

DIE MOSAIKGLÄSER DES MARTIN VON WAGNER MUSEUMS IN WÜRZBURG: ARCHÄOLOGISCHE UND MATERIALKUNDLICHE UNTERSUCHUNGEN

V. GEDZEVIČIŪTĖ¹, N. WELTER², U. SCHÜSSLER³, W. KIEFER², C. WEISS¹

¹*Institut für Altertumswissenschaften der Universität Würzburg, Residenzplatz 2, 97070 Würzburg*

²*Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, 97074 Würzburg*

³*Institut für Mineralogie der Universität Würzburg, Am Hubland, 97074 Würzburg*

Die Antikenabteilung des Martin von Wagner Museums der Universität Würzburg besitzt etwa 200 Fragmente von Mosaikgläsern, die aus dem Kunsthandel stammen und von denen 100 archäologisch bearbeitet und katalogisiert sind (z.B. Abb. 1; Gedzevičiūtė 2006, Magisterarbeit, Universität Würzburg). Bei diesen in der Literatur häufig auch als Millefioriglas bezeichneten Gläsern handelt es sich um Gefäße, Einlagen und Verkleidungsplatten, die aus einzelnen kleinen Scheibchen von vorgefertigten, einfach bis sehr kompliziert aufgebauten Mosaikglasstäben zusammengesetzt sind. Verfahrenstechnisch werden zunächst verschiedene dünne Farbglasstäbe zu ganz unterschiedlichen Mustern miteinander verschmolzen. So entstehen Mosaikglas-Kompositstäbe, von denen einzelne Scheibchen abgetrennt und anschließend zu einer größeren Platte miteinander verschmolzen werden. Schließlich wird diese Platte im Rahmen einer weiteren thermischen Behandlung über einer konkaven oder konvexen Form abgesenkt, um dem Gefäß seine endgültige Gestalt zu geben. Mosaikgläser bestehen also aus unterschiedlich gefärbtem Glas, das im Millimeterbereich wechselt.

Stilistisch kann man bei den untersuchten Fragmenten drei Gruppen unterscheiden, eine hellenistische, eine ptolemäisch-frühkaiserzeitliche und eine frühkaiserzeitliche. Daneben gibt es auch Stücke, die nicht eindeutig zuzuordnen sind. Repräsentativ für den Sammlungskomplex wurden zwölf Fragmente mit folgenden Fragestellungen materialkundlich analysiert:

- Lassen sich alle Gläser in ihrer Grundzusammensetzung der normalerweise recht einheitlichen römischen Glasrezeptur zuordnen?
- Gibt es Stücke, die nicht antik sind? Die Technik der Mosaikgläser lebte im Venedig des 15./16. Jhs. wieder auf und vor allem im 19. Jh. wurde dort, aber auch in Böhmen und in Schlesien versucht, die antike Technik möglichst genau nachzuahmen.
- Lassen sich die drei stilistisch unterscheidbaren Gruppen auch hinsichtlich der Glasrezeptur unterscheiden?
- Auf welcher Basis beruht die unterschiedliche Färbung der Gläser?

Zusammensetzung der Glasmatrix

Die chemische Zusammensetzung der Fragmente konnte mit einer Elektronenstrahl-Mikrosonde analysiert werden, da die Fragmente klein genug sind, um in die Probenkammer zu passen, und weil jeweils eine Seite der an sich stark korrodierten Gläser im 19. Jh. durch die vorbesitzenden Kunsthändler kräftig abgeschliffen und aufpoliert worden war. Von jedem der zwölf Fragmente wurden alle unterschiedlich gefärbten Glaspartien mit fünf bis acht Einzelmessungen analysiert und dann für jedes Farbglas aus jedem Fragment eine Durchschnittszusammensetzung berechnet. Bei elf der zwölf Fragmente handelt es sich um stark Na₂O-betonte Gläser mit sehr niedrigen K₂O-Gehalten meist < 1 Gew.-%. Das ist typisch für römische Gläser, bei denen die Alkalien in Form von mineralischem Natron zugeschlagen wurden. Entsprechend zeigt sich für diese elf Fragmente eine sehr gute Übereinstimmung mit der Rezeptur anderer römischer Gläser. Ein Fragment unterscheidet sich in seiner Rezeptur deutlich von den anderen. Es besteht aus einem K₂O-betonen Glas mit geringeren Na₂O-Gehalten, aber erhöhten Gehalten an P₂O₅.

Farbgebende und trübende Komponenten

Gläser werden sehr häufig durch die Ionen von Neben- oder Spurenelementen gefärbt, die in der ungeordneten Netzwerkstruktur der Glasmatrix eingebaut sind. Blaue Glasanteile wurden in acht Fragmenten untersucht, vier davon sind mit Cu^{2+} , die anderen vier mit Co gefärbt (CuO-Gehalte von 1,4-2,7 % bzw. CoO-Gehalte von 0,06-0,11 %). Alle violetten Gläser wurden durch dreiwertiges Mn gefärbt (Mn_2O_3 -Gehalte von 1,6-3,5 %). Die braunen Anteile in zwei Fragmenten wurden sicherlich durch Fe^{3+} gefärbt; zwar ist der Fe-Gehalt in diesen Gläsern nicht höher als in anderen (0,25-0,34 %), aber das zweiwertige Mn, das normalerweise der Eisenfärbung entgegenwirkt, fehlt in diesen Gläsern völlig, während es in allen anderen untersuchten Gläsern als Spurenelement in gut messbaren Anteilen vorhanden ist.

Eine andere Möglichkeit ist die Färbung mit Hilfe von Pigmenten, also zahllosen winzigen Kristalliten, die während des Abkühlvorganges aus bestimmten Nebenelementen der Glasmatrix auskristallisieren und dem dann opaken Glas eine bestimmte Färbung geben (Abb. 2). Die farbgebenden und/oder trübenden Pigmente sind wegen ihrer geringen Größe mit der Mikrosonde oft nicht mehr genau bestimmbar, weshalb man eine weitere Messmethode benötigt. Hier bietet sich die Raman-Mikrospektroskopie an. Es ist unkompliziert, die einzelnen Kristallite im Lichtmikroskop zu lokalisieren, mit dem Laser anzuschließen und ein kristalltypisches Raman-Spektrum aufzunehmen (Welter et al. 2007, J. Raman Spectr. 38: 113-121).

Calcium-Antimonat $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ mit den charakteristischen Ramanbanden bei den Wellenzahlen 325, 374, 479, 633, 788 und 828 cm^{-1} ist in allen untersuchten weißen Glasanteilen als farbgebendes und trübendes Pigment enthalten. Nicht selten wurde es aber auch als Trübungsmittel oder zum Aufhellen der Farbe in den Glasanteilen benutzt, die durch andere Elemente gefärbt wurden. Blei-Antimonat $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ist ein Pigment, das im Raman-Spektrum durch die Banden bei 146, 337, 451 und 511 cm^{-1} charakterisiert ist und das als „Neapelgelb“ in allen gelben Glasanteilen der untersuchten Fragmente für die gelbe Farbe und das opake Aussehen verantwortlich ist (z.B. Abb. 3). Das Pigment der roten Gläser ist extrem feinkörnig, weshalb die Banden im Raman-Spektrum etwas verbreitert sind. Dennoch ist das Mineral Cuprit Cu_2O anhand der Signale bei 154 und 216 cm^{-1} eindeutig zu identifizieren. Cassiterit SnO_2 mit den Ramanbanden bei 474, 633 und 775 cm^{-1} konnte als Pigment nur im weißen Glas des Fragments mit K-betonter Glasmatrix nachgewiesen werden.

Ergebnisse und Interpretation

Aus den Untersuchungen ergab sich für elf der zwölf Fragmente eine typisch römische Glasrezeptur. Diese können damit eindeutig einer antiken Herstellung zugeordnet werden. Auch die Farbgebung der elf Fragmente erfolgte in groben Zügen einheitlich, im Detail jedoch mit einigen Unterschieden. Die weiße opake Farbe in den elf römischen Fragmenten ist auf eine Pigmentierung mit Calcium-Antimonat zurückzuführen, die gelbe auf das Pigment Neapelgelb (Blei-Antimonat), die rote auf Cuprit. Das Element Blei spielt bei der Glasherstellung eine Doppelrolle, es kann einerseits zur Farbgebung dienen, andererseits wird es aber auch zur Schmelzpunktniedrigung benutzt. Deshalb taucht es als Neben- oder sogar Hauptelement auch in Glasanteilen auf, die schon durch andere Elemente oder Pigmente gefärbt sind, beispielsweise in einigen weißen und in allen roten Gläsern. Eine Änderung der Glasrezepturen in Abhängigkeit von der archäologischen Gruppe - hellenistisch, ptolemäisch-frühkaiserzeitlich oder frühkaiserzeitlich - konnte nicht festgestellt werden. Die verzeichneten Unterschiede bei der Blaufärbung durch Kobalt oder Kupfer und beim Bleizusatz in weißen Gläsern laufen unsystematisch durch alle drei Gruppen.

Ein Fragment unterscheidet sich schon in seiner Grundrezeptur mit einem K-betonen Glas und höheren Phosphor-Gehalten ganz deutlich von den elf anderen. Kaliumgläser, sogenannte Holzasche-Gläser, wurden erst ab dem frühen Mittelalter hergestellt. Dem Fragment kommt damit eine andere, jüngere Zeitstellung zu als den elf anderen.



Abb. 1: Beispiele für die untersuchten Fragmente römischer Mosaikgläser, beide frühkaiserzeitlich

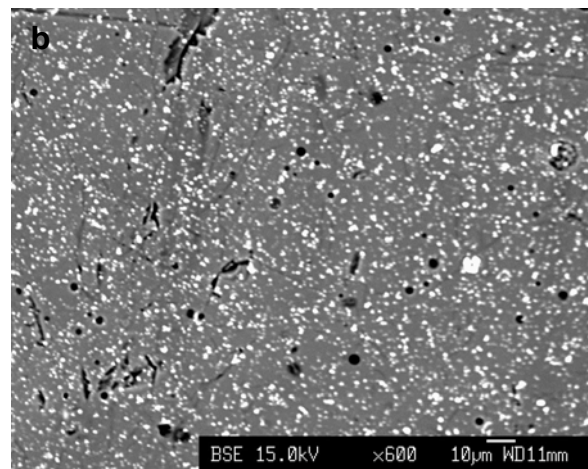
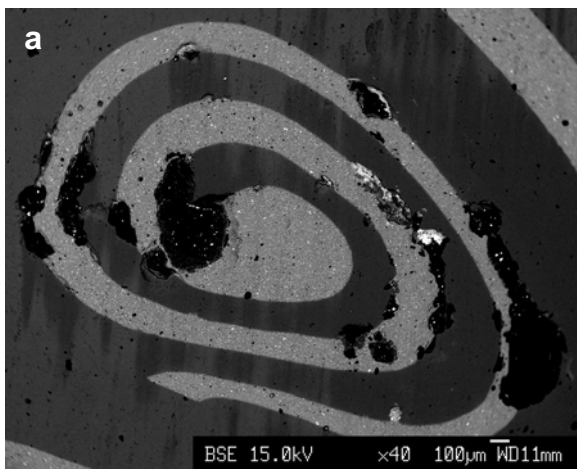


Abb. 2a: Ausschnitt des Fragments von Abb. 1a im Rückstreuелеktronenbild. Die optisch weiße Spirale erscheint auch hier hell wegen des hohen Bleianteils. 2b: Ein sehr viel stärker vergrößerter Ausschnitt aus der hellen Spirale zeigt zahllosen kleine Calcium-Antimonat-Kristallite mit einem Durchmesser von $<1 \mu\text{m}$ bis $4 \mu\text{m}$ als weissfärbendes Pigment und Trübungsmittel

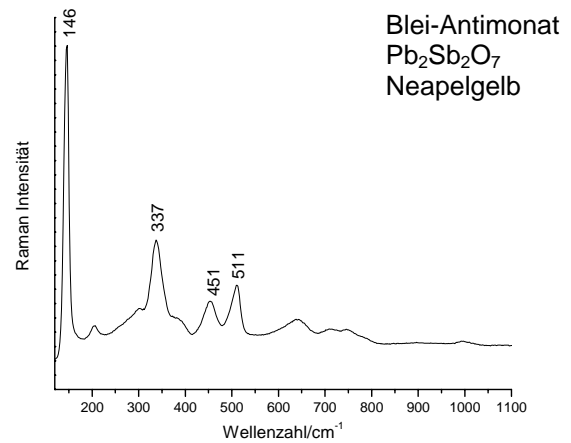
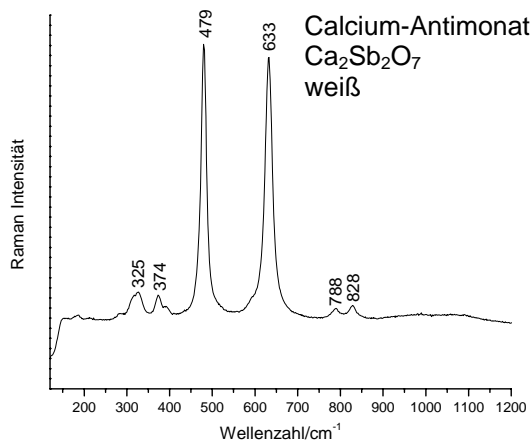


Abb. 3: Typische Raman-Spektren von weissen und gelben Pigmenten der Mosaikgläser