

Christiane Römer-Strehl, Antje Gebel und Günther H. Frischat

BLEIGLASURTECHNOLOGIE IN MITTELEUROPA (1.–12. JH. N.CHR.) EINE UNTERSUCHUNG ZUR GLASURTECHNIK UND -REZEPTUR

Einleitung und Fragestellung

Unsere Erforschung der Glasurtechnologie begann mit mittelalterlichen Scherben aus Südniedersachsen¹. Für die Glasuren des 11. bis 14. Jhs. n.Chr. wurde eine Hauptrezeptur ermittelt, deren Rohstoffe auf Blei, Sand und Ton zurückgeführt werden konnten. Durch weitere Nachforschungen stellte sich heraus, dass dieses Glasurrezept auch in Basel für Bleiglasuren im 14. Jh. n.Chr. verwendet wurde². Obwohl ein frühneuzeitlicher Industrietransfer möglich ist, lässt sich auf Grund der räumlichen Distanz vermuten, dass es einen anderen, möglicherweise sogar gemeinsamen Ursprung dieser Rezeptur gegeben haben könnte. Durch die finanzielle Unterstützung der Fritz Thyssen Stiftung und verschiedenen Materialgebern³ konnte ein breiteres Spektrum, bestehend aus römischen Scherben aus Deutschland und Kleinasien des 1. bis 4. Jh. n.Chr.⁴ sowie mesopotamischer Ware aus Palmyra, untersucht werden. Dadurch ist es uns gelungen, einen möglichen Weg der Verbreitung der Bleiglasurtechnologie aufzuzeigen.

Untersuchungsmethoden

Von den Scherben wurden hochglanzpolierte Dünnschliffe hergestellt, an denen mit Auf- und Durchlichtmikroskopen petrographische Untersuchungen vorgenommen und das Erscheinungsbild der Glasuren begutachtet wurde. Für detailliertere Untersuchungen des Gefüges, insbesondere des Kontaktbereichs zwischen Glasur und Keramik, stand eine Elektronenstrahl-Mikrosonde (EMP) des Typs Cameca SX100 zur Verfügung. Das Gerät wurde auch für die Analyse der chemischen Zusammensetzung der Glasuren benutzt. Die Analysen der Bleiglasuren wurden mit einer Anregungsspannung von 20 kV bei 20 nA Strahlstrom und einem Strahldurchmesser von 1 µm durchgeführt. Bei den Analysen der Alkali-Glasuren wurde mit aufgeweitetem Strahl (5 bis 20 µm) und einer Anregungsspannung von 15 kV gearbeitet. Die Matrix der Keramik wurde mit einem aufgeweiteten Elektronenstrahl von 20 µm gemessen.

Für die Messung der Blei-Isotopie wurden etwa 3 mg der Glasur mit 1 mL HF und 1 mL HNO₃ in Lösung gebracht und mit einem Quadrupol-ICP-Massenspektrometer (ELAN 6000 von Perkin Elmer) bei einer Pb-Konzentration von 20 µg/mL analysiert⁵. Einige Proben konnten zusätzlich mit einem Multi-kollektor-ICP-Massenspektrometer („Neptune“ von Thermo-Finnigan) analysiert werden. Für diese Proben stehen deshalb Daten mit deutlich geringeren Fehlern zur Verfügung.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an mittelalterlichen Bleiglasuren

Die mittelalterlichen Glasuren sind Bleiglasuren mit den Hauptelementen Blei (PbO) und Silizium (SiO₂) in wech-

selnden Anteilen, sowie Aluminium mit einem Al₂O₃-Gehalt zwischen 1,0 und 9,0 gew%. Aus der chemischen Zusammensetzung lassen sich verschiedene Rohstoffe und damit Rezepturen ableiten⁶. Bei einigen Glasuren wurden Mischungen von Sand und einer Bleikomponente (z.B. PbO, Bleiglätte) verwendet, die Hauptmenge der Glasuren basiert jedoch auf einem Rezept mit einem kaolinreichen Ton, der dem Blei zugemischt wurde. Dieser Glasuransatz wurde in den meisten Fällen auf nicht gebrannte Gefäße aufgetragen. Bei sehr hochwertiger Ware befand sich eine weiße Ton-schicht (ähnlich einer Engobe) zwischen Keramik und Glasur, wodurch Spannungsrisse verringert und der Farbeindruck der Glasur verstärkt wurde.

Der Vergleich unserer Daten mit bekannten Rezepturen und bisherigen Untersuchungen an Bleiglasuren ergab kaum Hinweise auf die Tradierung der Technologie. Die hauptsächlich verwendete Rezeptur aus Blei und Ton (evtl. mit Sand) widerspricht sowohl einem Rezept für glasierte Ziegel aus dem 15. Jh. n.Chr. aus Basel⁷ als auch dem Rezept aus der Sammlung des Heraclius⁸.

Eine Verbreitung der Glasurkunst über Dänemark oder Norddeutschland lässt sich nicht feststellen, da zeitgleiche Scherben aus dieser Region deutlich niedrigere PbO-Gehalte

¹ G. ALPER/C. RÖMER-STREHL/A. K. SCHUSTER, Die Keramik der mittelalterlichen Bergbau- und Hütten-siedlung am Johanneser Kurhaus bei Clausthal-Zellerfeld – Untersuchungen zur Herkunft und Technologie, insbesondere der glasierten Irdenware. Berichte zur Denkmalpflege in Niedersachsen, 4, 2000, 179–188. — GEBEL ET AL. 2002, 53–75. — C. RÖMER-STREHL/A. GEBEL/G. H. FRISCHAT/S. KRABATH, Werkstoffwissenschaftliche Untersuchungen an bleiglasierten mittelalterlichen Scherben aus der Töpfereiwüstung Bengerode bei Fredelsloh, Ldkr.Northeim. Concilium medii aevi 7, 2004, 77–91, <http://www.cma.d-r.de/7-04/roemer-strehl.pdf>.

² GEBEL ET AL., 2002, 61–62. — KELLER, 1999, 111–156.

³ An dieser Stelle sei allen Materialgebern herzlich gedankt: A. SCHMIDT-COLINET (Uni-Wien) für die Gabe der kleinasiatischen und parthischen glasierten Scherben; H. HELLENKEMPER (Römisch-Germanisches Museum Köln) für die Kölner Proben aus dem 1. und 2. Jh. n.Chr.; C. Reichmann (Museum Burg Linn) und B. Steidl (Archäologische Staatssammlung München) für die glasierten Scherben aus dem 4. Jh.

⁴ Eine Beschreibung der Proben ist gegeben in: C. RÖMER-STREHL/A. GEBEL, Römische Bleiglasuren, Glasurtechnik, Glasurrezeptur und Rezepttradierung, in A. DOSTERT/F. LANG (Hrsg.), Material und Technik in der Archäologie 37–38; in Druck.

⁵ GEBEL ET AL. 2000.

⁶ Solche Berechnungen werden in der Mineralogie häufig angewandt, um von Gesamtgesteinsanalysen auf den modalen Mineralgehalt schließen zu können. Das Verfahren ist für Bleiglasuren in: GEBEL ET AL. 2002, 77 beschrieben.

⁷ Die Rezeptur basiert auf einer Mischung aus Blei und Sand. KELLER 1999, 141.

⁸ U. MÄMPPEL, Bleiglasuren in Mitteleuropa und der frühen Neuzeit, in W. ENDRES/F. LICHTWART (Hrsg.), Zur Regionalität der Keramik des Mittelalters und der frühen Neuzeit: Beiträge des 26. Internationalen Hafnerei-Symposiums, Soest 5.10–9.10. 1993, Denkmalpflege und Forschung in Westfalen 32 (Bonn 1995) 88 Anmerkung 7–9: „Wie also der Topf mit jenem Mehlwasser befeuchtet ist, streue allsogleich das Blei darauf.“

unter 50 gew% aufweisen⁹. Ebenfalls keine Hinweise auf mögliche Tradierungen geben umfassende Untersuchungen an sowohl römischen, byzantinischen und islamischen Bleiglasuren als auch mittelalterlichen bis neuzeitlichen aus England¹⁰. Auch das recht ähnliche Handwerk der Bleiglasurherstellung hat keinen Einfluss auf die Rezeptur der Bleiglasuren ausgeübt, da sich die Zusammensetzung der Hauptelemente deutlich unterscheidet¹¹. Interessanterweise lassen sich Glasuren des 14. Jhs. n.Chr. aus Basel mit den hier untersuchten Bleiglasuren vergleichen. Inwiefern in den geographisch weit auseinanderliegenden Gebieten auf gemeinsame Ursprünge der Glasurtechnologie zurückgegriffen wurde, soll mit den weiteren Untersuchungen beleuchtet werden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an Bleiglasuren aus dem 1. und 2. Jh. n.Chr. aus Kleinasien und Köln

Die beiden kleinasiatischen Proben sind beidseitig glasiert. Die Zusammensetzung der Innen- und Außenglasuren des gleichen Scherbens (P1 und P2, s. **Tab. 1**) sind bis auf die farbgebenden Substanzen CuO und FeO sehr einheitlich. Als Hauptelemente treten PbO und SiO₂ auf, als Nebenelemente Al₂O₃ und CaO. Mit 2–4 gew% weisen die kleinasiatischen Bleiglasuren höhere CaO-Gehalte auf als die übrigen römischen und die mittelalterlichen Glasuren. Auch die Zwischenschicht, die im Kontakt mit der Keramik während des Brandes entstanden ist, ist ungewöhnlich: Sie zeigt noch das

Gefüge der Keramik, deren Tonminerale haben aber mit den Glasurbestandteilen reagiert und eine PbO-SiO₂-Al₂O₃-CaO-haltige Schicht gebildet (**Abb. 1A**). Dieses Gefüge ist durch direktes Auftragen einer Bleikomponente wie PbO auf die Keramik entstanden, was auch experimentell bestätigt werden konnte¹² (**Abb. 1B**).

Auch eine Kölner Scherbe aus dem 1. Jh. n.Chr.¹³ (**K3, Abb. 1C**) zeigt ein vergleichbares Gefüge, so dass ein Glasurverfahren wie bei den kleinasiatischen Scherben sehr wahrscheinlich ist. Ebenfalls für das 1. Jh. n.Chr. wurde ein zwei-

⁹ K. HANGST/ G. STRUNK-LICHTENBERG, Die Töpferei des 13. Jahrhunderts am Koberg zu Lübeck – Untersuchungen von Rohstoff, Scherben und Glasur. Lübecker Schriften zur Archäologie und Kulturgeschichte 8, 1984, 172 Tab. 3.

¹⁰ M. TITE/I. FREESTONE/R. MASON/J. MOLERA/M. VENDRELI-SAZ/N. WOOD, Review Article: Lead glaze in Antiquity – Methods of Production and Reason for use. *Archaeometry* 40, 1998, 241–260.

¹¹ Zur mittelalterlichen Bleiglasurproduktion siehe K. H. WEDEPOHL/ I. KRÜGER/G. HARTMANN, Medieval lead glass from Northwestern Europe. *Journal of Glass Studies* 37, 1995, 65–82.

¹² C. RÖMER-STREHL/A. GEBEL/G. H. FRISCHAT, Römische und mittelalterliche Bleiglasuren – Rezepttradierung? In: *Berichte zur 77. Glastechnischen Tagung der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft* (Leipzig 2003) 36–39.

¹³ Eine Glasurkeramikherstellung im 1. Jh. n.Chr. wird für Köln nach heutigem Forschungsstand ausgeschlossen (C. C. HÖPKEN, Die Produktion glasierter Keramik im römischen Köln. *RCRF Acta* 38, 2003, 365–366.). — Ein anderes Bild ergibt sich anhand der Bleiisotopie, die zeigt, dass der Herstellungsort zumindest in Mitteleuropa lag (s.v. Bleiisotopie der Glasuren aus dem 1. und 2. Jh. n.Chr.).

Tab. 1: Chemische Zusammensetzung der Glasuren aus dem 1. und 2. Jh. n.Chr.

s: absolute Standardabweichung, <: unterhalb Nachweisgrenze, Angaben in gew%.

Oxid	P1o	P1i	P2o	P2i	K1o	K1i	K2o	K2i	K3	K4	K5o	K5i
SiO ₂	35.1	32.5	29.6	26.1	22.6	20.8	24.8	28.3	30.9	25.2	23.9	23.5
s	0.8	0.6	0.5	0.1	0.7	0.4	0.4	0.5	0.7	1.0	0.6	0.4
TiO ₂	0.18	0.38	< 0.11	0.34	0.89	0.78	0.47	0.55	0.33	0.34	0.54	0.54
s	0.02	0.05		0.15	0.06	0.06	0.02	0.02	0.1	0.0	0.02	0.03
Al ₂ O ₃	4.4	5.3	1.9	4.0	7.1	7.1	7.1	8.3	4.9	4.8	7.7	7.1
s	0.7	0.3	0.6	0.1	0.4	0.5	0.1	0.1	0.4	0.2	0.2	0.4
PbO	48.1	52.1	60.3	62.5	65.9	68.3	63.1	56.5	59.0	65.8	63.2	63.5
s	1.4	1.5	1.3	0.2	0.6	0.5	0.3	0.6	0.6	0.9	0.6	0.7
CaO	3.9	3.6	2.5	2.4	0.53	0.32	0.44	0.53	0.40	0.58	0.30	0.53
s	0.2	0.6	0.3	0.1	0.12	0.01	0.02	0.03	0.10	0.02	0.01	0.03
MgO	0.25	0.44	0.27	0.27	0.21	0.17	0.36	0.46	0.19	0.31	0.14	0.18
s	0.13	0.31	0.01	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02
MnO	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
CuO	1.25	0.03	1.76	< 0.05	0.85	0.88	1.10	1.83	0.76	0.27	1.39	2.32
s	0.12	0.01	0.09		0.15	0.27	0.06	0.28	0.12	0.03	0.10	0.36
FeO	1.28	2.3	0.63	1.87	0.75	0.72	0.82	1.00	0.57	0.90	0.37	0.36
s	0.08	0.2	0.06	0.05	0.04	0.12	0.05	0.06	0.2	0.1	0.02	0.02
SnO	0.36	< 0.3	0.41	< 0.3	0.41	0.40	0.52	0.57	< 0.3	< 0.3	0.71	0.42
s	0.07		0.04		0.10	0.07	0.05	0.05			0.06	0.04
Na ₂ O	0.70	0.71	0.28	0.40	< 0.14	< 0.14	< 0.14	< 0.14	< 0.14	0.15	< 0.14	< 0.14
s	0.06	0.04	0.02	0.02						0.02		
K ₂ O	1.09	0.90	0.35	0.46	< 0.11	0.13	0.33	0.43	0.27	0.51	0.29	0.11
s	0.12	0.03	0.04	0.02		0.04	0.03	0.04	0.03	0.1	0.02	0.04
Bi ₂ O ₃	< 0.55	< 0.55	< 0.55	< 0.55	< 0.55	< 0.55	< 0.55	< 0.55	< 0.55	< 0.55	< 0.55	< 0.55
P ₂ O ₅	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15
Summe	97.18	98.51	98.53	98.92	99.2	99.6	99.1	98.5	97.9	99.3	98.5	98.6

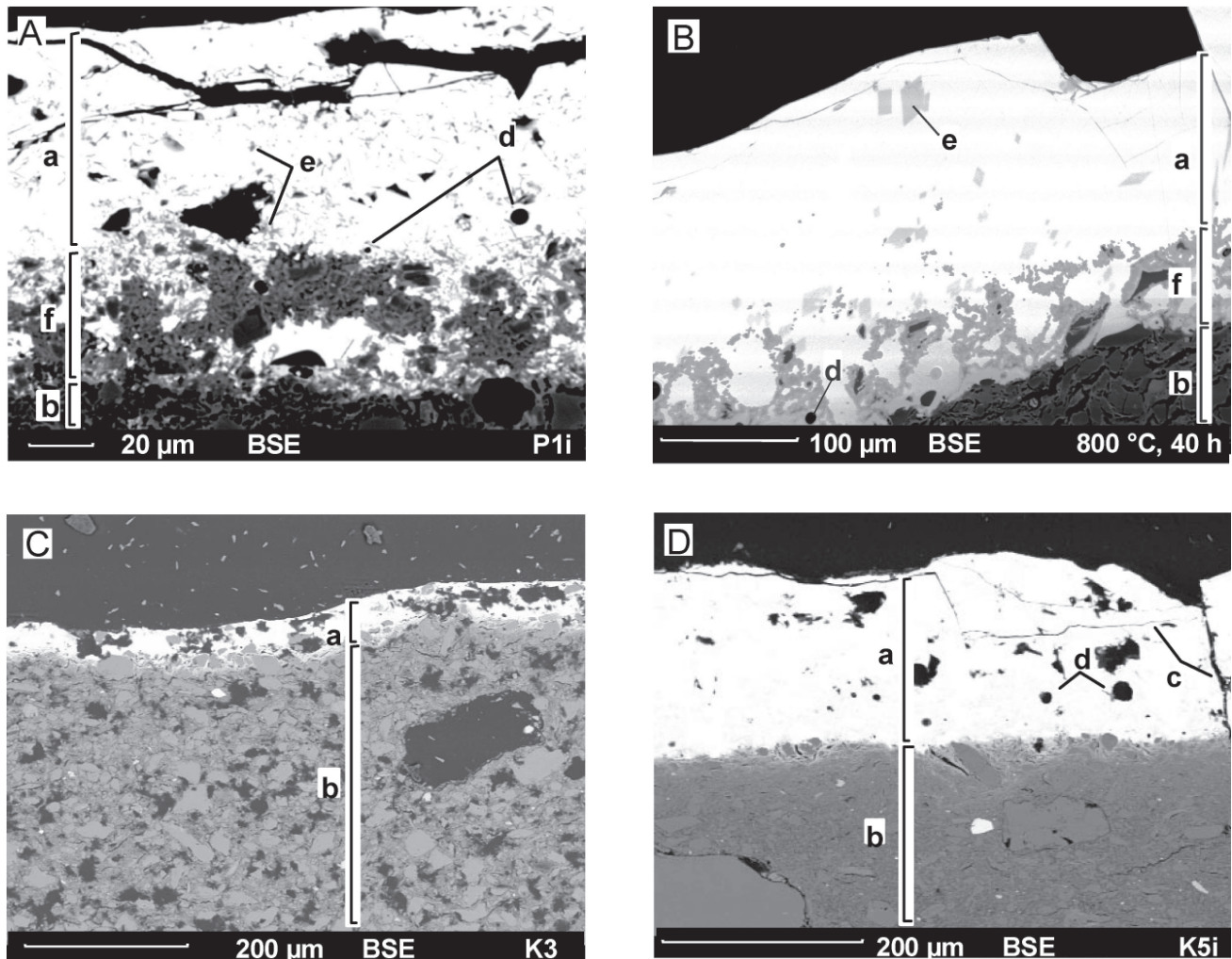


Abb. 1: Abbildung der Rückstreuelektronen (BSE) römischer Glasuren
a: Glasur, b: Keramik, c: Riss, d: Blase, e: Kristalle, f: Zwischenschicht.

tes Rezept gefunden, das auf eine Verwendung von PbO und Sand hindeutet. Der Erhaltungszustand der Glasur von K3 ist schlechter als die kleinasiatischen Glasuren. Vermutlich führte das Verfahren, einen einfachen Bleischlicker auf die CaO-arme Keramik aufzutragen nicht zu befriedigenden Ergebnissen, so dass neue Rezepte (Blei und Sand) ausprobiert wurden. Die Glasuren aus dem 2. Jh. n.Chr. weisen Al_2O_3 -Gehalte von 7–8 gew% auf, die auf die Zugabe von Ton in den Glasuransatz zurückzuführen ist (**Abb. 1D**). Das Rezept besteht aus 70 Gewichtsanteilen PbO und 30 Gewichtsanteilen Ton bzw. Ton+Sand und ist mit den tonhaltigen Glasuren aus dem Mittelalter vergleichbar (**Abb. 4**). Der Zusatz von Ton in den Schlicker bewirkt eine bessere Haftung auf dem Scherben vor dem Brand, geringere Neigung zu Glasurfehlern und eine Verbesserung der Verwitterungsbeständigkeit der Glasur. Mit diesem neuen Rezept konnten also bessere Glasuren auf CaO-armer Keramik, wie sie in Mitteleuropa üblich ist, erzielt werden.

Bleiisotopie der Glasuren aus dem 1. und 2. Jh. n.Chr.

Ein Vergleich der Pb-Isotopie der kleinasiatischen Glasuren mit denen einer ganzen Reihe in der Antike bekannten Lagerstätten zeigt, dass Vorkommen in Ostmakedonien und dem

nordwestlichen Teil der Türkei um Balıkesir als Herkunftsgebiet für den Hauptrohstoff Blei in Frage kommen (**Abb. 2**). Eine Mischung beider Lagerstätten ist insbesondere für die Glasur der Probe P1 wahrscheinlich. Die nahe Tarsos gelegene Bodrum-Halbinsel kann auf Grund ihrer Isotopie¹⁴ ausgeschlossen werden¹⁵.

Die Kölner Proben unterscheiden sich eindeutig von der Isotopie der kleinasiatischen Glasuren (**Abb. 2**) und liegen im Bereich der mitteleuropäischen Lagerstätten (**Abb. 3**)¹⁶.

¹⁴ G. A. WAGNER/E. PERNICKA/T. C. SEELINGER/B. I. LORENZ/F. BEGEMANN/S. SCHMITT-STRECKER/C. EIBNER/Ö. ÖZTUNALI, Geochemische und isotopische Charakteristika früher Rohstoffquellen für Kupfer, Blei, Silber und Gold in der Türkei. Jahrbuch des Römisch-Germanischen Zentralmuseums Mainz 33, 1986, 723–752.

¹⁵ siehe dazu: GEBEL ET AL. 2000, 55–70: Detaillierte Diskussion griechischer, türkischer, spanischer und italienischer Lagerstätten. Danach lassen sich auch die reichen Silberminen von Carthage-Mazzarón, die als Nebenprodukt Blei lieferten, eindeutig ausschließen.

¹⁶ Zur Bleiisotopie der Lagerstätten siehe: L. KRAHN/A. BAUMANN, Lead isotope systematics of epigenetic lead-zinc mineralisation in the Western part of the Rhenish Massif, Germany. Mineralium Deposita 31, 1996, 225–237. — G. HATZ/V. HATZ/U. ZWICKER/N. GALE/Z. GALE, Otto-Adelheid-Pfennige, Untersuchungen zu Münzen des 10./11. Jahrhunderts. Commentationes de Nummis Saeculorum IX–XI In suecia Repertis, Nova Series 7 (Stockholm 1991). — H. J. LIPPOLT/U. SCHORN/R. T. PIDGEON, Genetic implications of new lead isotope measurements on

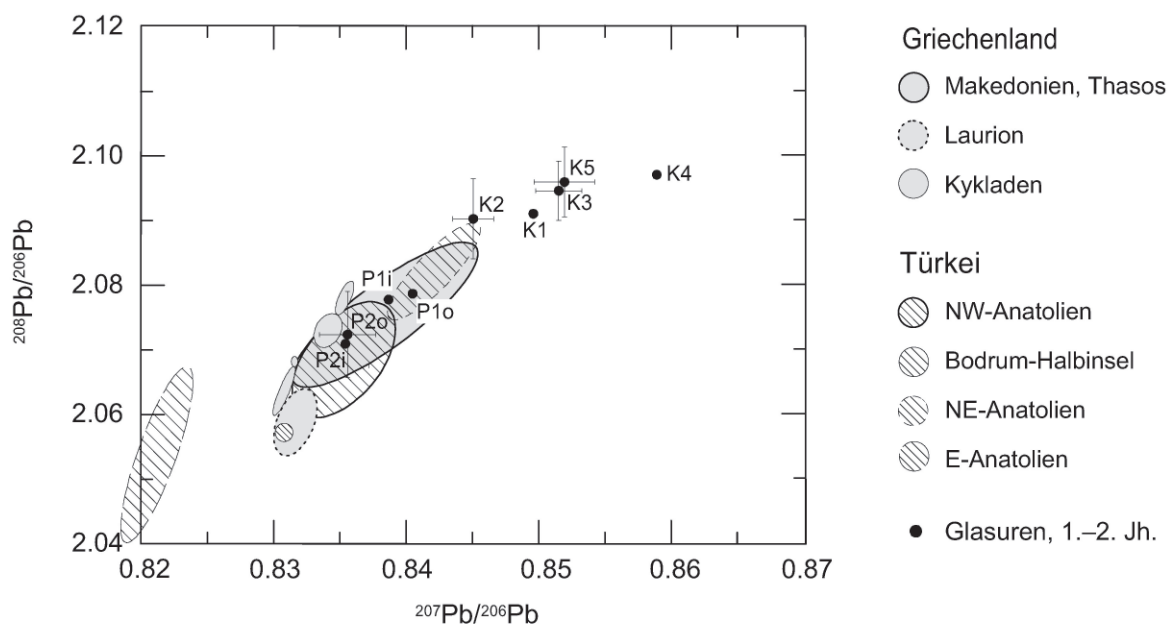


Abb. 2: Vergleich der Pb-Isotopie von Glasuren aus dem 1. Jh. mit den Signaturen türkischer und griechischer Lagerstätten (siehe Anm. 13).

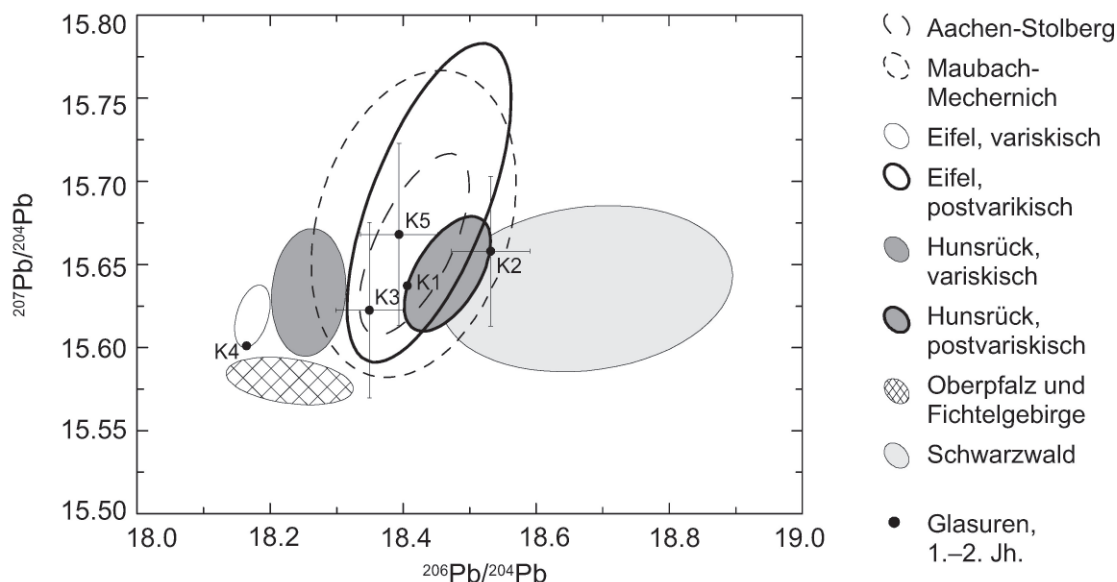


Abb. 3: Vergleich der Pb-Isotopie von Glasuren aus dem 1. Jh. und 2. Jh. aus Köln mit den Signaturen deutscher Lagerstätten (siehe Anm. 14).

Bei den Proben, die archäologisch, optisch und chemisch eine Gruppe bilden, sollte die Isotopie aller Proben die Streuung der Isotopie der verwendeten Lagerstätte nachzeichnen. Wenn diese Annahme stimmt, dann können die in römischer Zeit abgebauten Lagerstätten im Schwarzwald¹⁷ als Quelle für den Blei-Rohstoff ausgeschlossen werden, da sie zu höheren $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnissen tendieren, auch wenn zumindest die Isotopie der Probe K2 in das Isotopenfeld des Schwarzwaldes fällt.

Für die Probe K4 aus dem 1. Jh. n.Chr. ist eine Herkunft aus der variskischen Eifel (Bleiberg, Bendisberg, Hürnigskopf) anzunehmen. Die anderen Kölner Proben haben Signaturen, die dem Eifel-Gebiet, Aachen-Stolberg oder auch den vererzten Sanden von Maubach-Mechernich zugesprochen werden können. Alle Glasuren könnten demnach mit

lokalen Rohstoffen hergestellt worden sein. Eine Verwendung von Blei aus der Eifel für Bleisärge aus dem Rhein-gebiet im 3. und 4. Jh. n.Chr. wird auch von Gottschalk und Baumann diskutiert¹⁸.

Schwarzwald vein and Upper Triassic sediment galenas, *Geologische Rundschau* 72 (1), 1983, 77–104. — R. GOTTSCHALK/A. BAUMANN, Material provenance of late-roman lead coffins in the Rheinland, Germany. *European Journal of Mineralogy* 13, 2001, 197–205.

¹⁷ H. STEUER, Keltischer und römischer Bergbau im Südschwarzwald. In: *Früher Bergbau im südlichen Schwarzwald, Begleitheft zur Ausstellung des Museums für Ur- und Frühgeschichte der Stadt Freiburg i. Breisgau* (Stuttgart 1999) 37–42.

¹⁸ GOTTSCHALK/BAUMANN (Anm. 15). Hinweise auf Verwendung von Erzen aus Wiesloch im Odenwald wie von GOTTSCHALK/BAUMANN gefunden, können nicht bestätigt werden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an Bleiglasuren aus dem 4. Jh. n.Chr. aus Rätien und Krefeld-Gellep

Die Glasuren der rätischen Reibschalen haben eine sehr ähnliche Zusammensetzung mit durchschnittlich 67 gew% PbO, 22 gew% SiO₂ und 6 gew% Al₂O₃ (Tab. 2). Sie sind zwar etwas bleireicher als die Kölner Glasuren aus dem 2. Jh. n.Chr., können aber mit diesen und der Probe Kr1 aus Krefeld-

Gellep einer Gruppe zugeordnet werden. Dies ist im System PbO-Al₂O₃-SiO₂ dargestellt (Abb. 4). Die Glasur-Zusammensetzung fällt in ein Feld mit den Kölner Glasuren aus dem 2. Jh. n.Chr. und der Hauptrezeptur aus Südniedersachsen. Wie schon für die letzteren Glasuren beschrieben, lässt sich ein Glasuransatz bestehend aus PbO, Ton und eventuell Sand für die Glasuren des 4. Jh. n.Chr. ableiten.

Die Restzusammensetzung der Glasuren der Proben aus München-Denning, Murnau und Lorenzberg ergeben nach

Tab. 2: Chemische Zusammensetzung der Glasuren aus dem 4. Jh.

s: absolute Standardabweichung, <: unterhalb Nachweisgrenze, Angaben in gew%.

Oxid	De1	De2	Mu1	Mu2	Ku1	Ku2	Lo1	Lo2	Lo3	Kr1	Kr2
SiO ₂	20.0 0.3	19.5 1.0	21.4 1.1	21.5 0.2	23.6 0.9	22.9 0.4	22.6 0.6	22.6 1.1	21.3 0.7	26.4 1.3	36.4 1.6
TiO ₂	0.20 0.02	0.27 0.03	0.25 0.03	0.27 0.03	0.32 0.05	0.20 0.02	0.28 0.02	0.29 0.02	0.28 0.03	0.32 0.03	0.41 0.14
Al ₂ O ₃	4.7 0.5	5.7 0.2	5.6 0.7	5.6 0.2	6.5 0.3	4.3 0.1	6.2 0.2	6.6 0.3	6.6 0.2	5.9 0.1	7.7 0.6
PbO	70.1 0.7	69.3 1.2	68.3 0.5	69.1 0.6	63.4 2.0	69.1 0.3	65.7 0.5	65.8 1.4	66.1 0.7	60.6 0.4	47.2 2.3
CaO	0.27 0.03	0.27 0.03	0.25 0.04	0.24 0.03	1.02 0.09	0.28 0.07	0.34 0.03	0.28 0.02	0.34 0.02	0.53 0.03	0.82 0.27
MgO	0.64 0.06	0.79 0.04	0.64 0.08	0.49 0.04	0.98 0.02	0.33 0.02	0.83 0.05	0.74 0.03	0.89 0.03	0.71 0.03	0.93 0.07
MnO	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.1	< 0.1
CuO	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.05	< 0.05
FeO	1.7 0.1	2.2 0.2	1.9 0.2	1.9 0.2	1.9 0.1	1.3 0.1	2.2 0.1	2.5 0.1	2.2 0.1	2.3 0.3	2.9 0.2
SnO	0.56 0.09	< 0.3	0.34 0.07	< 0.3	0.32 0.00	< 0.3	0.61 0.03	< 0.1 0.03	1.04 0.65	0.7 0.1	0.90 0.30
Na ₂ O	0.20 0.03	0.19 0.04	0.13 0.03	0.16 0.01	0.28 0.03	0.16 0.00	0.16 0.02	< 0.16	0.15 0.03	0.24 0.04	0.26 0.06
K ₂ O	0.57 0.06	0.56 0.08	0.56 0.08	0.50 0.04	0.78 0.07	0.43 0.06	0.67 0.05	0.62 0.11	0.81 0.08	0.62 0.07	0.93 0.12
Bi ₂ O ₃	< 0.55	< 0.55	< 0.5	< 0.55	< 0.55	< 0.55	< 0.55	< 0.55	< 0.55	< 0.55	< 0.55
P ₂ O ₅	< 0.15	< 0.15	< 0.17	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15
Summe	99.0	99.2	99.65	100.1	99.6	99.5	99.9	100.0	100.3	98.8	99.2

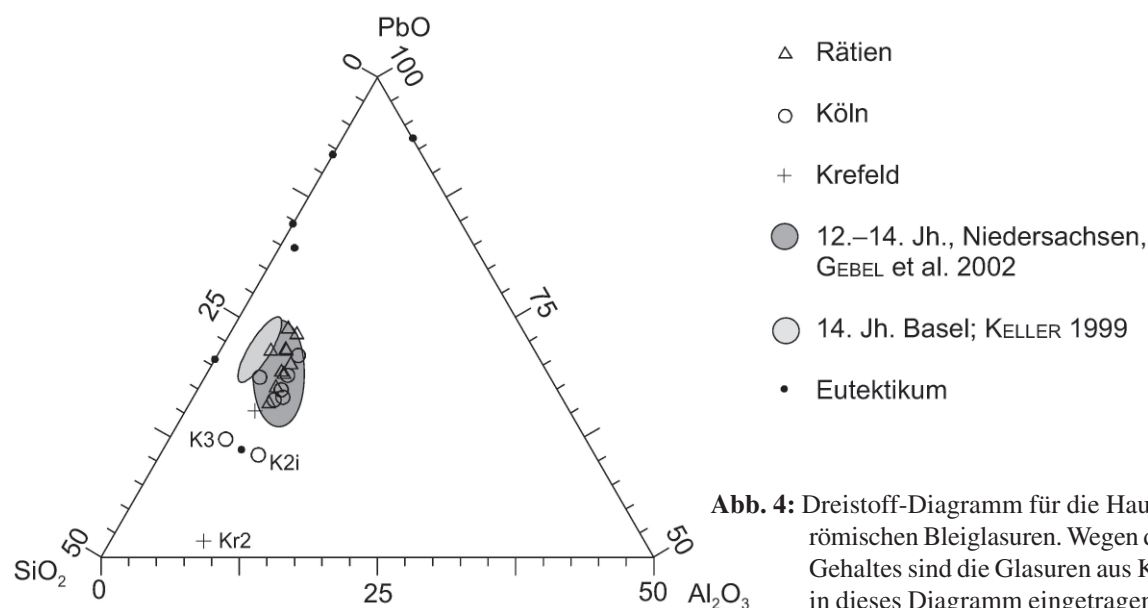


Abb. 4: Dreistoff-Diagramm für die Hauptelemente der römischen Bleiglasuren. Wegen des hohen CaO-Gehaltes sind die Glasuren aus Kleinasien nicht in dieses Diagramm eingetragen.

Abzug von PbO einen sehr ähnlichen, eventuell mit Sand gemischten Ton mit hohen FeO-Gehalten von 6 gew%¹⁹. Zwei Proben aus dem Kastell Künzing/Quitani (Ku1 und Ku2), an der Donau liegend, zeigen abweichende Restzusammensetzungen²⁰, die auf unterschiedliche Herstellungsorte schließen lassen.

Die Probe Kr2 aus Krefeld-Gellep weicht von dieser Gruppe durch den höheren SiO₂- und niedrigeren PbO-Gehalt ab. Da die Restzusammensetzung mit derjenigen von Kr1 nahezu identisch ist, wird in diesem Fall davon ausgegangen, dass ein zweites Glasur Rezept mit einem höheren Ton-Sand-Anteil Verwendung fand.

RFA-Untersuchungen an lokal erzeugter Ware aus Krefeld-Gellep²¹ zeigen ein ähnliches Elementmuster, wie die Restzusammensetzung der Glasuren und die Keramik der untersuchten Proben Kr1 und Kr2 aus Krefeld. Auch die Probe Ku2 aus Künzing zeigt vergleichbare Zusammensetzungen. Die Vermutung, dass nicht nur die in Krefeld gefundenen Scherben, sondern auch die Scherbe aus Künzing im Töpfereibereich von Krefeld-Gellep hergestellt worden ist, ist deshalb naheliegend.

Die Blei-Isotopie der Glasuren aus dem 4. Jh. n.Chr.

Die Proben aus dem 4. Jh. n.Chr. bilden bis auf die Probe Ku2 aus Künzing eine isotopisch homogene Gruppe (Abb. 5). Auch wenn die Gebiete in der Eifel und um Maubach-Mechernich nicht auszuschließen sind, so sind doch die Vorkommen im Hunsrück²² wegen der Streuung der Proben am wahrscheinlichsten. Die Probe Ku2, die sich auch in der Keramik und den Rohstoffen des Glasuransatzes von den anderen Proben unterscheidet, kann nicht eindeutig zugeordnet werden. Eine Verwendung von variskischem Hunsrück-Erz ist ebenso möglich, wie die Herkunft des Bleis aus der Eifel oder aus Maubach-Mechernich. Für alle Proben können die Oberpfalz und das Fichtelgebirge ausgeschlossen

sen werden. Auch der naheliegende Schwarzwald ist eher unwahrscheinlich.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an parthisch-mesopotamischen Glasuren

Fünf parthische, glasierte Scherben, die in Palmyra gefunden wurden, standen für die Untersuchungen zur Verfügung. Die Scherben können auf einen Zeitraum zwischen dem 1. Jh. v.Chr. und dem 3.–4. Jh. n.Chr. datiert werden. Es handelt sich um Flaschen und Teller, die einseitig glasiert sind. Die Glasur ist bei allen Scherben schlecht erhalten. Die Scherbe PA 2001.234/251/1 wurde in Palmyra lokal hergestellt, bei den restlichen Proben handelt es sich nach bisherigen Untersuchungen um Importe aus dem Euphratraum²³.

In Abb. 6 sind zwei der Scherben im BSE-Bild dargestellt. Der schlechte Erhaltungszustand der Glasuren zeigt

¹⁹ Von einem gezielten FeO-Zusatz zum Glasuransatz wird nicht ausgegangen, da auch die Keramik der Scherben hohe Eisen-Gehalte zeigen, und somit ein FeO-reicher Ton am Herstellungsort vorlag. Die Matrix der Keramik unterscheidet sich von denen der Kölner Proben durch höhere MgO-, FeO- und K₂O-Konzentrationen. Ku6 hat deutlich niedrigere Al₂O₃-Gehalte und kann von der ansonsten recht einheitlichen rätischen Gruppe getrennt werden.

²⁰ Die Restzusammensetzung der Glasur von Ku1 ist CaO-reicher, die von Ku2 deutlich Al₂O₃-ärmer als die restlichen Proben aus Rätien.

²¹ B. LIESEN/R. PIRLING, Glasierte spätrömische Keramik aus Krefeld-Gellep. Germania 76, 1998, 726 Tab. 1.

²² Die Isotopie der Oberharzer Lagerstätten ist mit denen des Hunsrück identisch. Aus archäologischer und geographischer Sicht ist aber eine Verwendung Oberharzer Erze nicht anzunehmen.

²³ Die Zuordnung zu den Herstellungsorten ergeben sich wie bei den kleinasiatischen Scherben aus den Elementmustern der Keramik, die mittels Röntgenfluoreszenz ermittelt wurden.

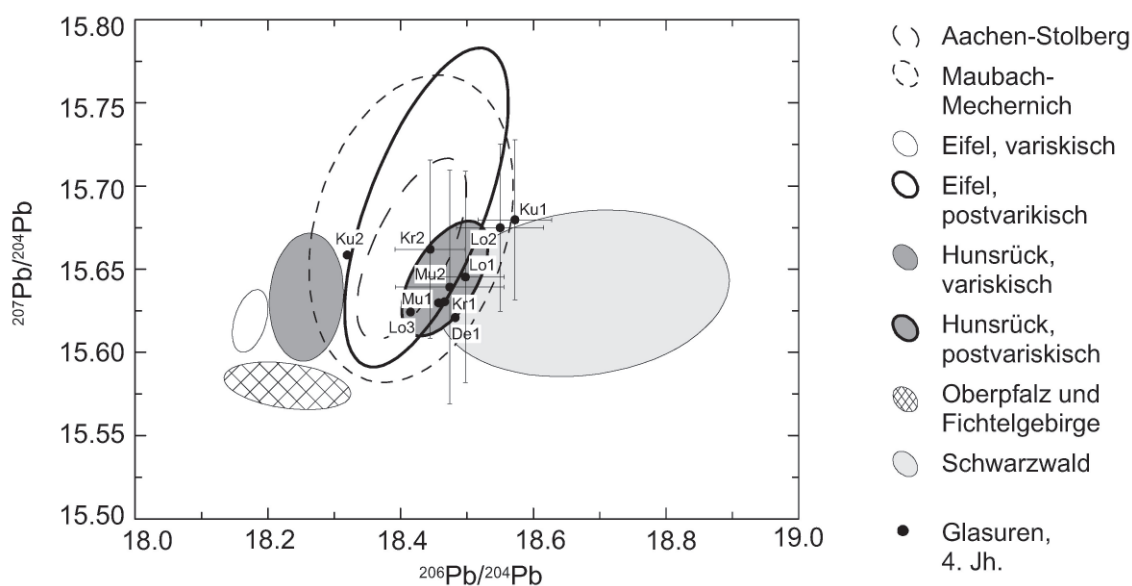


Abb. 5: Vergleich der Pb-Isotopie von Glasuren aus dem 4. Jh. mit den Signaturen deutscher Lagerstätten (siehe Anm. 14).

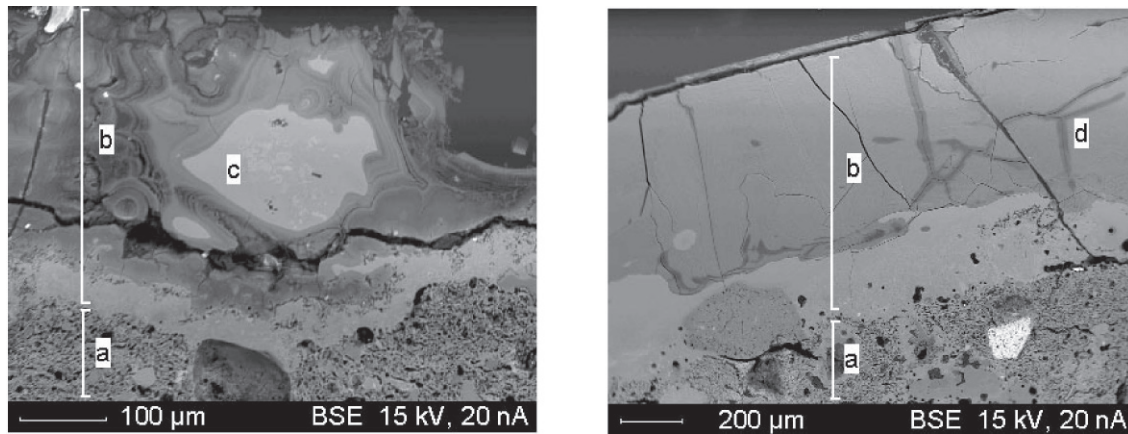


Abb. 6: Abbildung der Rückstreu-Elektronen (BSE) der Glasuren von **A:** PA 2001.500-501/42 und **B:** PA 2000.22/7. **a:** Keramik, **b:** Glasur, **c:** Glasur mit Kristallen, **d:** Risse mit dunkleren Verwitterungsändern.

sich in den dunkleren Bereichen, in denen durch die Verwitterung vor allem Natrium und Silizium herausgelöst worden sind. Der Beginn der Verwitterung ist entlang von Rissen als dunklere Ränder zu erkennen (**Abb. 6B**).

Bei allen Glasuren ist eine starke Reaktion mit der Keramik zu erkennen. Die größeren Minerale der Keramik – hauptsächlich Feldspat und Quarz – sind angeschmolzen und die Gehalte an Aluminium, Eisen und Calcium sind am Kontaktbereich erhöht. Die Glasurzusammensetzung ist also nicht nur von den Ausgangsstoffen abhängig, sondern auch von der Zusammensetzung der Keramik. Insbesondere Al_2O_3 , Fe_2O_3 und CaO gelangen durch partielles Aufschmelzen der Keramik in die Glasur. Durch die Zufuhr dieser Elemente bilden sich neue Minerale, vor allem Klinopyroxen $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})$ -Silikat. In **Abb. 6A** sind die Klinopyroxene als helle Nadeln zu erkennen.

Die Glasuren sind typische Alkali-Glasuren wie sie für Kish, Niniveh²⁴ und Nippur²⁵ beschrieben worden sind, die Ergebnisse sind in **Tab. 3** aufgeführt. Als Flussmittel überwiegt Natrium deutlich neben weniger Kalium, im Gegensatz zu den Glasuren aus Kish, Niniveh und Nippur. Dieser Befund wird auf die Messung der Oberfläche bei den RFA-Analysen zurückgeführt, wodurch auch verwitterte und damit Natrium ärmere Bereiche mit analysiert werden. Erst die Messung an Dünnschliffen mittels EMPA kann gezielt frische Bereiche erfassen.

²⁴ R. HEDGES/P. MOOREY, Pre-Islamic ceramic glazed at Kish and Niniveh in Iraq. *Archeometry* 17, 1975, 25–43.

²⁵ R. HEDGES, Pre-Islamic glazes in Mesopotamia-Nippur. *Archaeometry* 18, 1976, 209–213.

Tab. 3: Chemische Zusammensetzung parthischer Glasuren. PA 2001.234/251/1 ist nicht aufgeführt, da auf Grund des schlechten Erhaltungszustandes zu wenig Glasur für eine Analyse vorhanden war. Die Glasur ist aber anhand der Reaktion mit der Keramik eindeutig als Alkaliglasur zu identifizieren.

s: Standardabweichung, <: unterhalb Nachweisgrenze, n: Anzahl der Messpunkte, Angabe in gew%.

Oxid	PA 2001. 500/42	s	PA 2001. 500/44		PA 2001. 262/14	s	PA 2000. 222/7	s
SiO_2	67.9	2.2	69.7	2.5	65.9	2.3	57.95	0.75
TiO_2	0.3	0.1	0.20	0.05	0.2	0.1	0.40	0.05
Al_2O_3	4.0	2.7	3.4	1.7	2.9	1.5	4.74	1.10
Fe_2O_3	1.9	0.7	1.6	0.5	2.1	0.8	3.04	0.53
MgO	2.0	0.2	2.2	0.3	4.0	1.2	3.60	0.26
MnO	0.02	0.02	0.09	0.02	0.10	0.02	0.08	0.02
CaO	4.8	0.6	7.0	0.9	8.0	1.7	8.43	0.76
Na_2O	11.0	0.7	6.8	3.2	8.6	1.3	13.49	0.24
K_2O	4.2	0.4	3.6	0.4	4.4	0.5	3.38	0.15
P_2O_5	0.4	0.1	0.63	0.10	0.24	0.03	0.28	0.03
BaO	< 0.05		< 0.05		< 0.05		< 0.05	
PbO	< 0.8		< 0.8		< 0.8		< 0.8	
Cl			0.52	0.04				
Summe	96.4	0.9	95.8	1.7	96.6	0.5	95.20	0.66
n	7		22		15		14	

Die Zusammensetzung der Glasuren ergibt sich aus den Glasurrohstoffen, einem Bindemittel und der Reaktion mit der Keramik. Letztere ist wiederum abhängig von der Zusammensetzung der Keramik und der Brenntemperatur sowie -dauer. Unterschiede in den Gehalten an MgO , CaO und dem Na_2O - K_2O -Verhältnis können durchaus auf Unterschiede im Ausgangsmaterial hindeuten. Aufgrund der geringen Datenmenge wird an dieser Stelle aber von weiteren Aussagen abgesehen. Ob entgegen der Ansicht von HEDGES und MOOREY nicht doch durch die verbesserten Analysemöglichkeiten Unterschiede im Herstellungsverfahren der Alkaliglasuren zu erkennen sind, können nur weitere Untersuchungen an Dünnschliffen zeigen.

Diskussion und Zusammenfassung

Aufgrund der Untersuchungen kann davon ausgegangen werden, dass für die kleinasiatischen Glasuren ein Ansatz aus PbO und Wasser (einfacher Bleischlicker) auf den Scherben aufgetragen wurde. Die kleinasiatischen Glasuren lassen sich durch hohe CaO -Gehalte von den restlichen römischen Glasuren eindeutig trennen. Diese erhöhten Gehalte sind auch in anderen Untersuchungen nachgewiesen worden²⁶.

Die Methode, einen einfachen Bleischlicker für den Glasurauftrag zu verwenden, ist auch für eine Kölner Glasur aus dem 1. Jh. n.Chr. wahrscheinlich. Diese Kölner Glasur ist aber im Vergleich zu den kleinasiatischen Glasuren schlechter in Haftung und Beständigkeit. Dies wird auf den fehlenden CaO -Anteil im Ausgangsscherben und damit auch in der Glasur zurückgeführt. Trotz des gleichen Verfahrens wurde in Köln nicht das gewünschte Ergebnis erzielt, da die lokal verwendeten Rohstoffe nicht die erforderliche Zusammensetzung aufwiesen. Die notwendige Information, kalkreichen Ton zu verwenden, fehlte.

Im 2. Jh. n.Chr. setzt sich in Köln ein neues Glasurrezept basierend auf einem Glasuransatz mit PbO und einem Ton-Sand-Gemisch durch. Diese Neuentwicklung ermöglichte im Gegensatz zu den älteren oben beschriebenen Techniken die Herstellung einer qualitativ hochwertigen Glasur für die aluminiumreichen und calciumarmen Kölner Keramiken.

Bisher gibt es keine Untersuchung an älteren oder zeitgleichen Glasuren, die die Herkunft des Kölner Rezeptes aus dem 2. Jh. n.Chr. aufzudecken vermag. Im Moment muss bei dem Kölner Glasurrezept von einer lokalen Innovation

ausgegangen werden, die weite Verbreitung fand. Wie aus den Untersuchungen an den rätischen und Krefelder Proben hervorgeht, wurde diese Rezeptur und Technik auch im 4. nachchristlichen Jahrhundert verwendet. Darüber hinaus scheint sich dieses Verfahren bis in das späte Mittelalter gehalten zu haben, wie die Untersuchungen an mittelalterlichen Glasuren zeigen²⁷.

Die gängige Annahme, dass die Glasurtechnologie aus dem mesopotamischen Raum stammt, ist so nicht weiter aufrecht zu erhalten. Die hier untersuchten parthischen Scherben weisen Alkaliglasuren auf, die sich deutlich von den Bleiglasuren unterscheiden. Umfangreiche Untersuchungen an Glasuren aus diesem Gebiet über einen Zeitraum von 3000 v.Chr. bis ins 10. Jh. n.Chr. zeigen, dass es sich bei allen Glasuren um Alkaliglasuren handelt. Die Verwendung von Blei als Flussmittel in der vorislamischen Zeit ist bisher nicht nachgewiesen. Erst islamische Glasuren zeigen höhere Bleigehalte mit bis zu 35 gew% PbO . Sie liegen damit immer noch unter dem Bleigehalt der hier untersuchten römischen Glasuren.

Für die Frage der Verbreitung von Glasurrezepturen könnte das Römerlager *Carnuntum* eine Schlüsselstellung einnehmen. Die Durchsicht der von PERNICKA²⁸ analysierten Proben zeigt, dass sowohl kleinasiatische Rezepturen als auch Glasuren mit hohen Al_2O_3 -Gehalten vorkommen. *Carnuntum* kann aufgrund seiner geographischen Lage als Bindeglied zwischen dem mitteleuropäischen und kleinasiatischen Raum angesehen werden, so dass das Vorkommen beider Glasurtypen nicht verwundert.

Die Herkunft der hier vorgestellten Glasuren kann anhand der Blei-Isotopie weiter eingegrenzt werden: Für die frühen Gefäße aus dem Kölner Raum wurde Blei aus den nahen Erzvorkommen der Eifel verwendet, wohingegen die rätischen Töpfer auf Bleiimporte aus dem Hunsrück zurückgegriffen haben. Da die Glasuren aus dem 4. Jh. n.Chr. eher aus recyceltem Blei als aus neu verhüttetem hergestellt worden sind, kann der Abbau im Hunsrück zeitlich erheblich früher liegen. Eventuell spiegelt sich ein Niedergang des Erzbergbaus an der Wiederverwendung anstelle eines Neubezugs wider.

²⁶ E. CALEY, Results of a chemical Examination of some specimen of Roman Glaze from Tarsus. *American Journal of Archaeology* 51, 389–393. — PERNICKA, 1979, 99–106.

²⁷ siehe Anm. 2 und 3.

²⁸ PERNICKA, 1979, 103–104 Tab. 2.

Bibliographie

- | | |
|-------------------|--|
| GEBEL ET AL. 2000 | A. GEBEL/K. SCHMIDT Analyse der Pb-Isotope römischer Silbermünzen mit Hilfe der Laser-ablation-ICP-MS. In: W. Hollstein (Hrsg.), <i>Metallanalytische Untersuchungen an Münzen der Römischen Republik</i> (Berlin 2000). |
| GEBEL ET AL. 2002 | A. GEBEL/C. RÖMER-STREHL/G. H. FRISCHAT, Untersuchungen zum Gefüge, zur Zusammensetzung und zur Blei-Isotopie von hoch- und spätmittelalterlichen Bleiglasuren aus Südniedersachsen. <i>Nachrichten aus Niedersachsens Urgeschichte</i> 71, 2002, 53–75. |
| PERNICKA 1979 | E. PERNICKA, Chemische Analyse glasierter Keramik aus Carnuntum. In: M. GRÜNEWALD, <i>Die Gefäßkeramik des Legionslagers von Carnuntum</i> , (Grabungen 1968–1974). <i>RLÖ</i> 29, 1979, 99–106. |
| KELLER 1999 | C. KELLER, <i>Gefäßkeramik aus Basel</i> , Materialheft zur Archäologie in Basel 15A (Basel 1999). |