Zeitschrift: Jahresbericht / Gesellschaft Pro Vindonissa
Herausgeber: Gesellschaft Pro Vindonissa
Band: - (1987)

Artikel: Zirkusbecher der Schweiz : eine Bestandesaufnahme
Autor: Rütti, Beat / Berger, Ludwig / Fünfschilling, Sylvia
Kapitel: Die Analyse der Zirkusbecher
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-279546

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 12.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Die Analyse der Zirkusbecher (von Willem B. Stern)

Zur Analyse von römischem Glas

Zwar kann Glas aus nur zwei Rohmaterialien – Quarzsand und Soda oder Pottasche – hergestellt werden, in der Praxis aber bedarf es mindestens dreier oder vier Komponenten, wenn das Endprodukt mechanisch haltbar und chemisch beständig gegen Auslaugungsprozesse sein soll. Die häufigsten Rohmaterialien zur Glasherstellung sind (Tab. 6):

Tabelle 6 Die häufigsten Rohmaterialien zur Glasherstellung

	Zusammensetzung mineralogisch	**chemisch**
Sand	Quarz	SiO_2
	± Feldspat	$SiO_2, Al_2O_3, K_2O, CaO, Na_2O$
	± Kalzit, Aragonit	$CaCO_3$
Flußmittel	Soda	$Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$
Stabilisator	Kalzit (Kalk, Marmor)	$CaCO_3$
	Dolomit	$(Ca, Mg)CO_3$
Färber/Entfärber	(Bronze)	Cu, Sn, Zn, Pb
	Manganit	$Mn_2O_3 \cdot H_2O$
	Limonit, Goethit	$Fe_2O_3 + Aq$
	etc.	Sb, Pb

Hinzu treten unbeabsichtigte und oft unerwünschte Verunreinigungen, wie z. B. Eisen- und Titanverbindungen, die den Farbcharakter des Glases schon in geringen Mengenanteilen von unter einem halben Gewichtsprozent beeinflussen können. Das Verhalten der Glasschmelze – Blasenbildung, Viskosität – und des Endproduktes – Dauerhaftigkeit, Härte, Brillanz, Farbcharakter – hängt entscheidend von der Auswahl der Rohmaterialien und ihrer mengenmäßigen Abstimmung ab.

Insofern die Technik der Glasherstellung den Charakter des Endproduktes bestimmt, kann dessen Analyse Aufschluß geben über die nicht oder nur fragmentarisch überlieferte antike Technologie der Glasmanufaktur.

Schon früh, seit den Anfängen der analytischen Chemie zu Beginn des 19. Jahrhunderts[83], ist antikes und mittelalterliches Glas untersucht worden; eine umfassende Zusammenstellung der Ergebnisse hat M.A. Bezborodov (1975) vorgelegt. Bisher sind aber praktisch keine archäologisch bedeutsamen Gläser chemisch analysiert worden, denn bis vor kurzem war die Silikatanalyse destruktiv, indem einige Gramm entnommen, chemisch gelöst und damit unwiederbringlich zerstört werden mußten. Wohl kann heute die moderne Silikatanalyse mit geringen Probenmengen auskommen, aber leider besteht eine reziproke Beziehung zwischen Probenmenge und Repräsentativität der chemischen Aussage. Dies gilt in ausgeprägtem Maße bei stofflich heterogenen, antiken Materialien. Aus diesem Grunde kann heute trotz zahlrei-

[83] M.H. Klaproth (1801) in Bezborodov 1975.

cher publizierter Glasanalysen von einer umfassenden oder gar abschließenden Kenntnis antiker Glastechnologie keine Rede sein.

Die energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektrometrie (EDS-XFA)

Im Basler Geochemischen Labor sind seit 1980 Untersuchungen im Gange, welche die Perfektionierung der im engeren Wortsinne zerstörungsfreien Materialanalyse zum Ziele haben. Obwohl das Instrumentarium – die energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektrometrie (EDS-XFA) – in Ansätzen seit den sechziger Jahren besteht, ist dessen praktische Anwendung in der Archäometrie durchaus keine allgemeine Routine[84].

Da zum Verständnis der Analysenergebnisse eine basale Kenntnis der Methodik unerläßlich ist, seien im folgenden einige stark vereinfachte Bemerkungen zur Funktionsweise der EDS-XFA gemacht.

Im Gegensatz zu der seit über einem halben Jahrhundert bekannten und weit verbreiteten klassischen Röntgenfluoreszenzspektrometrie wellenlängendispersiver Ausführung (WDS-XFA) ist die EDS-XFA ein *Simultan*verfahren zur Analyse von Festkörpern, mit der rund 90% aller chemischen Elemente erfaßt werden können (Ordnungszahlen Z = 11/12 bis 92), sofern sie als Haupt- oder Nebenkomponenten vorliegen.

Ein Röntgengenerator niedriger Leistung (1 bis 5 Watt im Gegensatz zu 2000 bis 3000 Watt bei der WDS-XFA) sorgt für die Anregung des Untersuchungsobjektes, das während 3 bis 5 Minuten zur Abgabe einer sekundären, charakteristischen Röntgenstrahlung gebracht wird. Diese «Analysenstrahlung» wird durch einen stickstoffgekühlten Li-gedrifteten Silizium-Detektor aufgefangen, nach Energien zerlegt und in einem Vielkanalanalysator registriert. Die so erhaltenen Energiespektren sind linienarm und deswegen verhältnismäßig leicht interpretierbar, da jedem Element nur wenige Linien (Energiebereiche) zuzuordnen sind.

Zwischen der Ordnungszahl Z eines Elementes x im Periodensystem der Elemente und der Energie seiner charakteristischen K-Strahlung besteht eine einfache, seit 1914 bekannte physikalische Gesetzmäßigkeit

$$E_X = a\,(Z_X - 1)^2$$

mit a als einer konstanten Größe (vgl. unten).

Die Energiespektren können auf Datenträgern festgehalten und mittels geeigneter Computerprogramme ausgewertet (entflochten, interpretiert und zu Analysenwerten umgerechnet) werden, indem das Spektrum einer unbekannten Probe mit den zuvor aufgezeichneten Spektren von Standardmaterialien bekannter chemischer Zusammensetzung verglichen wird. Entsprechen Unbekannte und Standards einander hinsichtlich Probenbeschaffenheit (z. B. Oberflächenmorphologie) und Chemismus, so ist eine quantitative Pauschalanalyse mit Angabe der gefundenen Gewichtsprozente auch bei silikatischen Gläsern möglich[85]. Bei unkonditionierten, d. h. physikalisch und chemisch verschiedenartigen archäologischen Objekten ist die Oberflächenbeschaffenheit von jener der Vergleichsproben (Standards) verschieden, so daß lediglich qualitative Analysen resultieren. Solche Analysen genügen aber sehr oft zur Materialklassifizierung und zum Vergleich von Objekten untereinander. In günstigen Fällen – wie bei Münzen aus Edelmetallen – sind auch semiquantitative Aussagen möglich[86]. Infolge der geringen Anregungsleistung ist in der EDS-XF-Analytik bisher nie eine Veränderung – z. B. Farbänderung oder Sprödwerden – des Untersuchungsobjekts beobachtet worden, im Gegensatz zu Analysen mittels WDS-XFA.

Werden archäologische Objekte (Glas, Keramik, Münzen, Farbpigmente, Edelsteine) ohne weitere Vorbereitungen, ohne Reinigung der Oberfläche und ohne Entnahme von Teilproben untersucht, so können

[84] P. Hahn-Weinheimer, A. Hirner und K. Weber-Diefenbach, Grundlagen und praktische Anwendungen der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) (Braunschweig 1984).

[85] W. B. Stern, Zur Simultananalyse von Silicaten (Hauptkomponenten, Spuren) mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenz-Spektrometrie (EDS-XFA). Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie 320 (1985), 6–14.

[86] U. Naef, Archäometrische Untersuchungen am römischen Silberschatz von Kaiseraugst (Muttenz 1984).

sowohl Einflüsse der langdauernden Bodenlagerung, als auch museale Verunreinigungen (Staub, Fingerabdrücke) zu einer Überlagerung mit den aus der Probe stammenden Informationen führen. Mit aus diesem Grunde müssen derartige Analysen kritisch überprüft werden und können nicht direkt mit Analysendaten der Literatur verglichen werden.

Ergebnisse

Von 67 für die Analysen zur Verfügung stehenden Zirkusbechern, die in einem oder in mehreren Fragmenten vertreten waren, wurden insgesamt 82 Analysen zu je 16 Elementen ausgeführt (vgl. Tab. 7 mit Angaben zu den Analysenbedingungen sowie Tab. 11 und Abb. 28).

Tabelle 7 Analysebedingungen

Gerät	EDS-XFA der Firma Tractor Northern, TN-1710	
Anregung	Ag-Röhre, 12 kV, 0,5 mA. Kein Primärfilter, K 5	
Programme	'XPIC @ 'Ref file = 1, Coeff file = 1 Floppy 292 Spektren auf F1 292, 293, Red Daten auf F1 299	
Auswertung	Eichung mit Glasstandards MBH und Bülach Summennormierung auf 85% natronfreies Total	
Präparation	Keine Probenpräparation	
Linien	K-Linien der Elemente	Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti, S, Cl, Cr, Cu, Co
	L-Linien	Ba
	M-Linien	Pb

Die EDS-XF-Analysen zeigen zunächst das von römischem Glas gewohnte Bild: SiO_2-Gehalte zwischen 62 und 72 Gewichtsprozenten, Gesamteisen als Fe_2O_3 weniger als 2%, CaO weniger als 10%. Die erwartungsgemäß niedrigen K_2O-Gehalte von unter 2,5% belegen einmal mehr den an sich erstaunlichen Sachverhalt, daß im römischen Reich Glas nicht auf der Basis von Pottasche (Kaliumkarbonat aus Holzasche), sondern konsequent mittels eines Na-Flußmittels hergestellt worden ist.

Aus dem oben Ausgeführten (Kleindruck) geht hervor, daß Elemente tiefer Ordnungszahl, wie zum Beispiel **Natrium** mit Z = 11, eine niedrig-energetische Analysenstrahlung liefern, deren Impulsausbeute pro Konzentrationseinheit entsprechend gering ist (vgl. Abb. 23). Während Natrium also schon aus physikalischen und zählstatistischen Gründen auch als chemische Hauptkomponente an der Grenze der analytischen Erfaßbarkeit liegt, ist es bei antikem Glas zudem oft aus den oberflächennahen Bereichen weggelöst oder jedenfalls abgereichert. Von den ursprünglich vorhandenen 10 bis 20 Gewichtsprozenten Na_2O ist in der äußersten, mikrometerdicken Schicht nur noch 0 bis 10% Na_2O nachweisbar. Insofern der mittels EDS-XFA erfaßte Dickenbereich (die angeregte *Fläche* kann instrumentell gewählt werden und betrug im vorliegenden Fall rund 1 Quadratzentimeter) abhängig ist von der Energie der Analysenstrahlung und der Beschaffenheit der Probe («Matrix»), stammt die analytische Information eines chemisch komplex zusammengesetzten Glases notwendigerweise aus unterschiedlichen Tiefenbereichen des Untersuchungsobjektes. Ist die Probe stofflich heterogen, z. B. schalig aufgebaut, so muß die Interpretation der Analysenergebnisse – in Berücksichtigung der oben diskutierten Fakten – diesen analytischen Gegebenheiten Rechnung tragen.

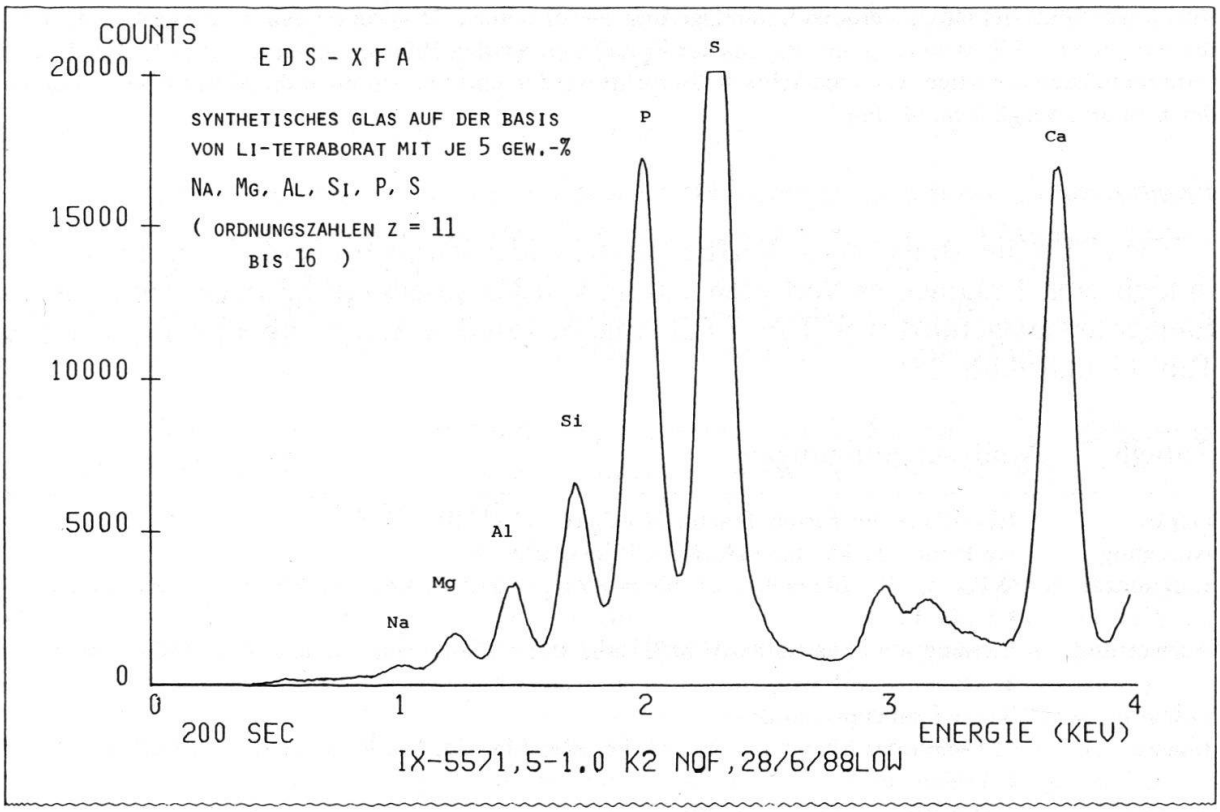


Abb. 23 Energiespektrum eines im Laboratorium auf der Basis von Li_2BO_4 hergestellten Glases, dem je 5 Gewichtsprozente Na, Mg, Al, Si, P, S, Ca zugesetzt wurden.
Die Nachweisempfindlichkeit für Elemente mit einer charakteristischen Strahlung zwischen 1 und 2 KeV nimmt mit sinkender Ordnungszahl stark ab.

Element	Linie	Ordnungszahl	Energie (KeV)
Na	K α	11	1.041
Mg	K α	12	1.254
Al	K α	13	1.487
Si	K α	14	1.740
P	K α	15	2.015
S	K α	16	2.308
Ca	K α	20	3.691

Da im übrigen die unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit und -größe unpräparierter archäologischer Objekte (trotz möglicherweise guter Meß-Statistik) zu von Probe zu Probe unterschiedlichen Analysenfehlern führt, ist eine Darstellung der Ergebnisse in Form von Element*quotienten* ratsam, weil dadurch der Einfluß probenspezifischer Fehler minimalisiert wird (vgl. Abb. 27).

Bemerkenswert ist ferner der in allen Stücken gefundene **Chlor**gehalt von rund 1 bis 2 Gewichtsprozenten Cl. Obwohl ungereinigte museale Objekte fast immer Chlorspuren (Fingerabdrücke!) an ihrer Oberfläche aufweisen, gehen die hier vorliegenden Konzentrationen über das Maß einer Verunreinigung hinaus. Es ist anzunehmen, daß dem Flußmittel bei der Glasherstellung entweder Kochsalz (NaCl) zugesetzt worden ist oder in jenem natürlicherweise schon vorhanden war. In ungereinigter natürlicher

Soda aus dem Wadi Natrun variiert der Kochsalzgehalt zwischen 2 und 27%[87]. Würde ungereinigte Soda als Flußmittel verwendet, so müßte der Chlorgehalt des Glases in weiten Grenzen variieren. Es ist andererseits bekannt, daß kleinere Zusätze von Kochsalz die Viskosität der Glasschmelze günstig beeinflussen bzw. die Erweichungs-/Schmelztemperatur beträchtlich senken[88]. Als optimal gelten Zusätze von 1 bis 2%, größere Zumischungen führen zu unerwünschten Krustenbildungen während des Schmelzprozesses. Während also der bei den hier untersuchten Zirkusbechern vorgefundene Chlorgehalt in einem plausiblen Konzentrationsbereich liegt und technologisch interpretierbar ist, stellt sich die Frage, warum dieses Element in den bisher publizierten Analysen meistens fehlt. Eine mögliche Erklärung ist die, daß Chlor von manchen der verbreiteten Analysenmethoden (z. B. Atomabsorptionsspektrometrie) nicht erfaßt werden kann. Ebenso kann es von der klassischen, sequentiell arbeitenden WDS-XFA leicht übersehen werden, da dort nur jene Elemente bestimmt werden, nach denen in einer zuvor festgelegten Analysenroutine explicite gefragt wurde.

Dem Nachweis von Chlor in Glas unbekannter Provenienz kommt möglicherweise eine diagnostische Bedeutung zu, indem Glas moderner Technologie ohne Zusatz von Kochsalz mit technisch reiner Soda hergestellt wird, sich moderne Fälschungen somit aufgrund des fehlenden Chlorgehaltes erkennen ließen.

Wie eingangs erwähnt, ist **Sand** das wesentliche Rohmaterial der Glasmanufaktur. Sand ist durch seine Granulometrie (Korngrößenklassen zwischen 0,06 und 2 mm ⌀) definiert und nicht durch die chemische oder mineralogische Zusammensetzung. Tatsächlich kann «Quarzsand» neben Quarz wesentliche Mengen an Feldspat oder Karbonat enthalten. Insofern der jeweilige Mengenanteil dieser Mineralien von Fundort zu Fundort schwanken kann, sind herkunftsspezifische Unterschiede auch im Endprodukt, dem Glas, möglicherweise faßbar. Der Rückschluß vom Glaschemismus auf die Sandzusammensetzung ist indessen nicht in völlig eindeutiger Weise möglich, indem einzelne Elemente (Si, Ca, Na, K) in verschiedenen Mineralspezien anwesend sein können. Die Umrechnung einer Glasanalyse in Sandkomponenten ist deshalb nur in schematisch-vereinfachender Weise möglich. In Abb. 24 sind für die Zirkusbecher Ergebnisse einer derartigen Umrechnung zusammengestellt: der aufgrund des analysierten Aluminiumanteils berechnete Feldspatgehalt variiert zwischen 5 und 35%, der Karbonatanteil (als Kalzit) zwischen 0 und 12%. Während ein Anteil von Karbonat durchaus erwünscht sein kann – würde es völlig fehlen, müßte Kalk oder Marmor dem Quarzsand als «Stabilisator» zugesetzt werden, um das Glas haltbar zu machen –, ist ein hoher Feldspatanteil problematisch, da die natürlichen Verunreinigungen dieses Minerals (Eisengehalt) den Farbcharakter in meist ungünstigem Sinne beeinflussen.

Zwischen berechneter Sandzusammensetzung und Typologie (Typen A bis G) einerseits und Farbgruppe (1 bis 7) andererseits zeichnet sich kein hervorstechender Zusammenhang ab, höchstens, daß ein reinerer Quarzsand für die Herstellung der

[87] A. Lucas (1958) in Bezborodov 1975.
[88] Um 100 bis 200° C, Bezborodov 1975, 91.

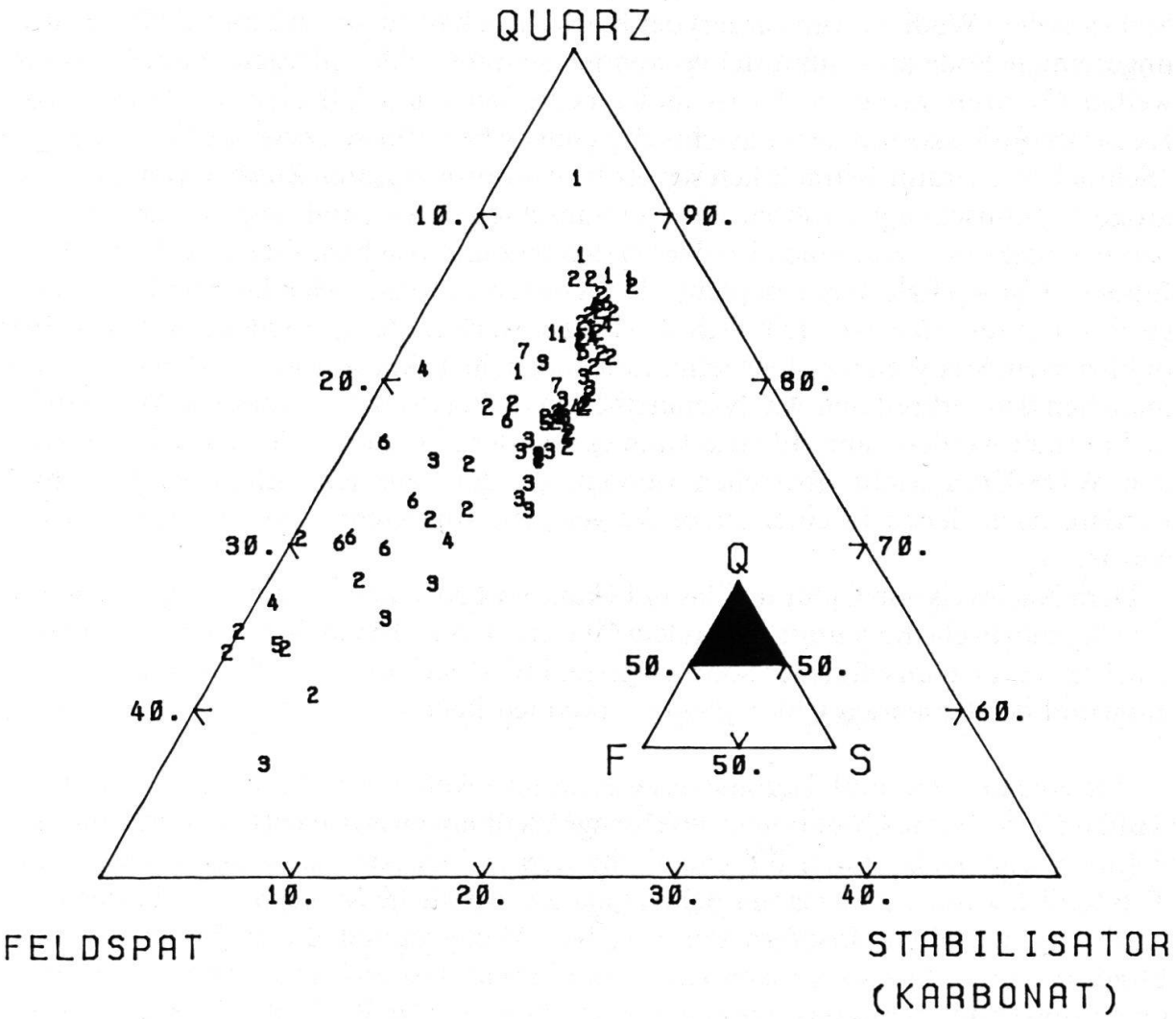


Abb. 24 Aus der chemischen Glasanalyse berechnete Sandzusammensetzung. Die Zahlen entsprechen den einzelnen Farbgruppen 1 bis 7. Die zahlenmäßig vorherrschende Farbgruppe 2 (blaugrün) zeigt eine starke Streuung, während Gruppe 1 (kobaltblau) eine geringere Streuung aufweist und sich durch einen hohen berechneten Quarzgehalt auszeichnet.

blauen Gläser verwendet sein könnte – die Projektionspunkte der Gruppe 1 (blau) liegen gegen das Quarzende des Dreiecks hin verschoben.

Machen Sand, Stabilisator und Flußmittel den Hauptteil des Glases aus, so bedingen die verbleibenden 0,5 bis 2% den ins Auge springenden Charakter, die **Farbe.** Eine Grobeinteilung der Zirkusbecher nach Farbcharakter liefert sieben ungleich große Gruppen (Tab. 8):

Tabelle 8 Einteilung der Zirkusbecher nach Farbcharakter und Anteil der Häufigkeit

Farbgruppe	Farbcharakter	Häufigkeit in Prozent des Totals
1	blau, «kobaltblau»	16%
2	blaugrün	41%
3	grün, «kupfergrün»	20%
4	hellgrün	8%
5	gelbgrün	6%
6	braun	6%
7	(fast) farblos	3%

Obwohl die Gesamtzahl der untersuchten Fragmente verhältnismäßig gering ist, kann geprüft werden, ob einzelne Farben in einzelnen Bechertypen bevorzugt auftreten oder gerade nicht. Während für die spektakuläre Gruppe der «kobaltblauen» Gläser eine bei allen Typen ähnliche Verteilung zu beobachten ist (Abb. 25a), sind die

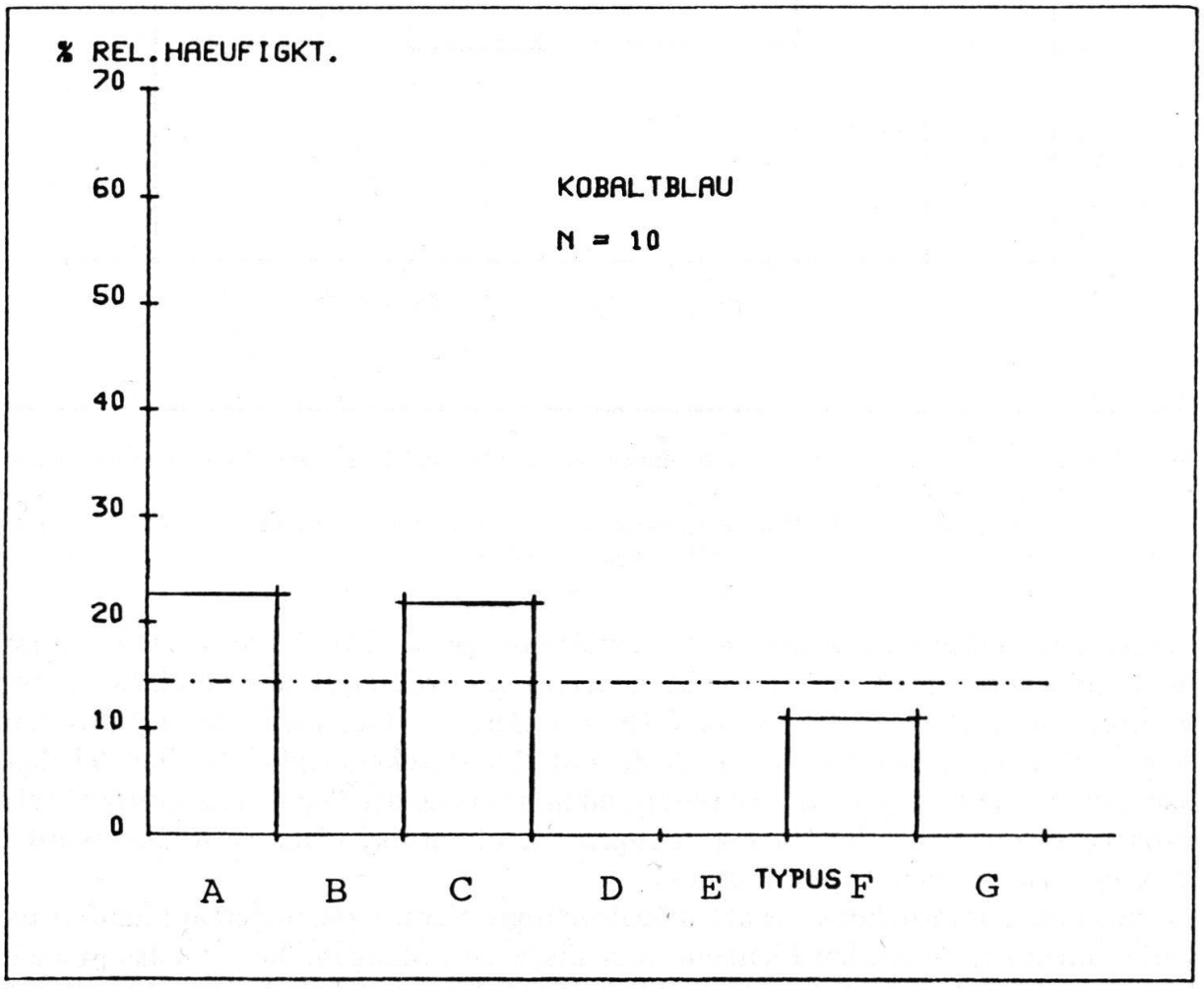


Abb. 25a Relative Häufigkeit zweier Farbgruppen (Kobaltblau und Kupfergrün) innerhalb der sieben Typen A bis G.
Kobaltblau: Verteilung auf die Typen A, C und F (mittlere Häufigkeit = 14,9%)

Verhältnisse bei den Cu-haltigen grünen («kupfergrünen») Bechern verschieden (Abb. 25b). Während dort die statistisch zu erwartende relative Häufigkeit rund 21%

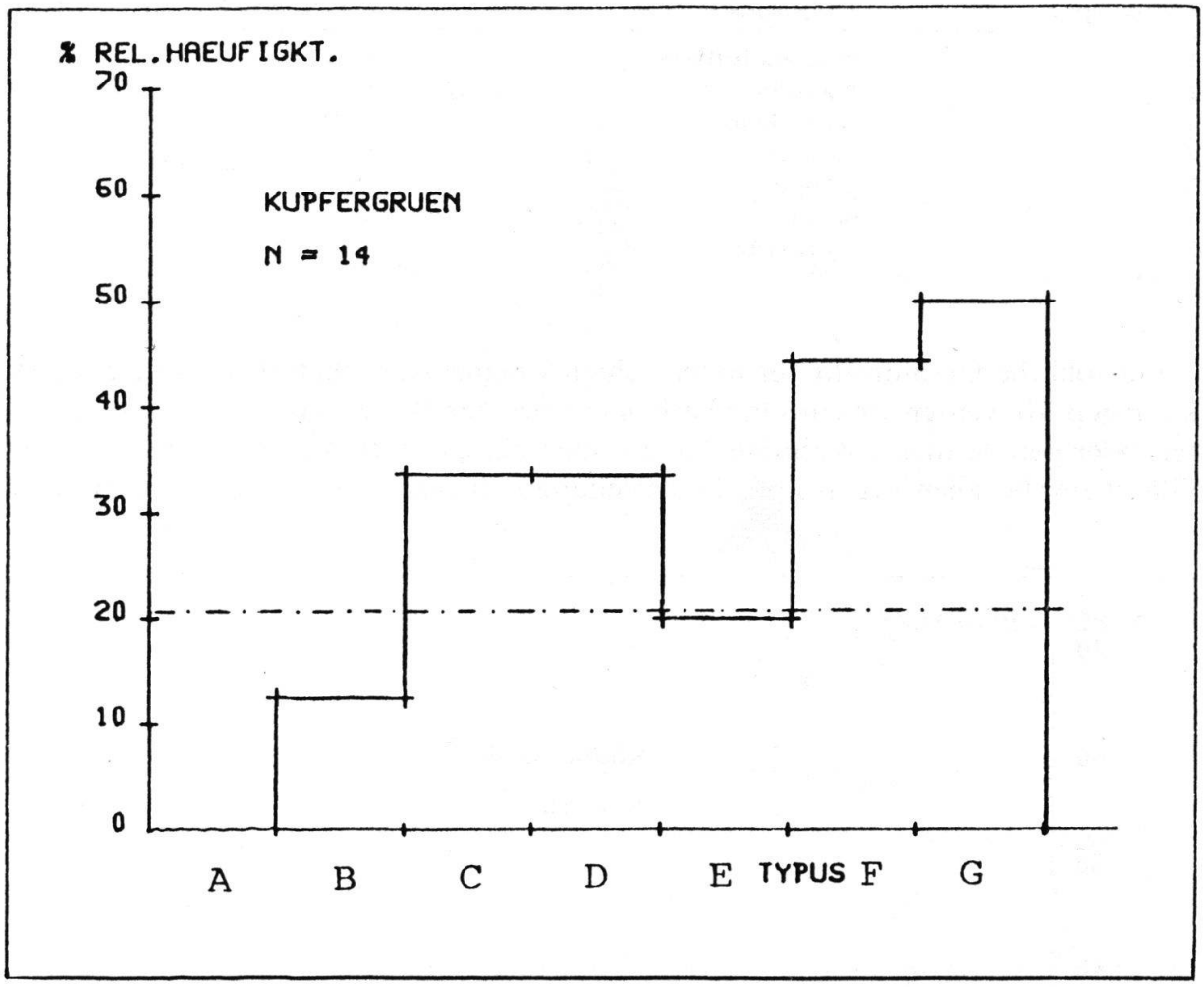


Abb. 25b Relative Häufigkeit zweier Farbgruppen (Kobaltblau und Kupfergrün) innerhalb der sieben Typen A bis G.
Kupfergrün: ungleichmäßige Verteilung: kupfergrün ist in Typus A untervertreten, in Typus F und G übervertreten (mittlere Häufigkeit = 20,9%).

beträgt (Anzahl grüner Becher = 14, Totalzahl[89] = 67, 14/67·100 = 20,9), ist im umfangreichen Typenkreis A (N = 22) kein einziges «kupfergrünes» Stück zu finden. Während in dem kleinen Typenkreis G (N = 4) gleich zwei solcher Becher anzutreffen sind, im Typenkreis F (N = 9) vier. Da die Zufallswahrscheinlichkeit für Fall A lediglich 1,2% beträgt (da statt der zu erwartenden 4 Stücke bei Typ A kein einziges auftritt), ist anzunehmen, daß für Typ A ungern «kupfergrünes» Glas verwendet wurde, im Gegensatz zu den Typen F und G.

Die beiden natürlicherweise als unbeabsichtigte Verunreinigungen am häufigsten vorkommenden färbenden Elemente sind Eisen und Mangan, die ein Glas je nach Menge und Oxidationsstufe grün, gelblich, bläulich, violett färben oder aber entfär-

[89] Totalanzahl der analysierten Zirkusbecher.

ben können. Die komplexen Färbungsreaktionen sind in Ansätzen von M. A. Bezborodov beschrieben worden[90].

Alle bisher erwähnten Rohstoffe der Glasherstellung können sowohl Eisen als auch Mangan enthalten, Eisen überwiegt aber deutlich vor Mangan, während die Summe der beiden wesentlich unter einem Gewichtsprozent liegt. Aus Abb. 26 ist ersichtlich, daß die untersuchten Zirkusbecher (v. a. Farbgruppe 2: blaugrün) zu einem größeren Teil diesem als «natürlich» zu erklärenden Konzentrationsfeld zuzuordnen sind (gestrichelter Bereich). Die Abweichungen sind indessen bedeutsam: Gruppe 1 («kobaltblau») zeichnet sich durch einen besonders hohen Eisengehalt aus, ebenso Gruppe 3 («kupfergrün»), Gruppe 7 (farblos) weist umgekehrt einen sehr hohen Mangan- bei tiefem Eisengehalt auf. Es ist anzunehmen, daß hier Manganoxid als Oxidationsmittel verwendet worden ist (Oxidation des stark färbenden, grünen Fe^{+2} zu weniger färbendem, gelblichem Fe^{+3}). Gruppe 6 (braun) zeichnet sich durch einen

[90] Bezborodov 1975, 68ff.

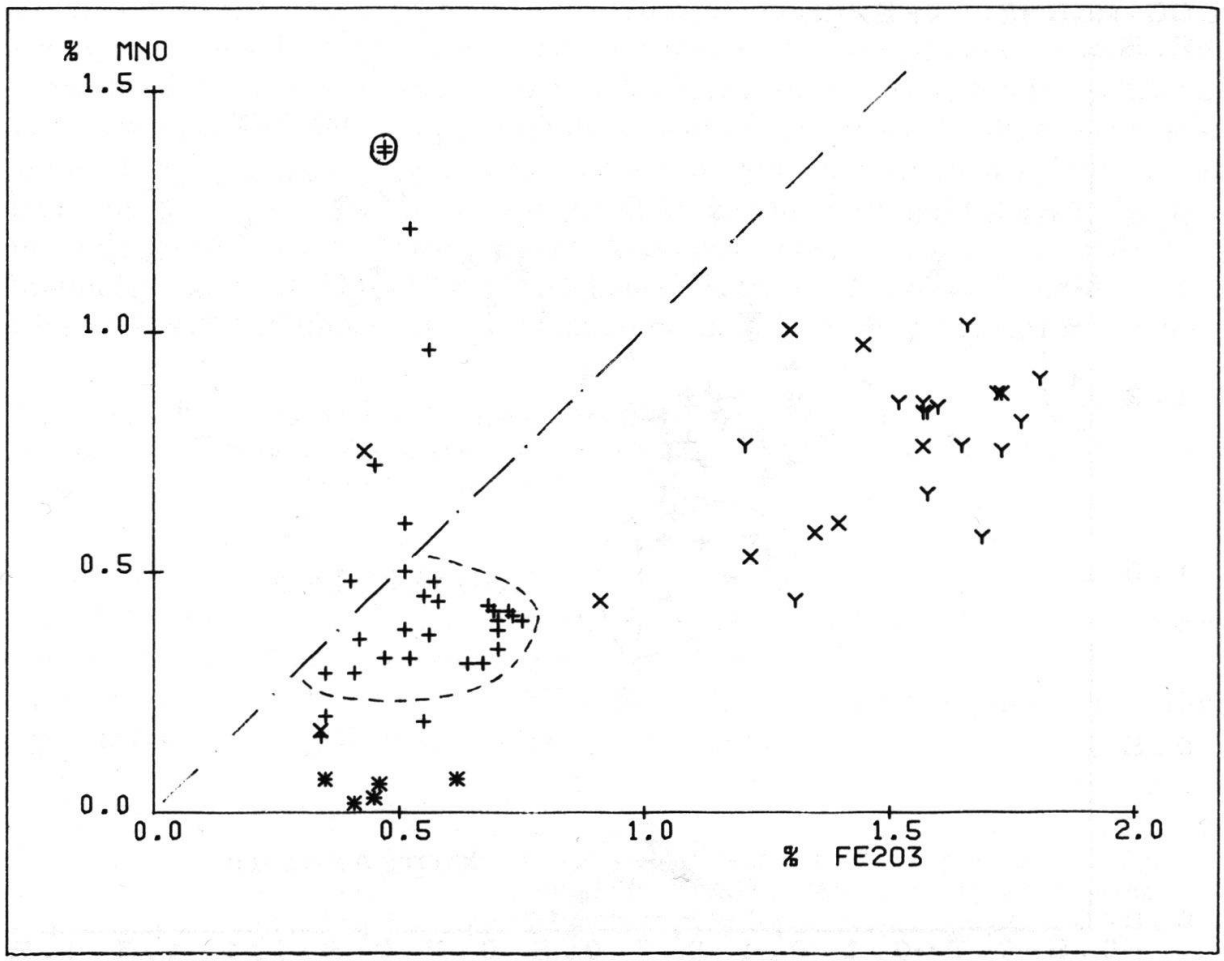


Abb. 26 Einzelne Farbgruppen im chemischen Diagramm MnO/Fe_2O_3.
x kobaltblau
y kupfergrün
+ blaugrün
* braun
⊕ farblos

äußerst geringen Mangan- und Eisenanteil aus. Ob der Farbcharakter mit dem hier insgesamt sehr geringen Anteil färbender Elemente zusammenhängt, wäre abzuklären.

Neben Eisen und Mangan treten nachweislich mindestens zwei weitere färbende Elemente auf, die mit Absicht zugegeben worden sein dürften:

- Kobalt in Konzentrationen von einigen hundert bis tausend ppm. Es ist erstaunlich, daß diese geringen Mengen für eine intensive Färbung ausreichen; der Befund steht aber im Einklang mit den bisherigen Erfahrungen
- Kupfer in Gehalten von um 1% CuO.

Beide Elemente sind an einen erhöhten Eisengehalt gekoppelt (Abb. 26); es ist zu vermuten, daß Eisen in diesen Fällen zur Intensivierung der Farbtönung zugesetzt worden ist.

Werden Eisen, Mangan und Kupfer in einem Diagramm als Quotienten zur Darstellung gebracht (Abb. 27), fällt auf, daß einzelne Farbgruppen nur ein sehr

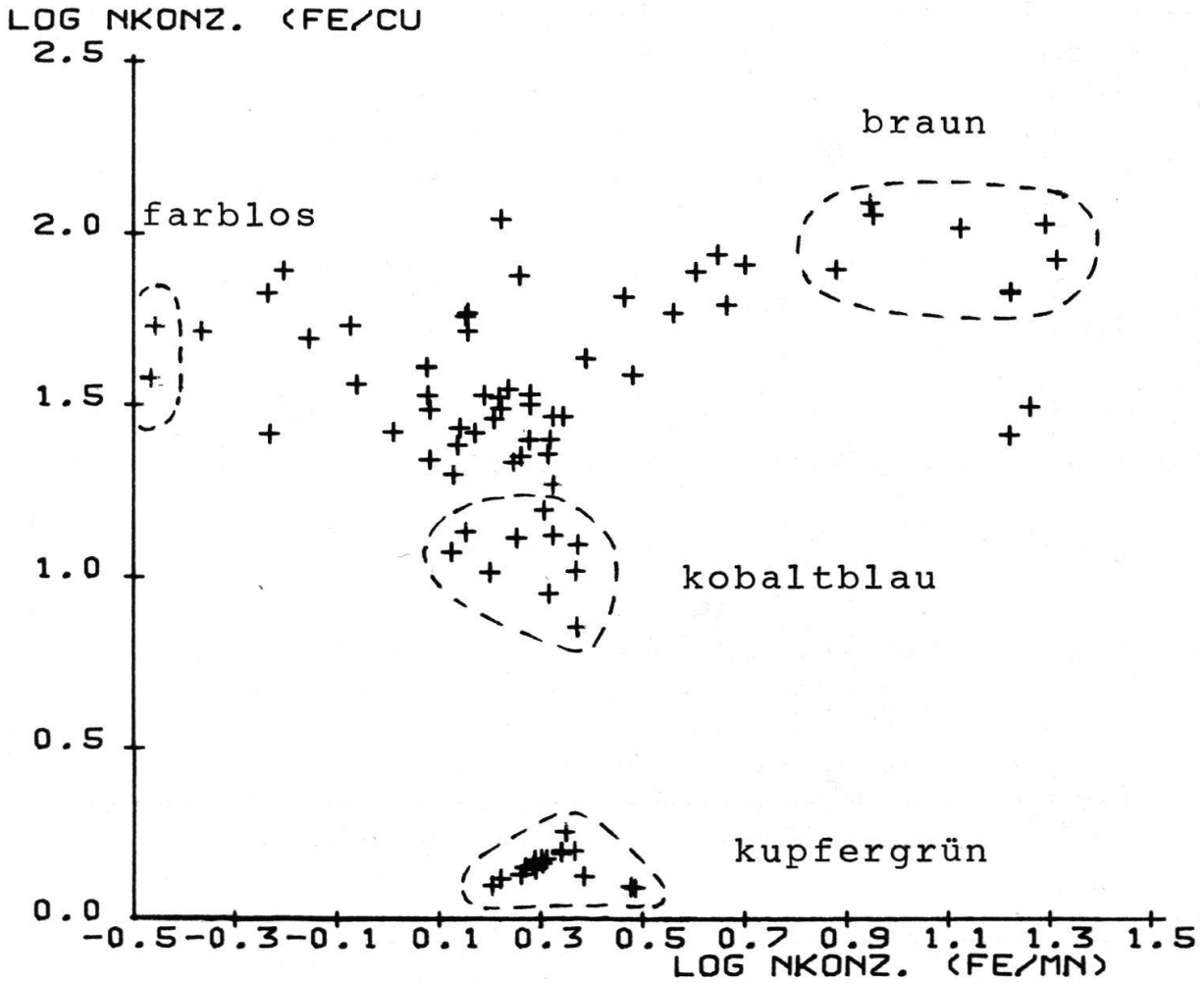


Abb. 27 Einzelne färbende Elemente in Quotientendarstellung. Die Gruppen der kobaltblauen und der kupfergrünen Gläser weisen eine besonders geringe Streuung auf, die mit der strikten Einhaltung einer bestimmten Technologie der Glasmanufaktur zusammenhängen dürfte.

beschränktes Streufeld einnehmen, d.h. in bezug auf die ausgewählten Kriterien homogen sind. Derartige Verteilungsmuster kommen nicht durch Zufall zustande, sondern durch eine entsprechend steuernde Technologie. Entweder ist hier – vor allem bei der «kupfergrünen» und «kobaltblauen» Farbgruppe – eine einzige, nach strikter Tradition arbeitende Werkstätte zu vermuten oder aber eine strikt eingehaltene Rezeptur, die möglicherweise an verschiedenen Schmelzöfen zum Einsatz kam.

Exkurs: Zur Klassifikation der Zirkusbecher nach ihrer chemischen Zusammensetzung (von Norbert Spichtig)

Die **Clusteranalyse** stellt ein heuristisches Verfahren zur systematischen Klassifizierung der Objekte einer Objektmenge dar. Im vorliegenden Fall geht es um die Einteilung der Zirkusbecher aus der Schweiz in Gruppen (Cluster) nach ihrer chemischen Zusammensetzung, wobei die Cluster intern möglichst homogen und extern möglichst gut voneinander separierbar sein sollten. Das verwendete nichthierarchische K-Means-Verfahren[91] hat sich bereits bei ähnlicher Anwendung als brauchbar erwiesen[92].

In Tab. 9 ist das Ergebnis der Klassifikation unter Verwendung der Elemente Eisen, Mangan, Titan, Kupfer und Kobalt dargestellt. Eine Einbeziehung aller Elemente führt zu keiner verbesserten Differenzierung der Klassifikation, sondern im Gegenteil die Gruppeneinteilung wird unklarer, aber nicht grundlegend verschieden. Es tritt weitgehend eine Gruppenbildung nach den Eigenfarben der Proben auf. Sehr gut ist die Übereinstimmung bei Cluster 1 mit nur grünen Bechern, bei Cluster 2 mit blaugrünen Gläsern außer einem blau gefärbten Exemplar (**Nr. 47**) und bei Cluster 5 mit ausnahmslos blauen Zirkusbechern. Außerdem vereinigt Cluster 8 zwei der vier braunen Becher (**Nr. 11** und **Nr. 17**). Die anderen beiden (**Nr. 63** und **Nr. 28**) sind in Cluster 3 bzw. 6 zu finden, die noch blaugrüne, hellgrüne und gelbgrüne bzw. blaue,

[91] M. Anderberg, Cluster Analysis for Applications (New York 1973), 160ff.
[92] E. Kny et al., Chemische Zusammensetzung römischer Glasfunde als Hilfsmittel zu ihrer numerischen Klassifikation. Glastechnische Berichte 53 (1980), 171f.

Tabelle 9 Ergebnis der nichthierarchischen Clusteranalyse. Acht vorgegebene Cluster. Keinem Cluster zugewiesen wurde Nr. 38.
Farbkürzel: bl1 = blau 1. Gr., bl2 = blau 2. Gr., bg = blaugrün, gr = grün, hg = hellgrün, gg = gelbgrün, br = braun, fl = farblos

Cluster Nr.:	Katalognummer und Farbe:
1:	26 gr, 37 gr, 39 gr, 40 gr, 44 gr, 45 gr, 53 gr, 58 gr, 61 gr, 62 gr, 66 gr, 67 gr, 71 gr, 72 gr
2:	8 bg, 18 bg, 23 bg, 24 bg, 29 bg, 33 bg, 34 bg, 35 bg, 46 bg, 47 bl2, 49 bg, 50 bg, 69 bg
3:	1 bg, 3 bg, 5 bg, 7 hg, 20 gg, 21 bg, 30 hg, 41 hg, 48 bg, 56 gg, 63 br, 64 bg
4:	2 bl2, 13 bg, 16 bg, 25 bg, 42 bg, 43 bg, 52 bg, 54 gg, 68 bg
5:	6 bl1, 9 bl1, 12 bl1, 22 bl1, 57 bl1, 65 bl1
6:	4 bg, 19 hg, 28 br, 36 bl2, 59 gg, 60 hg
7:	15 fl, 31 bg, 55 fl, 70 bg
8:	11 br, 17 br

blaugrüne, hellgrüne und gelbgrüne Gläser enthalten. Die Unterscheidung zwischen blaugrünen, hellgrünen, gelbgrünen bzw. braunen Bechern scheint offenbar nicht immer eindeutig auf Grund der analysierten Elementkonzentrationen möglich zu sein. Dies zeigt auch Cluster 4, der neben sieben blaugrünen Bechern je ein blaugrün und ein gelbgrün gefärbtes Glas aufweist.

Die Durchführung der nichthierarchischen Klassifikationsmethode führt hauptsächlich zu einer Korrelierung der Cluster mit den Eigenfarben der Proben. Es erscheint darum angemessen, die Zirkusbecher nach ihren Eigenfarben in einzelne Gruppen zusammenzufassen und Hauptkennzeichen bzw. Unterschiede ihrer chemischen Zusammensetzung herauszustellen.

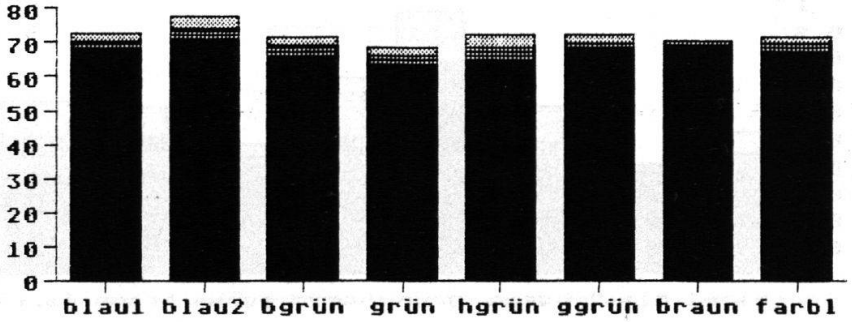
T 10 gibt die Mittelwerte und die absoluten sowie relativen Standardabweichungen der Farbgruppen an. Eine graphische Umsetzung findet sich in Abb. 28. In Tab. 11 ist das Ergebnis des t-Tests nach Student wiedergegeben. Dieses statistische Verfahren überprüft zwei Stichprobenmittelwerte aus unabhängigen Stichproben auf Differenz. Bei der vorliegenden Fragestellung werden die Mittelwerte der Elementkonzentrationen der einzelnen Farbgruppen auf Unterschiedlichkeit getestet.

Der **t-Test** und die Darstellung der **Mittelwerte** zeigen wiederum chemisch klar voneinander abgrenzbare Gruppen neben weniger gut faßbaren:

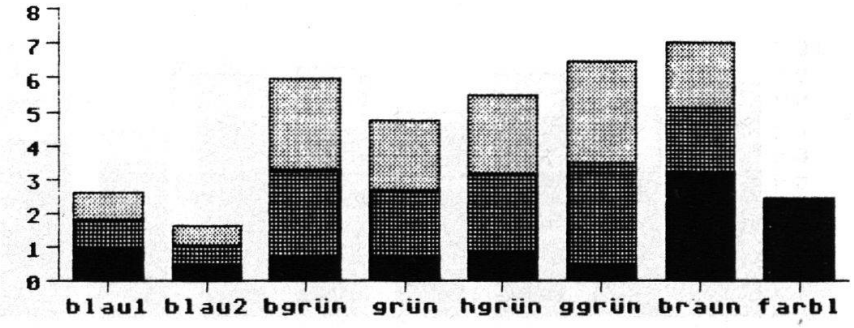
- Die blauen («kobaltblauen») Zirkusbecher können in zwei Gruppen aufgeteilt werden: die erste umfaßt **Nr. 6, 9, 12, 22, 38, 57** und **65** mit deutlich höheren Eisen-, Kupfer- und Kobaltgehalten als die zweite mit den Bechern **Nr. 2, 36** und **47**.
- Eine deutliche Abgrenzung der blaugrünen Gläser scheint nur von den blauen Bechern der ersten Gruppe und von den grünen («kupfergrünen») möglich. Dies zeigt auch die Clusteranalyse. Der teilweise recht hohe *Aluminium*gehalt zwischen ca. 6 bis 9% einzelner blaugrüner Exemplare muß auffallen. Eine so hohe Konzentration ist kaum auf Verunreinigungen zurückzuführen, sondern kann nur durch eine bewußte Zusetzung erklärt werden. Es ist bekannt, daß die Zugabe von aluminiumreichen Materialien die Wasserbeständigkeit und die mechanische Festigkeit erhöht, daneben aber auch unerwünschte optische Effekte bewirken kann[93]. Die Zirkusbecher mit hohen Aluminiumwerten beschränken sich weder auf einzelne Typen noch Model.
- Die grünen («kupfergrünen») Becher sind chemisch am deutlichsten von anderen Farbgruppen abgrenzbar. Die drei Elemente Eisen, Kupfer und Titan treten in hohen Konzentrationen auf. Weitere Elemente wie Magnesium, Kalium, Mangan u.a. können bei einzelnen Farbgruppen zur Unterscheidung beitragen.
- Die hellgrünen und gelbgrünen Becher enthalten nur wenige färbende Verunreinigungen.
- Bei den braunen Gläsern ist der geringe Mangangehalt kennzeichnend.
- Die beiden farblosen Exemplare weisen dagegen einen hohen Mangangehalt (Oxidationsmittel, vgl. S. 73) auf.
- Ein einziges, sonst chemisch nicht hervorstechendes Glas (**Nr. 13**) weist einen hohen Bleigehalt auf.

[93] B. Velde und C. Gendron, Chemical composition of some Gallo-Roman glass fragments from central western France. Archaeometry 22 (1980), 186.

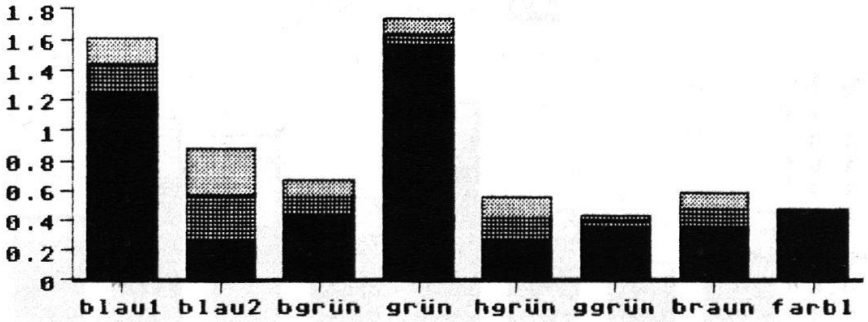
SiO_2



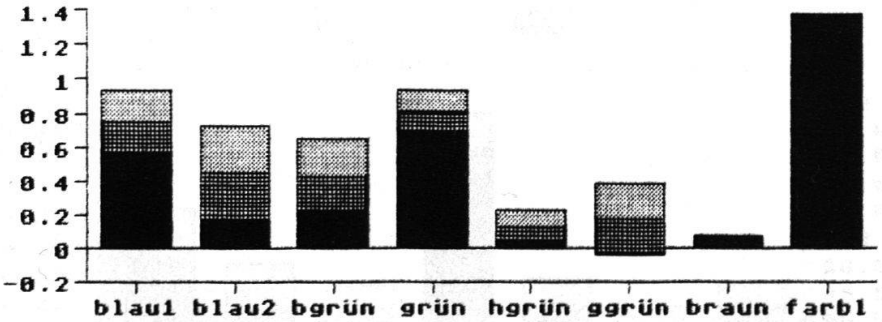
Al_2O_3



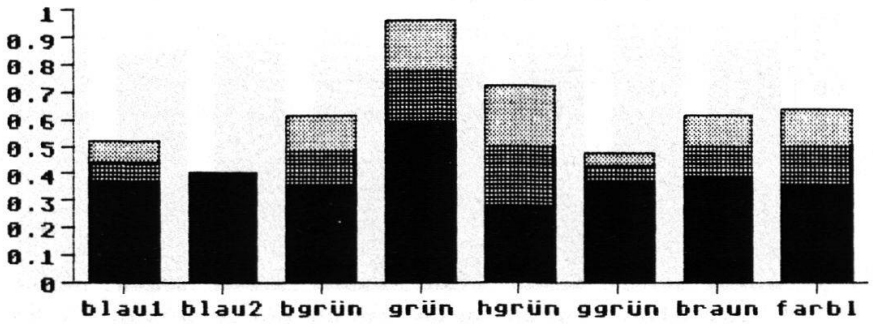
Fe_2O_3



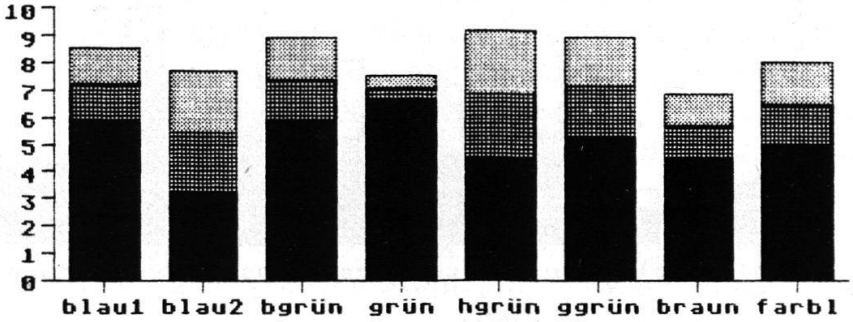
MnO



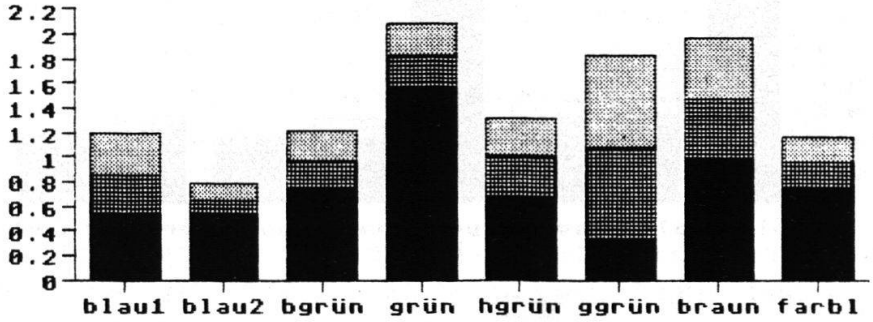
MgO



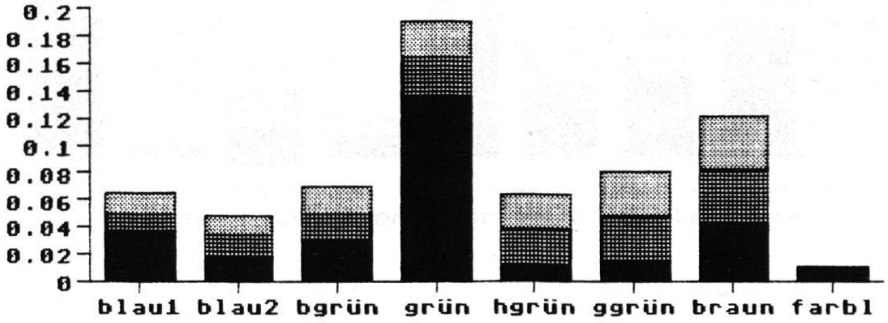
CaO



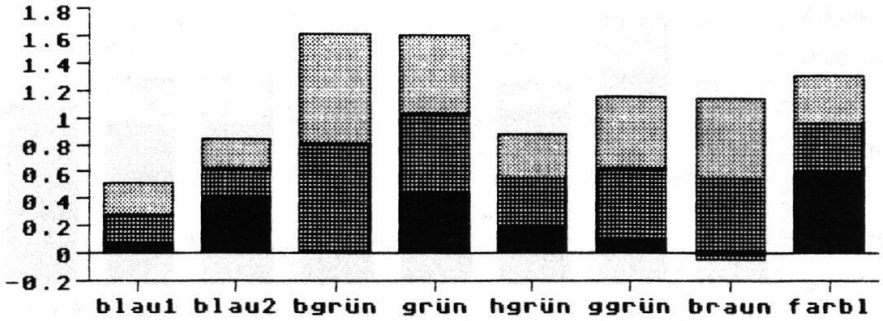
K_2O



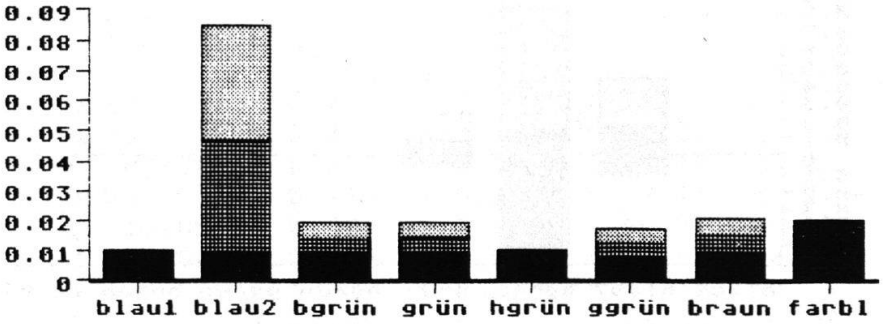
TiO_2



SO3


1.8
1.6
1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
-0.2
blau1 blau2 bgrün grün hgrün ggrün braun farbl

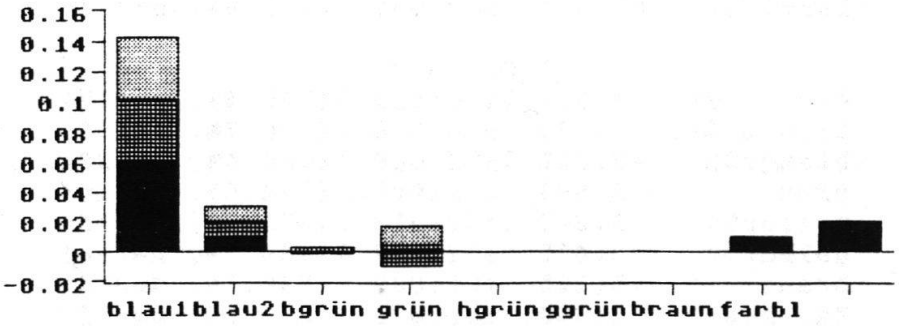
Cr


0.09
0.08
0.07
0.06
0.05
0.04
0.03
0.02
0.01
0
blau1 blau2 bgrün grün hgrün ggrün braun farbl

CuO

1.3
1.2
1.1
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
blau1 blau2 bgrün grün hgrün ggrün braun farbl

Co


0.16
0.14
0.12
0.1
0.08
0.06
0.04
0.02
0
-0.02
blau1 blau2 bgrün grün hgrün ggrün braun farbl

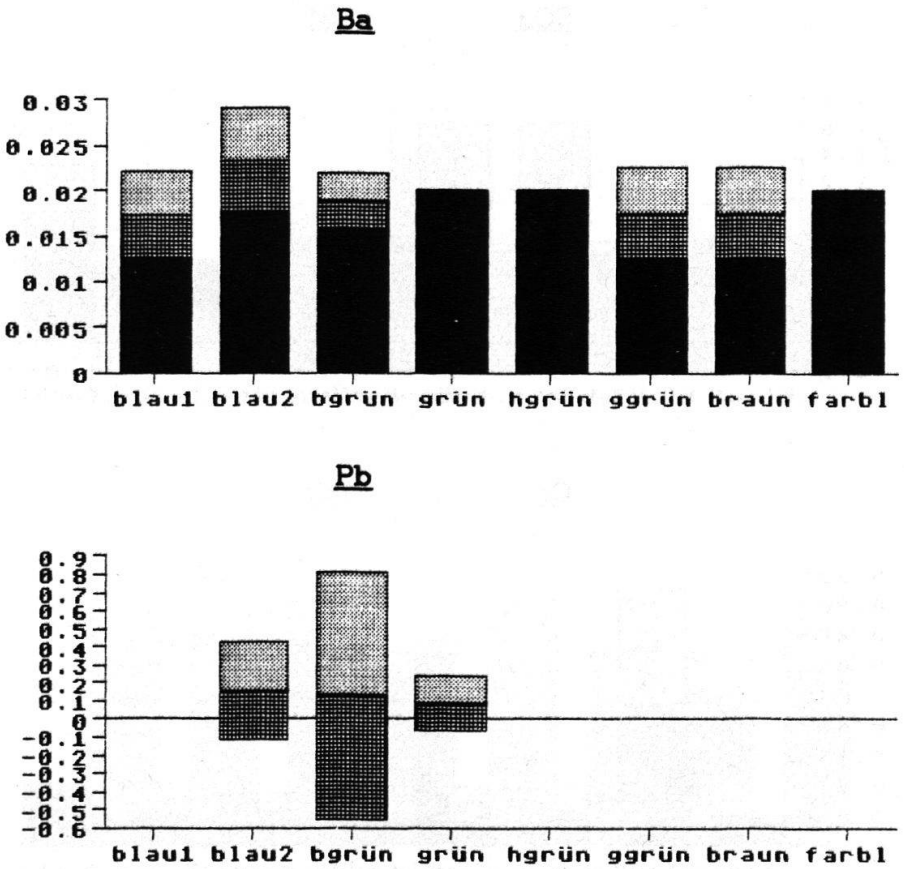


Abb. 28 Balkendiagramme mit Darstellung des Mittelwerts (Trennlinie zwischen der karierten und gerasterten Fläche) und der Standardabweichung (karierte bzw. gerasterte Fläche) der einzelnen Elemente.

Tabelle 10 Mittelwerte mit absoluter und relativer Standardabweichung der Elementkonzentrationen pro Farbgruppe (S. 80–82)

	SiO_2			
blau 1.Gr.	70.100	± 2.400	(3.4%,	n= 7)
blau 2.Gr.	74.200	± 3.579	(4.8%,	n= 3)
blaugrün	68.818	± 2.948	(4.3%,	n= 28)
grün	65.721	± 2.574	(3.9%,	n= 14)
hellgrün	68.400	± 3.853	(5.6%,	n= 5)
gelbgrün	70.025	± 2.454	(3.5%,	n= 4)
braun	69.300	± 1.117	(1.6%,	n= 4)
farblos	69.550	± 2.051	(2.9%,	n= 2)

	Al_2O_3			
blau 1.Gr.	1.814	± 0.823	(45.4%,	n= 7)
blau 2.Gr.	1.033	± 0.586	(56.7%,	n= 3)
blaugrün	3.321	± 2.669	(80.4%,	n= 28)
grün	2.693	± 2.007	(74.5%,	n= 14)
hellgrün	3.200	± 2.313	(72.3%,	n= 5)
gelbgrün	3.475	± 2.977	(85.7%,	n= 4)
braun	5.125	± 1.882	(36.7%,	n= 4)
farblos	2.350	± 0.071	(3.0%,	n= 2)

Fe_2O_3

blau 1.Gr.	1.431	± 0.172	(12.0%,	n= 7)
blau 2.Gr.	0.570	± 0.300	(52.7%,	n= 3)
blaugrün	0.552	± 0.119	(21.6%,	n= 28)
grün	1.641	± 0.094	(5.7%,	n= 14)
hellgrün	0.410	± 0.137	(33.3%,	n= 5)
gelbgrün	0.398	± 0.034	(8.6%,	n= 4)
braun	0.473	± 0.111	(23.6%,	n= 4)
farblos	0.470	± 0.000	(0.0%,	n= 2)

MnO

blau 1.Gr.	0.751	± 0.185	(24.6%,	n= 7)
blau 2.Gr.	0.443	± 0.275	(62.0%,	n= 3)
blaugrün	0.427	± 0.222	(52.1%,	n= 28)
grün	0.811	± 0.118	(14.5%,	n= 14)
hellgrün	0.128	± 0.097	(75.4%,	n= 5)
gelbgrün	0.170	± 0.210	(123.5%,	n= 4)
braun	0.055	± 0.019	(34.8%,	n= 4)
farblos	1.375	± 0.071	(0.5%,	n= 2)

MgO

blau 1.Gr.	0.443	± 0.079	(17.8%,	n= 7)
blau 2.Gr.	0.400	± 0.000	(0.0%,	n= 3)
blaugrün	0.482	± 0.131	(27.1%,	n= 28)
grün	0.779	± 0.185	(23.7%,	n= 14)
hellgrün	0.500	± 0.224	(44.7%,	n= 5)
gelbgrün	0.425	± 0.050	(11.8%,	n= 4)
braun	0.500	± 0.115	(23.1%,	n= 4)
farblos	0.500	± 0.141	(28.3%,	n= 2)

CaO

blau 1.Gr.	7.213	± 1.351	(18.7%,	n= 7)
blau 2.Gr.	5.460	± 2.267	(41.5%,	n= 3)
blaugrün	7.376	± 1.583	(21.5%,	n= 28)
grün	7.114	± 0.459	(6.4%,	n= 14)
hellgrün	6.808	± 2.373	(34.9%,	n= 5)
gelbgrün	7.145	± 1.841	(25.8%,	n= 4)
braun	5.655	± 1.225	(21.7%,	n= 4)
farblos	6.455	± 1.563	(24.2%,	n= 2)

K_2O

blau 1.Gr.	0.857	± 0.336	(39.2%,	n= 7)
blau 2.Gr.	0.650	± 0.132	(20.4%,	n= 3)
blaugrün	0.982	± 0.233	(23.7%,	n= 28)
grün	1.829	± 0.249	(13.6%,	n= 14)
hellgrün	1.000	± 0.316	(31.6%,	n= 5)
gelbgrün	1.075	± 0.754	(70.2%,	n= 4)
braun	1.475	± 0.499	(33.8%,	n= 4)
farblos	0.950	± 0.212	(22.3%,	n= 2)

TiO_2

blau 1.Gr.	0.050	± 0.015	(30.6%,	n= 7)
blau 2.Gr.	0.033	± 0.015	(45.8%,	n= 3)
blaugrün	0.049	± 0.021	(41.7%,	n= 28)
grün	0.164	± 0.028	(16.8%,	n= 14)
hellgrün	0.038	± 0.026	(68.1%,	n= 5)
gelbgrün	0.048	± 0.033	(69.6%,	n= 4)
braun	0.083	± 0.039	(46.8%,	n= 4)
farblos	0.010	± 0.000	(0.0%,	n= 2)

	SO_3			
blau 1.Gr.	0.286	± 0.227	(79.4%,	n= 7)
blau 2.Gr.	0.627	± 0.219	(35.0%,	n= 3)
blaugrün	0.817	± 0.801	(98.0%,	n= 28)
grün	1.029	± 0.574	(55.8%,	n= 14)
hellgrün	0.540	± 0.336	(62.3%,	n= 5)
gelbgrün	0.625	± 0.525	(84.0%,	n= 4)
braun	0.548	± 0.594	(108.5%,	n= 4)
farblos	0.950	± 0.354	(37.2%,	n= 2)

	Cr			
blau 1.Gr.	0.010	± 0.000	(0.0%,	n= 7)
blau 2.Gr.	0.047	± 0.038	(81.1%,	n= 3)
blaugrün	0.014	± 0.005	(35.7%,	n= 28)
grün	0.014	± 0.005	(35.9%,	n= 14)
hellgrün	0.010	± 0.000	(0.0%,	n= 5)
gelbgrün	0.013	± 0.005	(40.0%,	n= 4)
braun	0.015	± 0.006	(38.5%,	n= 4)
farblos	0.020	± 0.000	(0.0%,	n= 2)

	CuO			
blau 1.Gr.	0.130	± 0.033	(25.1%,	n= 7)
blau 2.Gr.	0.040	± 0.030	(75.0%,	n= 3)
blaugrün	0.018	± 0.007	(39.7%,	n= 28)
grün	1.129	± 0.077	(6.8%,	n= 14)
hellgrün	0.010	± 0.000	(0.0%,	n= 5)
gelbgrün	0.010	± 0.000	(0.0%,	n= 4)
braun	0.010	± 0.000	(0.0%,	n= 4)
farblos	0.010	± 0.000	(0.0%,	n= 2)

	Co			
blau 1.Gr.	0.101	± 0.041	(40.0%,	n= 7)
blau 2.Gr.	0.020	± 0.010	(50.0%,	n= 3)
blaugrün	0.001	± 0.003	(367.2%,	n= 28)
grün	0.004	± 0.013	(313.2%,	n= 14)
hellgrün	0.000	± 0.000	(%,	n= 5)
gelbgrün	0.000	± 0.000	(%,	n= 4)
braun	0.000	± 0.000	(%,	n= 4)
farblos	0.010	± 0.000	(0.0%,	n= 2)

	Ba			
blau 1.Gr.	0.017	± 0.005	(28.5%,	n= 7)
blau 2.Gr.	0.023	± 0.006	(24.7%,	n= 3)
blaugrün	0.019	± 0.003	(16.6%,	n= 28)
grün	0.020	± 0.000	(0.0%,	n= 14)
hellgrün	0.020	± 0.000	(0.0%,	n= 5)
gelbgrün	0.018	± 0.005	(28.6%,	n= 4)
braun	0.018	± 0.005	(28.6%,	n= 4)
farblos	0.020	± 0.000	(0.0%,	n= 2)

	Pb			
blau 1.Gr.	0.000	± 0.000	(%,	n= 7)
blau 2.Gr.	0.157	± 0.271	(173.2%,	n= 3)
blaugrün	0.129	± 0.680	(529.2%,	n= 28)
grün	0.087	± 0.152	(174.4%,	n= 14)
hellgrün	0.000	± 0.000	(%,	n= 5)
gelbgrün	0.000	± 0.000	(%,	n= 4)
braun	0.000	± 0.000	(%,	n= 4)
farblos	0.000	± 0.000	(%,	n= 2)

	blau 1.Gr.	blau 2.Gr	blaugrün	grün	hellgrün	gelbgrün	braun	farblos
blau 1.Gr.		Fe_2O_3 CuO	Fe_2O_3 MnO CuO Co	SiO_2 Fe_2O_3 MgO K_2O TiO_2 SO_3 CuO Co	Fe_2O_3 MnO CuO Co	Fe_2O_3 MnO CuO Co	Al_2O_3 Fe_2O_3 MnO CuO Co	Fe_2O_3 MnO TiO_2 CuO
blau 2.Gr.	Fe_2O_3 CuO		SiO_2 Cr CuO	SiO_2 Fe_2O_3 MnO MgO K_2O TiO_2 Cr CuO	Co	Co	Co	
blaugrün	Fe_2O_3 MnO CuO Co	SiO_2 Cr Co	CuO	SiO_2 Fe_2O_3 MnO MgO K_2O TiO_2 CuO	MnO		MnO K_2O	MnO Co
grün	SiO_2 Fe_2O_3 MgO K_2O TiO_2 SO_3 CuO Co	SiO_2 Fe_2O_3 MnO MgO K_2O TiO_2 Cr CuO	SiO_2 Fe_2O_3 MnO MgO K_2O TiO_2 CuO		Fe_2O_3 MnO MgO K_2O TiO_2 CuO	SiO_2 Fe_2O_3 MnO MgO K_2O TiO_2 CuO	Fe_2O_3 MnO MgO CaO TiO_2 CuO	Fe_2O_3 MnO K_2O TiO_2 CuO
hellgrün	Fe_2O_3 MnO CuO Co	Co	MnO	Fe_2O_3 MnO MgO K_2O TiO_2 CuO				MnO
gelbgrün	Fe_2O_3 MnO CuO Co	Co		SiO_2 Fe_2O_3 MnO MgO K_2O TiO_2 CuO				MnO
braun	Al_2O_3 Fe_2O_3 MnO CuO Co	Co	MnO K_2O	Fe_2O_3 MnO MgO CaO TiO_2 CuO				MnO
farblos	Fe_2O_3 MnO TiO_2 CuO		MnO Co	Fe_2O_3 MnO K_2O TiO_2 CuO	MnO	MnO	MnO	

Tabelle 11 t-Test: Signifikante Mittelwertdifferenzen der Elementkonzentrationen auf dem 0,01-Niveau

Zusammenfassung

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die mit zerstörungsfreien Methoden (EDS-XFA) untersuchten Zirkusbecher in ihrer chemischen Zusammensetzung dem bisher bekannten Bild römischen Glases entsprechen, insofern es sich um Natrongläser handelt. Ein neuer Befund ist der in allen 67 untersuchten Stücken festgestellte erhöhte Chlorgehalt, der auf den Zusatz von Kochsalz zur Senkung der Schmelztemperatur hinweist. Ob es sich hier um eine generelle Eigenheit römischer Glastechnologie handelt, müßten zusätzliche Studien zeigen.

Zwischen archäologischer Typologie und *Gesamt*chemismus scheint kein eindeutiger Zusammenhang nachweisbar, wohl aber zwischen partieller chemischer Zusammensetzung und Farbcharakter sowie (in einzelnen Bereichen) der Typologie:

- Blaue («kobaltblaue») Gläser enthalten geringe Anteile an Kobalt und eine erhöhte Eisenkonzentration.
- Grüne («kupfergrüne») Gläser wurden unter Zusatz von Kupfer (Bronzeabfälle?) und Eisen hergestellt und sind bei Typ A (zylindrische einzonige Quadrigenbecher) nicht nachgewiesen, aber gehäuft bei den Typen F (ovoide Becher vom kombinierten Typ) und G (ovoide Gladiatorenbecher mit Herstellersignatur).
- Die zahlenmäßig besonders häufigen blaugrünen Gläser (41% des Totals) weisen ein Eisen-/Manganverhältnis auf, das jenem natürlicher Rohmaterialien entspricht.
- Gelbgrüne und braune Gläser enthalten insgesamt wenig färbende Verunreinigungen wie Eisen und Mangan und dürften aus besonders reinen Rohmaterialien hergestellt worden sein.
- Die wenigen farblosen Stücke zeichnen sich durch einen geringen Eisengehalt und eine hohe Mangankonzentration aus; sie dürften unter Zugabe von Manganoxiden als Oxidationsmittel hergestellt worden sein.

Die vorliegenden Ergebnisse belegen, daß chemische Daten zur Erhellung der antiken Glastechnologie herangezogen werden können, auch wenn es sich um zerstörungsfreie Analysen handelt, deren analytische Zuverlässigkeit im einzelnen geringer ist als jene der üblichen, destruktiven Analytik. Es wäre wünschenswert, wenn die hier gewonnenen Erfahrungen mit der zerstörungsfreien energiedispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometrie in Zukunft auf die bisher nicht untersuchten, archäologisch und kunsthistorisch relevanten Glasobjekte ausgedehnt werden könnten.