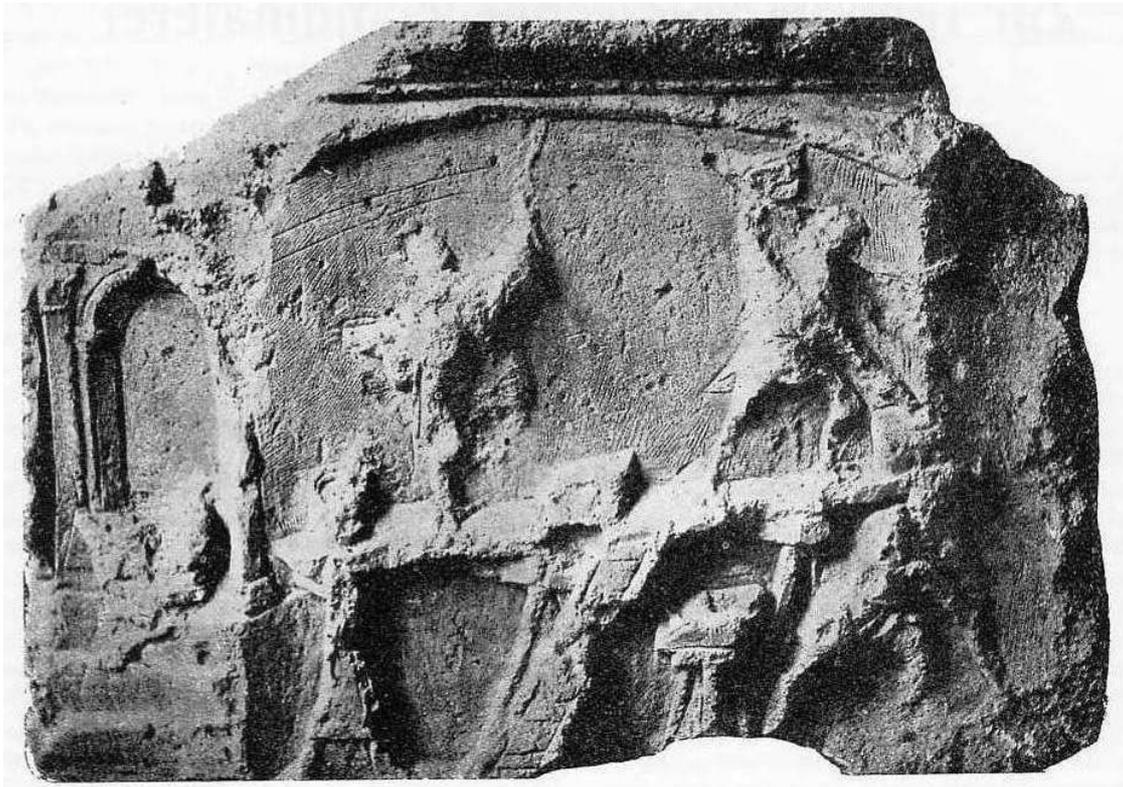
Architekturgebilde, auf denen Tiere und andere Wesen sitzen können (Abb. 8). Die gesamte Wandgestaltung ist als illusionistisch zu bezeichnen.

5.3 Provinzialrömische Wandmalerei nördlich der Alpen

Die Entwicklung der römischen Wandmalerei in den Provinzen nördlich der Alpen ist auf Grund des schlechten Erhaltungszustands der Funde wesentlich schwerer zu verfolgen als im Mutterland Italien. Mit den Truppen kamen auch Maler in die neu eroberten Gebiete und richteten vor Ort eigene Malerwerkstätten ein. Nachdem zu Beginn die italischen Malereien als Vorbilder dienten, entwickelte sich bald ein eigenes Repertoire. Vor allem so genannte Kandelaberwände und einfache Felderwände waren beliebt. Architekturmalerei findet sich nur selten. Im 2. Jh. n. Chr. lassen sich auch viele Wanddekorationen im Tapetenstil nachweisen. Mit Musterbüchern als Vorlagen fanden derartige Dekorationen überall Verbreitung. [38]

5.4 Die Maler

Da körperliche Arbeit von den oberen Schichten im römischen Reich als gering geschätzt wurde, war die soziale Stellung der Handwerker und damit auch der Maler niedrig. Ausnahmen bildeten Vertreter der republikanischen Oberschicht, die aber keine berufsmäßigen Maler waren, sondern unentgeltlich arbeiteten. Abgesehen davon belegen die Inschriften, dass es sich bei den Malern meist um Freigelassene handelte. Trotz der geringen Wertschätzung durch die Oberschicht, deutet die große Anzahl von Grabinschriften darauf hin, dass die Mitglieder dieses Handwerkzweigs ein gewisses Selbstbewusstsein und Selbstverständnis vorweisen konnten. Unter den zahlreichen Darstellungen handwerklicher Tätigkeiten auf antiken Reliefs ist nur eines mit einer Malerszene überliefert (Abb. 9).



**Abb. 9: Relief vom Grabdenkmal eines römischen Malers in Sens (Dep. Yonne, Frankreich), 2. Jh. n. Chr.
Umzeichnung von J.-P. Adam. [39].**

Die Szene zeigt vier Männer bei der Arbeit an einer Wanddekoration. Rechts unten ist ein Handwerker mit der Bereitung des Kalks beschäftigt; hinter ihm befindet sich in einem Holzkasten bereits von ihm gemischter Mörtel. Über ihm, auf einem Holzgerüst, ist ein Maurer dabei, den Putz, den er aus einem Kübel schöpft, mit einem Glättgerät aufzutragen. Bei ihm handelt es sich um einen *tector*, ein Handwerksberuf, der aus antiken Inschriften oft

bezeugt ist [40]. Der *tector* ist für den Verputz der Wände zuständig, kann aber auch einfache Malarbeiten, wie z.B. das Anstreichen einfarbiger Flächen, übernehmen [41]. Links von dem Maurer ist ein Maler, bekleidet mit einer Art Umhang, bei der Arbeit. Er hält in der linken Hand die Palette und mit der Rechten einen Pinsel. Dieser so genannte *pictor*, war ausschließlich auf die Malerei spezialisiert. Am linken Bildrand sitzt ein Mann mit einer Buchrolle auf einer Treppe. Hier handelt es sich um den Meister, der die Bildvorlage auf der Rolle studiert [42].

Neben der Unterscheidung zwischen *pictor* und *tector*, gab es in der Spätantike noch eine weitere Differenzierung von *pictor imaginarius* und *pictor parietarius*. Während Letzterer nur mit nichtfigürlicher Wandmalerei in Verbindung gebracht wird, war der *pictor imaginarius* für die figürlichen Szenen der Dekoration zuständig. Zusätzlich finden noch *pictores pelegriini* Erwähnung, so dass, zumindest für die Spätantike, auch umherziehende Maler belegt sind [41]. In einer Inschrift aus Augsburg ist von einem *pictor miles* die Rede [43]. Neben dem zivilen Bereich, waren also auch beim Militär Maler beschäftigt, die zur jeweiligen Truppe gehörten und für die Ausmalung der Militärlager sorgten [44].

Ab dem 2. Jh. n. Chr. nehmen die Zeugnisse dafür zu, dass die Maler an Ansehen und sozialem Status gewannen. So ist beispielsweise ein Grab eines Malers in Nida/Heddernheim bei Frankfurt aus der Mitte des 2. Jh. n. Chr. mit zahlreichen Beigaben ausgestattet worden [45].

5.5 Die Technik römischer Wandmalerei

5.5.1 Putzaufbau

Der Putzauftrag ist aus zwei Hauptbestandteilen zusammengesetzt, dem *Arriccio*, einem Grobputz bestehend aus einer oder mehrerer Mörtelschichten und dem *Intonaco*, einem aus mehreren Schichten aufgebauten Feinputz. Schon Vitruv beschreibt den genauen Aufbau und die Folge der einzelnen Schichten:

„Nachdem die Gesimse hergestellt sind, müssen die Wände möglichst rauh beworfen werden, später aber soll darüber, wenn die Berappung fast trocken ist, eine Putzschicht von Sandmörtel so angebracht werden, dass die Längen nach dem Richtscheit und der Schnur, die Höhen nach dem Lot, die Ecken nach dem Winkelmaß ausgeführt werden. (...) Wenn diese Putzschicht zu trocknen beginnt, soll eine zweite und eine dritte Schicht darüber gelegt werden. (...) Dann muss eine Mörtelschicht aus grobkörnigem Marmor hergestellt werden, wobei der Mörtel so gemischt wird, dass er, wenn er durchgearbeitet wird, nicht an der

Mauerkelle hängen bleibt, sondern sich das Eisen rein aus der Mörtelpfanne löst. Ist die Schicht aus grobkörnigem Marmor aufgelegt und im Trocknen begriffen, soll eine zweite, mittelfeine aufgelegt werden; wenn diese durchgearbeitet und gut abgerieben ist, soll eine noch feinere aufgelegt werden. Wenn so die Wände mit drei Schichten feinsandigen Mörtels und ebenso (mit drei Schichten) Marmormörtel gefestigt sind, werden sie weder Risse noch irgendeine andere Beschädigung bekommen können.“ [46]

Diese Art von nach außen hin immer dünner werdenden Mehrschichtputzen, die „nass in nass“ aufgetragen werden müssen, entsprach zwar der höchsten römischen Freskenkunst, fand in der Realität aber nur äußerst selten Anwendung. So findet man in den Provinzen meist nur eine einzige dünne Feinputzschicht aus Kalk, während die Grobputzschichten in Dicke und Anzahl stark variieren können. Um den Putz, wie z.B. bei Badeanlagen, wasserbeständig zu machen, wurde der Mörtel mit sehr feinem Ziegelsplitt vermischt [47].

Der berühmte Glanz mancher römischer Wandmalereien entstand nach Vitruv folgendermaßen:

„Wenn aber der feste Putz infolge von Bearbeitung mit Liacula (einem Glättgerät) noch verdichtet und mit hartem festem Marmorweiß (Marmormehl) geschliffen ist, werden die Wände, wenn die Farben zugleich mit dem Putz aufgetragen werden, einen schimmernden Glanz zeigen.“ [48]

5.5.2 Maltechnik

Die meisten Wandmalereien wurden in der Fresco-Technik (*fresco buono*) gemalt, das heißt, der Putz wurde in Tagewerken (*giornata di lavoro*) oder Gerüstgängen frisch aufgetragen und noch am selben Tag, also in feuchtem Zustand, bemalt. Nicht genutzter Putz musste am Abend wieder entfernt werden, was meist an Feld- oder Motivgrenzen geschah [42].

Beim so genannten „Abbinden“ reagiert das Kalkwasser ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), mit dem die Pigmente zuvor angemischt wurden, mit dem Kohlendioxid in der Luft zu Kalziumcarbonat (CaCO_3) und bindet so die Pigmente beim Trocknen an der Oberfläche [49].



Der Vorteil gegenüber der so genannten *secco* Malerei liegt in der längeren Haltbarkeit der *fresco* Malerei, da diese besser an der Oberfläche haftet und nicht so leicht abplatzen kann. Zudem kann auf eine Beimischung von Bindemitteln bei den meisten Farben verzichtet

werden. Eine Ausnahme stellt unter anderem Schwarz dar, das immer mit Leim angerührt werden musste [50].

5.6 Pigmente in der Wandmalerei

5.6.1 Weiß

In den Provinzen wurde zum Weißen der Wände meist Kalk verwendet, dessen Hauptbestandteil Kalzit (Calciumcarbonat, CaCO_3) darstellt. Es ist ein einfach aus der Umgebung zu beschaffendes, billiges Pigment, das auch beim Wandverputz zum Einsatz kommt. Neben reinem gebrannten bzw. gelöschten Kalk oder gemahlenem Marmor [51], kann auch Aragonit (eine weniger stabile Modifikation des Kalzits) oder Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) in der weißen Phase vorliegen, so dass als Quelle Muschelschalen oder dolomitischer Kalk in Frage kommen [52].

Neben dem Kalk stellt das künstlich hergestellte Bleiweiß das wichtigste Weißpigment der Antike dar, das sowohl in Pompeji, als auch in den Provinzen Verwendung fand [45, 53]. Noch bis zur Neuzeit behielt es seine Bedeutung, wurde aber wegen seiner Giftigkeit und seiner Neigung zum Nachdunkeln zu Beginn des 20. Jahrhunderts durch andere Weißfarben wie z.B. Titandioxid verdrängt. Seine Herstellung wird schon bei Vitruv beschrieben:

„In Rhodos legen sie in Fässer Reisig, gießen Essig darüber und legen auf das Reisig Bleiklumpen. Dann verschließen sie die Fässer mit Deckeln, damit der eingeschlossene Essigdunst nicht entweicht. Wenn sie (die Fässer) nach einer bestimmten Zeit öffnen, finden sie die Bleiklumpen als Bleiweiß wieder.“ [54]

Dieses Bleiweiß ist ein Bleihydroxycarbonat ($\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$), das durch lange Lagerung im Boden nur noch als neutrales Bleicarbonat (PbCO_3) nachgewiesen werden kann [45].

5.6.2 Schwarz

Das Schwarz der römischen Wandmalereien wurde stets aus Kohle oder Ruß gewonnen, die aus amorphem Kohlenstoff bestehen. Bei Vitruv wird die „großtechnische“ Produktion von Ruß als „künstlichem Schwarz“ für die Wandmalerei beschrieben:

„Es wird nämlich ein umwölbter Raum ähnlich einem Schwitzbad gebaut, der mit Marmorstück sorgfältig verkleidet und geglättet wird. Vor diesem wird ein kleiner Ofen aufgestellt, der Abzugslöcher in den Raum hat, und sein Heizloch wird sehr sorgfältig dicht gemacht, damit die Flamme nicht herausschlägt. In den Ofen wird Harz gelegt. Wenn die

Kraft des Feuers dies verbrennt, zwingt sie es, durch die Löcher in das Innere des Raumes Ruß zu entsenden, der sich ringsum an der Wand und am Gewölbe festsetzt. Von dort wird er gesammelt und (...) den Rest vermischen die Verputzarbeiter mit Leim und verwenden ihn als Wandanstrich.“ [55]

Auch die Herstellung im kleinen Maßstab wird erläutert:

„Man zünde Reisig oder Kienspäne an; wenn sie verkohlen, lösche man sie aus, und dann zerstoße man die verkohlte Masse zusammen mit Leim in einem Mörser.“ [56]

Neben Harz und Reisig können auch Knochen, Fruchtkerne, Schalen [57] oder getrocknete Weinhefe [58] verkohlt werden. Letztere soll ein besonders schönes Schwarz erzeugen.

5.6.3 Blau

Nach Plinius waren drei verschiedene Blaupigmente in der römischen Welt bekannt, die alle den Beinamen *caeruleum* (himmelblau) trugen [59]. Am wertvollsten war das *Caeruleum Scythicum* aus dem Mittleren Osten, als Pigment auch als Ultramarin (jenseits der See) bekannt, das aus Lapis Lazuli gewonnen wurde. Dieser Edelstein besteht hauptsächlich aus Lasurit ($\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_n$), dessen S_3^- -Radikalanionen für die blaue Färbung verantwortlich sind. Er ist an seinen leuchtenden goldenen Pyrit-Einschlüssen zu erkennen, ein Merkmal, das beim Zerreiben verloren geht; zudem verblasst das Pulver bei zunehmender Feinheit [60]. Auf Grund seines hohen Preises und der geringen Verfügbarkeit war Lapis Lazuli also für großflächige Wandmalerei wenig geeignet. Er konnte bisher in Pompeji [61] und Spanien [62] nachgewiesen werden.

Das zweite von Plinius erwähnte Blaupigment ist *Caeruleum Cyprium*, bei dem es sich wohl um basisches Kupfercarbonat ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), auch bekannt als Bergblau oder Azurit, handelt. Das tiefblaue Mineral ist empfindlich gegen Brand, organische Zersetzungsprodukte und Huminsäuren [63] und daher nur in wenigen Fällen über die Jahrtausende erhalten geblieben, wie z.B. in Pompeji [61].

Am weitesten verbreitet war aber das dritte, von Plinius erwähnte Pigment, das so genannte *Caeruleum Aegyptium* oder Ägyptisch Blau. Seine Vorteile liegen in seiner Beständigkeit und der leichten Verfügbarkeit und daher im niedrigen Preis. Es handelt sich um ein synthetisches Pigment aus den preiswerten Rohstoffen Kupfer, Quarzsand, Kalk und Soda, das bei 900-1000°C hergestellt wird und in Pigmentkugeln gehandelt wurde. Sein Farbträger ist das Mineral Cuprorivait ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$), neben dem meist noch Glas und Quarz vorliegen. Seine Herstellung, die in Alexandria erfunden worden sein soll, wird bei Vitruv beschrieben:

„Es wird nämlich Sand mit kohlensaurem Natron so fein verrieben, dass die Mischung wie Mehl wird; kyprisches Kupfer, mit rauen Feilen zu Raspelspänen zurechtgemacht, damit gemischt, wird (mit Wasser) besprengt, damit sich die Mischung zusammenballen lässt. Dann werden durch drehende Bewegungen mit den Händen Kügelchen geformt und diese so zusammengestellt, dass sie trocknen. Wenn sie trocken sind, werden sie in einen irdenen Topf gelegt, und die Töpfe werden in den Glühofen gestellt. Wenn so das Kupfer und der Sand dadurch, dass sie von der Macht des Feuers erhitzt werden, zusammenschmelzen, verlieren sie (...) ihre Eigenheiten und nehmen (...) eine blaue Farbe an.“ [64]

Neben Alexandria nennt Vitruv Puteoli (Italien) als Hauptherstellungsort von Ägyptisch Blau (der in Puteoli verwendete Sand stammt wahrscheinlich vom Strand von Cumae und enthält Abrieb aus Muschelschalen, daher ist eine Kalkzugabe hier nicht nötig). Vermutlich wurde das Pigment aber auch in den Provinzen an vielen verschiedenen Stellen vor Ort für die Wandmalereien synthetisiert [65].

5.6.4 Grün

Die Bezeichnung „grüne Erde“ steht für ein Grünpigment, das schon in der Antike eine weite Verwendung fand und sich hauptsächlich aus den glimmerähnlichen Kalium-Aluminium-Eisen-Hydroxysilikaten Glaukonit und Seladonit zusammensetzt.

Seladonit $(K(Mg,Fe^{2+})(Fe^{3+},Al)Si_4O_{10}(OH)_2)$ ist ein eisenhaltiges Tonmineral, das als Mandelfüllung in basischen Ergussgestein vorkommt und hydrothermal entsteht.

Glaukonit $(K,Na)(Fe^{3+},Al,Mg)_2[(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2]$ ist sedimentär-mariner Herkunft und findet sich in Sanden oder Kreide [66]. Insgesamt kommt Glaukonit-haltige grüne Erde wesentlich häufiger vor, als die wertvollere Seladonit-haltige Variante [67].

Die Unterscheidung der beiden Mineralien wird vornehmlich herkunftsbedingt durchgeführt, eine Differenzierung auf Grund naturwissenschaftlicher Meßmethoden stellt sich schwierig dar. Die Anwendung dieses natürlichen Farbstoffs in der römischen Wandmalerei ist für viele Beispiele belegt, zahlreiche Fundstellen für „grüne Erde“ waren im Altertum bekannt. Auch Vitruv erwähnt: „Grüne Kreide findet man an mehreren Plätzen, aber die beste in Smyrna.“ [68]

Daneben befanden sich große Abbaugelände auf Zypern und am Monte Baldo bei Verona.

Neben der am häufigsten verwendeten grünen Erde findet sich in wenigen Beispielen, wie in Pompeji oder Spanien (Burgos) [69] auch Malachit (basisches Kupfercarbonat $(Cu_2(CO_3)(OH)_2)$) und Kupfergrün, bekannt als Grünspan (basisches Kupferacetat

($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) als Grünpigment in der römischen Wandmalerei. Letzteres wurde ganz ähnlich dem Bleiweiß hergestellt, nur dass statt Bleiklumpen Kupferbleche als Ausgangsmaterial dienten [70].

5.6.5 Gelb

„Zuerst aber will ich über die Farben sprechen, die als fertige Naturerzeugnisse gegraben werden, wie Berggelb (Ocker), das griechisch „Ochra“ heißt. Dies aber wird an vielen Stellen, zum Beispiel auch in Italien gefunden.“ [71]

Das farbgebende Mineral in Vitruvs Berggelb oder Ocker ist Goethit (benannt nach dem Dichter Johann Wolfgang von Goethe), ein Eisenoxidhydroxid ($\alpha\text{-FeOOH}$). Da es ein oberflächennahes Verwitterungsprodukt anderer Eisenoxide darstellt, war es relativ leicht zu beschaffen. Der gelbe Ocker, der den Römern auch unter der Bezeichnung *sil* bekannt war [72], ist seit vorgeschichtlicher Zeit das Gelbpigment schlechthin und ist bis in die Moderne beliebt geblieben. Insgesamt ist es mit großem Abstand das am häufigsten verwendete Gelbpigment in den untersuchten Wandmalereien.

In wenigen Fällen finden sich auch andere Gelbpigmente in der Wandmalerei. So wurde in Pompeji auch Auripigment/Orpiment (Arsensulfid, As_2S_3) entdeckt, während man auf Wanddekorationen in England und Spanien Spuren von gelbem Blei(II)oxid (PbO), bekannt als Massicot gefunden hat.

5.6.6 Rot

5.6.6.1 Ockerrot

Nah verwandt mit dem Berggelb ist der rote Ocker, der ebenso zu den Naturfarben gehört und weit verbreitet ist. Er besteht hauptsächlich aus Hämatit, einem Eisenoxid (Fe_2O_3), das zu den frühesten, vom Menschen genutzten, mineralischen Rohstoffen zählt. Der Name leitet sich aus dem Griechischen ab und bedeutet „Blutstein“ (hämos = Blut). Verantwortlich für die rote Farbe ist das dreiwertige Eisen (Fe^{3+}). In der Natur findet sich Hämatit in gut kristallisierter Form (Eisenglanz) aber auch in dichten, erdigen Massen (Röteln, roter Ocker), die schon in prähistorischer Zeit für Malereien auf Stein genutzt wurden. Als Quellen nennt Vitruv Sinope am Pontus, Ägypten, die Balearischen Inseln und Lemnos. Es ist aber anzunehmen, dass roter Ocker auch an vielen weiteren Stellen gegraben wurde [73].

Neben dem natürlichen roten Ocker wurde auch gebrannter gelber oder roter Ocker, so genannter *rubrica* für eine besonders intensive rote Farbe verwendet.

5.6.6.2 Zinnoberrot

Als ein besonders strahlendes Rotpigment gilt Zinnober (Quecksilbersulfid, HgS), ein Mineral, das schon seit der Antike in China, Ägypten und Griechenland bekannt war. Der Name *cinnabrum* leitet sich von *kinnabari* (griechisch = Drachenblut) ab, und bezieht sich auf das blutrot gefärbte Harz des Drachenblutbaumes.

Vitruv nennt es „minium“ und berichtet: *„Wer nämlich von den Alten scheint nicht Zinnober sparsam wie ein Heilmittel verwendet zu haben? Aber heutzutage werden häufig weit und breit ganze Wände damit bestrichen.“* [74]

Tatsächlich findet man das Pigment im 1. pompejanischen Stil noch gar nicht, während es im 2. Stil auf ganzen Wänden erstrahlt und sich bis zum 4. Stil hielt. Allerdings wurde es dann nur noch für Details benutzt. Die Gründe dafür sind praktischer und ökonomischer Natur, aber auch der Geschmack hatte sich gewandelt, nach Plinius galt es als „zu lebhaft“ [32].

Es handelt sich um ein überaus wertvolles Mineral, aus dem heute noch Quecksilber gewonnen wird. Das prominenteste Beispiel für die Verwendung von Zinnober in der römischen Wandmalerei sind die Fresken aus der Mysterien-Villa in Pompeji. Allerdings ist Zinnober kein lichtechtes Pigment. Unter Einwirkung von Sonnenstrahlung wandelt es sich in seine schwarze Form um; das war den Römern bereits bekannt, so dass sie es nur in Räumen einsetzten, die keiner Lichteinwirkung ausgesetzt waren:

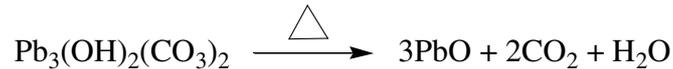
„In offenen Räumen aber, d.h. in Peristylen oder Exedren oder anderen derartigen Räumen, in die Sonne und Mond ihre glänzenden Strahlen eindringen lassen können, wird es, wenn von diesen eine Stelle berührt wird, beschädigt und wird, da die Farbe ihre Widerstandskraft verloren hat, dunkel.“ [75]

Zu finden war das Mineral in römischer Zeit nur in Spanien (Almaden, Tarna [76]), in der Türkei (die Nutzung von Zinnober aus Ephesos war aber zu Vitruvs Zeiten schon eingestellt, da „seine Wartung zu aufwendig ist“ [77]) und im Gebiet des heutigen Serbien; das größte Abbaugbiet der Römer befand sich wohl in Almaden (Zentralspanien), das Material wurde aber in Rom raffiniert. Die spanischen Bergwerke standen unter staatlicher Kontrolle, der Quecksilberpreis wurde festgesetzt und der jährliche Abbau begrenzt; das Unternehmen wurde von einer Gesellschaft geführt, deren Mitglieder Staatspächter waren und das Monopol

besaßen. Auf Grund des sehr hohen Quecksilberpreises kam es vor, dass Zinnober mit Bleirot, Ziegenblut oder zerdrückten Vogelbeeren verfälscht und gestreckt wurde [78].

5.6.6.3 Bleirot und Sandarak

Ein weiteres, weitaus günstigeres Rotpigment ist das Bleirot (α -PbO, Lithargit), das durch Glühen von Bleiweiß unter CO_2 -Verlust neben dem gelben β -PbO (Massicot) entsteht.



Vitruv beschreibt seine Herstellung, verwechselt es allerdings mit Sandarak, der die gleiche Farbe hat, aber aus Arsensulfid besteht:

„Wird Bleiweiß im Glühofen erhitzt, wird mit Veränderung der Farbe unter der Hitze des Feuers Sandarak erzeugt. Dieses Verfahren haben die Menschen zufällig durch eine Feuersbrunst kennen gelernt.“ [79]

Anscheinend waren die Römer in der Lage, die Glühbedingungen so zu variieren, dass sie aus Bleiweiß je nach Wunsch ein rotes oder gelbes Pigment herstellen konnten. Während α -PbO unterhalb 530°C stabil ist, ist die gelbe Hochtemperaturform β -PbO bei niedrigen Temperaturen als metastabile Phase beständig.

Wird gelbes β -PbO zwischen 350 - 573°C in sauerstofffreier Atmosphäre geglüht, so entsteht orange-rotes Pb_3O_4 , bekannt als Mennige [45], das von Vitruv nicht erwähnt wird, aber auf Wandmalereien in Pompeji gefunden wurde.

Als weiteres Rotpigment konnte Arsensulfid As_2S_2 , das als Sandarak oder Realgar bezeichnet wird, in Pompeji als Pigment nachgewiesen werden [53].

Auf Grund seiner Lichtempfindlichkeit eignet es sich aber wie auch Zinnober nur zur Ausmalung von Innenräumen.

5.7 Forschungsgeschichte der Wandmalereien in den Nordwestprovinzen

Im Gegensatz zu den Malereien aus Italien erfreuten sich die Wandmalereien nördlich der Alpen lange Zeit geringerer Aufmerksamkeit durch die Archäologen. Dies hing einerseits mit dem schlechten Erhaltungszustand (meist nur Fragmente) zusammen, andererseits aber auch mit der nicht ganz so hohen Qualität der Funde, verglichen mit den italischen Fresken.

Hier soll ein kurzer Abriss der archäologischen und naturwissenschaftlichen Forschungsgeschichte provinzialrömischer Wandmalerei gegeben werden.

5.7.1 Archäologische Untersuchungen

Nachdem bereits im Jahr 1878 F. Hettner [80] die Funde am „Kölner Thor“ in Bonn publiziert hatte, folgten nur wenige weitere Veröffentlichungen, bis W. Drack ab 1950 eine umfassende Studie über die Wandmalereien aus der Schweiz vorlegte [81]. Ebenso beschäftigte man sich in Großbritannien (Liversidge [82]), Frankreich (Barbet [83]) und den Niederlanden (Peters [84]) eingehend mit der dortigen provinzialrömischen Wandmalerei. In Österreich setzte sich H. Kenner bereits 1947 mit den Wandmalereien aus Virunum [85] und 1985 mit den herausragenden Fresken vom Magdalensberg [86] auseinander. Im Gegensatz dazu entwickelte sich in Deutschland das Interesse an diesem Thema nur zögerlich. A. Linfert [38] publizierte 1975 eine Zusammenfassung über die „Römische Wandmalerei der nordwestlichen Provinzen“, nachdem er sich zuvor mit Malereien aus Köln beschäftigt hatte. R. Thomas legte zum ersten Mal einen Überblick über die gesamten in einer großen Römerstadt in Deutschland gefundenen Wandmalereien vor, als sie 1993 das Kölner Material veröffentlichte [87]. Zusätzlich wurden immer wieder kleinere Komplexe wie Schwangau (Zahlhaas [88]) oder Bad Kreuznach [89] und Bad Neuenahr-Ahrweiler [90] (Gogräfe) untersucht. Zuletzt hat N. Willburger 2004 eine umfassende Arbeit über die römische Wandmalerei in Augsburg vorgelegt [47].

5.7.2 Archäometrische Analysen

Neben dieser Auseinandersetzung mit römischen Fresken unter rein archäologischen Gesichtspunkten wurde aber auch relativ früh eine naturwissenschaftliche Bearbeitung des Fundmaterials üblich, um detaillierte Kenntnisse über Aufbau und Zusammensetzung der Wanddekorationen zu erhalten.

Als Vorreiter auf dem Gebiet der naturwissenschaftlichen Untersuchung römischer Wandmalerei in den Provinzen sind W. Noll, L. Born und R. Holm zu nennen, die an Material aus der Kölner Domgrabung schon 1975 eine Analyse der Pigmente und des Putzaufbaus mittels Röntgenbeugung, Elementanalyse und Elektronenmikroskopie vornahmen [91].

Ebenso sind H. Bachmann und W. Czysz hervorzuheben, die 1977 das „Grab eines Malers aus Nida-Hedderheim“ bei Frankfurt untersuchten und die gefundenen Pigmente mit Röntgenbeugung und Elementanalyse identifizierten [45].

In neuerer Zeit veröffentlichten M. Daszkewicz, G. Schneider und J. Riederer 2001 Untersuchungen von römischen Wandmalereifragmenten und Pigmenten aus der Colonia Ulpia Traiana, dem heutigen Xanten [92]. Hierbei kamen unter anderem HPLC-Analyse, Infrarotspektroskopie und Elektronenstrahlmikrosondentechnik zum Einsatz.

Mit der zunehmenden Bedeutung der Raman-Spektroskopie in den letzten Jahrzehnten, wurde diese Methode auch immer häufiger in archäometrischen Untersuchungen angewandt, da ihre Vorteile, die zerstörungsfreie Analyse und die geringe Probenpräparation besonders in diesem Forschungsbereich von großem Interesse sind.

Römische Wandmalereikomplexe wurden Raman-spektroskopisch bereits in Nord- und Mittelitalien (Pordenone, Trieste, Montegrotto [93], Vicenza [94], Grosseto [72]), sowie in Nordspanien (Burgos [69]), der Ukraine (Kertch [95]) und England (Northampton [96]) untersucht.

6 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit werden Wandmalereifragmente von acht verschiedenen Fundorten (Abb. 10) aus den drei römischen Provinzen Noricum, Raetien und Obergermanien archäometrisch untersucht (Anhang III). Einen Überblick über die einzelnen Fundorte und die römischen Provinzen, in denen sie sich befanden, gibt Tab. 1.

Mittels Mikro-Raman-Spektroskopie soll die Zusammensetzung der verwendeten Pigmente zerstörungsfrei ermittelt werden. Zusätzlich werden diese Ergebnisse in einigen Fällen durch Untersuchungen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie sowie in einem Fall mittels Massenspektrometrie gestützt und verifiziert.

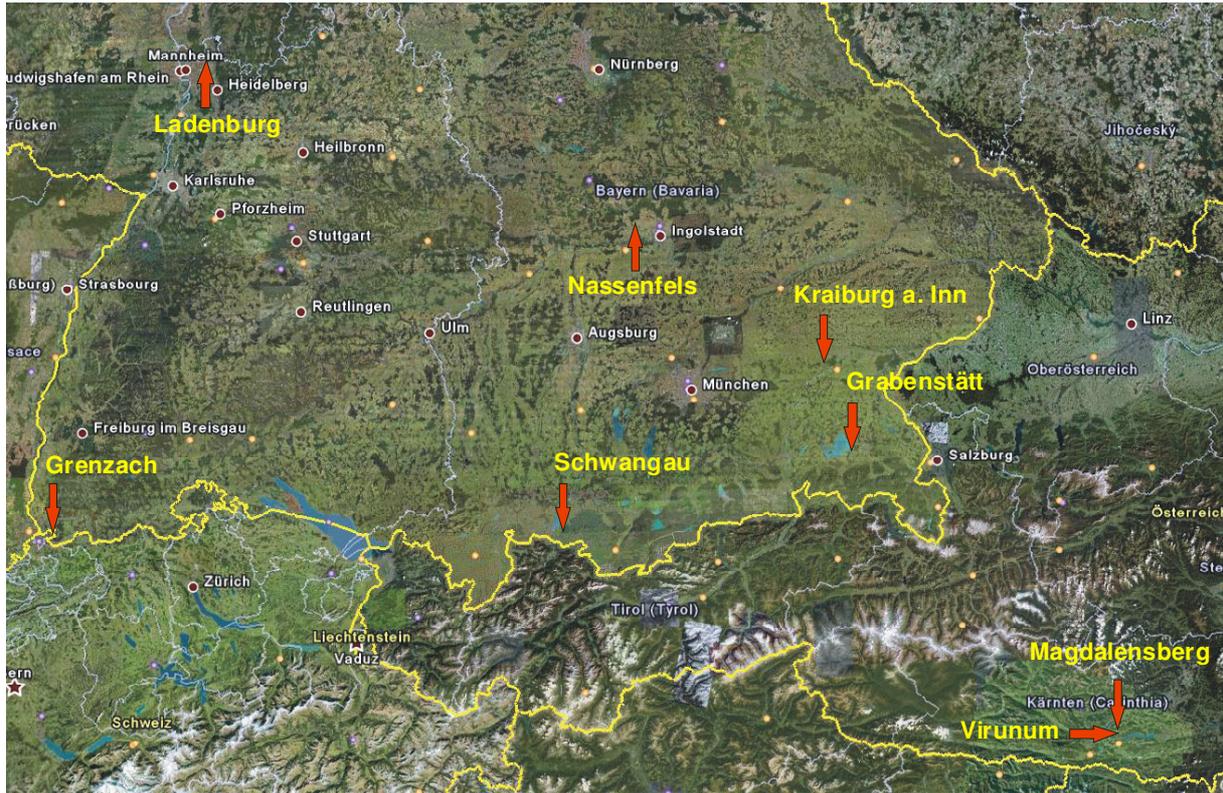


Abb. 10: Karte mit den Fundorten der Wandmalereifragmente [97].

Tab. 1: Fundorte und Provinzen			
röm. Provinz	Fundort	Landkreis	Land/Bundesland
Noricum	Magdalensberg		Kärnten, Österreich
	Virunum		Kärnten, Österreich
	Grabenstätt am Chiemsee	Traunstein	Bayern Deutschland
	Kraiburg a. Inn	Mühldorf/ Oberbayern	Bayern Deutschland
Raetien	Schwangau	Ostallgäu	Bayern Deutschland
	Nassenfels	Eichstätt	Bayern Deutschland
Obergermanien	Ladenburg		Baden-Württemberg Deutschland
	Grenzach	Lörrach	Baden-Württemberg Deutschland

Anhand dieser Analysen werden Informationen über die Farbpalette der antiken Maler gewonnen und deren Umfang und Variationsbreite, sowie evtl. Veränderungen in den verschiedenen zeitlichen Phasen erörtert. Dies kann im Einzelfall eine zeitliche Einordnung der Fresken anhand der verwendeten Pigmente ermöglichen. Zusätzlich werden die Herkunft der einzelnen Rohstoffe und mögliche Handelsrouten diskutiert.

Zunächst wird jeder Fundort einzeln hinsichtlich der verwendeten Pigmente ausgewertet, sowie spezielle Fragestellungen diskutiert, bevor überregionale Zusammenhänge hergestellt werden. Zuletzt wird ein Vergleich mit den Ergebnissen aus der Literatur über Wandmalereien aus anderen Provinzen des römischen Reiches angestellt.

7 Ergebnisse und Diskussion

7.1 Provinz Noricum

7.1.1 Magdalensberg

Um die Mitte des 1. Jhs. v. Chr. legten die Römer auf dem Magdalensberg im Königreich Noricum (im heutigen Kärnten, Österreich) eine Siedlung an, deren Charakter durch eine Reihe von Schmelzplätzen für norisches Eisen in Verbindung mit einfachen Unterkünften, geprägt war. In einer ersten Blütezeit nahm die Siedlung, die wohl im Umfeld eines zentralen Ortes der Noriker mehr als 1000 Meter ü. M. lag, schnell eine stadtartige Gestalt an. In der Folge entwickelte sie sich zum Mittelpunkt des Italienhandels für inneralpine Bergbauprodukte und zum Emporium für den römischen Import in den südlichen Ostalpenraum.

Die reiche Ausstattung der Händlerbauten am Südhang unterhalb des Gipfels ist ein Hinweis auf die kulturelle Blüte der römischen Siedlung. Aus dem einplanierten Abbruchschutt eines dieser Häuser stammt eine Wanddekoration mit einem Freskenkomplex in der Art des ausgehenden 2. pompejanischen Stils (um 20 v. Chr.). Dargestellt sind Heroinnenfiguren, die vielleicht Illustrationen zu den Bacchen den Euripides darstellen, ein Zeugnis für den hohen Bildungsgrad der römischen Händler.

In der Siedlung am Magdalensberg wurde aber nicht nur Handel getrieben, sondern auch produziert, wie an den Werkstätten für Buntmetallverarbeitung, sowie an den vorgefundenen Schmelzöfen oder Gussformen abzulesen ist.

Nachdem das *regnum noricum*, im Gegensatz zu den Gebieten der Raeter und Vindeliker, in den Jahren 16/15 v. Chr., im Zuge der römischen Unterwerfung der Alpenländer, friedlich annektiert worden war, erfuhr die Siedlung am Magdalensberg in einer zweiten Blütezeit eine zusätzliche Aufwertung und wurde zum politischen Mittelpunkt des römisch besetzten Ostalpengebietes. Während dieser Okkupationsperiode erreichte die Siedlung ihre größte Ausdehnung von ca. 3 km². In der Mitte des 1. Jh. n. Chr. wurde die Siedlung von den Bewohnern offenbar innerhalb kurzer Zeit verlassen und die Gebäude, manche noch in unfertigem Bauzustand, dem Verfall überlassen. Grund für diese plötzliche Aufgabe war der Umzug in die neu gegründete Provinzhauptstadt *Municipium Claudium Virunum* auf dem nahe gelegenen Zollfeld [98].

7.1.1.1 Probenmaterial

Für eine umfassende Bestandsaufnahme der verwendeten Pigmente wurden 19 Putzstücke ausgewählt, die das Farbspektrum der Malereien wiedergeben sollen. Probenserie B gehört zu dem berühmten „Iphigenie-Komplex“ (5 Stücke aus Raum AA/15FG, gefunden 1964 [86]), der die ältesten Wandmalereien der Ostalpen (20 v. Chr.) darstellt (Abb. 11).



Abb. 11: Magdalensberg: Iphigenie Taurica. Um 20 v. Chr. Aufn. U. P. Schwarz.

Probenserie C stammt aus dem sogenannten „Plateaubau“ (14 Stücke, gefunden 1990 [99]). Dieser Bau, der sich in das zweite Viertel des 1. Jh. n. Chr. datieren lässt, lag südwestlich oberhalb des Magdalensberg-Forums und zeigt im Grundriss starke Parallelen zum zentralen Verwaltungsbau (*principia*) in Militärlagern. Vermutlich handelte es sich um den Amtssitz des römischen Statthalters (*procurator*) am Magdalensberg [100].

Sowohl die große Vorhalle A (hier als Raum A bezeichnet), als auch der zentrale Raum E waren bemalt. Die Gesamtfläche der bemalten Wände, die chronologisch in die Blütezeit des 3. pompejanischen Stils einzuordnen sind, betrug zwischen 200 und 250 m² [101].

Das Farbspektrum der Malereien des „Plateaubaus“ ist umfangreich, jedoch eher schlicht gehalten: neben Weiß, Schwarz, Gelb, Rot, Dunkelrot, Grün und Blau findet sich auf einem Stück aber auch ein feiner goldener Streifen, der besondere Aufmerksamkeit verdient. Die Farben sind kräftig und teilweise auch noch in sehr dicker Auftragung erhalten.

Tab. 2: Probenmaterial Magdalensberg				
Probenserie B Aufbewahrungsort: Landesmuseum Kärnten, Ausgrabung Magdalensberg.				
Probe	Farbe	Fundort	Fundstelle	Funddatum
mag8a	leuchtend rot	Raum AA/15FG	Iphigenie-Komplex	1964
mag8b	blau			
mag8c	gelb			
mag8d	rosa			
mag8e	violett, blaugrün, schwarz			
Probenserie C Aufbewahrungsort: Landesmuseum Kärnten, Ausgrabung Magdalensberg.				
Probe	Farbe	Fundort	Fundstelle	Funddatum
mag9a	rot	Plateaubau, Raum A, Ostteil	5 m westlich der Ostmauer, auf Boden 1 (aus Kiste 137)	02.08.1990
mag9b	gelb			
mag9c	dunkelrot			
mag9d	schwarz			
mag9e	weiß			
mag9f	rot, gelb, schwarz			
mag10	gold, blau, dunkelrot	Plateaubau, Raum E, Südost-Viertel	auf Terrazzo gegen Raummitte zu (aus Kiste 188)	13.08.1990
mag11	weiß, schwarz, graugrün, gelb, rot	Plateaubau, Raum E	entlang der Ostmauer, 0-1 m nördlich Südmauer (aus Kiste 190)	13.08.1990
mag12a	graugrün	Plateaubau, Raum E	entlang der Ostmauer nach Norden, über Boden 1 (aus Kiste 197)	16.08.1990
mag12b	schwarz			
mag13a	blau	Plateaubau, Raum E	Erweiterung nach Norden, Material entlang der Ostmauer bis auf Boden 1 (aus Kiste 199)	20.08.1990
mag13b	rot			
mag13c	gelb			
mag13d	weiß			

Die fünf Stücke des Iphigenie-Komplexes zeichnen sich dagegen durch eine ausgefallene Farbauswahl von hoher Qualität aus. Neben Blau, Grünblau und Schwarz finden sich hier seltenere Töne wie Violett, Rosa und ein auffallend leuchtendes Rot. In Tab. 2 sind die Informationen über Probenbezeichnung, Farbe, Fundort, Ausgrabungsdatum und Fundstelle der einzelnen Proben zusammengestellt:

7.1.1.2 Messergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Mikro-Raman-spektroskopischen Untersuchungen (Labram-Spektrometer, Wellenlänge 514 nm), sowie der Röntgenpulverdiffraktometrie (Siemens D5000 Diffraktometer) für die einzelnen Fragmente vorgestellt:

Weiß

Die farbgebende Komponente der drei weißen Malereifragmente (Proben mag9e, mag11 und mag13d) vom „Plateaubau“ lässt sich mittels Mikro-Ramanspektroskopie eindeutig als Kalzit (Calciumcarbonat, CaCO_3) identifizieren. Abb. 12 zeigt ein Spektrum der Probe mag13w mit den für Kalzit charakteristischen Raman-Banden bei 280 cm^{-1} , 705 cm^{-1} und 1080 cm^{-1} .

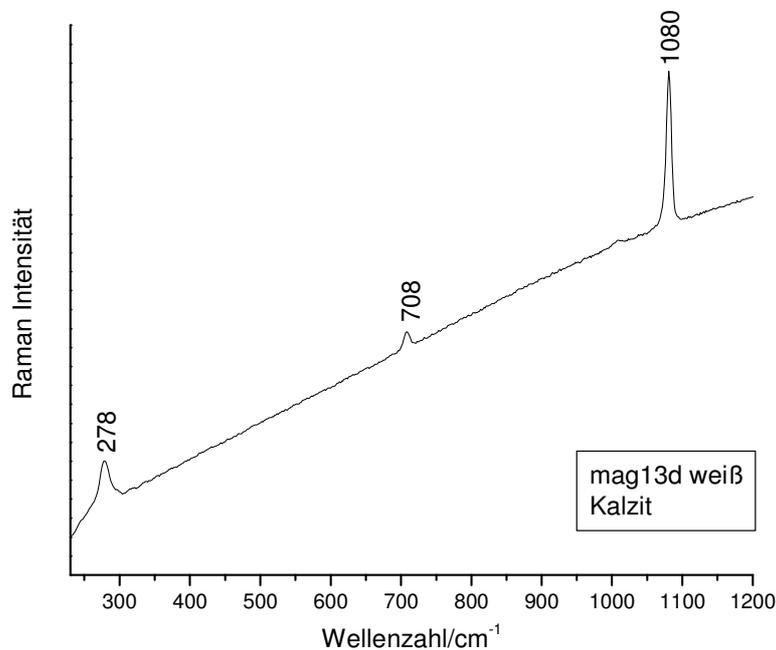


Abb. 12: Raman-Spektrum von Kalzit auf Fragment mag13d weiß.

Schwarz

Alle vier Fragmente mit schwarzer Färbung, sowohl vom Iphigenie-Komplex (Probe mag8sw), als auch aus dem „Plateaubau“ (Proben mag9d, mag11, mag12b) wurden mit Kohle geschwärzt, die aus amorphem Kohlenstoff besteht.

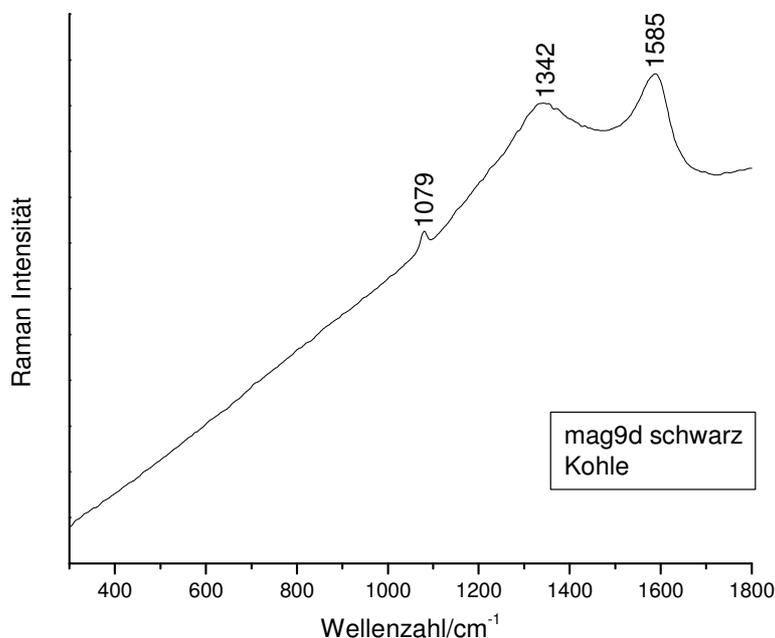


Abb. 13: Raman-Spektrum von Kohle auf Fragment mag9d schwarz.

Ein typisches Raman-Spektrum mit zwei breiten Banden bei 1342 cm^{-1} und 1587 cm^{-1} zeigt Abb. 13. Die dritte Bande bei 1080 cm^{-1} ist auf Kalzit aus der darunterliegenden Putzschicht zurückzuführen.

Die Wandmaler am Magdalensberg werden die für ihre Malereien benötigte Menge an Kohle wie bei Vitruv (siehe oben) beschrieben im kleinen Maßstab vor Ort hergestellt haben. Der erwähnte Leim kann allerdings nicht mehr nachgewiesen werden. Er ist, wie die meisten organischen Substanzen im Laufe der Jahrhunderte, zersetzt worden.

Blau

Bereits im Jahr 2003 wurde ein blaues Fragment des Iphigenie-Komplexes von L. Heck mittels Mikroanalyse (Elektronenmikroskop, EDX) untersucht. Die Analysen zeigten, dass der künstliche Farbstoff „Ägyptisch Blau“ verwendet wurde, welcher wahrscheinlich am Magdalensberg selbst hergestellt worden ist [102].

Die neuen Raman-spektroskopischen Untersuchungen bestätigen die Verwendung von „Ägyptisch Blau“ zweifelsfrei. Sowohl in der älteren blauen Probe (mag8b) des Iphigenie-

Freskos, als auch in den beiden Stücken aus dem „Plateaubau“ (Proben mag10 und mag13a) wurden Cuprorivait-Kristalle ($\text{CuCaSi}_4\text{O}_{10}$) als hauptsächlicher Bestandteil der Farbschicht gefunden.

Im Raman-Spektrum (Abb. 14) erkennt man die charakteristischen Banden dieses künstlichen Pigments bei 356 cm^{-1} , 377 cm^{-1} , 428 cm^{-1} , 471 cm^{-1} , 565 cm^{-1} , 597 cm^{-1} , 759 cm^{-1} , 785 cm^{-1} , 981 cm^{-1} , 1006 cm^{-1} und 1080 cm^{-1} .

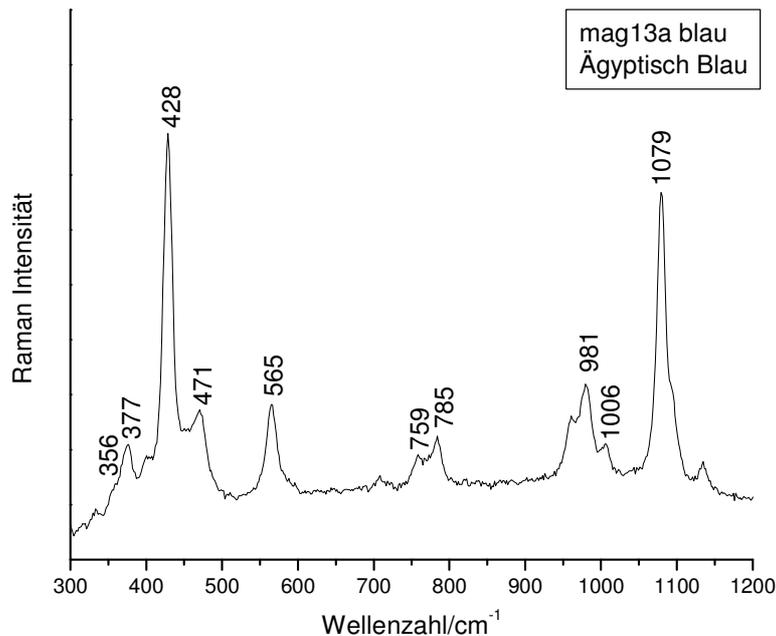


Abb. 14: Raman-Spektrum von Ägyptisch Blau auf Fragment mag13a blau.

Grün

Die beiden grünen Malereifragmente vom Plateaubau (Proben mag11 und mag12a) haben einen blassen, graugrünen Farbton. Die Analyse der Pigmente stellt sich hier als schwierig dar; auch nach längerer Messzeit erhält man nur schlecht aufgelöste Spektren mit breiten und flachen Banden. Dies ist wohl auf den geringen Kristallisationsgrad der Proben zurückzuführen. Im Raman-Spektrum von mag12a (Abb. 15 unten) sind Banden bei 457 cm^{-1} und 553 cm^{-1} zu beobachten. Der Vergleich mit dem Raman-Spektrum von reinem Seladonit aus Tirol in Abb. 15 (oben) zeigt eine große Übereinstimmung der beiden Spektren. Somit kann das Grünpigment der Fresken vom Magdalensberg als grüne Erde identifiziert werden, deren Hauptbestandteil Seladonit ($\text{K}(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+},\text{Al})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) darstellt. Es zeigt sich, dass die beiden Minerale Glaukonit- und Seladonit mittels Ramanspektroskopie unterschieden werden kann. Dies ist ein bedeutender Vorteil gegenüber der Röntgenstrukturanalyse, die dazu, aufgrund des schlechten Kristallisationsgrades der Tonmineralien, nicht in der Lage ist.

Charakteristisch für das Mineral Seladonit ist die Raman-Bande bei ca. 550 cm^{-1} , zusätzlich kann noch eine Bande bei ca. 580 cm^{-1} auftreten. Liegt Glaukonit vor, tritt nur eine Bande bei 580 cm^{-1} auf [103].

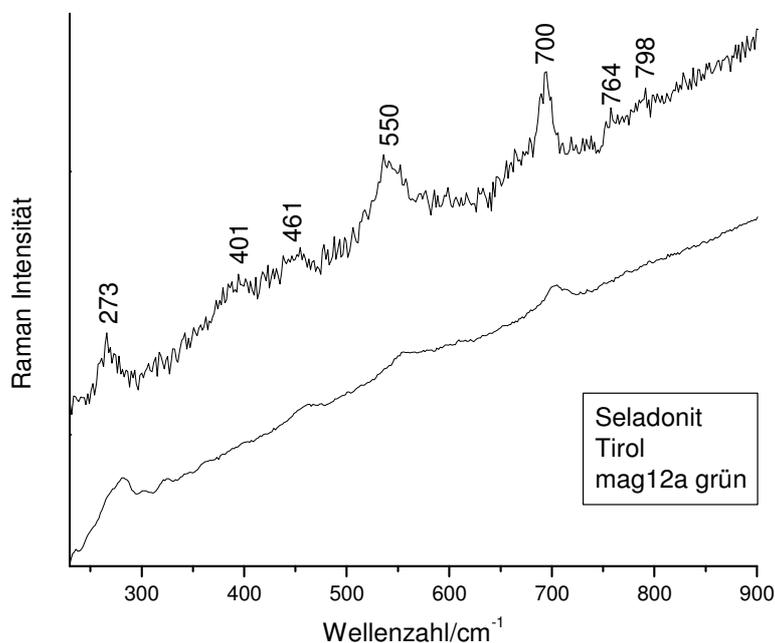


Abb. 15: Raman-Spektren von reinem Seladonit aus Tirol (oben) und Seladonit auf Fragment mag12a grün (unten).

Die Herkunft des am Magdalensberg verwendeten Seladonits lässt sich nicht eindeutig klären. Sicher ist aber, dass das Pigment importiert werden musste, nahe liegend wäre eine Einfuhr aus Italien. Der bei Verona liegende Monte Baldo war in der Antike eines der größten Abbaugebiete von Seladonit-haltiger grüner Erde. Zudem weisen die Raman-Spektren der Probe vom Magdalensberg und der vom Monte Baldo eine große Ähnlichkeit auf [72].

Im Falle der älteren Wandmalereifragmente des Iphigenie-Komplexes mag8b wird die grüne Farbe, die hier einen Stich ins Blaugrün zeigt, von einem Gemisch aus Seladonit-haltiger grüner Erde und dem oben erwähnten Ägyptisch Blau erzeugt. Diese Kombination von Seladonit mit Ägyptisch Blau findet sich häufig in grünen Farbpartien antiker Fresken, unter anderem auch in Köln. Wahrscheinlich wurde das Ägyptisch Blau absichtlich zugesetzt, um den schmutzigen, blassen Farbton der grünen Erde zu beleben [104].

Gelb

Als gelbes Pigment konnte Goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$) mittels Mikro-Ramanspektroskopie in allen gelben Fragmenten aus dem Iphigenie-Komplex (Probe mag8c) und dem „Plateaubau“ (Proben mag9f, mag11 und mag13c) nachgewiesen werden. Die charakteristischen Raman-

Banden dieses Minerals treten bei 240 cm^{-1} , 294 cm^{-1} , 392 cm^{-1} , 474 cm^{-1} , 545 cm^{-1} , 681 cm^{-1} und 992 cm^{-1} auf (Abb. 16).

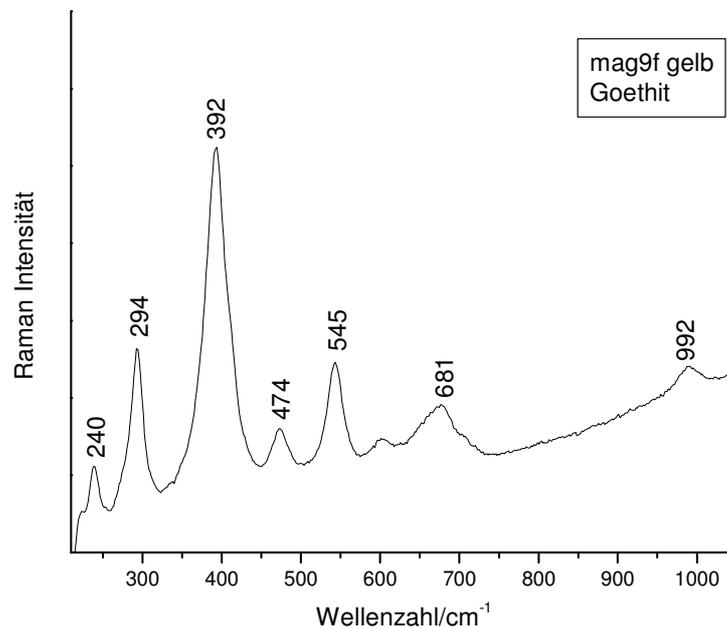


Abb. 16: Raman-Spektrum von Goethit auf Fragment mag9f gelb.

Zusätzlich wurde von Probe mag9f eine Analyse mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (Anhang II) durchgeführt; auch hier konnte Goethit als fargebendes Mineral identifiziert werden.

Gold

Auf einem Fragment aus dem Plateaubau findet sich ein feiner goldener Streifen (Probe mag10), der wegen seiner Einzigartigkeit einer genaueren Untersuchung unterzogen wurde. Wie die Raman-Spektren in Abb. 17 zeigen, wurde die goldene Farbe aus einer Mischung von Ägyptisch Blau und Goethit hergestellt. Eine vergleichbare Pigmentzusammensetzung wurde auch schon in ockerfarbenen Fragmenten in Spanien (Casa del Mitreo, Merida [62]), sowie in den Farbresten aus dem Grab eines Malers in Frankfurt-Heddernheim [45] beobachtet. Eine Goldfärbung, wie an dem Stück des Plateaubaus, ist aus der Literatur bisher aber nicht bekannt.

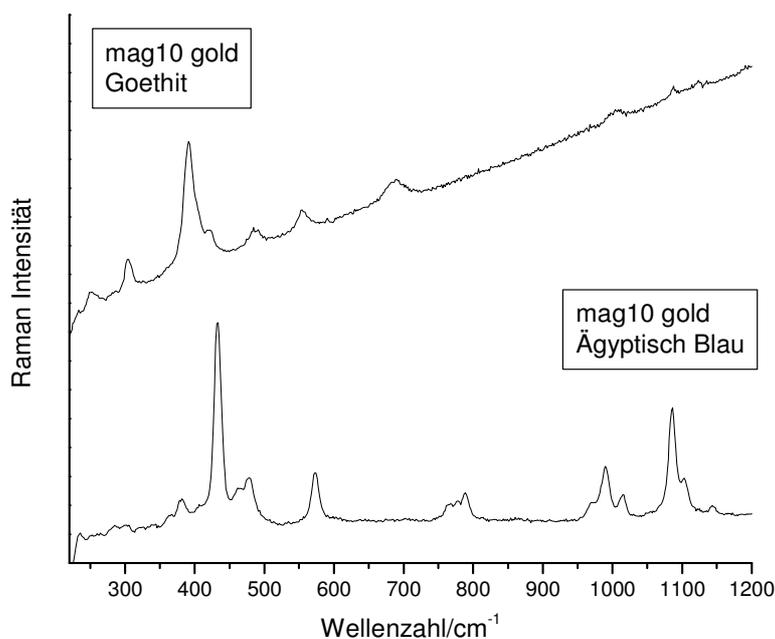


Abb. 17: Raman-Spektren von Goethit (oben) und Ägyptisch Blau (unten) auf Fragment mag10 gold.

Ockerrot

In den Fundkomplexen vom Magdalensberg ist Hämatit ausgiebig verwendet worden. Allerdings muss man zwischen den eher einfachen Rottönen in den Fragmenten des Plateaubaus und den ausgefallenen, qualitativ sehr hochwertigen älteren Stücken des Iphigeniekomplexes unterscheiden. In ersteren wird Hämatit meist allein eingesetzt (mag9a, mag9f, mag11, mag13b), nur in einem Fall ist Kohle zugemischt worden, um ein dunkles Rot zu erhalten (mag9c). Dagegen haben die Maler des Iphigenie-Komplexes eine weit größere Farbpalette erzeugen können. Neben dem typischen Ockerrot sind auch ein rosafarbenes, sowie ein violett gefärbtes Fragment erhalten geblieben. Violett war bei den römischen Wandmalereien sehr selten; in einer Auswahl von 552 Wandmalereien im europäischen Raum (darunter Pompeji, Freiburg, Bern und Vaud) zeigen nur 14 eine violette Färbung [105].

Im Röntgenpulverdiffraktogramm des violetten Fragments mag8e lässt sich nur Hämatit (Fe_2O_3) als färbendes Mineral nachweisen (Anhang II). Die Raman-spektroskopische Untersuchung zeigt eine wesentlich komplexere Pigmentzusammensetzung für diese Probe (Abb. 18). In nur einem Raman-Spektrum konnten neben Hämatit, mit den typischen Raman-Banden bei 224 cm^{-1} , 290 cm^{-1} , 406 cm^{-1} , 498 cm^{-1} , 604 cm^{-1} , 658 cm^{-1} und 1315 cm^{-1} , Kohle (1597 cm^{-1}) und Kalzit (706 cm^{-1} , 1081 cm^{-1}) nachgewiesen werden. Zusätzlich findet sich noch Cuprorivait in der Farbschicht. Abb. 19 zeigt das Raman-Spektrum von Ägyptisch Blau auf Fragment mag8e mit den charakteristischen Banden bei 374 , 425 , 470 , 564 , 765 , 780 , 960 , 982 , 1007 und 1079 cm^{-1} . Roter Hämatit und Ägyptisch Blau erzeugen zusammen die violette

Färbung, während Calcit und Kohle vermutlich zur Feinabstimmung der Farbhelligkeit zugesetzt wurden.

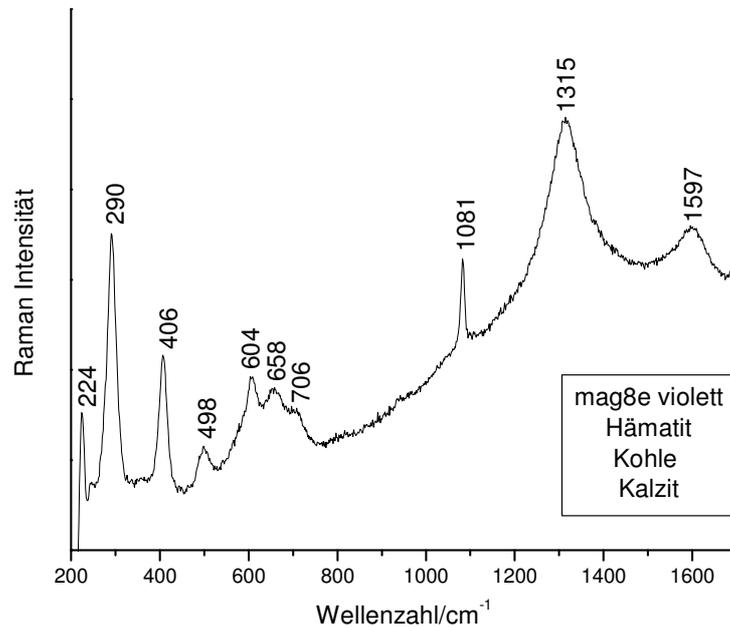


Abb. 18: Raman-Spektrum von Fragment mag8e mit charakteristischen Banden von Hämatit, Kohle und Kalzit.

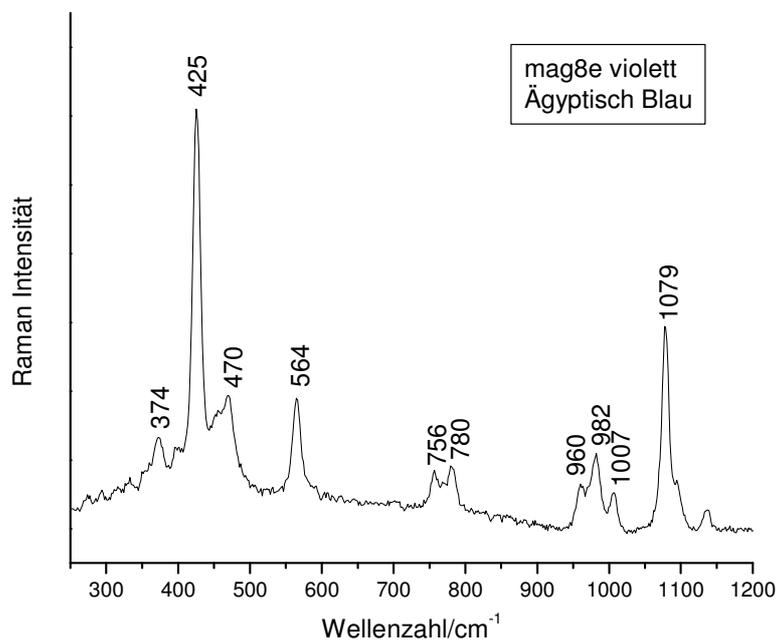


Abb. 19: Raman-Spektrum von Ägyptisch Blau auf Fragment mag8e violett.

Zusätzlich zeigt die mikroskopische Untersuchung, dass die Hämatitkristalle in der violetten Probe im Vergleich zu den ockerfarbenen Fragmenten ungewöhnlich groß sind. Auch dies könnte die tiefdunkle, violette Farbe erklären, da ein direkter Zusammenhang zwischen der

Größe der Pigmentkristalle und der Farbigkeit einer Probe besteht: je größer die Partikel, desto tiefer der Farbton [105].

In dem rosafarbenen Fragment mag8d konnten mittels Mikro-Ramanspektroskopie Hämatit und Kalzit identifiziert werden. Zusätzlich konnte Aragonit [106], eine unbeständigere Modifikation von Calciumcarbonat, in der rosa Farbschicht nachgewiesen werden. Abb. 20 zeigt das Raman-Spektrum von Aragonit mit den typischen Banden bei 154 und 207 cm^{-1} , sowie einem Duplett bei 699 und 706 cm^{-1} .

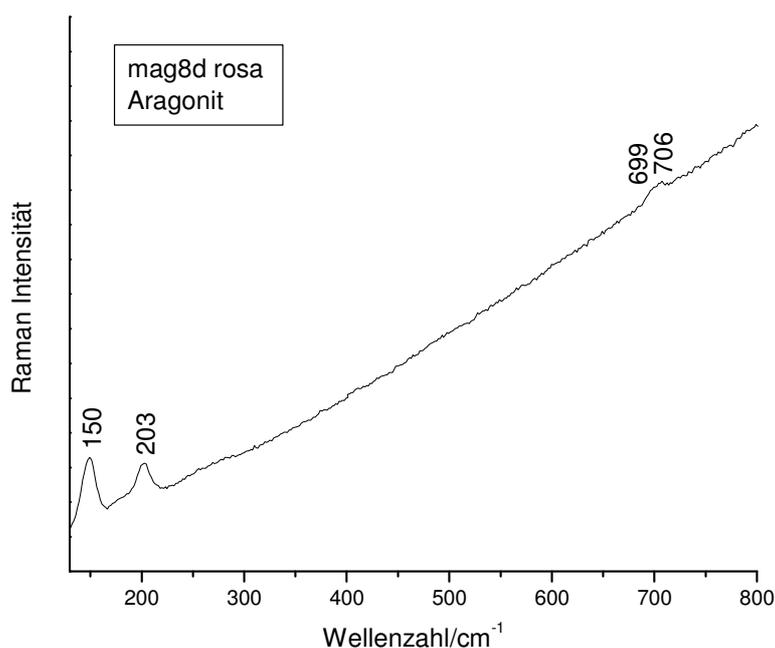


Abb. 20: Raman-Spektrum von Aragonit auf Fragment mag8d rosa.

Zusätzlich zur Mikro-Raman-spektroskopischen Analyse wurde eine Untersuchung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie durchgeführt. Zwar findet sich im Röntgenspektrum kein Hinweis auf Hämatit, das im Raman-Spektrum zweifelsfrei nachgewiesen ist, dafür treten aber ebenfalls Banden von Aragonit auf. Die Rietveld-Analyse, die eine quantitative Auswertung des Röntgenspektrums ermöglicht, ergibt einen Wert von ca. 29% Aragonit in der rosafarbenen Pigmentschicht (Anhang II). Obwohl dieser Wert aufgrund der nur punktuell durchgeführten Messung nicht exakt ist, so gibt er doch eine ungefähre Vorstellung von der Größenordnung des Aragonit-Gehalts der Probe. Ein solch hoher Wert lässt eindeutig darauf schließen, dass der Aragonit nicht als Verunreinigung vorhanden ist, sondern absichtlich zugesetzt wurde. Mit großer Wahrscheinlichkeit wurden Muschelschalen für die Herstellung des Pigments verwendet. Diese wurden wohl mit dem Hämatit verrieben, um den rosa Farbton zu erhalten. Der hohe Kalzit-Gehalt der Probe von 60% kann entweder auf den Kalk der

Putzschicht zurückgeführt werden, der unweigerlich immer mit gemessen wird, oder aber der Kalk wurde absichtlich zu den Muschelschalen und dem Hämatit zugesetzt. Aber auch die Muschelschalen selbst enthalten einen gewissen Anteil Kalzit.

Zinnoberrot

Neben dem Hämatit konnte noch ein weiteres rotes Pigment mittels Mikro-Ramanspektroskopie identifiziert werden: Ein kleines, unscheinbares Fragment (Probe mag8a) aus dem Iphigenie-Komplex fällt im Vergleich zu den restlichen Stücken durch seine besonders leuchtend rote Farbe auf. Durch das Mikroskop ist gut zu erkennen, dass eine überaus feine Verteilung des stark deckenden Pigments vorliegt (Abb. 21).



Abb. 21: Mikroskopaufnahme mag8a Bildbreite: 0,15 mm. Aufn. N. Welter.

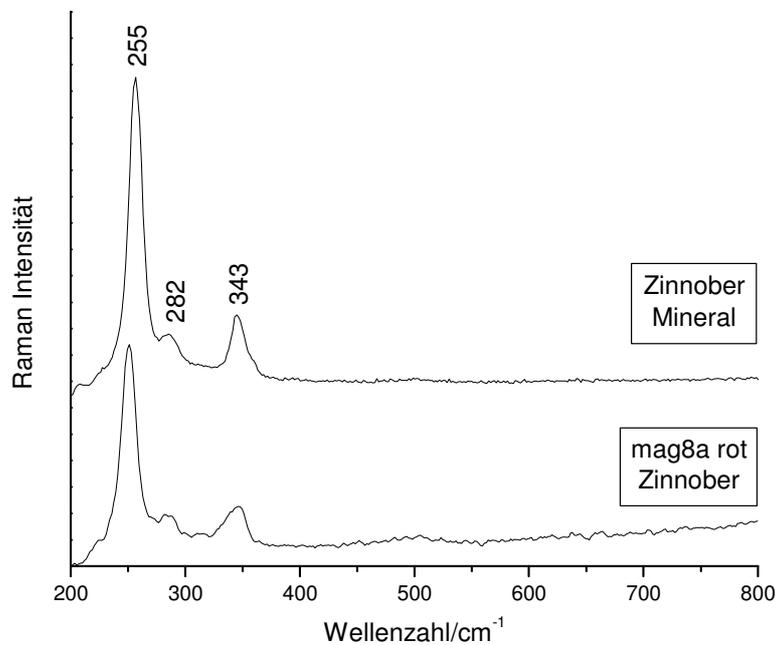


Abb. 22: Raman-Spektren von reinem Zinnober (oben) und Zinnober auf auf Fragment mag8a rot (unten).

Wie das Raman-Spektrum in Abb. 22, mit Banden bei 255 cm^{-1} , 282 cm^{-1} und 343 cm^{-1} zeigt, handelt es sich eindeutig um Zinnober (Quecksilbersulfid, HgS). Die Röntgenpulverdiffraktometrische Analyse bestätigt dieses Ergebnis (Anhang II).

Bereits an einem anderen roten Wandmalereifragment des Iphigeniekomplexes wurde von M. Daszkiewicz im Jahr 1998 mittels Röntgendiffraktometrie Zinnober nachgewiesen [107].



Abb. 23: Zinnoberkristalle auf Kalzit, Xiquangshan, Hunan, China. Aufn. T. Thieme

Zu finden war das Mineral in römischer Zeit nur in Spanien (Almaden, Tarna [76]), in der Türkei (die Nutzung von Zinnober aus Ephesos war aber zu Vitruvs Zeiten schon eingestellt, da „seine Wartung zu aufwendig ist“ [108]) und im Gebiet des heutigen Serbien, das größte Abbaugelände der Römer befand sich wohl in Almaden (Zentralspanien).

Herkunft des Zinnobers

Woher das am Magdalensberg verwendete Zinnober stammt, lässt sich anhand des Raman-Spektrums allerdings nicht sicher beantworten. Daher wurden an der Universität Münster von H. Strauss zusätzliche Schwefel-Isotopenanalysen durchgeführt. Neben der Probe vom Magdalensberg wurden mehrere Vergleichsproben aus verschiedenen Zinnober-Mineralvorkommen in Europa vermessen (Tab. 3).

Tab. 3: Schwefelisotopenanalysen an Zinnoberproben	
Vorkommen	$\delta^{34}\text{S}$ (‰, VCDT)
Magdalensberg (Österreich)	+13.55
Almaden I (Spanien)	+8.95
Almaden II (Spanien)	+9.26
Slowenien	-5.38
Toskana (Italien)	+2.41
Pfalz (Deutschland)	-6.51

Die Heterogenität der Schwefelisotopendaten erlaubt keine eindeutige Zuordnung der Herkunft des Zinnobers, zumindest nicht mit Blick auf die bekannten und großen Vorkommen in Europa, von denen die Vergleichsproben stammen.

Weitere Schwierigkeiten ergeben sich aus der Tatsache, dass Zinnobervorkommen häufig sehr klein sind, andererseits aber auch sehr häufig, so dass leicht ein lokales Vorkommen genutzt worden sein kann, von dem es heute aber keine Reste oder Kenntnis mehr gibt [109].

Die Zuordnung zu den spanischen Vorkommen in Almaden, wie sie Damiani et. al [72] anhand vergleichbarer Schwefelisotopenanalysen im Falle von Zinnoberpigmenten im Haus der Diana in Cosa (Italien) vornehmen, ist auf Grund der zu großen Streubreite der Daten spekulativ.

Für die spanische Herkunft des für den Iphigenienkomplex verwendeten Zinnobers spricht aber, dass am Magdalensberg mittels Bleiisotopenanalyse auch spanisches Blei nachgewiesen werden konnte [110].

Unabhängig von seiner genauen Herkunft ist die Verwendung von Zinnober im Iphigenien-Komplex erstaunlich. Es ist das früheste bisher bekannte Beispiel von Zinnober in einer provinzialrömischen Wandmalerei.

7.1.1.3 Zusammenfassung

Es konnten sämtliche Pigmente der analysierten Malereifragmente identifiziert werden. Einen Überblick über die Farbstoffe gibt Tab. 4:

Es zeigt sich, dass neben den einfachen, leicht zu beschaffenden und preiswerten Pigmenten wie Kalzit, Kohle, Goethit und Hämatit, auch das (vermutlich am Magdalensberg selbst) künstlich hergestellte Ägyptisch Blau und die wertvolle (evtl. aus Verona importierte) Seladonit-haltige grüne Erde verwendet wurden. Durch Vermischen dieser Grundfarben waren die *pictores parietarii* in der Lage so ausgefallene Farbtöne wie Gold, Violett oder Rosa zu erzeugen.

Im Falle des rosa Farbtons ist die Verwendung von Aragonit, wahrscheinlich aus Muschelschalen hervorzuheben, die mit großer Wahrscheinlichkeit ebenfalls importiert wurden. Die Verwendung von Aragonit in römischen Fresken wurde vor allem für die augusteische Zeit nachgewiesen, häufig in Zusammenhang mit anderen wertvollen Pigmenten, wie z. B. Zinnober. So findet sich in Wandmalereien aus Verona, Padova,

Pordenone und Triest Aragonit als Bestandteil der weißen Farbe. In späteren Zeiten wird dieser vollständig von Kalzit und Dolomit als Weißpigment verdrängt [111].

Tab. 4: Ergebnisse der Pigmentanalyse von Probenserie B und C, Probenmaterial Magdalensberg			
Probe	Farbe	Chemische Verbindung	Pigment- bezeichnung
mag9e, mag11, mag13d	weiß	Kalzit: CaCO_3	Kalk
mag9d, mag11, mag12b	schwarz	amorpher Kohlenstoff: C	Kohle
mag13a, mag8b, mag10	blau	Cuprorivait: $\text{CuCaSi}_4\text{O}_{10}$	Ägyptisch Blau
mag8e,	blaugrün	Seladonit: $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})$ $\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ Cuprorivait : $\text{CuCaSi}_4\text{O}_{10}$	grüne Erde Ägyptisch Blau
mag11, mag12a	graugrün	Seladonit: $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})$ $\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	grüne Erde
mag8c, mag9b, mag11, mag13c	gelb	Goethit: $\alpha\text{-FeOOH}$	Berggelb
mag10	gold	Goethit : $\alpha\text{-FeOOH}$, Cuprorivait : $\text{CuCaSi}_4\text{O}_{10}$	Berggelb, Ägyptisch Blau
mag9a, mag9f, mag11, mag13b	rot	Hämatit: Fe_2O_3	roter Ocker
mag9c, mag10	dunkelrot	Hämatit: Fe_2O_3 , amorpher.Kohlen- stoff: C	roter Ocker, Kohle
mag8e	violett	Hämatit: Fe_2O_3 , Cuprorivait: $\text{CuCaSi}_4\text{O}_{10}$	roter Ocker, Ägyptisch Blau
mag8d	rosa	Hämatit: Fe_2O_3 , Aragonit: CaCO_3 Kalzit: CaCO_3	roter Ocker, Muschelschalen, Kalk
mag8a	leuchtend rot	Quecksilbersulfid HgS	Zinnober/Minium

Eine besondere Bedeutung hat die Verwendung von Zinnober im Iphigenie-Komplex. Dieses überaus wertvolle Pigment musste von weit her (wahrscheinlich aus Spanien) eingeführt werden und unterstreicht den, besonders für die Provinzen, hohen Stellenwert, den die

qualitativ herausragenden Fresken haben. Die Maler dieses Meisterwerks waren also nicht nur besonders begabte Künstler, sondern hatten auch teure Farbstoffe zur Verfügung. Nach Vitruv war der Auftraggeber verpflichtet, teure, importierte Pigmente auf eigene Kosten zu beschaffen und dem Maler zur Verfügung zu stellen:

„Und weil sie teuer sind, wird im Bauvertrag die Ausnahmebestimmung getroffen, dass sie vom Bauherrn, nicht vom Unternehmer beschafft werden.“ [112]

Da am Magdalensberg auch andere Baumaterialien wie Dachziegel und Mosaiksteinchen für offizielle Bauten aus Italien importiert wurden [113], wird man bei den Fresken des Iphigenie-Komplexes auf einen staatlichen Auftraggeber schließen dürfen.

Von besonderem Interesse ist ein Vergleich der am Magdalensberg verwendeten Pigmente mit denen eines etwa zeitgleichen stadtrömischen Kunstwerks aus augusteischer Zeit: der Statue des Augustus von Prima Porta. Diese, im Originalzustand bemalte, Statue des Kaisers aus der Villa seiner Ehefrau Livia in Prima Porta bei Rom wurde erst vor kurzem ebenfalls mit naturwissenschaftlichen Methoden (FT-IR, GC-MS, HPLC) auf die Zusammensetzung der Farbreste hin untersucht. Dabei wurden als anorganische Pigmente Ägyptisch Blau, roter und gelber Ocker, Bleirot, Bleigelb sowie Mennige und Zinnober gefunden [114].

Offenbar verfügten die Maler des Iphigenie-Komplexes über eine ähnliche Palette an Rohstoffen, wie die stadtrömischen Künstler, die zur Ausarbeitung der Statue des Kaisers sicherlich mit erheblichen finanziellen Mitteln ausgestattet waren. Deshalb könnte es sich auch bei den Malern des Iphigeniekomplexes um stadtrömische Maler gehandelt haben.

7.1.2 Virunum

An den Anfang der Regierungszeit des Kaisers Claudius (41– 54. n. Chr.) fällt die endgültige Provinzialisierung der besetzten Gebiete im Ostalpenraum und damit auch die Eingliederung Noricums als gleichnamige römische Provinz in das römische Imperium. Dabei kam es, anstelle der meist auf Hügeln gelegenen Siedlungen der einheimischen Bevölkerung, zur planmäßigen Gründung autonomer römischer Städte im nahe gelegenen Tal, die als *Municipia Claudia* und dem jeweiligen Namen der vorherigen Siedlung, bezeichnet wurden und noch unter Claudius römisches Stadtrecht erhielten. So wurde auch, wie oben bereits geschildert, die Siedlung am Magdalensberg aufgelöst und ging in der Mitte des 1. Jhs. n. Chr. in das neu gegründete *Municipium Claudium Virunum* über. Die neue Stadt wurde in Kontinuität zur großen politischen Bedeutung der vorherigen Siedlung Sitz des prokuratorischen Statthalters und zur Hauptstadt der Provinz Noricum [98].

Aus einem großen wirtschaftlichen Reichtum heraus, konnte sich auch ein gewisser kultureller und geistiger Reichtum entwickeln. Davon zeugen prunkvoll ausgestattete öffentliche Gebäude, ein Bühnen- und Amphitheater, sowie Kultplätze für die östlichen Kulte des Jupiter Dolichenus oder des Mithras.

In severischer Zeit (erstes Drittel 3. Jh. n. Chr.) hatte das *Municipium* seine größte Ausdehnung, sowie seine wirtschaftliche Blütezeit, was sich in der hohen Wohnqualität widerspiegelt. Wandmalereien, Fußboden- und Wandheizung gehörten auch im privaten Bereich zur Ausstattung der Gebäude. Dass die Ausstattung von Räumen mit Wandmalereien einen hohen Stellenwert hatte und mit großen Kosten verbunden war, zeigt die Tatsache, dass die Stifter der Fresken in sakralen oder öffentlichen Bauten in den einzelnen Bau- bzw. Restaurationsinschriften eigens genannt werden: „*Lucanius Maximianus (...) muros amp[hitheatri] tectorio oper[e renovavit] et picturis [exornavit].*“ (L.M. hat die Mauern des Amphitheaters mit Verputz erneuern und mit Wandbildern ausschmücken lassen.) [115].

7.1.2.1 Probenmaterial

Die in dieser Arbeit untersuchten Wandmalereifragmente stammen aus Grabungen des Landesmuseums Kärnten am westlichen Stadtrand des *Municipium Claudium Virunum*, die in den Jahren 1992-1999 durchgeführt wurden. Als Probenserie A werden die Funde angesprochen, die aus zwei Gebäudekomplexen, den so genannten *Insulae Nordost* und

Südost stammen. Diese sind überwiegend in die mittlere Kaiserzeit zu datieren (2./3 Jh. n. Chr.).

Von den Fragmenten aus Virunum wurden 18 Fragmente ausgewählt. Die Farben sind teilweise noch in sehr dicker Auftragung vorhanden und zeigen einen kräftigen Farbton. In anderen Fällen sind große Teile der Pigmentschicht abgeplatzt oder mit einer Schmutzschicht überzogen. Neben Weiß, Grau, Blau und Gelb treten verschiedene Grün- und Rottöne (orangerot, hellrot, dunkelrot, violett) auf. Besonders auffällig ist ein kleiner Abschnitt mit einer rot-marmorierten Farbe. In Tab. 5 sind die Informationen über Probenbezeichnung, Farbe, Fundort, Ausgrabungsdatum, sowie die Fundstellen der einzelnen Proben zusammengestellt:

Tab. 5 Probenmaterial Virunum, Probenserie A,				
Aufbewahrungsort: Landesmuseum Kärnten, Archäologischer Park Magdalensberg, Depot.				
Probe	Farbe	Fundort	Fundstelle	Funddatum
vir1a vir1b vir1c vir1d vir1e	grün, orangerot weiß, rotmarmoriert hellblau weiß, gelb blau, violett	Insula Nordost, Raum VIII, Nordostecke	Einfüllung des Hypokausts, aus den Schlitzen der Ostwand	29.06.1993
vir2a vir2b vir2c	rot, grau weiß, gelb, rot gelb, grau	Insula Nordost, Raum XV	Abtragen der Ziegelschuttlage und Hypokaust- verfüllung	10./11.07. 1995
vir3a vir3b	rot, graugrün weiß, gelb, grau	Insula Nordost, Raum XV	Hypokaust- verfüllung (D-1-a, Südostviertel)	05.06.1996
vir4a vir4b vir4c	hellblau, violettrot gelbgrün, blau rot, gelb, grau, weiß	Insula Nordost, Raum VIII, A-3-b	Schnitt unter Hypokaust bei 2. Schlitz an der O- Mauer von Süden bis auf Hypokaustsohle	29.09.1993
vir5	dunkelrot, hellgrün	Insula Nordost, B-3-a	Hypokaustverfüllung im OW-Graben	05.07.1993
vir6a vir6b vir6c	rot, weiß braun, dunkelrot blaugrün	Insula Südost, Raum XXXIII, B-8-c, Südwestecke	Mörtelschutt aus Hypokaustum	13.06.1997
vir7	dunkelrot, blau	Insula Südost, Raum XXXIII, A-8-c, Südwestecke	Tiefergehen im Hypokaustum bis auf Boden	18.06.1997

7.1.2.2 Messergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Mikro-Raman-spektroskopischen Untersuchungen (Labram-Spektrometer, Wellenlänge 514 nm), sowie der Röntgenpulverdiffraktometrie (Siemens D5000 Diffraktometer) für die einzelnen Fragmente vorgestellt:

Weiß

Die 6 Fundstücke mit weißen Farbstreifen (vir1b, vir1d, vir2b, vir3b, vir4c, vir6a) wurden mit Kalk gefärbt, wie Abb. 24 mit den charakteristischen Banden von Kalzit (CaCO_3) bei 275, 708 und 1080 cm^{-1} im Raman-Spektrum von vir3b zeigt.

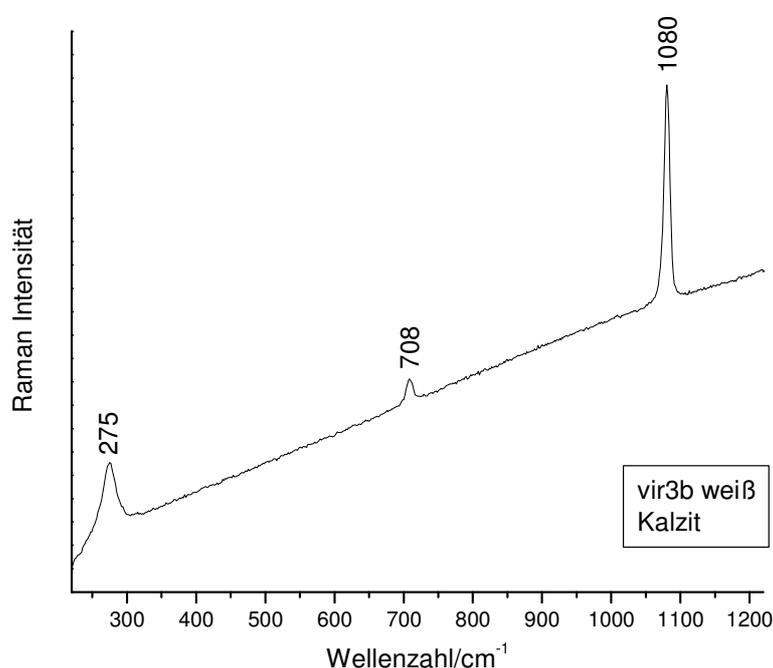


Abb. 24: Raman-Spektrum von Kalzit auf Fragment vir3b weiß.

Grau

Der graue Farbton auf den Proben vir2a, vir2c, vir 3b und vir4c wird durch eine Mischung aus Kalk und Kohle hervorgerufen. Abb. 25 zeigt das Raman-Spektrum von Fragment vir3b mit den charakteristischen Banden von Kalzit bei 273, 705 und 1079 cm^{-1} , sowie von Kohle bei 1345 und 1588 cm^{-1} . Die Bande bei 460 cm^{-1} stammt von Quarz (SiO_2) und ist wahrscheinlich der darunterliegenden Putzschicht zuzuordnen.

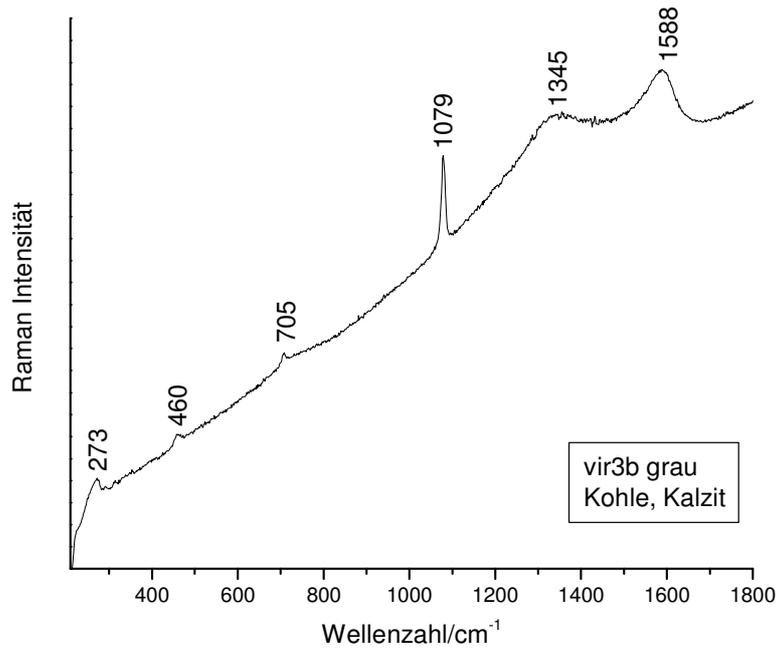


Abb. 25: Raman-Spektrum von Fragment vir3b grau mit den charakteristischen Banden von Kalzit und Kohle.

Blau

Vier Wandmalereifragmente aus Virunum zeigen eine blaue Färbung (vir1c, vir1e, vir4a, vir7). Bei allen wurde das künstlich hergestellte Ägyptisch Blau als Hauptbestandteil der Farbschicht identifiziert. Abb. 26 gibt die charakteristischen Banden von Cuprorivaite ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$) bei 362, 376, 430, 471, 567, 761, 785, 985, 1008 und 1081 cm^{-1} im Raman-Spektrum von vir7 wieder.

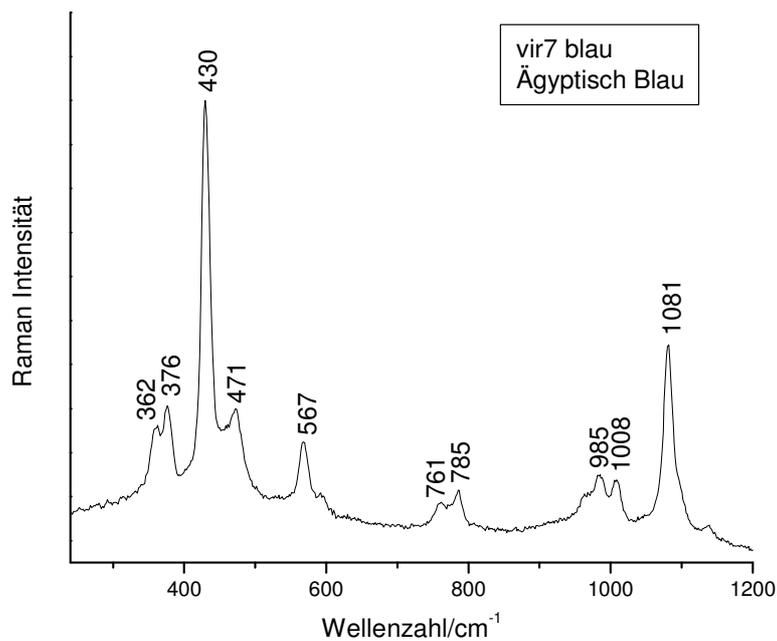


Abb. 26: Raman-Spektrum von Ägyptisch Blau auf Fragment vir7 blau

Gelb

In den gelb gefärbten Proben vir2c, vir3b und vir4c konnte mittels Mikro-Ramanspektroskopie Goethit nachgewiesen werden. Allerdings sind die Banden von α -FeOOH bei 300 und 398 cm^{-1} nur klein und breit, wie das Beispiel in Abb. 27 von vir4c zeigt. Zusätzlich wurde ein Röntgenpulverdiffraktogramm von Probe vir4c aufgenommen, das die Verwendung von Goethit eindeutig bestätigt (Anhang II).

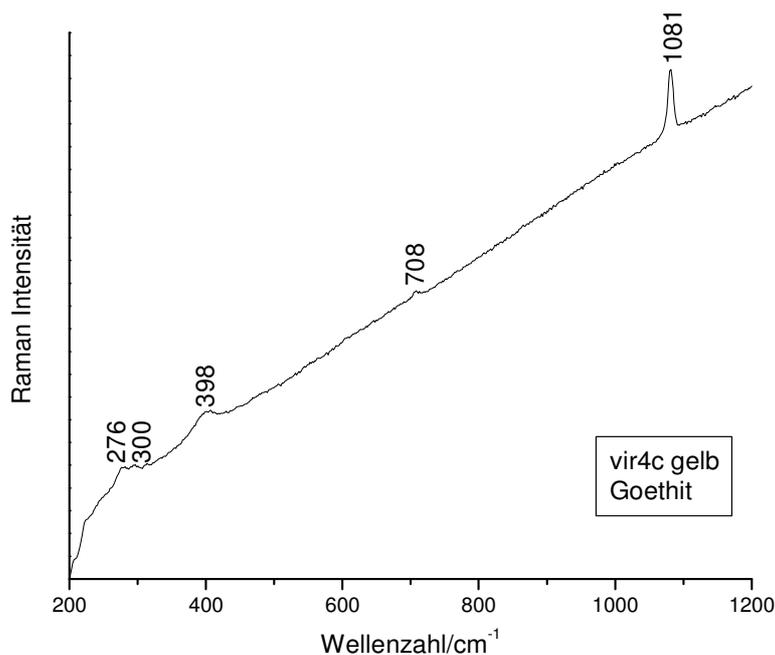


Abb. 27: Raman-Spektrum von Goethit auf Fragment vir4c gelb.

In Fragment vir1d wurde neben Goethit auch Ägyptisch Blau gefunden, eine Kombination, die häufig von den römischen Malern eingesetzt wurde. Ein Grund für diese merkwürdige Mischung könnte der blasse Farbton von Goethit sein, dem zusammen mit dem Cuprorivait etwas mehr Ausdruckskraft verliehen wurde.

Rottöne

Insgesamt wurden 8 Fragmente mit Farbresten in unterschiedlichen Rottönen untersucht. Bei allen konnte Hämatit als farbgebendes Pigment nachgewiesen werden. Abb. 28 zeigt die charakteristischen Banden von Fe_2O_3 bei 220, 282, 397, 494, 596, 656 und 1296 cm^{-1} im Raman-Spektrum der dunkelroten bis violetten Probe vir1e.

Zusätzlich wurde in der Farbschicht auch Ägyptisch Blau gefunden, wie Abb. 29 mit dem Raman-Spektrum von Cuprorivait und den charakteristischen Banden bei 362, 378, 431, 475, 570, 761, 786, 986, 1001 und 1084 cm^{-1} beweist.

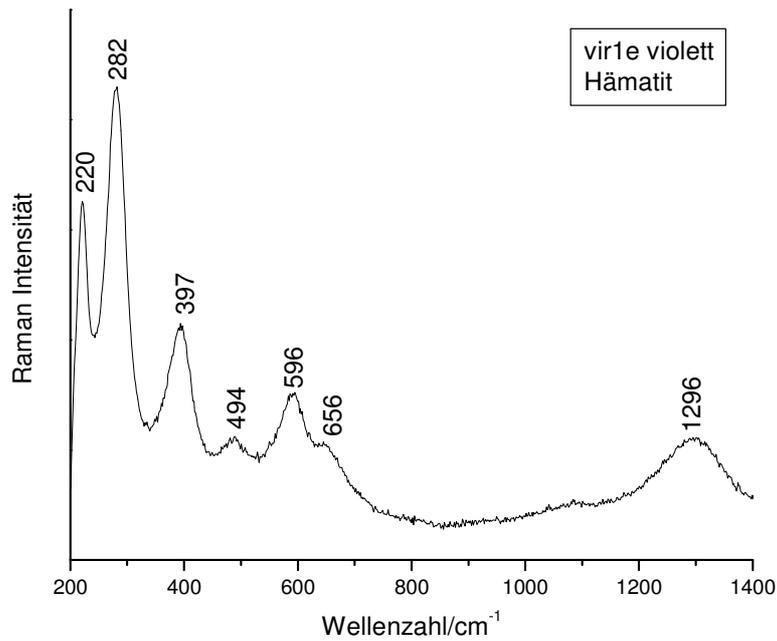


Abb. 28: Raman-Spektrum von Hämatit auf Fragment vir1e violett.

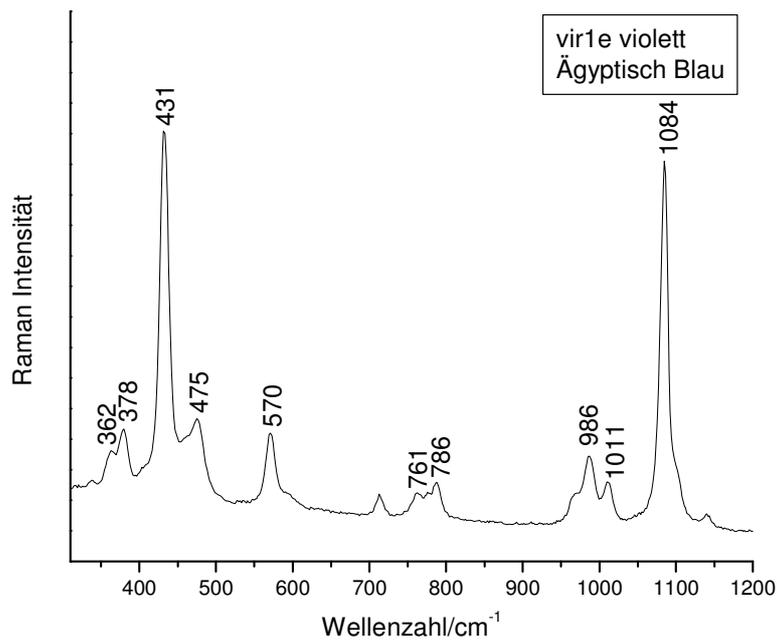


Abb. 29: Raman-Spektrum von Ägyptisch Blau auf Fragment vir1e violett.

Im Falle der dunkelroten Farbe von Fragment vir7, verwendeten die Maler eine Mischung aus Hämatit und Kohle, um den gewünschten Farbton zu erhalten. Im Raman-Spektrum von vir7 in Abb. 30 sind die Banden von Hämatit bei 290, 405 und 605 cm^{-1} und amorphem Kohlenstoff bei 1332 und 1594 cm^{-1} zu erkennen. Auch Spuren von Kalk, vom Unterputz oder aus der Farbschicht, lassen sich mit der Bande bei 1082 cm^{-1} identifizieren.

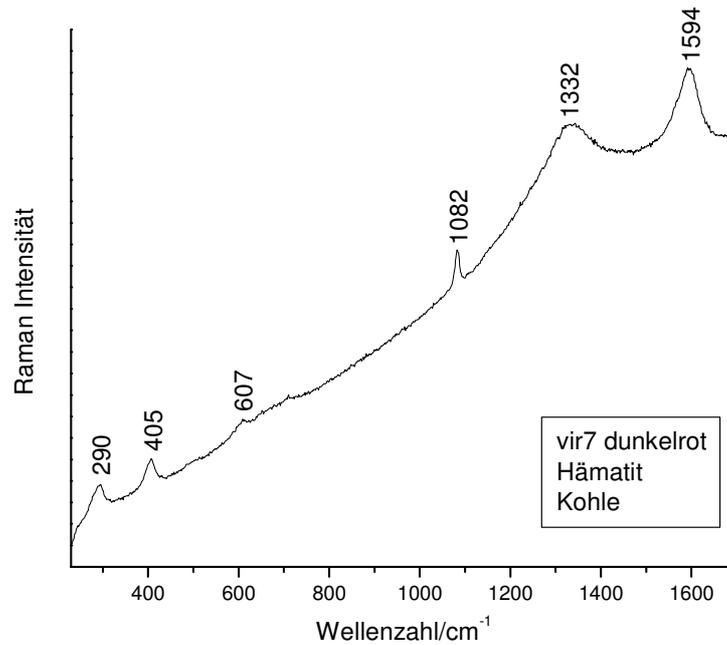


Abb. 30: Raman-Spektrum von Fragment vir7 dunkelrot mit den charakteristischen Banden von Hämatit und Kohle.

Am Fragment vir1b findet sich ein kleiner Rest einer marmorierten Bemalung, die in hellroten und dunkelroten Tönen gehalten ist. Wie die Raman-spektroskopischen Untersuchungen zeigen, ist dieser außergewöhnliche Farbton aus mehreren Pigmenten zusammengesetzt. Zum einen findet sich, wie bei allen anderen roten Fragmenten auch, Hämatit mit den charakteristischen Raman-Banden bei 227, 294, 413, 502, 612, 661, 706 und 1317 cm⁻¹ (Abb. 31).

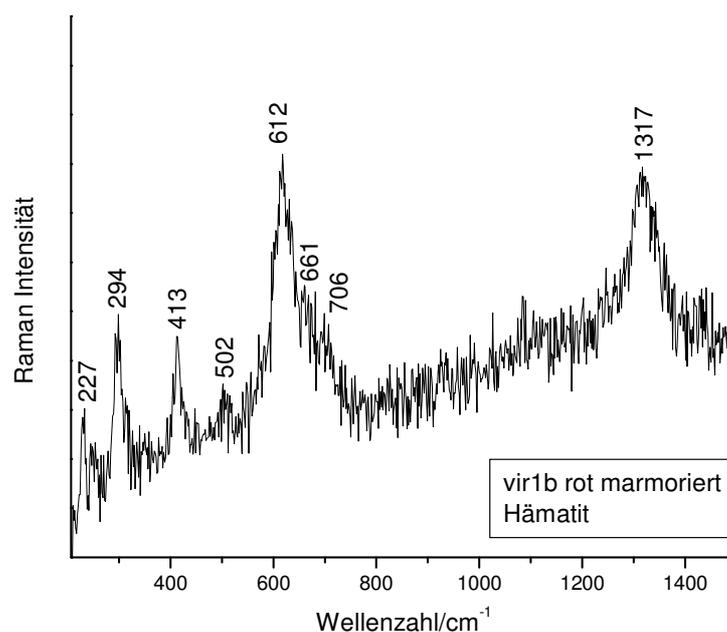


Abb. 31: Raman-Spektrum von Hämatit auf Fragment vir1b rot marmoriert.

Zusätzlich konnte Kohle in der Farbschicht nachgewiesen werden, wie das Raman-Spektrum in Abb. 32 mit den beiden typischen breiten Banden bei 1376 und 1599 cm^{-1} verdeutlicht.

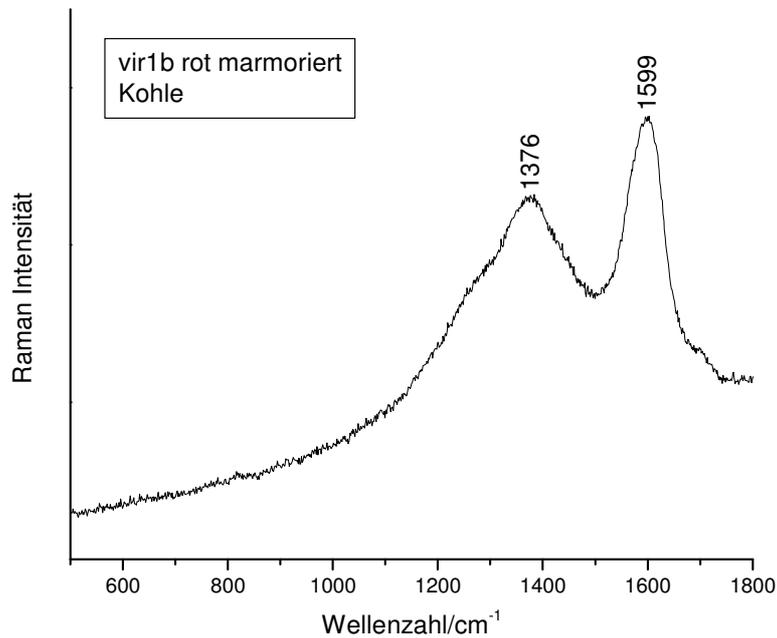


Abb. 32: Raman-Spektrum von Kohle auf Fragment vir1b rot marmoriert.

Des Weiteren wurde von den antiken Malern Goethit beigemischt, um die rote Marmorierung zu erhalten. Abb. 33 gibt das Raman-Spektrum mit den für FeOOH charakteristischen Banden bei 306, 397, 480, 59, und 690 cm^{-1} wieder.

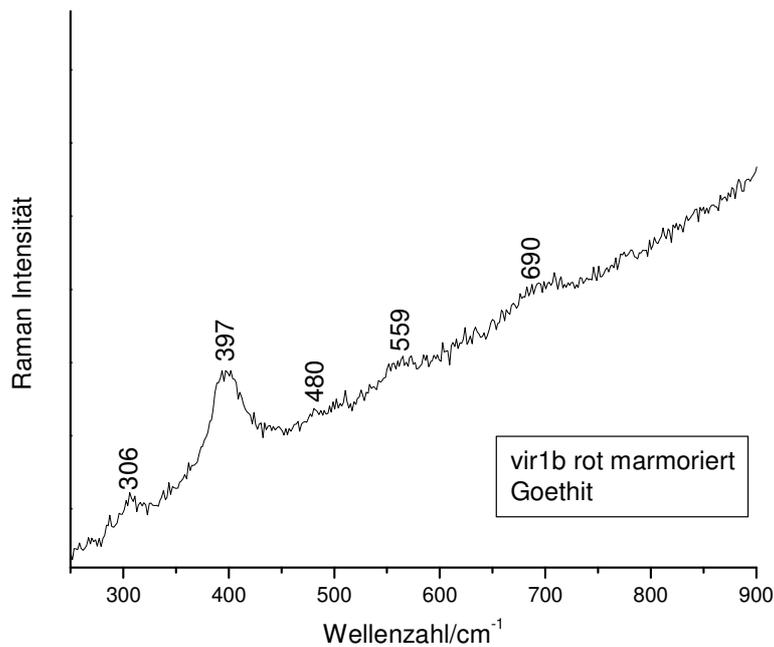


Abb. 33: Raman-Spektrum von Goethit auf Fragment vir1b rot marmoriert.

Zuletzt konnte auch noch Ägyptisch Blau als Pigment in dem marmorierten Fragment identifiziert werden.

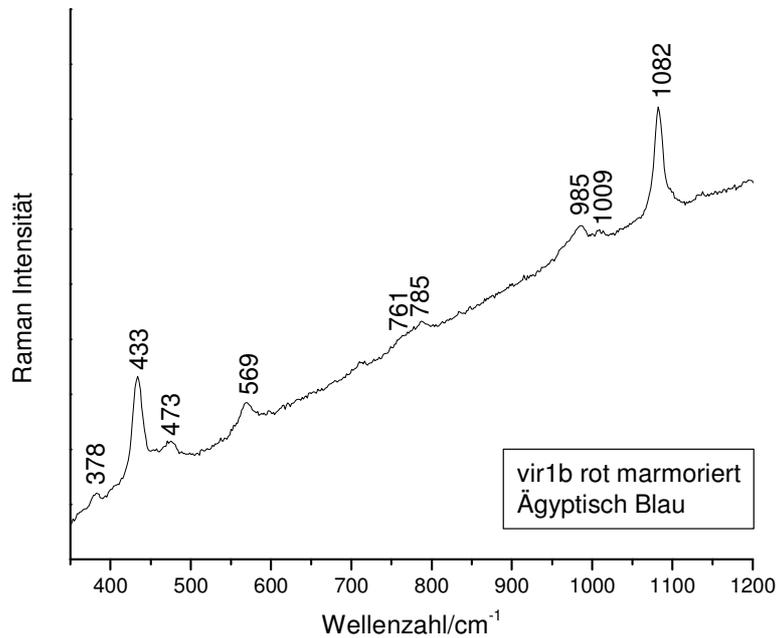


Abb. 34: Raman-Spektrum von Ägyptisch Blau auf Fragment vir1b rot marmoriert.

Abb. 34 zeigt das Raman-Spektrum von vir1b mit den charakteristischen Banden von Cuprorivaite ($\text{CuCaSi}_4\text{O}_{10}$) bei 378, 433, 473, 569, 761, 785, 985, 1009 und 1082 cm^{-1} .

Braun

Fragment vir5 weist eine ungewöhnliche, braunrote Färbung auf, die sich, wie die Raman-spektroskopische Untersuchung zeigt aus drei Pigmenten zusammensetzt: Neben Hämatit haben die Maler der Farbschicht noch Goethit und Kohle zugemischt, um den gewünschten Farbton zu erhalten.

Grün

Für die grüne Farbe von Fragment vir4b wurde neben Ägyptisch Blau noch ein weiteres Grünpigment verwendet. Durch den Vergleich mit einer Probe von mineralischem Glaukonit der Oberkreide aus Venlo (Niederlande), war es möglich, dieses als Glaukonit-haltige grüne Erde zu identifizieren. Abb. 35 zeigt die große Ähnlichkeit der beiden Raman-Spektren mit den charakteristischen Banden von Glaukonit ($(\text{K,Na})(\text{Fe}^{3+},\text{Al,Mg})_2(\text{OH})_2[(\text{Si,Al}_4)\text{O}_{10}]$) bei 593 und 697 cm^{-1} .

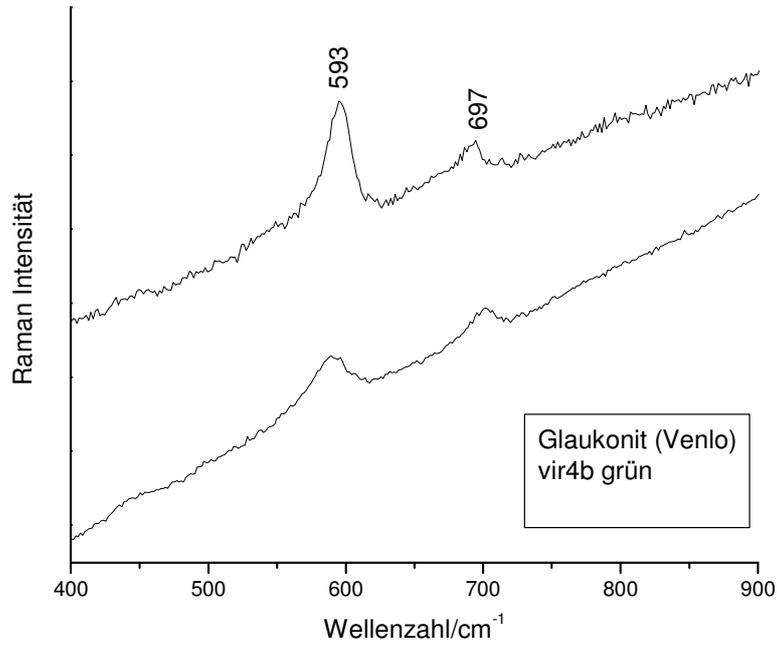


Abb. 35: Raman-Spektren von reinem Glaukonit aus Venlo (oben) und von Glaukonit auf Fragment vir4b grün.

Die Proben vir1a, vir3a und vir6c haben einen graugrünen Farbton. Die Untersuchung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie konnte auf Grund des schlechten Mineralisationsgrades und der großen Ähnlichkeit der beiden Tonmineralien keinen Aufschluss darüber geben, ob es sich bei dem grünen Pigment um Seladonit oder Glaukonit handelt.

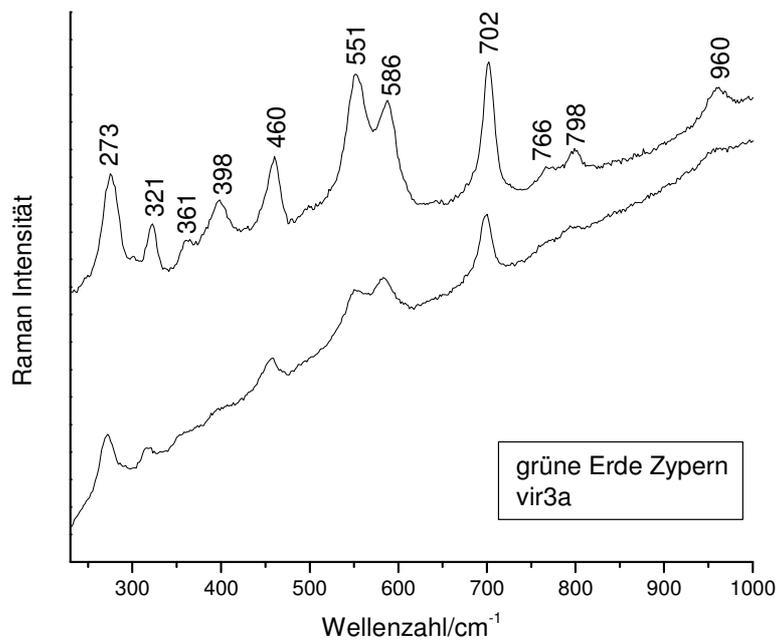


Abb. 36: Raman-Spektren von grüner Erde aus Zypern der Firma Kremer Pigmente (oben) und von grüner Erde auf Fragment vir3a grün.

Die Raman-Spektren dieser Fragmente zeigen dagegen zweifelsfrei, dass es sich bei dem Grünpigment um Seladonit handelt.

Ein Vergleich von Fragment vir3a mit einer Probe zyprischer grüner Erde (Firma Kremer Pigmente) zeigt eine eindeutige Übereinstimmung in allen auftretenden Banden (Abb. 36).

7.1.2.3 Zusammenfassung

Die Farbpalette der Maler in Virunum war zwar umfangreich, setzte sich jedoch meist nur aus einfachen Pigmenten zusammen. Erst die Kombination dieser Pigmente brachte die vielfältigen Farbtöne hervor. Einen Überblick über die verwendeten Pigmente gibt Tab. 6.

Weißer Farbe bestand ausschließlich aus Kalk, während das Grau aus Kohle und Kalk hergestellt wurde. Als blaues Pigment stand das künstlich hergestellte Ägyptisch Blau zur Verfügung, das, wie schon am Magdalensberg, wahrscheinlich vor Ort hergestellt worden ist. Auch ein Import aus Italien wäre denkbar. Die gelben Wandpartien wurden mit Berggelb gefärbt. In einem Fall findet sich auch Ägyptisch Blau in der gelben Farbschicht, eine Mischung, die die römischen Maler oft verwendeten. Ein Grund hierfür könnte der blasse Farbton von Goethit sein, dem zusammen mit dem Cuprorivait etwas mehr Ausdruckskraft verliehen wurde. Die zahlreichen Rot- und Brauntöne sind jeweils aus Hämatit sowie einer variablen Mischung von Kohle, Kalk, Ägyptisch Blau und Goethit zusammengesetzt. Besonders interessant ist ein rot marmoriertes Fragment, das aus nicht weniger als vier verschiedenen Pigmenten hergestellt wurde. In den grünen Farbschichten konnte in einem Fall eine Mischung aus Ägyptisch Blau und einer Glaukonit-haltigen grünen Erde identifiziert werden. Das Tonmineral Glaukonit war ein günstiges Pigment, das auch vor Ort vorhanden gewesen sein kann. Dagegen war der ganz ähnlich aufgebaute Seladonit, der in einem weiteren Fragment gefunden wurde, wesentlich teurer und musste importiert werden. Die auffällige Ähnlichkeit der in Virunum verwendeten grünen Erde mit der in Zypern abgebauten Variante, lässt den Schluss zu, dass schon die antiken Maler ihr Grünpigment aus Zypern bezogen. Das Abbaugelände dort wurde bereits in der Antike genutzt.

Tab. 6: Ergebnisse der Pigmentanalyse von Probenserie A, Probenmaterial Virunum			
Probe	Farbe	Chemische Verbindung	Pigment- bezeichnung
vir1b, vir1d, vir 2b, vir3b, vir4c, vir6a	weiß	Kalzit: CaCO_3	Kalk
vir2a, vir2c, vir3b, vir4c	grau	Kalzit: CaCO_3 amorpher Kohlenstoff: C	Kalk, Kohle
vir1c, vir1e, vir4a, vir4b, vir7	blau	Cuprorivait: $\text{CuCaSi}_4\text{O}_{10}$	Ägyptisch Blau
vir1a, vir3a, vir6c	graugrün	Seladonit $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})$ $(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	grüne Erde
vir4b	gelbgrün	Glaukonit $(\text{K}, \text{Na})(\text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Mg})_2$ $(\text{OH})_2[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}]$ Cuprorivait: $\text{CuCaSi}_4\text{O}_{10}$	grüne Erde Ägyptisch Blau
vir5	hellgrün	Cuprorivait: $\text{CuCaSi}_4\text{O}_{10}$	Ägyptisch Blau
vir2c, vir4c	gelb	Goethit: $\alpha\text{-FeOOH}$	Berggelb
vir1d	gelb	Cuprorivait: $\text{CuCaSi}_4\text{O}_{10}$ Goethit: $\alpha\text{-FeOOH}$	Ägyptisch Blau Berggelb
vir1a, vir2a, vir3a vir4c, vir6a	rot	Hämatit: Fe_2O_3	roter Ocker
vir1e	violett	Hämatit: Fe_2O_3 Cuprorivait : $\text{CuCaSi}_4\text{O}_{10}$	roter Ocker, Ägyptisch Blau
vir7	dunkelrot	Hämatit: Fe_2O_3 amorpher Kohlenstoff: C	roter Ocker, Kohle
vir1b	rot marmoriert	Hämatit: Fe_2O_3 Cuprorivait : $\text{CuCaSi}_4\text{O}_{10}$ amorpher Kohlenstoff: C Goethit: $\alpha\text{-FeOOH}$	roter Ocker, Ägyptisch Blau Berggelb, Kohle
vir5	braun	Hämatit: Fe_2O_3 Goethit: $\alpha\text{-FeOOH}$ amorpher Kohlenstoff: C	roter Ocker, Berggelb, Kohle

7.1.3 Grabenstätt am Chiemsee, Lkr. Traunstein

In der Nähe des Dorfes Erlstätt bei Grabenstätt östlich des Chiemsees befand sich an einer Stichstrasse zur Hauptverkehrsader zwischen Augsburg und Salzburg ein römischer Gutshof, eine sogenannte *villa rustica*, die aus mehreren Häusern mit vergleichsweise reicher Ausstattung bestand und zum antiken Verwaltungsbezirk von Salzburg gehörte. Für die sehr geringe Besiedlungsdichte des Chiemgaus zur Zeit der römischen Verwaltung in der Provinz Noricum hat die Anlage bei Erlstätt, wie das Ruinenfeld zeigt, eine relativ große Ausdehnung. Wahrscheinlich handelt es sich aber um ein einziges Gut. Die Vielzahl der Gebäude ist darauf zurückzuführen, dass ein autarker Hof Ställe, Scheunen, eine Mühle und vieles mehr zur Weiterverarbeitung seiner Erträge brauchte. Drei Gebäude sind mit Mosaikfußböden und Heizungssystemen ausgestattet gewesen. Diese lassen sich als Wohnhäuser benennen. Bereits im Jahr 1815 führte der Pfarrverweser J. A. Fletz erste Ausgrabungen auf den sogenannten „Mauergründen“, Feldern auf einem Hügel bei Erlstätt, durch. Dabei stieß er auch auf Reste farbiger Wandmalerei, die ins 3. Jh. n. Chr. zu datieren sind:

Von zwei Mauern, die zu unterst am Boden noch schön mit haltbaren Farben aus dunkel blutrothen, und hellrothen oder purpurfärbigen, mit gelben, dunkel und auch hellgrünen Streifen bemalet, war dieser antique Fußboden eingeschlossen.

Weitere Ausgrabungen von A. Gebhardt 1889 und K. Schefczik zwischen 1954 und 1968 förderten viele Fundstücke aus Glas, Metall, Keramik und weitere Mosaik- und Wandmalereifragmente zu Tage. Ein besonders interessantes Stück ist ein Stößel aus rotem Adneter Marmor, an dem noch bunte Farbreste gefunden wurden. Er könnte möglicherweise zum Zerreiben von Farbe gedient haben. [116]

7.1.3.1 Probenmaterial

Es wurden fünf verschiedenfarbige, kleine Wandmalereifragmente untersucht: Drei Stücke sind jeweils einfarbig in dunkelroter (Gr1), gelber (Gr2) und blassgrüner (Gr3) Farbe gehalten. Ein Fragment ist orangefarben mit einem kleinen roten Eck (Gr4), ein weiteres zeigt dunkelrote Streifen auf blassgelbem Grund (Gr6). Alle Farben, bis auf das Grün sind noch in sehr kräftigen Tönen erhalten.

Zusätzlich wurden die roten und schwarzen Farbreste, die sich auf dem erwähnten Stößel aus rotem Marmor finden, auf ihre Zusammensetzung hin analysiert. Es sollte untersucht werden, ob es sich bei den Farbresten um Pigmente handelt, die in der Wandmalerei verwendet

wurden. Um den ca. 20 cm hohen und 7 cm breiten Gegenstand mittels Mikro-Ramanspektroskopie untersuchen zu können, wurde der xy-Tisch am Labram-Ramanspektrometer entfernt und so der nötige Platz für die Analyse geschaffen. In Tab. 7 sind die Informationen über Probenbezeichnung, Farbe, Fundort und Ausgrabungsdatum, einzelnen Proben zusammengestellt:

Tab. 7: Probenmaterial Grabenstätt	
Aufbewahrungsort: Römermuseum Multerer, Grabenstätt	
Fundort: <i>villa rustica</i> , Erlstätt	
Probe	Farbe
GR1	dunkelrot
GR2	gelb
GR3	blassgrün
GR4	dunkelrot, orange
GR6	dunkelrot, blaßgelb
Stößel	rot, schwarz

7.1.3.2 Messergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Mikro-Raman-spektroskopischen Untersuchungen (Labram-Spektrometer, Wellenlänge 514 nm) vorgestellt:

Gelb

Sowohl die sehr intensive, satte gelbe Farbe des Fragments Gr2, als auch das etwas blassere Gelb der Probe Gr6 wird durch das Mineral Goethit verursacht. Abb. 37 zeigt die charakteristischen Raman-Banden von α -FeOOH bei 240, 297, 395, 479, 549, 687 und 992 cm^{-1} .

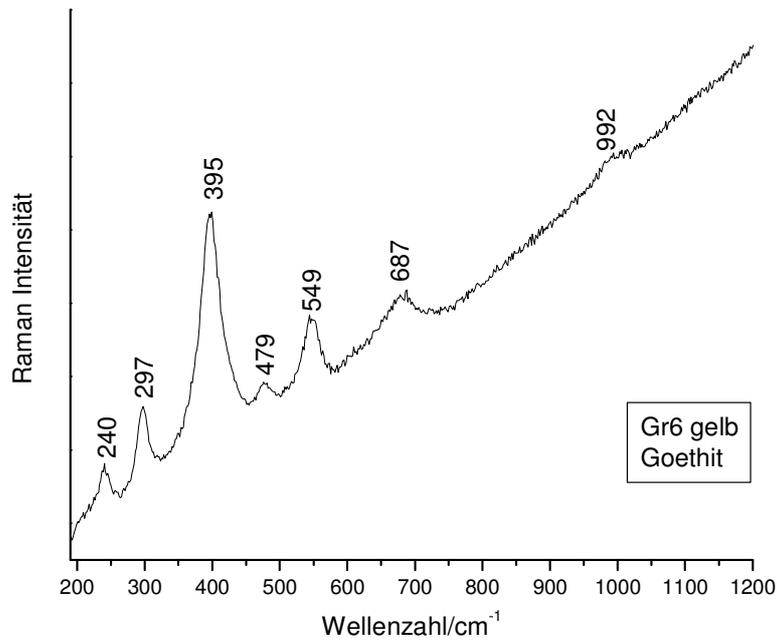


Abb. 37: Raman-Spektrum von Goethit auf Fragment Gr6 gelb.

Es findet sich aber noch ein weiteres Pigment in der gelben Farbschicht der beiden Stücke, das sich mittels Mikro-Ramanspektroskopie eindeutig als Ägyptisch Blau identifizieren lässt. Dessen farbgebendes Mineral Cuprorivait zeigt die unverwechselbaren Raman-Banden bei 374, 430, 563, 759, 782, 979, 1001 und 1075 cm^{-1} (Abb. 38).

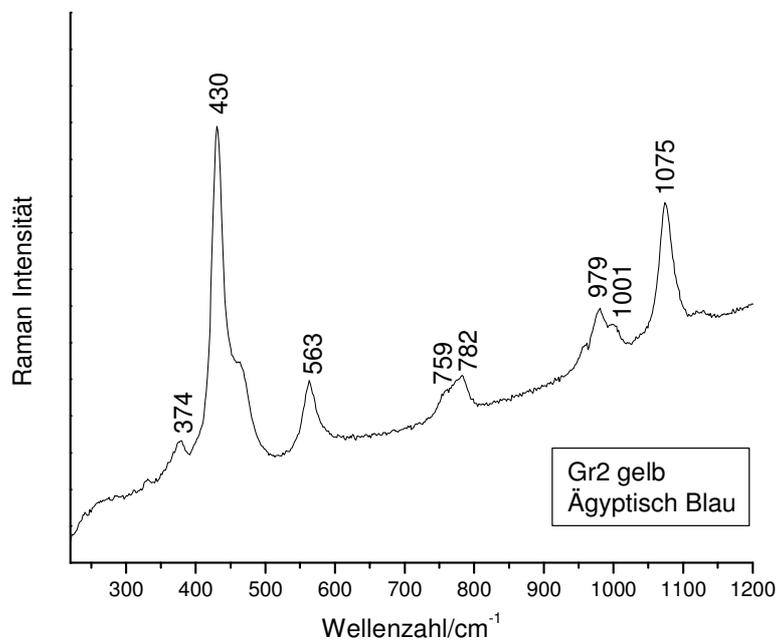


Abb. 38: Raman-Spektrum von Ägyptisch Blau auf Fragment Gr2 gelb.

Dunkelrot

In allen drei untersuchten Putzfragmenten mit einer dunkelroten Färbung (Gr1, Gr4, Gr6) wurde von den römischen Malern Hämatit (Abb. 39, Raman-Banden bei 226, 294, 409, 613, 668 und 1332 cm^{-1}) mit Kohle (Abb. 40, Raman-Banden bei 1356 und 1579 cm^{-1}) vermischt, um den kräftigen Farbton zu erhalten.

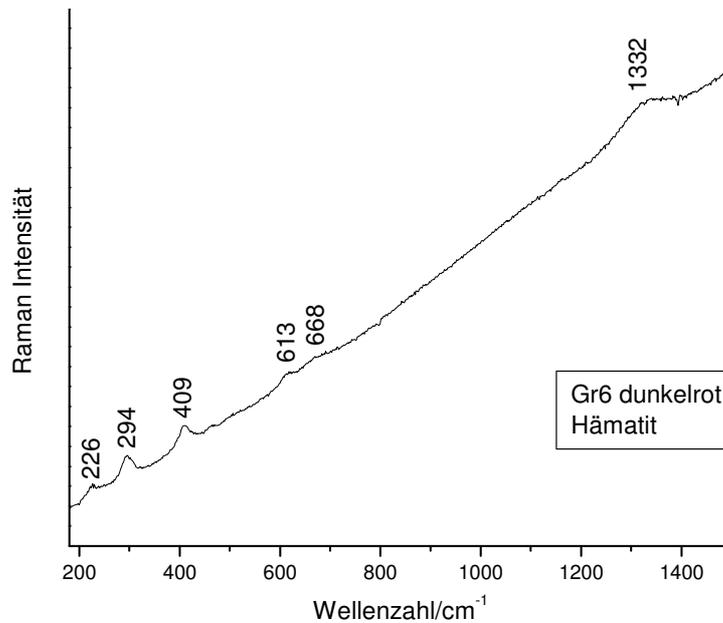


Abb. 39: Raman-Spektrum von Hämatit auf Fragment Gr6 dunkelrot.

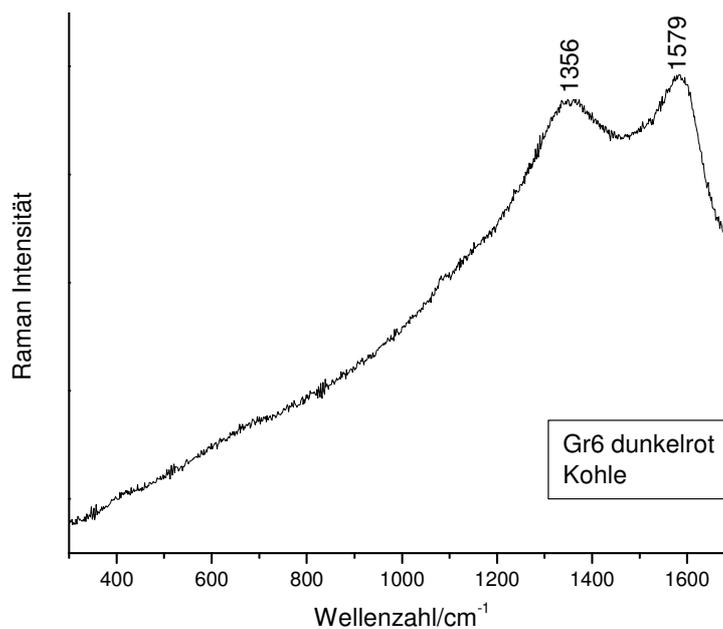


Abb. 40: Raman-Spektrum von Kohle auf Fragment Gr6 dunkelrot.

Orange

Die orangerote Farbe von Probe Gr4 setzt sich aus Hämatit und Kalk zusammen, daneben konnten auch kleine Mengen von Goethit mittels Mikro-Ramanspektroskopie nachgewiesen werden.

Grün

Auf Grund starker Fluoreszenz war es schwierig das farbgebende Mineral in der grünen Probe Gr3 zu bestimmen; das Raman-Spektrum in Abb. 41 zeigt nur sehr schwach ausgeprägte Banden. Dennoch lässt sich neben den charakteristischen Banden von Kalzit aus der Putzschicht bei 1079 cm^{-1} , auch eine Bande bei 583 cm^{-1} erkennen. Somit kann „grüne Erde“ als farbgebendes Pigment identifiziert werden. Wahrscheinlich handelt es sich hier um Glaukonit-haltige grüne Erde, auch wenn eine Unterscheidung von Seladonit und Glaukonit auf Grund der geringen Qualität des Raman-Spektrums schwierig ist.

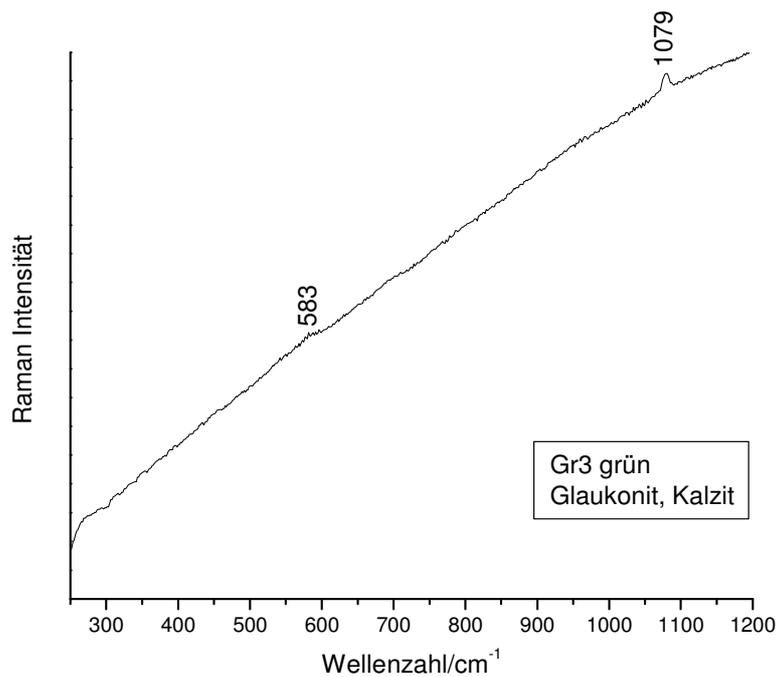


Abb. 41: Raman-Spektrum von Glaukonit auf Fragment Gr3 grün.

Stößel

Von besonderem Interesse war die Analyse des Stößels aus rotem Marmor, der an einer Seite Spuren von roten und schwarzen Farbresten aufweist.

Rot

Ein typisches Raman-Spektrum der roten Farbreste zeigt Abb. 42. Die Banden bei 224, 292, 405, 603 und 1318 cm^{-1} erlauben eine Charakterisierung des Pigments als Hämatit oder roten Ocker.

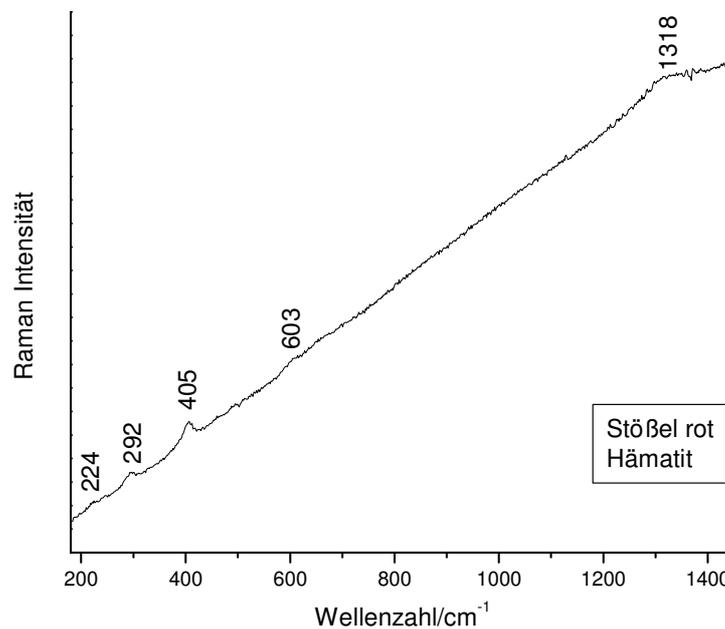


Abb. 42: Raman-Spektrum von roten Farbresten des Stößels mit den charakteristischen Banden von Hämatit.

Schwarz

Auch die schwarzen Farbrückstände konnten mittels Mikro-Ramanspektroskopie identifiziert werden; es handelt sich eindeutig um amorphen Kohlenstoff oder Kohle, wie die charakteristischen Raman-Banden bei 1352 und 1585 cm^{-1} in Abb. 43 zeigen

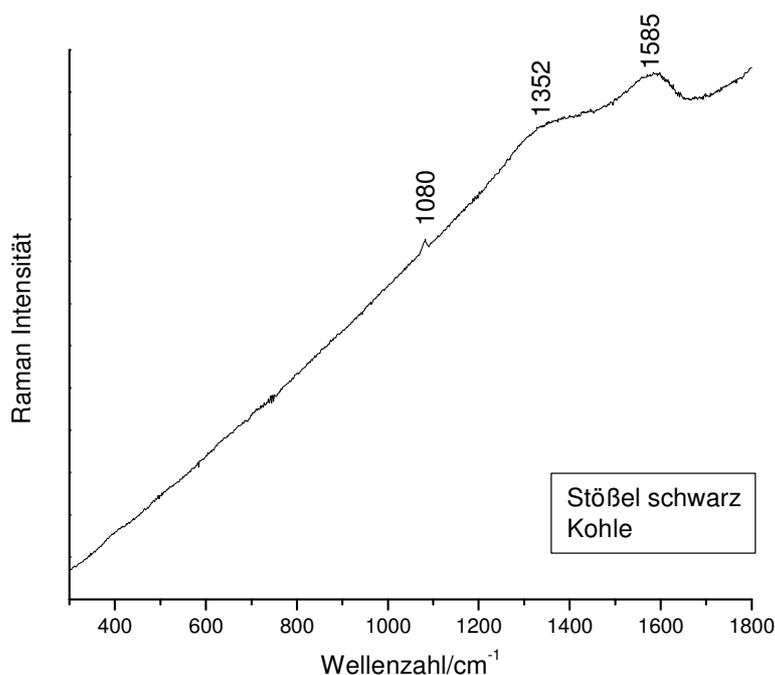


Abb. 43: Raman-Spektrum von schwarzen Farbresten des Stößels mit den charakteristischen Banden von Kohle.

Die zusätzliche Bande bei 1080 cm^{-1} stammt vom Marmor des Stößels selbst, der wie Kalk aus CaCO_3 besteht und daher die gleiche Ramansignatur liefert wie gewöhnlicher Kalkstein.

7.1.3.3 Zusammenfassung

Die Farbpalette der römischen Maler, die die Wanddekorationen der *villa rustica* von Erlstätt ausführten, war, soweit sich das an den noch erhaltenen Stücken nachzeichnen lässt, relativ umfangreich. Einen Überblick über die verwendeten Pigmente gibt Tab. 8.

Auf den Fragmenten, die auch heute noch in sehr kräftige Farben leuchten, konnten Kohle, Goethit, Hämatit, Glaukonit-haltige grüne Erde und Ägyptisch Blau nachgewiesen werden. Das Ägyptisch Blau wird in diesem Fall wohl nicht vor Ort hergestellt worden sein, sondern (vielleicht aus Salzburg) importiert. Auffällig ist die Kombination von Goethit mit Ägyptisch Blau in den beiden gelben Fragmenten Gr2 und Gr6, die auch schon bei einem gelben Fragment in Virunum (Probe vir1d) nachgewiesen wurde und von den Malern häufig verwendet worden ist. Das farblich so intensiv gelbe Erscheinen der Probe Gr2 zeigt den professionellen Umgang der Maler mit diesen Pigmenten und deutet darauf hin, dass es sich hier nicht um provinzielle Handwerker gehandelt hat, sondern um begabte Maler, die vielleicht sogar aus Salzburg zur Ausmalung des Gutshofes anreisen. Dafür spricht auch ein weiteres Faktum: Der Stößel aus rotem Marmor stammt mit größter Wahrscheinlichkeit aus

Adnet in der Nähe von Salzburg, da dort roter Jurakalk abgebaut wurde [117]. Die Tatsache, dass die Farbreste auf dem Stößel mittels Mikro-Ramanspektroskopie als Hämatit und Kohle identifiziert wurden, zwei Pigmente, die in der Wandmalerei häufig eingesetzt wurden und auch in den Wanddekorationen in Erlstätt auftauchen, spricht deutlich für die Verwendung des Stößels zum Verreiben von Pigmenten für die Wandmalerei vor Ort. Wahrscheinlich haben die Handwerker den Stößel, wie auch die Pigmente für ihre Arbeit aus Salzburg mitgebracht.

Da auch die Motive der Grabenstätter Mosaike eindeutig Salzburger Künstlern zugewiesen werden können, dürfte die komplette Innenausstattung der Grabenstätter Villa von Handwerkern aus der Bezirkshauptstadt Iuvavum gestaltet worden sein. Dies spricht deutlich für einen gehobenen sozialen Status des Besitzers der Villa von Grabenstätt.

Tab. 8: Ergebnisse der Pigmentanalyse von Probenmaterial Grabenstätt			
Probe	Farbe	Chemische Verbindung	Pigment-bezeichnung
GR1	dunkelrot	Hämatit: Fe ₂ O ₃ amorpher Kohlenstoff: C	roter Ocker, Kohle
GR2	gelb	Goethit: α-FeOOH Cuprorivait: CuCaSi ₄ O ₁₀	Berggelb, Ägyptisch Blau
GR3	blassgrün	Glaukonit (K,Na)(Fe ³⁺ ,Al,Mg) ₂ (OH) ₂ [(Si,Al ₄)O ₁₀]	grüne Erde
GR4	dunkelrot	Hämatit: Fe ₂ O ₃ amorpher Kohlenstoff: C	roter Ocker, Kohle
	orange	Hämatit: Fe ₂ O ₃ Kalzit: CaCO ₃ Goethit : α-FeOOH	roter Ocker, Kalk Berggelb
GR6	dunkelrot	Hämatit: Fe ₂ O ₃ amorpher Kohlenstoff: C	roter Ocker, Kohle
	blaßgelb	Goethit: α-FeOOH Cuprorivait: CuCaSi ₄ O ₁₀	Berggelb, Ägyptisch Blau
Stößel	rot	Hämatit: Fe ₂ O ₃	roter Ocker
	schwarz	amorpher Kohlenstoff: C	Kohle

7.1.4 Kraiburg am Inn, Lkr. Mühldorf

Die römische Siedlung Kraiburg am Inn, deren Geschichte von der Mitte des 1. Jhs. n. Chr. bis in die erste Hälfte des 3. Jhs. n. Chr. reicht, lag in Westnoricum an der Grenze zur Provinz Raetien und gehörte wie Grabenstätt zum antiken Verwaltungsgebiet Salzburg. Die Lage am Inn zeichnet die ca. 3 ha große Anlage, von der mehrere römische Gebäude ausgegraben wurden, gegenüber anderen römischen Siedlungen aus. Das Inntal bildete die Zollgrenze zwischen dem gallischen und illyrischen Zollbezirk, an der Binnenzölle von 2,5 Prozent bei der Ein- und Ausfuhr von Waren erhoben wurden. Wahrscheinlich handelt es sich bei der Ansiedlung um eine für die gesamte Region wichtige norische Grenzsiedlung, die als Zoll- und Pferdewechselstation und als Rasthaus gedient haben kann. Dank ihrer Lage auf einer Niederterasse am Rand des Inntals kommt auch eine Funktion als Hafen- und Warenumsschlagplatz in Frage [118].

7.1.4.1 Probenmaterial

Bei archäologischen Grabungen im Jahr 1994 wurde im Neubaugebiet an der Römerstraße in Kraiburg am Inn ein großflächiges römisches Mosaik aufgedeckt, das dem Werkstattkreis von *Iuvavum*-Salzburg zuzuordnen ist. Auf dem Mosaik befanden sich in Sturzlage zahlreiche Wandmalereifragmente. Analog zur Mosaikdatierung sind die Wandmalereien an das Ende des 2. bzw. in die erste Hälfte des 3. Jhs. n. Chr. zu setzen [119]. Es handelt sich um Kassettenmalerei, Felder mit floralen Ranken, sowie den Resten einer figürlichen Darstellung [120].

Es wurden 15 Fragmente des umfangreichen zur Verfügung stehenden Materials ausgewählt, die das gesamte Farbspektrum der Fresken aus Kraiburg am Inn wiedergeben sollen. Die Pigmente zeigen sich in einem sehr unterschiedlichen Erhaltungszustand. In einigen Fällen sind die Farben überaus leuchtend erhalten, und sogar der typische Glanz der römischen Fresken ist noch zu erkennen. Bei anderen Fragmenten ist die Farbschicht jedoch schon weitgehend korrodiert und abgeplatzt. Das Farbspektrum ist beeindruckend in seiner Vielfalt und enthält neben einfachem Schwarz, Weiß und Gelb, verschiedensten Blau- und Grünabstufungen sowie unterschiedliche Braun- und Rottöne bis hin zu einer rosa und blassvioletten Färbung.

In Tab. 9 sind die Informationen über Probenbezeichnung, Farbe, Fundort, und Ausgrabungsdatum der einzelnen Proben zusammengestellt:

Tab. 9: Probenmaterial Kraiburg a.Inn			
Fundort: Neubaugebiet Römerstraße, Kraiburg am Inn, Sommer 1994			
Aufbewahrungsort: Archäologische Staatssammlung, München.			
Probe	Farbe	Probe	Farbe
KR3	grün graublau	KR22	schwarz grünblau
KR4	weiß hellblau grün rot-braun	KR44	weiß schwarz olivgrün
KR6	grün rot-braun	KR52	grün weiß rot
KR7	graublau rot-braun	KR62	grün violett
KR8	hellblau schwarz	KR64	rot gelb weiß
KR10	rot gelb	KR72	rosa hellblau dunkelrot
KR11	grün weiß	KR77	dunkelrot
KR12	dunkelgrün hellgrün		

7.1.4.2 Messergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Mikro-Raman-spektroskopischen Untersuchungen (Labram-Spektrometer, Wellenlänge 514 nm), sowie der Röntgenpulverdiffraktometrie (Siemens D5000 Diffraktometer) für die einzelnen Fragmente vorgestellt:

Blau

Alle Fragmente, die eine blaue Färbung aufweisen, ob hellblau (KR4, KR8, KR72), graublau (KR3, KR7) oder grünblau (KR22) sind mit Ägyptisch Blau gefärbt worden. Ein typisches Raman-Spektrum von dem besonders reinem und gut kristallisiertem Cuprorivait auf Probe KR4 zeigt Abb. 44 mit den charakteristischen Banden bei 359, 376, 427, 473, 567, 759, 784, 962, 984, 1009 und 1079 cm^{-1} .

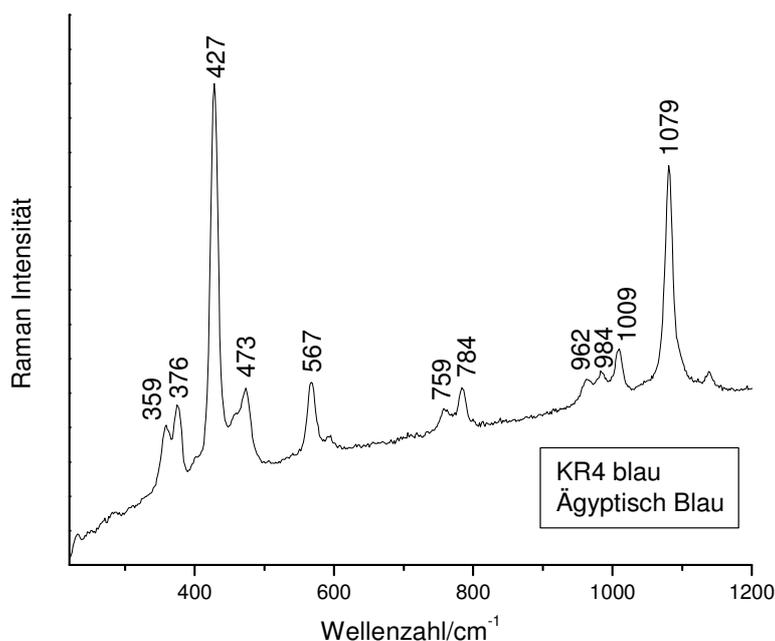


Abb. 44: Raman-Spektrum von Ägyptisch Blau auf Fragment KR4 blau.

Bestätigt werden diese Ergebnisse durch die Röntgenpulverdiffraktometrie, die (beispielhaft an Fragment KR22, Anhang II) ebenfalls Cuprorivait in den oben genannten blau gefärbten Fragmenten nachweisen konnte.

Grün

Die Fundstücke mit grüner Bemalung lassen sich in zwei Gruppen einteilen: KR4, KR6, KR44, KR52 und KR62 wurden mit Ägyptisch Blau gefärbt, im Falle von KR44 lassen sich zudem noch Spuren von Hämatit in der olivgrünen Farbschicht nachweisen.

In den übrigen Fragmenten (KR3, KR11, KR12) wurde grüne Erde als farbgebendes Pigment gefunden. Während in Probe KR3 Glaukonit-haltige grüne Erde verwendet worden ist, konnte in Probe KR11 Seladonit identifiziert werden. Abb. 45 zeigt das Raman-Spektrum mit der typischen Bande von Seladonit bei 546 und 581 cm^{-1} . Auch in diesem Fall könnte es sich um grüne Erde aus Zypern handeln, wie die Ähnlichkeit mit dem Spektrum von reiner zyprischer Grünerde zeigt (Kapitel 7.1.2.2, Abb. 36).

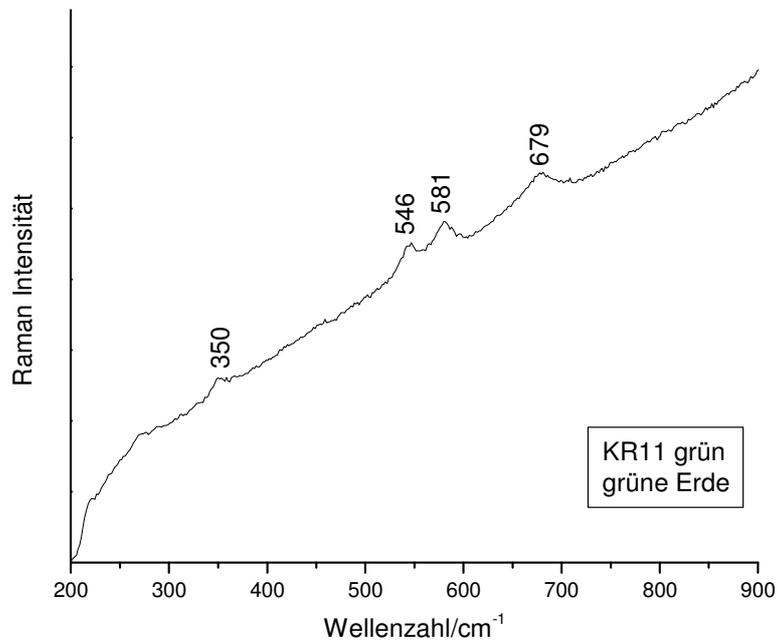


Abb. 45: Raman-Spektrum von Seladonit-haltiger grüner Erde auf Fragment KR11 grün.

Die hellgrüne Farbe auf Fragment KR12 ist aus einem Gemisch von grüner Erde (Hauptbestandteil Glaukonit), Kalk und Kohle hergestellt worden. Alle drei Pigmente treten im Raman-Spektrum in Abb. 46 mit ihren charakteristischen Banden (Kalzit: 263, 703 und 1077 cm⁻¹, Kohle: 1326 und 1584 cm⁻¹, Glaukonit: 578 cm⁻¹) auf.

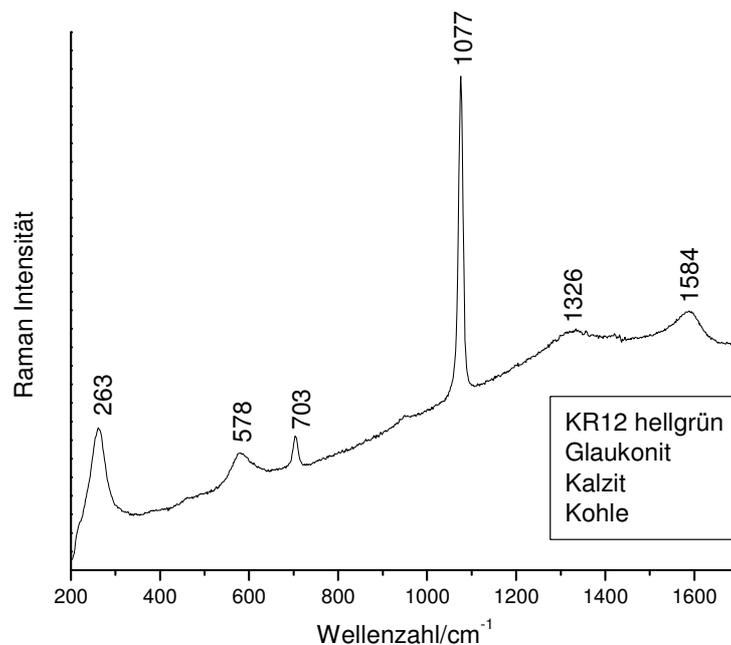


Abb. 46: Raman-Spektrum von Fragment KR12 hellgrün mit den charakteristischen Banden von Glaukonit, Kalzit und Kohle.

Schwarz

Alle schwarzen Fragmente (KR8, KR22 und KR44) wurden mit Kohle geschwärzt. Das Raman-Spektrum von Fundstück KR22 in Abb. 47 zeigt die breiten Banden von amorphem Kohlenstoff bei 1348 und 1583 cm^{-1} .

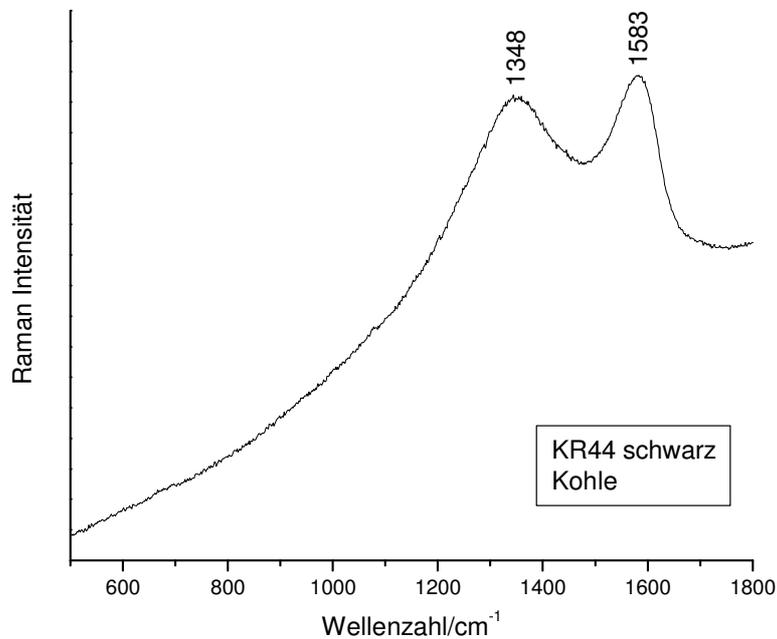


Abb. 47: Raman-Spektrum von Kohle auf Fragment KR44 schwarz.

Weiß

In den fünf Wandmalereifragmenten mit weißen Farbspuren (KR4, KR11, KR44, KR52, KR64) konnte jeweils Kalk als Weißpigment nachgewiesen werden. Die charakteristischen Raman-Banden von Kalzit auf Probe KR52 bei 265, 705 und 1075 cm^{-1} sind in Abb. 48 wiedergegeben.

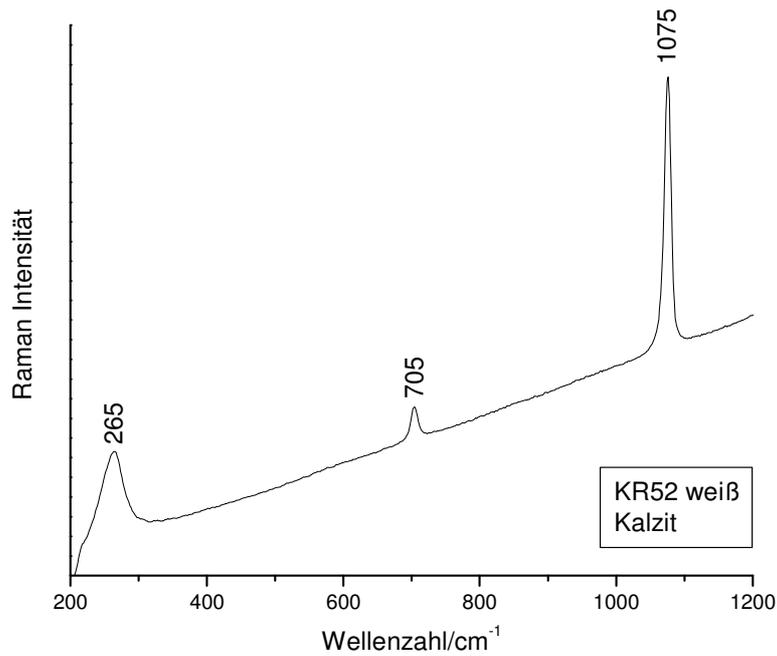


Abb. 48: Raman-Spektrum von Kalzit auf Fragment KR52 weiß.

Gelb

Auf den beiden Fragmente KR10 und KR64 haben sich gelbe Farbreste erhalten. Die Qualität der Raman-Spektren von diesen Proben ist zwar auf Grund von Fluoreszenz gering, dennoch kann die gelbe Farbe als Berggelb (Goethit) identifiziert werden. In Abb. 49 sind die charakteristischen Banden von α -FeOOH auf KR 64 bei 293 und 391 cm^{-1} zu erkennen.

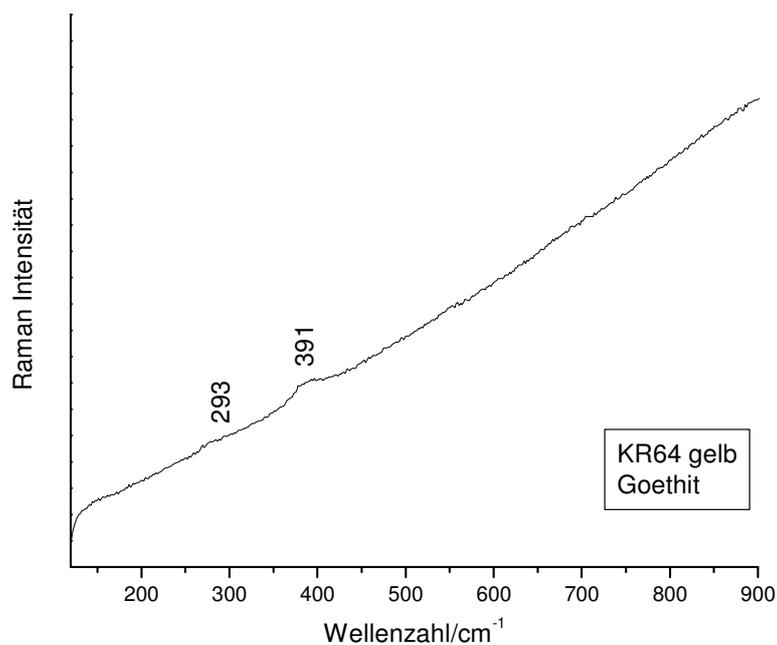


Abb. 49: Raman-Spektrum von Goethit auf Fragment KR64 gelb.

Rottöne

Von den 20 untersuchten Proben haben 9 eine rote (KR10, KR52, KR64), dunkelrote (KR72, KR77), braun-rote (KR4, KR6, KR7), violette (KR62) oder rosa (KR72) Färbung.

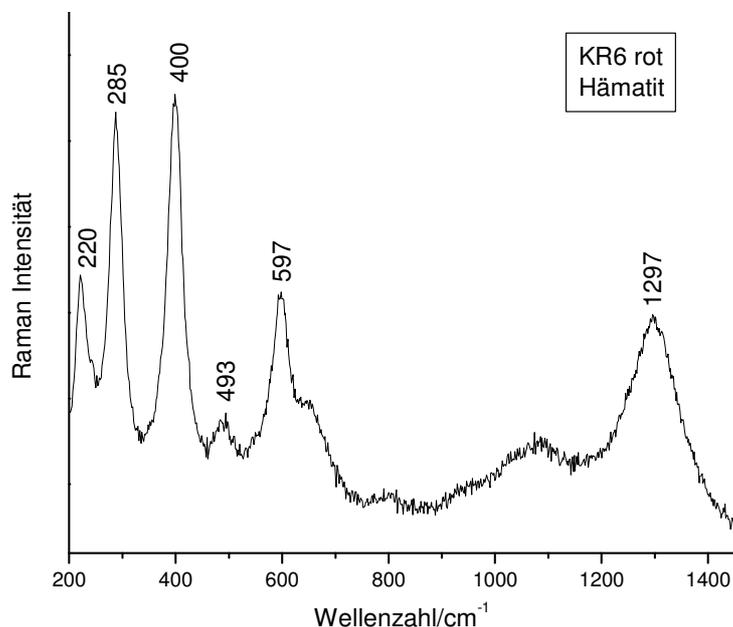


Abb. 50: Raman-Spektrum von Hämatit auf Fragment KR6 rot.

In allen Fällen konnte Hämatit als das farbgebende Pigment identifiziert werden. In Abb. 50 ist das Raman-Spektrum von KR6 mit den typischen Banden von Fe_2O_3 bei 220, 285, 400, 493, 597 und 1297 cm^{-1} abgebildet.

In der dunkelroten Farbschicht auf Fragment KR77, sowie in der braun-roten Farbe von KR6 und KR7 ist neben dem Hämatit noch Kohle vorhanden, während die rosa Farbschicht von Fragment KR72 eine Mischung aus Hämatit, Kalzit und Cuprorivaite enthält. Der violette oder fliederfarbene Farbton von Fragment KR62 wurde von den antiken Malern aus einer Kombination von Hämatit und Kalzit erzielt. Abb. 51 zeigt die Banden von Kalzit bei 1080 und 703 cm^{-1} und Hämatit bei 219, 285, 399, 478, 601, 653 und 1302 cm^{-1} in ein und demselben Raman-Spektrum.

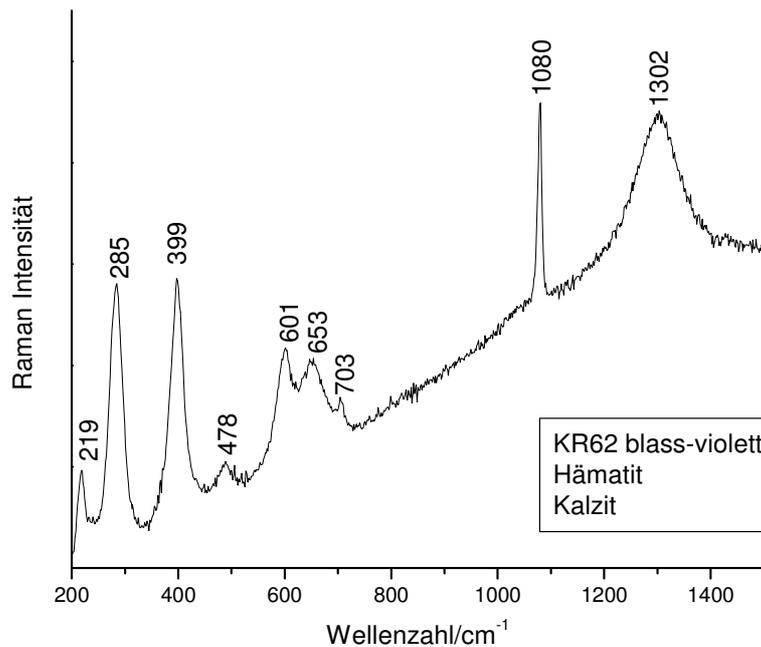


Abb. 51: Raman-Spektrum von Fragment KR62 blass-violett mit den charakteristischen Banden von Hämatit und Kalzit.

7.1.4.3 Zusammenfassung

Die große Bandbreite der Farbtöne in den Kraiburger Wandmalereien ließ eine ebenso umfangreiche Palette an Pigmenten vermuten, die den antiken Malern zur Verfügung standen. Diese These wird durch die Mikro-Raman-spektroskopischen Untersuchungen allerdings nicht gestützt. Es konnten nur die üblichen, einfachen Farbstoffe nachgewiesen werden, die vor Ort vorhanden waren oder hergestellt werden konnten. Einen Überblick über die vorhandenen Pigmente gibt Tab. 10. Schwarz wurde mit Kohle, weiß mit Kalk gefärbt. Gelbe Farbtöne wurden durch Auftragen von Berggelb (Goethit) erhalten, während blaue Farbpartien durchwegs mit dem künstlich hergestellten Ägyptisch Blau gemalt worden sind, welches wohl importiert wurde. Als Grünpigment stand den Malern allerdings grüne Erde sowohl in der Glaukonit-haltigen, als auch in der Seladonit-haltigen Form zur Verfügung. Letztere Variante musste wahrscheinlich eigens herbeigeschafft werden. Ein hellgrünes Fragment wurde durch eine Kombination von Glaukonit-haltiger grüner Erde und Kalk gefärbt. Auffällig ist die große Anzahl verschiedener Rottöne, welche aus unterschiedlichen Mischungen von Hämatit, Kalzit, Kohle und Ägyptisch Blau zusammengesetzt sind. Trotz einfacher Mittel waren die Maler der Kraiburger Fresken also in der Lage eine derartige Farbvielfalt zu schaffen.

Dieser Befund entspricht dem Resultat mikrofazieller Provenienzanalysen an Mosaiksteinchen aus Kraiburg am Inn: Auch hier wurde überwiegend lokales Material

eingesetzt [119]. Insgesamt hatten die Maler in der Provinz Noricum stets die gleiche Grundauswahl an Pigmenten zur Verfügung. Abhängig von den finanziellen Möglichkeiten und den zeitlichen Gepflogenheiten wurde aber zusätzlich zu den preisgünstigen regionalen Vorkommen auch auf teure importierte Ware zurückgegriffen.

Tab. 10: Ergebnisse der Pigmentanalyse von Probenmaterial Kraiburg			
Probe	Farbe	Chemische Verbindung	Pigmentbezeichnung
KR8, KR22, KR44,	schwarz	amorpher Kohlenstoff: C	Kohle
KR4, KR11, KR44, KR52, KR64	weiß	Kalzit: CaCO ₃	Kalk
KR4, KR8, KR72, KR3, KR7 KR22	hellblau, graublau, grünblau	Cuprorivait: CuCaSi ₄ O ₁₀	Ägyptisch Blau
KR3	grün	Glaukonit (K,Na)(Fe ³⁺ ,Al,Mg) ₂ (OH) ₂ [(Si,Al ₄)O ₁₀]	grüne Erde
KR11	grün	Seladonit K(Mg,Fe ²⁺)(Fe ³⁺ ,Al)Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	grüne Erde
KR12	hellgrün dunkelgrün	Glaukonit (K,Na)(Fe ³⁺ ,Al,Mg) ₂ (OH) ₂ [(Si,Al ₄)O ₁₀] Kalzit: CaCO ₃ amorpher Kohlenstoff: C	grüne Erde Kalk Kohle
KR4, KR6, KR52, KR62	grün	Cuprorivait: CuCaSi ₄ O ₁₀	Ägyptisch Blau
KR44	olivgrün	Cuprorivait: CuCaSi ₄ O ₁₀ Hämatit: Fe ₂ O ₃	Ägyptisch Blau roter Ocker
KR10, KR52, KR64	rot	Hämatit: Fe ₂ O ₃	roter Ocker
KR6, KR7, KR72, KR77	braun-rot dunkelrot	Hämatit: Fe ₂ O ₃ amorpher Kohlenstoff: C	roter Ocker Kohle
KR62	blass-violett	Hämatit: Fe ₂ O ₃ Kalzit: CaCO ₃	roter Ocker Kalk
KR72	rosa	Hämatit: Fe ₂ O ₃ Kalzit: CaCO ₃ Cuprorivait: CuCaSi ₄ O ₁₀	roter Ocker Kalk Ägyptisch Blau
KR10, KR64	gelb	Goethit: α-FeOOH	Bergelb

7.2 Provinz Raetien

7.2.1 Schwangau, Lkr. Ostallgäu

Bei Ausgrabungen im Jahr 1966 wurde in Schwangau, Landkreis Ostallgäu, der bisher umfangreichste und bedeutendste Fund römischer Wandmalerei in Bayern gemacht. Innerhalb einer kleinen Ansiedlung von 11 Gebäuden (Fläche 500 x 350 m) entdeckte man ein Thermengebäude und ein anliegendes Wohnhaus mit Fresken. Die Siedlung, die wahrscheinlich mit dem Erzabbau in Verbindung gebracht werden kann, hatte eine direkte Verkehrsanbindung an die Via Claudia, die Italien mit der Provinzhauptstadt Raetiens, Augsburg, verband. Damit konnten auch die Bewohner der Siedlung am regen Kultur- und Gütertausch zwischen dem Mutterland Italien und der Provinz Raetien teilnehmen, was den erstaunlichen Reichtum der Ausstattung der Häuser erklärt. Die Anlage war wohl Teil einer größeren Villenanlage innerhalb der Siedlung des 2. und beginnenden 3. Jh. n. Chr., die auf eine eigenständige Versorgung angewiesen war. Der Fund einer Münze des Antoninus Pius (138-161 n. Chr) im Badegebäude kann als *terminus post quem* für die Errichtung desselben angesehen werden.

Die Wandmalereifragmente, die im Rahmen dieser Arbeit analysiert wurden, stammen aus diesem Thermengebäude, das relativ bescheidene Ausmaße von 13,8 x 12,4 m hatte und wohl eine private Thermenanlage im so genannten Blocktypus darstellt. Umso luxuriöser war dafür die Ausmalung der Räume. Alle 5 Räume, die in Zusammenhang mit dem Badezyklus stehen, sind bemalt. Das Gebäude wurde nicht abgerissen, sondern planmäßig geräumt und dem Verfall preisgegeben. Eine Mure aus Schlamm überdeckte dann die Malereien, die *in situ* dort aufgefunden wurden, wo sie sich von der Wand gelöst hatten, so dass eine teilweise Rekonstruktion der Wanddekorationen möglich war. Hervorzuheben ist die Gewölbedecke des Vorraums, wo sich ein Fresko mit der Darstellung der Entführung des Ganymed durch den Adler des Zeus befand. Im Frigidarium sind verschiedene Marmorimitationen und Mosaikimitationen malerisch wiedergegeben, daneben finden sich aber auch figürliche Darstellungen zweier Badediener, sowie einer Meerszene mit Fischen und Meerkentauren (Abb. 52 links), während im Caldarium der Kampf des Herkules mit der lernäischen Hydra zu sehen war (Abb. 52 rechts). [88]

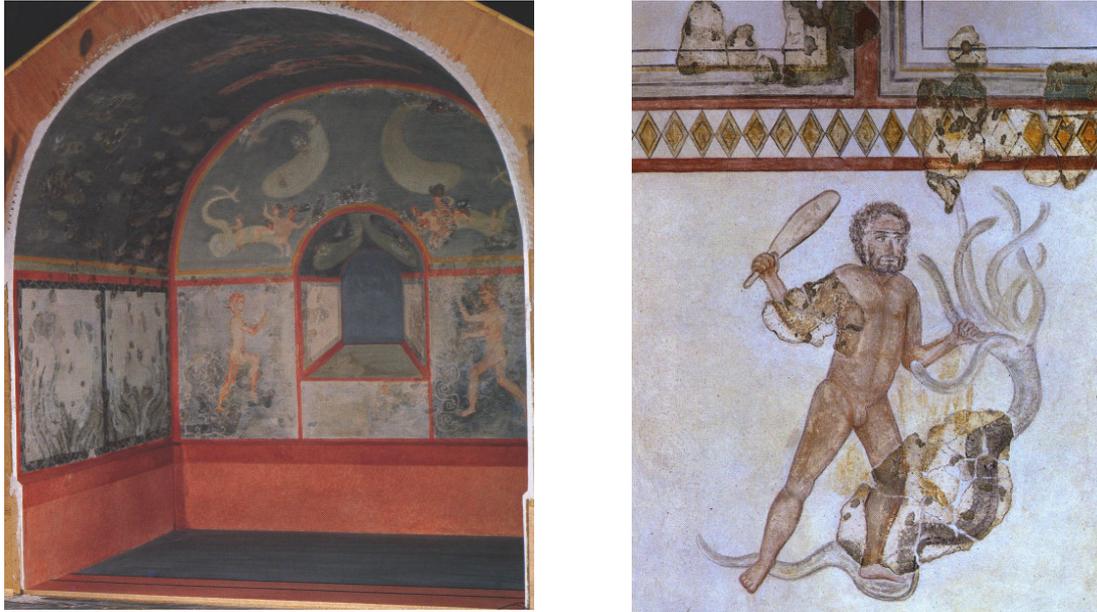


Abb. 52: Fresken aus Frigidarium (links) und Caldarium (rechts) des Schwangauer Thermengebäudes [88].

7.2.1.1 Probenmaterial

Vom umfangreichen, teils figürlich gemalten Schwangauer Fundmaterial wurden vier repräsentative Wandmalereifragmente ausgewählt. Auf Probe SW1 (Bad/Caldarium, Reste des Herakles, Inv. Nr. 1978, 1287) sind Reste von roter, gelber und blauer Farbe, sowie eine rosafarbenem Hintergrundbemalung zu erkennen. Das Fragment SW2 (Bad/Frigidarium, Mosaikimitation, Inv. Nr. 1978, 1270) zeigt eine ungewöhnliche Bemalung aus rotem und gelbem Hintergrund mit schwarzen Längs- und Querstrichen, die als Mosaikimitation interpretiert wird. Im Gegensatz zu dieser leblosen Materie sind auf Probe SW3 (Bad/Tepidarium I, Weinranken, Inv. Nr. 1978, 1285g) grüne Pflanzenornamente auf weißem Grund dargestellt, die zu einer Darstellung von Weinranken gehört haben. Das Fragment SW4 (Bad/Caldarium, Reste des Herakles, Inv. Nr. 1978, 1287) ist einfarbig in blaßgelber Farbe bemalt.

In Tab. 11 sind die Informationen über Probenbezeichnung, Farbe, Fundort, Ausgrabungsdatum und Zugehörigkeit zur Darstellung (Rekonstruktion) der einzelnen Proben zusammengestellt:

Tab. 11: Probenmaterial Schwangau			
Ausgrabung Schwangau, 1978 Aufbewahrungsort: Archäologische Staatssammlung, München.			
Probe	Farbe	Fundort	Darstellung
SW1	blau, rot, rosa, gelb	Bad/Caldarium, Inv. Nr. 1978,1287	Reste des Herakles
SW2	schwarz, rot, gelb	Bad/Frigidarium, Inv. Nr. 1978,1270	Mosaikimitation
SW3	grün, weiß	Bad/Tepidarium I, Inv. Nr. 1978,1285g	Weinranken
SW4	gelb	Bad/Caldarium, Inv. Nr. 1978,1287	Reste des Herakles

7.2.1.2 Messergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Mikro-Raman-spektroskopischen Untersuchungen (Labram-Spektrometer, Wellenlänge 514 nm) vorgestellt:

Blau

Die blauen Farbreste auf Probe SW1 konnten eindeutig als Ägyptisch Blau identifiziert werden. Abb. 53 zeigt die charakteristischen Banden von Cuprorivait ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$) bei 227, 378, 432, 470, 566, 760, 784, 985 und 1075 cm^{-1} .

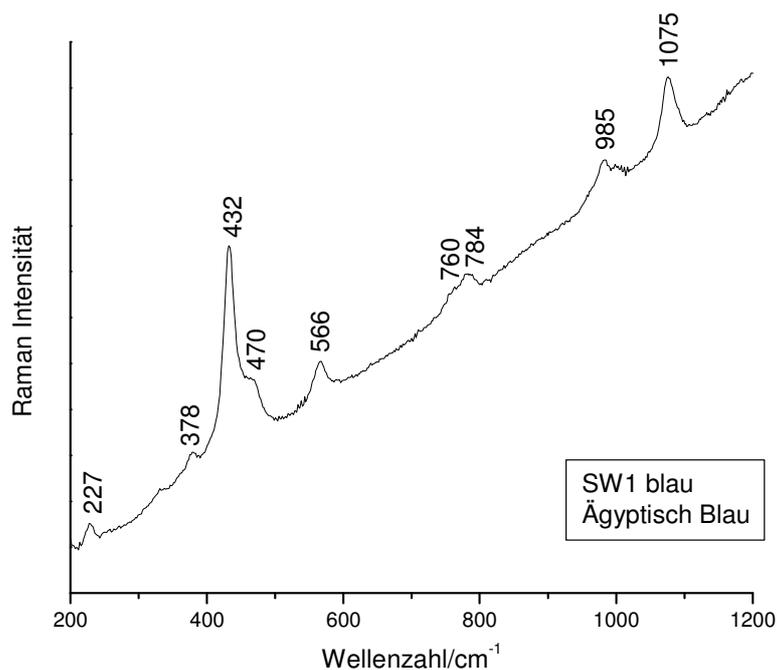


Abb. 53: Raman-Spektrum von Ägyptisch Blau auf Fragment SW1 blau.

Grün

Die Farbe der grünen Pflanzenornamente auf Probe SW3 setzt sich aus den beiden Pigmenten Ägyptisch Blau und grüner Erde zusammen. Abb. 54 zeigt die charakteristischen Raman-Banden von Cuprorivait (oben) bei 199, 232, 358, 378, 482, 464, 568, 763, 785, 987, 1008 und 1082 cm^{-1} .

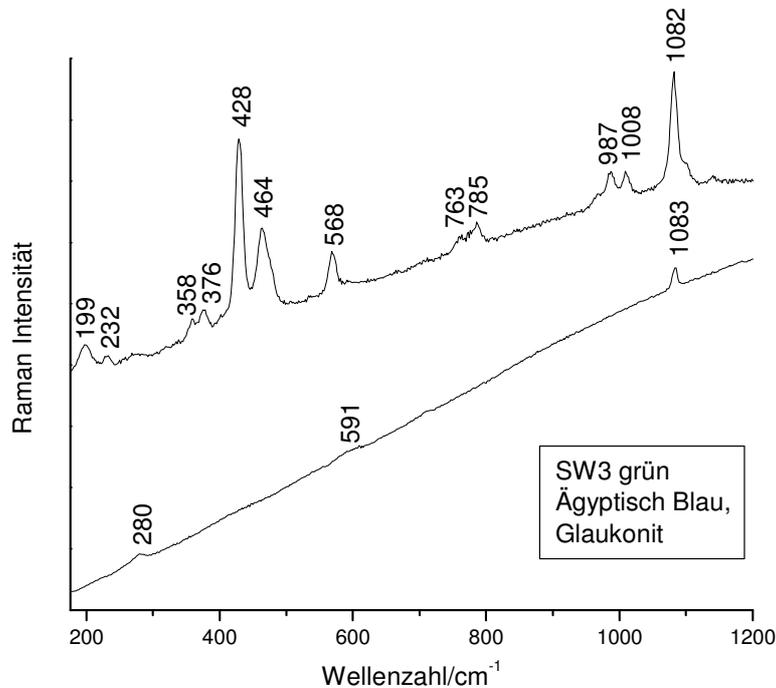


Abb. 54: Raman-Spektren von Ägyptisch Blau (oben) und Glaukonit (unten) auf Fragment SW3 grün.

Die besonders deutlich ausgeprägten Banden sprechen für einen hohen Kristallisationsgrad der einzelnen Cuprorivait-Kristalle und damit für eine hohe Qualität des verwendeten Pigments. Die, wenn auch nur schwach erscheinende, Bande bei 591 cm^{-1} im unteren Spektrum spricht für die Anwesenheit von Glaukonit in der grünen Farbschicht. Der geringe Kristallisationsgrad und die hohe Fluoreszenzrate sind typisch für das Tonmineral.

Weiß

Die weiße Hintergrundfarbe in Probe SW3 besteht aus einer Schicht reinen Kalks, wie an den stark ausgeprägten Banden von Kalzit im Raman-Spektrum (Abb. 55) bei 153, 275, 710, 1082 cm^{-1} deutlich zu erkennen ist.

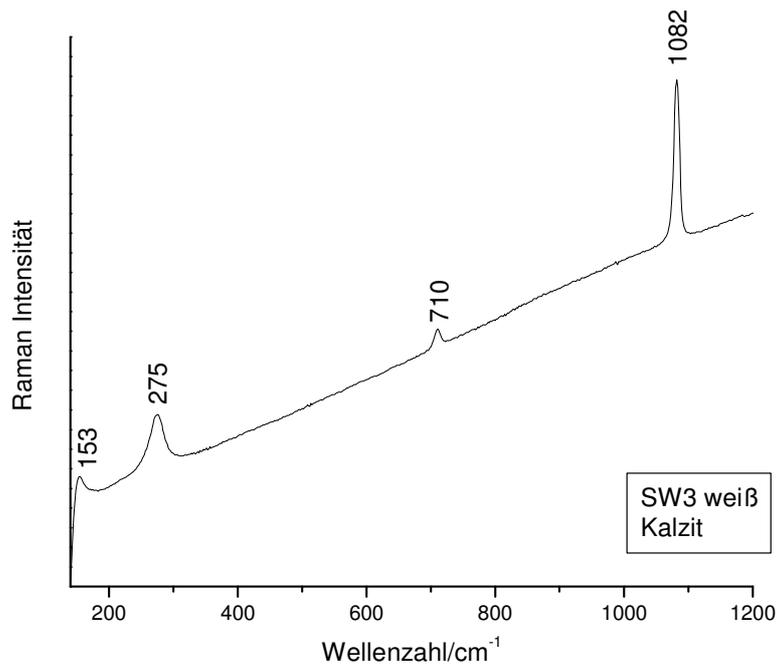


Abb. 55: Raman-Spektrum von Kalzit auf Fragment SW3 weiß.

Schwarz

Das schwarze Muster auf Fragment SW2 ist mit Kohle gefärbt worden. In Abb. 56 sind die breiten Raman-Banden des amorphen Kohlenstoffs bei 1347 und 1598 cm⁻¹ zu erkennen; die Bande bei 1087 cm⁻¹ stammt vom Kalk aus der Putzschicht.

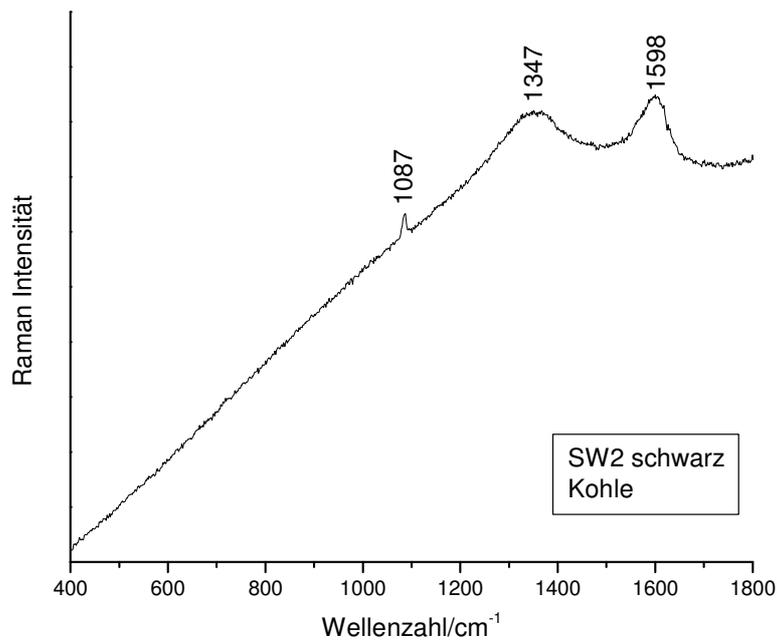


Abb. 56: Raman-Spektrum von Kohle auf Fragment SW2 schwarz.

Gelb

Berggelb konnte als Hauptbestandteil der gelben Farbe in den Fragmenten SW2 und SW4 identifiziert werden. Die charakteristischen Raman-Banden von Goethit bei 248, 302, 393, 556 und 689 cm^{-1} sind in Abb. 57 wiedergegeben.

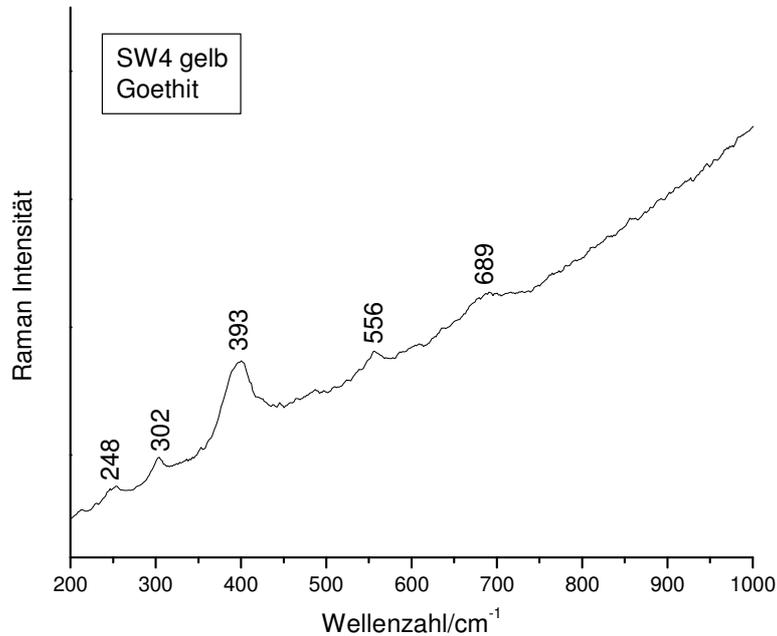


Abb. 57: Raman-Spektrum von Goethit auf Fragment SW4 gelb.

Im Fragment SW1 ist der gelbe Farbton das Resultat einer Mischung von Berggelb mit Ägyptisch Blau, wie das Raman-Spektrum in Abb. 58 mit den charakteristischen Banden von Cuprorivait bei 195, 229, 380, 433, 472, 569, 763, 789, 982, 1009 und 1082 cm^{-1} und Goethit bei 304, 396, 559 und 690 cm^{-1} zeigt. Diese außergewöhnliche Pigmentzusammensetzung ist schon in den Grabenstätter Fragmenten nachgewiesen worden.

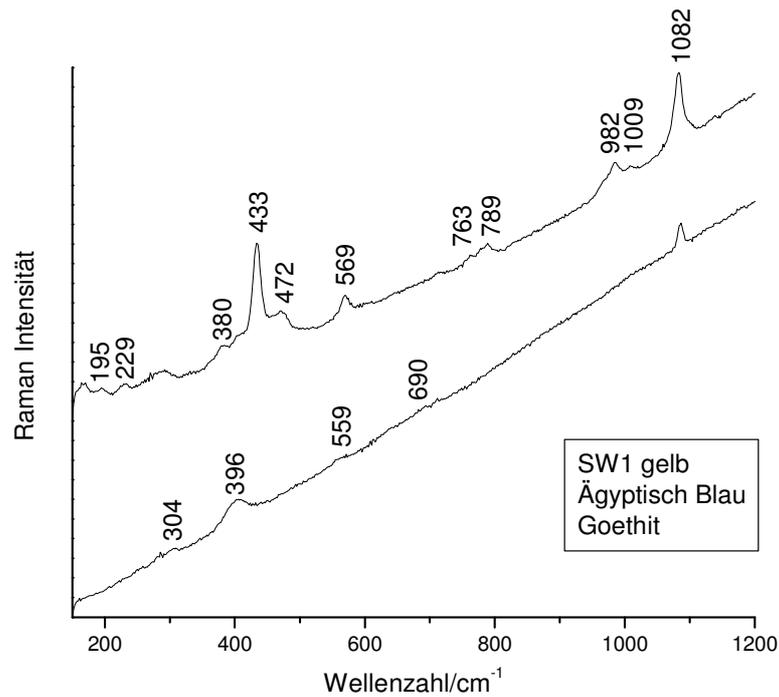


Abb. 58: Raman-Spektren von Ägyptisch Blau (oben) und Goethit (unten) auf Fragment SW5 gelb.

Rot

Die beiden Proben mit roter Färbung, SW1 und SW2 wurden mit rotem Ocker, also Hämatit gefärbt. Zusätzlich finden sich noch Kohle, Kalzit und Spuren von in der roten Farbschicht.

Rosa

Um den rosa Farbton in Fragment SW1 zu erhalten, mischten die römischen Maler Hämatit mit Kalzit. Abb. 59 zeigt das Raman-Spektrum der rosa Farbschicht, in dem sowohl die Banden von Hämatit bei 293, 410 und 1333 cm⁻¹, als auch die von Kalzit bei 156, 282, 708 und 1084 cm⁻¹ zu erkennen sind.

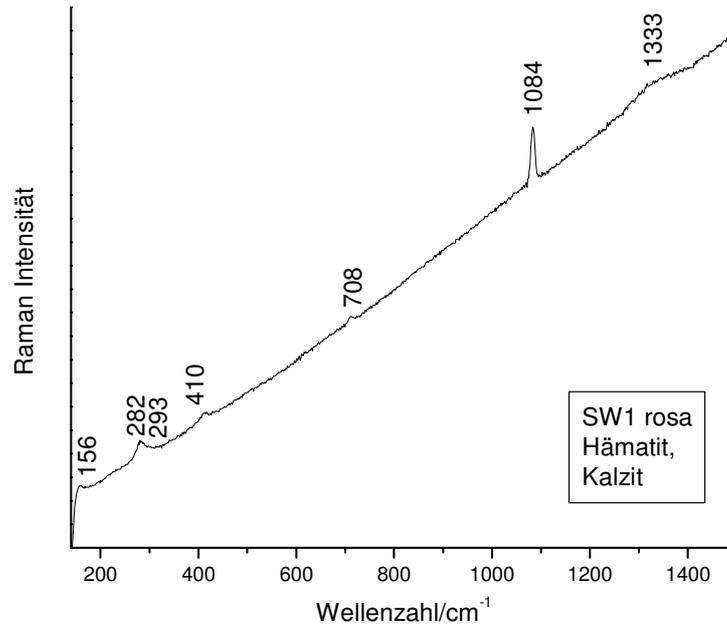


Abb. 59: Raman-Spektrum von Fragment SW1 rosa, mit den charakteristischen Banden von Hämatit und Kalzit.

7.2.1.3 Zusammenfassung

Obwohl die römischen Wandmalereien von Schwangau den umfangreichsten Fund im heute bayerischen Teil der ehemaligen Provinz Raetien darstellen, konnten keine außergewöhnlichen Pigmente gefunden werden. Einen Überblick über die verwendeten Pigmente gibt Tab. 12. Die Palette der Farben umfasst neben Kalzit, Kohle, Hämatit, Goethit und Glaukonit auch Ägyptisch Blau. Letzteres musste wahrscheinlich von außerhalb herbeigeschafft werden. Die Möglichkeit hierzu bot die enge Anbindung an die antike Via Claudia und deren Fernhandel. Wie auch an der geringen künstlerischen Qualität der wenig hochwertigen figürlichen Darstellungen zu erkennen ist, handelt es sich eher um handwerkliche Erzeugnisse als um originelle, künstlerische Ausarbeitungen von Malern, die im Land herumreisten und Aufträge entgegennahmen.

Tab. 12: Ergebnisse der Pigmentanalyse von Probenmaterial Schwangau			
Probe	Farbe	Chemische Verbindung	Pigmentbezeichnung
SW1	blau	Cuprorivait: $\text{CuCaSi}_4\text{O}_{10}$	Ägyptisch Blau
	rot	Hämatit: Fe_2O_3 amorpher Kohlenstoff: C Kalzit: CaCO_3	roter Ocker, Kohle, Kalk
	rosa	Hämatit: Fe_2O_3 Kalzit: CaCO_3	roter Ocker, Kalk
	gelb	Goethit: $\alpha\text{-FeOOH}$ Cuprorivait: $\text{CuCaSi}_4\text{O}_{10}$	Berggelb, Ägyptisch Blau
SW2	schwarz	amorpher Kohlenstoff: C	Kohle
	rot	Hämatit: Fe_2O_3 amorpher Kohlenstoff: C Kalzit: CaCO_3	roter Ocker, Kohle, Kalk
	gelb	Goethit : $\alpha\text{-FeOOH}$	Berggelb
SW3	grün	Cuprorivait: $\text{CuCaSi}_4\text{O}_{10}$ Glaukonit $(\text{K,Na})(\text{Fe}^{3+},\text{Al,Mg})_2$ $(\text{OH})_2[(\text{Si,Al}_4)\text{O}_{10}]$	Ägyptisch Blau, grüne Erde
	weiß	Kalzit: CaCO_3	Kalk
SW4	blassgelb	Goethit: $\alpha\text{-FeOOH}$	Berggelb

7.2.2 Nassenfels, Lkr. Eichstätt

Nassenfels liegt im Landkreis Eichstätt am südlichen Fuß der Fränkischen Alb in den westlichen Ausläufern des Ingolstädter Beckens. Der Name der römischen Siedlung *vicus Scuttarensium*, die sich an gleicher Stelle befand und ein ländlicher Zentralort in Raetien war, leitet sich vermutlich vom antiken Namen des Flüsschens Schutter ab, das eine Verbindung zur Donau schuf. Die Lage an wichtigen antiken Straßenzügen, wie z. B. der Route zwischen Augsburg und Regensburg, war prägend für den kleinen Ort, an dem sich zwischen den 90iger Jahren des 1. Jhs. n. Chr. und dem Anfang des 2. Jhs. n. Chr. ein Kastell befand, das nach seiner Aufgabe von Vicusbauten überlagert wurde. Zusätzlich wurden Streifenhäuser und Bauten mit öffentlicher Funktion, eine Großvilla, sowie ein heiliger Bezirk, eine Steinmetzwerkstatt und ein öffentliches Bad nachgewiesen [121]. Es ergibt sich für die römische Siedlung, die vor allem durch ihre Skulpturenindustrie [122] bekannt war, eine Fläche von 4–5 ha; mit einer Besiedlung ist bis zur Mitte des 3. Jh. n. Chr. zu rechnen.

Probenmaterial

Die untersuchten Wandmalereifragmente wurden bei Altgrabungen zu Ende des 19. Jahrhunderts gefunden und lassen sich in die mittlere Kaiserzeit (2./3. Jh. n. Chr.), datieren.

Es wurden drei große Wandmalereifragmente untersucht (NA2005, NA2006, NA2007), die sich durch kräftige, leuchtende Farben auszeichnen. NA2005 zeigt ein Streifenmuster in den Farben Orange, Weiß, Gelb und Dunkelrot. Besonders interessant ist, dass dem Maler (wahrscheinlich unabsichtlich) weiße, grüne und rosafarbene Farbspritzer auf das Fragment gelangt sind. Dank der hohen räumlichen Auflösung des Mikro-Ramanspektrometers konnten diese jeweils einzeln auf ihre Pigmentzusammensetzung untersucht werden.

Auf Probe NA2006 ist ebenfalls ein Streifenmuster zu sehen, das in den Farben Weiß, Schwarz, Gelb und Orange gehalten ist.

Im Gegensatz dazu sind auf Probe NA2007 Teile von grün und blau gehaltenen Pflanzenornamenten auf rotem Grund erhalten geblieben.

In Tab. 13 sind die Informationen über Probenbezeichnung, Farbe und Fundort der einzelnen Proben zusammengestellt:

Tab. 13: Probenmaterial Nassenfels

Aufbewahrungsort: Museum für Ur- und Frühgeschichte auf der Willibaldsburg, Eichstätt.

Probe	Farbe	Fundort
NA2005	weiß, gelb orange, dunkelrot grün, rosa	Nassenfels
NA2006	weiß, schwarz, gelb, orange	Nassenfels
NA2007	rot, grün, blau	Nassenfels

7.2.2.1 Messergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Mikro-Raman-spektroskopischen Untersuchungen (Labram-Spektrometer, Wellenlänge 514 nm) vorgestellt:

Weiß

Die beiden Fragmente NA2005 und NA2006, die weiße Farbe aufweisen, sind mit Kalzit gefärbt worden, wie die typischen Banden im Raman-Spektrum bei 276 cm^{-1} , 708 cm^{-1} und 1080 cm^{-1} zeigen (Abb. 60)

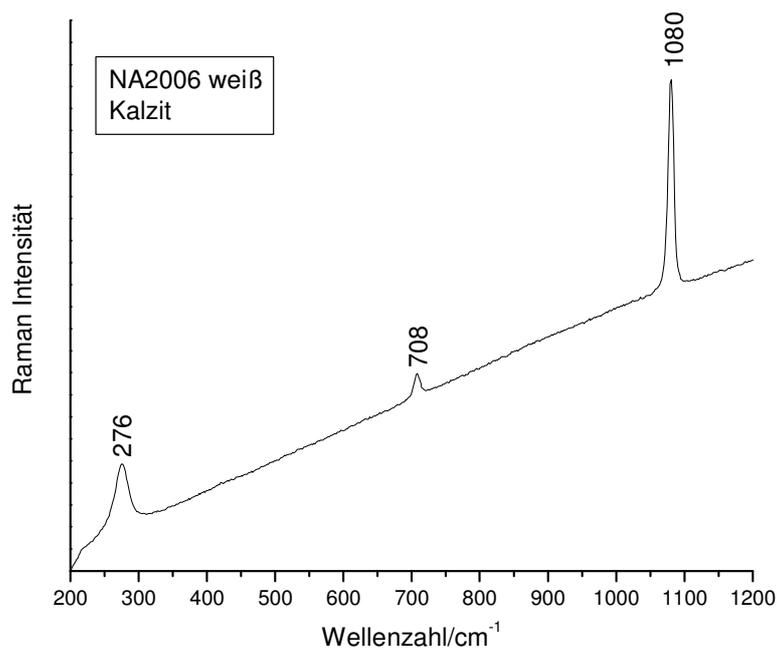


Abb. 60: Raman-Spektrum von Kalzit auf Fragment NA2006 weiß.

Schwarz

Das schwarz gefärbte Fragment NA2006 wurde mit Kohle geschwärzt. Im Raman-Spektrum treten ausschließlich die charakteristischen breiten Banden bei 1356 cm^{-1} und 1595 cm^{-1} des amorphen Kohlenstoffs auf. Die Raman-Bande bei 1086 cm^{-1} stammt von Kalzit aus dem Unterputz (Abb. 61).

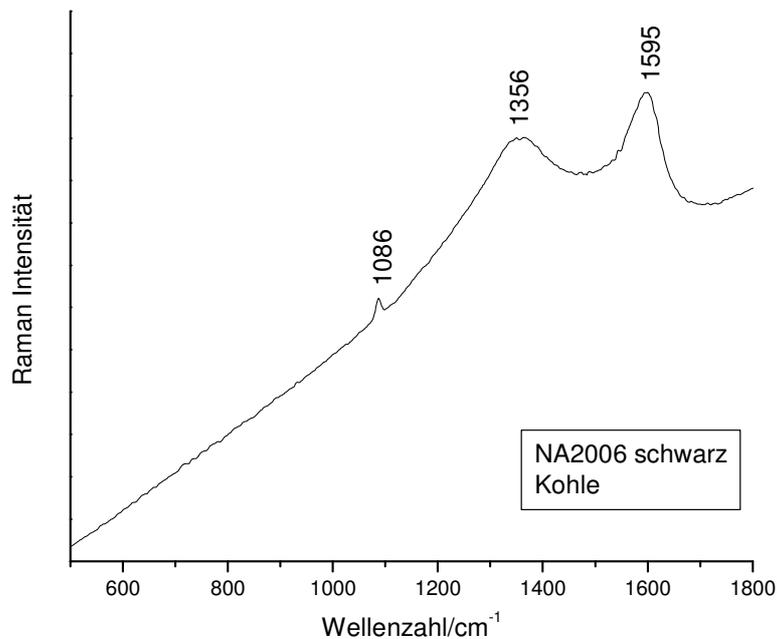


Abb. 61: Raman-Spektrum von Kohle auf Fragment NA2006 schwarz.

Gelb

Ein typisches Raman-Spektrum des gelben Pigments in Probe NA2006 zeigt Banden bei 239 cm^{-1} , 297 cm^{-1} , 395 cm^{-1} , 475 cm^{-1} , 546 cm^{-1} , 679 cm^{-1} und 993 cm^{-1} (Abb. 62). Damit lässt sich das Mineral als Goethit identifizieren. Auch im Fragment NA2005 wird die gelbe Farbe durch Goethit verursacht.

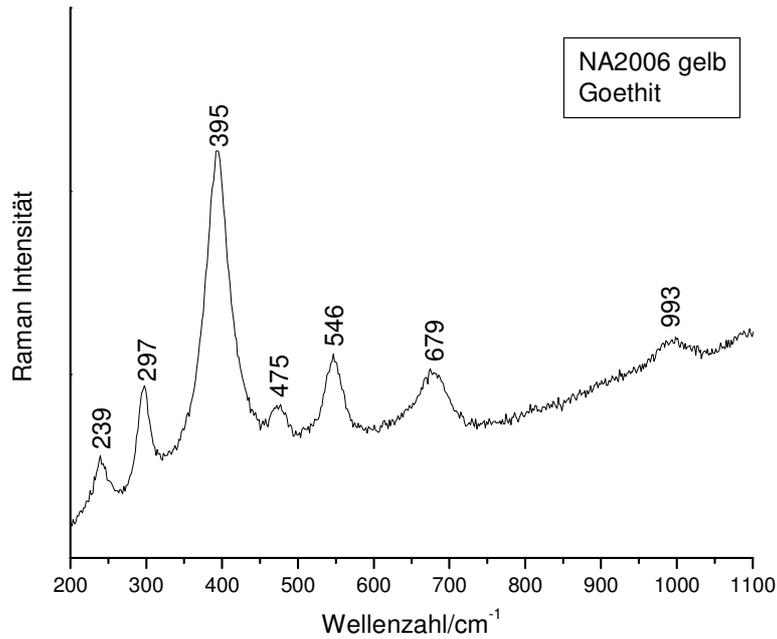


Abb. 62: Raman-Spektrum von Goethit auf Fragment NA2006 gelb.

Orange

Die jeweiligen Farbtöne zwischen hellem, gelblichem Orange und dunklerem, rötlichem Orange im Fragment NA2005 sind von den römischen Malern durch eine Mischung aus Goethit, Hämatit, Kohle und Kalzit erzeugt worden.

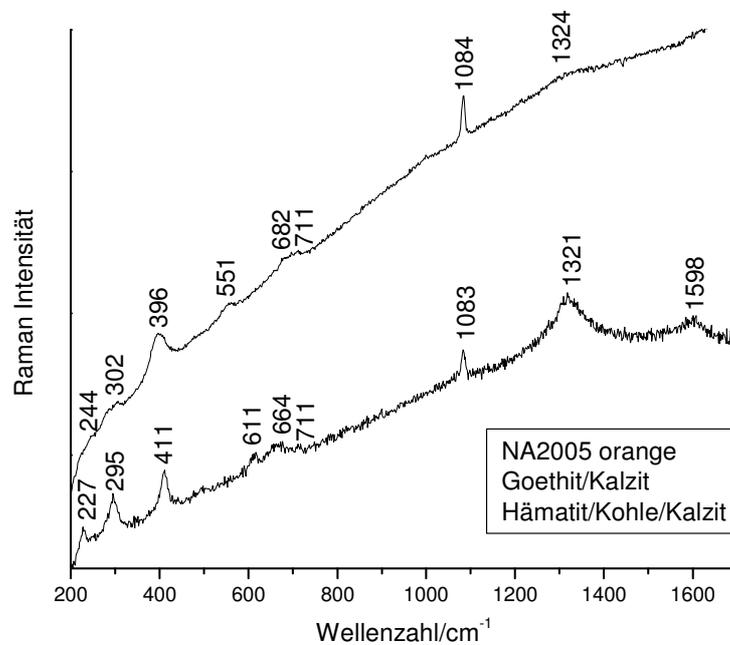


Abb. 63: Raman-Spektren von Goethit und Kalzit (oben) und Hämatit, Kalzit und Kohle (unten) auf Fragment NA2005 orange.

Hier ist davon auszugehen, dass der Kalzit absichtlich der Farbschicht zugegeben wurde, um den Farbton mitzubestimmen und nicht, wie in anderen Fällen, der unteren Putzschicht angehört. Abb. 63 zeigt die charakteristischen Raman-Banden von Hämatit (227, 295, 411, 611, 664 und 1321 cm^{-1}), Kalzit ($711, 1083\text{ cm}^{-1}$) und Kohle (1598 cm^{-1}) im unteren Spektrum, während im oberen Spektrum die typischen Banden von Goethit ($244, 302, 396, 551\text{ und }682\text{ cm}^{-1}$) und Kalzit ($711\text{ und }1084\text{ cm}^{-1}$) zu erkennen sind. Evt. Spuren von Hämatit könnten die Bande bei 1324 cm^{-1} und eine Verbreiterung der Bande bei 396 cm^{-1} verursachen. Abb. 63 zeigt eindrucksvoll, wie mehrere Mineralien in nur einem Raman-Spektrum charakterisiert werden können.

Rot

Alle roten Farbbereiche in den Proben NA2005, NA2006 und NA2007 wurden mit Hämatit gefärbt. Besonders reiner Hämatit findet sich in Probe NA2007; wie Abb. 64 zeigt sind ausschließlich die charakteristischen Raman-Banden von Fe_2O_3 bei 219, 289, 404, 606, 661 und 1313 cm^{-1} zu erkennen. Der dunkelrote Farbton in Probe NA2005 wurde durch eine Mischung von Hämatit und Kohle erzielt.

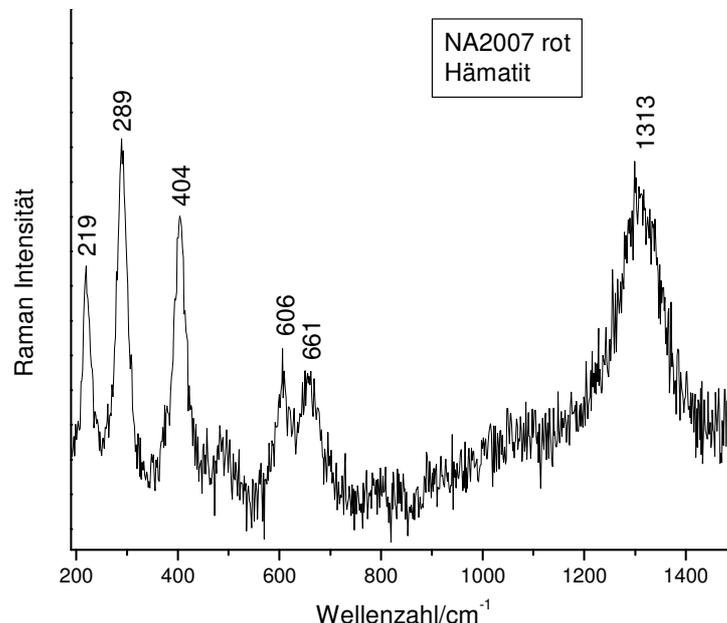


Abb. 64: Raman-Spektrum von Hämatit auf Fragment NA2007 rot.

Rosa

Die rosafarbenen Farbspritzer auf Probe NA2005 enthalten die Mineralien Hämatit und Kalzit. Daneben konnten auch Spuren einer, wahrscheinlich organischen, Substanz gefunden werden, deren Raman-Spektrum in Abb. 65 dargestellt ist.

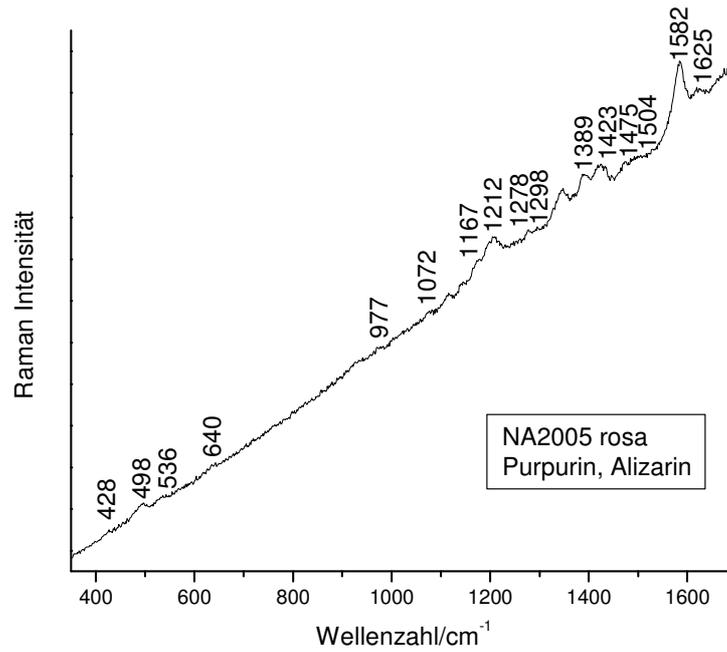


Abb. 65: Raman-Spektrum von Purpurin auf Fragment NA2005 rosa.

Die Banden bei 428, 536, 640, 977, 1072, 1212, 1298, 1389, 1423, 1475 und 1504 cm^{-1} zeigen eine große Übereinstimmung mit Purpurin [123] (Abb. 66 rechts), einem organischen Farbstoff, der aus der Wurzel der Krapp-Pflanze oder Färberröte (*rubia tinctorum L.*) gewonnen wurde und schon in der Antike als Ersatz für das ungleich teurere Purpur aus der Purpurschnecke eingesetzt wurde. Der Hauptbestandteil der Krapp-Wurzel ist Alizarin (Abb. 66 links), das zusammen mit Aluminiumsalzen den Krapplack bildet, der für seinen warmroten Farbton bekannt ist.

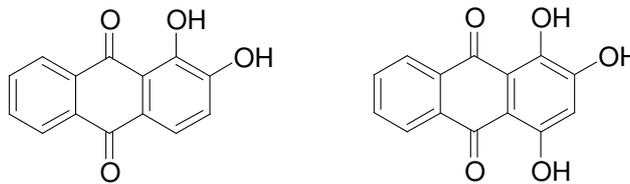


Abb. 66: Struktur der organischen Farbstoffe Alizarin (links) und Purpurin (rechts).

Die Banden bei 498, 1167, 1278 und 1625 cm^{-1} könnten Alizarin zugeordnet werden. Die rosa Farbe des Pigments spricht aber für einen hohen Anteil von Purpurin im Putz. Vor allem Textilien und Leder wurden mit Krapp gefärbt [124], es gibt aber auch wenige Beispiele für die Verwendung von Purpurin in der römischen Wandmalerei [125]. Die Mischung der organischen Substanzen mit dem mineralischen Trägermaterial kann durch Verreiben erreicht worden sein. Eine zweite Möglichkeit ist, dass das fein gemahlene anorganische Pulver in

eine Lösung der Farbstoffe gegeben worden ist und dann bis zur Trockne eingedampft wurde. Organische Farbstoffe zersetzen sich im Laufe der Zeit wesentlich stärker als mineralische Pigmente. Wenn überhaupt, sind sie nur noch in kleinsten Mengen vorhanden, so dass es überaus schwierig ist, diese heute noch nachzuweisen. Eine zusätzliche Schwierigkeit ist die hohe Fluoreszenzrate der Anthrachinone, zu denen Purpurin und Alizarin gehören, so dass eine Identifikation mittels Ramanspektroskopie erschwert wird [123].

Auf Grund all dieser Punkte ist es eine überaus interessante und überraschende Entdeckung, dass die Maler in Nassenfels mit diesem außergewöhnlichen Farbstoff gearbeitet haben. Da es sich bei den rosafarbenen Farbresten um Farbspritzer handelt, die nicht zur eigentlichen Wanddekoration gehören, sondern wahrscheinlich versehentlich auf das Fragment gelangt sind, ist unsicher, wozu die rosa Farbe ursprünglich vorgesehen war. Wahrscheinlich ist aber, dass eine andere Wandpartie, oder eine Detailstudie damit bearbeitet werden sollte, da sie sonst kaum in bereits angemischtem, feuchtem Zustand vorhanden gewesen wäre.

Grün

Wie schon erwähnt, sind dem Maler wahrscheinlich unbeabsichtigt grüne Farbspritzer auf das Fragment NA2005 gelangt. Bei der Mikro-Raman-spektroskopischen Analyse zeigt sich, dass es sich bei dem Pigment um grüne Erde handelt.

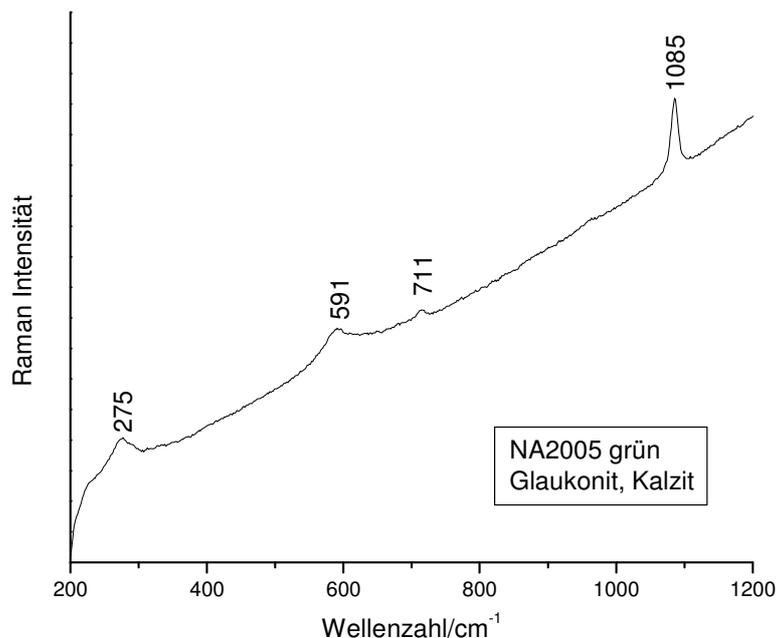


Abb. 67: Raman-Spektrum von Fragment NA2005 grün mit den charakteristischen Banden von Glaukonit und Kalzit.

Allerdings unterscheidet sich die Zusammensetzung stark von der grünen Erde, die für die blaue Farbe verwendet wurde. Diese wurde durch Seladonit erzeugt, während die Raman-Bande bei 591 cm^{-1} in Abb. 67 für das Vorhandensein von Glaukonit im grünen Fragment NA2005 spricht.

Zusätzlich wurde noch Kalzit nachgewiesen, wie die Raman-Banden bei 275 , 711 und 1085 cm^{-1} zeigen. Ob dieses aus der Putzschicht stammt oder der Farbschicht absichtlich zugegeben wurde, lässt sich nicht mit Sicherheit sagen.

Anders stellt sich die Pigmentzusammensetzung der grünen Farbe im Fragment NA2007 dar.

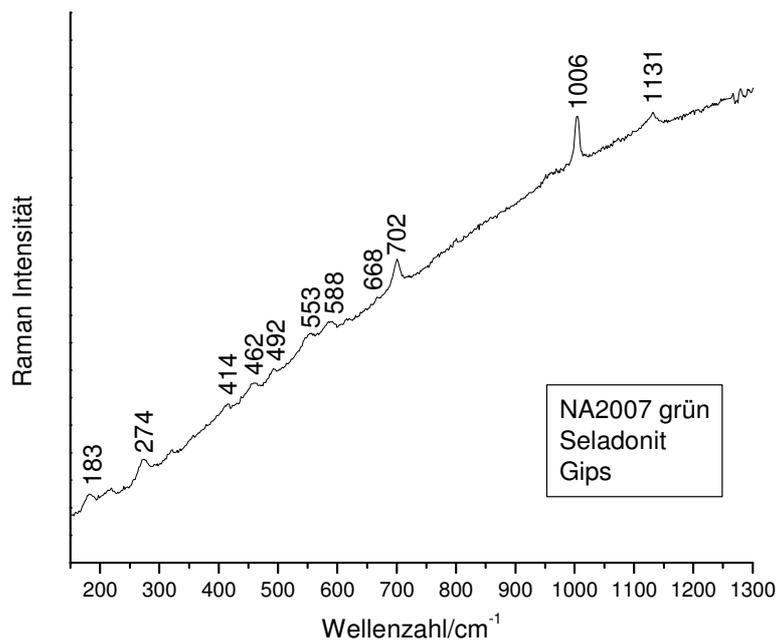


Abb. 68: Raman-Spektrum von Fragment NA2007 grün mit den charakteristischen Banden von Seladonit und Gips.

Wie Abb. 68 verdeutlicht, findet sich auch hier wahrscheinlich zyprischer Seladonit mit den typischen Raman-Banden bei 274 , 452 , 553 , 588 und 702 cm^{-1} . Zusätzlich konnte noch Gips in der Farbschicht nachgewiesen werden, welcher aus Calciumsulfatdihydrat ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$) besteht. Im Raman-Spektrum treten die für Gips charakteristischen Banden bei 183 , 414 , 492 , 668 , 1006 und 1131 cm^{-1} auf. Gips wurde ähnlich wie Kalk, sowohl als Weißpigment, als auch zum Abbinden von Pigmenten verwendet.

Blau

Auf Fragment NA2007 finden sich die Reste einer floralen Ausschmückung, die in grünen und blauschwarzen Farbtönen gehalten ist.

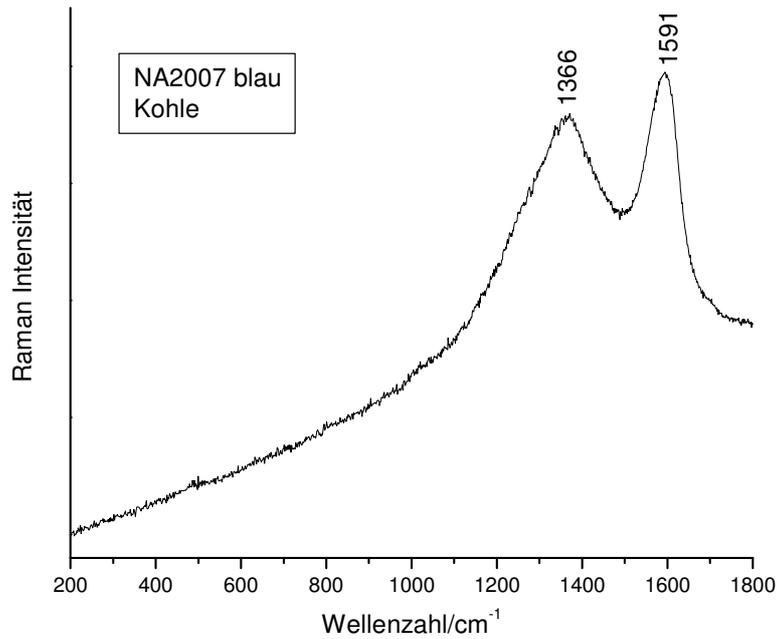


Abb. 69: Raman-Spektrum von Kohle auf Fragment NA2007 blau.

Entgegen der Erwartung, dass es sich bei dem blauen Pigment um Ägyptisch Blau handeln könnte, zeigen die Mikro-Raman-Spektren, dass hier eine Mischung aus Kohle (Abb. 69, Raman-Banden bei 1366 und 1591 cm^{-1}) und Seladonit-haltiger grüner Erde (Abb. 70, Raman-Banden bei 454 und 555 cm^{-1}) vorliegt. Zusätzlich finden sich in Abb. 70 noch Spuren von Kalzit (Raman-Banden bei 277, 705 und 1083 cm^{-1}) und Gips (1006 cm^{-1}).

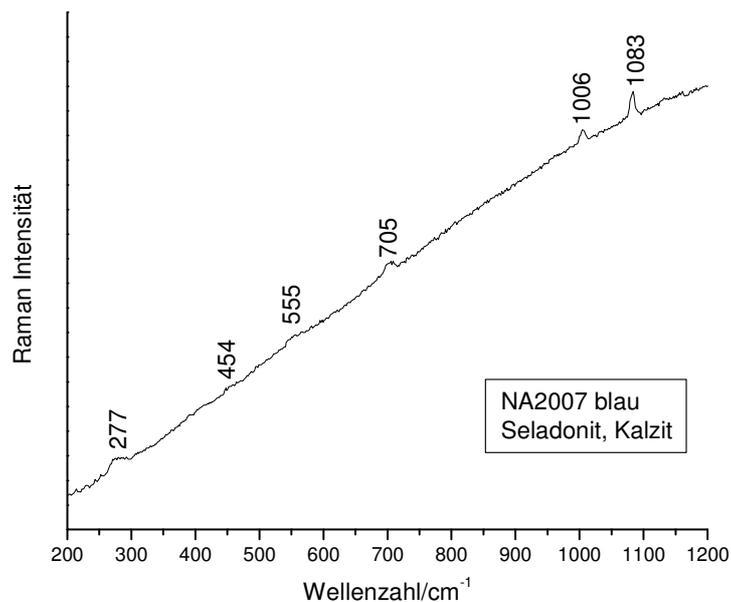


Abb. 70: Raman-Spektrum von Seladonit auf Fragment NA2007 blau.

7.2.2.2 Zusammenfassung

Obwohl die Fragmente nur relativ einfache Streifenmalerei und den Überrest eines pflanzlichen Ornaments wiedergeben, zeichnen sie sich insbesondere durch ihre immer noch strahlenden Farben aus, die durch eine überraschend große Palette an Pigmenten erzielt wurde. Eine Übersicht über die in Nassenfels verwendeten Pigmente gibt Tab. 14.

Neben Kohle und Kalk für einfache schwarze und weiße Flächen, wird die große Farbvielfalt der dunkelroten, roten, orangefarbenen, rosafarbenen und gelben Töne durch unterschiedliche Kombinationen von Hämatit, Goethit, Kalk und Kohle erzielt. Besonders auffällig ist die Verwendung einer Mischung von Purpurin und Alizarin für das rosafarbene Pigment. Diese organischen Farbstoffe sind bisher nur sehr selten auf römischer Wandmalerei nachgewiesen worden [125], da sie leicht zersetzt werden, wenn die Proben über Jahrhunderte in der Erde lagern. Archäometrische Untersuchungen an einer marmornen Portraitbüste des Kaisers Caligula (in Kopenhagen) konnten in der Farbschicht auch Krapp nachweisen [126].

Purpurin und Alizarin wurden aus der Wurzel der Krapp-Pflanze gewonnen, die auf Plantagen in der Nähe von Rom angebaut wurde, und waren vor allem in der Textilfärbung beliebte Rotpigmente. Für die Malerei gewann man sie laut Plinius, indem man gefärbte Wolle zusammen mit *creta argentaria* kochte, einer Erde, die den Farbstoff absorbierte. Wahrscheinlich extrahierten die Maler aus Nassenfels die Rohmaterialien aber nicht selbst, sondern setzten ein bereits fertiges Produkt ein. Das nahe gelegene Augsburg, die Provinzhauptstadt der Provinz Raetien, war nämlich bereits in römischer Zeit ein Zentrum der Textilherstellung [127]. Da Nassenfels direkt an der Straße von Augsburg in das Legionslager Regensburg lag, konnte der Farbstoff leicht aus Augsburg herbeigeschafft werden. Das Augsburger Krapp selbst, wurde über die Via Claudia Augusta, die Hauptverbindungsstraße vom Po nach Raetien, problemlos aus Italien nach Augsburg geliefert.

Obwohl alle grünen und blauen Pigmente als grüne Erde charakterisiert werden können, ist ihre Zusammensetzung doch sehr unterschiedlich. Während die grünen Farbspritzer in NA2005 Glaukonit als mineralischen Hauptbestandteil enthalten, findet sich in der eher graugrüne Farbe von Fragment NA2007 das Mineral Seladonit, das wahrscheinlich aus Zypern importiert wurde. Offenbar standen den Malern zwei, in ihren Farbeigenschaften verschiedene Varianten der grünen Erde zur Verfügung, die sie je nach Bedarf einsetzten. Zum Abbinden wurde der Seladonit mit Gips angerührt, und nicht wie sonst mit Kalzit. Auffällig ist die besonders dicke Auftragung der Farbschicht auf Fragment NA2007, die darauf schließen lässt, dass die Farbe im Nachhinein auf die rote Grundierung aufgesetzt wurde.

Tab. 14: Ergebnisse der Pigmentanalyse von Probenmaterial Nassenfels			
Probe	Farbe	Chemische Verbindung	Pigmentbezeichnung
NA2005	weiß	Kalzit: CaCO_3	Kalk
NA2005	gelb	Goethit: $\alpha\text{-FeOOH}$	Berggelb
NA2005	orange	Goethit: $\alpha\text{-FeOOH}$, Hämatit: Fe_2O_3 , Kalzit: CaCO_3 , amorpher Kohlenstoff: C	Berggelb, roter Ocker, Kalk, Kohle
NA2005	rot	Hämatit: Fe_2O_3	roter Ocker
NA2005	dunkelrot	Hämatit: Fe_2O_3 amorpher Kohlenstoff: C	roter Ocker, Kohle
NA2005	rosa	Hämatit: Fe_2O_3 Kalzit: CaCO_3 Purpurin: $\text{C}_{14}\text{O}_5\text{H}_8$ Alizarin: $\text{C}_{14}\text{O}_4\text{H}_8$	roter Ocker, Kalk, Krapp
NA2005	grün	Glaukonit $(\text{K,Na})(\text{Fe}^{3+},\text{Al,Mg})_2$ $(\text{OH})_2[(\text{Si,Al}_4)\text{O}_{10}]$ Kalzit: CaCO_3	grüne Erde, Kalk
NA2006	gelb	Goethit : $\alpha\text{-FeOOH}$,	Berggelb
NA2006	schwarz	amorpher Kohlenstoff: C	Kohle
NA2006	rot	Hämatit: Fe_2O_3 ,	roter Ocker
NA2007	rot	Hämatit: Fe_2O_3 ,	roter Ocker
NA2007	blau	Seladonit: $\text{K}(\text{Mg,Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+},\text{Al})$ $\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ amorpher Kohlenstoff: C	grüne Erde, Kohle
NA2007	grün	Seladonit: $\text{K}(\text{Mg,Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+},\text{Al})$ $\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ Calciumsulfatdihydrat $(\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O})$	grüne Erde, Gips

Die blauschwarzen Töne entstehen durch eine Mischung aus dem wertvollen Seladonit und Kohle. Auffällig ist das vollständige Fehlen von Ägyptisch Blau in der Farbpalette, einem künstlich herzustellenden Pigment, zu dem die Maler in Nassenfels offenbar keinen Zugang hatten, weshalb sie sich mit dieser eher unkonventionellen Pigmentmischung behelfen.

7.3 Provinz Obergermanien

7.3.1 Ladenburg

In den frühen 70iger Jahren des 1. Jh. n. Chr. wurden im Gebiet des heutigen Ladenburg bei Heidelberg unmittelbar aufeinanderfolgend zwei Kastelle mit zugehörigem Kastellvicus gegründet, in denen unter anderem auch eine Reitereinheit (Ala I Cannanefatium) stationiert war [128]. Die militärische Besetzung des oberen Neckarlandes und des rechten Oberrheingrabens unter Vespasian bildete die Voraussetzung für die Gründung dieses bedeutenden Truppenstandorts. Die Lage am unteren Neckar mit seinen fruchtbaren Schwemmgebieten und die Nähe zum römischen Fernstraßennetz (das Kastell lag direkt an der Straße von Straßburg nach Mainz) bildete die Grundlage für die Entstehung der städtischen Siedlung Lopodunum nach dem endgültigen Abzug des Militärs in der Regierungszeit Traians um 106 n. Chr. Im rückwärtigen Teil des einstigen Kastells I, das eine Größe von ca. 4 ha vorweisen konnte, entstanden nun ein Forum sowie eine Basilika mit monumentalen Ausmaßen von 130 x 84m, die allerdings, im Gegensatz zum Forum, das voll funktionsfähig gewesen war, wohl nie fertig gestellt wurde. Zusätzlich gab es in der Stadt ein großes szenisches Theater, zwei Thermen und ein Mithraeum. Die Privathäuser waren bis in die Mitte des 2. Jh. in Fachwerkbauweise ausgeführt, später wurden Steinhäuser mit bis zu 2000 m² Grundfläche üblich [129]. Ein großer Speicher im Südwesten der Stadt kann mit einem Flusshafen in Verbindung gebracht werden; außerhalb des Stadtgebietes gab es zudem diverse Gewerbebetriebe. Das größte Bauwerk der Stadt war die Stadtmauer, die die ca. 40 ha große Siedlung auf einer Länge von 2,7 km umgab und an der Wende vom 2. zum 3. Jh. n. Chr. erbaut wurde [130]. Mehrere Brandhorizonte im Stadtgebiet zeugen von Alamanneneinfällen im zweiten Drittel des 3. Jhs. n. Chr., dennoch konnten die Römer im späten 4. Jh. n. Chr. noch einmal auf Ladenburger Gebiet Fuß fassen, wie ein spätantiker Burgus beweist [131].

7.3.1.1 Probenmaterial

Es wurden 6 Fragmente des Fundmaterials „Ladenburg Kellerei“ ausgewählt, die die gesamte Farbskala der gefundenen Wandmalereien repräsentieren. In Tab. 15 sind die Informationen über Probenbezeichnung, Farbe, Inventarnummern, Befund etc. der einzelnen Proben zusammengestellt:

Tab. 15: Probenmaterial Ladenburg Kellerei

Grabung 1981, Aufbewahrungsort: Archäologisches Landesmuseum Baden-Württemberg, Zentrales Fundarchiv Rastatt.

Probe	Farbe	Inventarnummer	Befund	Parzelle	Phase Kellerei/West
La1	weiß, rot	La1981-1-380-3	Keller 838	C	4b/c
La2	schwarz, grün	La1981-1-380-4	Keller 838	C	4b/c
La3	grau, hellrot, dunkelrot	La1981-1-385-1a	Keller 838	C	4b/c
La4	moosgrün, schwarz	La1981-1-969-2a	k.A.	k.A.	k.A.
La5	hellblau, violett	La1981-1-969-2b	k.A.	k.A.	k.A.
La6	gelb, leuchtend rot	La1981-1-1083-3	Keller 741	C	3d

Die Fresken sind teilweise noch in erstaunlich kräftigen Farben erhalten. Drei Fragmente, La1, La2 und La3, stammen aus Keller 838, der im dritten Viertel des 3. Jhs. n. Chr. verfüllt wurde und somit in eine Zeit einzuordnen ist, in der bereits Steingebäude existierten. La1 (Inv. Nr. La1981-1-380-3) zeigt eine einfache zweifarbige Bemalung in weißer und roter Farbe, während auf Fundstück La2 (Inv. Nr. La1981-1-380-4) Fragmente grüner Pflanzenblätter auf schwarzem Untergrund zu erkennen sind. Die Streifenmalerei auf Fragment La3 (Inv. Nr. La1981-1-385-1a) ist in einen hellroten, einen dunkelrot-violetten und einen hellgrauen Abschnitt gegliedert. Die Funde La4 und La5 stammen aus einer Schicht, die wahrscheinlich im 2. Jh. n. Chr. entstand. Die moosgrünen und schwarzen Farbreste auf Probe La4 (Inv. Nr. La1981-1-969-2a) sind nur in sehr schlechtem Zustand erhalten geblieben. Auf Fragment La5 (Inv. Nr. La1981-1-969-2b) ist eine hellblaue Bemalung sowie eine teilweise über der blauen Farbe liegende Schicht grobkörniger, violett-roter Farbe zu erkennen. Das letzte untersuchte Fundstück La6 (Inv. Nr. La1981-1-1083-3) zeigt eine kräftige rote Grundfarbe, auf die ein einzelner gelber Streifen aufgetragen wurde. Es stammt aus Keller 741, der im dritten Viertel des 2. Jhs. n. Chr. verfüllt wurde und in eine Phase fällt, die durch Holzfachwerkgebäude geprägt war.

7.3.1.2 Messergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Mikro-Raman-spektroskopischen Untersuchungen (Labram-Spektrometer, Wellenlänge 514 nm) vorgestellt:

Weiß

Die weißen Farbpartien auf Fragment La1 sind mit Kalk gefärbt worden. Die charakteristischen Raman-Banden von Kalzit (CaCO_3) bei 152, 275, 708 und 1081 cm^{-1} sind in dem in Abb. 71 dargestellten Raman-Spektrum zu erkennen.

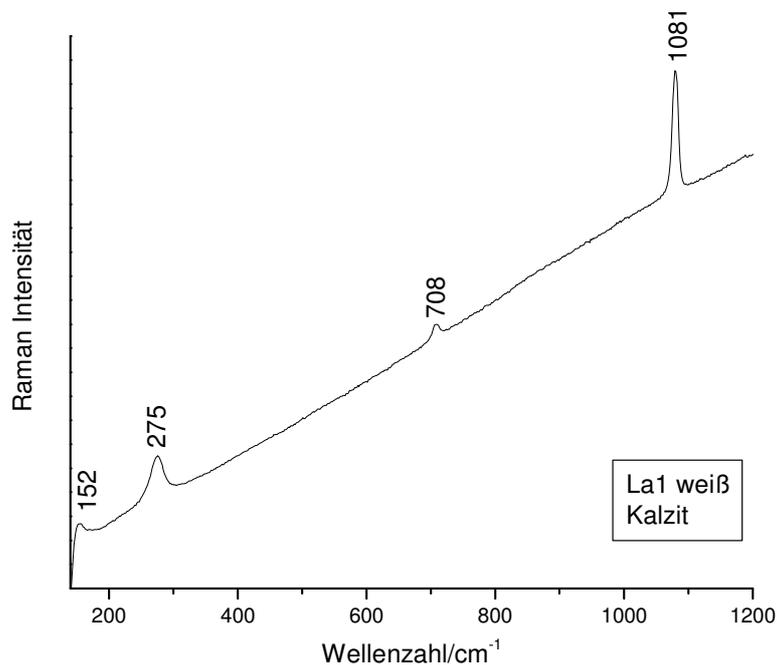


Abb. 71: Raman-Spektrum von Kalzit auf Fragment La1 weiß.

Schwarz

Das Pigment, das für den schwarzen Untergrund auf den Fragmenten La2 und La4 verantwortlich ist, konnte als Kohle identifiziert werden. Abb. 72 zeigt das Raman-Spektrum mit den typischen Banden von amorphem Kohlenstoff bei 1370 und 1595 cm^{-1} . Die Bande bei 1082 cm^{-1} stammt wahrscheinlich vom Kalk des Unterputzes.

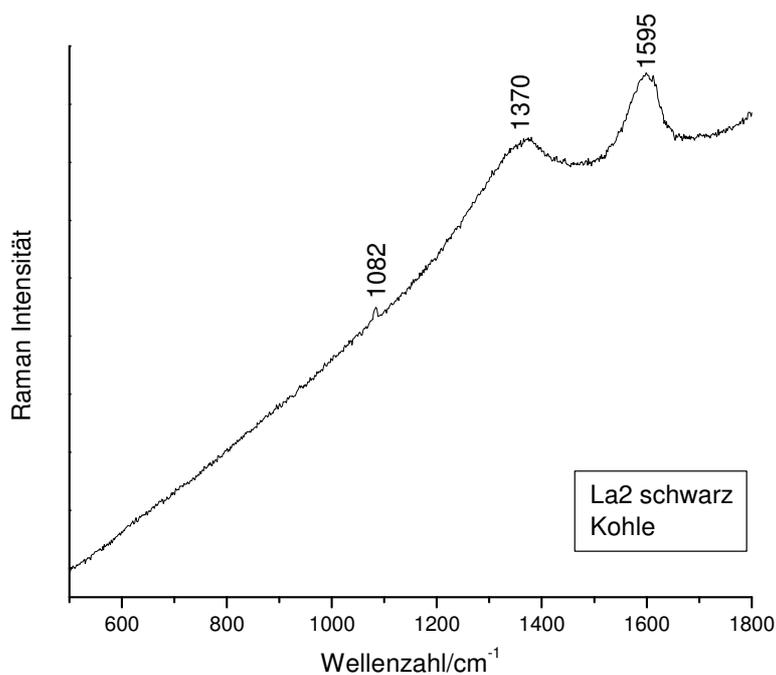


Abb. 72: Raman-Spektrum von Kohle auf Fragment La2 schwarz.

Grau

Für die graue Farbe auf Probe La3 verwendeten die römischen Maler eine Mischung aus Kohle und Kalzit. Beide Komponenten konnten nebeneinander in nur einem Raman-Spektrum identifiziert werden, wie Abb. 73 zeigt.

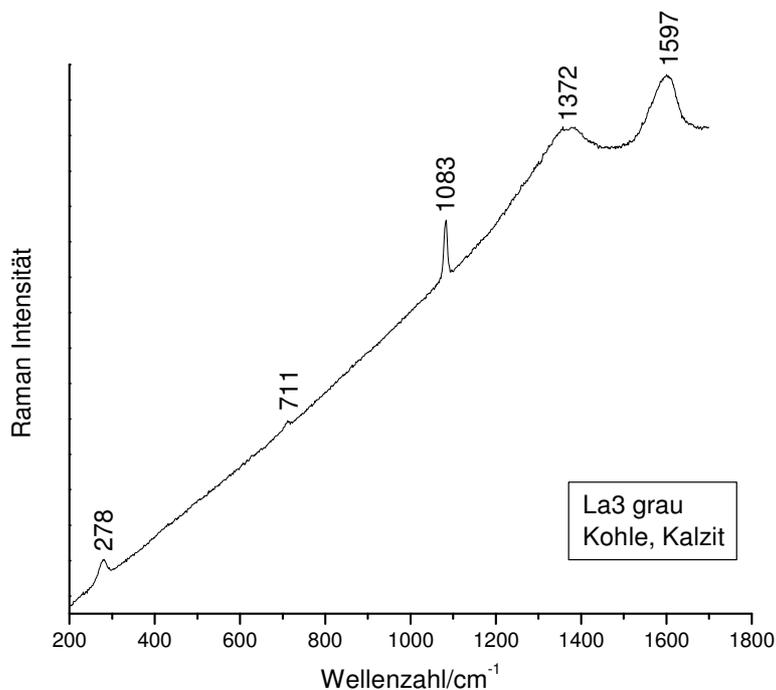


Abb. 73: Raman-Spektrum von Fragment La3 grau, mit den charakteristischen Banden von Kohle und Kalzit.

Zusätzlich zu den Banden bei 1372 und 1597 cm^{-1} , die vom amorphen Kohlenstoff stammen, sind deutlich die Banden bei 278 , 711 und 1083 cm^{-1} zu erkennen, die vom Kalzit (CaCO_3) verursacht werden.

Hellblau

Abb. 74 zeigt ein Raman-Spektrum der hellblauen Untergrundfarbe auf Fragment La5. Zwei Pigmente wurden verwendet, um den hellblauen Farbton zu erhalten: Ägyptisch Blau und Kalk. Die charakteristischen Raman-Banden von Cuprorivait ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$) treten bei 228 , 360 , 375 , 429 , 467 , 563 , 760 , 786 , 978 , 1003 und 1077 cm^{-1} auf. Zusätzlich sind bei 268 , 708 und ebenfalls bei 1077 cm^{-1} die typischen Banden von Kalzit (CaCO_3) zu erkennen.

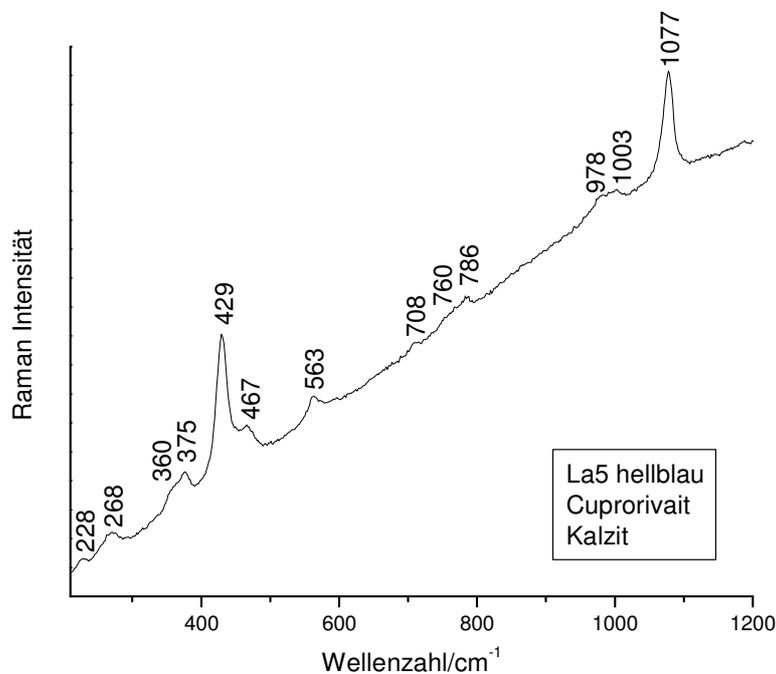


Abb. 74: Raman-Spektrum von Fragment La5 hellblau, mit den charakteristischen Banden von Ägyptisch Blau und Kalzit.

Grün

Die Fragmente eines pflanzlichen Blattes auf Probe La2 sind in verschiedenen dunklen und helleren Grüntönen gehalten. Das Pigment, das hierbei zum Einsatz kam ist grüne Erde. Die charakteristischen Raman-Banden sind in Abb. 75 wiedergegeben. Die Maler haben offenbar Seladonit-haltige grüne Erde verwendet, wie die Raman-Banden bei 459 und 547 und 588 cm^{-1} zeigen. Kalzit aus der Putzschicht verursacht die Banden bei 277 und 1083 cm^{-1} . Der dunkelgrüne Farbton des Blattes wurde durch einen Zusatz von Kohle erhalten.

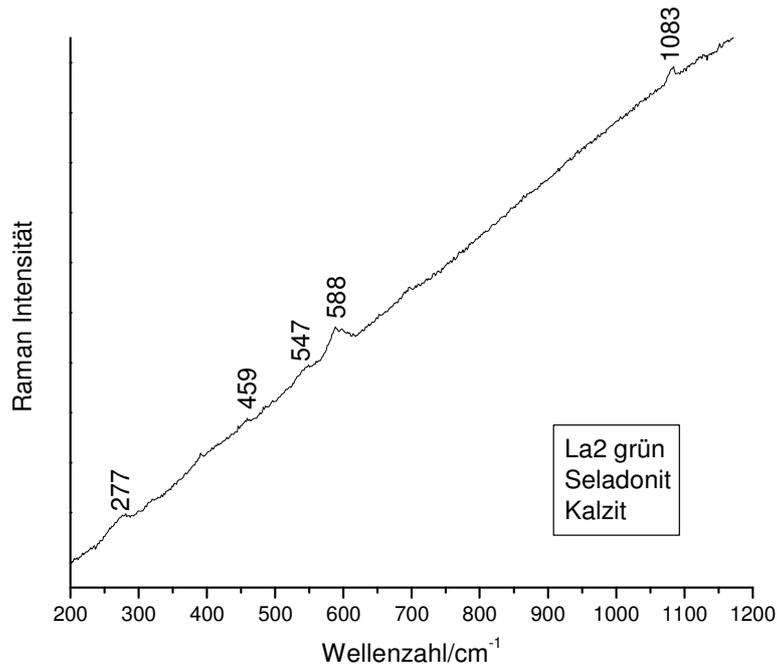


Abb. 75: Raman-Spektrum von Fragment La2 grün, mit den charakteristischen Banden von grüner Erde und Kalzit.

Im Gegensatz dazu konnte in der moosgrünen Farbe von Probe La4 keine grüne Erde nachgewiesen werden. Stattdessen zeigt das Raman-Spektrum in Abb. 76 die charakteristischen Banden von Cuprorivait bei 226, 376, 431, 562, 778, 978 und 1073 cm⁻¹ in der grünen Farbschicht.

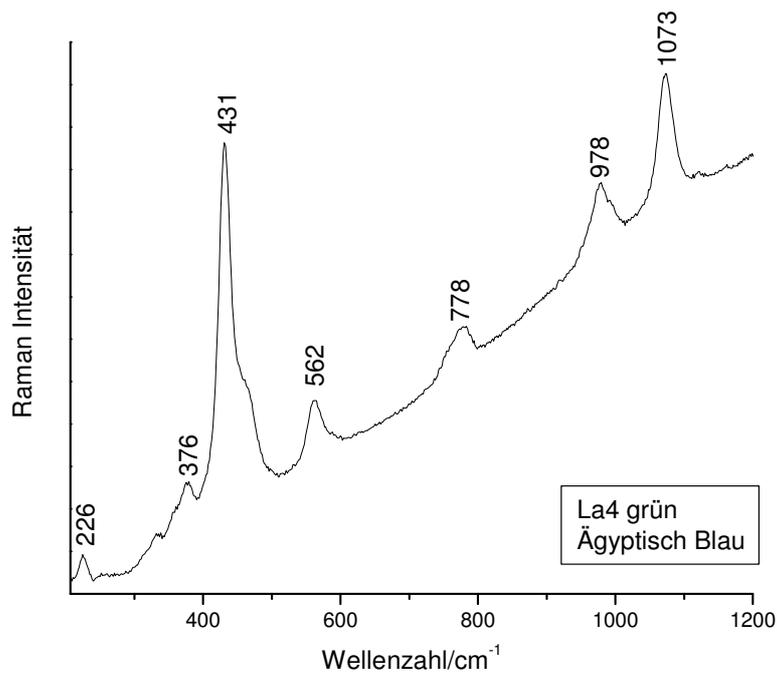


Abb. 76: Raman-Spektrum von Ägyptisch Blau auf Fragment La4 grün.

Offenbar wurde von den Malern hier Ägyptisch Blau eingesetzt. Da Cuprorivait im Normalfall blau oder blaugrün färbt, ist aber davon auszugehen, dass noch ein weiteres Grünpigment vorliegt, das aber mittels Mikro-Ramanspektroskopie nicht nachgewiesen werden konnte.

Gelb

Der gelbe Streifen von Fragment La6 enthält neben Goethit auch Ägyptisch Blau. Wie schon in der Wandmalerei von Virunum (vir1d), Grabenstätt (Gr2) und Schwangau (SW1) verwendeten die römischen Maler diese Pigmentkombination, um den kräftigen gelben Farbton zu erhalten. Abb. 77 zeigt das Raman-Spektrum der gelben Farbschicht mit den Banden von Cuprorivait (oben) bei 228, 373, 429, 470, 565, 760, 784, 962, 982, 1007 und 1080 cm^{-1} und Goethit (unten) bei 394 cm^{-1} .

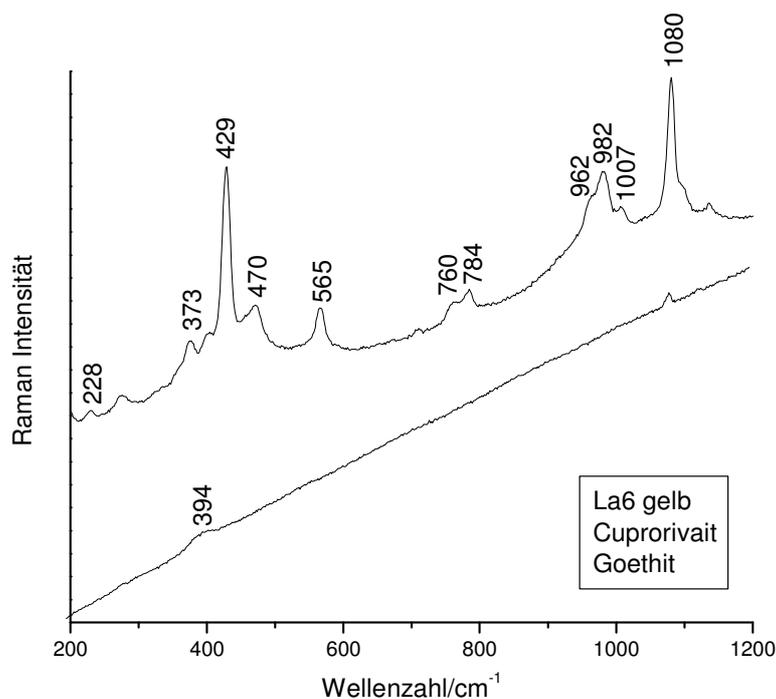


Abb. 77: Raman-Spektren Ägyptisch Blau (oben) und Goethit (unten) auf Fragment La6 gelb.

Rot

Auf insgesamt vier Proben (La1, La3, La5 und La6) der Ladenburger Freskenfragmente finden sich jeweils unterschiedliche Rottöne.

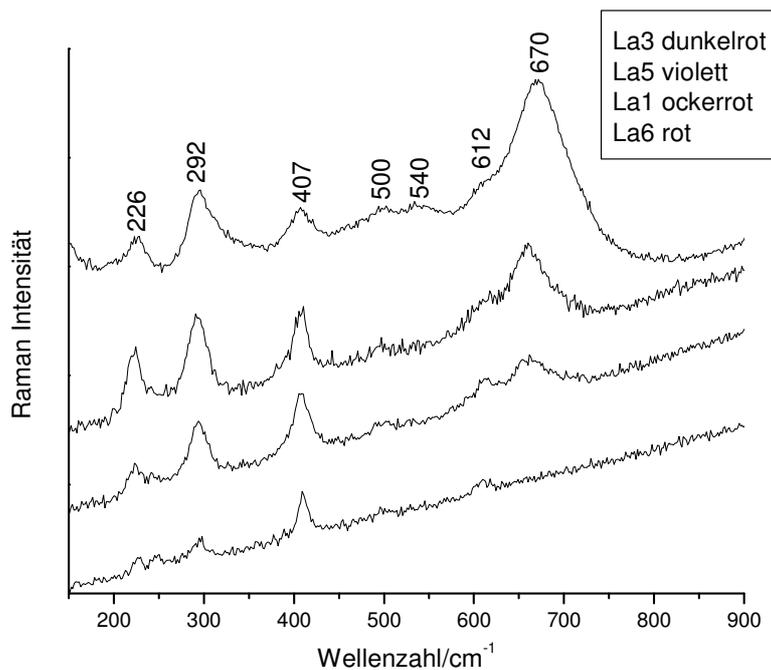


Abb. 78: Raman-Spektren von Hämatit und Magnetit auf den in verschiedenen Rottönen gefärbten Fragmenten La1, La3, La5 und La6.

Abb. 78 zeigt einen Überblick über die Raman-Spektren der roten Partien der vier Fundstücke.

Das hell leuchtende Rot auf La6 (unten) weist Banden bei 226, 245, 292, 407, 500 und 612 cm^{-1} auf, die sich eindeutig Hämatit (Fe_2O_3) zuordnen lassen. Die weiteren Spektren ähneln diesem stark; der einzige Unterschied ist die Bande bei 670 cm^{-1} , deren Intensität von unten nach oben immer weiter zunimmt. Damit übereinstimmend nimmt auch der Farbton von Ockerrot (La1) über Violett (La5) bis zu einem sehr dunklen, fast schwarzem Rot (La3) einen immer dunkleren Charakter an. Dies kann auf den zunehmenden Anteil eines weiteren Eisenoxids zurückgeführt werden. Dabei handelt es sich um Magnetit (Fe_3O_4), das eine schwarze Färbung aufweist und dessen charakteristische Raman-Banden bei 300, 540 und 670 cm^{-1} liegen. Im Spektrum von La3 sind diese Banden besonders stark ausgeprägt.

Violett

Neben Magnetit und Hämatit konnte in der violetten Farbschicht auf Probe La5 zusätzlich noch Ägyptisch Blau nachgewiesen werden. Erst die Kombination dieser drei Pigmente ließ die Maler den violetten Farbton erhalten.

7.3.1.3 Zusammenfassung

Die in den Ladenburger Wandmalereien verwendeten Pigmente sind in Tab. 16 aufgeführt.

Tab. 16: Ergebnisse der Pigmentanalyse von Probenmaterial Ladenburg Kellerei			
Probe	Farbe	Chemische Verbindung	Pigment- bezeichnung
La1	weiß	Kalzit: CaCO_3	Kalk
	rot	Hämatit: Fe_2O_3 Magnetit: Fe_3O_4	roter Ocker, Magnetit
La2	schwarz	amorpher Kohlenstoff: C	Kohle
	grün	Seladonit $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})$ $\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ amorpher Kohlen- stoff: C	grüne Erde, Kohle
La3	grau	amorpher Kohlenstoff: C Kalzit: CaCO_3	Kohle, Kalk
	hellrot	Hämatit: Fe_2O_3	roter Ocker
	dunkelrot	Magnetit: Fe_3O_4 Hämatit: Fe_2O_3	Magnetit, roter Ocker
La4	moosgrün	Cuprorivait : $\text{CuCaSi}_4\text{O}_{10}$	Ägyptisch Blau
	schwarz	amorpher Kohlenstoff: C	Kohle
La5	hellblau	Cuprorivait : $\text{CuCaSi}_4\text{O}_{10}$ Kalzit: CaCO_3	Ägyptisch Blau, Kalk
	violett	Magnetit: Fe_3O_4 Hämatit: Fe_2O_3 Cuprorivait : $\text{CuCaSi}_4\text{O}_{10}$	Magnetit, roter Ocker, Ägyptisch Blau
La6	gelb	Goethit: $\alpha\text{-FeOOH}$	Berggelb
	leuchtend rot	Hämatit: Fe_2O_3	roter Ocker

Bemerkenswert ist die Entdeckung von Magnetit (Fe_3O_4) in den dunklen Rottönen der Proben La1, La3 und La5. Das überaus stabile schwarze Mineral tritt häufig in Vulkaniten auf und findet sich daher in Gesteinen wie beispielsweise Basalt. Seinen Namen (aus dem lateinischen *magnes* – Magnet) verdankt es seinen schon in der Antike bekannten starken magnetischen Eigenschaften. In den Ladenburger Fresken konnte es niemals isoliert, sondern nur in

Verbindung mit Hämatit nachgewiesen werden, der bei der natürlichen Entstehung von Magnetit ebenfalls gebildet werden kann und daher häufig mit diesem vergesellschaftet ist. Ob den Römern die beiden Pigmente jeweils einzeln zur Verfügung standen und sie diese für die dunklen Rottöne in den Ladenburger Proben mischten, oder ob sie bereits auf ein Gemisch zurückgreifen mussten, ist heute nicht mehr festzustellen. Ebenso unklar ist die Herkunft des Magnetits. Er kann sowohl aus lokalen Vorkommen im nahe liegenden Odenwald und dem Schwarzwald stammen, oder aber von weither importiert worden sein. Große Magnetitvorkommen, zu denen die Römer leichten Zugang hatten, fanden sich z.B. auf Elba. Aufgrund der geographischen Lage Ladenburgs an der Straße durch den Schwarzwald von Mainz nach Straßburg ist wohl von einem lokalen Vorkommen auszugehen. Andere Beispiele für die Verwendung dieses Minerals in der römischen Wandmalerei konnten bisher nicht nachgewiesen werden.

Neben diesem außergewöhnlichen Mineral verwendeten die römischen Maler auch die üblichen Pigmente wie Kalk, Kohle, Berggelb und roten Ocker, die sie leicht lokal beschaffen konnten. Nur das Ägyptisch Blau und die grüne Erde mussten vermutlich importiert werden. Da Ladenburg über einen guten Anschluss an die Fernstrassen verfügte, dürfte die Beschaffung der Pigmente ein Leichtes gewesen sein. Auffällig ist die große Bandbreite der verwendeten Farben, die die Bedeutung des antiken Ladenburg und den Reichtum der Bewohner unterstreicht.

7.3.2 Grenzach, Kreis Lörrach

In den Jahren 1983-1985 entdeckten Archäologen in einer römischen Villa in Grenzach „Steingasse“ einen außergewöhnlichen Malereifund. Die Villa, die unweit von Augst (Augusta Raurica) und damit in der römischen Provinz Obergermanien gelegen war, stach durch eine besonders reiche Ausstattung hervor. Neben den Wandmalereien gab es Tür- und Fenstergesimse aus Marmor sowie muschelbesetzte Stuckleisten. Das herrschaftliche Aussehen wurde durch weiße Pilaster an dem dunkelroten Gebäude noch verstärkt. Die Villa bestand von frühflavischer Zeit (dem letzten Drittel des 1. Jhs. n. Chr.) bis in das 3. Jh. n. Chr. Im Gebäude II, Raum 1b konnte Wandmalerei mit Resten dreier lebensgroßer Figuren geborgen werden. Statt einer Vorzeichnung bedienten sich die Maler einer besonderen Technik: An Stellen, die für die figürliche Malerei vorgesehen waren, rauten sie den noch nicht völlig abgeordneten Putz mit einer feinen Zahnpachtel auf, die ca. 2 cm breit war. Damit wurde eine noch bessere Haftung der Farben auf der Feinputzschicht erzielt, die Spuren der Spachtel sind heute noch gut zu erkennen. Dargestellt ist eine Figurengruppe bestehend aus einer weiblichen Gestalt mit ausgestreckter Hand, einem Kämpfenden mit Federhelm und einem Gefallenen, die wohl einer historischen Feldherrenszenen zugeordnet werden kann. Aufgrund stilistischer Merkmale, wie breit aufgesetzter, langer Pinselstriche und einer „treffsicheren Hell-Dunkel-Malerei“, lässt sich das Freskenfragment in die flavische Zeit einordnen und ist somit wohl schon in der ersten Bauphase der Villa entstanden [132].

7.3.2.1 Probenmaterial

Es wurden vier ausgewählte Wandmalereifragmente aus der Grenzacher Villa mittels Mikro-Ramanspektroskopie untersucht. Gz2 (Inventarnummer 1983-73-8406-2V) weist eine hellblaue Grundfarbe auf, die an einem Rand langsam in einen rosa Farbton übergeht. Gz3 (Inventarnummer 1983-73-8406-3V) ist mit einem besonders fein verteilten, ockerroten Pigment bemalt. Zusätzlich wurde eine Probe mit ganz in hellblauer Farbe gehaltener Bemalung untersucht (Gz4, Inventarnummer 1983-73-8406-4V), sowie ein Putzstück mit dunkelgrüner Färbung, auf der an einigen Stellen die hellblaue Untergrundfarbe hervorscheint (Gz5, Inventarnummer 1983-73-8406-5V).

In Tab. 17 sind die Informationen über Probenbezeichnung, Farbe, Fundort, Inventarnummern und Ausgrabungsdatum der einzelnen Proben zusammengestellt:

Tab. 17: Probenmaterial Grenzach		
Aufbewahrungsort: Archäologisches Landesmuseum Baden-Württemberg, Zentrales Fundarchiv Rastatt, Grabungsjahr 1983.		
Probe	Farbe	Fundort
Gz2	blau, rosa	Grenzach, Steingasse Inv. Nr. 1983-73-8406-2V
Gz3	rot	Grenzach, Steingasse Inv. Nr. 1983-73-8406-3V
Gz4	hellblau	Grenzach, Steingasse Inv. Nr. 1983-73-8406-4V
Gz5	moosgrün, hellbau	Grenzach, Steingasse Inv. Nr. 1983-73-8406-5V

7.3.2.2 Messergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Mikro-Raman-spektroskopischen Untersuchungen (Labram-Spektrometer, Wellenlänge 514 nm) vorgestellt:

Rot

Das Rotpigment, das in Probe Gz3 verwendet wurde, konnte eindeutig als Hämatit identifiziert werden.

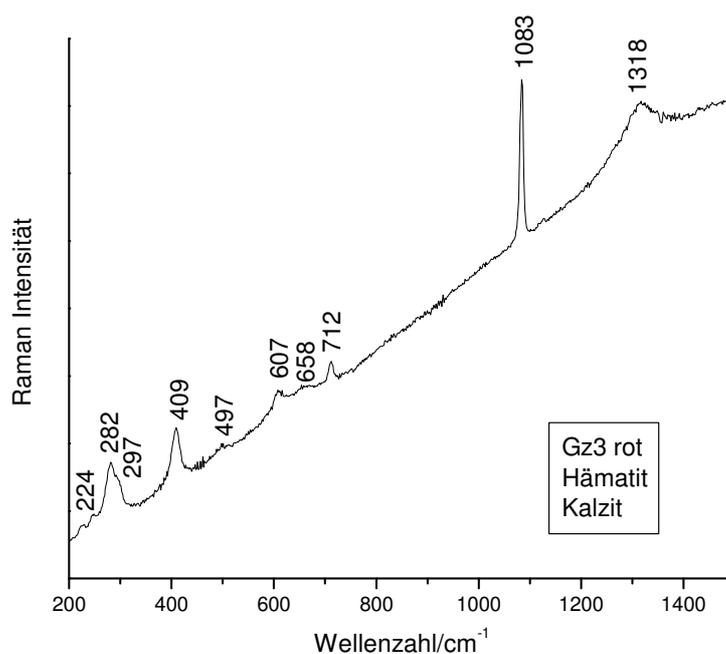


Abb. 79: Raman-Spektrum von Fragment Gz3 rot, mit den charakteristischen Banden von Hämatit und Kalzit.

Abb. 79 zeigt das Raman-Spektrum mit den für Fe_2O_3 typischen Banden bei 224, 297, 409, 497, 607, 658 und 1318 cm^{-1} . Die zusätzlichen Banden bei 282, 712 und 1083 cm^{-1} stammen von Kalzit, der wahrscheinlich mit dem Hämatit vermischt wurde, um den richtigen Farbton zu erhalten. Auffällig ist der stark deckende und kräftige ockerrote Farbton, der durch die besonders gleichmäßige und feine Verteilung des Minerals erzeugt wurde. Außerdem konnten noch Spuren von Kohle in der Farbschicht nachgewiesen werden.

Rosa

Der rosa Farbton des Fragments Gz2 ist auf eine Mischung von Hämatit mit Kalk zurückzuführen.

Blau

Alle drei Fragmente mit einer blauen oder hellblauen Farbe (Gz2, Gz4, Gz5) wurden mit Ägyptisch Blau gefärbt. In Abb. 80 ist das Raman-Spektrum von Gz2 mit den charakteristischen Banden von Cuprorivait ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$) bei 231, 360, 377, 432, 472, 570, 760, 787, 985, 1009, 1082 cm^{-1} wiedergegeben. In diesem Fall liegt das Cuprorivait in besonders gut kristallisierter Form vor, was an den stark ausgeprägten Banden zu erkennen ist. Dies spricht für eine besonders gute Qualität des künstlich hergestellten Pigments.

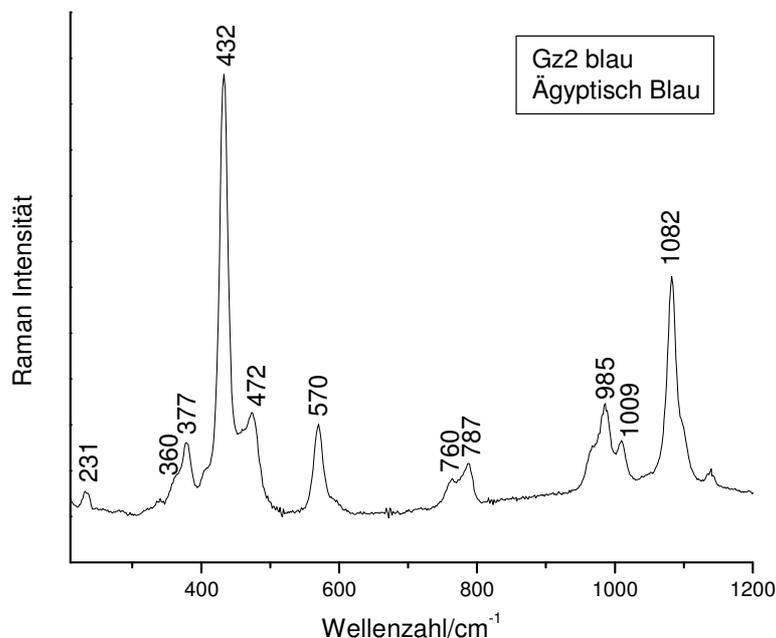


Abb. 80: Raman-Spektrum von Ägyptisch Blau auf Fragment Gz2 blau.

Grün

Die am besten als „moosgrün“ zu beschreibende Farbschicht auf Fragment Gz5 konnte als grüne Erde identifiziert werden. Der Hauptbestandteil ist Glaukonit, mit der typischen Raman-Bande bei 586 cm^{-1} . Zusätzlich ist in Abb. 81 Kalzit mit Banden bei 275, 710 und 1083 cm^{-1} zu erkennen, der dem Grünpigment wahrscheinlich (von der Größe der Banden abzuleiten) zugemischt worden ist.

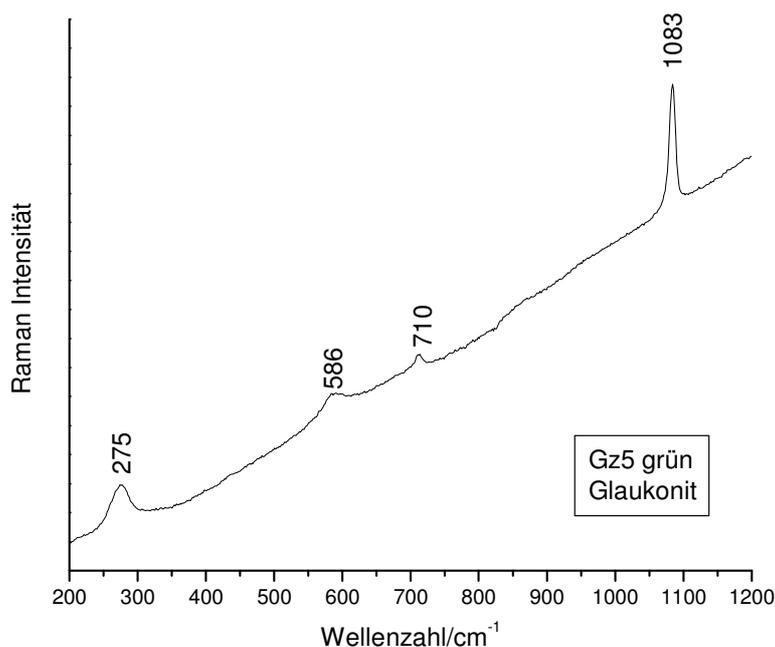


Abb. 81: Raman-Spektrum von Glaukonit auf Fragment Gz5 grün.

7.3.2.3 Zusammenfassung

Eine Übersicht über die in der Grenzacher Villa verwendeten Pigmente gibt Tab. 18. Die hellblaue Hintergrundfarbe in Gz2, Gz4 und Gz5 besteht aus gut ausgebildeten Cuprorivaïtkristallen, die die hohe Qualität des verwendeten „Ägyptisch Blaus“ verdeutlichen. Die moosgrüne Farbschicht auf Fragment Gz5 enthält Glaukonit. Das rote Fragment Gz3 ist mit Hämatit oder rotem Ocker gefärbt worden, die Vermutung der Archäologen, dass auch das wertvollere Zinnober verwendet wurde, kann nicht bestätigt werden [132]. Auch der rosafarbene Farbton auf Fragment Gz2 ist durch eine Mischung aus Hämatit und Kalk erzielt worden.

Tab. 18: Ergebnisse der Pigmentanalyse Probenmaterial Grenzach			
Probe	Farbe	Chemische Verbindung	Pigmentbezeichnung
Gz2	blau	Cuprorivait: $\text{CuCaSi}_4\text{O}_{10}$	Ägyptisch Blau
	rosa	Hämatit: Fe_2O_3 Kalzit: CaCO_3	roter Ocker, Kalk
Gz3	rot	Hämatit: Fe_2O_3 amorpher Kohlenstoff: C Kalzit: CaCO_3	roter Ocker, Kohle, Kalk
Gz4	hellblau	Cuprorivait: $\text{CuCaSi}_4\text{O}_{10}$	Ägyptisch Blau
Gz5	moosgrün	Glaukonit $(\text{K,Na})(\text{Fe}^{3+},\text{Al,Mg})_2$ $(\text{OH})_2[(\text{Si}, \text{Al}_4)\text{O}_{10}]$	grüne Erde
	hellblau	Cuprorivait: $\text{CuCaSi}_4\text{O}_{10}$	Ägyptisch Blau

Insgesamt kamen also eher einfache Farben zum Einsatz, so dass sich die hohe künstlerische Qualität der Malereien nicht in einer ausgefallenen Farbpalette widerspiegelt. Die Maler waren in der Lage mit einer hervorragenden Technik, aber einfachen Mitteln, ein für die Nordwest-Provinzen herausragendes Kunstwerk zu schaffen.

8. Zusammenfassung und Auswertung

8.1 Noricum

Eine künstlerisch herausragende Stellung in den römischen Wandmalereien der Provinz Noricum nehmen die um 20. v. Chr. entstandenen Fresken des Iphigenie-Komplexes am Magdalensberg ein. Dies spiegelt sich auch in der Farbpalette der Maler wider, denen wertvolle und für diese Zeit „moderne“ Pigmente wie Zinnober und Aragonit (aus Muschelschalen) zur Verfügung standen. Die Ähnlichkeit mit der Palette stadtrömischer Maler zur selben Zeit zeigt die finanziellen Möglichkeiten der Auftraggeber, die neben der aufwendigen eigenen Herstellung vor Ort (Ägyptisch Blau), auch Importe von Pigmenten (Zinnober aus Spanien, Seladonit aus Norditalien) ermöglichten. Vergleiche mit zeitgleichen Wandmalereien aus Norditalien (Pordenone, Triest und Padova/Montegrotto) zeigen eine genaue Übereinstimmung in den verwendeten Pigmenten.

Die Bandbreite der Pigmente der Fresken des Plateaubaus aus einer späteren Bauphase der Siedlung am Magdalensberg (zweites Viertel 1. Jh. n. Chr.) fällt im Vergleich bereits kleiner aus. Auch hier findet sich Seladonit aus Norditalien, andere wertvolle Pigmente fehlen aber. Ägyptisch Blau wird weiterhin vor Ort produziert worden sein; es findet sich mit Berggelb vermischt in einer auffälligen goldenen Farbpartie, die die großen handwerklichen Fähigkeiten der dortigen Maler beweist.

Der Umzug der Siedlung vom Magdalensberg in die neue norische Provinzhauptstadt Virunum zieht keinen einschneidenden qualitativen Wechsel in der Pigmentzusammensetzung nach sich. In den Fresken des 2. und 3. Jhs. n. Chr. aus Virunum finden sich die gleichen Pigmente wie schon im Plateaubau am Magdalensberg. Allerdings scheint die grüne Erde nicht mehr aus Norditalien (Monte Baldo) sondern aus Zypern importiert worden zu sein (per Schiff über Aquileia in Norditalien). Zudem findet sich neben dieser wertvollen Seladonit-haltigen grünen Erde auch eine zweite, Glaukonit-haltige Variante des Grünpigments, die aus regionalen Vorkommen stammen kann. Auffällig ist die große Farbvielfalt der Fresken, die die Maler durch Kombination der einfachen Pigmente erreichen. In einem rot marmorierten Fragment finden sich beispielsweise nicht weniger als vier verschiedene Pigmente. Hierin zeigt sich die Kunstfertigkeit der Maler, deren qualitativ hochwertige Arbeiten die Stellung Virunums als Provinzhauptstadt Noricums unterstreichen.

Neben diesen Siedlungen mit städtischem Charakter aus dem Süden Noricums wurden mit den Wandmalereifragmenten aus Grabenstätt am Chiemsee und Kraiburg am Inn auch zwei

ländliche Siedlungen aus dem Westen der Provinz (also im heutigen Bayern östlich des Inns) untersucht.

Die Fresken aus Grabenstätt bei Erlstätt stammen aus dem 3. Jh. n. Chr. und wurden, obwohl es sich bei dieser Villa um einen für die ländliche Gegend außergewöhnlich großen Komplex handelt [116], mit einfachsten Mitteln gemalt. Die Pigmente wie Kalzit, Hämatit, Goethit und Glaukonit stammen wahrscheinlich alle aus regionalen Vorkommen. Nur Ägyptisch Blau musste herbeigeschafft werden, da eine Produktion vor Ort, wie am Magdalensberg, äußerst unwahrscheinlich ist. Mit Ausnahme der wertvolleren Pigmente wie Zinnober und Seladonit zeigen sich aber große Parallelen zur Pigmentzusammensetzung im Süden Noricums. Trotz der beschränkten Auswahl an Pigmenten, zeichnen sich die Fragmente aus Grabenstätt durch immer noch kräftige und leuchtende Farben aus. Die Fertigkeit der Maler zeigt sich auch in der Kombination der Farben (Ägyptisch Blau mit Goethit wie schon am Magdalensberg und in Virunum). Offenbar waren hier Maler aus der „Bezirkshauptstadt“ Iuvavum/Salzburg am Werk. Diese These wird durch den Fund eines Stößels aus Adneter Jurakalk mit Resten von Hämatit und Kohle bestätigt, der zum Verreiben der Farben gedient hat.

Die Pigmentzusammensetzung der Kraiburger Fresken (Ende 2. - Anfang 3. Jh. n. Chr.) weist große Ähnlichkeit zu den Grabenstätt-Fragmenten auf. Auch hier wurde mit Ausnahme von Seladonit und Ägyptisch Blau ausschließlich regionales Material verwendet.

Die Herkunft der einzelnen Pigmente aus den verschiedenen Fundorten in der Provinz Noricum gibt Tab. 19 wieder:

Tab. 19: Die Herkunft der Pigmente aus den Fundorten in Noricum

	regionale Vorkommen	importierte Pigmente	vermutlicher Herkunftsort	eigene Herstellung
Magdalensberg Iphigenie-Komplex		Zinnober	Spanien	
		Seladonit	Monte Baldo Norditalien	
		Aragonit	???	
	Hämatit Goethit Kalk			Ägyptisch Blau Kohle
Magdalensberg Plateaubau		Seladonit	Zypern	
	Hämatit Goethit Kalk			
				Ägyptisch Blau Kohle
Virunum		Seladonit	Zypern	
	Glaukonit Hämatit Goethit Kalk			
				Ägyptisch Blau Kohle
Grabenstätt		Ägyptisch Blau	???	
	Glaukonit Hämatit Goethit Kalk			
				Kohle
Kraiburg a. Inn		Seladonit	Zypern	
		Ägyptisch Blau	???	
	Glaukonit Hämatit Goethit Kalk			
				Kohle

8.2 Raetien

Der Wandmalereikomplex aus dem Thermengebäude der *villa rustica* von Schwangau (um 200 n. Chr.) stellt den umfangreichsten Freskenfund in Raetien dar. Allerdings spiegelt sich die laienhafte künstlerische Ausführung auch in der eingeschränkten Farbpalette der Maler wider. Trotz der günstigen Anbindung an die Fernstraße wurden bis auf Ägyptisch Blau wahrscheinlich keine Pigmente importiert, sondern nur günstige Rohstoffe aus der Region verwendet. Die Vermutung, dass in einem Feuchtraum, wie einer Therme, andere evtl. feuchtigkeitsresistente Pigmente, benötigt wurden, wird nicht bestätigt.

Ähnliche Ergebnisse lassen sich auch für die wenigen erhaltenen Wandmalereifragmente aus Nassenfels, einem ländlichen Zentralort in Raetien erwarten. Die sorgfältige Ausarbeitung und die immer noch leuchtenden und kräftigen Farben der einfachen Malereien unterscheiden sich aber deutlich von den Schwangauer Proben. Neben den üblichen einfachen Pigmenten aus der Region findet sich aber auch wertvoller Seladonit aus Zypern. Auffällig ist das Fehlen von Ägyptisch Blau, dessen Farbton durch eine Mischung von Seladonit und Kohle ersetzt wurde. Neben Kalk findet sich auch Gips als Bindemittel. Der Fund von Purpurin und Alizarin aus der Färberröte auf einem rosafarbenen Wandmalereifragment stellt eine große Überraschung für einen ländlichen Ort wie Nassenfels dar. Bisher wurde das organische Pigment in den Provinzen nur in Xanten nachgewiesen. Wahrscheinlich stammt der Farbstoff aus Augsburg, das ein Zentrum römischer Textilindustrie war. Offenbar war es nicht unüblich, dass die einzelnen Handwerkergruppen, wie Färber und Maler miteinander kooperierten.

Ein Vergleich mit der Pigmentzusammensetzung der etwa zeitgleichen Fresken aus den ländlichen Fundorten in Noricum (Kraiburg, Grabenstätt) zeigt eine fast vollkommene Übereinstimmung. In den meisten Fällen wurde auf günstiges Material aus der Umgebung zurückgegriffen (Kohle, Kalk, Hämatit, Goethit, Glaukonit). Zusätzlich wurde künstlich hergestelltes Ägyptisch Blau verwendet, das als Handelsware im Umlauf gewesen zu sein scheint. Es wurde an größeren Orten produziert (wie in der frühen Kaiserzeit am Magdalensberg) und gelangte dann auf dem gut ausgebauten Fernstraßensystem ins ganze Land. Seladonit wurde im 2./3. Jh. n. Chr. sowohl in Noricum, als auch in Raetien nicht mehr aus Norditalien, sondern aus Zypern importiert. Vielleicht war der Abbau der grünen Erde zu diesem Zeitpunkt am Monte Baldo (zumindest vorübergehend) eingestellt.

Einen Überblick über die Zusammensetzung der Pigmente und deren Herkunft gibt Tab. 20 wieder.

Tab. 20: Die Herkunft der Pigmente aus den Fundorten in Raetien				
	regionale Vorkommen	importierte Pigmente	vermutlicher Herkunftsort	eigene Herstellung
Schwangau		Ägyptisch Blau	???	
	Glaukonit Hämatit Goethit Kalk			
				Kohle
Nassenfels		Seladonit	Zypern	
		Krapp	Augsburg	
	Glaukonit Hämatit Goethit Kalk Gips			
				Kohle

8.3 Obergermanien

Auf dem Gebiet der römischen Provinz Obergermanien wurden Wandmalereifragmente von zwei Fundorten untersucht. In Lopodunum (Ladenburg) finden sich neben den üblichen regional erhältlichen Pigmenten, wie es bei einer städtischen Siedlung zu erwarten ist, auch wertvollere Materialien, wie Seladonit aus Zypern. Offenbar wurde zu dieser Zeit (2./3. Jh. n. Chr.) auch in Obergermanien, wie schon in Noricum und Raetien, die Seladonit-haltige grüne Erde aus Zypern importiert.

Überraschend ist der Fund von Magnetit in einem dunkelroten Fragment, der in Ladenburg zum ersten Mal in römischer Wandmalerei nachgewiesen werden konnte. Er stammt wahrscheinlich aus dem nahe gelegenen Schwarzwald.

In früheren Ausgrabungen wurden Pigmentkugeln aus Cuprorivaít (Ägyptisch Blau) gefunden, welche, wie die Ergebnisse der Raman-spektroskopischen Untersuchung zeigen, für die Wandbemalung in Ladenburg verwendet wurden. Möglicherweise sind diese Pigmentkugeln in Ladenburg selbst hergestellt worden. Auch eine Einfuhr über die Handelsstraße ist aber denkbar.

Obwohl der zweite Fundkomplex aus Obergermanien aus einer reich ausgestatteten römischen Villa in Grenzach (Lkr. Lörrach) stammt und die Fresken als Spitzenprodukt römischer Kunsthandwerks angesehen werden, konnten keine außergewöhnlichen Pigmente

nachgewiesen werden. Es handelt sich vielmehr, außer bei Ägyptisch Blau, um die üblichen günstigen, regional erhältlichen Rohstoffe, wie Hämatit, Glaukonit und Kalk.

Die Herkunft der einzelnen Pigmente aus den verschiedenen Fundorten in der Provinz Noricum gibt Tab. 21 wieder:

	regionale Vorkommen	importierte Pigmente	vermutlicher Herkunftsort	eigene Herstellung
Ladenburg		Seladonit	Zypern	
	Magnetit Hämatit Goethit Kalk			
		Ägyptisch Blau???		Ägyptisch Blau??? Kohle
Grenzach		Ägyptisch Blau	???	
	Glaukonit Hämatit Kalk			
				Kohle

8.4 Provinzübergreifende Auswertung

Vergleicht man die Pigmentzusammensetzung der drei Provinzen miteinander, so zeigen sich große Ähnlichkeiten im Farbrepertoire der Maler. Meist besteht die Palette der Handwerker aus einem Grundstock aus regional erhältlichen Rohstoffen, wie Goethit, Hämatit, Glaukonit und Kalk. Dazu kommen Kohle, die evtl. vor Ort in kleinen Mengen durch Verkohlen von Holz oder anderen Materialien, hergestellt wurde und Ägyptisch Blau, das in Form von Pigmentkugeln gehandelt wurde. Die These von Noll, Born und Holm, dass es sich bei Ägyptisch Blau um ein wertvolles Pigment handelt, das in den Provinzen nur äußerst sparsam eingesetzt wurde, kann anhand der Ergebnisse dieser Arbeit nicht gestützt werden [104]. Die große Verbreitung von Ägyptisch Blau in nahezu allen hier untersuchten Wandmalereien spricht dafür, dass das Pigment leicht zu beschaffen und nicht sonderlich kostspielig war. Wahrscheinlich wurden die Pigmentkugeln in lokalen Glashütten an mehreren Orten in den Provinzen hergestellt und dann in das gesamte Gebiet des römischen Imperiums vertrieben.

Dass fabrikmäßig hergestellte Farben in den Handel kamen und trocken verschickt wurden weiß man von Funden aus Pompeji. Dort wurden Trockenpigmentmassen in verschiedenen Handelsformen, wie z. B. Kugeln mit dem Stempel des Herstellers, oder aus Platten gebrochene Würfel gefunden [45].

Für Wandmalereien in ländlichen Gebieten der Provinzen, deren Auftraggeber evtl. nur über geringe finanzielle Mittel verfügten, erschöpft sich damit der Materialfundus. Maler, die über künstlerische Fähigkeiten verfügten, erzielten die große Farbvielfalt ihrer Fresken durch Vermischen dieser einfachen Rohstoffe. In manchen Fällen waren sie gezwungen das Fehlen eines Pigments (Ägyptisch Blau in Nassenfels) durch Kombination der vorhandenen Mittel zu überspielen.

Es finden sich aber auch in ländlichen Gegenden überraschend wertvolle Materialien, wie z.B. in Nassenfels, wo Seladonit aus Zypern neben dem seltenen Krapplack aus der Färberröte in der Wandbemalung nachgewiesen wurde.

In städtischen Siedlungen war die Auswahl an Pigmenten, auf Grund der besseren Anbindung an die Handelswege und der größeren finanziellen Möglichkeiten der Auftraggeber naturgemäß vielfältiger. Auch hier findet sich aber immer der Grundstock an regional erhältlichen Rohstoffen, der je nach örtlichen Gegebenheiten noch variiert werden kann (Magnetit in Ladenburg).

Meist wurde wertvollere Seladonit-haltige grüne Erde statt oder zusammen mit der Glaukonit-haltigen Version verwendet. Diese wurde in der frühen Kaiserzeit wahrscheinlich aus Norditalien (vom Monte Baldo bei Verona) importiert, während im 2. und 3. Jh. n. Chr. in allen drei Provinzen auf zyprische grüne Erde zurückgegriffen wird.

Eine zeitliche Einordnung erlaubt auch die Verwendung des wertvollen Zinnobers, das in den berühmten Fresken des Iphigenie-Komplexes am Magdalensberg nachgewiesen werden konnte. Zinnober wurde, wie schon Vitruv erklärt, vor allem im 2. pompejanischen Stil ausgiebig eingesetzt (die Zeit, in der auch der Iphigenie-Komplex entstand), während es später nur noch selten und für Details genutzt wurde. Beleg hierfür sind auch die Funde von Zinnober in zeitnahen Wandmalereien wie z.B. aus dem Palast des Herodes in Jericho [76] und in Villen aus Norditalien (Pordenone, Triest [93]) aus dem 1. Jh. v. Chr.

Blickt man über die Grenzen der drei in dieser Arbeit behandelten Provinzen hinaus, so zeigen sich zu etwa zeitgleichen Wandmalereien ebenfalls große Parallelen in der Pigmentzusammensetzung. Die naturwissenschaftlichen Untersuchungen der römischen Fresken in Köln [91], Xanten [92] und Frankfurt (Heddernheim)[45] ergaben, abgesehen von wenigen Ausnahmen, ein übereinstimmendes Ergebnis. Auch in der Schweiz[42], in

England[133] und in Spanien [69] wurden die Wandmalereien mit nahezu identischen Pigmenten gemalt (nur in Spanien war die Palette etwas umfangreicher).

Auffallend ist die Tatsache, dass sich die Auswahl der Farben auch noch 150 Jahre nach Vitruvs Beschreibung kaum geändert hat. Wie die künstlerische Ausarbeitung der Wanddekoration im ganzen römischen Reich dank der von den Malern verwendeten Musterbücher einheitlich gestaltet war, so scheint es auch eine gewisse Palette an Rohstoffen gegeben zu haben, die für die Wandmalerei als geeignet angesehen wurden und daher überall Verwendung fanden. Hierin spiegelt sich der hohe Grad an Organisation und die hervorragende Infrastruktur wider, welche es dem römischen Reich möglich machten, eine derart große Ausdehnung über einen relativ großen Zeitraum aufrecht zu erhalten.

Teil II
Archäometrische Untersuchungen an antiken Gläsern

9 Chemische Zusammensetzung antiker Gläser

Glas ist ein amorpher Werkstoff, der seine vielseitige Verwendbarkeit der Tatsache verdankt, dass sich seine Schmelze unter die so genannte Liquidustemperatur (von ca. 1000°C) abkühlen lässt, ohne dass dabei Verfestigung eintritt. Mit sinkender Temperatur erhöht sich die Viskosität der Glasschmelze immer mehr, bis diese bei Unterschreitung der Transformationstemperatur erstarrt. So bleibt das Material bis zu Temperaturen von 900 - 700°C formbar und behält dann seine ihm zugegebene Form, ohne bei der Verfestigung auszukristallisieren. Man bezeichnet es daher auch als unterkühlte Flüssigkeit. Daraus ergibt sich für das erstarrte Glas aber auch die negative Eigenschaft der Sprödigkeit und Brüchigkeit. Im Unterschied zu Kristallen, die eine regelmäßige dreidimensionale Anordnung ihrer Bausteine vorweisen (Fernordnung), sind in Gläsern nur Ordnungen in kleinen Bezirken vorhanden (Nahordnung). Gläser im engeren Sinne sind Silikate, die aus Siliziumdioxid und basischen Oxiden wie Na_2O , K_2O , und CaO bestehen (Abb. 82).

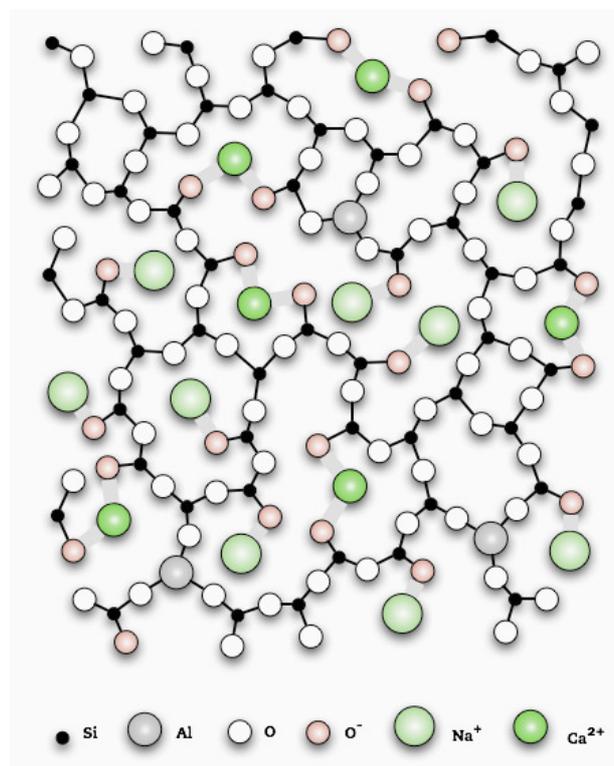


Abb. 82: Zweidimensionale Darstellung des polymeren Netzwerks eines Soda-Kalk-Glases [135].

Die eckenverknüpften SiO_4 -Tetraeder bilden ein Polymer aus einem dreidimensionalen Netzwerk verzweigter Ketten (Netzwerkbildner). Die basischen Oxide trennen diese Si-O-Si-

Brücken und werden daher als Netzwerkwandler bezeichnet. Die Anzahl von nicht-bindenden Sauerstoffatomen im Polymer hängt also von der Anzahl der Fremdatome (basische Oxide, Metalloxide) im Glas ab und bestimmt die Eigenschaften wie Schmelztemperatur und Festigkeit sowie die Farbe des Glases. Je mehr nicht-bindende Sauerstoffatome vorhanden sind, desto niedriger ist der Erweichungspunkt des Glases [134].

Die antike Glasrezeptur setze sich aus den drei Hauptbestandteilen Quarz, Alkalien und Kalk zusammen, auf die im Folgenden näher eingegangen wird:

9.1 Quarz

20 % der oberen kontinentalen Erdkruste bestehen aus Quarz (Kieselsäure). Er zeichnet sich durch besondere chemische und mechanische Beständigkeit aus und bleibt bei der Gesteinsverwitterung als Rückstand übrig, der sich dann z. B. als Sand in Flüssen und anderen Gewässern ablagert und anreichert. Für die Glasherstellung, bei der die Kieselsäure mit 45-70 Gew.-% den Hauptbestandteil der Glasschmelze ausmacht, wird ein besonders reiner Quarzsand benötigt.

Im Allgemeinen sind neben Quarz aber auch Verunreinigungen wie Al, Mg, Fe, Ca, Na und K aus den Mineralien Feldspat, Glimmer, Pyroxen, Amphibol, Olivin, Epidot, Kalzit, Dolomit und Kaolinit in den Sanden vorhanden, die einen Einfluss auf Verwitterungsbeständigkeit, Schmelztemperatur und Farbe der Gläser haben. In Fluss- und Strandsanden findet man zudem eine vermehrte Ansammlung von so genannten Schwermineralien wie Magnetit, Goethit, Rutil oder Zirkon. So weisen die römischen Gläser durchschnittlich 0,6 % Fe_2O_3 auf und haben meist einen blaugrünen Farbstich [136]. Um möglichst reinen Quarz zu erhalten, wurden neben Sanden wohl auch Kieselsteine verwendet, die in möglichst kleine Fraktionen zertrümmert wurden, bevor sie für die Glasherstellung verwendet werden konnten [137]. Zusätzlich wurden im Hoch- und Spätmittelalter von den berühmten venezianischen Hütten Quarzgerölle aus metamorphen und magmatischen Gesteinen verwendet, die sich durch einen besonders niedrigen Eisengehalt auszeichneten [138]. Die Verwendung von Flusssanden zur Glasherstellung beschreibt schon Plinius der Ältere in seiner „Naturalis historia“ und hebt dabei die Sande der Belusmündung (heute Na´amat bei Akko) und des Volturmo (bei Cumae, Neapel) hervor [139]. Versuche von Silvestri *et al.* [140] zeigen aber, dass der pure, ungereinigte Sand aus dem Volturnus für die Glasschmelze unbrauchbar war. Erst mittels Sieben und Auswaschen erreicht man die Trennung von der Ton- und Siltfraktion und in einem weiteren Schritt durch Zerkleinern in einem Holzmörser und anschließendes

Aussortieren aus dem Gemenge die Abtrennung der mineralischen Fraktion (Feldspate, Karbonate). Ähnliche Methoden werden auch in der Antike angewendet worden sein, denn die chemische Zusammensetzung der von Silvestri gefertigten Gläser und die der römischen Glaszusammensetzung zeigen eine große Übereinstimmung.

9.2 Flussmittel

9.2.1 Soda-Asche (Natriumreiche Pflanzenasche)

Um Quarz, der einen Schmelzpunkt von mehr als 1700 °C hat, bei Temperaturen von ca. 1000 °C schmelzen zu können, benötigt man Alkalien als Flussmittel. In Altägypten und Mesopotamien wurden hierzu Pflanzenaschen von Salz-liebenden Halophyten wie z. B. Gänsefußgewächsen (*Salicornia*) verwendet, die einen besonders hohen Natrium- und Calciumgehalt aufweisen und deren Aschen dementsprechend reich an Soda (Na_2CO_3) und Kalk (CaCO_3) sind. Wichtige Nebenbestandteile sind außerdem Magnesiumkarbonat (MgCO_3) und Kaliumkarbonat (K_2CO_3) [141]. Bei der Umsetzung mit Kieselsäure entsteht unter Freisetzung von Kohlendioxid (CO_2) das Silikatglas mit den jeweiligen Metalloxiden (Na_2O , CaO , MgO , K_2O) als charakteristischen Bestandteilen, an Hand derer sich die Gläser in einzelne Gruppen einteilen lassen. So lässt sich beispielsweise an der überaus ähnlichen Zusammensetzung von venezianischen Gläsern aus dem 14. Jahrhundert und den antiken, sowie islamischen und sassanidische Gläsern ablesen, dass die Venezianer die Pflanzenasche aus der Levante bezogen haben [142]. Ein typischer Gehalt von 0,5 - 1 Gew.-% Chlor in den Soda-Asche-Gläsern ist auf einen Anteil von Kochsalz in der Pflanzenasche zurückzuführen, der aber zum größten Teil als Salzsäure während der Glasherstellung verdampft [143].

9.2.2 Mineralische Soda (Trona)

Ab dem 6. Jh. v. Chr. wurde Pflanzenasche als Flussmittel in Gläsern kontinuierlich von mineralischer Soda, so genanntem „Trona“, verdrängt. Dabei handelt es sich um $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, das vom Boden arider Salzseen stammt. Ein großer Teil dieses Trona für die antike und auch mittelalterliche Glasherstellung kam aus dem „Wadi el Natrun“ in Ägypten. In dieser 45 km langen Senke zwischen Kairo und Alexandria befinden sich mehrere Salzseen, deren Oberfläche durch den Grundwasserspiegel gebildet wird. Im Sommer fallen aus dem stark Natrium-haltigen Wasser durch Verdunstung die Salze des Natriums aus und so können dort neben Kochsalz (NaCl) und Thenardit (Na_2SO_4) auch große

Mengen an reinem Trona gesammelt werden. Die Gläser, die mit mineralischer Soda hergestellt wurden, zeichnen sich durch besonders hohe Na_2O - und geringe MgO - und K_2O -Gehalte aus (<1 - 2 %). [143]

9.2.3 Holzasche (Kalium-reiche Pflanzenasche)

Ab dem 8. Jh. n. Chr. wurde der Bedarf an Trona im karolingischen Reich zu groß, so dass man zu Holzasche als Ersatzflussmittel greifen musste. Diese Asche, die aus Buchenholz, Buchenzweigen, Buchenrinde aber auch aus Farnpflanzen (im waldarmen England) hergestellt wurde, war besonders Kalium-reich. Charakteristisch für derartige Gläser sind die erhöhten Mengen an K_2O , CaO , MgO und P_2O_5 . Ein Glasrezept von Theophilus Presbyter vom Anfang des 12. Jh. n. Chr. besagt, dass das gewöhnliche Glas aus zwei Teilen Buchenholzasche und einem Teil Flusssand hergestellt wird. Das führt zu einem Gehalt von 50 % SiO_2 in der Schmelze, da die Hälfte des Mengenanteils der Asche bei der Reaktion mit Quarz zu CO_2 und Wasser verdampft. Je nach der Beschaffenheit der Böden, auf denen die Buchen gewachsen sind variieren die Kalium und Calciumgehalte dieser Aschen [144].

9.2.4 Blei

Neben den oben genannten Alkalien kann auch Bleioxid als Flussmittel verwendet werden. Bereits im antiken Ägypten war den Glasmachern bekannt, dass die Zugabe von Bleioxid zu Soda-Asche- oder Soda-Kalk-Gläsern zu einer Senkung der Schmelztemperatur führt. Reines Bleiglas (das nur aus Bleioxid und Quarz hergestellt wird), schmilzt sogar schon bei 700-800°C. Außerdem wurde durch Zugabe von Bleioxid in opaken Gläsern die Dichte der Glasschmelze erhöht und damit ein Absinken der opakifizierenden Kristallite, wie z. B. dem Kuprit verhindert [145].

9.3 Stabilisator Kalk

In Pflanzenasche (ob Natrium- oder Kalium-reich) ist genug Kalk (CaCO_3) vorhanden, um eine ausreichende Stabilität des Glases zu gewährleisten. Gläser, die nur aus Quarz und mineralischer Soda hergestellt wurden, sind dagegen instabil und zersetzen sich. Daher musste zusätzlich Kalk zugesetzt werden, um die nötige Glasstabilität zu erreichen.

Untersuchungen der Strontiumgehalte und –isotopie der antiken Gläser konnten zeigen, dass für die römische Glasrezeptur sehr junge Kalke, wie etwa von Schalen von Meerestieren verwendet wurden, die besonders arm an störenden Nebenbestandteilen wie z. B. Ton waren. Auch bei Plinius dem Älteren wird der Kalk von Muscheln für die Glasherstellung empfohlen.

Im Mittelalter wurde Kalk zur Verdünnung der kostbaren Buchenholzasche zugesetzt, was zu einer Erhöhung des $\text{CaO}/\text{K}_2\text{O}$ -Verhältnises und einer Erniedrigung, des Magnesiumgehaltes führt [146].

9.4 Farbige Gläser

Schon in der ägyptischen und mesopotamischen Antike waren viele Zusätze zur Färbung von Glas bekannt. Grundsätzlich lassen sich durchscheinende und opake farbige Gläser unterscheiden:

9.4.1 Durchscheinende farbige Gläser

Durchscheinend bunt gefärbte Gläser erhalten ihr Aussehen von in der Glasschmelze gelösten Ionen, die oft nur in Konzentrationen von wenigen Prozent oder Zehntel Prozent vorliegen müssen. Die wichtigsten ionischen Farbzusätze sind Kupfer, Kobalt, Eisen, Mangan und Blei in verschiedenen Oxidationsstufen. Durch eine Mischung der einzelnen Metallionen konnten weitere Farbkombinationen hergestellt werden. Tab. 22 gibt einen Überblick über die einzelnen Ionen und Farbeffekte, sowie ihre erste bekannte Verwendung [147]:

Tab. 22: Farbzusätze in durchscheinenden farbigen Gläsern			
Farbzusatz	Oxidationszahl	Farbe	frühestes Beispiel
Kupfer	Cu^{2+}	blaugrün	ägyptische Glasuren
Kobalt	Co^{2+}	blau	1390-1352 v. Chr.
Eisen	Fe^{2+}	grüngelb	Beginn Glasherstellung
	Fe^{3+}	schwach braun	Beginn Glasherstellung
Mangan	Mn^{3+}	violett	1427-1393 v. Chr.
Blei	Pb^{2+}	gelb	k. A.
Kupfer, Blei	$\text{Cu}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	smaragdgrün	1350 v. Chr.

9.4.2 Opake farbige Gläser

Um einen opaken, also nicht durchsichtigen Farbeffekt zu erzielen, wurden in die Glasschmelze verschiedene Zusätze eingebracht, die beim Abkühlen aus der Schmelze auskristallisieren und als undurchsichtige Pigmente vorliegen. Tab. 23 fasst die einzelnen in der Antike bekannten Verbindungen, sowie deren Farbeffekt und erste bekannte Verwendung zusammen [147]:

Tab. 23: Farbzusätze in opaken farbigen Gläsern			
Farbzusatz	chem. Formel	Farbe	frühestes Beispiel
Kupferoxid	Cu_2O	rot	1427-1393 v. Chr.
Calciumantimonat	$\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$	weiß	1427-1393 v. Chr.
Kassiterit	SnO_2	weiß	2. Jh. n. Chr.
Bleiantimonat	$\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$	gelb	1550 v. Chr.
Bleistannat	PbSnO_3	gelb	1391-1348 v. Chr.
Magnetit	Fe_3O_4	schwarz	1425-1379 v. Chr.
Hämatit	Fe_2O_3	rot	1450 v. Chr.
Eisensulfid	FeS	gelb	1479-1425 v. Chr.

Wie die verschiedenen Oxidationsstufen der einzelnen Farbzusätze zeigen, hatten schon die ältesten Glashütten der Bronzezeit profunde Kenntnisse und die technischen Fähigkeiten zur Umsetzung der nötigen reduzierenden oder oxidierenden Ofenatmosphäre für die jeweiligen Farbzusätze. Zudem wusste man Manganoxid (Braunstein) zum Entfärben der Gläser zu nutzen, indem man das zweiwertige Eisen mit dem Oxidationsmittel zu dreiwertigen, wenig färbendem Eisen aufoxidierte. Erstaunlich ist auch die sehr frühe Verwendung von Kobalt und Antimon, da deren Lagerstätten selten waren und ihre Auffindung besondere geologische Kenntnisse voraussetzte [148].

Teil IIa
Die Mosaikgläser des Martin-von-Wagner-Museums
Würzburg

10 Einleitung

Im Jahr 1858 hat Martin von Wagner, der in Rom lebende Bildhauer, Maler und Kunstberater König Ludwigs I. von Bayern, der Universität seiner Vaterstadt Würzburg im Testament seine Kunstsammlungen vermacht. Zusätzlich erwarb das Museum 1860 die Sammlung des mit von Wagner befreundeten Malers Ludwig Brüls [149]. In diesen beiden großen Sammlungen befinden sich viele antike Glasfragmente, darunter einige Mosaikglasfragmente. Ein großer Teil (103 Fragmente) der bisher unveröffentlichten Stücke der Sammlungen wurde jetzt in einem Katalog zusammengefasst und dokumentiert, wobei das Hauptaugenmerk auf die zeitliche Einordnung, die Provenienz und die antike Verarbeitungstechnik gelegt wurde [150]. Besondere Schwierigkeiten bereitete dabei die Tatsache, dass die meisten Stücke nicht aus Grabungen, sondern aus dem Kunsthandel stammen, so dass der Herkunftsort nicht mehr nachvollziehbar ist. Neben den archäologischen Untersuchungen sollten auch archäometrische Analysen eingesetzt werden, um die Grundrezeptur der Gläser und im Besonderen die verwendeten Pigmente zu bestimmen.

11 Grundlagen

11.1 Begriffsklärung Mosaikgläser-Millefiorigläser

Obwohl die Begriffe Mosaikgläser und Millefiorigläser in der Literatur meist nebeneinander verwendet werden, sollte eine klare Trennung definiert werden, um Verwechslungen zu vermeiden. Der Terminus „Millefiori“ (aus dem italienischen „tausend Blumen“) wurde erstmals 1827 aufgebracht [151] und bezeichnet die seit dem 15. Jahrhundert wiederauflebende Technik bestimmter venezianischer, böhmischer und schlesischer Glaswerkstätten, antike Gläser mit Blumenmuster zu imitieren. In der aufstrebenden Glasforschung des 19. Jahrhunderts wurden bald auch alle anderen antiken Mosaikgläser, wie Reticellagläser, Streifen-Mosaikgläser oder Goldbandgläser als Millefiorigläser bezeichnet.

Da der Begriff aber nur für Mosaikgläser mit Blumenmuster zutreffend ist, werden in dieser Arbeit alle antiken Glasfragmente, die aus Scheiben oder Abschnitten von Mosaik-, Komposit- oder Mosaikkompositstäben geformt sind, mit dem Terminus Mosaikglas bezeichnet.

11.2 Die Technik der antiken Mosaikglas-Herstellung

Um das charakteristische Muster eines Mosaikglases zu erhalten, wurden zuerst polychrome Glasstäbe, so genannte Mosaik-, Komposit- oder Mosaikkompositstäbe hergestellt, die dann in Scheibchen geschnitten wurden. Die Scheibchen konnten mit einem Hammer abgeschlagen [152] oder mit einer Kneifzange abgebrochen werden [153]. Diese wurden dann zu dem gewünschten Muster arrangiert und in einer runden Außenform zu einem Fladen zusammengesmolzen [154].

Im so genannten „Absenkverfahren“ wurden die Rohlinge durch Erhitzen über eine konkave oder konvexe Form aus Gips oder Ton (hier war ein zusätzliches Trennmittel wie z. B. Knochenasche nötig, um die Reaktion des heißen Glases mit dem Ton zu verhindern [155]) abgesenkt. Auf Grund seines eigenen Gewichts floss das Glas nach unten, umgab die Form und nahm die vorgesehene Gestalt an [156]. Dabei kam es zu einer stärkeren Verzerrung des Musters auf der Außenseite gegenüber der Innenseite des Glases, sowie zu einer Verdickung des Gefäßrandes gegenüber dem Boden und der Wandung des Glases. Da diese Eigenschaften an vielen der Würzburger Glasfragmente beobachtet werden können, werden sie wohl im Absenkverfahren hergestellt worden sein.

An einigen Würzburger Stücken konnte aber keine Randverdickung oder Musterverzerrung festgestellt werden, so dass hier eine zweite Methode angewendet worden sein kann, bei der neben der äußeren Form noch eine zweite innere Form auf die Glasmasse gelegt wurde, um die Scheibchen bei der Verschmelzung im Ofen an ihrem Platz zu halten [157].

Da bei dem Absenkverfahren aber eine viel größere Variationsmöglichkeit an Gefäßformen gegeben war, war diese Methode wahrscheinlich wesentlich beliebter und wurde häufiger angewendet.

Die polygonale Form mancher Scheibchen der Würzburger Mosaikglas-Fragmente ist darauf zurückzuführen, dass die heiße Glasmasse beim Schmelzen des Rohlings in die Leerräume zwischen den runden Scheibchen fließt und dabei eckige Kanten bilden kann [154].

12 Zielsetzung

Nach der archäologischen Untersuchung und Einordnung der Mosaikglasfragmente des Martin-von-Wagner-Museums, sollen die archäometrischen Untersuchungen nun Informationen über die chemische Zusammensetzung der Gläser liefern. Hierzu werden zunächst quantitative Analysen mittels Mikrosonden-Messungen durchgeführt, bei denen die Elementzusammensetzung und damit die Rezeptur der Glasmasse bestimmt werden sollen. Auch über ionisch gelöste Metalloxide, wie Kupfer-, Kobalt-, Mangan- und Eisenoxide die eine durchscheinende Farbe verursachen, gibt die Mikrosondenanalyse Auskunft.

Zusätzlich werden Mikro-Raman-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt, um die als Kristallite vorliegenden Pigmente zu ermitteln, die für eine opake Färbung verantwortlich sind.

Ein Vergleich von Glasrezepturen und Pigmenten der Würzburger Gläser mit bekannten Rezepturen anderer antiker Gläser soll zeigen, ob eine Übereinstimmung mit römischen Glasrezepturen vorliegt. Auch Differenzen zwischen den zeitlich unterschiedlich eingeordneten Gruppen von Würzburger Mosaikgläsern sollen herausgestellt werden.

13 Ergebnisse und Diskussion

13.1 Probenmaterial

Aus den 103 Mosaikglasfragmenten, die im Katalog behandelt werden, wurden zwölf repräsentative Stücke ausgewählt (Anhang III), um mittels Mikrosondenanalyse und Mikro-Raman-Spektroskopie untersucht zu werden. Um ein möglichst großes Spektrum an Glasmaterial abzudecken, wurden Vertreter der drei Gruppen hellenistischer (Kat. Nr. 2, 6), frühkaiserzeitlicher (Kat. Nr. 7, 29, 33, 60) und ptolemäisch-frühkaiserzeitlicher (Kat. Nr. 78, 83, 87, 93, 102, 103) Mosaikgläser ausgesucht. Außerdem wurde darauf geachtet, dass die ausgewählten Stücke das gesamte Farbspektrum der Würzburger Mosaikgläser abdecken. Tab. 24 gibt einen Überblick über Aussehen, Farben und Datierung der analysierten Proben.

Tab. 24: Probenmaterial Mosaikglas				
Probe	Zugehörigkeit	Muster	Farben	Datierung
Kat. Nr. 2 hellenistisch	Randfragment eines Tellers mit horizontal ausladendem Rand	Scheibchen eines Mosaikstabes mit Spiralenmuster und opakweißen Tesserae	opakgelb, opakweiß, durchsichtig himmelblau, violett, bernsteingelb	spätes 3. Jh. v. Chr. – spätes 2. Jh. v. Chr.
Kat. Nr. 6 hellenistisch	Wandungsfragment einer Schale	Scheibchen eines Kompositstabes mit Strahlenmuster	opakgelb, opakweiß, durchsichtig himmelblau	spätes 3. Jh. v. Chr. – spätes 2. Jh. v. Chr.
Kat. Nr. 7 frühkaiserzeitlich	Bodenfragment eines Tellers	Scheibchen eines Mosaikkompositstabes	opakweiß, opakgelb, opakrot, opakgrün, durchscheinend dunkelviolet	spätes 1. Jh. v. Chr. – frühes 1. Jh. n. Chr.
Kat. Nr. 29 frühkaiserzeitlich	Fragment einer unbestimmbaren Gefäßform	große Scheiben eines Mosaikkompositstabes	opakweiß, durchsichtig bernsteinbraun, dunkelbraun	spätes 1. Jh. v. Chr. – frühes 1. Jh. n. Chr.
Kat. Nr. 33 frühkaiserzeitlich	Fragment einer unbestimmbaren Gefäßform	große Scheiben eines Mosaikkompositstabes	opakweiß, opakgelb, opakrot, opak kobaltblau, durchsichtig dunkelviolet	spätes 1. Jh. v. Chr. – frühes 1. Jh. n. Chr.
Kat. Nr. 60 hellenistisch-frühkaiserzeitlich	Fragment einer unbestimmbaren Gefäßform	aus Reticella-Stäben	opakweiß, durchsichtig kobaltblau	3. Jh. v. Chr.- frühes 1. Jh. n. Chr.
Kat. Nr. 78 ptolemäisch-frühkaiserzeitlich	Fragment einer Mosaikglaseinlage	aus farbigen rechteckigen Glasstäben	opakweiß, opakgelb, opakrot, opakgrünblau, durchscheinend dunkelviolet	spätes 1. Jh. v. Chr. – frühes 1. Jh. n. Chr.
Kat. Nr. 83 ptolemäisch-frühkaiserzeitlich	Fragment einer Mosaikglaseinlage	Scheibchen verschiedener Stäbe	opakgelb, opakgelblich, opakweiß, opakblaugrün, opakhimmelblau, opakrot, durchscheinend grünlich-grau, durchscheinend dunkelviolet	1. Jh. v. Chr. – 1. Jh. n. Chr.

Kat. Nr. 87 ptolemäisch- früh- kaiserzeitlich	Fragment eines Streifens	Scheibchen von Mosaikstäben	opakweiß, opakgelb, schwach durchscheinend kobaltblau	1. Jh. v. Chr. – 1. Jh. n. Chr.
Kat. Nr. 93 ptolemäisch- früh- kaiserzeitlich	Fragment einer Verkleidungs- platte	Scheibchen von Kompositstäben	opakgelb, durchsichtig blaugrün	1. Jh. v. Chr. – 1. Jh. n. Chr.
Kat. Nr. 102 früh- kaiserzeitlich	Fragment eines Mosaik- glasstreifens	aus farbigen Streifen	opakgelb, durchsichtig kobaltblau, durchscheinend violett.	1. Jh. v. Chr. – 1. Jh. n. Chr.
Kat. Nr. 103 ptolemäisch- früh- kaiserzeitlich [?], mittelalterlich	Fragment eines Mosaikstabes		opakweiß, opak grünlich-gelb, opakkobaltblau, opakrot, schwach durchscheinend dunkelbraun	zuerst datiert 1. Jh. v. Chr. – 1. Jh. n. Chr., nach den chemischen Untersuchungen – mittelalterlich

13.2 Mikrosonden-Analytik

Sämtliche Elektronenstrahl-Mikrosonden-Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Frau V. Gedzevičiūtė (im Rahmen einer Masterarbeit am archäologischen Institut der Universität Würzburg [150]) unter der Leitung von Dr. U. Schüssler am Mineralogischen Institut der Universität Würzburg ausgeführt [158,159]. Die Tabellen mit den einzelnen Messergebnissen finden sich in Anhang I.

13.2.1 Probenpräparation

Voraussetzung für eine korrekte Mikrosondenanalyse ist eine saubere, unkorrodierte und ebene Materialoberfläche. Glasfunde sind allerdings meist so stark korrodiert, dass bei der geringen Eindringtiefe der Elektronen nur die chemisch veränderte Korrosionsschicht erfasst und analysiert werden kann [160]. Um die tatsächliche Glaszusammensetzung zu messen, muss die Korrosionsschicht durch leichtes Anpolieren der Probe (an einer möglichst unauffälligen Stelle) entfernt werden. Im Falle der Mosaikgläser war diese Prozedur unproblematisch, da alle analysierten Gläser schon im 19. Jh. durch Kunsthändler zumindest

auf einer Fragmentseite von der Korrosionsschicht befreit worden sind und dadurch eine polierte Oberfläche besaßen. Da das Glas aber auch unter normalen Bedingungen in Sammlungen korrodiert, musste die Oberfläche vor der Messung ein weiteres Mal durch Anpolieren mit feinem Diamantpulver aufgefrischt werden. Um den unbehinderten Abfluss der Elektronen zu ermöglichen, musste die Probe vor der Messung mit einer dünnen Schicht Kohlenstoff bedampft werden [161]. Hierfür wurde gezielt eine möglichst korrosions- und relieffreie Stelle im optischen Mikroskop ausgesucht. Um das übrige Fragment vor dem Kohlenstoff zu schützen, wurde die Probe vor der Bedampfung in Aluminiumfolie eingewickelt und ein kleines Fenster mit der zu bedampfenden Stelle freigelassen. Vor der Messung wurde die Probe in einen speziellen Probenhalter eingebaut und plan ausgerichtet. Das Ausmaß des Probenhalters (2 x 4 x 6 cm) lässt nur begrenzte Probengrößen zu. Mit Kohlenstofflack „Leit-C“ wurde von den bedampften Messstellen zum Probenhalter eine leitende Verbindung hergestellt. Sowohl der Kohlenstoff, als auch der Kohlenstofflack konnte nach der Messung leicht mit Aceton, Ethanol und einer Diamantpaste entfernt werden.

13.2.2 Durchführung der Messungen

Mit dem optischen Mikroskop wurde zuerst eine saubere und unkorrodierte Stelle für die Messung ausgewählt. Da im optischen Mikroskop nur das Relief, aber kein Unterschied zwischen einzelnen Farben des Probenmusters erkennbar ist, wurde zur besseren Orientierung innerhalb der Probe auch das Rückstreuelektronenbild zu Hilfe genommen, das anhand von Chemismus-bedingten Helligkeitsunterschieden die optische Unterscheidung von Farben erlaubt. So konnte gezielt eine zu untersuchende Stelle z. B. im roten oder blauen Bereich ausgewählt werden. Bei opaken Gläsern konnte auf Grund des Elektronenstrahldurchmessers von 25 Mikrometern die Glasmatrix nicht getrennt von den Kristalliten gemessen werden. Daher wurde bei jeder Messung über Matrix und Pigmente integriert, so dass die Analysenergebnisse einen Querschnitt der chemischen Zusammensetzung der Glasmatrix und der färbenden Pigmente wiedergeben. Um herauszufinden, welche Elemente in der Probe vorliegen, wurde vor Beginn der quantitativen Analyse ein wellenlängendispersiver Scan (WDS-Scan) gefahren, der das gesamte Röntgenwellenspektrum aufnimmt. Dadurch wurden alle emittierten charakteristischen Röntgenlinien erfasst und die in der Probe vorhandenen Elemente identifiziert. Diese qualitative Information diente zur Erstellung eines Software-Programms, das die Messung aller beim WDS-Scan identifizierten Elemente quantitativ

ausführt. Jede untersuchte Glasfarbe wurde dann an vier bis sechs verschiedenen Stellen quantitativ analysiert.

Im Anhang (Tabelle 1) sind die Ergebnisse aller Mikrosonden-Messungen aufgeführt. Bei allen Glasfarben wurden folgende Komponente gemessen: SiO_2 , Al_2O_3 , Sb_2O_3 , FeO , MnO , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , P_2O_5 und Cl . Bei gewissen Farben wurden zusätzlich auch Anteile von SnO_2 , PbO , CuO und CoO bestimmt. In manchen Proben wurden sehr geringe Anteile folgender Komponenten ermittelt, allerdings nicht quantitativ gemessen: S (Kat. Nr. 2, 7, 29, 33, 60, 78, 83, 102), Ba (Kat. Nr. 103), As (Kat. Nr. 103), Ti (Kat. Nr. 2, 60, 78, 83, 93), V (Kat. Nr. 2), Sr (Kat. Nr. 29).

Die gemessenen Elementkonzentrationen wurden über Stöchiometriefaktoren in Oxide umgerechnet. Fe und Mn können im Glas in mehreren Wertigkeiten vorliegen. Unabhängig davon sind die gemessenen Gehalte in den Tabellen als FeO und MnO angegeben.

Zusätzlich wurden zur Untersuchung der Pigmente in den opaken Gläsern mittels WDS-Scan qualitative Analysen durchgeführt, um im Hinblick auf die Raman-spektroskopischen Messungen einen ersten Anhaltspunkt für die Zusammensetzung der Mineralien zu erhalten.

13.2.3 Die Hauptkomponenten

SiO_2 ist mit einem durchschnittlichen Anteil von 68,3 Gew.% (bei einer Streubreite von 58,2–72,4 Gew.%) der wichtigste Bestandteil der Würzburger Mosaikgläser. Die Na_2O -Gehalte liegen in 11 Proben (Kat. Nr. 2, 6, 7, 29, 33, 60, 78, 83, 87, 93 und 102) bei einem Durchschnitt von 16,3 Gew.% (Streubereich 11,6–19,2 Gew.%) und bilden so den zweitgrößten Bestandteil der Gläser. Einzig in Probe Kat. Nr. 103 liegt ein deutlich niedrigerer Na_2O -Gehalt von 8,1 Gew.% (Streubereich 6,5–9,1 Gew.%) vor. CaO , das als Stabilisator dient, ist in den 12 untersuchten Gläsern mit einer durchschnittlichen Konzentration von 8 Gew.% (Streubereich 5,2–13,2 Gew.%) vertreten. Auch in den K_2O -Gehalten treten deutliche Unterschiede zwischen den 11 Proben (Kat. Nr. 2, 6, 7, 29, 33, 60, 78, 83, 87, 93 und 102) mit einem durchschnittlichen Anteil von 0,8 Gew.% (Streubereich 0,4–1,9 Gew.%) und Probe Kat. Nr. 103 mit einem stark erhöhtem K_2O -Gehalt von im Durchschnitt 10,4 Gew.% (Streubereich 7,7–13,4 Gew.%) auf. Als zusätzliche Komponente tritt neben den vier Hauptbestandteilen SiO_2 , CaO , Na_2O , und K_2O immer auch Al_2O_3 in antiken Gläsern auf, da es mit Feldspäten, die in jedem Sand in mehr oder weniger großer Konzentration vorhanden sind in die Gläser gelangt. In den Würzburger Gläsern liegt der durchschnittliche Gehalt von Al_2O_3 bei 2,5 Gew.% (Streubereich 1,4–4,9 Gew.%).

In

Abb. 83 sind die Hauptkomponenten der Würzburger Mosaikgläser dargestellt. Die Werte sind auf 100 Gew.% normierte Analysen, nachdem von ihnen die färbenden Zusätze (CuO , MnO , Sb_2O_3 , SnO_2 , PbO , CoO) subtrahiert wurden. Die Säulen erreichen deswegen keine 100 Gew.%, da im Diagramm die Nebenelemente wie FeO , MnO , Cl und P_2O_5 nicht berücksichtigt worden sind. Die Konzentrationen sind Durchschnittswerte aus jeweils mehreren Mikrosondenanalysen pro Probe.

Elf Proben (Kat. Nr. 2, 6, 7, 29, 33, 60, 78, 83, 87, 93 und 102) weisen eine relativ einheitliche Verteilung von SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Na_2O und K_2O auf.

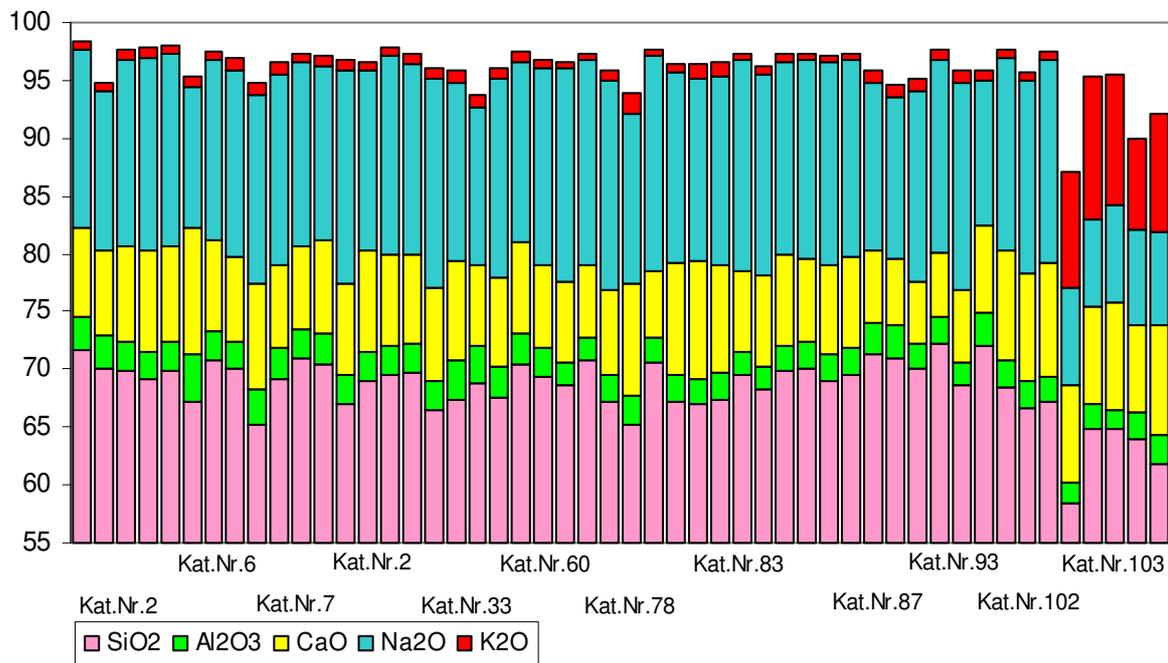


Abb. 83: SiO_2 -, Al_2O_3 -, CaO -, Na_2O - und K_2O -Gehalte in zwölf untersuchten Mosaikgläsern.

Die hohen Na_2O - und niedrigen K_2O -Anteile zeigen, dass es sich hier um die übliche römische Glasrezeptur von so genannten Soda-Kalk-Gläsern handelt, bei der man den Alkalienanteil in Form von mineralischer Soda (Trona) zugeführt hat. Abb. 84 verdeutlicht die Übereinstimmung der Grundrezeptur der 11 Würzburger Mosaikgläser mit der anderer römischer Gläser [162]. Die Werte sind auf 100 Gew.% normierte Analysen, nachdem von ihnen die färbenden Zusätze (CuO , MnO , Sb_2O_3 , SnO_2 , PbO , CoO) subtrahiert wurden. Die Konzentrationen der Würzburger Gläser sind Durchschnittswerte aus jeweils mehreren Mikrosondenanalysen pro Farbe und Probe.

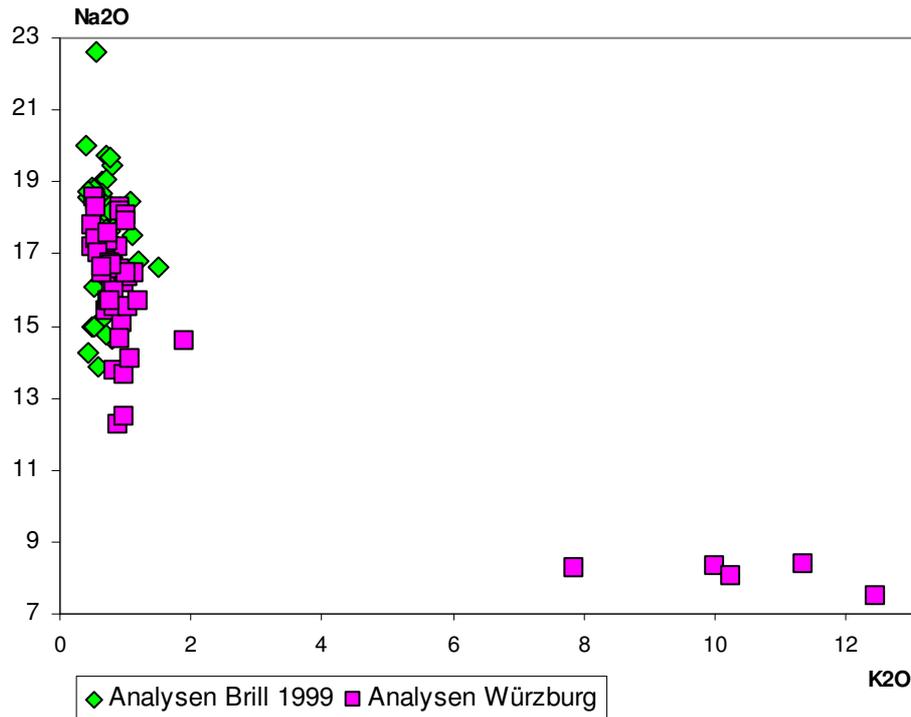


Abb. 84. Beziehung zwischen K₂O- und Na₂O-Gehalten in zwölf untersuchten Mosaikgläsern aus Würzburg und fünfundvierzig hellenistischen und römischen Gläsern (Brill 1999).

Im Falle von Probe Kat. Nr. 103 muss, wie die deutlich erhöhten K₂O-Werte zeigen, ein anderes Flussmittel verwendet worden sein. Wahrscheinlich wurde hier Holzasche eingesetzt, was eine Einordnung des Glasfragments ins Hochmittelalter nahe legt. Abb. 85 zeigt die deutlich unterschiedliche Verteilung der Na₂O- und K₂O-Gehalte in den 11 Proben (Kat. Nr. 2, 6, 7, 29, 33, 60, 78, 83, 87, 93 und 102) und in Probe Kat. Nr. 103. Die Werte sind auf 100 Gew.% normierte Analysen, nachdem von ihnen die färbenden Zusätze (CuO, MnO, Sb₂O₃, SnO₂, PbO, CoO) subtrahiert wurden.

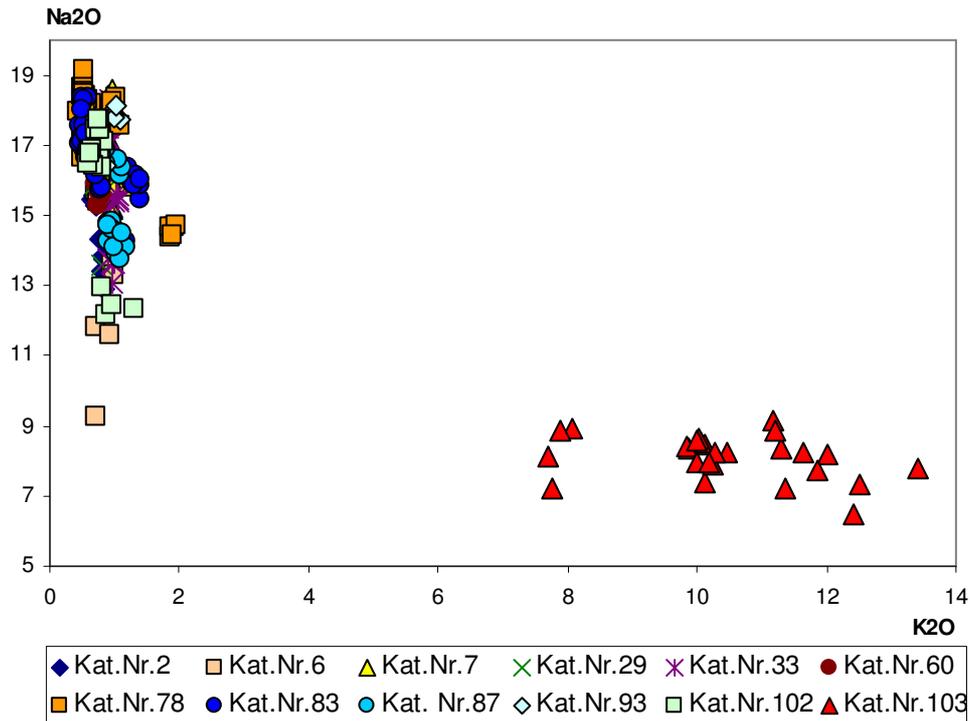


Abb. 85: Beziehung zwischen K₂O-Gehalten und Na₂O-Gehalten in allen zwölf untersuchten Mosaikgläsern.

13.2.4 Magnesium

Ein weiteres wichtiges Kriterium für die zeitliche Einordnung der Mosaikgläser auf Grund ihrer Rezeptur ist der Gehalt an MgO im Glas. Dieser ist in allen 12 Würzburger Fragmenten relativ niedrig, mit einem durchschnittlichen Wert von 0,8 Gew.% (Streubereich 0,4–2,3 Gew.%), was dafür spricht, dass Verunreinigungen wie z.B. Magnesium-Silikatminerale im Sandanteil (Pyroxene, Amphibole, Glimmer) oder Dolomit aus dem Kalkanteil der Glasmasse für die MgO-Konzentration verantwortlich sind. Wäre Pflanzenasche, wie in altägyptischen oder mesopotamischen Gläsern, als Flussmittel verwendet worden, müssten höhere MgO-Gehalte vorliegen [163].

13.2.5 Phosphor

Ein weiteres Unterscheidungskriterium für die in den Gläsern verwendeten Flussmittel stellt der Phosphor-Gehalt in Form von P₂O₅ dar. In Soda-Kalk-Gläsern liegen äußerst niedrige Konzentrationen vor, da der Phosphor höchstens unabsichtlich als Verunreinigung aus dem Sand oder Kalk (in Form von Apatit) in die Glasschmelze gelangt [164]. So zeigen die 11

Würzburger Proben (Kat. Nr. 2, 6, 7, 29, 33, 60, 78, 83, 87, 93 und 102), die als Soda-Kalk-Gläser eingestuft werden können, auch einen durchschnittlich sehr niedrigen P_2O_5 -Anteil von 0,2 Gew.% (Streubereich bis 0,8 Gew.%).

Wird Holzasche als Flussmittel verwendet, so kann diese Asche mit P_2O_5 angereichert sein, was zu höheren P_2O_5 -Gehalten im Glas führt [165]. Dies ist der Fall bei Probe Kat. Nr. 103, bei der ein P_2O_5 -Anteil von 1,6 Gew.% vorliegt. Abb. 86 zeigt die unterschiedlichen Konzentrationen von P_2O_5 und K_2O in den 12 Würzburger Mosaikgläsern.

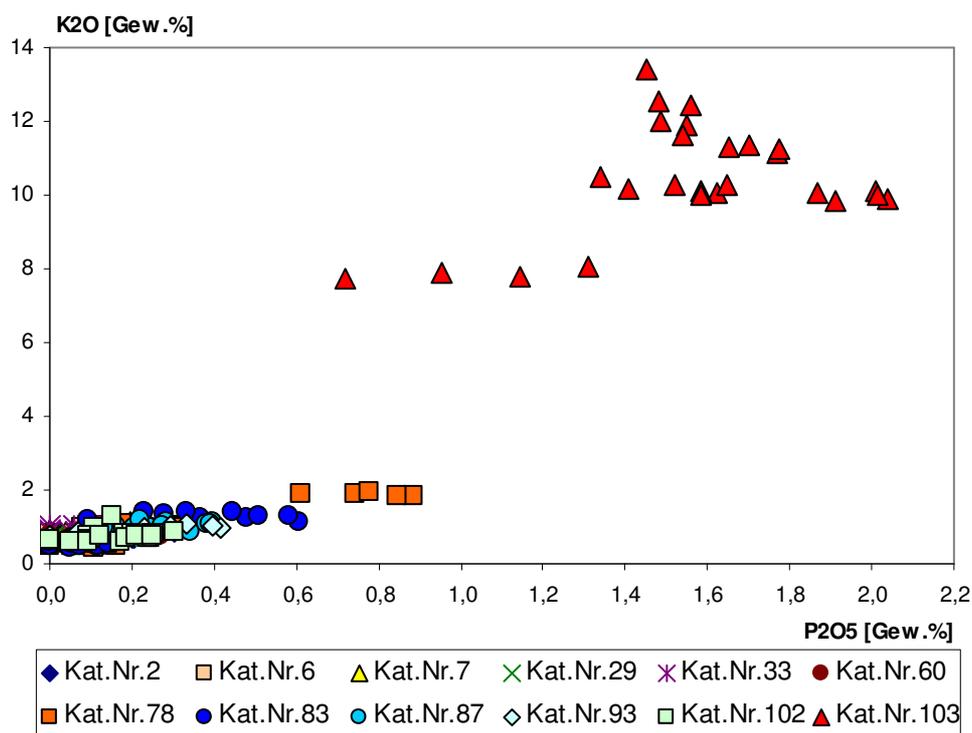


Abb. 86: Beziehung zwischen P_2O_5 -Gehalten und K_2O -Gehalten in den zwölf untersuchten Mosaikgläsern.

13.2.6 Chlor

Um die Schmelztemperatur der Glasschmelze abzusenken bedienen sich die antiken Glasmacher kleiner Mengen Kochsalz ($NaCl$). Auch die Würzburger Mosaikgläser weisen in allen 12 Proben einen Chlor-Gehalt von 0,3–1,3 Gew.% auf, der durchschnittliche Cl -Anteil liegt bei 0,9 Gew.%. Die geringe Variationsbreite lässt darauf schließen, dass das Chlor absichtlich, wahrscheinlich in Form von $NaCl$, zugegeben wurde, womit sich der Schmelzpunkt eines Na_2O - CaO - SiO_2 -Gemisches um ca. $100^\circ C$ senken ließ [166]. Abb. 87 zeigt die Korrelation zwischen den Na_2O - und Cl -Konzentrationen, die auf eine Verwendung

von Kochsalz hindeuten. Die Werte sind auf 100 Gew.% normierte Analysen, nachdem von ihnen die färbenden Zusätze (CuO, MnO, Sb₂O₃, SnO₂, PbO, CoO) subtrahiert wurden. Wird aber zu viel Salz verwendet (mehr als 1,5-2 Gew.% NaCl), so kann sich auf der Oberfläche der Glasschmelze ein Schaum bilden, der die weitere Glasfertigung stören würde [167]. Offenbar kannten die römischen Glasmacher Vor- und Nachteile des Einsatzes von Kochsalz genau, da die Chlor-Gehalte in keiner Probe einen Anteil von 1,3 Gew.% übersteigen.

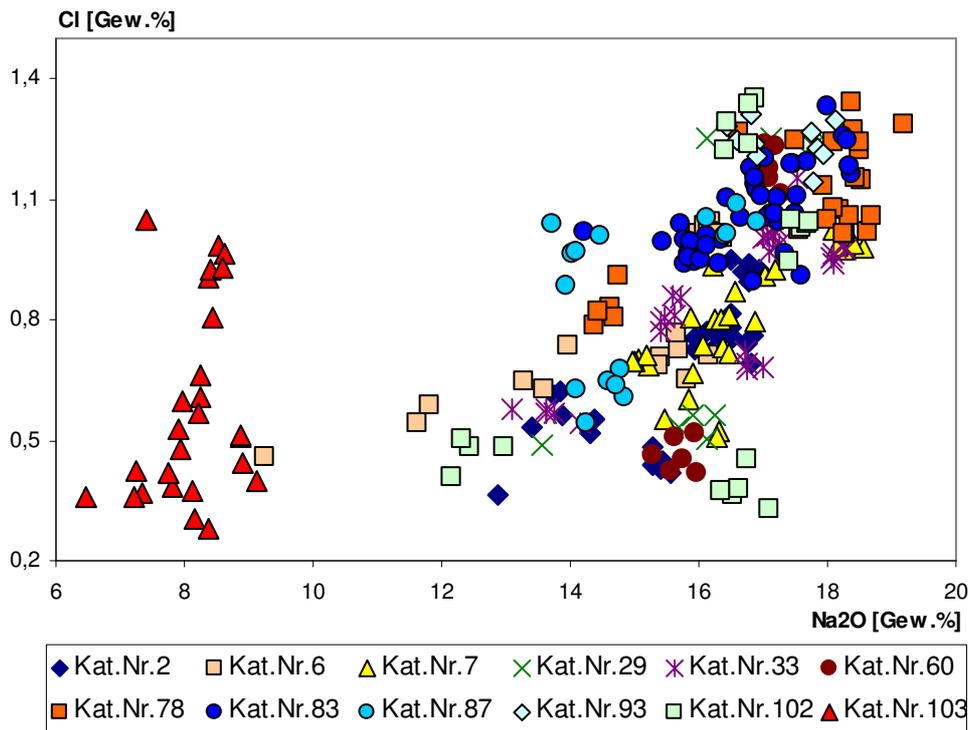


Abb. 87: Beziehung zwischen Cl-Gehalten und Na₂O-Gehalten in zwölf untersuchten Mosaikgläsern.

13.2.7 Farbgebende Komponenten

13.2.7.1 Mangan

In den Gläsern die einen violetten Farbton aufweisen (Kat. Nr. 2, 7, 33, 78 und 83), ist Mangan mit stark variierenden Gehalten von 1,4-3,3 Gew.% vorhanden. In Probe Kat. Nr. 103 lassen sich sogar MnO-Konzentrationen von 3,4-6,7 Gew.% nachweisen.

Die Farbskala der violett gefärbten Gläser (verantwortlich für die Färbung ist das dreiwertige Mn³⁺-Ion) reicht von rosa bis dunkelviolet, wobei im Auflicht manche Gläser sogar eine dunkelbraune bis schwarze Färbung zeigen. Eine Korrelation zwischen dem Mangan-Gehalt

des Glases und der Intensität der violetten Farbe lässt sich eindeutig nachweisen. Während in der rosavioletten Probe Kat. Nr. 2 der MnO-Anteil bei 1,5 Gew.% liegt, zeigt die violette Probe Kat. Nr. 7 bereits einen MnO-Anteil von 2 Gew.%, und der Gehalt der dunkelbraunvioletten Probe Kat. Nr. 78 liegt sogar bei 3,2 Gew.% MnO. In Abb. 88 sind die MnO-Gehalte der einzelnen violetten Proben aufgeführt. Der durchschnittliche MnO-Gehalt (ausgenommen die stark abweichenden Werte von Probe Kat. Nr.103) liegt bei 2,2 Gew.%.

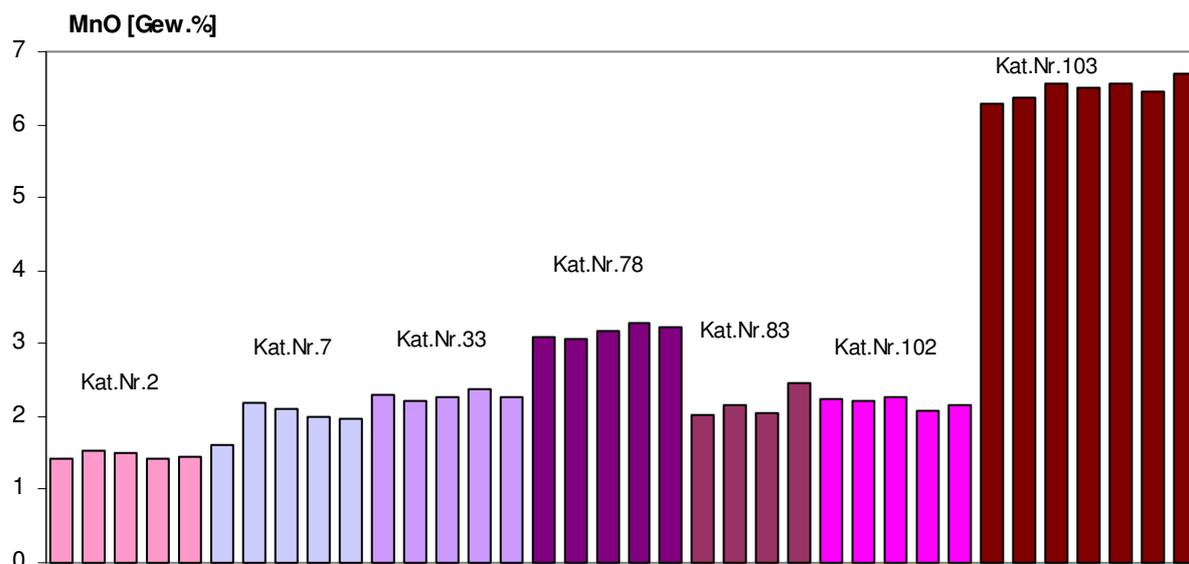


Abb. 88: Die MnO-Gehalte in Gew.% in den untersuchten Mangan-violetten Gläsern.

Auch in Gläsern ohne einen violetten Farbton können die MnO-Anteile bis zu 1,5 Gew.% erreichen. Die Soda-Kalk-Gläser sind auf Grund von zweiwertigem Eisen, das fast immer in den Rohstoffen vorhanden war, leicht blaugrünlich gefärbt. Diese stark färbenden Fe^{2+} -Ionen müssen zu einer wesentlich weniger stark färbenden dreiwertigen Form [168] (gelblich) aufoxidiert werden, damit eine Entfärbung eintritt. Hierzu wurde meist Braunstein (MnO_2) als Oxidationsmittel zur Glasmasse zugesetzt [169]. Allerdings kann man erst ab einem Anteil von 0,6 Gew.% MnO davon ausgehen, dass das Mangan nicht als Verunreinigung (z. B. aus dem Sand, Kalk oder einem wieder verwendeten Altglas) [140], in die Glasmasse gelangt ist, sondern absichtlich zum Färben oder auch Entfärben zugesetzt wurde [170]. Eine systematische und fest definierte Beimengung von Mangan zur Entfärbung kann in den Würzburger Mosaikgläsern aber nicht nachgewiesen werden, die Korrelation zwischen Eisen- und Mangan-Konzentrationen ist, wie Abb. 89 zeigt, nur sehr schwach vorhanden.

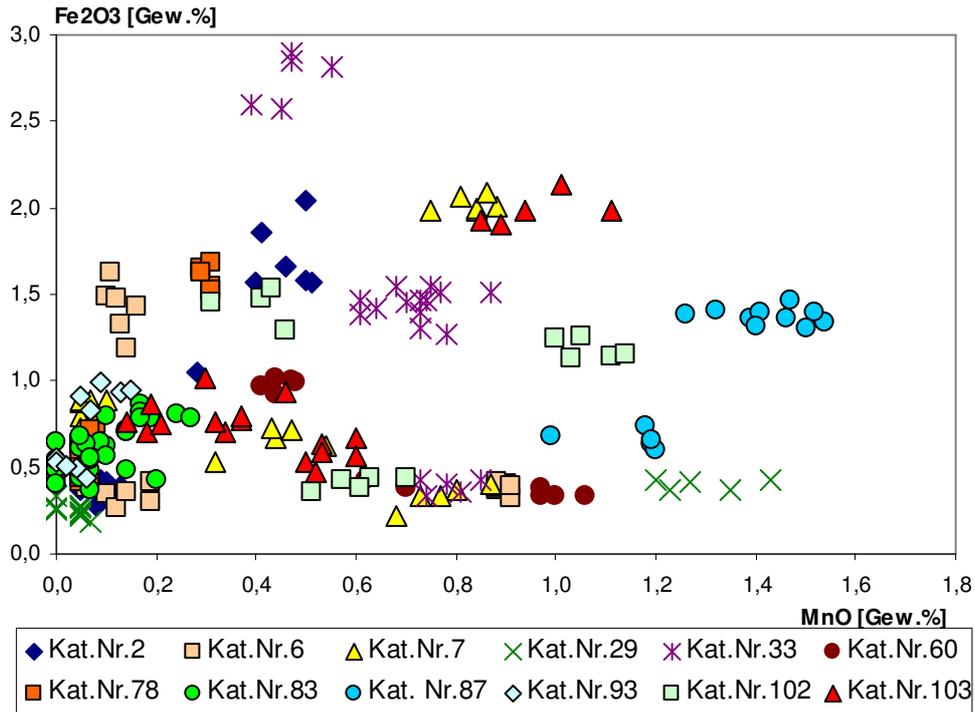


Abb. 89: Beziehung zwischen MnO- und FeO-Gehalten in den nicht violetten Gläsern.

13.2.7.2 Kupfer

Zweiwertige Kupferionen (Cu^{2+}) sind für den hellblauen bis blaugrünen Farbton der Würzburger Mosaikgläser (Kat.Nr. 2, 6, 78, 83 und 93) verantwortlich. Die CuO -Anteile liegen dort zwischen 1-3 Gew.%; einzig in der olivgrünen Probe (Kat. Nr. 7) konnten höhere Konzentrationen von 4,6-5,1 Gew.% nachgewiesen werden. Auch die blassgrüne Farbe von Probe Kat.Nr 103 ist auf den hohen CuO -Gehalt von 2,6-3,6 Gew.% zurückzuführen. Das Kupfer wurde der Schmelze wahrscheinlich in Form von Bronze (einer Kupfer-Zinn-Legierung) zugegeben, was auch den stets vorhandenen Zinngehalt von 0,1-0,7 Gew.% in den blauen und grünen Gläsern erklären würde. Grundsätzlich kann man nur von einem Zusatz von Zinn aus der Bronze ausgehen, wenn die Zinn-Gehalte deutlich niedriger sind, als die CuO -Konzentrationen. Da der Zinn-Anteil von antiken Bronzen zwischen 5-30 Gew.% liegt, darf er auch in den Gläsern ein Drittel des Kupfer-Anteils nicht überschreiten [171]. Im Falle von Probe Kat. Nr 103 müssen die hohen Zinn-Konzentrationen also eine andere Ursache haben.

Wie Abb. 90 zeigt, wurden neben den Kupferkonzentrationen auch immer unterschiedliche hohe Anteile an PbO nachgewiesen. Die Konzentrationen sind Durchschnittswerte aus jeweils mehreren Mikrosondenanalysen pro Probe. Es lässt sich beobachten, dass die Blei-Anteile

von grünen Gläsern (Kat. Nr. 7: 9,5–12 Gew.%; Kat. Nr. 103: 23,1–25,6 Gew.%) deutlich höher liegen, als diejenigen der blauen Gläser mit durchschnittlich weniger als 3,2 Gew.%. Offenbar sorgt erst die Kombination von Cu^{2+} und Pb^{2+} im Glas für einen grünen Farbton [172].

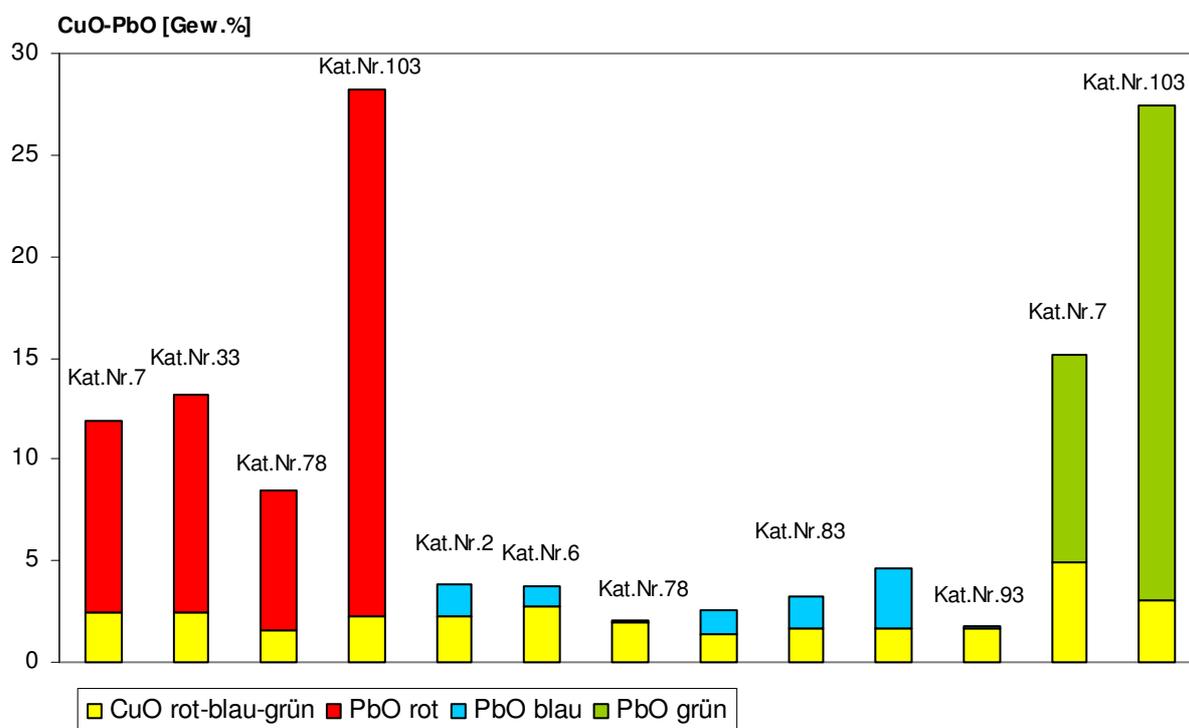


Abb. 90: Die Gehalte in Gew.% von CuO und PbO in den untersuchten roten, blauen und grünen Gläsern.

Neben den blauen und grünen Gläsern weisen aber auch Gläser mit einer opakroten Färbung erhöhte Kupfergehalte zwischen 1,3–3,2 Gew.% auf. Hier liegen allerdings keine zweiwertigen Kupferionen (Cu^{2+}) vor, sondern einwertiges Cu^{1+} in Form von kristallinem Kuprit (Cu_2O). Detailliert wird die Zugabe von Kuprit in antiken Gläsern im Kapitel Raman-Messungen behandelt werden.

Für die verschiedenen Farbtöne von blutrot bis braunrot sind unter anderem die verschiedenen FeO-Anteile verantwortlich. Da das Eisen in der Glasschmelze bei stark reduzierenden Ofenbedingungen in der zweiwertigen Form vorliegt, ist das Grundglas nicht farblos, sondern grünlich, was sich auf die verschiedenen Schattierungen der roten Farbe auswirkt [173].

In allen roten Gläsern (Kat. Nr. 7, 33, 78 und 103) wurden zusätzlich auch beträchtliche PbO-Gehalte gemessen. Sie liegen zwischen 6,6–11,1 Gew.%, auffällig hoch sind sie in der Probe Kat. Nr. 103 (23,9–27,6 Gew.%). Außer bei der Probe Kat. Nr. 103 weisen Kupfer und Blei

eine positive Korrelation auf: Mit wachsendem Cu-Gehalt ist auch eine Zunahme des Pb-Anteils zu beobachten (Abb. 91).

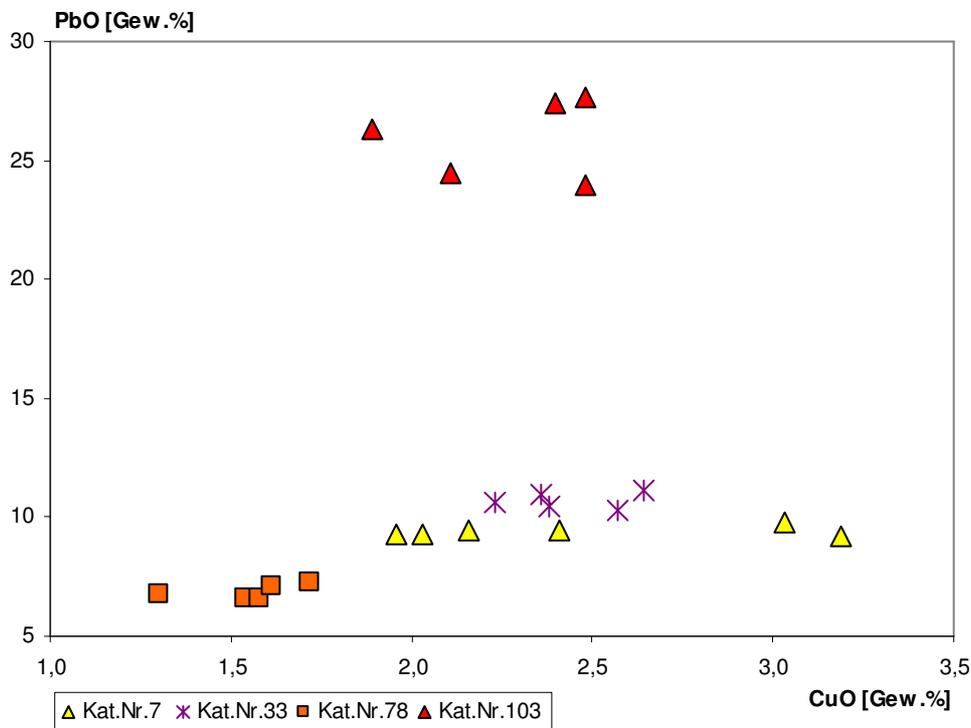


Abb. 91: Beziehung zwischen CuO- und PbO-Gehalten in den opakroten Gläsern.

In den vier roten Proben wurde ebenfalls in unterschiedlicher Konzentration Zinn nachgewiesen (0,1–3,3 Gew.%). Im Falle der Proben Kat. Nr. 33, 78, und 103 mit Sn-Gehalten zwischen 0,1–0,9 Gew.% und Cu-Gehalten zwischen 1,3–2,6 Gew.% stammt der Zinn-Gehalt wahrscheinlich aus der als Kupferquelle dienenden zugesetzten Bronze. Bei der Probe Kat. Nr. 7 mit Sn-Gehalten zwischen 3,2–3,4 Gew.% und Cu-Gehalten zwischen 2–3,2 Gew.% muss das Zinn auf eine andere Art und Weise ins Glas gelangt sein.

13.2.7.3 Kobalt

Schon sehr geringe Mengen von zweiwertigem Co^{2+} im Glas können eine tiefblaue Färbung hervorrufen. Die CoO -Anteile in vier blauen Proben der Würzburger Mosaikgläser (Kat. Nr. 33, 60, 87, 102) liegen zwischen 0,03 und 0,17 Gew.% (Abb. 92, Nachweisgrenze: 0,03 Gew.%). Einzig Probe Kat. Nr. 103 weist eine deutlich höhere CoO -Konzentration von 0,28–0,4 Gew.% auf, die allerdings noch im Variationsbereich von römischen Glasrezepturen liegt [174].

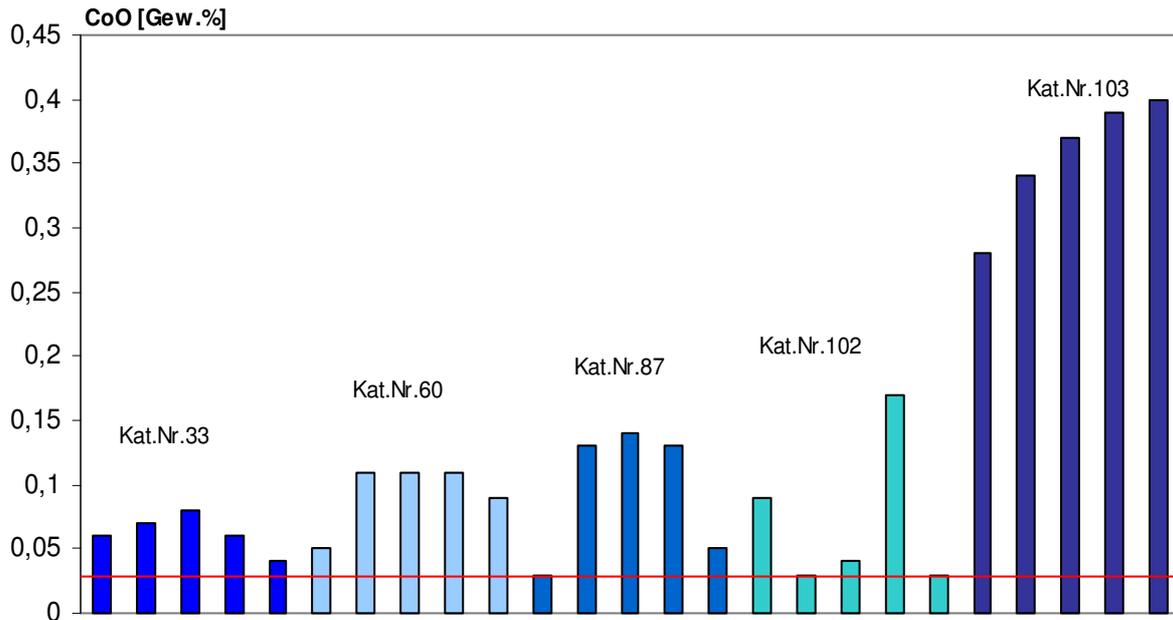


Abb. 92: Die CoO-Gehalte in Gew. % in den untersuchten Co-blauen Gläsern.

Geringe Konzentrationen von Arsen, die in Probe Kat. Nr. 103 nachgewiesen werden konnten, weisen auf den Einsatz eines arsenhaltigen Kobalterzes [175] hin, das wahrscheinlich aus einer Lagerstätte am Schneeberg (Deutschland) stammt, in der allerdings erst seit 1520 Erz abgebaut wurde [176].

13.2.7.4 Eisen

In allen 12 Würzburger Mosaikglasfragmenten wurden verschieden hohe Konzentrationen von Eisen nachgewiesen (0,2–2,9 Gew.%), die sich aus den Gehalten der zweiwertigen und dreiwertigen Eisenionen im Glas zusammensetzen. Während zweiwertiges Eisen zu einer blaugrünen Färbung führt, sind dreiwertige Eisenionen für eine braungelbe Farbe verantwortlich. Die Farbe der beiden bernsteinfarbenen Gläser (Kat. Nr. 2, 29) ist auf sehr geringe Anteile (0,2–0,4 Gew.%) von dreiwertigem Eisen in der Glasschmelze zurückzuführen, weitere färbende Komponenten wie CuO, CoO oder MnO fehlen dagegen völlig. Auch der schwarzbraune Farbton von Probe Kat. Nr. 29 wird durch Eisenionen verursacht. Das so genannte Eisenschwarz entsteht in einer intermediären Ofenatmosphäre durch Zugabe von Magnetit (Fe_3O_4), der sowohl zweiwertiges, als auch dreiwertiges Eisen enthält. Die schlechten Analyseergebnisse von 90–94 Gew.% sind wahrscheinlich auf fehlendes Natrium zurückzuführen, das durch Korrosion aus dem Glas ausgelaugt worden ist.

Die blaugrüne Farbe, die durch zweiwertiges Eisen hervorgerufen wird, war oft unerwünscht und nur durch eine Verunreinigung des Sandes in die Glasmasse gelangt. Wie schon in Kapitel Mangan erwähnt, konnte sie durch Zusatz von Braunstein entfernt werden.

Die unterschiedlichen Farben der Gläser sind also nicht nur auf die verschiedenen Eisenkonzentrationen zurückzuführen, sondern hängen ebenso von Zusätzen wie Mangan, sowie der Atmosphäre, der Temperatur und der Dauer des Schmelzvorgangs ab [177].

13.2.7.5 Blei

In den Glasfragmenten der 12 Würzburger Mosaikgläser konnten in fast allen Farben stark variierende PbO-Gehalte nachgewiesen werden (Abb. 93). PbO weist einen sehr großen Streubereich von unter Nachweisgrenze bis 33,4 Gew.% auf. Es ist in allen opakgelben Gläsern mit einem Anteil von 3,7 bis 33,4 Gew.%, in opakroten Gläsern mit einem Anteil von 6,6–27,6 Gew.% und in opakgrünen Gläsern mit einem Anteil von 9,5–25,6 Gew.% enthalten. In den durchsichtigen kobaltblauen, Fe-gefärbten bernsteinfarbenen bzw. dunkelbraunen, grauen und Mn-gefärbten violetten Gläsern ist PbO mit extrem niedrigen Gehalten bis 0,3 Gew.% vertreten. Einen hohen PbO-Anteil von 15–15,6 Gew.% enthält das dunkelbraune-schwarze Glas der Probe Kat. Nr. 103.

Extrem variable PbO-Gehalte bis 13,1 Gew.% weist das opakweiße Glas auf. In den Proben Kat. Nr. 2. 29. 60. 78. 102 liegen die PbO-Werte unter 0,1 Gew.%, oft unter der Nachweisgrenze, und in den Proben Kat. Nr. 6. 7. 33. 83. 103 erreichen sie 13,1 Gew.%.

In den Cu-gefärbten opaken und durchsichtigen blauen bis blaugrünen Gläsern liegt PbO mit einer Konzentration bis 1,9 Gew.% vor. Der PbO-Anteil ist in den Cu-blauen Gläsern von der Glastransparenz oder -trübheit völlig unabhängig: PbO kann sowohl in durchsichtigen (Kat. Nr. 2. 6. 93) als auch in opaken (Kat. Nr. 78. 83) Gläsern völlig fehlen oder in oben genannten Anteilen vertreten sein.

Die sehr stark variierenden Pb-Anteile im Mosaikglas lassen vermuten, dass das Blei dem Glas teilweise nicht bewusst zugegeben wurde, sondern auch auf Verunreinigungen oder Wiederverwendung der Glasscherben zurückzuführen ist [140]. Das lässt sich allerdings nur für die Proben annehmen, in denen der PbO-Gehalt niedriger als 0,5 Gew.% ist. In allen anderen Fällen wurde Blei der Glasschmelze bewusst zugeführt, entweder um die Schmelztemperatur der Glasmatrix zu senken oder um die Löslichkeit der Metalle wie Kupfer oder Antimon zu erhöhen [145].

Gläsern um Bleiantimonat, in den weißen Gläsern um Calciumantimonat, in den gelbgrünen und schwarzen Gläsern um Kassiterit und in den roten Gläsern um Kuprit handelt.

Mittels Mikrosondenanalysen ist allerdings nur eine Bestimmung der Hauptelemente der Kristallite möglich, eine genaue Identifizierung der Mineralien wird mittels Mikro-Ramanspektroskopie vorgenommen.

13.3 Mikro-Raman-spektroskopische Untersuchungen

13.3.1 Weiße opake Gläser

Calciumantimonate

Die Mikrosondenanalysen der opakweißen Gläser (Kat. Nr. 2. 7. 29. 33. 60. 78. 83. 87. 102. 103) weisen mit ihren erhöhten Konzentrationen von Sb_2O_3 darauf hin, dass Calciumantimonate für die trübe Färbung verantwortlich sind. Die Kristallite mit einem Durchmesser von 1-10 μm , die im Rückstreuелеlektronen-Bild beobachtet werden, sind mit Hilfe der Mikro-Raman-Spektroskopie einer genauen Untersuchung unterzogen worden.

Calciumantimonat kann in zwei verschiedenen Formen kristallisieren. Während CaSb_2O_6 ein hexagonales Gitter bildet, kristallisiert $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ in einem orthorhombischen Gitter aus.

Synthese der Referenzmaterialien

Da zumindest vom hexagonalen CaSb_2O_6 in der Literatur kein Raman-Spektrum vorliegt, wurden die beiden Verbindungen synthetisiert, um anschließend die Referenzspektren mit den Spektren der opakweißen Gläser vergleichen zu können.

Zur Synthese[178] von CaSb_2O_6 werden Calciumcarbonat (CaCO_3) und Antimonoxid (Sb_2O_3) im molaren Verhältnis von 1:1 in einem Mörser vermischt und anschließend bei 1100°C für 10 Stunden in einem Muffelofen gebrannt. Man erhält CaSb_2O_6 als farbloses Pulver.

Auf die gleiche Weise, aber mit einem molaren Verhältnis von Calciumcarbonat (CaCO_3) zu Antimonoxid (Sb_2O_3) von 2:1 wird die Darstellung von $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ausgeführt. Auch hier erhält man $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ als farbloses Pulver.

Mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie konnten die beiden Proben eindeutig als CaSb_2O_6 und $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ identifiziert werden, allerdings ergaben die Analysen, dass die beiden Calciumantimonate meist nebeneinander entstehen (Anhang II).

Das Raman-Spektrum von CaSb_2O_6 ist in Abb. 94 dargestellt. Die charakteristischen Banden der hexagonalen Form des Calciumantimonats liegen in Übereinstimmung mit der Literatur [179] bei 234, 323, 335, 517 und 666 cm^{-1} .

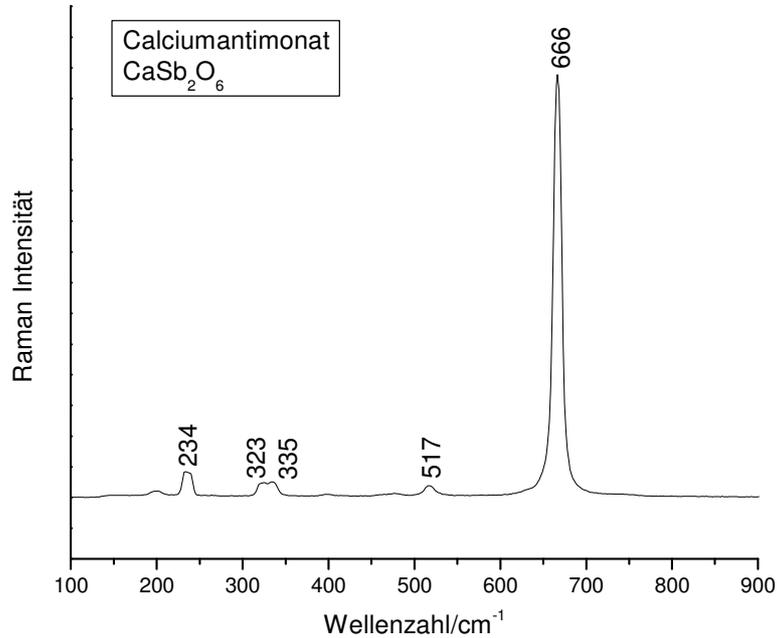


Abb. 94: Raman-Spektrum von hexagonalem CaSb_2O_6 .

Im Vergleich dazu sind die charakteristischen Banden von orthorhombischem $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, wie Abb. 95 zeigt, bei 318, 367, 472, 624, 781 und 821 cm^{-1} zu finden.

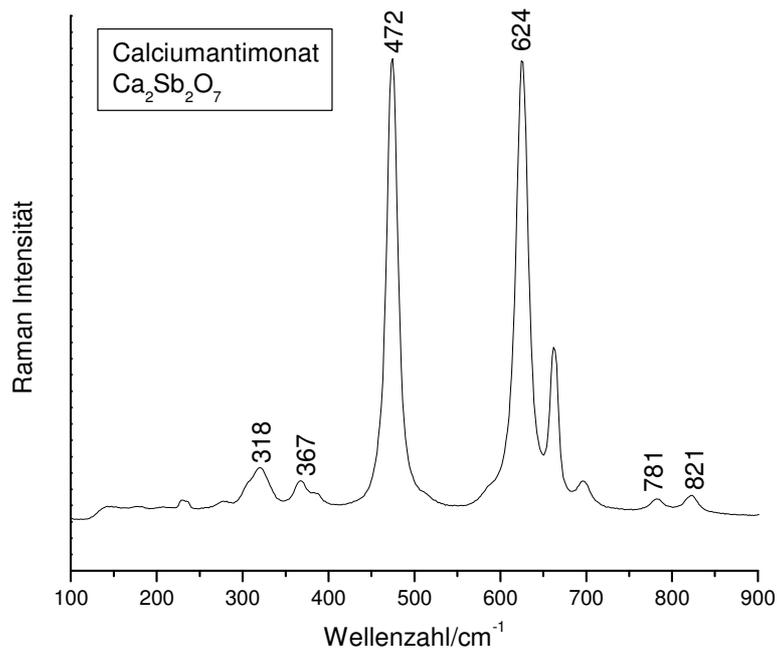


Abb. 95: Raman-Spektrum von orthorhombischem $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$.

In den Mosaikgläsern des Martin-von-Wagner-Museums mit einer opakweißen Färbung, findet sich, bis auf eine Ausnahme, orthorhombisches Calciumantimonat als Trübungsmittel. Stellvertretend für alle derartigen Proben (Kat. Nr. 7, 29, 33, 60, 78, 83, 87, 102, 103), wird in Abb. 96 das Spektrum von Fragment Kat. Nr. 83 mit den typischen Banden von $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ bei 322, 369, 476, 628, 785 und 825 cm^{-1} dargestellt.

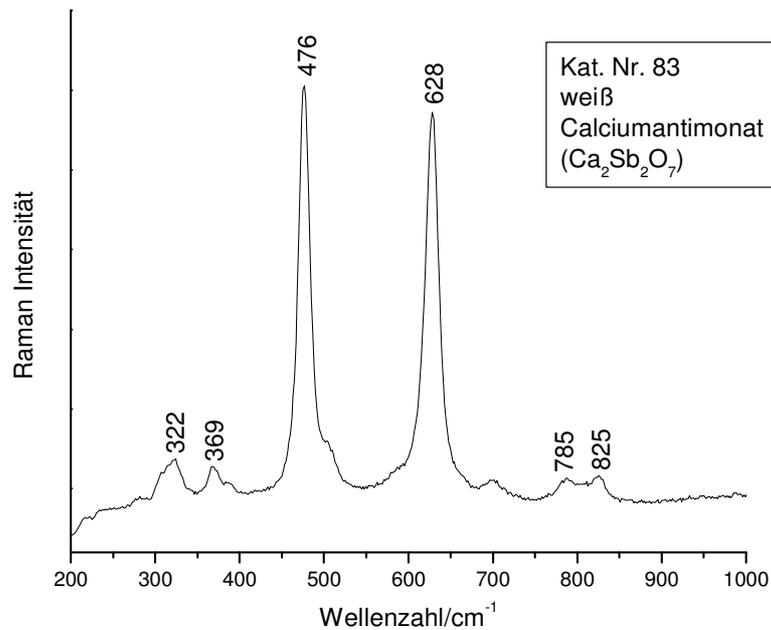


Abb. 96: Raman-Spektrum von $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ in Fragment Kat. Nr. 83 opakweiß.

Einzig im Falle von Probe Kat. Nr. 2 konnten beide Kristallformen des Calciumantimonats nachgewiesen werden.

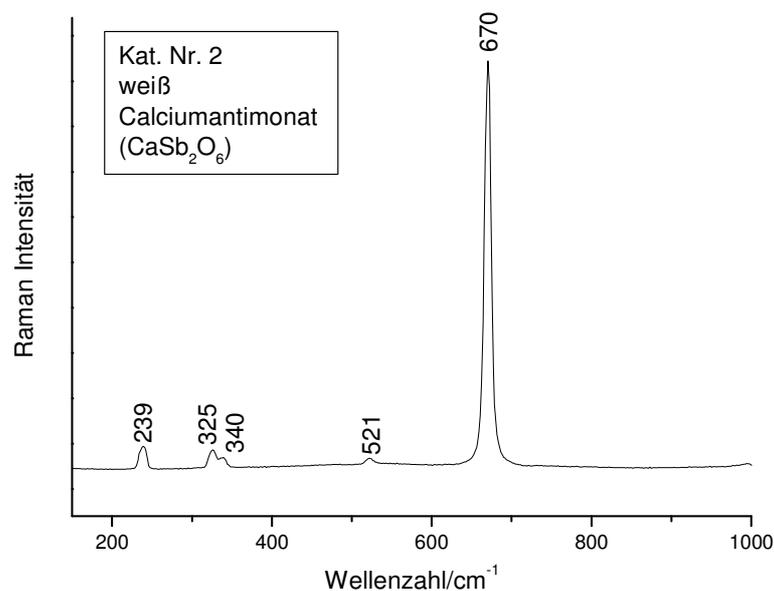


Abb. 97: Raman-Spektrum von CaSb_2O_6 in Fragment Kat. Nr. 2 opakweiß.

Abb. 97 zeigt das Spektrum von einer weiß gefärbten Stelle in Probe Kat. Nr. 2 mit den charakteristischen Banden von CaSb_2O_6 bei 239, 325, 340, 521 und 670 cm^{-1} , während in Abb. 98 ein Spektrum der gleichen Probe mit den typischen Banden von $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ bei 329, 374, 481, 634, 790 und 829 cm^{-1} dargestellt ist.

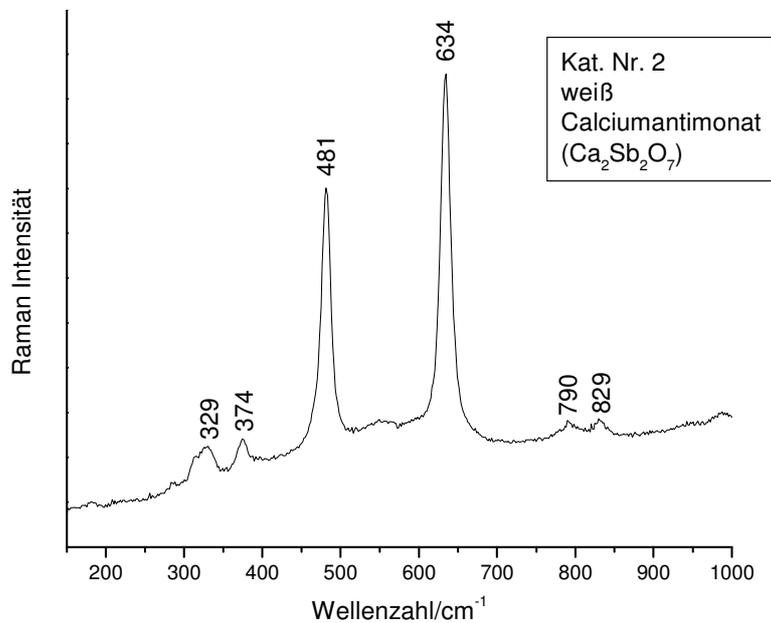


Abb. 98: Raman-Spektrum von $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ in Fragment Kat. Nr. 2 opakweiß.

Das Nebeneinander der beiden Verbindungen deutet darauf hin, dass die Glasmacher nicht absichtlich eine der beiden Formen herstellen wollten, sondern diese nur zufällig beim Abkühlen entstanden sind.

13.3.2 Gelbe opake Gläser

Auch in den opakgelb gefärbten Mosaikgläsern aus Würzburg konnte mittels Mikro-Ramanspektroskopie das Trübungsmittel identifiziert werden. Es handelt sich in allen untersuchten opakgelben Fragmenten (Kat. Nr. 2, 6, 7, 33, 78, 83, 87, 93, 102) um Bleiantimonat ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$).

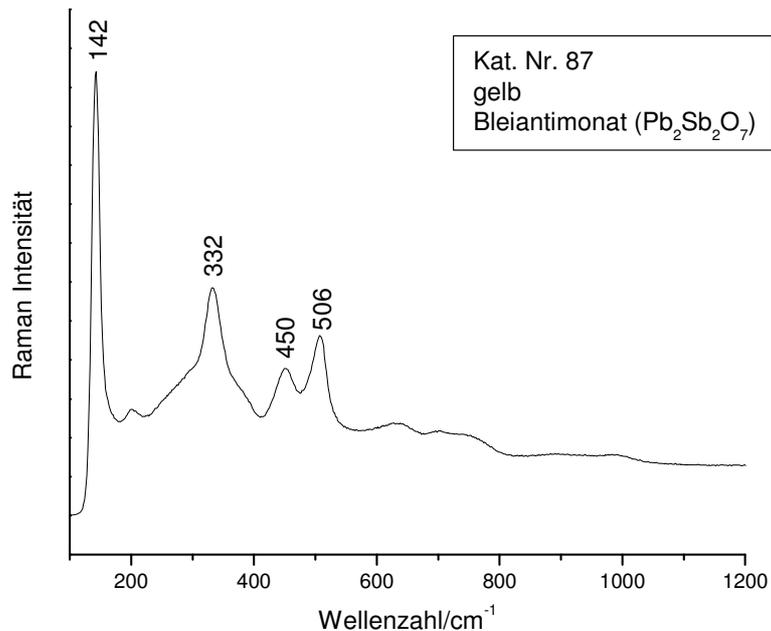


Abb. 99: Raman-Spektrum von $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ in Fragment Kat. Nr. 87 opakgelb.

In Abb. 99 ist exemplarisch für alle Proben mit Bleiantimonat als Trübungs- und Färbemittel das Raman-Spektrum von Fragment Kat. Nr. 87 mit den charakteristischen Banden von $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ bei 142, 332, 450 und 506 cm^{-1} dargestellt [180].

Allerdings lassen sich die hohen Blei-Gehalte (bis 33,4 Gew.%) in einigen gelben Gläsern nicht allein auf das Bleiantimonat zurückführen, da die Anteile von Antimonoxid wesentlich niedriger liegen. Offenbar wurde Blei hier in großem Überschuss zugesetzt, um die Schmelztemperatur der Glasmasse zu senken und die Dichte zu erhöhen.

Die Verwendung von synthetisch hergestelltem Bleiantimonat in gelben Fayencen geht zurück auf die Zeit von 1570-1293 v. Chr. im alten Ägypten. Damals muss bereits eine Quelle für Antimon bekannt gewesen sein, dass zusammen mit Bleioxid (PbO) das tiefgelbe Bleiantimonat ergibt. Das Wissen über die Herstellung wurde seitdem einige Male verloren und wieder entdeckt. Seine größte Popularität hatte Bleiantimonat als so genanntes „Neapel Gelb“ in Europa zwischen den Jahren 1750 und 1850 [181].

13.3.3 Rote opake Gläser

Obwohl die färbenden Kristallite in den opakroten Gläsern mit einem Durchmesser von 0,5-1 μm nur überaus klein sind, konnte die mineralische Verbindung als Kuprit (Cu_2O) identifiziert werden. Die charakteristischen Raman-Banden von Cu_2O in Probe Kat. Nr. 103 bei 154 und 216 cm^{-1} sind in Abb. 100 dargestellt [182].

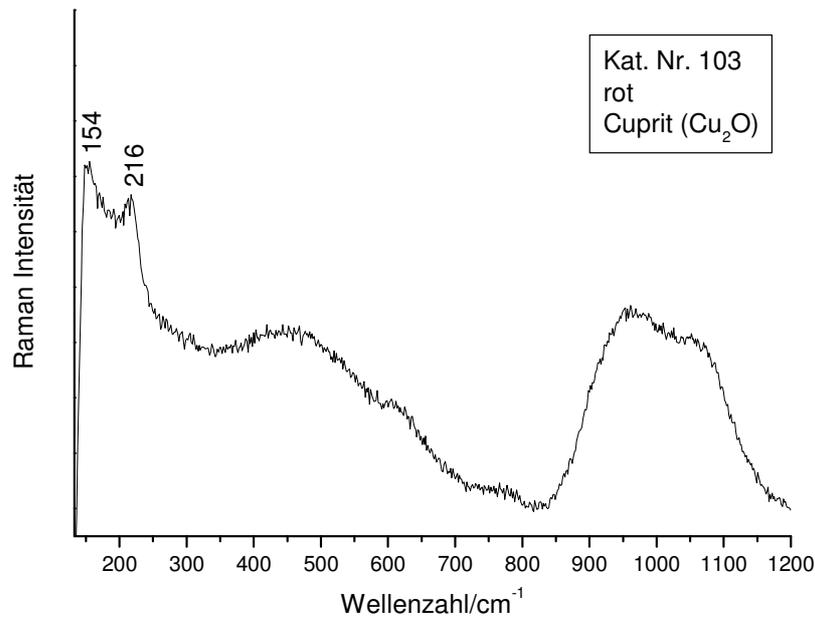


Abb. 100: Raman-Spektrum von Cu₂O in Fragment Kat. Nr. 103 opakrot.

Um die Bildung von Kuprit-Kristalliten in der Glasschmelze zu fördern, musste in einer reduzierenden Ofenatmosphäre gearbeitet werden, da so die in der Schmelze gelösten zweiwertigen Kupferionen (Cu²⁺) zu einwertigen Kupferionen (Cu¹⁺) reduziert werden konnten. Beim langsamen Abkühlen der Schmelze bildet sich dann das Cu₂O, das für die opakrote Farbe verantwortlich ist [183].

Wie die Mikrosondenmessungen gezeigt haben, liegen bei allen opakroten Gläsern auch erhöhte PbO-Konzentrationen vor. Auch im Raman-Spektrum lassen sich Bleikonzentrationen im Glas mittels einer Bande bei 980 cm⁻¹ nachweisen [184].

Besonders deutlich ist die für Bleiglas typische Raman-Bande bei 984 cm⁻¹ neben der Bande von Kuprit bei 154 cm⁻¹ im Raman-Spektrum von Probe Kat. Nr. 7 in Abb. 101 zu erkennen.

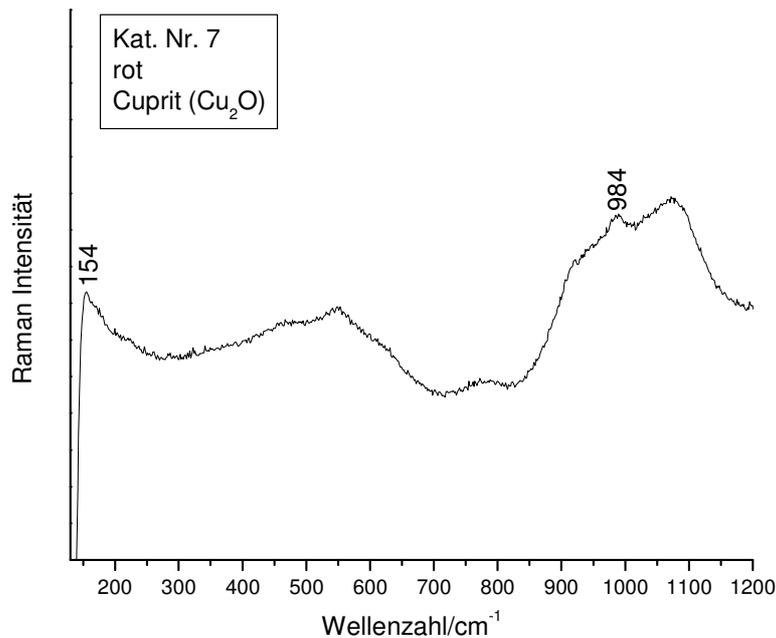


Abb. 101: Raman-Spektrum von Fragment Kat. Nr. 7 opakrot mit den charakteristischen Raman-Banden von Cuprit im Bleiglas.

Die Produktion von opakroten Gläsern durch Zusatz von Kupfer zur Glasrezeptur, ist seit dem 2. vorchristlichen Jahrtausend bekannt und fand in der Antike weite Verbreitung. Ausschlaggebend für den Farbton ist die Größe der Kuprit-Kristallite im Glas: je größer die Kristalle, desto heller die Farbe. Durch den Zusatz von Blei zur kupferreichen Schmelze konnte das Kristallwachstum und somit der Farbton genau eingestellt werden. Durch die Anwesenheit des Bleis wird die Anzahl der Kristalle erhöht, nicht aber deren Größe [145]. Außerdem wird die Dichte der Schmelze durch das PbO erhöht und damit eine bessere Verteilung der schweren Kuprit-Kristallite und eine homogenere Glasfarbe erzielt [185]. Dies zeigt sich auch bei den opakroten Würzburger Mosaikgläsern. Wie die Rückstreuелеktronen-Bilder zeigen, nimmt mit steigendem PbO-Anteil im roten Glas auch die Dichte der Kuprit-Kristallite zu. So ist die Verteilung des Pigments in den Fragmenten Kat. Nr. 7 und 78 mit PbO-Gehalten von 7-10 Gew.% weniger gleichmäßig und dicht, als bei Probe Kat. Nr. 103 mit einer durchschnittlichen PbO-Konzentration von 26 Gew.% und feinen, dicht verteilten Cu₂O-Kristalliten.

Das Wachstum der Kupritkristalle ist allerdings nicht nur von den Kupfer- und Bleikonzentrationen abhängig, sondern ebenfalls von der Temperatur der Schmelze und von der Schmelzdauer [186].

Die Produktion der opakroten Gläser bedurfte also einer großen technologischen Kenntnis und Erfahrung der Glasmacher, da eine genaue Kontrolle der Oxidationsbedingungen in der Atmosphäre des Ofens von Nöten war, um die einwertigen Kupferionen zu erhalten. Zu starke

reduzierende Bedingungen würden zur Bildung von elementarem Kupfer führen, während eine oxidierende Atmosphäre blau färbende zweiwertige Kupferionen erzeugen würde. Außerdem musste die Temperatur genau eingestellt werden, um das Wachstum der Kristallite in der Glasmatrix in Gang zu bringen.

13.3.4 Blaue opake Gläser

Sowohl in den mit Kupfer, als auch in den von Kobalt blau gefärbten opaken Gläsern konnte Calciumantimonat als Trübungsmittel nachgewiesen werden. Während in dem Cu-blauen Fragment Kat. Nr. 33 nur die orthorhombische Variante $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ identifiziert werden konnte (Abb. 102), liegt in dem Co-blauen opaken Mosaikglas Kat. Nr. 78 das Calciumantimonat in der hexagonalen Kristallform als CaSb_2O_6 vor (Abb. 103).

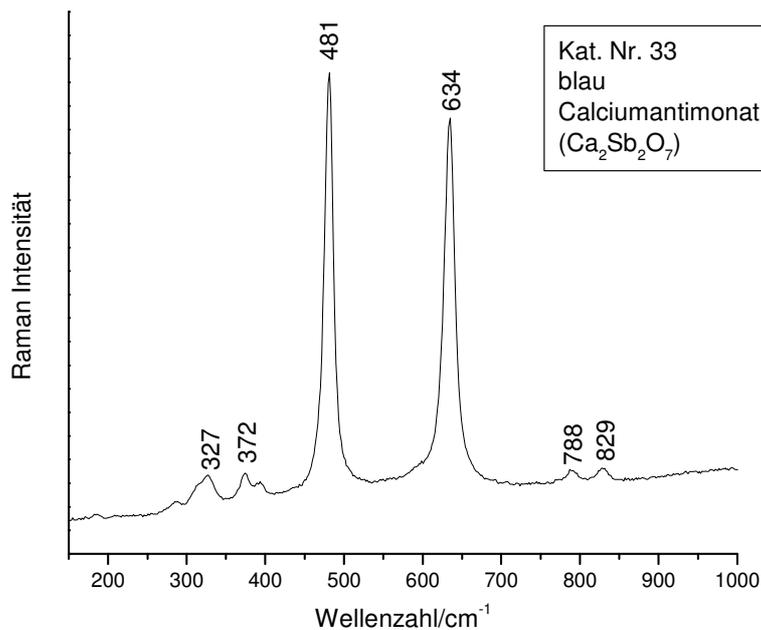


Abb. 102: Raman-Spektrum von $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ in Fragment Kat. Nr. 33 opakblau.

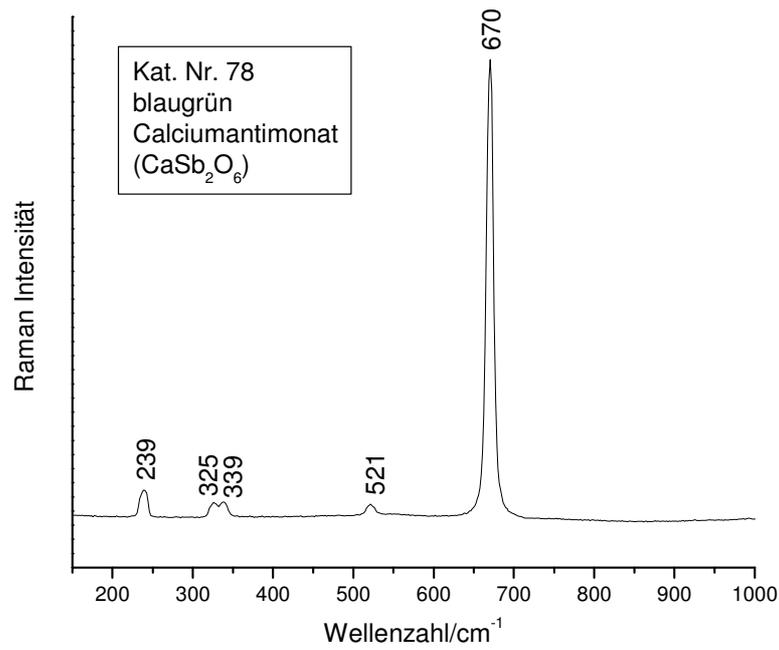


Abb. 103: Raman-Spektrum von CaSb_2O_6 in Fragment Kat. Nr. 78 opakblaugrün.

In Probe Kat. Nr. 83 konnten beide Verbindungen, wie in Abb. 104 und Abb. 105 dargestellt, nebeneinander nachgewiesen werden.

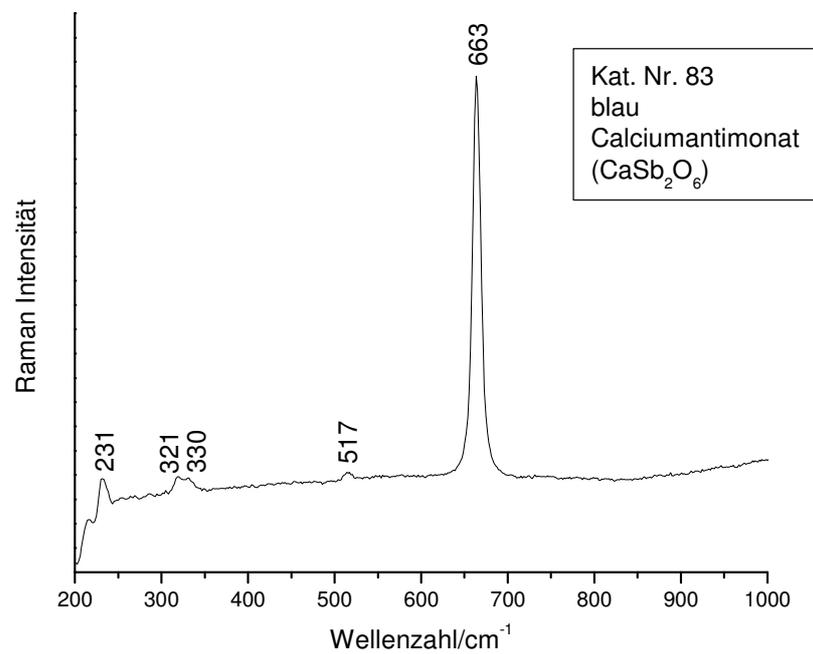


Abb. 104: Raman-Spektrum von CaSb_2O_6 in Fragment Kat. Nr. 83 opakblau.

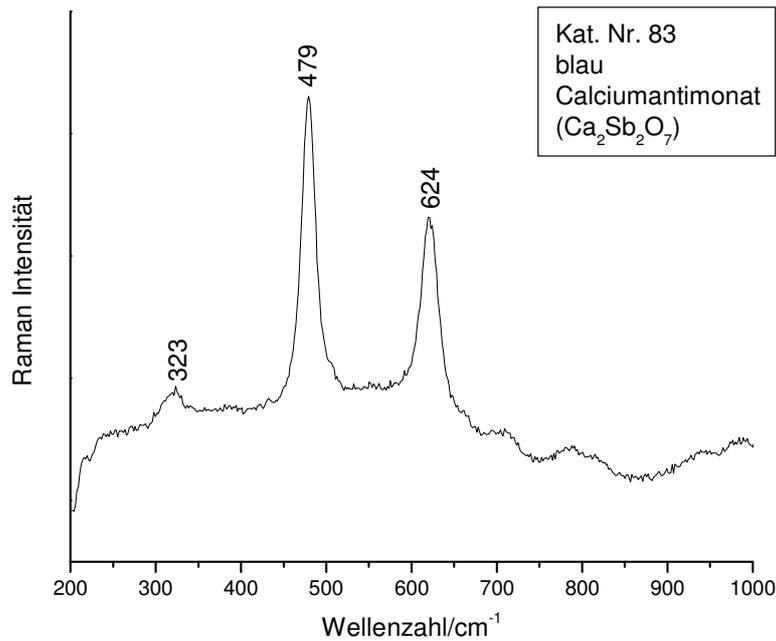


Abb. 105: Raman-Spektrum von $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ in Fragment Kat. Nr. 83 opakblau.

Auch im Falle der opakblauen Gläser, ist die Form, in der das Calciumantimonat auskristallisiert ist, eher ein Zufallsprodukt als vom Glasmacher beabsichtigt, wie das Nebeneinander der beiden Varianten in Kat. Nr. 83 zeigt.

13.3.5 Grüne opake Gläser

Die opakgrünen Gläser des Würzburger Martin-von-Wagner-Museums zeigen eine große Vielfalt an verwendeten Trübungsmitteln. Wie auch in den opakblauen Gläsern wurde Calciumantimonat in dem Kupfergrünen Fragment Kat. Nr 7 nachgewiesen.

Abb. 106 zeigt das Raman-Spektrum von $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, mit den für die orthorhombische Kristallform typischen Banden bei 325, 274, 479, 633, 788 und 828 cm^{-1} .

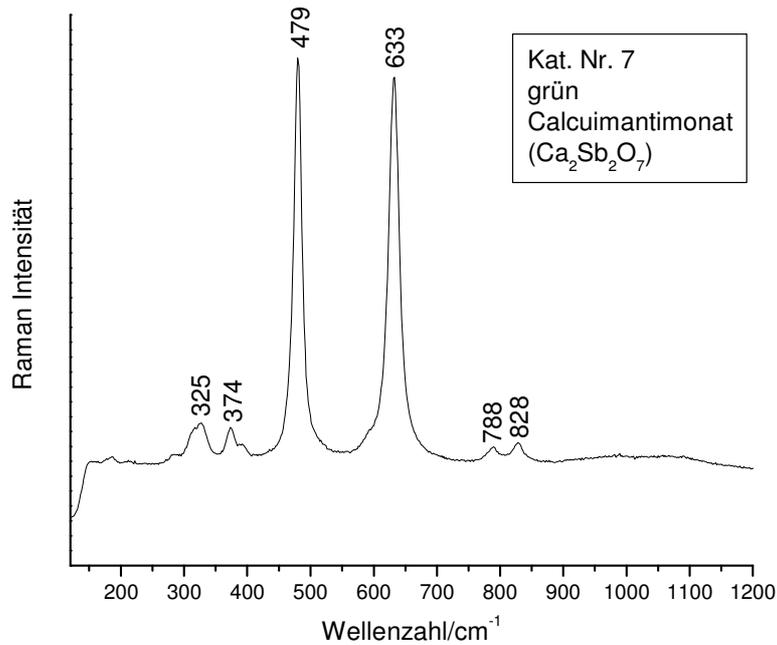


Abb. 106: Raman-Spektrum von Ca₂Sb₂O₇ in Fragment Kat. Nr. 7 opakgrün.

Zusätzlich wurde im grüngelben Glas von Probe Kat. Nr. 103 ein weiteres Trübungsmittel identifiziert, das im Raman-Spektrum große Ähnlichkeit mit Ca₂Sb₂O₇ aufweist. Anhand der Größenverhältnisse der Banden lassen sich aber Unterscheidungen treffen. So kann das Raman-Spektrum in Abb. 107 eindeutig dem Trübungsmittel Kassiterit (SnO₂) zugeordnet werden. Die typischen Banden dieses Zinnoxids liegen bei 474, 633 und 775 cm⁻¹ [182].

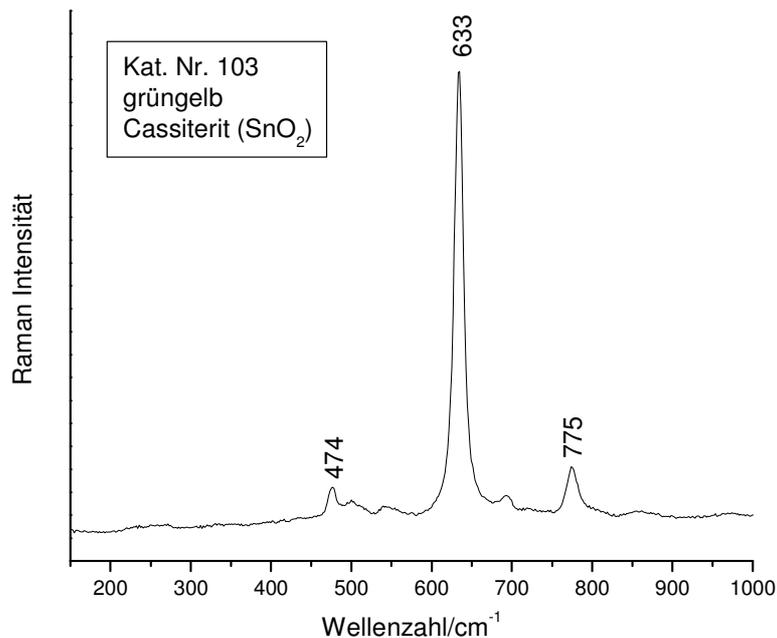


Abb. 107: Raman-Spektrum von SnO₂ in Fragment Kat. Nr. 103 opakgrüngelb.

Zwar war Kassiterit schon in der Antike bekannt, in Gläsern wurde er aber nicht vor dem 2. nachchristlichen Jahrhundert verwendet [187].

Ein weiteres Pigment, das in einem blaugrünen Glas identifiziert werden konnte, ist Bleiantimonat. Diese Verbindung, die in ansonsten in den opakgelben Gläsern verwendet wurde, sorgt in Kombination mit dem Kupfer, das eine blaue Grundfärbung verursacht, für den blaugrünen Farbton im Fragment Kat. Nr. 83. Abb. 108 zeigt das Raman-Spektrum von $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ mit den charakteristischen Banden bei 330, 447 und 502 cm^{-1} .

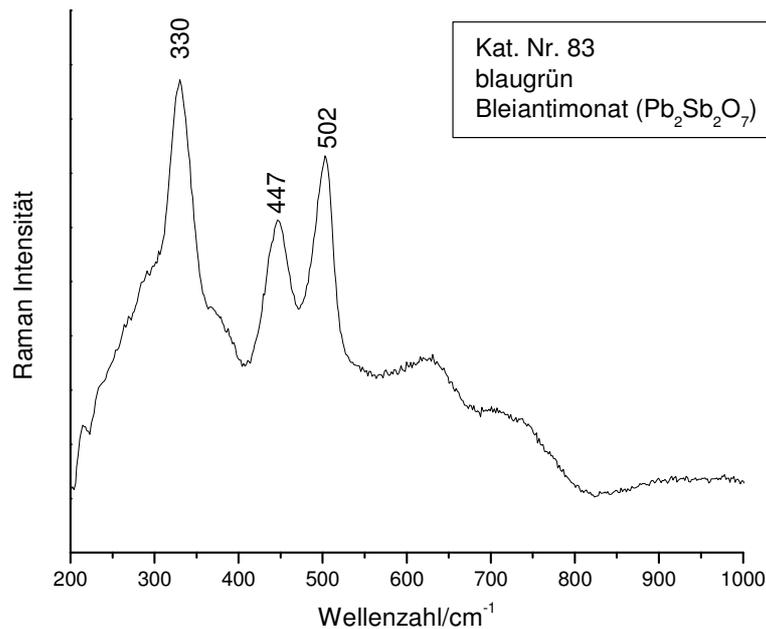


Abb. 108: Raman-Spektrum von $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ in Fragment Kat. Nr. 83 opakblaugrün.

13.3.6 Schwarzes opakes Glas

Die Mikrosondenmessungen haben für Probe Kat. Nr. 103 erhöhte Manganoxid-Konzentrationen von 3,4-6,7 Gew.% ergeben. Dieser große Anteil an Mangan lässt sich auf das Vorhandensein von kristallinem Manganoxid (MnO_2) zurückführen, dass mittels Mikro-Ramanspektroskopie in dem schwarzen Glas identifiziert werden konnte. Abb. 109 zeigt das Raman-Spektrum des schwarzen Fragments Kat. Nr. 103 mit Banden bei 247, 342, 384, 496, 562, 634 und 736 cm^{-1} . Es handelt sich hier um $\gamma\text{-MnO}_2$, das aus einer Verwachsung von Pyrolusit ($\beta\text{-MnO}_2$) und Ramsdellit (R-MnO_2) besteht und in der Natur als Mineral Nsutit vorkommt [188].

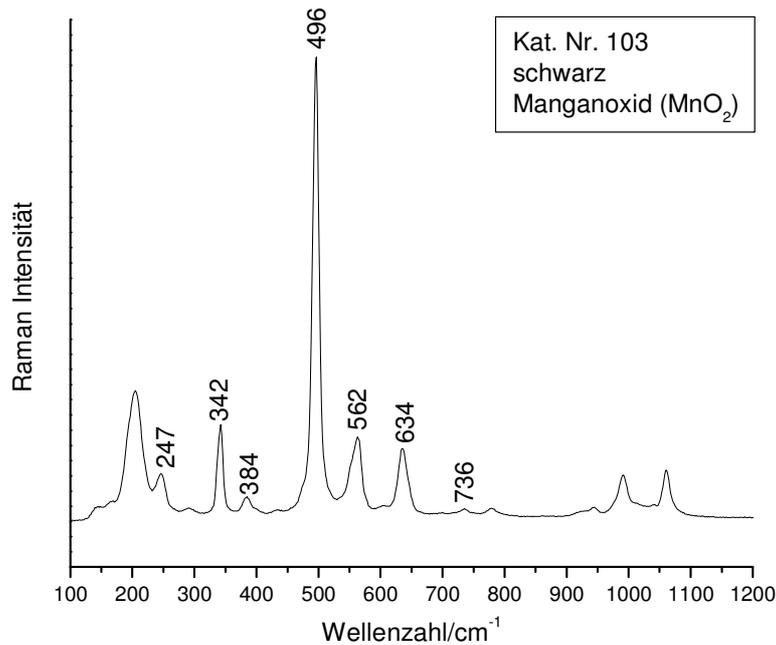


Abb. 109: Raman-Spektrum von γ -MnO₂ in Fragment Kat. Nr. 103 schwarz.

Die Verwendung des Manganoxids als Trübungsmittel ist in antiken Gläsern bisher unbekannt. Im Hoch- und Spätmittelalter ist MnO₂ als braun färbendes und trübendes Mittel in Kirchenfenstergläsern verwendet worden, wo es im Glas als sekundärer Braunstein (β -MnO₂) vorliegt [189]. Als braun färbendes Pigment wurde MnO₂ auch in der spätmittelalterlichen apulischen Keramik in der Glasur bestimmt [190].

14 Zusammenfassung

Aus der Sammlung des Martin-von-Wagner-Museum in Würzburg wurden 12 Mosaikgläser einer zerstörungsfreien naturwissenschaftlichen Untersuchung unterzogen. Hierzu wurden Mikrosondenmessungen zur Analyse der chemischen Zusammensetzung der Gläser und Mikro-Raman-spektroskopische Untersuchungen zur Ermittlung der Pigmente in den opaken Mosaikgläsern durchgeführt. Es wurden Proben aus den drei Gruppen hellenistischer, frühkaiserzeitlicher und ptolemäisch-frühkaiserzeitlicher Gläser ausgesucht, die auch das gesamte farbige Spektrum der Mosaikgläser wiedergeben.

Wie die Ergebnisse der Elektronenstrahlmikrosondenmessungen zeigen, handelt es sich bei 11 von 12 Gläsern um typisch römisches Soda-Kalk-Glas, das sich durch hohe Na₂O- und niedrige K₂O-Gehalte auszeichnet. Offenbar wurde mineralisch gebundenes Soda (so

genanntes Trona) verwendet, worauf die niedrigen MgO- und P₂O₅-Gehalte hinweisen. Auch dies ist ein typisches Charakteristikum römischer Glasrezepturen.

Für die Färbung der durchsichtigen Mosaikglasfragmente sind kleine Mengen von in der Glasmasse ionisch gelösten Zusätzen von Mangan, Kupfer, Kobalt oder Eisen verantwortlich, die in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen können. Dreiwertiges Mangan färbt violett, während zweiwertiges Mangan als Entfärber dient. Kupfer liegt ionisch gelöst in zweiwertiger Form vor und färbt blau oder grün (bei gleichzeitigem Vorhandensein von Blei). Kobalt verursacht schon in kleinsten Mengen eine tiefblaue Färbung. Zweisewertiges Eisen erzeugt einen grünen Farbton, dreiwertiges Eisen verursacht eine braune oder gelbe Färbung.

Das opake Aussehen der Mosaikgläser wird durch winzige Pigmentkristallite (0,5-15 µm) in der Glasmasse verursacht. Einen Überblick über die verwendeten Pigmente gibt Tab. 25:

Tab. 25: Kristalline Pigmente in den opaken Mosaikgläser des Martin-von-Wagner-Museums		
Farbe	Kat. Nr.	Pigment
weiß	7, 29, 33, 60, 78, 83, 87, 102, 103	Calciumantimonat (Ca ₂ Sb ₂ O ₇)
weiß	2	Calciumantimonate (Ca ₂ Sb ₂ O ₇) und (CaSbO ₆)
gelb	2, 6, 7, 33, 78, 83, 87, 93, 102	Bleiantimonat (Pb ₂ Sb ₂ O ₇)
rot	7, 33, 78, 83, 103	Kuprit (Cu ₂ O)
blau	33	Calciumantimonat (Ca ₂ Sb ₂ O ₇)
blau	83	Calciumantimonate (Ca ₂ Sb ₂ O ₇) und (CaSbO ₆)
blaugrün	78	Calciumantimonat (CaSbO ₆)
grün	7	Calciumantimonat (Ca ₂ Sb ₂ O ₇)
grüngelb	103	Kassiterit (SnO ₂)
blaugrün	83	Bleiantimonat (Pb ₂ Sb ₂ O ₇)
schwarzbraun	103	Manganoxid (γ-MnO ₂)

Bleiantimonat ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$) wurde für die Färbung aller opakgelben Gläser sowie eines blaugrünen Mosaikglases verwendet. Bei opakweißen, opakblauen und opakgrünen Gläsern wurde Calciumantimonat als Trübungs- und Färbemittel identifiziert, das sowohl als $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, als auch als CaSb_2O_6 auftreten kann. Für die opakrote Farbe ist in allen roten Gläsern Kuprit (Cu_2O) verantwortlich. In einer einzigen Probe wurde als Trübungsmittel in der grüngelben Farbe Kassiterit (SnO_2) nachgewiesen. Zusätzlich konnte in derselben Probe im schwarzen Glas kristallines Manganoxid in Form von $\gamma\text{-MnO}_2$ nachgewiesen werden.

Eine zeitliche Einordnung der Würzburger Mosaikgläser ist anhand der chemischen Zusammensetzung und der verwendeten Pigmente nicht möglich. Innerhalb der drei Gruppen (hellenistisch, frühkaiserzeitlich und ptolemäisch-frühkaiserzeitlich) konnten weder in der Grundrezeptur noch in der Färbung der Gläser wesentliche Unterschiede festgestellt werden. Die auftretenden Schwankungen sind eher auf Zufälligkeiten bei Rohstoffauswahl und -aufarbeitung zurückzuführen.

Einzig eine Probe (Kat. Nr. 103) weist deutliche Unterschiede zu allen anderen 11 Glasfragmenten auf und zwar sowohl in der Grundrezeptur als auch in der Wahl der Pigmente. Offenbar wurde hier als Flussmittel kaliumreiche Holzasche verwendet, wie die hohen K_2O - und P_2O_5 -Gehalte zeigen. Statt Calciumantimonat wurde Kassiterit als Trübungsmittel verwendet, das zwar in der Antike bekannt war, aber nicht vor dem zweiten nachchristlichen Jahrhundert in Gläsern zum Einsatz kam. Vollkommen unbekannt war den Römern die Verwendung von Manganoxid als Trübungsmittel in schwarzem Glas, wie es in Probe Kat. Nr. 103 nachgewiesen werden konnte. Manganoxid wurde in der Antike nur als Entfärber benutzt. Auffällig ist auch der hohe Anteil an CoO , der zwar noch im Variationsbereich römischer Gläser liegt, sich aber deutlich von allen anderen 11 Fragmenten unterscheidet. Zusätzlich wurden geringe Mengen von Arsen in dieser Probe gefunden, was auf die Verwendung einer arsenreichen Kobalt-Quelle hinweist. Dafür kommt mit großer Wahrscheinlichkeit nur ein Abbauggebiet in der Schneeberg-Gegend in Deutschland in Frage, das allerdings erst seit dem Jahre 1520 ausgebeutet wurde. Alle oben aufgeführten Argumente sprechen gegen eine Herstellung der Probe Kat. Nr. 103 in der Antike und erst recht gegen eine Produktion einer römischen Glashütte. Vielmehr dürfte dieses Mosaikglasstück frühestens im Hochmittelalter hergestellt worden sein.

Teil IIb

Charakterisierung anorganischer Pigmente in antiken

Perlen aus Sri Lanka und Oman

15 Einleitung

In Mesopotamien wurden bunte Glasperlen bereits im 3. vorchristlichen Jahrtausend wahrscheinlich als zufälliges Nebenprodukt der Fayenceproduktion hergestellt [191]. Sie gehören damit zu den frühesten Erzeugnissen, die man aus Glas formen konnte. In Indien stammen die ersten Glasperlen, die häufig als Grabbeigaben dienten, aus dem 1. vorchristlichen Jahrtausend [192].

Um die Zusammensetzung dieser frühen Handwerkserzeugnisse zu untersuchen, standen für diese Arbeit verschiedenartige bunte Glasperlen von drei Fundorten in Sri Lanka und Oman zur Verfügung.

Tissamaharama, im Süden Sri Lankas, wurde unter dem Namen Mahagama um 300 v. Chr. als Hauptstadt des alten Singhalesischen Königreichs "Ruhuna" gegründet. Hier wurden bei Ausgrabungen, die in den Jahren 1992-1996 [193] vom Archaeological Department of Sri Lanka, Colombo in Zusammenarbeit mit der Kommission für allgemeine und vergleichende Archäologie, Bonn (KAVA), durchgeführt wurden, mehrere tausend solcher bunter Perlen, die meisten davon aus Glas, entdeckt. Der zweite Fundkomplex stammt aus Anuradhapura, der Hauptstadt eines alten Tamilischen Königreichs im Norden Sri Lankas und lässt sich in die gleiche Zeit einordnen. Vergleichend zu diesen beiden Fundkomplexen aus Sri Lanka wurden prä-Islamische Perlen aus dem Oman analysiert. 1980 fand man in der Oase Samad al Shan/Al Maysar eine bis dahin unentdeckte eisenzeitliche Kultur, die nach dem Fundort benannte Samad Kultur (300 v. Chr. – 900 n. Chr.) [195]. Um diese näher zu erforschen, wurden dort von 1987-1991 [196] vom Deutschen Bergbau Museum Bochum Grabungen ausgeführt und unter anderem auch 8000 verschiedenartige Perlen gefunden, von denen einige zur Untersuchung zur Verfügung gestellt wurden [196].

16 Zielsetzung

Die antiken Glasperlen aus Sri Lanka und Oman sollen mittels Mikro-Ramanspektroskopie auf die Pigmente hin untersucht werden, die ihre Farbigkeit verursachen. Zusätzlich soll gezeigt werden, dass die Methode nicht nur zur Identifizierung der kristallinen Phase geeignet ist, sondern gleichzeitig auch Aussagen über die amorphe Glasmatrix getroffen werden können. Zusammen mit den archäologischen Erkenntnissen aus der Grabung können anhand der chemischen Zusammensetzung der Perlen sowie der Kristallinität und strukturellen

Homogenität der verwendeten Pigmente Informationen über die verwendeten Rohmaterialien und die Technologie der Glasproduktion gewonnen werden.

Der Vergleich der Raman-spektroskopischen Analysen mit den zum Teil bereits früher angestellten Untersuchungen [196, 197] mittels Mikrosondenanalytik und Röntgenpulverdiffraktometrie (in Zusammenarbeit mit Dr. U. Schüssler vom Institut für Mineralogie der Universität Würzburg) soll die Möglichkeiten der Mikro-Ramanspektroskopie in der archäometrischen Analyse von Gläsern im Vergleich zu den anderen Methoden aufzeigen.

17 Ergebnisse und Diskussion

17.1 Probenmaterial

Die 15 untersuchten Glasperlen (Tab. 26) lassen sich in drei Gruppen einteilen: Sandwich-Perlen, scheibenförmigen Perlen und Bleiglasperlen. Eine Auswahl der untersuchten Perlen ist in Anhang III abgebildet.

Sandwich-Perlen

Die drei Sandwichperlen stammen von Ausgrabungen in Anuradhapura. Es wurden zwei quaderförmige Perlen (Länge 7 mm, Breite 4 mm) aus einer durchscheinenden blauen Glasmatrix mit zwei dünnen, parallelen bzw. wellenförmigen opakweißen Streifen in der Mitte ausgewählt (IPAN, NNSL). Zusätzlich wurde eine konisch geformte Perle (Länge 12 mm, Durchmesser max 9 mm, min 5 mm) aus braunem Glas mit zwei weißen opaken Mittelstreifen untersucht (AP12).

Scheibenförmige Perlen

Um ein möglichst breites Spektrum an Farben für die Pigmentanalysen abzudecken wurden drei rote (2B19B, 1F3-2, 1K10-5), zwei orangefarbene (2B19A, 2B14), zwei gelbe (1M7, 2B17) sowie zwei grüne opake (1E18-10, 2B19) Perlen untersucht. Die Größen variieren im Durchmesser von 11 mm bis 4 mm und in der Dicke von 2 mm bis 1 mm. Alle scheibenförmigen Perlen stammen von der Grabung in Tissamaharama.

Tab. 26: Probenmaterial Perlen Sri Lanka und Oman			
Probe	Fundort	Form	Farben
Sandwich-Perlen			
IPAN	Anuradhapura	quaderförmig, zwei parallele weiße Mittellinien	blau (durchscheinend), weiß (opak)
NNSL	Anuradhapura	quaderförmig, zwei parallele weiße Mittellinien	blau (durchscheinend), weiß (opak)
AP12	Anuradhapura	konisch, zwei parallele weiße Mittellinien	braun (durchscheinend), weiß (opak)
Scheibenförmige Perlen			
2B19B, 1F3-2, 1K10-5	Tissamaharama	scheibenförmig	rot (opak)
2B19A, 2B14	Tissamaharama	scheibenförmig	orange (opak)
1M7, 2B17	Tissamaharama	scheibenförmig	gelb (opak)
1E18-10, 2B19	Tissamaharama	scheibenförmig	grün (opak)
Bleiglasperlen			
196/6, 161/3, 196/5	Samad al Shan	zylindrische und runde Fragmente	rot (opak)

Bleiglasperlen

Von der Grabung in Samad al Sham im Sultanat Oman wurden Fragmente von drei opakrot gefärbten Bleiglasperlen (196/6, 161/3 and 196/5) von rundem und zylindrischem Aussehen analysiert. Ihr Durchmesser variiert zwischen 5 und 3 mm.

17.2 Messergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Mikro-Raman-spektroskopischen Untersuchungen (Labram-Spektrometer, Wellenlänge 514 nm), sowie der Röntgenpulverdiffraktometrie

(Siemens D5000 Diffraktometer) und der Mikrosondenanalytik für die einzelnen Fragmente vorgestellt:

17.2.1 Sandwich-Perlen

Eine besondere Gruppe von Glasperlen aus der Grabung von Anuradhapura stellen die Sandwichperlen dar, da sie nur in sehr geringer Anzahl gefunden wurden. Wie die Mikrosondenanalysen mit hohen Na_2O -Gehalten und niedrigen K_2O -Konzentrationen zeigen, handelt es sich bei der Grundrezeptur der Sandwich-Perlen um Soda-Kalk-Glas. In den weißen Zwischenlagen der beiden blau gefärbten Perlen (IPAN, NNSL) wurden zudem erhöhte SnO_2 -Anteile nachgewiesen. (Anhang I)

Abb. 110 zeigt die Raman-Spektren der beiden opakweißen Streifen mit den für Zinnoxid (SnO_2) charakteristischen Banden bei 471, 630 und 774 cm^{-1} [182]. Für die opakweiße Färbung verwendeten die Glasmacher also Kassiterit.

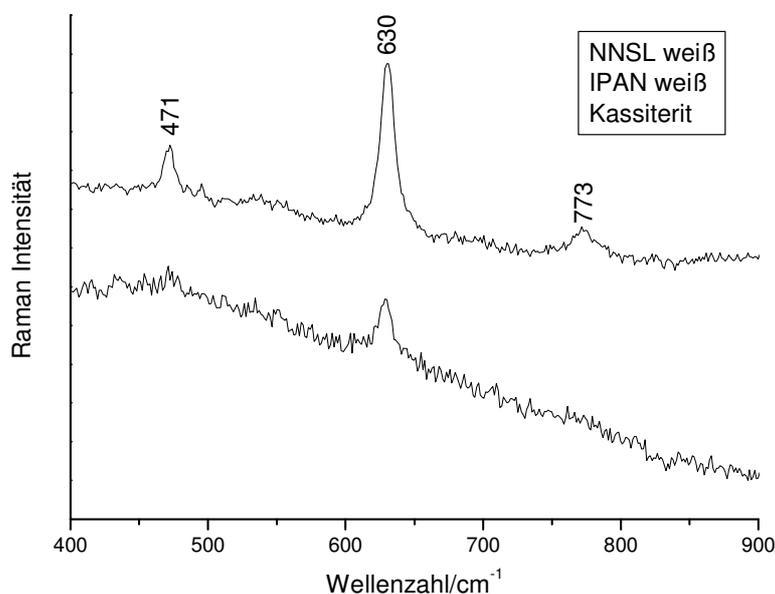


Abb. 110: Raman-Spektrum von NNSL weiß und IPAN weiß mit den charakteristischen Banden von Kassiterit (SnO_2).

Im Gegensatz zu den blauen Sandwich-Perlen konnte in den weißen Lagen der braunen Perle AP12 kein SnO_2 nachgewiesen werden. Das Raman-Spektrum in Abb. 111 zeigt Banden bei 429, 589, 957, 1040 und 1071 cm^{-1} und stellt damit ein typisches Spektrum von Calciumphosphat $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}/\text{OH})$ dar. Das als Apatit bekannte Mineral ist vor allem in Knochen vorhanden, dementsprechend wird das Pigment, das hier für die opakweiße Farbe

verantwortlich ist, auch als „bone white“ bezeichnet [198].

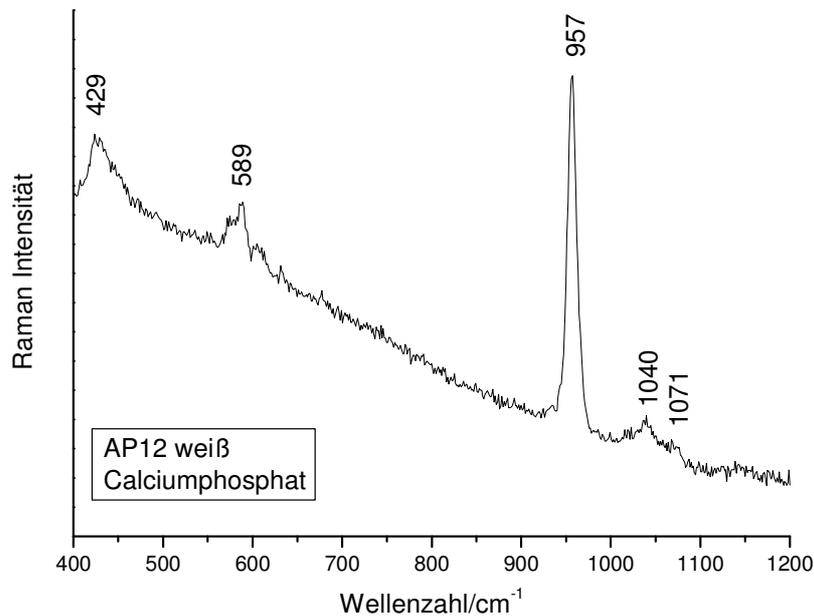


Abb. 111: Raman-Spektrum von AP12 weiß mit den charakteristischen Banden von Calciumphosphat (Apatit).

Die Ergebnisse der Mikro-Ramanspektroskopie finden ihre Bestätigung auch in den Mikrosondenanalysen, die im Vergleich zu der braunen Glasmatrix von AP12 sowie zu den opakweißen Zwischenlagen der blauen Perlen NNSL und IPAN, eindeutig erhöhte Konzentrationen von P_2O_5 (1,61 Gew.-%) und CaO (7,51 Gew.-%) zeigen (Anhang I).

17.2.2 Scheibenförmige Perlen

Rote und orangefarbene, aber auch gelbe und grüne opake scheibenförmige Perlen wurden mittels Mikro-Ramanspektroskopie, Mikrosondenanalyse und Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht.

Rote und orange-farbene scheibenförmige Perlen

Wie die Ergebnisse der Mikrosondenuntersuchung zeigen, liegen in allen roten und orangefarbenen Perlen erhöhte Kupferkonzentrationen vor (Anhang I).

Im Rückstreuелеktronenbild ist zu erkennen, dass die gesamte Glasmatrix von einer großen Anzahl an Kristalliten (1-10 μm) homogen durchsetzt ist (Abb. 112).

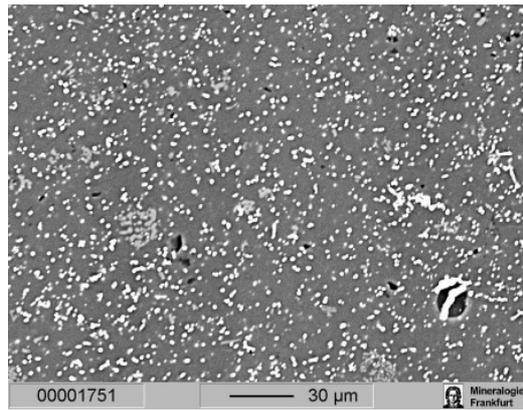


Abb. 112: Rückstreuungselektronenbild der roten opaken scheibenförmigen Perlen mit Kuprit-Kristalliten verteilt in der Glasmatrix.

Fokussiert man den Laserstrahl auf diese Kristallite in der Glasmatrix, so erhält man für alle untersuchten roten und orange-farbenen Proben Raman-Spektren mit Banden bei 150, 186, 197, 212, 494 and 627 cm^{-1} (Abb. 113), allerdings von unterschiedlicher Qualität. Somit lässt sich das rote Pigment in diesen Perlen als Kuprit (Cu_2O) identifizieren [182]. Diese Ergebnisse werden durch die bereits früher durchgeführte Röntgenpulverdiffraktometrie bestätigt [197].

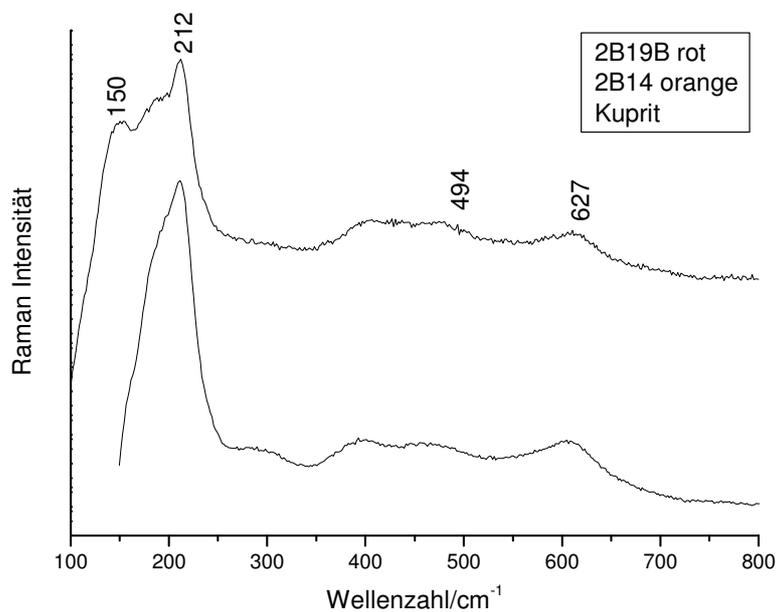


Abb. 113: Raman-Spektren von Kuprit in den scheibenförmigen opaken Perlen 2B19B rot und 2B14 orange.

Gelbe und grüne scheibenförmige Perlen

Auch die gelb und grün gefärbten opaken Perlen sind von einer großen Anzahl von Kristalliten durchsetzt. Mikrosondenanalysen belegen, dass in den gelben Proben hohe Konzentrationen von PbO and SnO₂ vorhanden sind. (Anhang I)

Nach einer früher durchgeführten Untersuchung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie wurde dieses Gelbpigment als reines PbSnO₃ angesprochen [196,197]. Auf Grund der nun vorgenommenen Mikro-Raman-spektroskopischen Analyse muss diese Zuordnung allerdings hinterfragt werden: Ein typisches Raman-Spektrum der Mikrokristalle von Probe 2B17 gelb ist in Abb. 114 (unten) dargestellt. Die charakteristischen Banden bei 135, 320 und 441 cm⁻¹ lassen durch den Vergleich mit der Literatur [180] eine Identifizierung des Pigments als Bleistannat (PbSn_{1-x}Si_xO₃) zu, das auch als „lead tin yellow type II“ bekannt ist. Bestätigt wird diese Zuordnung durch die Übereinstimmung mit dem Raman-Spektrum einer Probe von reinem PbSn_{1-x}Si_xO₃ der Firma KREMER Pigmente, das in Abb. 114 (oben) dargestellt ist.

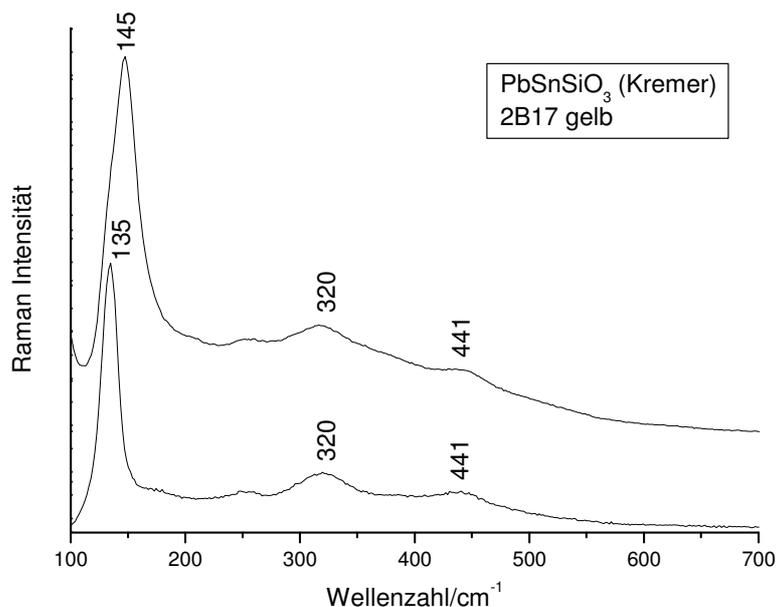


Abb. 114: Raman-Spektren von 2B17 gelb und reinem PbSnSiO₃ (Kremer Pigmente) mit den charakteristischen Banden von „lead tin yellow type II“.

Bei dieser Variante des Bleistannats sind 25% der Gitterplätze des Zinns mit Siliziumatomen besetzt. Sowohl PbSnO₃ [199,185] als auch PbSn_{1-x}Si_xO₃ [180] werden in der Literatur als gelb färbende Pigmente in der Glasmacherkunst erwähnt, allerdings ist kein Raman-Spektrum von PbSnO₃ veröffentlicht. Auch die Synthese von reinem PbSnO₃ ist in keiner Publikation erwähnt. Da es käuflich ebenfalls nicht zu erwerben ist, war es nicht möglich, ein Referenz-Raman-Spektrum von PbSnO₃ aufzunehmen. Es ist daher nicht gesichert, ob die beiden Pigmentvarianten mittels Mikro-Ramanspektroskopie unterschieden werden können.

Zur eindeutigen Identifizierung des Pigments in den gelben Perlen wurden daher erneut Mikrosonden- sowie Röntgenpulverdiffraktometrieanalysen vorgenommen. Die Mikrosondenuntersuchungen (Anhang I) ergeben für die gelben Perlen eindeutig eine Zuordnung als $\text{PbSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$ mit einem durchschnittlichen Wert von 0,28 für x (Werte von 0,24-0,32 aus 22 Kristalliten). Allerdings konnte von der Probe der Firma KREMER Pigmente keine Analyse angefertigt werden, da die Korngröße des Pulvers mit weniger als $1\ \mu\text{m}$ zu klein war.

Schwierigkeiten ergeben sich aber auch bei der Röntgenpulverdiffraktometrischen Analyse: Auf Grund der großen Ähnlichkeit der Gitterkonstanten in beiden Kristallstrukturen unterscheiden sich die Hauptreflexionsbanden der Pigmente im Röntgendiffraktogramm, wie die Datensätze der JCPDS-Datenbank zeigen, nur unwesentlich. Die Ergebnisse der Probe von „lead tin yellow type II“ ($\text{PbSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$) der Firma KREMER Pigmente stimmen mit denen von $\text{PbSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$ in der JCPDS-Datenbank überein. Im Gegensatz dazu sind die Ergebnisse der gelben und einer grünen Perle aus Sri Lanka eher dem JCPDS-Datensatz von reinem zu PbSnO_3 zuzuordnen. (Anhang I)

Aus all diesen teilweise widersprüchlichen Ergebnissen muss man daher das Vorhandensein einer weiteren Modifikation von $\text{PbSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$ in Betracht ziehen, so dass sich die Identifizierung schwieriger gestaltet, als die beschränkte Datenlage der JCPDS-Datenbank vermuten lässt.

Die Ergebnisse der Mikro-Raman-spektroskopischen Untersuchung an den grünen scheibenförmigen Perlen liefern ein ähnliches Ergebnis. Zusätzlich zu dem Bleistannat $\text{PbSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$ enthalten die grünen opaken Perlen kleine Mengen an Kassiterit SnO_2 . Abb. 115 zeigt die für SnO_2 charakteristischen Raman-Banden bei 630 und $774\ \text{cm}^{-1}$, die gemeinsam mit den typischen Banden von $\text{PbSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$ bei 134 , 320 and $441\ \text{cm}^{-1}$ auftreten. Eine der Hauptbanden von Kassiterit bei $471\ \text{cm}^{-1}$ wird von den intensiven Banden des Bleistannats in dieser Region des Spektrums überlagert.

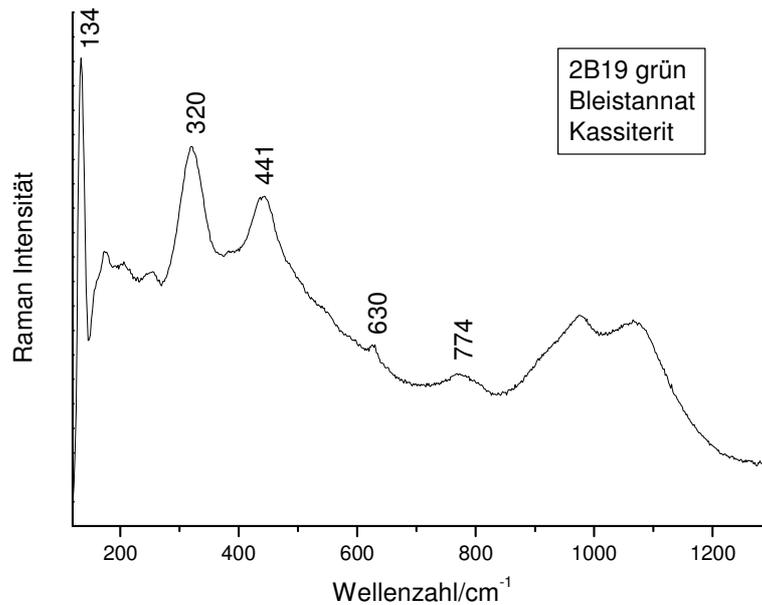


Abb. 115: Raman-Spektren von Bleistannat und Kassiterit in der scheibenförmigen opaken Perle 2B19 grün.

Die Ergebnisse der Ramanspektroskopie wurden von den Röntgenpulverdiffrakometrischen Analysen bestätigt, die ebenfalls kleine Mengen von Kassiterit in den grünen Perlen identifiziert haben.

Anhand von Mikrosondenanalysen konnte zudem ein erhöhter CuO-Gehalt nachgewiesen werden (Anhang I)

17.2.3 Bleiglasperlen

Wie schon für die roten und orange-farbenen scheibenförmigen Perlen aus Sri Lanka beschrieben, wird die rote Farbe der drei opakroten Perlen aus Samad al Shan im Sultanat Oman durch mikrokristallines Kuprit verursacht, das in der Glasmatrix verstreut vorkommt. Abb. 116 zeigt ein Raman-Spektrum von Probe 196/5 mit den charakteristischen Banden von Kuprit bei 218, 484, und 623 cm⁻¹.

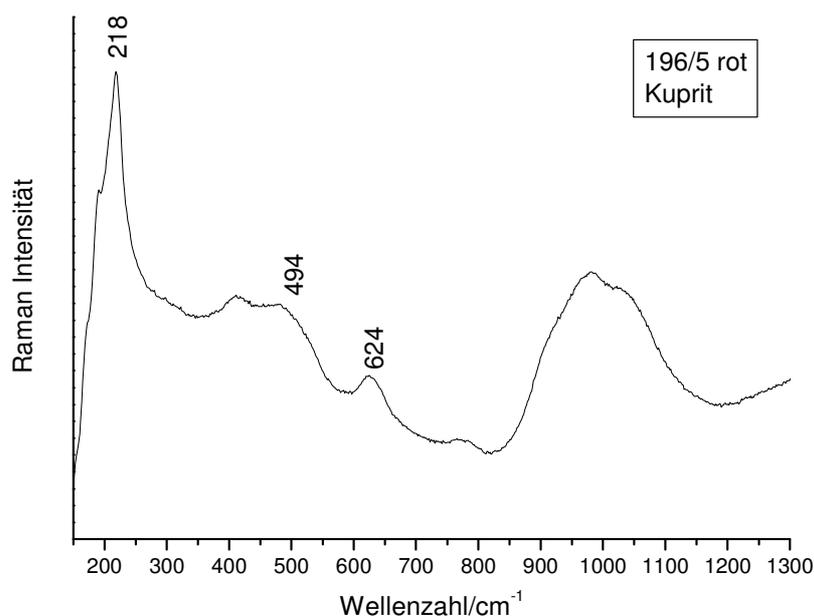


Abb. 116: Raman-Spektrum von 196/5 mit den charakteristischen Banden von Kuprit.

Wie die Mikrosondenanalysen zeigen, handelt es sich bei den roten Perlen aus Oman um Bleiglas, mit PbO-Gehalten von bis zu 40 Gew.-% (Anhang I).

17.2.4 Chemische Zusammensetzung der Glasmatrix der Perlen

Zusätzlich zur Identifikation der Pigmente, die für die Farben der Perlen verantwortlich sind, können mittels Mikro-Ramanspektroskopie auch Aussagen über die chemische Zusammensetzung der Glasperlen gemacht werden. Die breite Bande im Wellenzahlenbereich zwischen 800 und 1200 cm^{-1} kann Silizium-Sauerstoff-Streckschwingungen innerhalb der SiO_4 -Tetraeder im Glasnetzwerk, mit respektive einem, zwei, drei oder vier nicht-bindenden Sauerstoffatomen (NBO's für non-binding oxygen atoms) zugeordnet werden [200, 201]. Ein Netzwerk aus vorwiegend zwei NBO's besteht aus zweidimensionalen Ketten von SiO_4 -Tetraedern, während SiO_4 -Einheiten mit überwiegend einem NBO ein flächiges Polymer bilden. Der Polymerisationsgrad des Glases hängt daher von der Anzahl an Metalloxiden im Glas ab, die entweder als Netzwerkbildner (z.B. SiO_2 , Al_2O_3) oder als Netzwerkmodifikatoren (e.g. K_2O , Na_2O , CaO , PbO) wirken können [202, 203]. Der Wellenzahlbereich von 800-1200 liefert daher Informationen über die Metalloxide, die bei der Glasproduktion verwendet wurden. Die Unterscheidung von Bleiglas und Natrium- oder Kalium-reichen Gläsern kann mittels Mikro-Ramanspektroskopie leicht getroffen werden. Wie Abb. 7 verdeutlicht, lassen sich Natrium- oder Kalium-reiche Gläser anhand einer intensiven Bande bei 950 cm^{-1}

identifizieren (Abb. 117 a), verursacht durch SiO_4 -Einheiten mit vorwiegend einem NBO und einer flächigen Polymerstruktur. Im Gegensatz dazu zeigen Bleigläser eine starke Bande bei ca. 980 cm^{-1} , die zeigt, dass die Glasmatrix aus einem Netzwerk aus zweidimensionalen Ketten von SiO_4 -Tetraedern mit vorwiegend zwei NBO's besteht (Abb. 117 b) [204, 205].

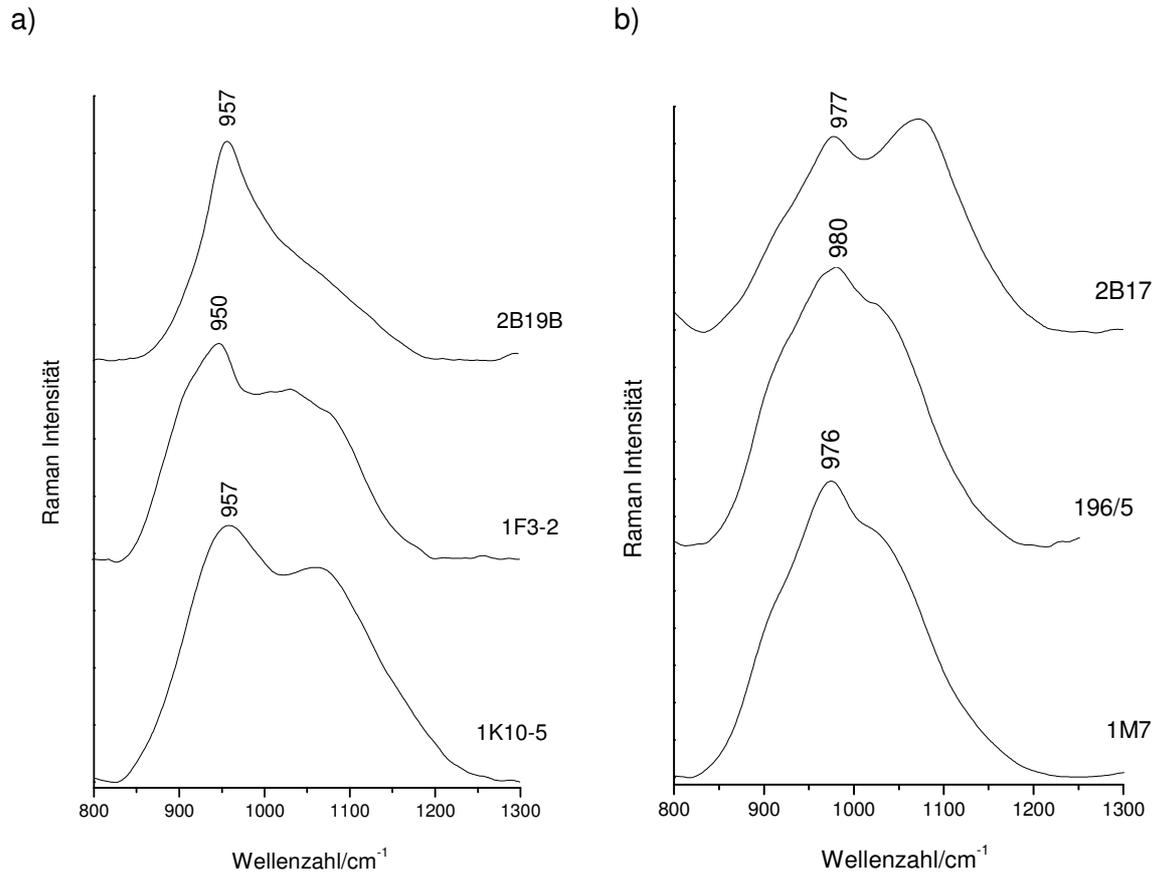


Abb. 117: Raman-Spektren von Alkali- (a) und Blei-reichen Perlen(b).

Weitere Aussagen über die Zusammensetzung der Gläser sind anhand von Raman-spektroskopischen Untersuchungen schwer zu treffen, da der Einfluss der verschiedenen Metalloxide auf die Intensität der Banden im Bereich der Streckschwingungen äußerst komplex ist.

18 Zusammenfassung und Auswertung

Mittels Mikro-Ramanspektroskopie konnten alle mikrokristallinen Pigmente in den verschiedenen opaken Glasperlen identifiziert werden. Die Ergebnisse wurden anhand von Mikrosondenanalysen und Röntgenpulverdiffraktometrischen Untersuchungen bestätigt. Tab. 27 gibt einen Überblick über die Ergebnisse.

Tab. 27: Übersicht über Messergebnisse der Perlen aus Sri Lanka und Oman		
Probe	opake Farben	Pigmente
Sandwich-Perlen		
IPAN	weiß	Kassiterit (SnO ₂)
NNSL	weiß	Kassiterit (SnO ₂)
AP12	weiß	Apathit (Ca ₃ (PO ₄) ₂)
Scheibenförmige Perlen		
2B19B, 1F3-2, 1K10-5	rot	Kuprit (Cu ₂ O)
AP4, 2B19A, 2B14	orange	Kuprit (Cu ₂ O)
1M7, 2B17	gelb	Bleistannat (PbSn _{1-x} Si _x O ₃)
1E18-10, 2B19	grün	Bleistannat PbSn _{1-x} Si _x O ₃ Kassiterit (SnO ₂) Kupfer (Cu ²⁺)
Bleiglasperlen		
196/6, 161/3, 196/5	rot	Kuprit (Cu ₂ O)

Die weißen opaken Linien in den blauen und braunen Sandwich-Perlen aus Anuradhapura werden zum einen durch mikrokristallines Zinnoxid (Kassiterit), zum anderen durch Apathit (Ca₃(PO₄)₂), so genanntes „bone white“, verursacht. Die Verwendung von Kassiterit, das häufig in weißen opaken antiken Gläsern vorgefunden wird, geht bis ins zweite nachchristliche Jahrhundert zurück. „Bone white“ findet sich dagegen nur selten in Gläsern, es wurde aus gebrannten und gemahlten Tierknochen hergestellt.

Weiterhin konnte Kuprit als Pigment in den roten und orangefarbenen opaken Glasperlen nachgewiesen werden. Allerdings sind nicht in allen Kuprit-haltigen Perlen auch erhöhte PbO-Konzentrationen beobachtet worden. Eine detaillierte Diskussion über Kuprit in Gläsern findet sich bereits im Kapitel 13.3.3.

Bleistannat $\text{PbSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$, mit einem Zinnanteil von ca. 0.75 und einem Siliciumanteil von ca. 0.25 pro Formeleinheit wird als „lead tin yellow type II“ seit 1600 v. Chr. als Gelbpigment in der Malerei und der Glasproduktion eingesetzt [180]. Wie die Mikrosondenanalysen zeigen, wurde es auch in den gelben Perlen aus Sri Lanka verwendet. Auch mittels Mikro-Ramanspektroskopie lässt sich das gelbe Pigment als $\text{PbSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$ identifizieren. Allerdings fehlt der Vergleich mit einem Spektrum von reinem PbSnO_3 , so dass eine Unterscheidung der beiden Pigmente mit Ramanspektroskopie nicht mit Sicherheit durchführbar ist. Ebenso ergeben sich Schwierigkeiten bei der Identifizierung mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie, da sich die Reflexionsbanden der beiden Verbindungen kaum unterscheiden lassen. Die Mikrosondenanalysen dagegen liefern befriedigende Ergebnisse, allerdings nur für den Fall, dass die Korngröße der Kristallite ausreichend groß ist, um Mischanalysen zu vermeiden. Wenn man diese Schwierigkeiten der analytischen Bestimmung in Betracht zieht, ist es fraglich, ob die Zuordnung von reinem PbSnO_3 in antiken Gläsern, wie sie von anderen Autoren getroffen wurde, überhaupt korrekt ist, oder ob auch in diesen Fällen die Verbindung als $\text{PbSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$ vorliegt. So identifizieren die Autoren eines rezenten Artikels [206] über „lead tin yellow“ in der merowingischen Glasproduktion in Schleithem/Schweiz PbSnO_3 als das färbende Pigment, das aber einen gleich bleibenden Siliziumgehalt aufweist. Es ist doch sehr wahrscheinlich, dass bei der Glasproduktion, bei der ja große Mengen an SiO_2 in der Schmelze vorhanden sind, Bleistannat immer einen Anteil von Silizium im Kristallgitter aufweist.

Mit einem Zusatz von Kupfer zur Glasrezeptur erreichten die antiken Hersteller der Perlen einen Farbumschlag von gelb zu grün [185]. Das Kupfer liegt in diesem Fall nicht als kristalline Phase vor, sondern ist in der Glasmatrix gelöst und kann daher nicht mit Mikro-Ramanspektroskopie oder Röntgenpulverdiffraktometrie, sondern nur mit Hilfe der Mikrosondenanalyse identifiziert werden. Da zweiwertige Kupferionen normalerweise eine blaue Farbe erzeugen, ist anzunehmen, dass die grüne Farbe aus einer Kombination der gelben Bleistannatkristallite mit der blauen Glasmatrix entsteht. Der gleiche Effekt wurde von römischen Glasmachern genutzt, die grüne Glasgemmen herstellten, indem sie gelbes und blaues Glas in sandwichartigen Schichten übereinander legten [207].

Zusätzlich wurden in den gelben und grünen Perlen geringe Konzentrationen an SnO_2 gefunden; auch mit Mikro-Ramanspektroskopie ließ sich Kassiterit nachweisen. Wahrscheinlich bildete sich dieser allerdings durch Zufall und wurde nicht absichtlich der Glasrezeptur beigegeben.

Neben der Identifizierung der anorganischen Pigmente konnte anhand der Raman-Spektren eine Unterscheidung zwischen Bleiglas und Alkali-dominiertem Glas vorgenommen werden, so dass mit der Aufnahme von nur einem Raman-Spektrum Informationen über die kristalline und amorphe Phase des Glases zugleich gewonnen werden können.

19 Zusammenfassung von Teil I und II

In dieser Arbeit werden Pigmente in verschiedenen archäologischen Materialien mittels Mikro-Raman-Spektroskopie archäometrisch untersucht. Zusätzlich werden Analysen mittels Elektronenstrahl-Mikrosonde und Röntgenpulverdiffraktometrie durchgeführt, um einerseits die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen zu stützen und andererseits die Vor- und Nachteile der Mikro-Raman-Spektroskopie gegenüber diesen Methoden aufzuzeigen. Im ersten Teil werden Pigmentanalysen römischer Fresken in den Provinzen Noricum, Raetien und Obergermanien vorgestellt, um daraus Informationen über Umfang und Variationsbreite der Farbpalette antiker Maler abzuleiten sowie Rückschlüsse auf die Herkunft der Rohstoffe und eventuelle Handelsrouten zu ziehen. Die Möglichkeit der zeitlichen Einordnung von Fresken anhand der verwendeten Pigmente wird ebenfalls diskutiert. Im zweiten Teil wird die chemische Zusammensetzung antiker Gläser am Beispiel einer Sammlung von Mosaikgläsern aus dem Martin-von-Wagner-Museum Würzburg und verschiedener bunter Glasperlen aus Sri Lanka und Oman untersucht, um Informationen über die verwendeten Rohmaterialien und die Technologie der antiken Glasproduktion zu gewinnen. Insbesondere wird auf die Pigmente eingegangen, die die Farbigkeit der Gläser verursachen. Anhand der Differenzen in den Glasrezepturen und Pigmenten der Gläser wird eine zeitliche Einordnung erörtert.

Mikro-Raman-Spektroskopie eignet sich besonders zur Untersuchung archäologischer Artefakte, da die Analysen vollkommen zerstörungsfrei durchgeführt wurden. Zudem konnte auf eine aufwendige Probenpräparation verzichtet werden. Dank der hohen räumlichen Auflösung war es möglich Pigmentkristalle einzeln zu vermessen und Mischanalysen zu vermeiden. Die kleineren Fragmente wurden auf dem xy-Tisch vermessen, für große Stücke wurde der Tisch abmontiert, um ausreichend Platz unter dem Mikroskop zur Verfügung zu haben. Die Wandmalereifragmente wurden zuerst mittels Mikro-Raman-Spektroskopie untersucht, und in Fällen, in denen eine eindeutige Zuordnung der Spektren problematisch war, zusätzlich mittels Röntgenpulverdiffraktometrie analysiert, um die Ergebnisse zu verifizieren. Auch die röntgenpulverdiffraktometrischen Analysen konnten durch eine Modifikation der Messapparatur zerstörungsfrei durchgeführt werden. Indem der Probenhalter entfernt wurde, konnten die Fragmente im Ganzen in den Strahlengang eingebracht werden. Auf Grund der zufälligen Verteilung der Pigmentkristalle an der Oberfläche lag eine ähnliche Ausrichtung vor wie in einer pulverisierten Probe; allerdings war es nicht möglich, bestimmte Meßpunkte wie bei der Mikro-Raman-Spektroskopie gezielt anzusteuern.

Aus den Untersuchungen der 8 Fundkomplexe der drei Provinzen Noricum, Raetien und Obergermanien konnte eine große Übereinstimmung in den verwendeten Pigmenten festgestellt werden. Es wurden insgesamt 11 verschiedene Pigmente identifiziert, aus denen durch bestimmte Mischungen die gesamte Farbvielfalt erzeugt wurde. Die Maler scheinen alle über einen Grundstock an natürlichen Rohstoffen verfügt zu haben, die entweder regional erhältlich waren, wie Goethit (Gelbpigment, α -FeOOH), Hämatit (Rotpigment, Fe_2O_3), Glaukonit (Grünpigment, $(\text{K,Na})(\text{Fe}^{3+},\text{Al,Mg})_2(\text{OH})_2$) und Kalk (Weißpigment, CaCO_3), oder vor Ort hergestellt wurden wie Kohle (amorpher Kohlenstoff). Das häufig verwendete synthetisch hergestellte Ägyptisch Blau ($\text{CuCaSi}_4\text{O}_{10}$) wurde in Form von Pigmentkugeln gehandelt. Wie die Analysen der einzelnen Fundkomplexe zeigen, bestehen eindeutige Unterschiede in Art und Umfang der verwendeten Pigmente zwischen den Wandmalereien aus ländlichen Bereichen und städtischen Siedlungen. Dies ist einerseits auf die größeren finanziellen Möglichkeiten der städtischen Auftraggeber, andererseits auf eine bessere Anbindung an die Handelsstrassen zurückzuführen. Als Grünpigment wurde neben Glaukonit auch der wertvollere Seladonit ($\text{K}(\text{Mg,Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+},\text{Al})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) nachgewiesen, der zuerst aus Norditalien, später aus Zypern importiert wurde. Eine besondere Stellung nimmt Zinnober ein, da es sich um ein überaus wertvolles Pigment handelt, das wahrscheinlich aus Spanien importiert wurde. Es konnte in den Fresken des so genannten „Iphigenie Komplexes“ vom Magdalensberg nachgewiesen werden. Da Zinnober fast ausschließlich im späten 2. Stil in der römischen Wandmalerei Verwendung fand, kann anhand dieses Pigments eine zeitliche Einordnung von Fresken vorgenommen werden.

Bemerkenswert ist der Fund eines organischen Pigments in den Fragmenten aus Nassenfels: Anhand des Raman-Spektrums konnte der Farbstoff als eine Mischung aus Alizarin (orange, $\text{C}_{14}\text{O}_4\text{H}_8$) und Purpurin (rosa, $\text{C}_{14}\text{O}_5\text{H}_8$) charakterisiert werden, zwei Verbindungen, die aus der Wurzel der Krapp-Pflanze gewonnen und zur Färbung in der römischen Textilindustrie eingesetzt wurden. Überraschend ist auch der Fund von Magnetit (Fe_3O_4) in einem dunkelroten Fragment aus Ladenburg, der zum ersten Mal in römischer Wandmalerei nachgewiesen werden konnte.

Bei der Untersuchung der antiken Gläser wurde zuerst die Grundrezeptur bestimmt und im Anschluss die einzelnen färbenden Komponenten ermittelt. Die chemische Zusammensetzung der Gläser wurde mittels Elektronenstrahl-Mikrosonde quantitativ analysiert. Derartig genaue quantitative Aussagen über die Elementzusammensetzung der Glasmatrix sind mittels Ramanspektroskopie nicht zu treffen. Der Nachteil der Mikrosondenanalytik liegt allerdings

im relativ hohen Präparationsaufwand, da die Proben erst anpoliert und dann mit einer Kohlenstoffschicht bedampft werden mussten. Außerdem ließ das Ausmaß des Probenhalters (2 x 4 x 6 cm) nur eine begrenzte Probengröße zu.

Die Färbung eines Glases kann auf zwei verschiedene Arten erreicht werden. Für die Farbe der durchsichtigen Glasfragmente sind kleine Mengen von in der Glasmasse ionisch gelösten Zusätzen verantwortlich. Diese können mittels Mikro-Raman-Spektroskopie nicht erfasst werden und sind nur durch die Mikrosondenanalyse zu ermitteln. Dagegen wird das opake Aussehen der Mosaikgläser durch winzige Pigmentkristallite (0,5-15 μm) in der Glasmasse verursacht. Auf Grund des großen Strahldurchmessers der Elektronenstrahl-Mikrosonde (25 μm) konnten diese Pigmentkristallite nicht einzeln untersucht werden, so dass es in vielen Fällen zu wenig aussagekräftigen Mischanalysen von Glasmatrix und Pigment kam.

Dieses Problem stellte sich bei der Mikro-Raman-spektroskopische Analyse dank der hohen Auflösung des Mikroskops und des geringen Durchmessers des Laserstrahls (4-5 μm) nicht, womit sie sich zur Identifizierung der einzelnen Pigmentkristalle in den Gläsern als besonders geeignet erwies.

Aus der Sammlung des Martin-von-Wagner-Museums Würzburg wurden 12 Mosaikgläser aus den drei Gruppen hellenistischer, frühkaiserzeitlicher und ptolemäisch-frühkaiserzeitlicher Gläser ausgesucht und auf ihre chemische Zusammensetzung hin analysiert. Die Mikrosondenanalysen zeigten, dass bei 11 der 12 Gläser hohe Na_2O - und niedrige K_2O -, MgO - und P_2O_5 -Gehalte vorliegen, was darauf hinweist, dass es sich um typisch römisches Soda-Kalk-Glas handelt, bei dem mineralisch gebundenes Soda (Trona) verwendet wurde. Nur ein Glas wies erhöhte K_2O - und P_2O_5 -Gehalte auf, offenbar wurde hier kaliumreiche Holzasche als Flussmittel verwendet.

In den durchsichtigen farbigen Mosaikglasfragmenten wurden kleine Mengen von Mangan, Kupfer, Kobalt oder Eisen gefunden, die in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen können. Dreiwertiges Mangan färbt violett, zweiwertiges Mangan dient als Entfärber. Kupfer liegt ionisch gelöst in zweiwertiger Form vor und färbt blau oder, in Kombination mit Blei, grün. Kobalt verursacht schon in kleinsten Mengen eine tiefblaue Färbung. Zweiwertiges Eisen erzeugt einen grünen Farbton, dreiwertiges Eisen verursacht eine braune oder gelbe Färbung. Für die opaken farbigen Mosaikgläser konnten anhand von Mikro-Raman-spektroskopischen Analysen sechs verschiedene Pigmente identifiziert werden. In den oben erwähnten römischen Soda-Kalk Gläsern wurden in den weiß gefärbten Partien zwei Antimonate

($\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ und CaSbO_6), in den gelb gefärbten Partien wurde Bleiantimonat ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$) und in den rot gefärbten Partien Kuprit (Cu_2O) nachgewiesen.

Zur Charakterisierung der Antimonate wurden beide Verbindungen als Reinsubstanzen synthetisiert, um davon Referenzspektren aufzunehmen. Diese wurden dann zum Vergleich mit den Spektren der opakweißen Mosaikgläser herangezogen.

In dem Glasfragment, in dem kaliumreiche Holzasche als Flussmittel verwendet wurde, konnte Kassiterit (SnO_2) ermittelt werden, der in der Glasfärbung erst im 2. Jh. n. Chr. eingesetzt wurde. Zusätzlich wurde noch ein Manganoxid ($\gamma\text{-MnO}_2$) identifiziert, das als braun-schwarzes Pigment erst im Mittelalter benutzt wurde. Es spricht daher alles dafür, dass es sich bei diesem Fragment um ein mittelalterliches und nicht um ein antikes Fragment handelt.

Die Untersuchungen konnten daher zeigen, dass eine zeitliche Einordnung der Gläser zumindest bedingt möglich ist, wenn auch die feinen Unterscheidungen zwischen den drei Gruppen hellenistischer, frühkaiserzeitlicher und ptolemäisch-frühkaiserzeitlicher Gläser allein anhand der chemischen Zusammensetzung nicht getroffen werden konnte.

Im Falle der bunten Glasperlen aus Sri Lanka und Oman wurden im Rahmen dieser Arbeit Mikro-Raman-spektroskopische Messungen durchgeführt, um die Pigmentkristallite in den Perlen zu charakterisieren. Zusätzlich wurde eine Möglichkeit gefunden, anhand der Raman-Spektren Aussagen über die Zusammensetzung der Glasmatrix zu treffen. Der Vergleich dieser Raman-spektroskopischen Analysen mit den zum Teil bereits früher angestellten Untersuchungen mittels Mikrosondenanalytik und Röntgenpulverdiffraktometrie zeigt die Möglichkeiten der Mikro-Ramanspektroskopie in der archäometrischen Analyse von Gläsern im Vergleich zu den anderen Methoden.

Es wurden drei Gruppen von Perlen untersucht: Sandwichperlen mit einer durchsichtigen blauen oder braunen Glasmatrix und opakweißen Streifen, rote, gelbe, orangefarbene und grüne opake scheibenförmige Perlen und rote opake Bleiglasperlen. Anhand der aufgenommenen Raman-Spektren konnten vier verschiedene mikrokristalline Pigmente charakterisiert werden. Wie in den römischen Mosaikgläsern wurde in den roten und orangefarbenen Perlen Kuprit (Cu_2O) nachgewiesen. Im opakweißen Glas der blauen Sandwichperlen wurde Kassiterit (SnO_2) identifiziert, während die opakweißen Streifen der braunen Sandwichperle Apatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}/\text{OH})$ aus gemahlenden Tierknochen) enthalten. Bei der Charakterisierung der Pigmente in den gelben und grünen scheibenförmigen Perlen

ergaben sich einige Schwierigkeiten. Die Raman-Spektren deuten (im Vergleich mit Spektren aus der Literatur) darauf hin, dass es sich um ein Bleistannat mit der Formel $\text{PbSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$, so genanntem „lead tin yellow type II“, mit einem Zinnanteil von ca. 0.75 und einem Siliciumanteil von ca. 0.25 pro Formeleinheit handelt. Auch das Referenzspektrum einer Probe von „lead tin yellow type II“ der Firma KREMER Pigmente stimmt mit den Raman-Spektren der Perlen überein. Die Ergebnisse der Mikrosonden-Analysen sprechen ebenfalls für $\text{PbSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$, allerdings mit einem durchschnittlichen Wert von 0,28 für x. Im Gegensatz dazu haben röntgenpulverdiffraktometrische Messungen das gelbe Pigment als vermeintliches Bleistannat der Formel PbSnO_3 identifiziert. Allerdings zeigen die Hauptreflexionsbanden der beiden Substanzen im Röntgendiffraktogramm eine so große Ähnlichkeit, dass eine eindeutige Charakterisierung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie nicht möglich war. Auf Grund all dieser Ergebnisse ist es wahrscheinlich, dass in den Perlen eine weitere Modifikation von $\text{PbSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$ vorliegt, die bisher in der Literatur noch keine Erwähnung gefunden hat. In den grünen Perlen wurde neben dem Bleistannat sowohl mittels Mikro-Raman-Spektroskopie, als auch mittels Röntgenpulverdiffraktometrie noch Kassiterit (SnO_2) nachgewiesen. Die grüne Farbe der Perlen wird durch die Kombination des gelben Bleistannats mit zweiwertigen blauen Kupfer-Ionen verursacht, die in der Glasmatrix gelöst sind und nur mittels Mikrosondenanalyse identifiziert werden konnten.

Neben der Charakterisierung der anorganischen Pigmente in den Perlen, konnten anhand der Raman-Spektren auch Aussagen über die Zusammensetzung der Glasmatrix getroffen werden. Zwar war eine präzise quantitative Analyse wie mittels Elektronenstrahl-Mikrosondenmessungen nicht möglich, dennoch konnte eine Differenzierung von Bleiglas und Alkali-dominiertem Glas vorgenommen werden. Hierzu wurde der Wellenzahlenbereich der Silizium-Sauerstoff-Streckschwingungen innerhalb der SiO_4 -Tetraeder im Glasnetzwerk zwischen 800 und 1200 cm^{-1} herangezogen. Bleigläser weisen eine starke Bande bei ca. 980 cm^{-1} auf, die zeigt, dass die Glasmatrix aus einem Netzwerk aus zweidimensionalen Ketten von SiO_4 -Tetraedern besteht, während sich Natrium- oder Kalium-reiche Gläser anhand einer intensiven Bande bei 950 cm^{-1} identifizieren lassen, die durch SiO_4 -Einheiten mit einer flächigen Polymerstruktur verursacht wird.

Wie die Untersuchungen an römischer Wandmalerei und antiken Gläsern zeigen, erweist sich die Mikro-Raman-Spektroskopie als überaus geeignete Methode zur schnellen und zerstörungsfreien Charakterisierung von Pigmenten in archäologischen Artefakten. Die Möglichkeit der zerstörungsfreien Analyse ist vor allem bei der Arbeit mit wertvollen

Kunstobjekten unverzichtbare Voraussetzung und ein wichtiger Vorteil gegenüber vielen anderen archäometrischen Messmethoden. Ein weiterer Vorzug der Mikro-Raman-Spektroskopie besteht in der hohen räumlichen Auflösung, die es erlaubt, einzelne Pigmentkristallite zu vermessen, selbst wenn diese wie im Falle der Gläser nicht an der Oberfläche liegen, sondern im Glas eingebettet sind. Sogar größere Objekte können ohne weitere Probenpräparation problemlos untersucht werden. Mit tragbaren Geräten besteht sogar die Möglichkeit die Messungen in einem Museum oder direkt auf einer Grabung durchzuführen.

Die röntgenpulverdiffraktometrischen Untersuchungen liefern ähnliche Informationen über die qualitative Zusammensetzung der kristallinen Phase, wie die Mikro-Raman-Spektroskopie. In gewissen Umfang können zudem auch quantitative Aussagen getroffen werden. Allerdings kann die Analyse nur bei einer geringen Probengrößen zerstörungsfrei durchgeführt werden, da die Probenkammer des Diffraktometers auch bei Entfernen des Probenhalters begrenzt ist. Ein weiterer Nachteil liegt in der schlechten räumlichen Auflösung bei der Messung, so dass die verschiedenen Pigmentkristallite nicht einzeln vermessen werden können. Voraussetzung ist außerdem eine große Anzahl von Kristalliten mit einer zufälligen räumlichen Orientierung an der Oberfläche (ähnlich einem Pulver) und eine mehr oder weniger flache Probenoberfläche. Bei Proben, die diese Kriterien nicht erfüllen, ist eine geringfügige Zerstörung des Materials zur Entnahme einiger Milligramm des Probenmaterials in Pulverform unumgänglich.

Die Elektronenstrahl-Mikrosondenanalyse ist geeignet, um die genaue Elementzusammensetzung einer Probe quantitativ zu ermitteln, und bietet damit vor allem für die Untersuchung der Glasmatrix eindeutige Vorteile gegenüber der Mikro-Ramanspektroskopie. Nachteile ergeben sich aber aus der Tatsache, dass nur eine unkorrodierte Probenoberfläche analysiert werden kann und daher eine aufwendige Probenpräparation nötig ist. Zudem kommt es bei Proben, in denen die Kristallite besonders fein verteilt in der Glasmatrix vorliegen, häufig zu Mischanalysen, da der Elektronenstrahl bei einem Durchmesser von 25 µm Glasmatrix und Kristallite zusammen erfasst. Auch ist bei der Mikrosondenanalyse die Probengröße auf Grund der kleinen Probenkammer auf wenige Zentimeter beschränkt.

Die Auswahl der geeigneten Messmethode zur naturwissenschaftlichen Untersuchung von archäologischen Materialien hängt von der Beschaffenheit des Probenmaterials ebenso wie von den fundtechnischen Begleitumständen ab und muss in Einklang mit der archäologischen Fragestellung stehen. Die Mikro-Raman-Spektroskopie hat sich in dieser Arbeit, vor allem in

Kombination mit anderen analytischen Methoden, als wertvolles Hilfsmittel für derartige archäometrische Untersuchungen erwiesen.

19 Summary

In this dissertation pigments of different kinds of archeological materials are examined archaeometrically by Raman microspectroscopy. Additionally electron microprobe analysis and X-ray powder diffraction are performed, on the one hand to back up the results of Raman microspectroscopy, on the other hand to show the advantages and disadvantages of Raman microspectroscopy in comparison with these methods.

In the first part pigment analyses of Roman frescos in the provinces Noricum, Raetia and Germania Superior are presented to deduce information about the amount and variation range of the ancient painters palette as well as to draw conclusions concerning the provenance of the raw materials and the possible routes of trading. The prospects of a periodical classification of paintings on the basis of the pigments used are discussed as well.

In the second part of this dissertation the chemical composition of ancient glass is investigated using a collection of mosaic glass from the Martin-von-Wagner Museum in Würzburg and different coloured glass beads from Sri Lanka and Oman to gain information about the raw materials and the technology applied in ancient glass production. Special regard is paid to the pigments causing the glass colour. According to the differences in the glass recipe and the pigments used, a periodical classification is discussed.

Raman microspectroscopy is a particularly well suited method for the analysis of archaeological artefacts since the investigations can be performed completely non-destructively without any probe preparation. Due to the high spacial resolution single pigment crystals could be measured separately and mixed analyses be avoided. Small fragments were investigated on a xy-table while for the analysis of bigger fragments the xy-table had to be dismantled to have enough space underneath the microscope. The wall painting fragments were at first investigated by Raman microspectroscopy and in cases of a problematic and indefinite assignment of the spectra an additional X-ray powder diffraction analysis was performed to verify the results. After a modification of the measuring apparatus these analyses were performed non-destructively as well. By demounting the specimen holder the fragments were brought in the optical path in one piece. Due to the random distribution of the pigment crystals on the surface, their orientation was similar to a powdered sample. In contrast to measurements with Raman microspectroscopy, it was not possible to pilote to specific measuring points.

Investigations of the eight different finding complexes in the three provinces Noricum, Raetia and Germanie Superior showed a strong similarity in the pigments used. Eleven different pigments were identified, creating the entire diversity of colours either pure or in mixture. The painters seem to have had the same cadre of natural raw materials which were either regionally available, like Goethite (yellow pigment, α -FeOOH), Hematite (red pigment, Fe_2O_3), Glauconite (green pigment, $(\text{K},\text{Na})(\text{Fe}^{3+},\text{Al},\text{Mg})_2(\text{OH})_2$) and lime (white pigment, CaCO_3) or produced in situ like coal (amorphous carbon). A pigment prevalently used is “Egyptian blue”, which was produced synthetically and traded in form of „pigment balls“. The analyses show explicit differences in the nature and variety of pigments used in wall paintings of rural regions and urban settlements. This can be attributed to the higher financial status of an urban client and a better connection to the ancient trade routes.

Besides Glauconite the more expensive green mineral Seladonite ($(\text{K}(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+},\text{Al})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) was identified, which was first imported from northern Italy and later from Cyprus. Cinnabar which was a very costly pigment imported from Spain has a special status. It was identified in the frescos of the so-called „Iphigenie complex“ at „Magdalensberg“ (Austria). Since cinnabar has been used almost exclusively in the late second Pompeian style, a periodical classification of wall paintings due to the existence of this pigment is possible. The finding of an organic pigment in the wall paintings from Nassenfels is remarkable. According to the Raman spectrum the pigment was characterised as a mixture of alizarine (orange, $\text{C}_{14}\text{O}_4\text{H}_8$) and purpurin (pink, $\text{C}_{14}\text{O}_5\text{H}_8$), two constituents of a natural dye from the roots of the plant madder (*Rubia tinctorum*), which have commonly been applied as a colouring agent in Roman textile industry. The finding of Magnetite (Fe_3O_4) in a dark red fragment from Ladenburg is also surprising. This is the first time for Magnetite to be identified as a colouring agent in Roman wall painting.

The investigation of ancient glass was accomplished in two steps: Quantitative electron microprobe analyses were performed to get information about the chemical composition of the glass and the recipe used by the ancient glassmakers. Such an exact quantitative analysis cannot be obtained by Raman microspectroscopy alone. A disadvantage of the microprobe analyses lies in the relatively complex way of preparation, since the probes need to be polished before being coated with carbon. Only fragments with a diameter of a maximum of 2 x 4 x 6 cm could be measured, due to the proportions of the sample-holder.

There are two ways of colouring glass: The colour of translucent glass is in most cases caused by the addition of certain minor- or trace-elements which in their ionic form are integrated

into the network structure of the glass matrix. Those compounds cannot be investigated by Raman microspectroscopy but only by electron microprobe analysis. The opaque glass matrix is interspersed by tiny crystallites (0,5-15 μm) which play a role of opacifying and colouring pigments. For glass samples, such a large beam size of about 25 μm has to be used to avoid thermally induced diffusion of alkali elements during analysis. In the case of opaque glass this means a total analysis of glass matrix and pigments within the radiated area. This problem is avoided by using Raman microspectroscopy with a high spatial resolution of the microscope and a beam diameter of 4-5 μm .

Twelve fragments of mosaic glass from the collection of the Martin-von-Wagner museum Würzburg were chosen for an analysis of their chemical composition. The fragments all belong to one of the three groups of hellenistic type, Ptolemaic-early imperial period type and imperial period type mosaic glasses. Eleven fragments display a Na-pronounced recipe with low K_2O -, MgO - and P_2O_5 -contents, typical of the sodium-calcium-silicate glasses of the Roman period, made of mineral bound soda ash (Trona). Only one glass shows high contents of K_2O and P_2O_5 , due to wooden ash used as fluxing material.

Small amounts of ionic Manganese, Copper, Cobalt and Iron in different states of oxidation were found in the translucent coloured mosaic glass. Trivalent Mn is responsible for a violet colour, while Mn in its divalent state operates as a decolourizing agent. Cu in its divalent state was used to produce a light blue, or in combination with Pb a green colour. Co is responsible for a deep blue colour, already caused by a very low amount of this trace element. Divalent Fe is causing a light green colour, trivalent Fe a yellow or brown translucent colour.

In the opaque coloured glass fragments six different pigments have been identified by Raman-micro-spectroscopy. Calcium-antimonate is the typical pigment in all the white parts of the Roman sodium-calcium-silicate glasses (thereby a hexagonal CaSb_2O_6 can be distinguished from an orthorhombic $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$). $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ is the colouring and opacifying pigment in all the yellow glass parts investigated, while Cu_2O was found as the colouring pigment in all the red opaque glass samples. Both kinds of calcium-antimonate needed to be synthesized to produce suitable reference spectra for comparison with the white opaque glass fragments. The green part of the above mentioned fragment made of wooden ash contains cassiterite (SnO_2) as opacifier. This pigment was not used in antiquity before the 2nd century AD. Additionally a manganese oxide (MnO_2) has been identified. This mineral was not known as a colouring agent in antiquity, but was used as a brown-black colouring pigment in glass during the Middle Ages. All these compositional differences make it most probable that the fragment is not ancient, but derives from glass production of the Middle Ages.

The results of the chemical analyses allow a limited periodical classification of the mosaic glass fragments, although a placement in one of the three groups of hellenistic type, ptolemaic-early imperial period type and imperial period type mosaic glasses cannot be made.

Ancient coloured glass beads from Sri Lanka and Oman were analysed in this dissertation by Raman microspectroscopy for identification of the inorganic pigment crystals in the beads. Moreover, information about the composition of the glass matrices was gained from the Raman spectra. Electron microprobe analysis and X-ray powder diffraction were performed (partly already in earlier studies) to show the capability of Raman microspectroscopy in comparison with these methods for answering archaeometric questions.

The beads can be subdivided into three groups: Sandwich glass beads, made up by a translucent blue and brown glass matrix, interrupted by thin white layers of opaque glass, disc-shaped glass beads with a red, orange, yellow and green opaque colour and red opaque lead glass beads.

By means of Raman microspectroscopy four different inorganic microcrystalline pigments were identified. Like in the Roman mosaic glass fragments, cuprite (Cu_2O) is found in all the red and orange beads. In the white layers of the blue coloured sandwich glass beads, high contents of cassiterite (SnO_2) can be found, while the opaque white layers of the brown sandwich beads contain Apatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}/\text{OH})$) of calcined and ground animal bones.

Problems arise from the characterisation of the pigments in the yellow and green disc-shaped beads. The Raman spectra clearly match that of $\text{PbSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$ (lead tin yellow type II) from literature, incorporating about 25% Si in the Sn lattice position. The reference spectrum of a recently produced KREMER lead tin yellow type II matches the Raman spectra of the beads as well. The microprobe analyses also militate in favour of $\text{PbSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$ being the pigment of the beads, although with an average value of 0.28 for x .

In contrast to that, the x-ray powder-diffractograms of the Singhalese yellow and green beads, identify the yellow pigment as pure PbSnO_3 . Since both pigments differ solely by a slight shifting of the major reflection lines, the definite characterisation by X-ray powder diffraction seems to be impossible. All these aspects probably point to a further structural modification of $\text{PbSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$ and the system possibly remains more complicated than described.

In addition to $\text{PbSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$, the green beads contain small amounts of cassiterite (SnO_2); as shown in the diffractograms and in the respective Raman spectra. The green colour of the beads may therefore result from a combination of a Cu^{2+} -blue glass matrix with yellow pigments.

In addition to the identification of pigments responsible for the colour of the beads, one can obtain some information about the chemical composition of the beads' glass matrix by Raman microspectroscopy. Although a precise quantitative analysis is not possible, the distinction between lead-dominated and alkali-dominated glass can easily be achieved. For that the broad high wavenumber band between 800 and 1200 cm^{-1} , assigned to silicon-oxygen stretching motions of SiO_4 -groups in the glass network needs to be analysed. Lead-dominated beads are characterized by a very typical band with strong intensity at 980 cm^{-1} , clearly indicating that the glass matrix is formed by a network of two dimensional chains of SiO_4 -tetrahedra. In contrast, the potassium- or sodium-dominated beads show a high intensity at about 950 cm^{-1} , deriving from SiO_4 -units with a sheet-like network.

As demonstrated by the investigation of various Roman wall paintings and ancient glass beads, Raman microspectroscopy proves to be an unique tool for the rapid, non-destructive *in situ* identification of pigments in archaeological artefacts. The use of Raman microspectroscopy, compared with other archaeometric methods, is especially attractive when objects under investigation are very precious so that non-destructive analysis is absolutely required. A further advantage is the high spatial resolution of phase identification which allows for looking at single microcrystallites, even if, as in the case of the glass fragments, they are not exposed at the sample's surface but enclosed in the glass matrix. Even large objects may be investigated without any probe-preparation. Using a portable analysis equipment allows for measurements directly in museums or at the excavation.

The method of x-ray powder diffraction in general leads to similar information, i.e. qualitative or even quantitative identification of crystalline phases in the glass sample. For a non-destructive analysis, however, X-ray diffraction requires limited sample sizes in order to fit into the small sample chamber of the machine and a more or less homogeneous sample composition because of an imperfect spatial resolution. A high number of crystallites occurring randomly orientated in the glass matrix (a powder simulation) and a sample geometry with at least one more or less flat surface to be brought into the focussing circle of the diffractometer is needed as well. Otherwise a slight destruction to get at least some tens of milligrams of a real sample powder is inevitable.

Electron microprobe analysis is suitable to find out the exact elemental composition of the glass matrix and for this is much more informative than Raman microspectroscopy.

Disadvantages arise from the fact, that electron microprobe analysis is a pure surface analysis and requires an uncorroded glass surface, making a laborious probe preparation necessary. If

microcrystallites are very densely interspersed in the glass matrix, 25 μm beam size measurements will deliver analyses representing mixtures of matrix and crystallite compositions. The sample size is limited to a few centimetres to fit into the sample chamber.

The selection of a certain analytical method for the archaeometric analysis of archeological material depends on the sample composition as well as on the circumstances of the finding and needs to be in accord with the archaeological questions. In this dissertation Raman microscopy, especially when combined with other analytical methods, proved to be a valuable tool for such archaeometric analyses.

21 Literaturverzeichnis

- [1] G. A. Wagner (Hrsg.), *Einführung in die Archäometrie*, Springer Verlag, Berlin **2007**.
- [2] H. Meller (Hrsg.), *Der geschmiedete Himmel. Die weite Welt im Herzen Europas vor 3600 Jahren*. Ausstellungskatalog. Theiss Verlag, Stuttgart **2004**.
- [3] U. Reichert, *Spektrum der Wissenschaft*, **2004**, 11, 52-59.
- [4] E. Pernicka, C.-H. Wunderlich, *Archäologie in Sachsen-Anhalt* **2002**, 1, 17-22.
- [5] A. Schönemann, W. Frenzel, A. Unger, E. Kenndler, *Studies in Conservation*, **2006**, 51, 1-12.
- [6] E. Niederschlag, E. Pernicka, Th. Seifert, M. Bartelheim, *Archaeometry* **2003**, 45, 61-100.
- [7] C. Swart, Dissertation, Berlin 2005.
- [8] E. Gartzke, Magisterarbeit Würzburg 2004.
- [9] J. R. Arnold, W. F. Libby, *Science*, **1949**, 12, 110.
- [10] G. A. Wagner, L. Zöllner, *Physik in unserer Zeit*, **1987**, 18 (1), 1-9.
- [11] G. A. Wagner, S. Greilich, A. Kadereit, *Physik in unserer Zeit*, **2003**, 34 (4), 160-166.
- [12] H. G. M. Edwards, J. M. Chalmers (Hrsg.), *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, RSC, Cambridge **2005**.
- [13] Raman Spectroscopy in Art and Archaeology, *J. Raman Spectr.* **2004**, 35,(8-9), 605-818.
- [14] Raman Spectroscopy in Art and Archaeology II, *J. Raman Spectr.* **2006**, 37,(10), 961-1237.
- [15] V. Brinkmann, R. Wünsche (Hrsg.) *Bunte Götter, Die Farbigkeit antiker Skulptur*, Basel **2005**.
- [16] W. Kiefer, Raman-Spektroskopie In: D. Haarer, H. W. Spiess (Hrsg.), *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*, Steinkopf Verlag, Darmstadt **1995**, S. 117-147.
- [17] A. Smekal, *Naturwissenschaften* **1923**.
- [18] C. V. Raman, *Nature* **1928**.
- [19] P. Dhamelincourt, *Raman Microscopy*, John Wiley and Sons, Chichester, Bd. 2, **2002**, S. 1419-1428.
- [20] M. Delhaye, P. Dhamelincourt, *J. Raman Spectrosc.* **1975**, 3, 33-43.
- [21] M. Delhaye, P. Dhamelincourt, J. Barbillat, *J. Microbeam Anal.* **1988**, 23, 153-158.
- [22] J. S. B. Reed, *Electron Microprobe Analysis*, Cambridge University Press, Cambridge **1993**.
- [23] R. Allmann, Röntgenpulverdiffraktometrie, *Clausthaler Tektonische Hefte* 29, Verlag Sven von Loga, Köln **1994**.

- [24] Harald Mielsch, *Römische Wandmalerei*, Theiss-Verlag, Stuttgart **2001**.
- [25] http://www.liceoberchet.it/ricerche/simposio/images/livia_affresco.jpg
- [26] A. Wallace-Hadrill, *Houses and Society in Pompeii and Herculaneum*, Princeton University Press, Princeton **1994**, S. 154-174.
- [27] V. M. Strocka, Pompejanische Nebenzimmer, in B. Andreae, H. Kyrieleis (Hrsg.), *Neue Forschungen in Pompeii und den anderen vom Vesubausbruch 79 n. Chr. verschütteten Städten*, Recklinghausen, **1975**, S. 101-106. S. 106.
- [28] R. M. van Dierendonck, L. J. F. Swinkels, R. E. L. B. De Kind, J. H. A. C. De Mol, *Kolloquium Köln* **1992**, S. 227-232.
- [29] Vitruv, *Zehn Bücher über Architektur*. Nach der Übersetzung von C. Fensterbusch in der zweisprachigen, lateinisch und deutschen Ausgabe der Wissenschaftlichen Buchgesellschaft, Darmstadt **1964**.
- [30] Vitruv, *Zehn Bücher über Architektur*. Nach der Übersetzung von C. Fensterbusch in der zweisprachigen, lateinisch und deutschen Ausgabe der Wissenschaftlichen Buchgesellschaft, Darmstadt **1964**, VII, V, 3, 333.
- [31] C. Plinius Secundus d. Ä., *Naturalis historiae libri XXXVII - Naturkunde*, lateinisch - deutsch/Hrsg. u. übers. von Roderich König, Tusculum-Bücherei, München **1978**.
- [32] C. Plinius Secundus d. Ä., *Naturalis historiae libri XXXVII - Naturkunde*, lateinisch - deutsch/Hrsg. u. übers. von Roderich König, Tusculum-Bücherei, München, **1978**, 35, S. 116 ff.
- [33] A. Mau, *Geschichte der decorativen Wandmalerei in Pompeii*, Berlin **1882**.
- [34] A. Laidlow, *The First Style in Pompeii*, Rom **1985**.
- [35] http://de.wikipedia.org/wiki/Bild:Oplontis_room15.jpg
- [36] http://www.kzu.ch/fach/as/material/kg_pompeji/pict/pic03c.htm
- [37] http://www.kzu.ch/fach/as/material/kg_pompeji/pict/pic04a.htm
- [38] A. Linfert, *Römische Wandmalerei der nordwestlichen Provinzen*, Köln **1975**.
- [39] J.-P. Adam, *Roman Building. Materials and Techniques*, London, New York, **1994**, 223, Abb. 522.
- [40] H.v. Petrikovits, Die Spezialisierung des römischen Handwerks, In: J. Jankuhn (Hrsg.), *Das Handwerk in vor-und frühgeschichtlicher Zeit I*, Abh. Akad. Wiss. Göttingen, Phil.-Hist. Kl. **1981**, 122, 116.
- [41] R. Goggräfe, Die römischen Wand- und Deckenmalereien im nördlichen Obergermanien, *Archäologische Forschungen in der Pfalz*, Neustadt Weinstrasse, **1999**, 2, S. 146.
- [42] W. Drack, *Römische Wandmalerei aus der Schweiz*, Raggi Verlag, Feldmeilen, **1986**.

- [43] CSIR I, Nr. 12 Taf. 3.
- [44] K. Dietz, *Bayerische Vorgeschichtsbl.* **1986**, 51, 221-232.
- [45] H. BachmannW. Czysz, *Germania* **1977**, 55, 85-107.
- [46] Vitruv, *Zehn Bücher über Architektur*. Nach der Übersetzung von C. Fensterbusch in der zweisprachigen, lateinisch und deutschen Ausgabe der Wissenschaftlichen Buchgesellschaft, Darmstadt, **1964**, VII, III, 5-6.
- [47] N. Willburger, Die römische Wandmalerei in Augsburg, *Augsburger Beiträge zur Archäologie* 4, Wißner-Verlag, Augsburg, **2004**, S. 13.
- [48] Vitruv, *Zehn Bücher über Architektur*. Nach der Übersetzung von C. Fensterbusch in der zweisprachigen, lateinisch und deutschen Ausgabe der Wissenschaftlichen Buchgesellschaft, Darmstadt **1964**, VII, III, 7.
- [49] A. Knoepfli, O. Emmenegger, M. Koller, A. Meyer, Wandmalerei/Mosaik, *Reclams Handbuch der künstlerischen Techniken* 2, Reclam Verlag **1990**, S.22.
- [50] Vitruv, *Zehn Bücher über Architektur*. Nach der Übersetzung von C. Fensterbusch in der zweisprachigen, lateinisch und deutschen Ausgabe der Wissenschaftlichen Buchgesellschaft, Darmstadt **1964**, VII, X, 3, 347.
- [51] M.-T. Ehses, *Xantener Berichte* **1995**, 6, 307-321.
- [52] W. Noll, L. Born, R. Holm, *Die römischen Wandmalereien der Kölner Domgrabung von 1969 in naturwissenschaftlicher Sicht*, **1975**, S. 54.
- [53] W. Drack, *Römische Wandmalerei aus der Schweiz*, Raggi Verlag, Feldmeilen, **1986**, S. 85.
- [54] Vitruv, *Zehn Bücher über Architektur*. Nach der Übersetzung von C. Fensterbusch in der zweisprachigen, lateinisch und deutschen Ausgabe der Wissenschaftlichen Buchgesellschaft, Darmstadt **1964**, VII, XI, 1, 349.
- [55] Vitruv, *Zehn Bücher über Architektur*. Nach der Übersetzung von C. Fensterbusch in der zweisprachigen, lateinisch und deutschen Ausgabe der Wissenschaftlichen Buchgesellschaft, Darmstadt **1964**, VII, X, 2, 347.
- [56] Vitruv, *Zehn Bücher über Architektur*. Nach der Übersetzung von C. Fensterbusch in der zweisprachigen, lateinisch und deutschen Ausgabe der Wissenschaftlichen Buchgesellschaft, Darmstadt **1964**, VII, X, 3, 347.
- [57] W. Noll, L. Born, R. Holm, *Die römischen Wandmalereien der Kölner Domgrabung von 1969 in naturwissenschaftlicher Sicht*, **1975**, S. 52.

- [58] Vitruv, *Zehn Bücher über Architektur*. Nach der Übersetzung von C. Fensterbusch in der zweisprachigen, lateinisch und deutschen Ausgabe der Wissenschaftlichen Buchgesellschaft, Darmstadt **1964**, VII, X, 4, 347.
- [59] C. Plinius Secundus d. Ä., *Naturalis historiae libri XXXVII - Naturkunde*, lateinisch - deutsch / Hrsg. u. übers. von Roderich König, Tusculum-Bücherei, München, **1978**, 35, S. 161.
- [60] L. Heck, Ägyptisch Blau in Noricum - aus Noricum?, In: *Rudolfinum. Jahrbuch des Landesmuseums Kärnten 2004*, Klagenfurt **2005**, S. 224.
- [61] S. Augusti, *I Colori pompeiani*, Rom **1967**.
- [62] M. C. Edreira, M. J. Feliu, C. Fernandez-Lorenzo, J. Martin, *Talanta* **2003**, 59, 1117-1139.
- [63] L. Heck, *Saarbrücker Studien und Materialien zur Altertumskunde* **2003**, 9, 235-262.
- [64] Vitruv, *Zehn Bücher über Architektur*. Nach der Übersetzung von C. Fensterbusch in der zweisprachigen, lateinisch und deutschen Ausgabe der Wissenschaftlichen Buchgesellschaft, Darmstadt **1964**, VII, XI, 4, 349.
- [65] L. Heck, Ägyptisch Blau in Noricum - aus Noricum?, *Rudolfinum. Jahrbuch des Landesmuseums Kärnten 2004*, Klagenfurt **2005**, S. 225.
- [66] W. Noll, L. Born, R. Holm, *Die römischen Wandmalereien der Kölner Domgrabung von 1969 in naturwissenschaftlicher Sicht*, **1975**, S. 53.
- [67] C. A. Grissom, Green Earth, In: R. L. Feller (Hrsg.) *Artist's Pigments - a handbook of the History and Characteristics Volume 1*, Cambridge University Press, Cambridge **1985**, S. 141-167.
- [68] Vitruv, *Zehn Bücher über Architektur*. Nach der Übersetzung von C. Fensterbusch in der zweisprachigen, lateinisch und deutschen Ausgabe der Wissenschaftlichen Buchgesellschaft, Darmstadt **1964**, VII, VII, 4, 341.
- [69] S. E. J. Villar, H. G. M. Edwards, *Anal. and Bioanal. Chem.* **2005**, 382, 283-289.
- [70] Vitruv, *Zehn Bücher über Architektur*. Nach der Übersetzung von C. Fensterbusch in der zweisprachigen, lateinisch und deutschen Ausgabe der Wissenschaftlichen Buchgesellschaft, Darmstadt **1964**, VII, XII, 1, 349.
- [71] Vitruv, *Zehn Bücher über Architektur*. Nach der Übersetzung von C. Fensterbusch in der zweisprachigen, lateinisch und deutschen Ausgabe der Wissenschaftlichen Buchgesellschaft, Darmstadt **1964**, VII, VII, 1, 339.
- [72] D. Damiani, E. Gliozzo, I. Memmi Turbanti, J. E. Spangenberg, *Archaeometry* **2003**, 45, 341-354.

- [73] W. Noll, L. Born, R. Holm, *Die römischen Wandmalereien der Kölner Domgrabung von 1969 in naturwissenschaftlicher Sicht*, **1975**, S. 51.
- [74] Vitruv, *Zehn Bücher über Architektur*. Nach der Übersetzung von C. Fensterbusch in der zweisprachigen, lateinisch und deutschen Ausgabe der Wissenschaftlichen Buchgesellschaft, Darmstadt **1964**, VII, V, 8, 337.
- [75] Vitruv, *Zehn Bücher über Architektur*. Nach der Übersetzung von C. Fensterbusch in der zweisprachigen, lateinisch und deutschen Ausgabe der Wissenschaftlichen Buchgesellschaft, Darmstadt **1964**, VII, IX, 2, 343.
- [76] R. L. Frost, H. G. M. Edwards, Loc Duong, J. Th. Kloprogge, W. N. Martens, *Analyst* **2002**, 127(2), 293-296.
- [77] C. Plinius Secundus d. Ä., *Naturalis historiae libri XXXVII - Naturkunde*, lateinisch - deutsch / Hrsg. u. übers. von Roderich König, Tusculum-Bücherei, München **1978**, 35, S. 117.
- [78] F. Coarelli, *Pompeji*, Archäologischer Führer, Gustav Lübbe Verlag, Bergisch Gladbach **1990**.
- [79] Vitruv, *Zehn Bücher über Architektur*. Nach der Übersetzung von C. Fensterbusch in der zweisprachigen, lateinisch und deutschen Ausgabe der Wissenschaftlichen Buchgesellschaft, Darmstadt **1964**, VII, XII, 2, 349-351.
- [80] F. Hettner, *BJd* **1878**, 62, 64-66.
- [81] W. Drack, *Die römische Wandmalerei der Schweiz*, Verlag Birkhäuser, Basel **1950**.
- [82] J. Liversidge, *Wall Painting in Roman Britain: A Survey of Evidence, Antiquity and Survival* **1957/58**, 2, 373-386.
- [83] A. Barbet, *Glanum*, Recueil general des peintures murales de la Gaule, Narbonnaise I, Gallia Suppl. 27, Paris **1974**.
- [84] W. J. T. Peters, Mural painting fragments found in the legionary fortress at Nijmegen 2, In: *ROB. Berichten van de Rijksdienst voor het Outhedkundig Bodemonderzoek*, Amsterdam **1965-66**, 15/16, 113-144.
- [85] C. Praschniker, H. Kenner, *Der Bäderbezirk von Virunum*, Verlag Rohrer, Wien **1947**.
- [86] H. Kenner, *Die römischen Wandmalereien des Magdalensberges*, Klagenfurt **1985**.
- [87] R. Thomas, Römische Wandmalerei aus Köln, *Kölner Forschungen* 6, **1993**.
- [88] G. Krahe, G. Zahlhaas, Römische Wandmalereien in Schwangau Lkr. Ostallgäu. In: *Materialhefte zur bayerischen Vorgeschichte, Reihe A*, Verlag Michael Lassleben, Kallmünz/Opf. **1984**, S. 9-75.
- [89] R. Goggräfe, *Mainzer Archäologische Zeitschrift* **1997**, 4, 1-110.

- [90] R. Gogräfe, *Berichte zur Archäologie an Mittelrhein und Mosel* **1995**, 4, 153-240.
- [91] W. Noll, L. Born, R. Holm, *Die römischen Wandmalereien der Kölner Domgrabung von 1969 in naturwissenschaftlicher Sicht*, **1975**.
- [92] M. Daszkiewicz, G. Schneider und J. Riederer, *Xantener Berichte* **2001**, 11, 257-280.
- [93] A. Mazzocchin, F. Agnoli, M. Salvadori, *Talanta*, **2004**, 64, 732-741.
- [94] G. A. Mazzocchin, F. Agnoli, S. Mazzocchin, I. Colpo, *Talanta*, **2003**, 61, 565-572.
- [95] D. C. Smith, A. Barbet, *J. Raman Spectrosc.* **1999**, 30, 319-324.
- [96] H. G. M. Edwards, P. S. Middleton, S. E. Jorge Villar, D. L. A. de Faria, *Anal. Chim. Acta* **2003**, 484, 211-221.
- [97] Bearbeitung von <http://www.googleearth.com>
- [98] G. Piccottini, H. Vetters, *Führer durch die Ausgrabungen auf dem Magdalensberg*, Verlag des Landesmuseums für Kärnten, Klagenfurt **2003**.
- [99] K. Gostenčnik, Ein großer frühtribischer Wandmalereikomplex aus der Stadt Alt-Virunum auf dem Magdalensberg in Kärnten, Österreich, *Forum Archaeologiae* 33/XII/2004 (<http://farch.net>).
- [100] G. Piccottini, Die Ausgrabungen auf dem Magdalensberg 1986-1990, *Magdalensberg Grabungsbericht* 17, Klagenfurt **2004**.
- [101] K. Gostenčnik, Frühtribische Wanddekorationen 3. Stils und Graffiti aus den Principia, *Magdalensberg Grabungsbericht* 17, Klagenfurt **2004**, S.57-116.
- [102] L. Heck, Ägyptisch Blau in Noricum - aus Noricum?, In: *Rudolfinum. Jahrbuch des Landesmuseums Kärnten 2004*, Klagenfurt **2005**, S. 223-239.
- [103] C. Coupry, A. Lautie, *Surface Engineering* **2001**, 17 (3), 246-248.
- [104] W. Noll, L. Born, R. Holm, *Die römischen Wandmalereien der Kölner Domgrabung von 1969 in naturwissenschaftlicher Sicht*, **1975**, S. 55.
- [105] L. F.C. de Oliveira, H.G.M. Edwards, R.L. Frost, J. Th. Klopogge, P. S. Middleton, *Analyst* **2002**, 127, 536-541.
- [106] C. Lecuyer, B. Reynard, F. Martineau, *Chem. Geol.* **2004**, 213, 293-305.
- [107] M. Daszkiewicz, Untersuchung zweier Wandmalereifragmente vom Magdalensberg, *Magdalensberg Grabungsbericht* 16, Klagenfurt **2004**, S.595-600.
- [108] C. Plinius Secundus d. Ä., *Naturalis historiae libri XXXVII - Naturkunde*, lateinisch - deutsch / Hrsg. u. übers. von Roderich König, Tusculum-Bücherei, München **1978**, 35, S. 117.
- [109] H. Strauß, mündliche Mitteilung.

- [110] C. Domergue, G. Piccottini, Zum Fragment eines hispanischen Bleibarrens vom Magdalensberg (Kärnten, Österreich), In: *Rudolfinum. Jahrbuch des Landesmuseums Kärnten 2003*, Klagenfurt **2004**, S. 170-172.
- [111] G. Mazzocchin, E. Orsega, P. Baraldi, P. Zannini, *Anal. Chim. Acta* **2006**, 96, 377-387.
- [112] Vitruv, *Zehn Bücher über Architektur*. Nach der Übersetzung von C. Fensterbusch in der zweisprachigen, lateinisch und deutschen Ausgabe der Wissenschaftlichen Buchgesellschaft, Darmstadt **1964**, VII, V, 8, 337.
- [113] E. Flügel, F. Thiedig, J. Kuss, H. Dolenz, Herkunftsbestimmung des frühkaiserzeitlichen Mosaikmaterials aus den „Unteren AA-Bauten“ und dem „Repräsentationshaus“ auf dem Magdalensberg, Kärnten. In: *Rudolfinum. Jahrbuch des Landesmuseums Kärnten 2004*, Klagenfurt **2005**, S. 177-188.
- [114] U. Santamaria, F. Morresi, Die naturwissenschaftliche Untersuchung der Farbigkeit des Augustus von Prima Porta, In: V. Brinkmann, R. Wünsche (Hrsg.) *Bunte Götter, Die Farbigkeit antiker Skulptur*, Basel **2005**, S. 204-207.
- [115] H. Dolenz, Die Inschriften aus dem Amphitheater von Virunum, In: R. Jernej, Ch. Gugl (Hrsg.), *Virunum. Das römische Amphitheater. Die Grabungen 1998-2000*, Wieser Verlag, Klagenfurt **2004**, S. 279.
- [116] Ch. Soika, A. Multerer (Hrsg.), *Funde aus der Römerzeit von Erlstätt, Grabenstätt und Holzhausen*, Grabenstätt **1982**, S. 13-31.
- [117] E. Flügel, *Facies* **1999**, 41, 197-208.
- [118] M. Pietsch, Neue Ausgrabungen in der römischen Grenzsiedlung Kraiburg a. Inn. In: *Das archäologische Jahr in Bayern 1994*, Theiss Verlag Stuttgart **1995**, S. 127-130.
- [119] E. Flügel, Ch. Flügel, *Facies* **1997**, 37, 1-48.
- [120] F. Horn, Diplomarbeit München **2003**.
- [121] P. Eschbaumer, Nassenfels in römischer Zeit. In: *1900 Jahre Nassenfels*, **1983**, S.107-139.
- [122] C. M. Hüssen, Eine villa suburbana in Nassenfels. *Archäologisches Jahr Bayern 2002*, Stuttgart **2003**, S. 63-64
- [123] A. V. Whitney, R. P. Van Duyne, F. Casadio, *J. Raman. Spectrosc.* **2006**, 37, 993-1002.
- [124] S. Fröhlich (Hrsg.), *Gold für die Ewigkeit. Das germanische Fürstengrab von Gommern*. Ausstellungskatalog, Halle/S. **2000**.
- [125] Ch.-H. Fischer, J. G. Rabe, *Xantener Berichte* **1995**, 6, 319-321.

- [126] H. Stege, J. Fiedler, U. Baumer, Die Untersuchung der Pigmente in der Farbfassung der Marmorbüste des Caligula. In: V. Brinkmann, R. Wünsche (Hrsg.) *Bunte Götter, Die Farbigkeit antiker Skulptur*, Basel **2005**, S. 204-205.
- [127] A. Böhme-Schönberger, Tracht, Tuchhandel und Leinenwaren. In: L. Wamser, Ch. Flügel, B. Ziegau (Hrsg.), *Die Römer zwischen Alpen und Nordmeer. Zivilisatorisches Erbe einer europäischen Militärmacht. Ausstellungskatalog Rosenheim 2000, Schriftenreihe Archäologische Staatssammlung München I*, **2000**, S. 145-149.
- [128] C. S. Sommer, Vom Kastell zur Stadt. LOPODVNVM und die CIVITAS VLPIA SVEBORUM NICRENSIVM, In: H. Probst (Hrsg.), *Ladenburg. Aus 1900 Jahren Stadtgeschichte*, Ubstadt-Weiher **1998**, S. 81.
- [129] H. Kaiser, C. S. Sommer, Lopodunum I. Die römischen Befunde der Ausgrabungen an der Kellerei in Ladenburg 1981-1985 und 1990, *Forsch. u. Ber. Vor- u. Frühgesch. Baden-Württemberg 50*, Stuttgart **1994**.
- [130] S. Gairhos, AD AETERNAM PERFECTUS SINE VITIO MURUS. Stadtmauern im römischen Südwestdeutschland. In: D. Planck (Hrsg.), *Imperium Romanum, Roms Provinzen an Neckar, Rhein und Donau*, Ausstellungskatalog, Stuttgart **2005**, S. 195.
- [131] B. Rabold, Topographie des römischen Ladenburg. Aufstieg vom Truppenstandort zur Metropole, In: D. Planck (Hrsg.), *Imperium Romanum, Roms Provinzen an Neckar, Rhein und Donau*, Ausstellungskatalog, Stuttgart **2005**, S. 177.
- [132] M. Schleiermacher, *Fundberichte aus Baden-Württemberg* **1989**, 14, 359-371.
- [133] H. G. M. Edwards, P. S. Middleton, S. E. Jorge Villar, D. L. A. de Faria, *Anal. Chim. Acta* **2003**, 484, 211-221.
- [134] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York **1994**, S. 527.
- [135] http://de.wikipedia.org/wiki/Bild:Kalk-Natron-Glas_2D.png
- [136] K. H. Wedepohl, *Glas in der Antike und im Mittelalter. Geschichte eines Werkstoffs*, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart **2003**, S. 7.
- [137] P. T. Nicholson, J. Henderson, Glass, In: P. T. Nicholson, I. Shaw (Hrsg.), *Ancient Egyptian Materials and Technology*, Cambridge University Press, Cambridge **2000**, S. 197.
- [138] K. H. Wedepohl, *Glas in der Antike und im Mittelalter. Geschichte eines Werkstoffs*, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart **2003**, S. 5.
- [139] K. Mayhoff (Hrsg.), C. Plini Secundi, *Naturalis Historiae*, Leipzig **1897**, 36 (26), 194.
- [140] A. Silvestri, G. Molin, G. Salviulo, *Archaeometry* **2006**, 48 (3), 422.

- [141] K. H. Wedepohl, *Glas in der Antike und im Mittelalter. Geschichte eines Werkstoffs*, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart **2003**, S. 175.
- [142] K. H. Wedepohl, *Glas in der Antike und im Mittelalter. Geschichte eines Werkstoffs*, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart **2003**, S. 9.
- [143] K. H. Wedepohl, *Glas in der Antike und im Mittelalter. Geschichte eines Werkstoffs*, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart **2003**, S. 11.
- [144] K. H. Wedepohl, *Glas in der Antike und im Mittelalter. Geschichte eines Werkstoffs*, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart **2003**, S. 17.
- [145] I. C. Freestone, Composition and Microstructure of Early Opaque Red Glass, In: M. Bimson, I. C. Freestone, Early Vitreous Materials, *British Mus. Occas. Pap.* **1987**, 56, 186.
- [146] K. H. Wedepohl, *Glas in der Antike und im Mittelalter. Geschichte eines Werkstoffs*, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart **2003**, S. 14-16.
- [147] K. H. Wedepohl, *Glas in der Antike und im Mittelalter. Geschichte eines Werkstoffs*, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart **2003**, S. 28.
- [148] K. H. Wedepohl, *Glas in der Antike und im Mittelalter. Geschichte eines Werkstoffs*, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart **2003**, S.29.
- [149] H. Möbius (Hrsg.), *Antike Kunstwerke aus dem Martin von Wagner Museum. Erwerbungen 1945-1961*, Würzburg **1962**.
- [150] V. Gedzevičiūtė, Magisterarbeit, Würzburg **2006**.
- [151] H. C. v. Minutoli, *Nachträge zu meinem Werke betitelt Tempel des Jupiter Ammon in der lybischen Wüste und nach Ober-Aegypten in den Jahren 1820 und 1821*, Berlin **1827**.
- [152] S. Dawes, *BSA* **2002**, 97, 422.
- [153] E. M Stern, B. Schlick-Nolte, *Frühes Glas der alten Welt*. Sammlung Ernesto Wolf, Stuttgart **1994**, 62, Abb. 93-94.
- [154] Ch. Fontaine-Hodiamont, Une technique particulière pour la fabrication des coupes en verre mosaïqué de Hollogne-aux-Pierres (Belgique). Le témoignage de Pline l'Ancien (Histoire Naturelle, XXXVI, 199), *BMusBrux* **1994**, 65, 34.
- [155] E. M Stern, B. Schlick-Nolte, *Frühes Glas der alten Welt*. Sammlung Ernesto Wolf, Stuttgart **1994**, S. 23 ff.
- [156] R. Lierke, *Antike Glastöpferei, ein vergessenes Kapitel der Glasgeschichte*, Verlag Philipp von Zabern, Mainz **1999**.
- [157] F. Schuler, *Archaeology* **1959**, 12, 47.

- [158] V. Gedzeviciute, N. Welter, U. Schüssler, W. Kiefer, C. Weiss, Die Mosaikgläser des Martin von Wagner Museums in Würzburg: Archäologische und materialkundliche Untersuchungen. *Archäometrie und Denkmalpflege - Kurzberichte* **2007**, 144-147.
- [159] U. Schüssler, V. Gedzevičiūtė, N. Welter, Die Kunst der antiken Glasmacher – mit mikroanalytischen Methoden auf der Suche nach den Details römischer Mosaikgläser. In: G. A. Wagner (Hrsg.) *Einführung in die Archäometrie*. Springer Verlag **2007**, S. 193-214.
- [160] B. Neumann, *Angew. Chem.* **1925**, 38, 864.
- [161] D. A. Skoog, J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik. Grundlagen–Geräte–Anwendungen*, Springer Verlag, Berlin **1996**, 429 f.
- [162] R. H. Brill, *Chemical Analysis of Early Glasses II*, Corning, New York **1999**, 63, Nr. 3500-2502; S. 62, Nr. 3395; S. 66, Nr. 913, 915, 918; S. 67 Nr. 5250, 5151, 5155; S. 68, Nr. 5222, 5223, 5225; S. 71-73, Nr. 815, 816, 833, 846; S. 88-90, Nr. 299-301, 3297; S. 101 f. Nr. 3700, 3726, 3728; S. 114 f. Nr. 3002, 3003, 3010, 3011, 3013, 3015; S. 133 f. Nr. 6682, 6684-6686; S. 135, Nr. 5170, 5171; S. 142, Nr. 3799, 3850, 3851; S. 145 f. Nr. 386, 387, 391, 393.
- [163] A. J. Shortland, Vitreous Materials at Amarna. The Produktion of Glass and Faience in the 18th Dynasty Egypt, *BAR* **2000**, S. 45.
- [164] N. R. U. Gmür-Brianza, Dissertation, Basel **1990**, 55 f.
- [165] K. H. Wedepohl, *Glas in der Antike und im Mittelalter. Geschichte eines Werkstoffs*, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart **2003**, S.184.
- [166] M. A. Bezborodov, *Chemie und Technologie der antiken und mittelalterlichen Gläser*, Verlag Philipp von Zabern, Mainz **1975**, S. 92.
- [167] K. H. Wedepohl, *Glas in der Antike und im Mittelalter. Geschichte eines Werkstoffs*, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart **2003**, S.30.
- [168] M. A. Bezborodov, *Chemie und Technologie der antiken und mittelalterlichen Gläser*, Verlag Philipp von Zabern, Mainz **1975**, S. 69.
- [169] C. M. Jackson, *Archaeometry* **2005**, 47 (4), 764.
- [170] B. Velde, A. Hochuli-Gysel, *AnnAIHV*, **1996**, 13, 191.
- [171] H. Blümner, *Technologie und Terminologie der Gewerbe und Künste bei Griechen und Römern IV*, Verlag G. Olms **1969**, S. 188 f.
- [172] W. A. Weyl, *Coloured Glasses*, Corning, New York **1953**, 164 f.
- [173] R. H. Brill, N. D. Cahill, A Red Opaque Glass From Sardis and Some Thoughts on Red Opaques in General, *JGS* **1988**, 30, 18.
- [174] C. Freestone, V. Tatton-Brown, The Bonus Eventus Plaque: Changing Materials, Changing Perceptions, *AnnAIHV* **2005**, 16, 393.

- [175] W. Geilmann, *Glastechn. Ber.* **1962**, 35 (6), 191.
- [176] B. Gratuze, I. Soulier, J. N. Barrandon, D. Foy, *Revue d'Archéométrie* **1992**, 16, 97.
- [177] Ch. Sellner, *Glastechn. Ber.* **1979**, 52 (12), 255.
- [178] J. Sato, N. Saito, H. Nishiyama, Y. Inoue, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2002**, 148, 85-89.
- [179] E. Husson, Y. Repelin, M.T. Vandendorre, *Spectrochim. Acta Part A* **1984**, 40A (11/12), 1017-1020.
- [180] R. J. H. Clark, L. Cridland, B. M. Kariuki, K. D. M. Harris, R. Withnall, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 16, 2577-2582.
- [181] R.J.H. Clark, P.J. Gibbs, *J. Raman. Spectrosc.* **1997**, 28, 99-103.
- [182] M. Bouchard, D. C. Smith, *Spectrochim. Acta Part A* **2003**, 59A, 2247-2266.
- [183] A. A. Ahmed, G. M. Ashour, *Glass Technology*, **1981**, 22, 24-34.
- [184] P. Colomban, G. March, L. Mazerolles, T. Karmous, N. Ayed, A. Ennabli, H. Slim, *J. Raman Spectrosc.* **2003**, 34, 205-213.
- [185] K. H. Wedepohl, *Glas in Antike und Mittelalter, Geschichte eines Werkstoffs*, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart **2003**, S. 38.
- [186] J. Henderson, *OJA* **1985**, 4, 280.
- [187] W. E. S. Turner, H. P. Rooksby, *JbRGZM* **1961**, 8, 2.
- [188] C. Julien, M. Massot, S. Rangan, M. Lemal, D. Guyomard, *J. Raman Spectrosc.* **2002**, 33, 223-228.
- [189] K. H. Wedepohl, *Glas in Antike und Mittelalter, Geschichte eines Werkstoffs*, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart **2003**, S. 112.
- [190] R. J. H. Clark, L. Curri, G. S. Henshaw, *J. Raman Spectrosc.* **1997**, 28, 105.
- [191] K. H. Wedepohl, *Glas in Antike und Mittelalter, Geschichte eines Werkstoffs*, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart **2003**, S. 34.
- [192] A. S. Hannibal, Beads from Tissamaharama: a Typology of Sri Lankan Glass- and Semi-Precious Stone Beads, In: H.-J. Weisshaar, H. Roth, W. Wijeyapala (Hrsg.). *Ancient Ruhuna, Vol.1. Materialien zur Allgemeinen und Vergleichenden Archäologie*, Philip von Zabern Verlag **2001**, 58, 203-226.
- [193] H.-J. Weisshaar, H. Roth, W. Wijeyapala (Hrsg.). *Ancient Ruhuna, Vol.1. Materialien zur Allgemeinen und Vergleichenden Archäologie*, Philip von Zabern Verlag **2001**, 58.
- [194] P. Yule, *Die Gräberfelder in Samad al Shan (Sultanat Oman). Materialien zu einer Kulturgeschichte*. Verlag Marie Leidorf, Rahden **2000**.
- [195] P. Yule (Hrsg.), *Studies in the Archaeology of the Sultanate of Oman*. Deutsches

Archäologisches Institut, Orient Archäologie, Verlag Marie Leidorf, Rahden **1999**.

[196] C. Rösch, R. Hock, U. Schüssler, P. Yule., A. Hannibal, *Eur. J. Mineral.* **1997**, 9, 763.

[197] U. Schüssler, C. Rösch, R. Hock, *Ancient Ruhuna, Vol.1., Materialien zur Allgemeinen und Vergleichenden Archäologie*, Philipp von Zabern Verlag **2001**, 58, 227.

[198] I. M. Bell, R. J. H. Clark, P. J. Gibbs, *Spectrochim. Acta Part A* **1997**, 53A, 2159.

[199] M. Verità, *J Glass Studies* **1995**, 37, 83.

[200] P. McMillan, *Am. Mineral.* **1984**, 69, 645.

[201] B.O. Mysen, D. Virgo, C. Scarfe, *Am. Mineral.* **1980**, 65, 690.

[202] P. McMillan, B. Piriou, *Bull. Mineral.* **1983**, 106, 57.

[203] P. Colomban, *J. Non-Cryst. Solids* **2003**, 323, 180.

[204] P. Colomban, G. March, L. Mazerolles, T. Karmous, N. Ayed, A. Ennabli, H. Slim, *J. Raman Spectrosc.* **2003**, 34, 205.

[205] T. Furukawa, K.E. Fox, W.B. White, *J. Chem. Phys.* **1981**, 75, 3226.

[206] M. Heck, Th. Rehren, P. Hoffmann, *Archaeometry* **2003**, 45, 33.

[207] C. Weiss, Untersuchungen zu den Glaskameen, Glasreliefs und den gestreiften Glasgemmen der Sammlung Berau im Kunstmuseum des Archäologischen Instituts der Universität Erlangen-Nürnberg. Unveröffentlichter Bericht, Archäologisches Institut, Universität Würzburg.

Anhang

Anhang I

Tabellen

Mikrosondenanalysen der Mosaikgläser

Chemische Zusammensetzung aller Farben von zwölf untersuchten Mosaikgläsern mit den berechneten Durchschnittswerten.

Kat. Nr. 2	weiß	weiß	weiß	weiß	weiß	MW
SiO₂	67,16	65,29	68,34	69,06	66,97	67,36
SnO₂	0,08	0,10	0,00	<0,05	<0,05	<0,05
Sb₂O₃	5,75	7,94	3,47	4,41	6,44	5,60
Al₂O₃	2,49	2,47	2,68	2,70	2,58	2,58
PbO	0,05	0,12	0,00	0,05	0,00	<0,05
CuO	0,00	0,00	0,00	<0,05	<0,05	<0,05
CoO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
FeO	0,37	0,40	0,39	0,44	0,40	0,40
MnO	<0,05	<0,05	0,00	<0,05	<0,05	<0,05
CaO	7,22	7,54	7,48	7,21	7,40	7,37
MgO	0,40	0,45	0,44	0,39	0,39	0,41
K₂O	0,65	0,66	0,68	0,66	0,60	0,65
Na₂O	14,39	13,98	14,54	14,95	14,43	14,46
P₂O₅	0,19	0,10	0,19	0,11	0,16	0,15
Cl	0,40	0,40	0,46	0,40	0,42	0,42
Summe	99,19	99,49	98,68	100,46	99,86	99,47

Kat. Nr. 2	gelb	MW						
SiO₂	46,43	56,08	48,05	47,37	48,33	46,22	49,46	48,85
SnO₂	0,00	0,21	0,00	<0,05	0,12	0,13	0,00	0,08
Sb₂O₃	2,22	0,48	1,37	2,30	1,64	2,47	1,57	1,72
Al₂O₃	1,74	2,12	2,53	1,77	1,82	1,83	1,77	1,94
PbO	28,89	16,65	27,30	28,61	27,20	29,15	26,81	26,37
CuO	0,59	1,19	0,46	0,43	0,61	0,35	0,71	0,62
CoO	n.b.	n.b.						
FeO	1,57	1,05	2,04	1,66	1,57	1,86	1,58	1,62
MnO	0,51	0,28	0,50	0,46	0,40	0,41	0,50	0,44
CaO	4,53	6,36	4,89	4,88	5,14	4,79	5,15	5,11
MgO	0,35	0,37	0,41	0,34	0,38	0,29	0,34	0,35
K₂O	0,55	0,67	0,57	0,53	0,61	0,54	0,56	0,58
Na₂O	9,14	10,99	8,85	9,67	9,57	8,81	10,15	9,60
P₂O₅	0,10	0,20	0,12	<0,05	0,21	0,11	0,00	0,12
Cl	0,37	0,49	0,25	0,35	0,43	0,35	0,39	0,38
Summe	96,98	97,13	97,35	98,44	98,02	97,30	98,98	97,77

Kat. Nr. 2	violett	violett	violett	violett	violett	MW
SiO ₂	67,49	67,72	67,12	67,44	67,26	67,41
SnO ₂	0,00	0,00	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Sb ₂ O ₃	0,17	0,17	<0,05	0,00	0,12	0,12
Al ₂ O ₃	2,36	2,39	2,43	2,50	2,45	2,43
PbO	0,08	<0,05	<0,05	0,05	0,09	0,07
CuO	0,10	<0,05	0,06	0,10	0,17	0,11
CoO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
FeO	0,64	0,67	0,72	0,69	0,67	0,68
MnO	1,42	1,53	1,51	1,43	1,45	1,47
CaO	8,11	7,98	7,93	8,08	8,02	8,02
MgO	0,56	0,51	0,56	0,52	0,56	0,54
K ₂ O	0,76	0,80	0,76	0,73	0,75	0,76
Na ₂ O	15,36	15,68	15,49	15,71	15,32	15,51
P ₂ O ₅	0,07	0,14	0,16	0,07	0,07	0,10
Cl	0,73	0,70	0,74	0,74	0,70	0,72
Summe	97,86	98,33	97,58	98,08	97,63	97,94

Kat. Nr. 2	blau	MW						
SiO ₂	65,84	66,01	66,00	65,77	65,64	66,59	66,82	66,10
SnO ₂	0,42	0,34	0,40	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,39
Sb ₂ O ₃	0,00	<0,05	0,00	0,00	0,00	<0,05	0,00	<0,05
Al ₂ O ₃	2,46	2,43	2,24	2,35	2,34	2,35	2,52	2,38
PbO	1,60	1,85	1,43	1,56	1,38	1,62	1,90	1,62
CuO	2,17	2,18	2,12	2,00	2,60	2,29	2,31	2,24
CoO	n.b.	n.b.	n.b.	0,06	0,00	0,00	0,00	<0,03
FeO	0,39	0,38	0,43	0,43	0,37	0,39	0,41	0,40
MnO	0,10	0,10	0,09	0,06	0,09	0,13	0,10	0,10
CaO	7,73	7,67	7,68	7,73	7,65	7,73	7,76	7,71
MgO	0,44	0,46	0,43	0,50	0,46	0,51	0,43	0,46
K ₂ O	0,76	0,77	0,70	0,78	0,76	0,73	0,76	0,75
Na ₂ O	15,58	15,86	15,91	15,34	15,79	15,69	15,77	15,71
P ₂ O ₅	0,16	0,19	0,17	0,15	0,14	0,19	0,19	0,17
Cl	0,71	0,70	0,72	0,71	0,65	0,74	0,78	0,72
Summe	98,39	99,00	98,32	97,43	97,85	98,99	99,75	98,75

Kat. Nr. 2	braun	braun	braun	braun	braun	MW
SiO ₂	68,32	68,36	69,26	68,47	68,78	68,64
SnO ₂	0,00	0,09	<0,05	<0,05	0,11	0,07
Sb ₂ O ₃	0,00	0,00	0,05	0,00	0,08	<0,05
Al ₂ O ₃	2,12	2,26	2,26	2,10	2,06	2,16
PbO	<0,05	0,00	0,00	0,00	0,07	<0,05
CuO	<0,05	0,00	0,08	0,06	0,00	<0,05
CoO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
FeO	0,40	0,32	0,40	0,28	0,34	0,35
MnO	<0,05	0,11	<0,05	0,08	0,11	0,10
CaO	8,87	8,82	8,82	8,73	8,69	8,79
MgO	0,55	0,55	0,55	0,59	0,52	0,55
K ₂ O	0,77	0,77	0,78	0,77	0,79	0,78
Na ₂ O	16,58	16,51	16,47	16,54	16,87	16,59
P ₂ O ₅	0,20	0,18	0,15	0,12	0,18	0,17
Cl	0,93	0,91	0,95	0,88	0,92	0,92
Summe	98,83	98,88	99,82	98,62	99,52	99,13

Kat. Nr. 6	gelb	gelb	gelb	gelb	gelb	gelb	MW
SiO ₂	42,70	45,39	44,84	44,96	43,00	44,08	44,16
SnO ₂	<0,05	0,05	0,00	0,06	0,08	<0,05	0,05
Sb ₂ O ₃	4,58	2,33	2,60	2,13	3,21	2,59	2,91
Al ₂ O ₃	2,45	2,31	2,91	2,77	3,05	2,88	2,73
PbO	30,39	25,17	31,42	31,30	33,41	30,64	30,39
CuO	0,45	0,45	0,72	0,61	0,64	0,22	0,52
CoO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
FeO	1,43	1,19	1,49	1,33	1,63	1,48	1,43
MnO	0,16	0,14	0,10	0,13	0,11	0,12	0,13
CaO	8,52	14,34	4,92	4,76	3,40	8,14	7,35
MgO	0,36	0,36	0,50	0,43	0,46	0,41	0,42
K ₂ O	0,47	0,51	0,62	0,65	0,66	0,61	0,59
Na ₂ O	7,64	6,64	8,89	8,61	8,71	7,68	8,03
P ₂ O ₅	0,05	0,12	0,05	0,10	0,13	0,14	0,10
Cl	0,38	0,33	0,41	0,42	0,46	0,36	0,39
Summe	99,62	99,34	99,49	98,25	98,94	99,39	99,17

Kat. Nr. 6	weiß	weiß	weiß	weiß	weiß	weiß	MW
SiO ₂	58,32	58,36	58,21	58,57	58,28	58,30	58,34
SnO ₂	0,00	0,00	0,06	0,06	<0,05	<0,05	<0,05
Sb ₂ O ₃	6,31	6,42	7,59	6,55	5,75	6,63	6,54
Al ₂ O ₃	2,09	2,01	2,11	2,06	2,13	1,96	2,06
PbO	12,89	12,25	12,31	11,67	13,08	12,58	12,46
CuO	0,26	0,19	0,21	0,34	0,19	0,15	0,22
CoO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
FeO	0,38	0,35	0,42	0,27	0,36	0,30	0,35
MnO	0,06	0,10	0,19	0,12	0,14	0,19	0,13
CaO	6,28	6,43	6,58	6,39	6,26	6,30	6,37
MgO	0,60	0,61	0,63	0,62	0,61	0,70	0,63
K ₂ O	0,61	0,60	0,62	0,65	0,60	0,61	0,62
Na ₂ O	12,63	12,92	13,41	13,09	12,58	12,87	12,92
P ₂ O ₅	0,15	0,20	<0,05	0,00	<0,05	0,09	0,11
Cl	0,58	0,60	0,59	0,54	0,56	0,63	0,58
Summe	101,17	101,06	102,95	100,94	100,58	101,33	101,37

Kat. Nr. 6	blau	blau	blau	blau	blau	blau	MW
SiO ₂	67,54	67,02	67,85	67,23	67,57	66,77	67,33
SnO ₂	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Sb ₂ O ₃	0,10	0,00	0,00	0,00	0,08	0,00	<0,05
Al ₂ O ₃	2,15	2,15	2,13	2,13	2,17	2,23	2,16
PbO	1,02	0,97	1,04	0,96	0,98	0,96	0,99
CuO	2,87	2,55	2,96	2,86	2,47	2,58	2,72
CoO	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	<0,03
FeO	0,37	0,38	0,40	0,32	0,42	0,39	0,38
MnO	0,88	0,88	0,90	0,91	0,88	0,91	0,89
CaO	6,91	7,19	7,23	7,09	7,21	7,08	7,12
MgO	0,57	0,46	0,47	0,60	0,53	0,51	0,52
K ₂ O	0,93	0,97	0,91	0,99	0,93	0,99	0,95
Na ₂ O	15,33	15,69	15,57	15,54	15,57	15,55	15,54
P ₂ O ₅	0,11	0,09	0,20	0,12	0,09	0,13	0,12
Cl	0,97	0,96	1,00	1,00	0,98	0,97	0,98
Summe	99,75	99,34	100,66	99,75	99,88	99,06	99,74

Kat. Nr. 7	rot	rot	rot	rot	rot	rot	M.W.
SiO ₂	53,62	54,41	54,71	54,85	54,75	53,54	54,31
SnO ₂	3,31	3,35	3,36	3,19	3,32	3,44	3,33
Sb ₂ O ₃	<0,05	0,00	0,09	0,00	0,00	<0,05	<0,05
Al ₂ O ₃	2,46	2,39	2,51	2,51	2,51	2,52	2,48
PbO	9,76	9,46	9,32	9,31	9,42	9,20	9,41
CuO	3,03	2,41	2,03	1,96	2,16	3,19	2,46
CoO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
FeO	2,07	1,99	2,00	2,01	1,99	2,09	2,03
MnO	0,81	0,84	0,84	0,88	0,75	0,86	0,83
CaO	7,62	7,72	7,50	7,62	7,63	7,65	7,62
MgO	0,63	0,67	0,68	0,66	0,69	0,64	0,66
K ₂ O	0,94	0,90	0,86	0,79	0,83	0,93	0,88
Na ₂ O	13,38	13,66	13,76	13,70	14,21	13,01	13,62
P ₂ O ₅	0,16	0,19	0,07	0,15	0,19	0,12	0,15
Cl	0,66	0,61	0,60	0,67	0,67	0,66	0,65
Summe	98,48	98,60	98,34	98,30	99,12	97,85	98,43

Kat. Nr. 7	gelb	gelb	gelb	gelb	gelb	gelb	M.W.
SiO ₂	56,06	56,83	56,18	55,02	55,32	55,79	55,87
SnO ₂	0,09	0,13	0,19	0,10	0,12	0,25	0,15
Sb ₂ O ₃	1,26	1,34	1,39	1,66	1,24	1,73	1,44
Al ₂ O ₃	2,21	2,22	2,22	2,22	2,20	2,12	2,20
PbO	16,08	16,89	15,97	16,54	16,63	16,32	16,41
CuO	0,98	0,51	0,48	0,53	0,74	0,62	0,64
CoO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
FeO	0,89	0,80	0,73	0,88	0,89	0,89	0,85
MnO	0,10	0,05	0,03	0,05	0,07	0,05	0,06
CaO	5,67	5,73	5,63	5,58	6,07	5,56	5,71
MgO	0,34	0,33	0,33	0,36	0,33	0,34	0,34
K ₂ O	0,74	0,70	0,75	0,70	0,74	0,84	0,75
Na ₂ O	13,49	13,18	13,85	13,74	12,85	13,23	13,39
P ₂ O ₅	0,15	0,02	0,16	<0,05	0,09	0,07	0,10
Cl	0,71	0,76	0,74	0,74	0,59	0,65	0,70
Summe	98,77	99,49	98,65	98,15	97,87	98,47	98,58

Kat. Nr. 7	grün	grün	grün	grün	grün	M.W.
SiO₂	56,56	56,02	57,28	56,57	56,52	56,59
SnO₂	0,60	0,53	0,71	0,64	0,69	0,63
Sb₂O₃	3,51	3,80	3,15	3,86	4,27	3,72
Al₂O₃	2,10	1,99	2,08	2,06	2,05	2,06
PbO	9,63	12,05	10,19	9,96	9,51	10,27
CuO	5,14	4,56	5,07	5,03	4,84	4,93
CoO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
FeO	0,62	0,53	0,67	0,73	0,72	0,65
MnO	0,54	0,32	0,44	0,43	0,47	0,44
CaO	5,60	5,20	5,46	5,85	6,11	5,64
MgO	0,47	0,40	0,44	0,40	0,44	0,43
K₂O	0,59	0,63	0,62	0,77	0,73	0,67
Na₂O	13,07	12,44	13,11	12,67	12,37	12,73
P₂O₅	0,14	0,14	0,02	0,06	0,13	0,10
Cl	0,42	0,52	0,41	0,48	0,44	0,45
Summe	99,01	99,12	99,65	99,52	99,28	99,31

Kat. Nr. 7	weiß	weiß	weiß	weiß	weiß	M.W.
SiO₂	56,11	57,30	57,82	56,70	55,63	56,71
SnO₂	0,17	0,12	0,16	0,07	0,21	0,15
Sb₂O₃	6,70	5,82	5,38	6,87	6,70	6,29
Al₂O₃	2,04	2,12	2,13	2,01	1,97	2,05
PbO	12,99	11,98	11,40	12,19	13,10	12,33
CuO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
CoO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
FeO	0,37	0,33	0,40	0,22	0,34	0,33
MnO	0,80	0,73	0,87	0,68	0,77	0,77
CaO	6,46	6,53	6,57	6,57	6,42	6,51
MgO	0,50	0,56	0,54	0,52	0,62	0,55
K₂O	0,71	0,78	0,76	0,77	0,77	0,76
Na₂O	12,02	12,39	12,30	12,19	11,83	12,15
P₂O₅	0,17	0,09	0,00	0,07	0,11	0,09
Cl	0,56	0,56	0,57	0,57	0,55	0,56
Summe	99,60	99,31	98,90	99,43	99,00	99,25

Kat. Nr. 7	violett	violett	violett	violett	violett	M.W.
SiO ₂	64,95	64,45	64,59	64,46	64,76	64,64
SnO ₂	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Sb ₂ O ₃	0,08	0,08	0,09	0,34	0,14	0,15
Al ₂ O ₃	2,52	2,53	2,47	2,50	2,41	2,49
PbO	0,53	0,54	0,69	0,72	0,85	0,67
CuO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
CoO	<0,03	0,00	0,03	0,05	<0,03	0,03
FeO	0,60	0,71	0,69	0,71	0,71	0,68
MnO	1,62	2,19	2,10	2,00	1,98	1,98
CaO	7,78	7,57	7,78	7,83	7,62	7,72
MgO	0,54	0,61	0,60	0,58	0,63	0,59
K ₂ O	0,92	0,90	0,90	0,86	0,84	0,88
Na ₂ O	18,02	17,34	17,62	17,85	17,54	17,67
P ₂ O ₅	0,11	0,14	0,13	0,07	0,16	0,12
Cl	0,95	0,98	0,94	0,96	0,95	0,96
Summe	98,62	98,05	98,62	98,92	98,61	98,57

Kat. Nr. 29	d/braun	d/braun	d/braun	d/braun	d/braun	MW
SiO ₂	70,20	68,89	69,30	69,32	69,04	69,35
SnO ₂	<0,05	0,00	0,00	0,00	0,06	<0,05
Sb ₂ O ₃	0,16	<0,05	0,00	0,00	0,00	<0,05
Al ₂ O ₃	2,89	2,86	2,79	2,72	2,74	2,80
PbO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CuO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	<0,05
CoO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
FeO	0,26	0,28	0,24	0,34	0,25	0,27
MnO	0,00	<0,05	0,05	0,00	0,00	<0,05
CaO	8,02	7,86	8,03	7,99	8,04	7,99
MgO	0,50	0,58	0,52	0,61	0,56	0,55
K ₂ O	1,28	1,27	1,36	1,14	1,19	1,25
Na ₂ O	7,65	7,36	7,19	10,45	9,43	8,42
P ₂ O ₅	0,28	0,25	0,22	0,37	0,28	0,28
Cl	1,57	1,54	1,42	1,50	1,51	1,51
Summe	92,84	90,94	91,14	94,43	93,20	92,42

Kat. Nr. 29	weiß	weiß	weiß	weiß	weiß	MW
SiO ₂	63,97	63,03	63,67	62,83	63,28	63,36
SnO ₂	0,00	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Sb ₂ O ₃	7,21	7,97	7,62	7,30	7,60	7,54
Al ₂ O ₃	2,38	2,32	2,34	2,38	2,27	2,34
PbO	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	<0,05
CuO	<0,05	0,00	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
CoO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
FeO	0,43	0,37	0,43	0,37	0,42	0,40
MnO	1,20	1,23	1,43	1,35	1,27	1,30
CaO	8,12	8,16	8,15	7,95	8,02	8,08
MgO	0,66	0,60	0,67	0,68	0,62	0,65
K ₂ O	0,67	0,72	0,73	0,89	0,76	0,75
Na ₂ O	14,77	14,83	12,26	15,01	14,40	14,25
P ₂ O ₅	0,05	0,17	0,14	0,15	0,19	0,14
Cl	0,52	0,46	0,44	0,52	0,49	0,49
Summe	100,01	99,92	97,93	99,56	99,36	99,29

Kat. Nr. 29	h/braun	h/braun	h/braun	h/braun	h/braun	MW
SiO ₂	69,12	68,94	69,22	69,32	69,60	69,24
SnO ₂	0,00	0,00	<0,05	0,00	0,00	<0,05
Sb ₂ O ₃	0,16	0,00	0,00	0,00	0,00	<0,05
Al ₂ O ₃	2,54	2,55	2,55	2,50	2,50	2,53
PbO	0,00	<0,05	0,08	0,00	0,00	<0,05
CuO	<0,05	0,00	<0,05	0,00	0,00	<0,05
CoO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
FeO	0,28	0,23	0,27	0,18	0,22	0,24
MnO	<0,05	<0,05	<0,05	0,07	<0,05	<0,05
CaO	7,68	7,82	7,73	7,81	7,82	7,77
MgO	0,49	0,48	0,44	0,45	0,46	0,46
K ₂ O	0,72	0,76	0,66	0,69	0,69	0,70
Na ₂ O	15,83	16,97	17,65	18,04	17,87	17,27
P ₂ O ₅	<0,05	0,09	0,14	0,09	0,11	0,11
Cl	1,23	1,24	1,22	1,25	1,24	1,24
Summe	98,09	99,13	100,04	100,40	100,52	99,63

Kat. Nr. 33	weiß	weiß	weiß	weiß	weiß	MW
SiO ₂	62,65	60,65	61,39	61,82	62,59	61,82
SnO ₂	0,11	0,12	0,09	<0,05	<0,05	0,11
Sb ₂ O ₃	6,12	6,73	6,26	6,36	5,62	6,22
Al ₂ O ₃	2,34	2,25	2,28	2,30	2,45	2,32
PbO	5,61	6,37	5,85	5,65	5,78	5,85
CuO	0,00	0,00	0,00	0,00	<0,05	<0,05
CoO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
FeO	0,43	0,36	0,40	0,33	0,43	0,39
MnO	0,73	0,81	0,78	0,74	0,85	0,78
CaO	6,56	7,07	6,70	6,68	6,67	6,74
MgO	0,44	0,39	0,48	0,49	0,53	0,47
K ₂ O	0,72	0,65	0,74	0,72	0,73	0,71
Na ₂ O	13,96	14,95	14,77	14,83	15,07	14,72
P ₂ O ₅	0,06	0,06	0,00	0,10	0,17	0,08
Cl	0,76	0,60	0,61	0,60	0,65	0,64
Summe	100,51	101,01	100,35	100,64	101,58	100,84

Kat. Nr. 33	weiß	weiß	weiß	weiß	weiß	MW
SiO ₂	62,65	60,65	61,39	61,82	62,59	61,82
SnO ₂	0,11	0,12	0,09	<0,05	<0,05	0,11
Sb ₂ O ₃	6,12	6,73	6,26	6,36	5,62	6,22
Al ₂ O ₃	2,34	2,25	2,28	2,30	2,45	2,32
PbO	5,61	6,37	5,85	5,65	5,78	5,85
CuO	0,00	0,00	0,00	0,00	<0,05	<0,05
CoO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
FeO	0,43	0,36	0,40	0,33	0,43	0,39
MnO	0,73	0,81	0,78	0,74	0,85	0,78
CaO	6,56	7,07	6,70	6,68	6,67	6,74
MgO	0,44	0,39	0,48	0,49	0,53	0,47
K ₂ O	0,72	0,65	0,74	0,72	0,73	0,71
Na ₂ O	13,96	14,95	14,77	14,83	15,07	14,72
P ₂ O ₅	0,06	0,06	0,00	0,10	0,17	0,08
Cl	0,76	0,60	0,61	0,60	0,65	0,64
Summe	100,51	101,01	100,35	100,64	101,58	100,84

Kat. Nr. 33	violett	violett	violett	violett	violett	MW
SiO ₂	64,56	64,53	64,48	64,25	64,62	64,49
SnO ₂	0,11	0,05	0,00	0,05	0,07	0,06
Sb ₂ O ₃	0,35	0,35	0,32	0,32	0,22	0,31
Al ₂ O ₃	2,48	2,51	2,57	2,47	2,41	2,49
PbO	0,87	0,86	0,88	0,75	0,84	0,84
CuO	0,22	0,25	0,21	0,26	0,31	0,25
CoO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
FeO	0,66	0,68	0,68	0,65	0,70	0,67
MnO	2,29	2,22	2,28	2,38	2,27	2,29
CaO	7,70	7,75	7,84	7,87	7,79	7,79
MgO	0,55	0,58	0,65	0,58	0,55	0,58
K ₂ O	0,89	0,93	0,92	0,89	0,91	0,91
Na ₂ O	17,55	17,79	17,57	17,47	17,81	17,64
P ₂ O ₅	0,13	0,18	0,22	0,11	0,17	0,16
Cl	0,91	0,96	0,93	0,93	0,95	0,94
Summe	99,27	99,63	99,53	98,99	99,62	99,41

Kat. Nr. 33	rot	rot	rot	rot	rot	MW
SiO ₂	57,03	57,74	56,94	57,36	57,16	57,25
SnO ₂	0,12	0,18	0,11	0,08	0,18	0,13
Sb ₂ O ₃	0,96	0,99	0,92	1,04	1,08	1,00
Al ₂ O ₃	2,84	2,87	2,80	2,75	2,79	2,81
PbO	10,49	10,32	11,11	10,63	10,98	10,71
CuO	2,38	2,57	2,64	2,23	2,36	2,44
CoO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
FeO	1,40	1,27	1,30	1,46	1,42	1,37
MnO	0,73	0,78	0,73	0,61	0,64	0,70
CaO	7,36	7,27	7,31	7,19	7,36	7,30
MgO	0,64	0,62	0,64	0,73	0,62	0,65
K ₂ O	0,84	0,90	0,88	0,88	0,89	0,88
Na ₂ O	13,03	13,18	13,06	13,29	13,23	13,16
P ₂ O ₅	0,08	0,20	0,11	<0,05	0,08	0,12
Cl	0,65	0,68	0,68	0,69	0,73	0,69
Summe	98,57	99,57	99,25	98,98	99,51	99,19

Kat. Nr. 33	gelb	gelb	gelb	gelb	gelb	MW
SiO ₂	51,20	50,06	51,80	50,52	51,69	51,05
SnO ₂	0,13	0,29	0,09	0,25	0,18	0,19
Sb ₂ O ₃	1,17	1,44	1,26	1,60	1,61	1,42
Al ₂ O ₃	2,38	2,46	2,29	2,37	2,36	2,37
PbO	23,58	24,10	23,12	23,37	21,59	23,15
CuO	0,57	0,41	0,65	0,52	0,97	0,62
CoO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
FeO	2,60	2,90	2,57	2,82	2,85	2,75
MnO	0,39	0,47	0,45	0,55	0,47	0,47
CaO	5,06	5,41	5,23	5,56	5,10	5,27
MgO	0,34	0,43	0,36	0,36	0,34	0,37
K ₂ O	0,67	0,70	0,75	0,71	0,76	0,72
Na ₂ O	10,14	9,54	10,18	10,10	10,70	10,13
P ₂ O ₅	0,00	0,13	0,09	0,12	0,00	0,07
Cl	0,42	0,42	0,43	0,42	0,41	0,42
Summe	98,67	98,76	99,27	99,30	99,04	99,00

Kat. Nr. 33	blau	blau	blau	blau	blau	blau	blau	blau	MW
SiO ₂	65,89	66,06	65,43	64,85	65,43	64,71	64,84	65,59	65,35
SnO ₂	0,00	0,00	0,06	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	<0,05
Sb ₂ O ₃	1,10	0,29	0,64	1,04	0,82	0,82	1,06	0,82	0,82
Al ₂ O ₃	2,47	2,57	2,49	2,40	2,45	3,39	2,41	2,79	2,62
PbO	2,18	1,45	1,90	2,06	2,53	2,17	2,22	1,97	2,06
CuO	0,23	0,14	0,17	0,18	0,28	0,17	0,22	0,12	0,19
CoO	n.b.	n.b.	n.b.	0,06	0,07	0,08	0,06	0,04	0,06
FeO	1,47	1,51	1,55	1,45	1,51	1,47	1,55	1,38	1,49
MnO	0,73	0,87	0,68	0,70	0,77	0,74	0,75	0,61	0,73
CaO	7,59	7,33	7,78	7,43	7,58	7,36	7,53	7,76	7,55
MgO	0,46	0,47	0,48	0,49	0,51	0,51	0,47	0,49	0,49
K ₂ O	0,80	0,87	0,80	0,80	0,90	0,86	0,87	0,90	0,85
Na ₂ O	16,69	17,18	16,69	16,23	16,54	16,63	16,58	16,58	16,64
P ₂ O ₅	0,14	<0,05	0,11	0,11	0,12	0,06	0,17	0,11	0,12
Cl	0,98	1,13	0,99	0,96	0,94	1,00	0,95	0,98	0,99
Summe	100,72	99,89	99,75	98,77	100,45	99,97	99,69	100,13	99,97

Kat. Nr. 60	weiß	weiß	weiß	weiß	weiß	weiß	M.W.
SiO ₂	67,46	68,12	68,16	68,10	66,40	67,05	67,55
SnO ₂	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	<0,05	<0,05
Sb ₂ O ₃	4,98	4,18	4,23	4,13	6,20	5,20	4,82
Al ₂ O ₃	2,49	2,66	2,58	2,67	2,49	2,54	2,57
PbO	<0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<0,05
CuO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
CoO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
FeO	0,38	0,38	0,33	0,43	0,34	0,33	0,37
MnO	0,97	0,70	1,00	0,62	0,97	1,06	0,89
CaO	7,49	7,38	7,36	7,56	7,93	7,59	7,55
MgO	0,60	0,53	0,67	0,54	0,69	0,64	0,61
K ₂ O	0,71	0,74	0,74	0,70	0,76	0,72	0,73
Na ₂ O	14,54	15,05	15,23	15,40	14,78	15,30	15,05
P ₂ O ₅	0,00	0,18	0,26	0,16	0,14	0,25	0,17
Cl	0,44	0,49	0,44	0,50	0,40	0,40	0,45
Summe	100,12	100,40	101,01	100,79	101,10	101,11	100,75

Kat. Nr. 60	blau	blau	blau	blau	blau	M.W.
SiO₂	69,23	69,11	69,50	69,25	69,47	69,31
SnO₂	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Sb₂O₃	0,00	0,00	<0,05	0,00	<0,05	<0,05
Al₂O₃	2,55	2,51	2,68	2,55	2,69	2,60
PbO	0,00	0,06	0,06	0,18	0,03	0,07
CuO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
CoO	0,05	0,11	0,11	0,11	0,09	0,09
FeO	0,92	1,02	1,00	0,97	0,99	0,98
MnO	0,44	0,44	0,47	0,41	0,48	0,45
CaO	7,12	7,00	7,24	6,93	7,06	7,07
MgO	0,42	0,45	0,41	0,43	0,46	0,43
K₂O	0,66	0,76	0,70	0,71	0,73	0,71
Na₂O	17,14	17,04	17,09	17,25	17,16	17,14
P₂O₅	0,06	0,18	0,00	0,08	<0,05	0,08
Cl	1,23	1,15	1,24	1,11	1,18	1,18
Summe	99,82	99,83	100,51	99,96	100,41	100,11

Kat. Nr. 78	weiß	weiß	weiß	weiß	weiß	M.W.
SiO₂	67,68	67,03	66,72	66,71	67,42	67,11
SnO₂	0,06	<0,05	<0,05	0,07	0,11	0,08
Sb₂O₃	3,30	3,66	3,46	2,93	2,58	3,19
Al₂O₃	1,95	2,25	1,96	1,94	1,97	2,01
PbO	<0,05	0,00	0,12	0,00	0,06	0,05
CuO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
CoO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
FeO	0,44	0,48	0,47	0,57	0,44	0,48
MnO	0,00	<0,05	<0,05	<0,05	0,00	<0,05
CaO	6,70	6,64	6,74	6,57	7,48	6,83
MgO	1,69	1,63	1,64	1,63	1,47	1,61
K₂O	0,51	0,64	0,48	0,50	0,58	0,54
Na₂O	18,24	17,76	18,13	18,19	18,00	18,06
P₂O₅	<0,05	0,10	<0,05	0,11	0,00	0,07
Cl	1,13	1,05	0,99	1,03	1,00	1,04
Summe	101,74	101,28	100,81	100,28	101,11	101,07

Kat. Nr. 78	gelb	gelb	gelb	gelb	gelb	M.W.
SiO₂	66,28	66,34	66,98	65,92	66,50	66,40
SnO₂	<0,05	0,05	0,10	<0,05	0,00	0,05
Sb₂O₃	1,11	1,16	1,75	1,16	0,81	1,20
Al₂O₃	1,91	2,03	2,06	1,92	1,91	1,97
PbO	5,75	4,88	6,24	5,47	5,26	5,52
CuO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
CoO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
FeO	0,63	0,75	0,64	0,71	0,59	0,66
MnO	<0,05	0,08	<0,05	0,07	<0,05	0,08
CaO	5,78	6,17	5,77	5,93	5,87	5,90
MgO	0,48	0,51	0,49	0,52	0,44	0,49
K₂O	0,47	0,41	0,45	0,47	0,53	0,47
Na₂O	16,31	16,94	15,50	17,35	17,38	16,70
P₂O₅	0,07	0,10	0,00	0,15	0,00	0,06
Cl	1,16	1,07	1,18	1,20	1,27	1,18
Summe	99,98	100,50	101,16	100,88	100,60	100,67

Kat. Nr. 78	violett	violett	violett	violett	violett	M.W.
SiO ₂	64,92	65,27	64,63	64,77	64,52	64,82
SnO ₂	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Sb ₂ O ₃	0,43	0,48	0,44	0,52	0,42	0,46
Al ₂ O ₃	2,23	2,38	2,35	2,21	2,01	2,24
PbO	0,08	<0,05	0,00	0,00	0,00	<0,05
CuO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
CoO	0,00	0,03	0,00	0,03	0,03	<0,03
FeO	1,03	0,78	0,93	0,77	0,76	0,85
MnO	3,09	3,06	3,16	3,28	3,22	3,16
CaO	7,13	7,26	7,08	7,12	7,18	7,15
MgO	1,27	1,22	1,33	1,38	1,27	1,29
K ₂ O	0,99	1,06	0,92	0,93	0,91	0,96
Na ₂ O	17,84	16,97	17,43	17,36	17,48	17,42
P ₂ O ₅	0,30	0,17	0,22	0,28	0,31	0,26
Cl	1,03	0,99	1,04	1,01	0,97	1,01
Summe	100,34	99,68	99,52	99,67	99,08	99,62

Kat. Nr. 78	rot	rot	rot	rot	rot	M.W.
SiO ₂	58,83	59,22	58,18	57,82	58,96	58,60
SnO ₂	0,23	0,27	0,27	0,29	0,28	0,27
Sb ₂ O ₃	0,28	0,34	0,32	0,18	0,16	0,26
Al ₂ O ₃	2,35	2,15	2,32	2,21	2,23	2,25
PbO	6,61	6,61	6,75	7,28	7,13	6,88
CuO	1,54	1,58	1,30	1,72	1,61	1,55
CoO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
FeO	1,65	1,69	1,55	1,52	1,63	1,61
MnO	0,29	0,31	0,31	0,31	0,29	0,30
CaO	8,90	8,71	8,84	8,75	8,84	8,81
MgO	2,04	2,11	2,10	2,07	2,07	2,08
K ₂ O	1,73	1,68	1,67	1,73	1,70	1,70
Na ₂ O	13,24	12,98	13,15	13,12	13,00	13,10
P ₂ O ₅	0,67	0,80	0,76	0,69	0,55	0,69
Cl	0,75	0,71	0,72	0,81	0,74	0,75
Summe	99,10	99,14	98,24	98,50	99,19	98,84

Kat. Nr. 78	bl/grün	bl/grün	bl/grün	bl/grün	bl/grün	M.W.
SiO ₂	68,07	64,87	69,50	68,93	69,70	68,21
SnO ₂	0,18	0,16	0,18	0,26	0,16	0,19
Sb ₂ O ₃	2,72	7,12	1,42	2,15	2,15	3,11
Al ₂ O ₃	2,08	2,06	2,31	1,91	2,04	2,08
PbO	0,09	0,00	0,24	0,15	0,13	0,12
CuO	1,87	1,93	1,99	1,96	1,99	1,95
CoO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
FeO	0,50	0,41	0,44	0,44	0,49	0,46
MnO	<0,05	0,05	<0,05	0,07	0,00	<0,05
CaO	5,86	5,73	5,43	5,67	5,59	5,66
MgO	0,46	0,42	0,45	0,46	0,51	0,46
K ₂ O	0,49	0,48	0,54	0,52	0,51	0,51
Na ₂ O	17,90	17,87	17,75	18,04	18,11	17,93
P ₂ O ₅	<0,05	0,11	0,14	<0,05	0,00	0,08
Cl	1,18	1,20	1,22	1,21	1,13	1,19
Summe	101,46	102,40	101,64	101,79	102,51	101,99

Kat. Nr. 83	grau	grau	grau	grau	grau	grau	MW
SiO ₂	67,97	67,06	66,77	62,84	63,04	62,65	65,06
SnO ₂	0,00	0,00	0,09	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Sb ₂ O ₃	0,03	0,31	0,29	0,33	0,14	0,35	0,24
Al ₂ O ₃	2,05	2,09	1,97	2,71	2,54	2,62	2,33
PbO	0,00	0,23	<0,05	<0,05	<0,05	0,00	0,08
CuO	0,47	0,50	0,52	0,14	0,20	0,14	0,33
CoO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
FeO	0,65	0,49	0,52	0,89	0,79	0,83	0,70
MnO	1,03	1,14	1,05	2,75	2,58	2,81	1,89
CaO	7,69	8,01	7,92	10,91	10,86	10,94	9,39
MgO	0,69	0,75	0,71	1,28	1,29	1,20	0,99
K ₂ O	0,45	0,52	0,46	0,76	0,78	0,78	0,63
Na ₂ O	17,26	16,49	16,54	15,14	15,14	15,12	15,95
P ₂ O ₅	<0,05	0,10	0,11	0,16	0,08	0,14	0,12
Cl	1,09	1,11	1,17	1,00	0,96	0,90	1,04
Summe	99,40	98,79	98,15	98,98	98,42	98,53	98,75

Kat. Nr. 83	violett	violett	violett	violett	MW
SiO ₂	66,53	66,54	66,63	66,56	66,57
SnO ₂	0,09	0,06	0,06	<0,05	0,07
Sb ₂ O ₃	0,36	0,25	0,21	0,34	0,29
Al ₂ O ₃	2,02	1,99	2,06	2,12	2,05
PbO	0,28	0,12	0,23	0,17	0,20
CuO	0,35	0,45	0,38	0,24	0,36
CoO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
FeO	0,47	0,52	0,53	0,51	0,51
MnO	2,03	2,17	2,06	2,46	2,18
CaO	7,73	7,91	7,65	7,65	7,74
MgO	0,78	0,91	0,88	0,79	0,84
K ₂ O	0,74	0,70	0,72	0,75	0,73
Na ₂ O	17,06	16,38	17,35	17,02	16,95
P ₂ O ₅	0,15	0,17	0,25	0,19	0,19
Cl	1,16	1,12	1,17	1,16	1,15
Summe	99,74	99,31	100,17	99,99	99,81

Kat. Nr. 83	blau/H	blau/H	blau/H	blau/H	MW
SiO ₂	64,13	63,52	64,75	63,94	64,09
SnO ₂	0,20	0,13	0,18	0,16	0,17
Sb ₂ O ₃	0,28	0,50	0,13	0,39	0,33
Al ₂ O ₃	2,02	2,04	2,05	2,01	2,03
PbO	1,09	1,45	1,07	1,37	1,25
CuO	1,02	1,40	1,49	1,53	1,36
CoO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
FeO	0,71	0,87	0,78	0,70	0,77
MnO	0,14	0,17	0,19	0,14	0,16
CaO	11,63	9,47	9,35	9,09	9,89
MgO	0,97	1,44	1,36	1,28	1,26
K ₂ O	1,11	1,10	1,22	1,16	1,15
Na ₂ O	13,57	15,60	15,37	15,57	15,03
P ₂ O ₅	0,09	0,58	0,46	0,35	0,37
Cl	0,97	0,90	0,91	0,95	0,93
Summe	95,91	99,16	99,32	98,64	98,76

Kat. Nr. 83	blau/gr	blau/gr	MW						
SiO ₂	64,41	64,91	63,49	64,52	64,70	63,63	67,09	66,31	64,88
SnO ₂	0,14	0,12	0,19	0,15	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,15
Sb ₂ O ₃	0,37	0,15	0,29	0,25	0,30	0,30	0,56	0,86	0,39
Al ₂ O ₃	2,73	2,30	2,34	2,44	2,15	2,35	1,95	1,83	2,26
PbO	1,05	1,38	1,07	1,11	1,19	0,98	2,08	3,20	1,51
CuO	1,68	1,55	1,95	1,73	1,54	1,78	1,56	1,88	1,71
CoO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FeO	0,80	0,70	0,82	0,81	0,78	0,79	0,62	0,65	0,75
MnO	0,10	0,14	0,17	0,24	0,17	0,27	0,10	0,09	0,16
CaO	9,57	9,60	9,49	9,28	9,33	9,73	6,71	6,77	8,81
MgO	1,20	1,26	1,43	1,34	1,19	1,34	0,54	0,58	1,11
K ₂ O	1,29	1,36	1,27	1,34	1,25	1,34	0,50	0,46	1,10
Na ₂ O	15,31	14,89	15,49	15,35	15,23	15,40	17,59	17,53	15,85
P ₂ O ₅	0,27	0,32	0,56	0,43	0,49	0,22	<0,05	0,11	0,34
Cl	0,93	0,96	0,97	0,96	0,92	0,91	1,21	1,11	1,00
Summe	99,82	99,62	99,53	99,95	99,22	99,03	100,51	101,39	100,01

Kat. Nr. 83	blau/St	blau/St	MW
SiO ₂	66,92	66,71	66,82
SnO ₂	0,25	0,25	0,25
Sb ₂ O ₃	0,59	0,55	0,57
Al ₂ O ₃	1,92	2,12	2,02
PbO	3,18	2,58	2,88
CuO	1,73	1,66	1,70
CoO	n.b.	n.b.	n.b.
FeO	0,59	0,57	0,58
MnO	0,06	0,10	0,08
CaO	6,72	6,66	6,69
MgO	0,75	0,53	0,64
K ₂ O	0,56	0,50	0,53
Na ₂ O	17,67	17,58	17,63
P ₂ O ₅	<0,05	0,09	0,09
Cl	1,14	1,20	1,17
Summe	102,08	101,08	101,64

Kat. Nr. 83	gelb/H	gelb/H	gelb/H	gelb/H	gelb/W	gelb/W	MW
SiO ₂	66,04	66,49	67,05	63,91	65,79	65,06	65,72
SnO ₂	<0,05	0,00	0,00	<0,05	0,07	0,07	<0,05
Sb ₂ O ₃	0,52	0,54	0,75	0,63	0,55	0,70	0,62
Al ₂ O ₃	1,94	2,01	1,99	1,84	2,01	2,08	1,98
PbO	5,69	6,51	5,65	5,86	4,77	5,62	5,68
CuO	0,54	0,15	0,12	0,27	<0,05	<0,05	0,27
CoO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
FeO	0,49	0,44	0,49	0,37	0,61	0,63	0,51
MnO	0,07	<0,05	<0,05	0,07	<0,05	0,06	0,07
CaO	6,62	6,42	7,45	8,92	7,38	7,37	7,36
MgO	0,59	0,62	0,65	0,57	0,62	0,64	0,62
K ₂ O	0,80	0,70	0,69	0,65	0,61	0,56	0,67
Na ₂ O	15,84	16,01	15,64	14,92	16,61	15,77	15,80
P ₂ O ₅	0,11	0,00	<0,05	0,07	<0,05	0,00	0,05
Cl	1,11	0,99	1,05	0,91	1,01	1,05	1,02
Summe	100,37	100,92	101,61	98,99	100,12	99,59	100,38

Kat. Nr. 83	gelb/St	gelb/St	MW
SiO₂	68,05	67,82	67,94
SnO₂	0,10	0,07	0,09
Sb₂O₃	0,50	0,89	0,70
Al₂O₃	2,24	2,29	2,27
PbO	3,89	3,66	3,78
CuO	0,25	0,15	0,20
CoO	n.b.	n.b.	n.b.
FeO	0,54	0,65	0,60
MnO	0,07	0,00	0,04
CaO	6,93	6,95	6,94
MgO	0,63	0,64	0,64
K₂O	0,47	0,49	0,48
Na₂O	16,72	16,55	16,64
P₂O₅	0,07	0,00	<0,05
Cl	1,07	1,03	1,05
Summe	101,52	101,19	101,36

Kat. Nr. 83	gelblich	gelblich	gelblich	gelblich	MW
SiO₂	67,91	69,75	68,81	68,04	68,63
SnO₂	0,00	<0,05	0,00	<0,05	<0,05
Sb₂O₃	1,50	0,58	1,46	0,55	1,02
Al₂O₃	2,36	1,97	2,41	2,34	2,27
PbO	0,00	0,02	0,02	0,00	<0,05
CuO	0,00	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
CoO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
FeO	0,49	0,40	0,54	0,49	0,48
MnO	0,00	0,00	0,00	<0,05	0,00
CaO	7,63	7,83	7,45	7,88	7,70
MgO	1,61	0,65	1,99	0,95	1,30
K₂O	0,52	0,50	0,58	0,59	0,55
Na₂O	17,37	18,13	16,77	16,99	17,32
P₂O₅	0,00	0,00	0,00	<0,05	<0,05
Cl	0,90	1,34	0,89	1,03	1,04
Summe	100,29	101,18	100,92	98,92	100,31

Kat. Nr. 83	weiß	weiß	weiß	weiß	MW
SiO₂	69,36	68,27	69,66	67,32	68,65
SnO₂	0,07	<0,05	0,00	0,06	<0,05
Sb₂O₃	0,68	0,74	0,70	0,56	0,67
Al₂O₃	1,96	2,13	2,03	2,54	2,17
PbO	0,39	1,46	0,65	0,28	0,70
CuO	<0,05	0,08	<0,05	0,07	<0,05
CoO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
FeO	0,55	0,49	0,43	0,68	0,54
MnO	0,07	0,14	0,20	<0,05	0,14
CaO	7,73	7,39	7,58	8,45	7,79
MgO	0,79	0,88	0,70	0,83	0,80
K₂O	0,56	0,57	0,62	0,54	0,57
Na₂O	16,43	16,84	16,83	17,12	16,81
P₂O₅	0,00	0,09	<0,05	0,14	0,08
Cl	1,04	1,04	1,10	0,95	1,03
Summe	99,68	100,12	100,54	99,58	100,05

Kat. Nr. 87	weiß	weiß	weiß	weiß	weiß	M.W.
SiO ₂	60,34	57,99	59,80	58,42	59,44	59,20
SnO ₂	0,27	0,23	0,26	0,27	0,23	0,25
Sb ₂ O ₃	7,86	9,70	8,89	10,66	9,87	9,40
Al ₂ O ₃	2,19	2,14	2,31	2,05	2,24	2,19
PbO	8,07	8,73	7,79	8,19	8,12	8,18
CuO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
CoO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
FeO	0,74	0,64	0,64	0,68	0,60	0,66
MnO	1,18	1,19	1,19	0,99	1,20	1,15
CaO	4,99	5,56	5,02	5,62	4,99	5,24
MgO	0,79	0,70	0,79	0,75	0,73	0,75
K ₂ O	0,77	0,79	0,76	0,78	0,74	0,77
Na ₂ O	12,49	12,18	11,84	12,02	12,22	12,15
P ₂ O ₅	0,22	0,20	0,10	0,17	0,14	0,17
Cl	0,57	0,50	0,45	0,53	0,53	0,52
Summe	100,49	100,55	99,85	101,13	101,06	100,61

Kat. Nr. 87	gelb	gelb	gelb	gelb	gelb	gelb	M.W.
SiO ₂	61,95	61,17	61,36	61,56	59,52	59,73	60,88
SnO ₂	0,07	0,08	0,08	0,10	0,26	0,22	0,14
Sb ₂ O ₃	0,80	0,86	0,79	0,72	8,34	1,08	2,10
Al ₂ O ₃	2,44	2,33	2,34	2,31	2,19	2,44	2,34
PbO	11,25	10,75	11,01	10,46	8,39	11,06	10,49
CuO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
CoO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
FeO	1,34	1,30	1,40	1,36	0,66	1,47	1,26
MnO	1,54	1,50	1,52	1,46	1,19	1,47	1,45
CaO	4,88	5,03	4,93	4,99	4,99	4,75	4,93
MgO	0,75	0,76	0,77	0,79	0,83	0,81	0,79
K ₂ O	0,90	0,90	1,02	0,95	0,82	0,96	0,93
Na ₂ O	12,12	12,08	12,22	11,90	11,67	12,36	12,06
P ₂ O ₅	0,14	0,12	0,19	0,33	0,11	0,34	0,21
Cl	0,77	0,83	0,84	0,90	0,52	0,86	0,79
Summe	98,93	97,69	98,47	97,83	99,50	97,55	98,33

Kat. Nr. 87	blau	blau	blau	blau	blau	M.W.
SiO ₂	70,09	69,56	69,64	69,39	69,65	69,67
SnO ₂	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Sb ₂ O ₃	0,74	0,74	0,66	0,86	0,81	0,76
Al ₂ O ₃	2,30	2,13	2,18	2,13	2,06	2,16
PbO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
CuO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
CoO	<0,03	0,13	0,14	0,13	0,05	0,11
FeO	1,36	1,40	1,38	1,41	1,31	1,37
MnO	1,39	1,41	1,26	1,32	1,40	1,36
CaO	5,20	5,30	5,23	5,33	5,28	5,27
MgO	0,80	0,76	0,87	0,83	0,84	0,82
K ₂ O	1,08	1,10	1,04	0,86	0,88	0,99
Na ₂ O	16,08	16,26	16,50	16,26	16,84	16,39
P ₂ O ₅	0,39	0,28	0,27	0,30	0,34	0,32
Cl	1,05	1,00	1,08	1,00	1,04	1,03
Summe	100,57	100,07	100,27	99,81	100,48	100,25

Kat. Nr. 93	gelb	gelb	gelb	gelb	gelb	M.W.
SiO ₂	62,81	64,38	63,24	62,57	62,79	63,16
SnO ₂	0,03	0,04	0,04	0,09	0,00	<0,05
Sb ₂ O ₃	1,05	0,54	0,80	1,11	0,81	0,86
Al ₂ O ₃	2,14	2,03	1,93	1,97	1,88	1,99
PbO	11,25	10,79	11,59	11,52	11,76	11,38
CuO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
CoO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
FeO	0,55	0,53	0,44	0,50	0,51	0,51
MnO	0,00	0,00	0,06	0,04	0,02	<0,05
CaO	4,82	4,96	4,90	4,92	4,92	4,90
MgO	0,40	0,45	0,42	0,42	0,37	0,41
K ₂ O	0,67	0,68	0,63	0,74	0,67	0,68
Na ₂ O	14,71	14,77	14,74	14,24	14,69	14,63
P ₂ O ₅	0,00	0,06	0,10	0,06	0,00	<0,05
Cl	1,08	1,11	1,15	1,11	1,05	1,10
Summe	99,52	100,34	100,04	99,29	99,46	99,73

Kat. Nr. 93	blau/gr	blau/gr	blau/gr	blau/gr	blau/gr	M.W.
SiO ₂	67,68	68,26	67,72	68,01	67,54	67,84
SnO ₂	0,12	0,06	0,08	0,06	0,14	0,09
Sb ₂ O ₃	0,27	0,32	0,28	0,36	0,22	0,29
Al ₂ O ₃	2,15	2,13	2,12	2,06	2,04	2,10
PbO	0,23	0,08	0,00	0,02	0,08	0,08
CuO	1,74	1,66	1,78	1,60	1,69	1,69
CoO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
FeO	0,83	0,93	0,99	0,95	0,91	0,92
MnO	0,07	0,13	0,09	0,15	0,05	0,10
CaO	6,12	6,28	6,16	6,12	6,12	6,16
MgO	1,10	1,10	1,11	1,14	1,14	1,12
K ₂ O	1,06	0,99	0,96	0,99	1,01	1,00
Na ₂ O	17,53	17,77	17,72	17,58	17,93	17,71
P ₂ O ₅	0,33	0,23	0,41	0,29	0,39	0,33
Cl	1,25	1,22	1,20	1,13	1,28	1,22
Summe	100,47	101,15	100,63	100,46	100,55	100,65

Kat. Nr. 102	gelb	gelb	gelb	gelb	M.W.
SiO ₂	46,45	47,15	45,99	47,38	46,74
SnO ₂	0,08	0,06	0,07	<0,05	0,07
Sb ₂ O ₃	2,32	2,22	3,15	1,58	2,32
Al ₂ O ₃	1,78	1,92	1,90	1,88	1,87
PbO	31,41	30,06	30,29	31,08	30,71
CuO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
CoO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
FeO	1,29	1,48	1,54	1,45	1,44
MnO	0,46	0,41	0,43	0,31	0,40
CaO	4,56	5,41	5,01	4,75	4,93
MgO	0,27	0,32	0,34	0,39	0,33
K ₂ O	0,52	0,57	0,62	0,85	0,64
Na ₂ O	8,32	7,99	7,99	8,06	8,09
P ₂ O ₅	0,16	0,20	0,07	0,10	0,13
Cl	0,31	0,27	0,31	0,33	0,31
Summe	97,92	98,07	97,72	98,15	97,98

Kat. Nr. 102	weiß	weiß	weiß	weiß	weiß	M.W.
SnO ₂	<0,05	0,07	<0,05	0,05	<0,05	0,06
Sb ₂ O ₃	5,22	6,83	5,30	5,85	4,70	5,58
Al ₂ O ₃	2,34	2,25	2,24	2,09	2,17	2,22
PbO	0,09	0,00	0,12	0,00	0,00	<0,05
CuO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
CoO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
FeO	0,44	0,43	0,38	0,44	0,36	0,41
MnO	0,63	0,57	0,61	0,70	0,51	0,60
CaO	8,83	9,22	8,68	9,23	8,79	8,95
MgO	0,53	0,54	0,52	0,61	0,54	0,55
K ₂ O	0,73	0,75	0,74	0,76	0,79	0,75
Na ₂ O	15,93	15,53	15,86	15,35	16,15	15,76
P ₂ O ₅	0,09	0,17	0,24	0,24	0,19	0,19
Cl	0,43	0,34	0,36	0,35	0,31	0,36
Summe	100,39	100,84	100,64	99,82	99,18	100,21

Kat. Nr. 102	blau	blau	blau	blau	blau	M.W.
SiO ₂	65,70	66,19	66,34	65,44	65,68	65,87
SnO ₂	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Sb ₂ O ₃	0,05	0,00	0,00	0,00	0,08	<0,05
Al ₂ O ₃	2,22	2,31	2,25	2,29	2,22	2,26
PbO	0,00	<0,05	0,00	0,00	0,05	<0,05
CuO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
CoO	0,09	0,03	0,04	0,17	<0,03	0,08
FeO	1,13	1,14	1,15	1,25	1,26	1,19
MnO	1,03	1,11	1,14	1,00	1,05	1,07
CaO	9,28	9,33	9,39	9,08	9,30	9,28
MgO	0,67	0,64	0,65	0,65	0,59	0,64
K ₂ O	0,61	0,66	0,59	0,65	0,61	0,62
Na ₂ O	16,54	16,22	16,31	16,62	16,58	16,45
P ₂ O ₅	0,17	0,00	0,05	0,09	0,09	0,08
Cl	1,22	1,21	1,28	1,33	1,32	1,27
Summe	98,71	98,86	99,20	98,56	98,83	98,83

Kat. Nr. 102	violett	violett	violett	violett	violett	M.W.
SiO ₂	64,78	64,99	64,77	64,62	63,91	64,61
SnO ₂	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Sb ₂ O ₃	0,00	0,00	0,11	0,00	<0,05	<0,05
Al ₂ O ₃	2,15	2,20	2,16	2,12	2,16	2,16
PbO	0,05	0,18	0,08	0,05	0,16	0,10
CuO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
CoO	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	<0,03
FeO	0,41	0,38	0,37	0,35	0,49	0,40
MnO	2,24	2,21	2,26	2,08	2,15	2,19
CaO	9,42	9,59	9,47	9,61	9,54	9,53
MgO	0,63	0,58	0,59	0,67	0,71	0,64
K ₂ O	0,70	0,70	0,74	0,75	0,71	0,72
Na ₂ O	16,93	16,81	17,08	16,77	16,98	16,91
P ₂ O ₅	0,23	0,18	0,12	0,20	0,24	0,19
Cl	0,99	0,91	1,00	1,01	1,00	0,98
Summe	98,54	98,73	98,75	98,30	98,10	98,44

Kat. Nr. 103	schwarz	M.W.						
SiO ₂	45,35	45,64	45,55	45,44	45,72	45,59	45,41	45,53
SnO ₂	2,92	2,99	2,78	2,92	2,93	2,89	2,79	2,89
Sb ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al ₂ O ₃	1,37	1,24	1,28	1,25	1,25	1,25	1,24	1,27
PbO	15,61	15,35	15,62	15,41	15,54	15,50	15,04	15,44
CuO	n.b.	n.b.						
CoO	n.b.	n.b.						
FeO	0,72	0,73	0,78	0,71	0,72	0,85	0,69	0,74
MnO	6,30	6,38	6,57	6,51	6,56	6,44	6,70	6,49
CaO	6,69	6,62	6,60	6,60	6,60	6,70	6,78	6,66
MgO	0,69	0,75	0,73	0,66	0,71	0,67	0,69	0,70
K ₂ O	7,66	7,90	7,86	7,79	7,80	7,66	7,85	7,79
Na ₂ O	6,49	6,59	6,67	6,70	5,70	6,55	6,75	6,49
P ₂ O ₅	1,58	1,57	1,46	1,26	1,22	1,49	1,58	1,45
Cl	0,70	0,63	0,77	0,75	0,81	0,72	0,73	0,73
Summe	96,09	96,38	96,65	95,99	95,56	96,30	96,25	96,18

Kat. Nr. 103	weiß	weiß	weiß	weiß	weiß	M.W.
SiO ₂	49,92	55,00	52,90	50,88	54,87	52,71
SnO ₂	0,16	<0.05	0,07	0,12	0,10	0,11
Sb ₂ O ₃	11,82	5,48	5,90	10,63	5,22	7,81
Al ₂ O ₃	1,68	2,01	1,61	1,71	1,70	1,74
PbO	7,26	6,79	9,87	7,36	8,19	7,89
CuO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
CoO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
FeO	0,70	1,01	0,86	0,75	0,93	0,85
MnO	0,18	0,30	0,19	0,21	0,46	0,27
CaO	7,61	6,71	5,92	7,31	6,61	6,83
MgO	1,01	1,15	0,93	1,03	1,05	1,03
K ₂ O	9,80	10,18	10,88	9,73	9,95	10,11
Na ₂ O	5,75	6,92	6,33	5,06	6,50	6,11
P ₂ O ₅	1,16	1,26	1,18	1,22	1,30	1,22
Cl	0,29	0,26	0,31	0,28	0,35	0,30
Summe	97,32	97,11	96,96	96,28	97,22	97,00

Kat. Nr. 103	blau	blau	blau	blau	blau	M.W.
SiO ₂	56,84	55,21	58,33	58,89	57,70	57,39
SnO ₂	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Sb ₂ O ₃	5,37	4,21	4,44	4,58	4,75	4,67
Al ₂ O ₃	1,49	1,51	1,45	1,26	1,28	1,40
PbO	1,34	7,07	0,55	0,48	1,07	2,10
CuO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
CoO	0,28	0,34	0,37	0,39	0,40	0,36
FeO	0,70	0,76	0,77	0,80	0,76	0,76
MnO	0,34	0,14	0,37	0,37	0,32	0,31
CaO	9,27	7,22	8,30	8,56	8,14	8,30
MgO	1,20	0,93	0,95	0,93	0,86	0,97
K ₂ O	10,08	9,82	10,10	10,13	9,98	10,02
Na ₂ O	7,45	6,95	8,26	6,44	7,90	7,40
P ₂ O ₅	1,47	1,30	1,60	1,52	1,58	1,49
Cl	0,25	0,51	0,36	0,32	0,45	0,38
Summe	96,09	95,98	95,85	94,66	95,19	95,55

Kat. Nr. 103	grün/ge	grün/ge	grün/ge	grün/ge	grün/ge	grün/ge	M.W.
SiO₂	37,82	42,62	37,91	43,78	37,04	43,29	40,41
SnO₂	16,09	4,71	16,15	3,10	18,25	2,91	10,20
Sb₂O₃	0,00	0,62	0,00	0,60	0,00	0,88	0,35
Al₂O₃	1,49	1,76	1,46	1,62	1,37	1,61	1,55
PbO	23,59	25,60	23,93	24,70	23,10	25,60	24,42
CuO	2,97	3,20	3,06	3,59	2,65	2,93	3,07
CoO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
FeO	0,53	0,64	0,47	0,67	0,59	0,57	0,58
MnO	0,50	0,53	0,52	0,60	0,53	0,60	0,55
CaO	4,14	4,94	4,27	5,17	4,22	5,03	4,63
MgO	0,92	0,95	0,89	0,93	0,93	0,97	0,93
K₂O	4,41	5,24	4,51	5,65	4,41	5,38	4,93
Na₂O	5,40	5,94	4,76	6,25	4,11	6,06	5,42
P₂O₅	0,49	0,63	0,42	0,92	0,65	0,65	0,63
Cl	0,30	0,32	0,22	0,31	0,24	0,35	0,29
Summe	98,64	97,72	98,58	97,90	98,08	96,83	97,96

Kat. Nr. 103	rot	rot	rot	rot	rot	M.W.
SiO₂	41,54	42,36	40,11	40,13	42,73	41,37
SnO₂	0,83	0,79	0,88	0,64	0,88	0,80
Sb₂O₃	1,25	1,71	1,45	1,29	1,44	1,43
Al₂O₃	1,62	1,82	1,56	1,63	1,72	1,67
PbO	26,28	23,95	27,64	27,37	24,50	25,95
CuO	1,89	2,48	2,48	2,40	2,11	2,27
CoO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
FeO	1,99	1,99	1,90	1,93	2,13	1,99
MnO	0,94	1,11	0,89	0,85	1,01	0,96
CaO	6,41	6,38	6,17	6,24	6,57	6,35
MgO	0,88	0,95	0,91	0,85	0,90	0,90
K₂O	6,69	7,02	6,80	6,69	7,00	6,84
Na₂O	5,32	5,41	5,37	5,35	5,46	5,38
P₂O₅	1,06	1,13	0,87	0,99	0,97	1,00
Cl	0,40	0,36	0,43	0,37	0,33	0,38
Summe	97,11	97,45	97,47	96,73	97,74	97,30

	Kat.Nr.33	Kat.Nr.33	Kat.Nr.33	Kat.Nr.33	Kat.Nr.33	Kat.Nr.60	Kat.Nr.60
	weiß	violett	rot	gelb	blau	weiß	blau
SiO₂	69,67	66,40	67,43	68,77	67,48	70,41	69,30
SnO₂	0,12	0,06	subtr.	subtr.	0,06	0,05	n.b.
Sb₂O₃	subtr.	0,32	subtr.	subtr.	subtr.	subtr.	<0,05
Al₂O₃	2,62	2,56	3,31	3,20	2,71	2,68	2,60
PbO	subtr.	0,86	subtr.	subtr.	subtr.	subtr.	0,08
CuO	subtr.	0,26	subtr.	0,84	subtr.	n.b.	n.b.
CoO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	subtr.	n.b.	subtr.
FeO	0,44	0,69	1,61	3,70	1,53	0,38	0,98
MnO	0,88	subtr.	0,82	0,63	0,74	0,92	0,45
CaO	7,59	8,02	8,60	7,10	7,79	7,87	7,07
MgO	0,52	0,60	0,77	0,49	0,5	0,64	0,43
K₂O	0,80	0,93	1,03	0,97	0,88	0,76	0,71
Na₂O	16,59	18,16	15,50	13,64	17,18	15,69	17,13
P₂O₅	0,09	0,17	0,12	0,09	0,11	0,17	0,07
Cl	0,73	0,96	0,81	0,57	1,02	0,46	1,18
Summe	100,00						

	Kat.Nr.78	Kat.Nr.78	Kat.Nr.78	Kat.Nr.78	Kat.Nr.78
	weiß	gelb	violett	rot	bl/grün
SiO₂	68,55	70,70	67,17	65,19	70,6
SnO₂	0,07	0,07	n.b.	subtr.	subtr.
Sb₂O₃	subtr.	subtr.	0,47	subtr.	subtr.
Al₂O₃	2,06	2,09	2,32	2,51	2,15
PbO	0,09	subtr.	0,07	subtr.	<0,05
CuO	n.b.	n.b.	n.b.	subtr.	subtr.
CoO	n.b.	n.b.	<0,03	n.b.	n.b.
FeO	0,49	0,71	0,88	1,79	0,47
MnO	<0,05	0,06	subtr.	0,34	0,06
CaO	6,97	6,29	7,41	9,80	5,84
MgO	1,65	0,52	1,34	2,31	0,48
K₂O	0,55	0,50	1,00	1,89	0,53
Na₂O	18,45	17,77	18,05	14,57	18,55
P₂O₅	0,07	0,07	0,27	0,77	0,09
Cl	1,06	1,25	1,04	0,83	1,23
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

	Kat.Nr.102	Kat.Nr.102	Kat.Nr.102	Kat.Nr.102
	gelb	weiß	blau	violett
SiO₂	71,98	68,43	66,70	67,11
SnO₂	0,11	0,06	n.b.	n.b.
Sb₂O₃	subtr.	subtr.	0,07	0,11
Al₂O₃	2,88	2,34	2,29	2,24
PbO	subtr.	0,11	0,05	0,11
CuO	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
CoO	n.b.	n.b.	subtr.	0,05
FeO	2,22	0,43	1,20	0,42
MnO	0,62	0,64	1,08	subtr.
CaO	7,59	9,46	9,39	9,89
MgO	0,51	0,58	0,65	0,66
K₂O	0,98	0,80	0,63	0,75
Na₂O	12,46	16,66	16,66	17,57
P₂O₅	0,20	0,20	0,08	0,20
Cl	0,47	0,38	1,29	1,02
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00

	Kat.Nr.103	Kat.Nr.103	Kat.Nr.103	Kat.Nr.103	Kat.Nr.103
	schwarz	weiß	blau	grün/ge	rot
SiO₂	58,48	64,84	64,91	67,23	61,89
SnO₂	subtr.	0,12	n.b.	subtr.	subtr.
Sb₂O₃	subtr.	subtr.	subtr.	1,12	subtr.
Al₂O₃	1,63	2,14	1,58	2,52	2,50
PbO	subtr.	subtr.	subtr.	subtr.	subtr.
CuO	n.b.	n.b.	n.b.	subtr.	subtr.
CoO	n.b.	n.b.	subtr.	n.b.	n.b.
FeO	0,95	1,04	0,86	0,95	2,97
MnO	8,34	0,33	0,35	0,93	1,43
CaO	8,55	8,43	9,38	7,74	9,51
MgO	0,90	1,27	1,10	1,55	1,34
K₂O	10,00	12,44	11,34	8,25	10,23
Na₂O	8,34	7,50	8,37	8,71	8,05
P₂O₅	1,86	1,51	1,69	1,08	1,50
Cl	0,94	0,37	0,43	0,46	0,57
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

2 Mikrosondenanalysen der Perlen aus Sri Lanka und Oman

Chemische Zusammensetzung aller untersuchten farbigen Glasperlen:

	IPAN	IPAN	NNSL	NNSL	AP12
	blau	weiß	blau	weiß	braun
SiO₂	69.01	59.90	70.29	51.09	74.00
TiO₂	0.09	0.30	0.16	0.11	0.51
SnO₂	<0.05	5.98	<0.05	27.57	<0.05
Al₂O₃	2.38	5.71	4.32	3.00	5.10
MgO	0.57	1.28	0.29	0.26	1.02
CaO	7.16	3.80	5.08	3.79	7.30
MnO	0.45	1.40	1.26	0.81	0.30
FeO	0.90	1.29	0.66	0.65	0.93
CuO	0.20	0.86	<0.05	<0.05	<0.05
PbO	0.27	0.40	<0.05	0.48	<0.05
Na₂O	16.12	17.12	15.30	11.41	7.33
K₂O	0.68	1.93	1.18	0.87	1.83
P₂O₅	0.15	0.23	0.14	0.11	0.34
Cl	0.84	1.00	0.84	0.60	0.63
SO₃	0.38	0.22	0.21	0.16	nd
Summe	99.17	101.44	99.73	100.90	99.29

	2B19B	1F3-2	1K10-5	2B19A	2B14
	rot	rot	rot	orange	orange
SiO₂	62.36	68.78	64.32	50.78	50.00
TiO₂	0.25	0.25	0.26	0.59	0.41
SnO₂	<0.05	n.d	n.d	0.64	0.43
Al₂O₃	4.57	4.78	5.48	8.50	6.89
MgO	1.70	1.91	1.40	1.95	2.66
CaO	2.09	2.33	1.55	4.63	5.35
MnO	0.16	0.22	0.16	0.11	0.18
FeO	3.98	1.73	3.90	2.12	2.37
CuO	10.64	10.09	13.05	8.22	8.26
PbO	<0.05	n.d	n.d	3.37	2.46
Na₂O	3.67	1.97	1.33	12.03	13.00
K₂O	7.10	5.76	6.23	3.65	4.04
P₂O₅	1.60	1.44	0.91	1.28	0.00
Cl	0.19	nd	nd	0.80	0.72
SO₃	nd	0.06	0.10	nd	nd
Summe	98.31	99.32	98.69	98.67	96.77

	1M7	2B17	1E18-10	2B19
	gelb	gelb	grün	grün
SiO₂	41.12	53.40	62.33	64.63
TiO₂	0.10	0.13	0.52	0.13
SnO₂	6.13	3.26	0.57	0.86
Al₂O₃	1.33	2.41	4.85	3.52
MgO	0.10	0.34	0.33	0.45
CaO	0.64	2.51	2.43	2.64
MnO	<0.05	<0.05	0.06	0.06
FeO	0.63	0.99	1.15	1.10
CuO	<0.05	0.07	1.95	1.90
PbO	40.39	26.33	11.62	12.15
Na₂O	6.78	6.85	8.68	8.51
K₂O	0.55	1.29	1.20	1.76
P₂O₅	0.06	0.13	0.15	0.17
Cl	0.43	0.41	0.84	0.72
Summe	98.26	98.12	96.68	98.60

	161/3	196/5	196/6
	rot	rot	rot
SiO₂	36.50	38.89	39.52
TiO₂	0.09	<0.05	<0.05
Al₂O₃	1.29	1.15	1.12
MgO	0.32	0.24	0.21
CaO	4.79	2.99	3.02
MnO	<0.05	<0.05	<0.05
FeO	1.47	1.39	1.46
CuO	7.69	5.69	5.55
PbO	38.37	39.34	39.61
Na₂O	6.87	7.73	7.46
K₂O	0.33	0.38	0.38
Cl	0.76	0.47	0.46
Summe	98.48	98.27	98.79

Mikrosondenanalysen von 22 verschiedenen Pigment-Kristalliten der Form $\text{PbSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$ (lead tin yellow type II) in der gelben scheibenförmigen Perle 2B17:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
PbO	64.01	64.11	64.83	65.22	66.26	65.41	63.72	64.78	65.09	64.06
SnO₂	29.50	31.85	31.34	29.59	29.26	30.24	30.07	29.07	30.85	30.89
SiO₂	4.98	4.53	4.74	5.18	4.82	5.25	5.48	5.40	4.42	4.36
Summe	98.49	100.49	100.91	99.99	100.34	100.90	99.27	99.25	100.36	99.31
normiert auf 3 Sauerstoff-Kationen										
Pb	1.02	1.00	1.01	1.02	1.05	1.01	0.99	1.02	1.03	1.02
Sn	0.70	0.74	0.72	0.69	0.69	0.69	0.69	0.68	0.72	0.73
Si	0.29	0.26	0.27	0.30	0.28	0.30	0.32	0.31	0.26	0.26
Summe	2.01	2.00	2.00	2.01	2.03	2.01	1.99	2.01	2.02	2.01
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
PbO	64.87	64.57	65.45	64.14	64.95	66.26	65.02	64.79	63.63	63.56
SnO₂	29.25	32.24	29.17	31.90	31.90	29.22	31.26	31.80	32.71	31.06
SiO₂	4.64	4.40	4.35	4.82	4.38	4.99	4.62	4.51	4.08	5.27
Summe	98.76	101.21	98.97	100.86	101.23	100.47	100.90	101.10	100.42	99.89
normiert auf 3 Sauerstoff-Kationen										
Pb	1.05	1.01	1.07	0.99	1.02	1.05	1.02	1.01	1.00	0.98
Sn	0.70	0.74	0.70	0.73	0.74	0.68	0.72	0.73	0.76	0.71
Si	0.28	0.25	0.26	0.28	0.25	0.29	0.27	0.26	0.24	0.30
Summe	2.02	2.00	2.03	2.00	2.01	2.02	2.01	2.01	2.00	1.99
	21	22					∅	1s	min	max
PbO	64.40	65.13					64.74	0.73	63.56	66.26
SnO₂	30.23	29.42					30.58	1.15	29.07	32.71
SiO₂	5.56	4.42					4.78	0.41	4.08	5.56
Summe	100.19	98.97					100.10			
normiert auf 3 Sauerstoff-Kationen										
Pb	0.99	1.06					1.02	0.02	0.98	1.07
Sn	0.69	0.71					0.71	0.02	0.68	0.76
Si	0.32	0.27					0.28	0.02	0.24	0.32
Summe	2.00	2.03					2.01			

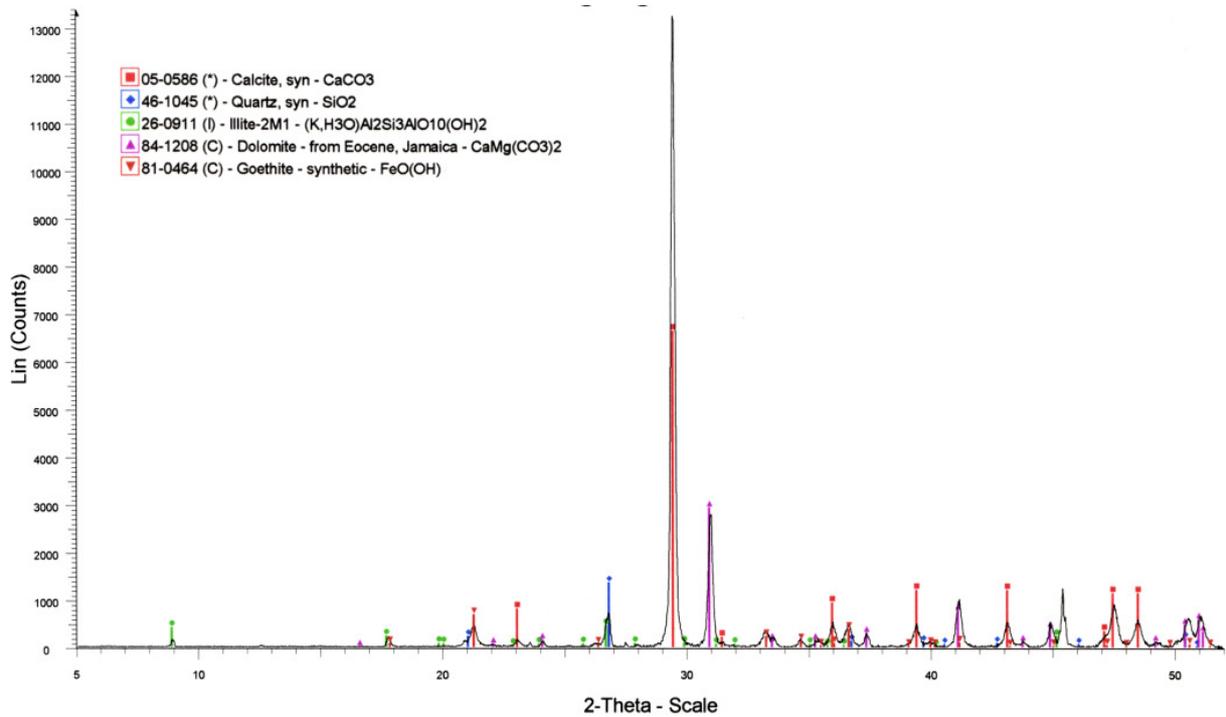
Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie-Analysen von gelben und grünen scheibenförmigen Perlen im Vergleich mit lead tin yellow type II der Firma KREMER Pigmente sowie PbSnO_3 und $\text{PbSn}_{0.76}\text{Si}_{0.24}\text{O}_3$ aus der JCPDS-Datenbank. Aufgeführt sind die 2-theta Werte der vier stärksten Reflexionsbanden:

PbSnO_3	Bead 2B,17	Bead 2B,17	Bead 1M,7	Bead 2B,19	$\text{PbSn}_{0.76}\text{Si}_{0.24}\text{O}_3$	$\text{PbSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$
JCPDS 17-0607	non- destructive yellow	powdered yellow	non- destructive yellow	non- destructive green	JCPDS 49-1886	KREMER lead tin yellow II
28.869	28.861	28.859	28.822	28.837	28.805	28.743
33.483	33.479	33.442	33.438	33.438	33.391	33.341
48.101	48.081	48.081	48.021	48.059	47.953	47.920
57.087	57.100	57.081	57.098	57.003	56.936	56.879

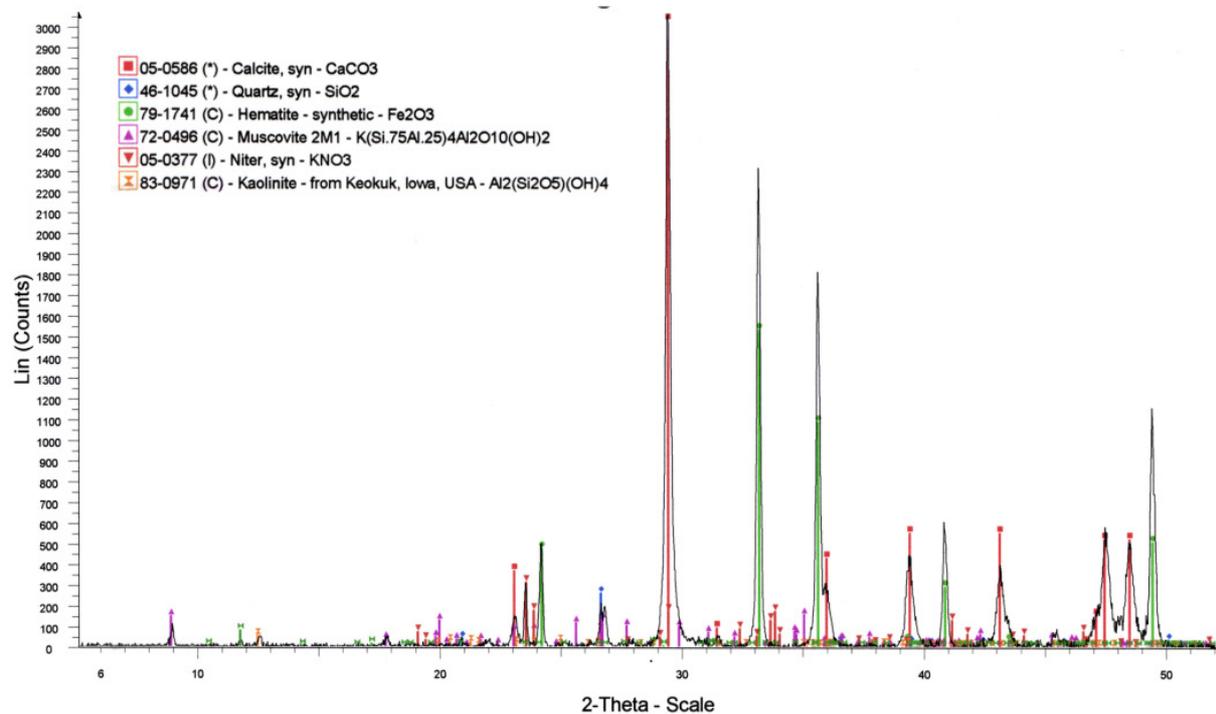
Anhang II

Röntgenpulverdiffraktogramme

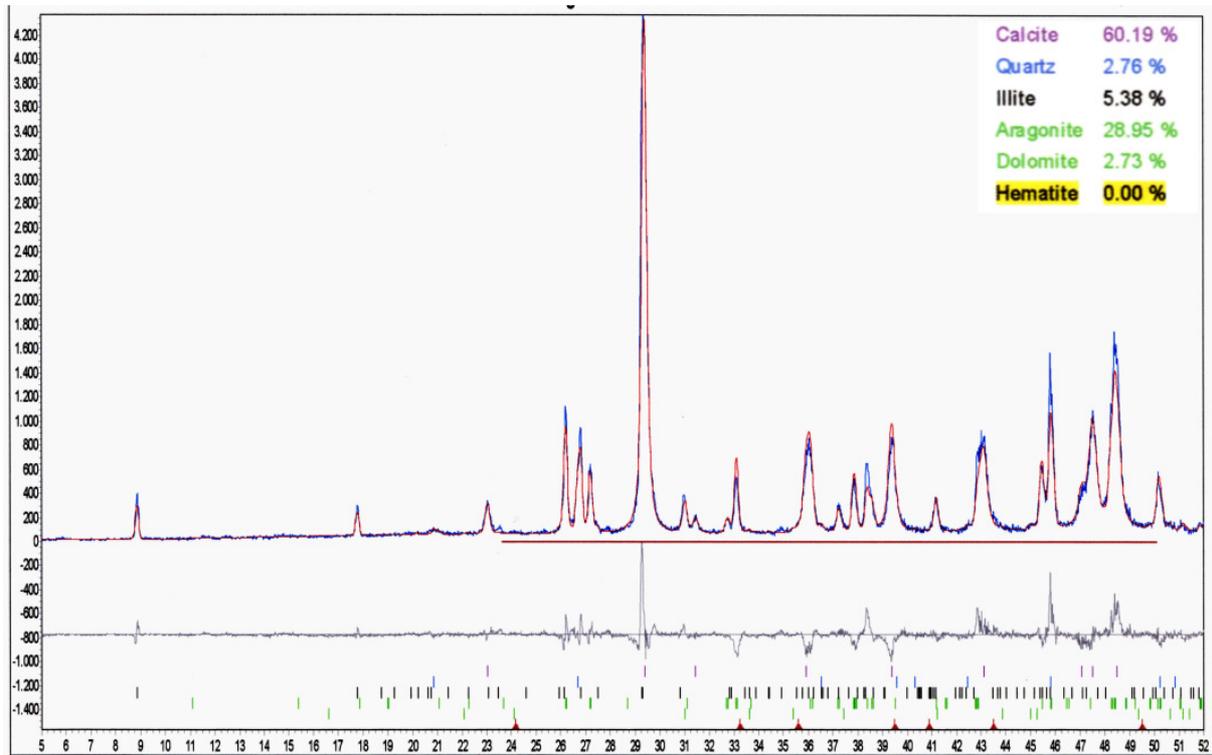
Röntgenpulverdiffraktogramm von mag9f gelb mit Goethit als Gelbpigment:



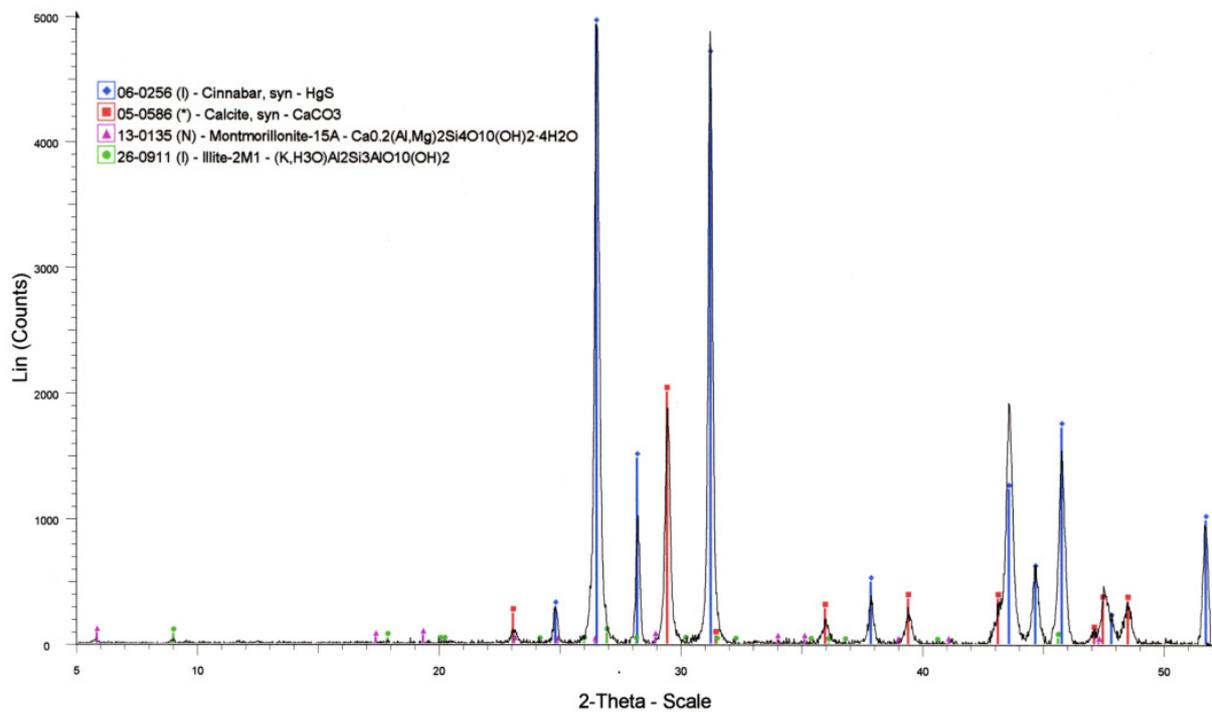
Röntgenpulverdiffraktogramm von mag8e violett mit Hämatit (Fe_2O_3) als Rotpigment:



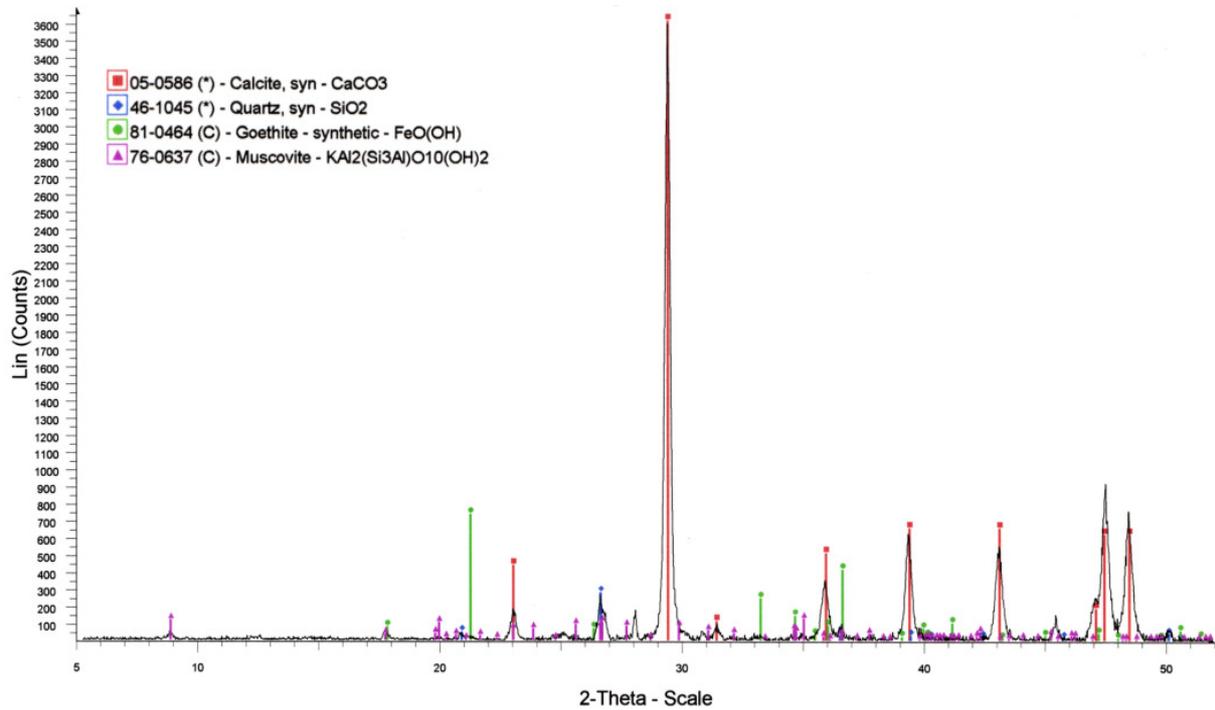
Rietveld-Analyse von mag8d rosa mit Aragonit:



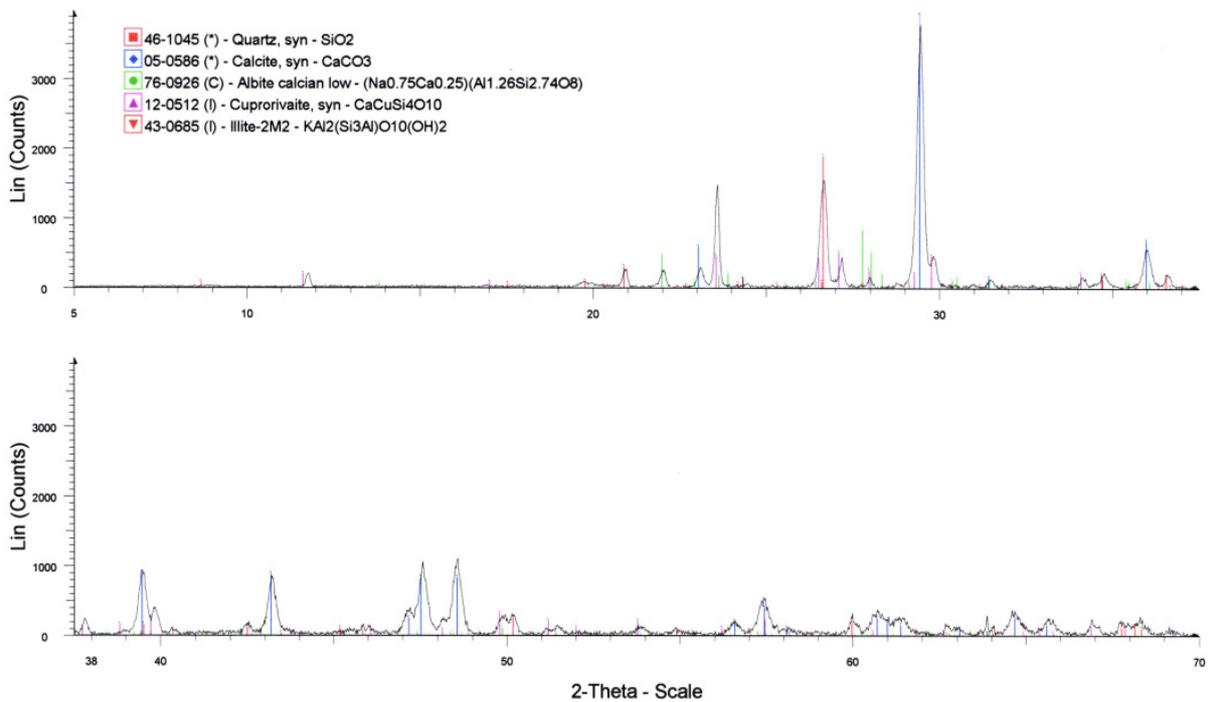
Röntgenpulverdiffraktogramm von mag8a rot mit Zinnober (HgS) als Rotpigment:

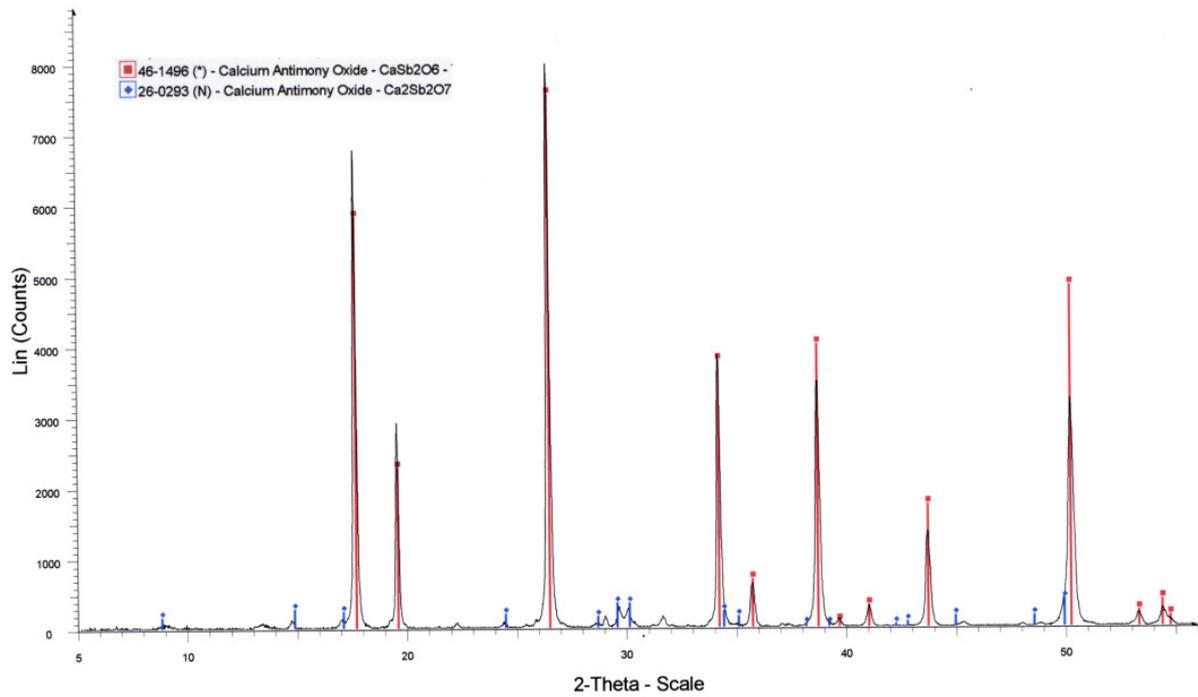
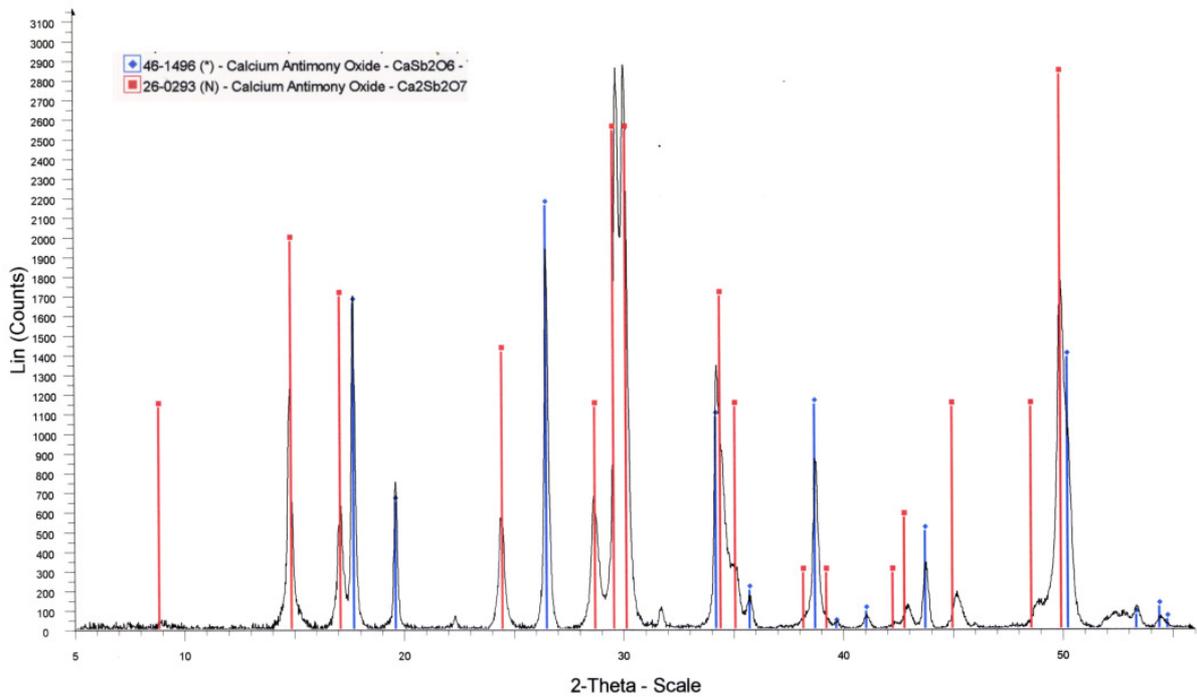


Röntgenpulverdiffraktogramm von vir4c gelb mit Goethit als Gelbpigment:



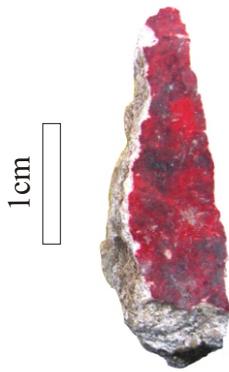
Röntgenpulverdiffraktogramm von KR22 mit Cuprorivaite als Blaupigment:



Röntgenpulverdiffraktogramm von Calciumantimonat CaSb_2O_6 :Röntgenpulverdiffraktogramm von Calciumantimonat $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ und CaSb_2O_6 :

Anhang III

Tafeln



mag8a



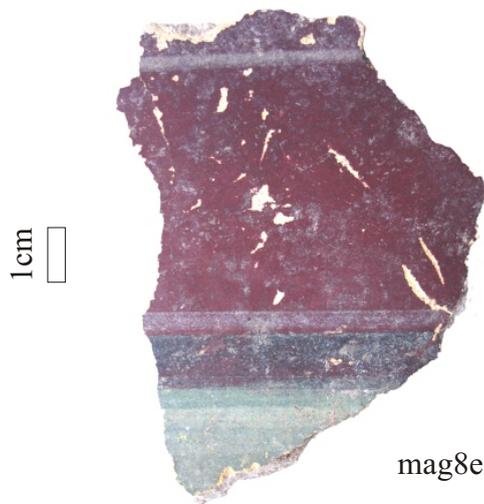
mag8b



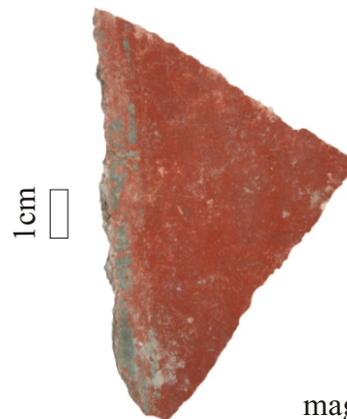
mag8c



mag8d

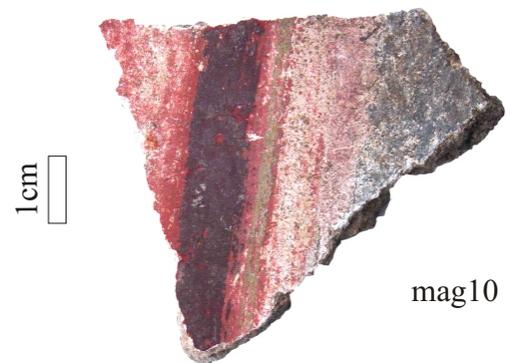


mag8e



mag9a

Tafel 1: Magdalensberg, mag8a-e, Raum AA/15FG; mag9a, Plateaubau, Raum A/Ostteil.



Tafel 2: Magdalensberg, mag9b-f, Plateaubau, Raum A/Ostteil; mag10, Plateaubau, Raum E, Südost-Viertel.



Tafel 3: Magdalensberg, mag11, mag12a-b, mag13a-d Plateaubau, Raum E.



vir1a



vir1b



vir1c



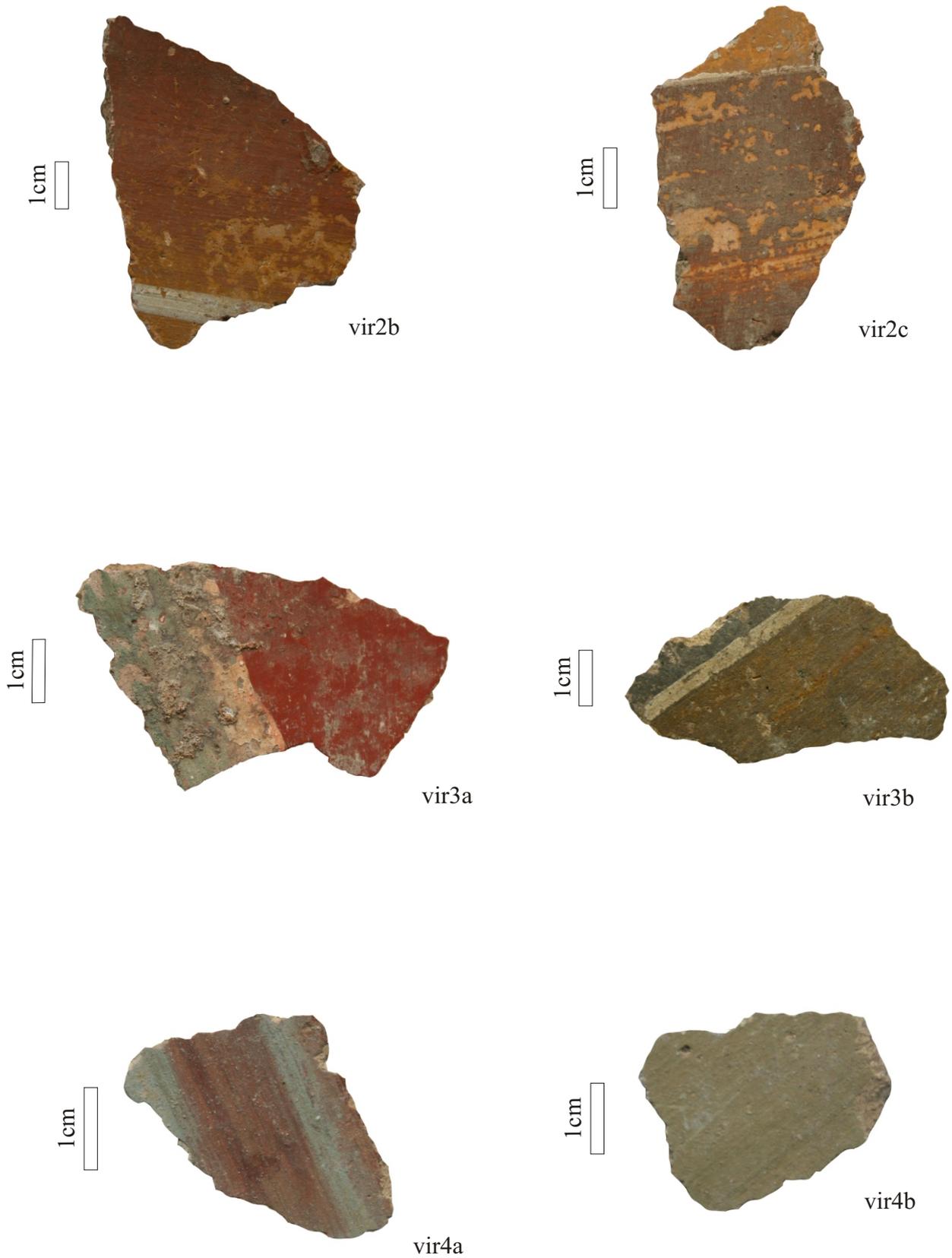
vir1d



vir1e



vir2a



Tafel 5: Virunum, vir2b-c, 3a-b, Insula Nordost, Raum XV; vir4a-b, Insula Nordost, Raum VIII, A-3-b.



1 cm

vir4c



1 cm

vir5



1 cm

vir6a



1 cm

vir6b



1 cm

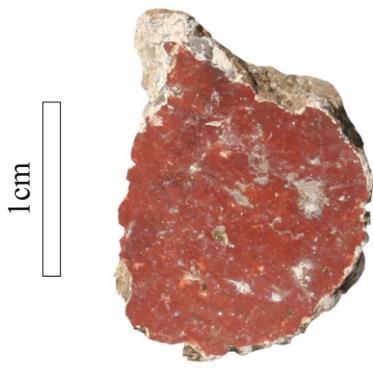
vir6c



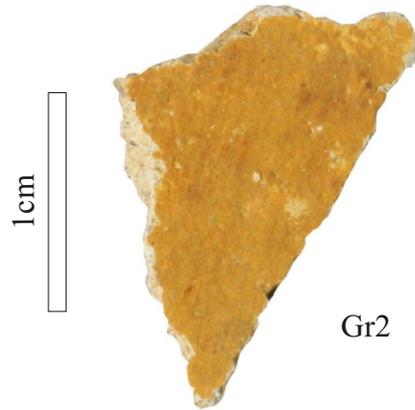
1 cm

vir7

Tafel 6: Virunum, vir4c, Insula Nordost, Raum VIII, A-3-b; vir5, Insula Nordost, B-3-a; vir6a-c, Insula Südost, Raum XXXIII, B-8-c, Südwestecke; vir7, Insula Südost, Raum XXXIII, A-8-c, Südwestecke.



Gr1



Gr2



Gr3



Gr4



Gr6

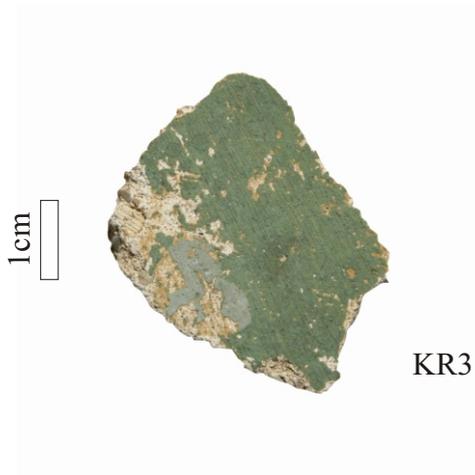


Stößel

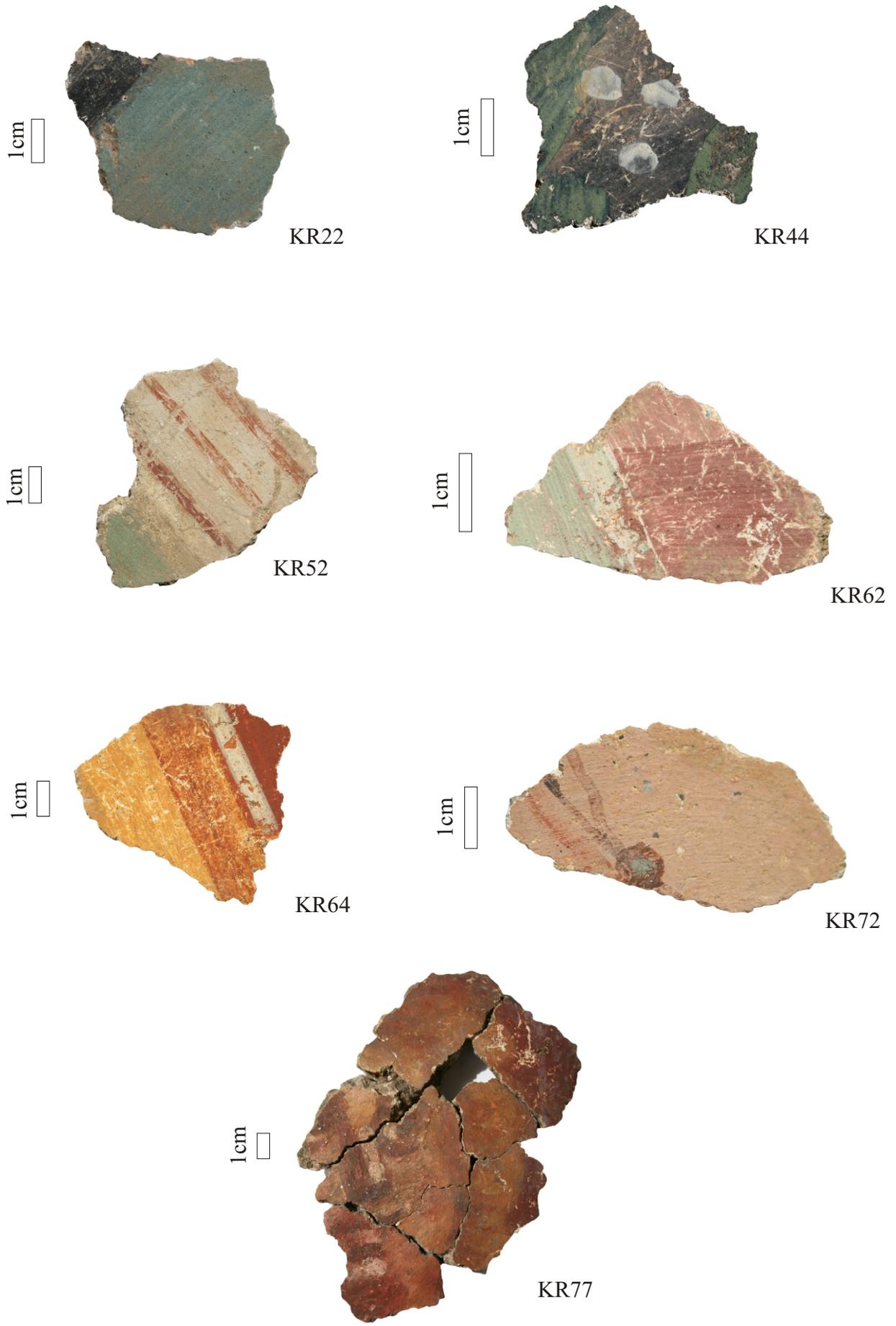


rote und schwarze Farbreste

Tafel 7: Grabenstätt, Gr1-4, Gr6, Stößel.



Tafel 8: Kraiburg a. Inn, KR3, KR4, KR6-8, KR10-12.



Tafel 9: Kraiburg a. Inn, KR22, KR44, KR52, KR62, KR64, KR72, KR77.



Tafel 10: Schwangau, SW1-4.



NA2005



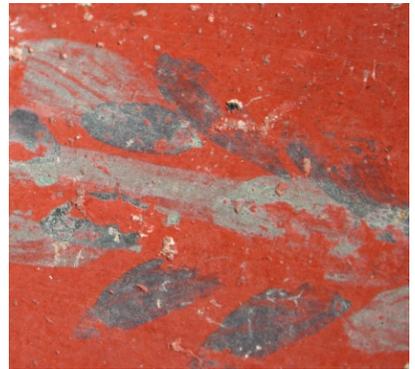
grüne und rosafarbene
Farbspritzer



NA2006



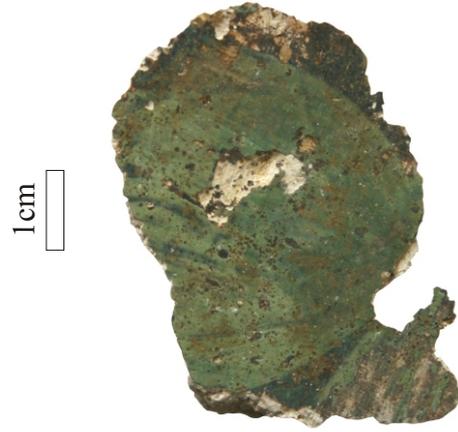
NA2007



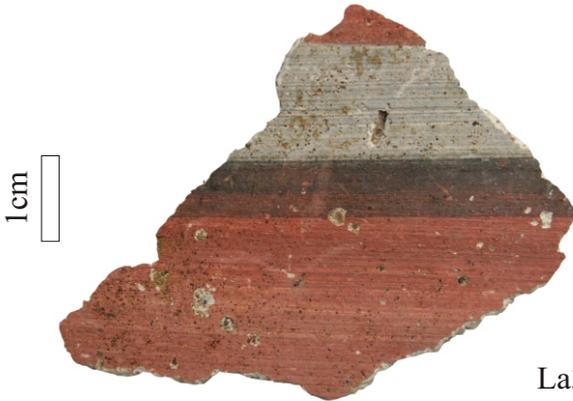
Tafel 11: Nassenfels, NA2005-2007.



La1



La2



La3



La4



La5



La6



Gz2



Gz3



Gz4



Gz5

Tafel 13: Grenzach, Steingasse, Gz2-5.

Kat.Nr.3



1cm

Kat.Nr.6



1cm

Kat.Nr.7



1cm

Kat.Nr.29



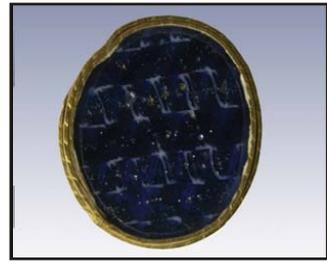
1cm

Kat.Nr.33



1cm

Kat.Nr.60



1cm

Kat.Nr.78



1cm

Kat.Nr.83



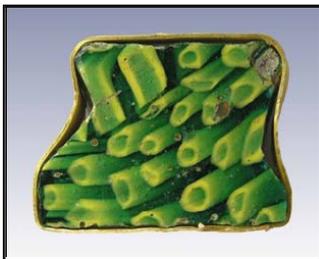
1cm

Kat.Nr.87



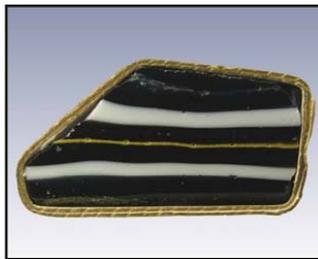
1cm

Kat.Nr.93



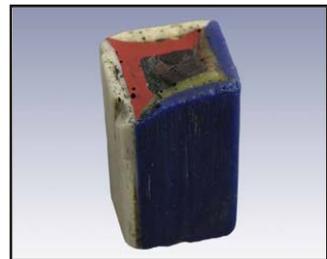
1cm

Kat.Nr.102



1cm

Kat.Nr.103



1cm

Tafel 14: Mosaikgläser des Martin-von-Wagner-Museums.



Tafel 15: Scheibenförmige Perlen und Sandwichperlen aus Sri Lanka und Oman.

Danksagung

Diese Arbeit entstand mit finanzieller, geistiger und seelischer Unterstützung vieler Menschen, bei denen ich mich herzlich bedanken möchte:

Prof. Dr. Wolfgang Kiefer danke ich für die Aufnahme in den Arbeitskreis und den großen Freiraum bei der Durchführung meiner Arbeit. Ihre Bereitschaft mich bei diesem unkonventionellen, interdisziplinären Thema zu unterstützen, war überaus großzügig.

Prof. Ulrich Sinn möchte ich ebenfalls für die freundliche Unterstützung bei der Themenauswahl und für die Einführung in das archäologischen Institut danken.

Dr. Ulrich Schüssler gilt mein besonderer Dank für die nette Zusammenarbeit, die fruchtbaren wissenschaftlichen Diskussionen, sowie die große Hilfe bei der Probenbeschaffung und der Mikrosonden-Messungen der Perlen und Mosaikgläser.

Dr. Christof Flügel habe ich die Verwirklichung des Wandmalereiteils dieser Arbeit zu verdanken. Ohne Deine stets riesige Hilfsbereitschaft und die schier unversiegbaren Kontakte zu den wichtigen Personen in Archiven und Museen wäre die Beschaffung des Probenmaterials nicht möglich gewesen. Du warst mein Leuchtturm im weiten Feld der Archäologie!

Folgende Personen ermöglichten mir dankenswerterweise den Zugang zu römischen Fresken und anderen archäologischen Fundmaterial:

Albert Günther, Museum für Ur- und Frühgeschichte auf der Willibaldsburg, Eichstätt

Univ. Doz. Dr. Heimo Dolenz, Landesmuseum Kärnten, Ausgrabung Magdalensberg (Österreich)

Hartmut Kaiser M. A., Landesdenkmalamt Baden-Württemberg, Fundarchiv Rastatt

Dr. Bernd Steidl, Archäologische Staatssammlung München

Frau Prof. Elisabeth Jägers, Institut für Restaurierung und Konservierung von Kunst- und Kulturgut Köln

Dr. Stefan Krumm, Institut für Geologie und Mineralogie Erlangen-Nürnberg, danke ich für die Hilfe bei den röntgendiffraktometrischen Messungen der Wandmalereifragmente und die nette Zusammenarbeit.

Franz Schwabenländer, danke ich ebenfalls für die röntgendiffraktometrischen Messungen der Perlen und Mosaikgläser und die Unterstützung bei der Interpretation.

Prof. Dr. H. Strauss, Geologisch-Paläontologisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, danke ich für die unkomplizierte und freundliche Unterstützung bei den MS-Messungen des Zinnobers und seine wertvollen wissenschaftlichen Ratschläge.

Bei Vilma Gedzevičiūtė möchte ich mich herzlich für die gute Kooperation bei der Bearbeitung der Mosaikgläser bedanken. Es war nett, auch mal die archäologischen Seite der Archäometrie kennenzulernen.

Ganz herzlich bedanken möchte ich mich bei allen Mitgliedern des Arbeitskreises für die gute Atmosphäre, vor allem aber bei Bernd Küstner, Noline Peica, Peter Popp, Belinda Böhm und Steffi Schaubert, die mir stets mit Rat und Tat zur Seite standen!

Unseren Sekretärinnen, Frau U. Müller und Fr. A. Meyer danke ich für die stets freundliche Hilfe trotz aller bürokratischer Fallstricke meinen Weg durch diese Doktorarbeit zu meistern.

Weiterer Dank gilt allen Mitarbeitern der Feinmechanik- und Elektronikwerkstätten, insbesondere dem Flo für die netten Kaffeepausen.

Ein ganz besonderer Dank gilt den Mädels vom AK Kaupp: Hilke Bahmann, Sandra Schinzel und Kathrin Götz. Ohne eure seelische und moralische Unterstützung bei diversen sogenannten Mittagessen und eurer großen Leidensfähigkeit gegenüber meiner sogenannten Nö(e)ligkeit, wäre diese Arbeit wohl nie zustande gekommen!

Tina Landhäuser danke ich für die Rettung in letzter Minute!

Zuletzt möchte ich noch diejenigen danken, die in privater Hinsicht alles für das Gelingen dieser Arbeit getan haben:

Ohne meine Eltern wäre ich (in jeder Hinsicht) nicht so weit gekommen! Ihre moralische wie finanzielle Unterstützung, sowie der unermüdliche Einsatz, sei es beim „In Erinnerung rufen des Wesentlichen“, Korrekturlesen oder Babysitten haben diese Arbeit erst möglich gemacht.

Meinem Bruder Christian danke ich für den nie versiegenden Quell guter Ratschläge!

Zu guter Letzt danke ich Dir Martin und Dir Felicia, dass es euch gibt.