

In einem an der Oberfläche des Glases sitzenden Aggregat konnte eingeschlossenes freies PbO nachgewiesen werden (siehe Abb. 5.3.31B). Dieses von einem an PbO angereichertem Netzwerk durchzogene Aggregat hat die in Tab. 5.3.18 angegebene Zusammensetzung. Sie entspricht sehr genau der des gemeinen Kali-Feldspates ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ). Im Kali-Feldspat kann Natrium (hier ca. 1,5 Gew.%) und Eisen das Kalium auf seinen Plätzen ersetzen.

Weitere Stücke des mit einem PbO-angereichertem Netzwerk durchzogenen Kali-Feldspates, konnten auch in den präparierten Glassplittern nachgewiesen werden (siehe Abb. 5.3.32B).

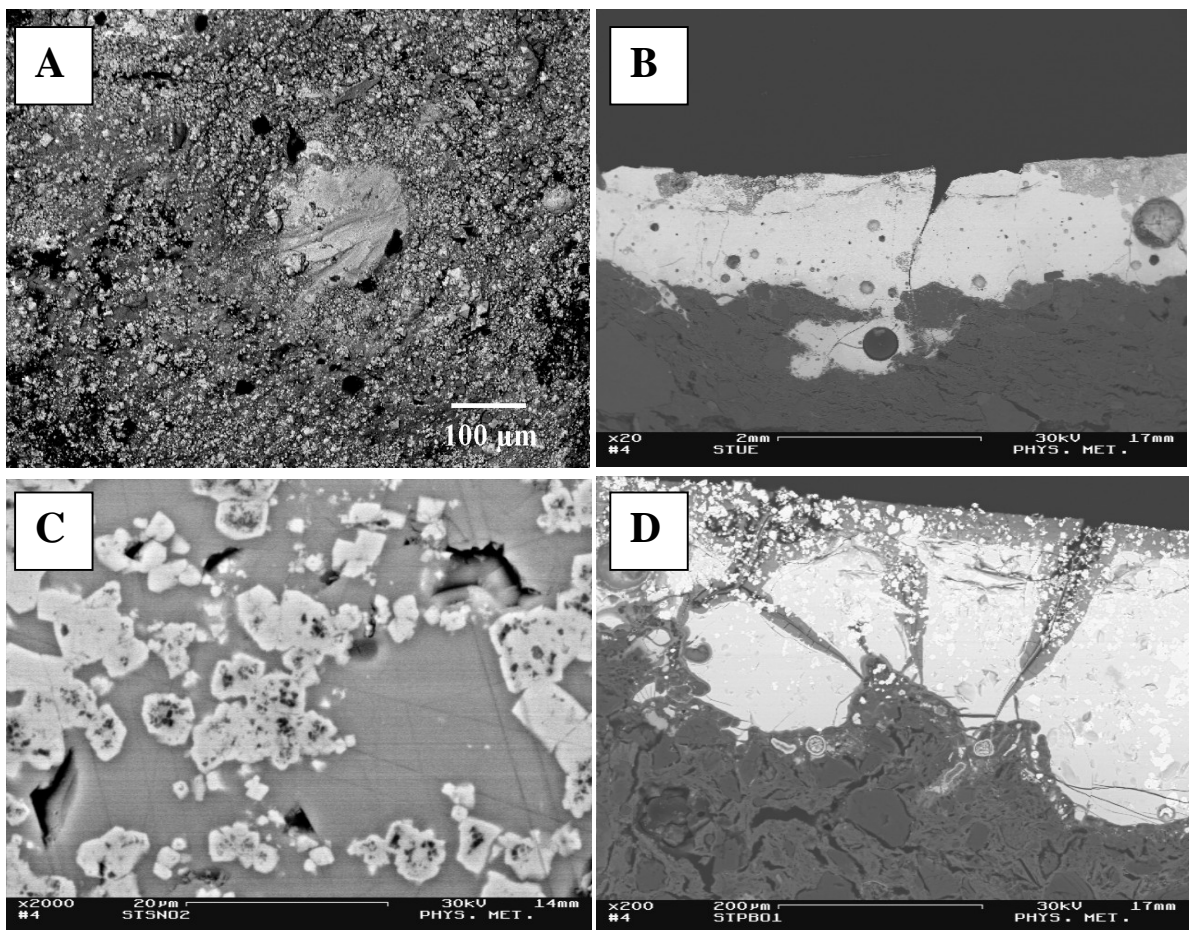


Abb. 5.3.30: REM-Aufnahmen eines in der Glasmatrix sitzenden Silberkornes (A) [SE-Bild (Jeol JSM 6400, 20 kV, 0,2 nA)] und eines Querschliffes des Tiegels mit gelb gefärbtem opaken Glas [BSE-Bilder, 30 kV, 48 μA]

B) Überblick über den Querschliff des Tiegelfragmentes

C) Farbpigmentpartikel  $\text{PbSnO}_3$  (hell) mit  $\text{SnO}_2$ -Kernen (dunkel) in der Bleisilikatglasmatrix (grau) des Tiegelfragmentes

D) Abnahme der Anzahl der Farbpigmentpartikel in der Nähe der Tiegeleramik

Tab. 5.3.17: Zusammensetzung des Glases im Tiegel (alle Angaben in Gew.%)

| Bestandteil                    | Glas<br>(Flächenmessung) | Glas<br>(Punktmessung) | Glas in Nähe des Tie-<br>gelmaterials<br>(Flächenmessung) |
|--------------------------------|--------------------------|------------------------|---|
| Na <sub>2</sub> O              | 0,9 ± 0,2                | 1,2 ± 0,3              | 2,0 ± 0,2   |
| MgO                            | <0,3                     | < 0,3                  | < 0,3   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4,1 ± 0,6                | 5,3 ± 0,7              | 5,4 ± 0,8   |
| SiO <sub>2</sub>               | 16,6 ± 1,5               | 21,2 ± 3,1             | 26,5 ± 3,9  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,1 ± 0,1                | < 0,1                  | < 0,1   |
| K <sub>2</sub> O               | 0,5 ± 0,1                | 0,9 ± 0,2              | 1,3 ± 0,2   |
| CaO                            | 0,6 ± 0,1                | 0,7 ± 0,2              | 0,6 ± 0,1   |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,2 ± 0,1                | 0,3 ± 0,1              | 0,2 ± 0,1   |
| Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | < 0,1                    | < 0,1                  | < 0,1   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,9 ± 0,3                | 0,8 ± 0,2              | 1,0 ± 0,2   |
| SnO <sub>2</sub>               | 6,1 ± 1,0                | 0,8 ± 0,3              | 0,6 ± 0,4   |
| PbO                            | 70,0 ± 1,6               | 68,6 ± 3,9             | 62,2 ± 3,1  |

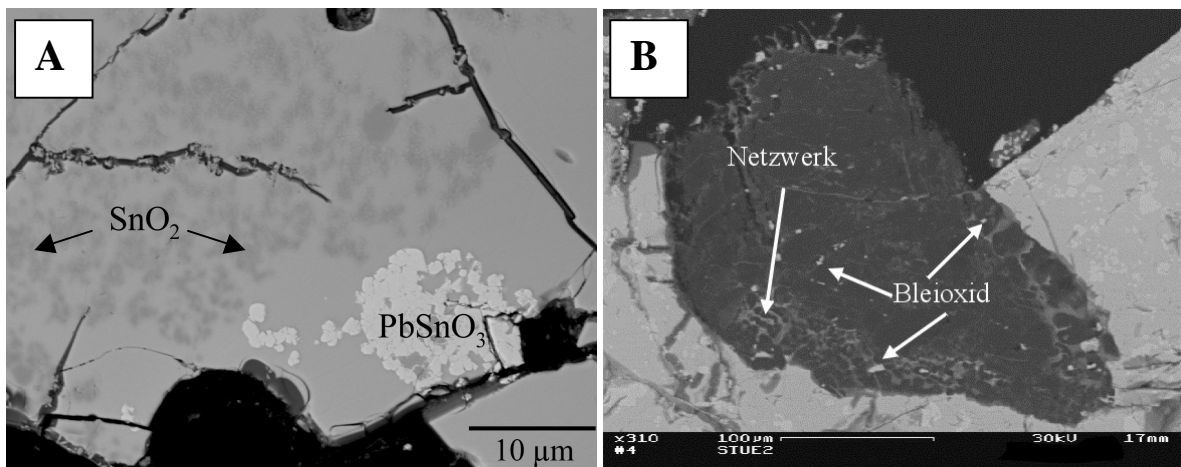


Abb. 5.3.31: REM-Aufnahmen eines Querschliffes des Tiegelglases

- A) Freies SnO<sub>2</sub> (dunkel) und PbSnO<sub>3</sub> (hell) in der Bleisilikatglasmatrix [BSE-Bild, 20 kV, 0,2 nA]
- B) Aggregat (dunkel) mit freiem PbO (hell) und PbO-reichem Netzwerk (grau) [BSE-Bild, 30 kV, 48 µA]

Eine weitere beobachtete Phase besteht ebenfalls überwiegend aus den Oxiden der Elemente K, Al und Si. Die Zusammensetzung dieser Phase entspricht im Rahmen der Messunsicherheit der des Feldspatvertreterers Leucit KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (siehe Tab. 5.3.19). Dem Gefügebild nach ist die Entstehung einer Flüssig-Flüssig-Entmischung zuzuordnen (siehe Abb. 5.3.32A). Es konnte in einem der Glassplitter auch ein idiomorpher Kristall nachgewiesen werden (siehe

Abb. 5.3.32B), dessen Zusammensetzung ebenfalls der des Leucites entspricht (siehe Tab. 5.3.19).

Tab. 5.3.18: Zusammensetzung des Aggregates mit freiem Bleioxid und des idealen Kali-Feldspates (alle Angaben in Gew.%)

| Bestandteil                    | “Aggregat mit freiem PbO“ | Kali-Feldspat (ideal) |
|--------------------------------|---------------------------|-----------------------|
| Na <sub>2</sub> O              | 1,4 ± 0,3                 | -                     |
| MgO                            | < 0,3                     | -                     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 19,8 ± 0,2                | 18,3                  |
| SiO <sub>2</sub>               | 63,9 ± 0,3                | 64,8                  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,2 ± 0,1                 | -                     |
| K <sub>2</sub> O               | 14,5 ± 0,7                | 16,9                  |
| CaO                            | 0,1 ± 0,1                 | -                     |
| TiO <sub>2</sub>               | < 0,1                     | -                     |
| Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | < 0,1                     | -                     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,1 ± 0,1                 | -                     |

Tab. 5.3.19: Zusammensetzung der leucitischen Entmischungsphase, des Leucit-Kristalls sowie des idealen Leucits (alle Angaben in Gew.%)

| Bestandteil                    | leucitische Entmischung | Leucit-Kristall | Leucit-Ideal |
|--------------------------------|-------------------------|-----------------|--------------|
| Na <sub>2</sub> O              | 23                      | 23              | 23,4         |
| SiO <sub>2</sub>               | 55                      | 56              | 55,0         |
| K <sub>2</sub> O               | 22                      | 21              | 21,6         |
| CaO                            | 0,3                     | <0,1            | -            |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,8                     | 0,5             | -            |

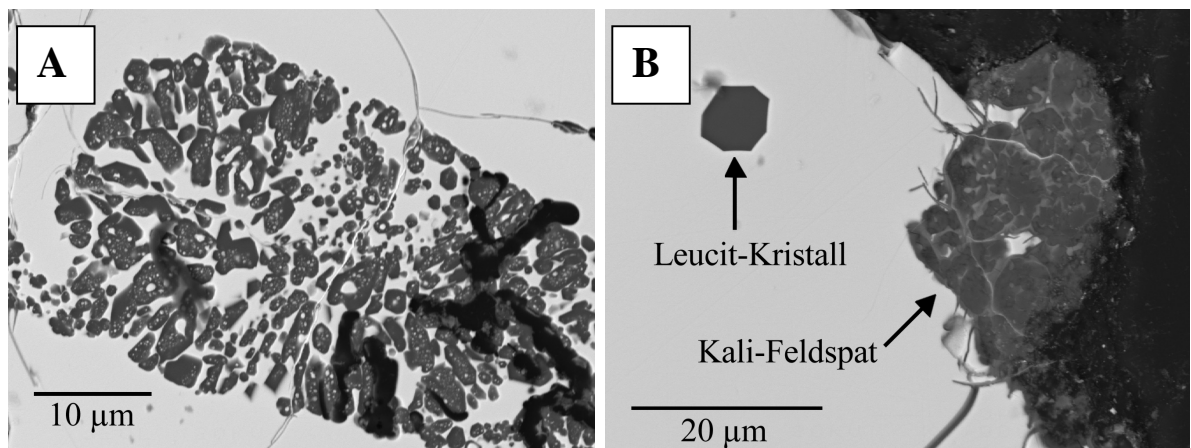


Abb. 5.3.32: REM-Aufnahmen eines Querschliffes des Tiegelglases [BSE-Bilder, 20 kV, 0,2 nA]

- A) Entmischungsgefüge einer „leucitischen“ Schmelze (dunkel) aus dem umgebenden Bleisilikatglas (hell)
- B) Links oben ein Leucit-Kristall (dunkel) und rechts Kali-Feldspat mit einem PbO-reichem Netzwerk

### 5.3.5.2 Die Tiegelkeramik

Die Tiegelkeramik besteht aus einer feinkörnigen bis mikrokristallinen eisenhaltigen Matrix, in die verschiedene Phasen eingeschlossen sind. Mit einer Flächenanalyse (ca. 16 mm<sup>2</sup>) wurde die Zusammensetzung der Tiegelkeramik sowie durch Punktanalysen die Bestandteile der vorhandenen Phasen ermittelt (siehe Tab. 5.3.20). Hierbei konnten u.a. Quarz, Natron-Feldspat<sup>39</sup> und Kali-Feldspat nachgewiesen werden.

Tab. 5.3.20: Zusammensetzung der Tiegelkeramik, der Matrix und der beiden Feldspäte (alle Angaben in Gew.%)

| Bestandteil                    | Keramik    | Matrix | Kali-Feldspat | Natron-Feldspat |
|--------------------------------|------------|--------|---------------|-----------------|
| Na <sub>2</sub> O              | 2,1 ± 0,3  | < 0,5  | 2,2 ± 0,8     | 12,4 ± 0,8      |
| MgO                            | 1,1 ± 0,2  | 1,5    | < 0,3         | < 0,3           |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 17,3 ± 0,8 | 27,1   | 19,7 ± 0,1    | 21,2 ± 2,3      |
| SiO <sub>2</sub>               | 69,0 ± 1,2 | 57,9   | 64,1 ± 0,6    | 65,2 ± 2,3      |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,4 ± 0,1  | 0,5    | < 0,1         | < 0,1           |
| K <sub>2</sub> O               | 3,2 ± 0,3  | 2,6    | 13,5 ± 1,2    | 0,7 ± 0,7       |
| CaO                            | 1,0 ± 0,2  | 1,1    | 0,1 ± 0,1     | 0,3 ± 0,4       |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,6 ± 0,1  | 0,8    | 0,1 ± 0,1     | < 0,1           |
| Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,1 ± 0,1  | < 0,1  | < 0,1         | < 0,1           |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4,9 ± 0,1  | 6,1    | 0,2 ± 0,2     | 0,2 ± 0,1       |

### 5.3.5.3 Eine Glasperle aus dem gleichen Fundmaterial im Vergleich

Abb. 5.3.33A gibt eine Übersicht über den zweiteiligen Querschliff. In der Bleisilikatglasmatrix verteilt sind PbSnO<sub>3</sub>-Farbpigmentpartikel (hell) zu erkennen. An einigen Stellen treten die sehr inhomogen verteilten Farbpigmentpartikel gehäuft auf. Weiterhin gut zu erkennen ist die große Anzahl runder Poren, die im Glas eingeschlossen sind.

In Abb. 5.3.33B ist die Detailaufnahme eines Farbpigmentpartikels gezeigt. Auch hier sind im PbSnO<sub>3</sub>-Partikel (hell) wiederum SnO<sub>2</sub>-Kerne (dunkel) eingeschlossen.

<sup>39</sup> Die ideale Zusammensetzung des Natron-Feldspates ist: 11,8 Gew.% Natriumoxid, 19,4 Gew.% Aluminiumoxid und 68,7 Gew.% Siliziumdioxid.

Wie schon beim Glas im Tiegel wurde auch hier zu Vergleichszwecken eine Flächenmessung und eine Punktmessung im homogenen Glasbereich durchgeführt (siehe Tab. 5.3.21). Der markanteste Unterschied liegt im  $\text{SnO}_2$ -Gehalt, der bei der Flächenanalyse wegen der mitgemessenen Pigmentpartikel höher liegt als in der Glasmatrix.

Tab. 5.3.21: Zusammensetzung des Glases der Perle (alle Angaben in Gew.%)

| Bestandteil             | Glas<br>(Flächenmessung) | Glas<br>(Punktmessung) |
|-------------------------|--------------------------|------------------------|
| $\text{Na}_2\text{O}$   | $7,5 \pm 0,2$            | $7,8 \pm 0,2$          |
| $\text{MgO}$            | $< 0,3$                  | $0,3 \pm 0,3$          |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $2,6 \pm 0,2$            | $2,9 \pm 0,4$          |
| $\text{SiO}_2$          | $30,2 \pm 0,1$           | $33,9 \pm 0,3$         |
| $\text{P}_2\text{O}_5$  | $< 0,1$                  | $< 0,1$                |
| $\text{K}_2\text{O}$    | $0,3 \pm 0,1$            | $0,2 \pm 0,2$          |
| $\text{CaO}$            | $2,4 \pm 0,1$            | $2,7 \pm 0,1$          |
| $\text{TiO}_2$          | $0,3 \pm 0,1$            | $0,1 \pm 0,1$          |
| $\text{Mn}_2\text{O}_3$ | $0,1 \pm 0,1$            | $0,2 \pm 0,1$          |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $0,9 \pm 0,1$            | $0,8 \pm 0,2$          |
| $\text{SnO}_2$          | $4,4 \pm 0,1$            | $1,7 \pm 0,2$          |
| $\text{PbO}$            | $51,3 \pm 0,1$           | $49,5 \pm 1,11$        |

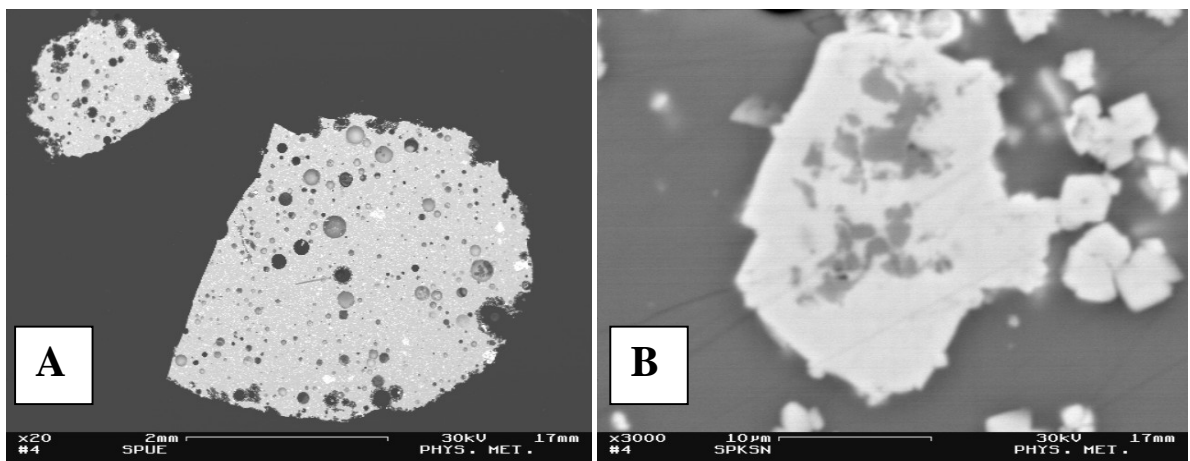


Abb. 5.3.33: REM-Aufnahmen des Querschliffes der gelb gefärbten Perle [BSE-Bilder, 30 kV, 48  $\mu\text{A}$ ]

A) Überblick

B)  $\text{PbSnO}_3$ -Farbpigmentpartikel (hell) mit  $\text{SnO}_2$ -Kernen (dunkel) in der Bleisilikatglasmatrix (grau) der Perle

### 5.3.5.4 Gegenüberstellung der beiden Gläser

Unter dem LM und REM (vergleiche Abb. 5.3.30C und Abb. 5.3.33B) zeigen die beiden Gläser ein ähnliches Gefügebild. Das Gefüge der Farbpigmentpartikel mit ihren charakteristischen SnO<sub>2</sub>-Kernen, die Größe und die Dichte der PbSnO<sub>3</sub>-Kristalle in der Glasmatrix sind in beiden Gläsern nahezu identisch. Erst der Vergleich der mit dem REM ermittelten quantitativen Zusammensetzung der Gläser zeigt deutliche Unterschiede (siehe Tab. 5.3.22).

Während die Na<sub>2</sub>O-, SiO<sub>2</sub>- und CaO-Konzentrationen im Glas der Perle alle höher sind als im Tiegelglas, findet man im Glas der Perle für PbO und SnO<sub>2</sub> entsprechend geringere Konzentrationen. Bildet man in beiden Gläsern das Verhältnis aus PbO/SnO<sub>2</sub>, so ergibt sich beim Glas im Tiegel 11,4 und im Glas der Perle 11,7. Es liegt also bei beiden Gläsern ein nahezu identisches Verhältnis von PbO zu SnO<sub>2</sub> vor. Das Verhältnis SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11,4 im Glas der Perle und 4,1 im Glas des Tiegels) unterscheidet sich in beiden Gläsern jedoch deutlich.

Tab. 5.3.22: Vergleich der Zusammensetzung der beiden Gläser (alle Angaben in Gew.%)

| <b>Bestandteil</b>                 | <b>Glas im Tiegel<br/>(Flächenmessung)</b> | <b>Glas der Perle<br/>(Flächenmessung)</b> |
|------------------------------------|--|--|
| <b>Na<sub>2</sub>O</b>             | 0,9 ± 0,2                                  | 7,5 ± 0,2                                  |
| <b>MgO</b>                         | <0,3                                       | < 0,3                                      |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 4,1 ± 0,6                                  | 2,6 ± 0,2                                  |
| <b>SiO<sub>2</sub></b>             | 16,6 ± 1,5                                 | 30,2 ± 0,1                                 |
| <b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>  | 0,1 ± 0,1                                  | <0,1                                       |
| <b>K<sub>2</sub>O</b>              | 0,5 ± 0,1                                  | 0,3 ± 0,1                                  |
| <b>CaO</b>                         | 0,6 ± 0,1                                  | 2,4 ± 0,1                                  |
| <b>TiO<sub>2</sub></b>             | 0,2 ± 0,1                                  | 0,3 ± 0,1                                  |
| <b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | < 0,1                                      | 0,1 ± 0,1                                  |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 0,9 ± 0,3                                  | 0,9 ± 0,1                                  |
| <b>SnO<sub>2</sub></b>             | 6,1 ± 1,0                                  | 4,4 ± 0,1                                  |
| <b>PbO</b>                         | 70,0 ± 1,6                                 | 51,3 ± 0,1                                 |

### 5.3.5.5 Interpretation

Durch die Messung der Glaszusammensetzung im Übergangsbereich Glas/Tiegelkeramik, die eine erhöhte SiO<sub>2</sub>- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konzentration aufwies (siehe Tab. 5.3.17), konnte gezeigt werden, dass die aggressive PbO-haltige Schmelze die Tiegelkeramik angegriffen, aufgelöst

und resorbiert hat. Dies führte zur Kontamination der Schmelze mit den Bestandteilen der Tiegelkeramik, vor allem mit den Hauptkomponenten, also  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Dies wird auch daran deutlich, dass das  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 4,1 im Tiegelglas mit dem in der Tiegelkeramik mit 4,0 gut übereinstimmt. Daraus ist zu entnehmen, dass die Glasphase im Tiegel weitgehend aus der Resorption von Tiegelkeramik entstanden ist. Die Zusammensetzung der Perlen hingegen ist durch hohe Anteile des farbgebenden Pigmentes, aber auch durch einen Anteil an Soda-Kalk-Glas (hohe Gehalte an  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{SiO}_2$ , siehe Tab. 5.3.22) gekennzeichnet, der im Tiegelglas fehlt. Daraus lässt sich ableiten, dass im Tiegel das gelbe Farbpigment  $\text{PbSnO}_3$  aus  $\text{PbO}$  und  $\text{SnO}_2$ , nicht aber gelb gefärbtes Glas zur Perlenproduktion hergestellt wurde.

Auch dem Gefüge nach entstand das  $\text{PbSnO}_3$  im Tiegel. Als wichtigste Indizien hierfür gelten das Vorhandensein von freiem  $\text{PbO}$  im reliktschen Kali-Feldspat (siehe Abb. 5.3.31B) und das Vorliegen von  $\text{SnO}_2$  in der Bleisilikatglasmatrix (siehe Abb. 5.3.31A), also den beiden Ausgangsstoffen der  $\text{PbSnO}_3$ -Herstellung, sowie die  $\text{SnO}_2$ -Kerne in dem  $\text{PbSnO}_3$ . Das freie  $\text{PbO}$  deutet darauf hin, dass zuerst  $\text{Pb}$  bzw.  $\text{PbO}$  im Tiegel geschmolzen wurde und  $\text{Sn}$  bzw.  $\text{SnO}_2$  erst anschließend dazugegeben wurde. Ob nun Oxide oder Metalle eingesetzt wurden und die Oxidation erst im Tiegel erfolgte, lässt sich nicht klären. Weiterhin ist  $\text{PbSnO}_3$  auf bzw. um  $\text{SnO}_2$ -Partikel herum gewachsen, wie das nachgewiesene Zinndioxid zeigt, das ausschließlich im Kern und nicht am Rand der  $\text{PbSnO}_3$ -Pigmentpartikel vorliegt. Auch die extreme Feinkörnigkeit des  $\text{PbSnO}_3$  (zum Teil kleiner als  $1 \mu\text{m}$ ) spricht für eine Kristallisation aus der Schmelze, da es im Altertum kaum möglich gewesen war, so fein zu mahlen. Der Kali-Feldspat mit  $\text{PbO}$ -Einschlüssen wurde während der Pigmentbildung durch den Angriff der Schmelze aus der Tiegelkeramik herausgelöst und ist aufgrund seiner geringeren Dichte im Vergleich zur Bleisilikatschmelze an die Oberfläche getrieben.

In Laborversuchen konnte das  $\text{PbSnO}_3$ -Pigment aus den beiden Oxiden in einer  $\text{SiO}_2$ -haltigen Schmelze<sup>40</sup> hergestellt werden (Rooksby 1964, Martin und Duval 1990). Der Literatur nach bildet sich das  $\text{PbSnO}_3$  aus  $\text{PbO}$  und  $\text{SnO}_2$  in Gegenwart von  $\text{SiO}_2$  bei Temperaturen oberhalb  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , zerfällt jedoch ab einer Temperatur von  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  wieder in die beiden einzelnen Oxide.

---

<sup>40</sup> Die Rolle des  $\text{SiO}_2$  bei der Bildung des kubischen  $\text{PbSnO}_3$  ist nicht geklärt. Es fällt jedoch auf, dass EDX-Analysen von  $\text{PbSnO}_3$ -Partikeln auf die Anwesenheit von Silizium in der Kristallstruktur hinweisen. Wie auch Martin und Duval (1990) aufgrund der Anwesenheit von Silizium vermuten, beschreibt die Summenformel  $\text{Pb}(\text{SnSi})\text{O}_3$  wohl am Besten die tatsächlich vorliegende Phase.

Hierdurch lässt sich zumindest der Temperaturbereich des Prozesses grob einschränken. Da die Lösungs- und Kristallisationsmechanismen für  $\text{SnO}_2$  sowie die Bildung von  $\text{PbSnO}_3$  aus  $\text{PbO}$ -reichen Schmelzen zwar mehrfach in der Literatur angesprochen werden, aber nach wie vor keine überzeugenden Erklärungsmuster vorliegen, lassen sich aus diesen Befunden keine weiteren Rückschlüsse auf die Prozessbedingungen im Tiegel ziehen.

Die im Glas des Tiegels beobachtete Bildung einer leucitischen Teilschmelze (siehe Abb. 5.3.32A) wird auch als unmittelbare Folge der Resorption eines Teils der Tiegelkeramik verstanden. Hierbei handelte es sich ursprünglich um Kali-Feldspat, der als Bestandteil der Tiegelkeramik nachgewiesen und in diesem Falle nur teilweise durch die Schmelze resorbiert wurde. Bei der Abkühlung der Schmelze kam es zur Abtrennung einer leucitischen Teilschmelze sobald die Temperatur nicht mehr ausreichte, um eine einheitliche Schmelze aufrechtzuerhalten sowie vereinzelt auch zur Kristallisation von Leucit (siehe Abb. 5.3.32B). Die Umwandlung von Kali-Feldspat zu Leucit ist zu verstehen, wenn man bedenkt, dass  $\text{PbO}$  einen Teil des  $\text{SiO}_2$  zur Glasbildung bindet, und der Unterschied zwischen den beiden Phasen einer Formeleinheit  $\text{SiO}_2$  entspricht.

Die gelb gefärbten Glasperlen unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung vom gelbfarbenen Pigment im Tiegel durch einen Anteil des bis in das frühe Mittelalter verwendeten Kalk-Natron-Glases (siehe Abschnitt 1.2.3.1). Daraus lässt sich ableiten, dass die untersuchte gelb gefärbte Glasperle durch die Zugabe einer typischen Glaskomponente zu der im Tiegel hergestellten Pigmentschmelze hergestellt wurde. Unter der Annahme, dass in dieser unbekannt Komponente kein Blei enthalten ist, was durch das gleichbleibende Verhältnis Bleioxid/Zinndioxid in den Gläsern von Tiegel und Perle nahegelegt wird, so lässt sich diese unbekannt Komponente berechnen. Als Ergebnis resultiert hier eine Komponente mit ca. 25 Gew.%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 66 Gew.%  $\text{SiO}_2$  und 7 Gew.%  $\text{CaO}$ . Diese Zusammensetzung entspricht der Zusammensetzung römischer und frühmittelalterlicher Gläser, in denen nur der  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalt mit üblicherweise 20 Gew.% niedriger liegt. Geringe Anteile an  $\text{Na}_2\text{O}$ , die bei der Berechnung nicht berücksichtigt wurden, sind auch mit dem Farbpigment in die Perle eingetragen worden (siehe Tab. 5.3.17). Es bleibt also festzuhalten, dass die Perle wohl durch die Zugabe des mit dem Tiegelmaterial kontaminierten Farbpigmentes (Anteil ca. 73 Gew.%) zu einem Basisglas (Anteil ca. 27 Gew.%) hergestellt wurde.

Die Interpretation, dass das Farbpigment nicht rein dargestellt wurde, sondern wechselnd stark mit Tiegelmaterial kontaminiert in einer Glasphase vorlag, liefert eine plausible Erklärung.



rung für die starken Schwankungen der Zusammensetzung gelb gefärbter Perlen (siehe Abschnitt 5.3.2.2.6, Heck et al. 1997, Heck und Hoffmann 2000), wie sie im Gegensatz dazu bei anderen Farbgruppen (weiß, grün, orange, braun) nicht beobachtet wurden (siehe Abschnitt 5.3.2).

Die Verbindung des Tiegels zur Silbermetallurgie, die durch das gefundene Silberkörnchen vermutet werden könnte, ist damit sehr unwahrscheinlich. Vielmehr ist anzunehmen, dass als Quelle für das PbO entweder ein leicht silberhaltiges Pb oder aber PbO, in das ein Silberkorn eingeschlossen war, verwendet wurde. In beiden Fällen würde bei der Bildung des Bleisilikatglases das chemisch reaktionsträge und spezifisch schwere Silber als "Bodensatz" im Tiegel zurückbleiben.

### 5.3.6 Zur Herkunft des Bleis in gelb gefärbten Perlen

Die ermittelten Bleisotopenverhältnisse (Mittelwerte aus jeweils ca. 90 – 100 Einzelmessungen) mit der Angabe der analytischen Unsicherheit<sup>41</sup> sind in Tab. 5.3.23 zusammengefasst.

Tab. 5.3.23: Ergebnisse der Bleisotopenanalyse

| Probenbezeichnung    | $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ |
|----------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| <b>ES 80</b>         | 18,488 ± 0,011                    | 15,651 ± 0,014                    | 38,528 ± 0,045                    |
| <b>ES 89/4</b>       | 18,414 ± 0,011                    | 15,639 ± 0,014                    | 38,42 ± 0,045                     |
| <b>ES 109/17</b>     | 18,737 ± 0,011                    | 15,659 ± 0,014                    | 38,834 ± 0,045                    |
| <b>EN 56/40</b>      | 18,757 ± 0,011                    | 15,691 ± 0,014                    | 38,932 ± 0,045                    |
| <b>EN 35/1</b>       | 18,498 ± 0,011                    | 15,641 ± 0,014                    | 38,507 ± 0,045                    |
| <b>GH 429/1</b>      | 18,729 ± 0,011                    | 15,652 ± 0,014                    | 38,809 ± 0,045                    |
| <b>GH 96/6</b>       | 18,433 ± 0,011                    | 15,653 ± 0,014                    | 38,427 ± 0,045                    |
| <b>GH 21/3</b>       | 18,408 ± 0,011                    | 15,632 ± 0,014                    | 38,399 ± 0,045                    |
| <b>GH 198/2</b>      | 18,752 ± 0,011                    | 15,676 ± 0,014                    | 38,886 ± 0,045                    |
| <b>SG 155/44</b>     | 18,445 ± 0,011                    | 15,648 ± 0,014                    | 38,463 ± 0,045                    |
| <b>SG 99/33</b>      | 18,742 ± 0,011                    | 15,662 ± 0,014                    | 38,563 ± 0,045                    |
| <b>MH 93</b>         | 18,746 ± 0,011                    | 15,67 ± 0,014                     | 38,865 ± 0,045                    |
| <b>MH 85</b>         | 18,481 ± 0,011                    | 15,662 ± 0,014                    | 38,846 ± 0,045                    |
| <b>WD 2943</b>       | 18,428 ± 0,011                    | 15,647 ± 0,014                    | 38,451 ± 0,045                    |
| <b>WD 7448/21/22</b> | 18,406 ± 0,011                    | 15,646 ± 0,014                    | 38,438 ± 0,045                    |

<sup>41</sup> Die analytische Unsicherheit der ermittelten Isotopenverhältnisse besitzt, bedingt durch den großen Einfluss der Fraktionierungskorrektur (siehe hierzu auch Fußnote <sup>42</sup>), für jede Probe den gleichen Wert (Schneider 1998).

In Abb. 5.3.34 sind die ermittelten Isotopenverhältnisse  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  gegen  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  aufgetragen. Es sind zwei unterschiedliche Gruppen zu erkennen. Gruppe 1 enthält alle Proben, die keine nachweisbaren Gehalte an Arsen und Antimon aufweisen, während in Gruppe 2 alle Perlen mit nachweisbaren Gehalten an Arsen- und Antimon enthalten sind. Die Vermutung, dass aufgrund der unterschiedlichen Arsen- und Antimongehalte Bleierze aus unterschiedlichen Lagerstätten zur Verwendung kamen, wird durch die Bleiisotopenanalyse eindrucksvoll bestätigt. Man kann erkennen, dass die Merowinger zu Beginn des 7. Jh. n.Chr. eine neue Bleilagerstätte zum Abbau erschlossen haben müssen (siehe Abb. 5.5.8).

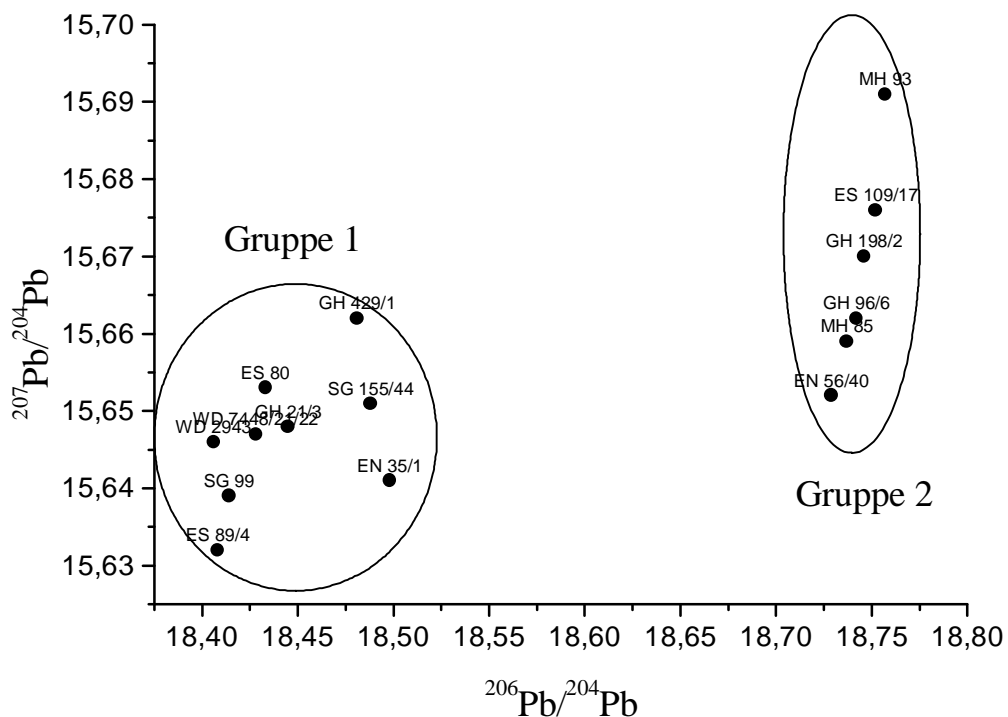


Abb. 5.3.34: Auftragung der Isotopenverhältnisse  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  gegen  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$

In den beiden Gruppen ist eine regionale Auftrennung nach den beprobten Gräberfeldern nicht erkennbar. Vielmehr ist aufgrund des sehr engen Bereiches des  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnisses<sup>42</sup> der Proben innerhalb der Gruppe 2 davon auszugehen, dass das zur Herstellung der Glasperlen, die vom Kaiserstuhl (EN, ES) bis in den Koblenzer Raum (MH) gefunden wurden, verwendete Blei aus einer einzigen Lagerstätte stammt. Dies zeigt, dass entweder

<sup>42</sup> Ein bekannter Fehler der Bleiisotopenanalyse ist die fraktionierte Ionisation, d.h. die leichten Isotope werden bevorzugt ionisiert bzw. verdampft. Diese Fehlerquelle ist abhängig von der auf das Filament aufgebrachtten Absolutmasse an Blei. Es kommt hierdurch vor allem zur Bestimmung von zu großen  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnissen, wie dies bei der Gruppe 2 der Fall ist (Schneider 1999).

die Glasperlen oder das verwendete Blei bzw. Bleioxid über längere Strecken transportiert wurde.

Um die mögliche Herkunft des Bleis aufzuklären, müssen die ermittelten Isotopenverhältnisse mit verfügbaren Daten aus der Literatur verglichen werden. Bleiisotopenverhältnisse aus dem Schwarzwald sind Lippolt et al. (1983), dem Osttaunus Lévêque und Jakobus (1994), der Eifel und dem Sauerland Large et al. (1983), dem Siegerland Schneider (1998) und dem Rheinischen Schiefergebirge Krahn und Baumann (1996) zu entnehmen.

In Abb. 5.3.35 sind die ermittelten Bleiisotopenverhältnisse im Vergleich zu Literaturdaten für Proben aus dem Schwarzwald dargestellt.

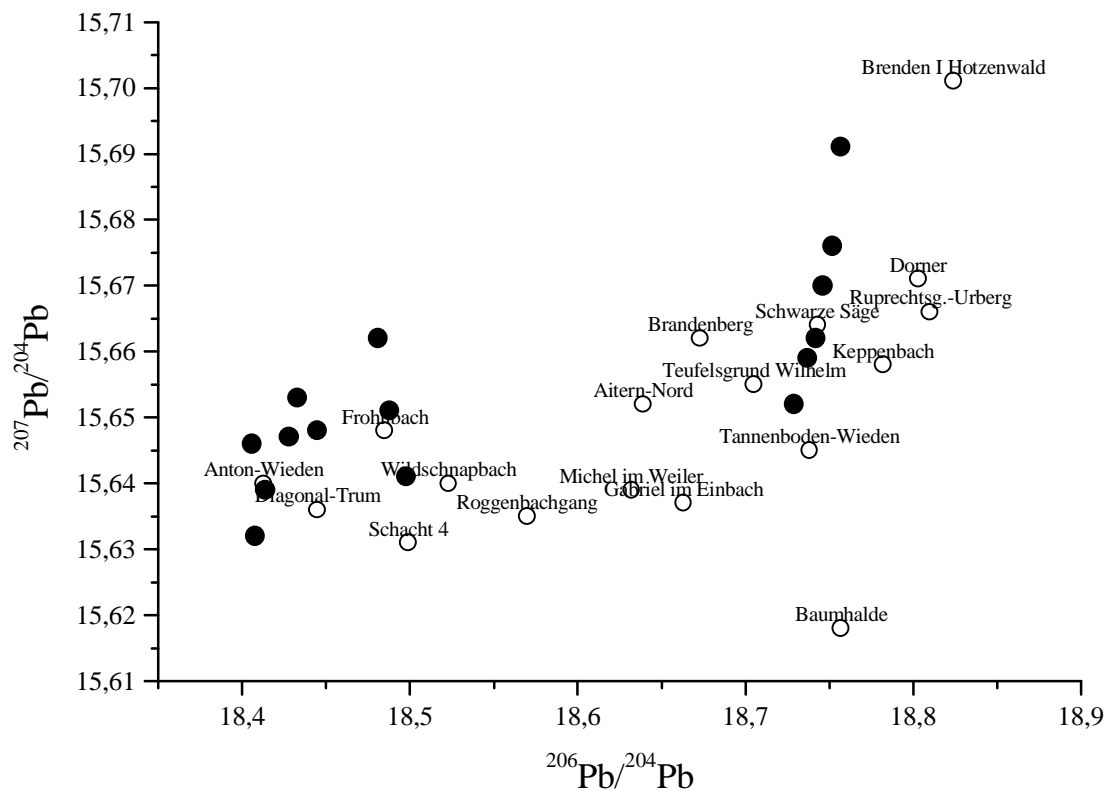


Abb. 5.3.35: Vergleich der ermittelten Bleiisotopenverhältnisse (•) mit Literaturdaten von Bleilagerstätten im Schwarzwald (◦)

Es zeigt sich, dass die Proben sehr ähnliche Pb-Isotopensignaturen wie Bleilagerstätten im Schwarzwald aufweisen, und das Blei beider Gruppen somit aus dem Schwarzwald stammen könnte. Eine Herkunft des Bleis aus unterschiedlichen Gruben im Schwarzwald kann also weder für Gruppe 1 noch für Gruppe 2 ausgeschlossen werden.

Während sich das Blei in den Proben der Gruppe 2 nur Lagerstätten im Schwarzwald zuordnen lässt, kann das Blei in den Glasperlen von Gruppe 1 auch aus anderen Lagerstätten stammen. Abb. 5.3.36 zeigt, dass Gruben im Siegerland, Osttaunus, Hunsrück und der Eifel als Bleiquelle für die Proben in Gruppe 1 gedient haben könnten. Auch der Harz kommt als Quelle in Frage, der Rammelsberg bei Goslar ist jedoch auszuschließen.

Die untersuchten Perlen der Gruppe 2 stellen nach dem jetzigen Forschungsstand möglicherweise den ersten indirekt belegten mittelalterlichen Bergbau im Schwarzwald dar (Goldenberg 1999).

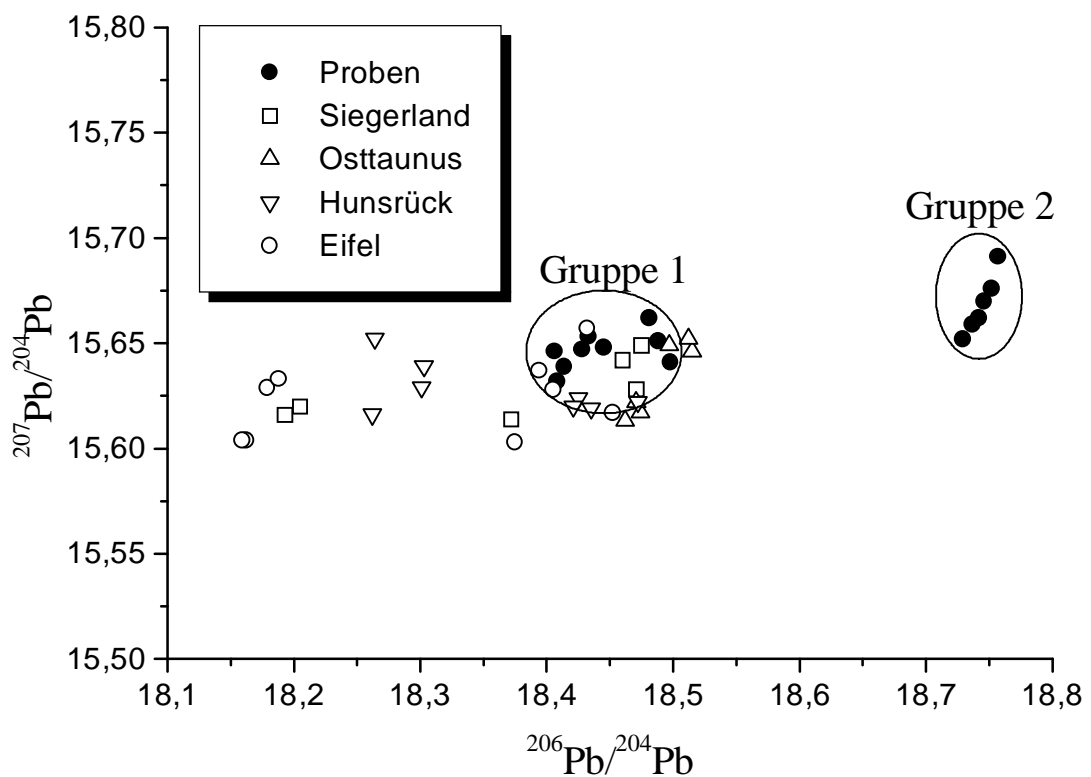


Abb. 5.3.36: Vergleich der ermittelten Bleiisotopenverhältnisse mit Literaturdaten verschiedener Bleilagerstätten

Bisher nicht eindeutig nachgewiesen ist die Verbindung des Bleis in den gelb gefärbten Perlen mit der Silbergewinnung. Diese Verbindung ist zu vermuten, da bei der Silbergewinnung aus dem durch Röstreduktion des Bleiglanzes entstandenen Werkblei durch selektive Oxidation ("Kupellation") reichlich  $\text{PbO}$  als Abfall anfällt. Einen Nachweis kann die Bleiisotopenanalyse von Silberartefakten erbringen, falls sich dort korrelierende Bleiisotopenverhältnisse zeigen.

Die hohen Arsen- und Antimongehalte der Perlen aus Gruppe 2 bieten die Möglichkeit, die möglicherweise von den Merowingern abgebauten Bleilagerstätten weiter einzuschränken<sup>43</sup>.

### 5.3.7 Farbmessungen

In Abb. 5.3.37 sind die Ergebnisse der Farbmessung mit Hilfe des Y-Lichtleiters an einer Reihe gelb gefärbter Munsell-Farbtafeln dargestellt. Es zeigte sich, dass geringe Unterschiede der Farbnuancen auch bei gleichbleibenden glatten Oberflächen der Munsell-Farbtafeln nicht erkannt werden konnten. Die beiden Tafeln mit geringer Farbsättigung 5Y852 und 5Y854 sowie die beiden Tafeln 5Y858 und 5Y8510 konnten nicht ausreichend voneinander unterschieden werden. Auf die Darstellung der ermittelten L\*-Werte wurde verzichtet.

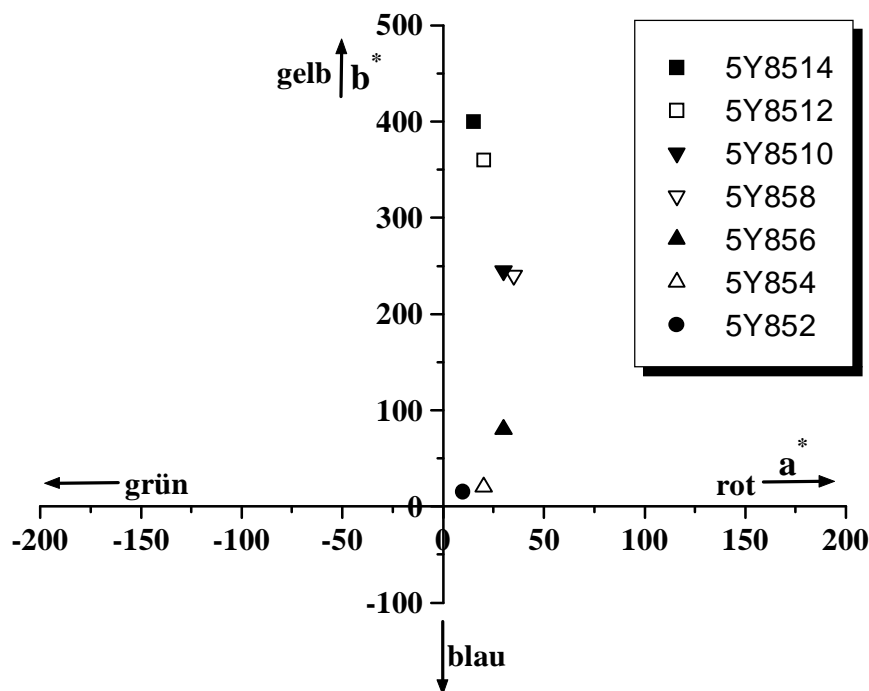


Abb. 5.3.37: Ergebnisse der Y-Lichtletermessungen an gelbfarbenen Munsell-Farbtafeln

Die Ergebnisse der Messungen an gelb gefärbten Perlen zeigt Abb. 5.3.38. Hierbei ist, trotz gleicher Farbnuance der Perlen GH 66/6 und GH 66/7, keine Übereinstimmung der ermittelten Farbwerte beider Proben festzustellen. Auch Mehrfachmessungen an jeweils der gleichen Perle zeigten, dass eine reproduzierbare Farbbestimmung mit Hilfe des Y-Lichtleiters nicht

<sup>43</sup> Aus diesem Grunde wurde der Kontakt zu Herrn Dr. G. Goldenberg (Albert-Ludwig Universität Freiburg) hergestellt, einem Montanarchäologen und ausgewiesenen Spezialisten des ur- und frühgeschichtlichen Bergbaus.

möglich war. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Oberflächenbeschaffenheit der Messfläche, wie Wölbung, Rauigkeit oder Glanz, einen größeren Einfluss auf das Messergebnis hatten als die Farbunterschiede der Perlen. Die Farbmessversuche mit Hilfe des Y-Lichtleiters wurden aus diesem Grunde eingestellt.

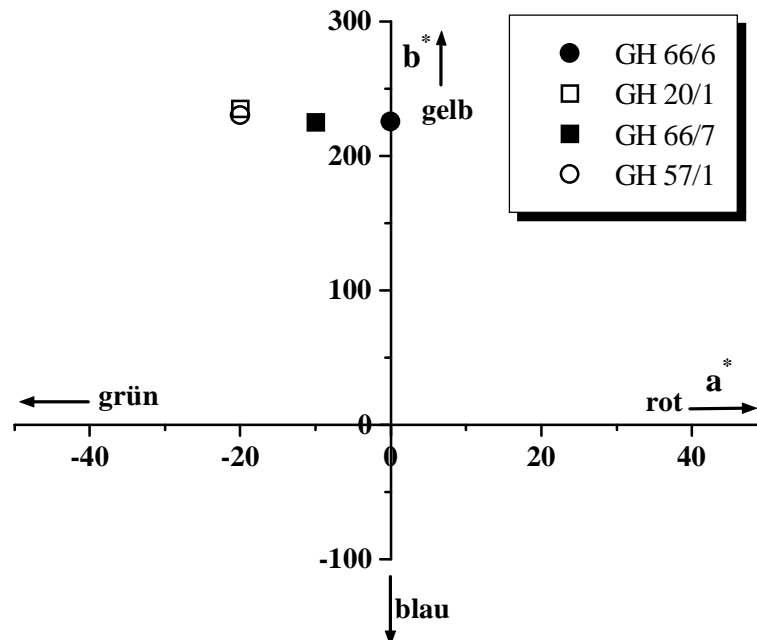


Abb. 5.3.38: Ergebnisse der Y-Lichtleitermessungen an gelb gefärbten Perlen

Um vorhandene Farbinhomogenitäten und den Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auf die Farbmessungen zu verringern, mussten für die folgenden Versuchsreihen Messgeometrien verwendet werden, die einen größeren Probenbereich mit stärkerer integrativer Wirkung, wie z.B. eine Ulbrichtsche Kugel ( $d/8$ -Geometrie), gemessen können. Auch eine Beleuchtung und Beobachtung aus unterschiedlichen Richtungen verringert den Einfluss der Probenoberfläche auf die Farbmessungen ( $45/0$ -Geometrie).

In Abb. 5.3.39 sind die mit dem Modell ER 10 ermittelten  $a^*$ ,  $b^*$ -Farbwerte für jeweils drei orange, grün und gelb gefärbte Perlen dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der  $L^*$ -Achse verzichtet. An der guten Reproduzierbarkeit der Mehrfachmessungen an einer Perle ist zu sehen, dass die verwendete Messgeometrie ( $45^\circ$  zirkulare Beleuchtung/ $0^\circ$  Beobachtung) prinzipiell zur Farbbestimmung an Perlen geeignet ist. Nur die Probe EN 4/g12 zeigt eine relativ große Streuung der ermittelten Farbwerte. Die deutliche Trennung der Ergebnisse gleichgefärbter Perlen zeigt weiterhin, dass auch geringe Unterschiede in der Farbnuance reproduzierbar unterschieden werden konnten (Heck et al. 1998).

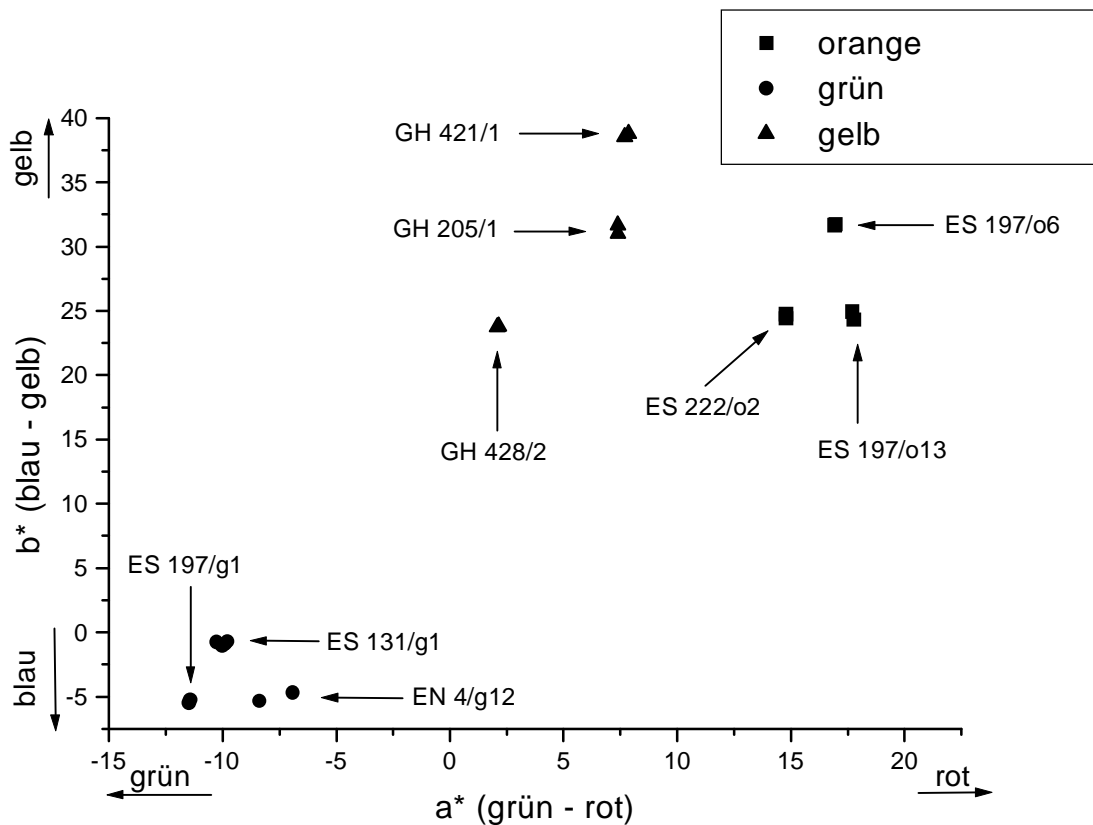


Abb. 5.3.39:  $a^*$ ,  $b^*$ -Werte für Perlen unterschiedlicher Farbgruppen (jeweils Dreifachmessungen)

Beim Vergleich der an der Probe ES 197/g1 mit den verschiedenen Systemen ermittelten absoluten Farbwerte traten vor allem in der Helligkeit ( $L^*$ ) sehr große Unterschiede auf (siehe Tab. 5.3.24). Der Vergleich von Absolutwerten ist ein grundsätzliches Problem, da die meisten Farbmessgeräte nur zur Ermittlung von Farbdifferenzen entwickelt und verwendet werden. Hier ist von einigen Firmen noch Entwicklungsarbeit in Bezug auf die Messpräzision und Langzeitstabilität zu leisten. Nur das Gerät von Minolta bietet durch Rekalibrierungsmessungen die Option, Intensitätsänderungen der Xenon-Blitzlichtlampe bei der Auswertung zu berücksichtigen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass alle vier Geräte zur Farbbestimmung an Proben mit kleinen und gewölbten Oberflächen eingesetzt werden können.

Für die abschließende Versuchsreihe wurde das Farbmeßsystem CM 503i von Minolta verwendet, das von allen verwendeten Geräten in den bisherigen Untersuchungen den am weitesten entwickelten Eindruck hinterließ.

Tab. 5.3.24: Vergleich der mit verschiedenen Farbmesssystemen an der Probe ES 197/g1 ermittelten L\*,a\*,b\*-Farbwerte

| Hersteller (Messgeometrie)     | a*     | b*    | L*    |
|--------------------------------|--------|-------|-------|
| Sentronic S 2000 (d/8)         | -12,04 | -6,92 | 38,35 |
| Johne & Reilhofer ER 10 (45/0) | -11,44 | -5,38 | 33,10 |
| X-Rite 968 (45/0)              | -16,79 | -6,61 | 52,37 |
| Minolta CM 503i (d/8)          | -15,89 | -5,92 | 51,87 |

In Tab. 5.3.25 sind die aus den Messungen von 20 grün bzw. türkis gefärbten Perlen ermittelten Korrelationskoeffizienten zwischen farbbeeinflussenden Oxiden und den ermittelten Farbwerten dargestellt.

Tab. 5.3.25: Korrelationskoeffizienten zwischen den ermittelten Farbwerten und der Konzentration farbbeeinflussender Oxide (20 grün bzw. türkis gefärbte Perlen)

| Oxid                           | a*    | b*   | L*    |
|--------------------------------|-------|------|-------|
| MnO                            | 0,78  | 0,53 | -0,76 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,51  | 0,82 | -0,50 |
| CuO                            | -0,05 | 0,43 | -0,09 |
| ZnO                            | -0,45 | 0,13 | 0,36  |
| SnO <sub>2</sub>               | -0,35 | 0,03 | 0,42  |
| Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -0,25 | 0,47 | 0,21  |
| PbO                            | 0,23  | 0,65 | -0,27 |

Am hohen Korrelationskoeffizient von 0,82<sup>44</sup> zeigt sich, dass die grün bzw. türkis gefärbten Perlen mit steigendem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt einen höheren Gelbanteil (b\*) in der Farbe aufweisen (siehe auch Abb. 5.3.40). Sie sind mit steigendem SnO<sub>2</sub>-Gehalt heller (L\*) und mit steigendem MnO-Anteil dunkler (L\*) gefärbt. Eine signifikante Korrelation zwischen dem CuO-Gehalt und der Farbe konnte nicht ermittelt werden, wie in Abb. 5.3.41 dargestellt ist.

<sup>44</sup> Alle Korrelationskoeffizienten über 0,444 (18 Freiheitsgrade) sind mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % bei einem zweiseitigen Test bedeutsam (Sachs 1984).



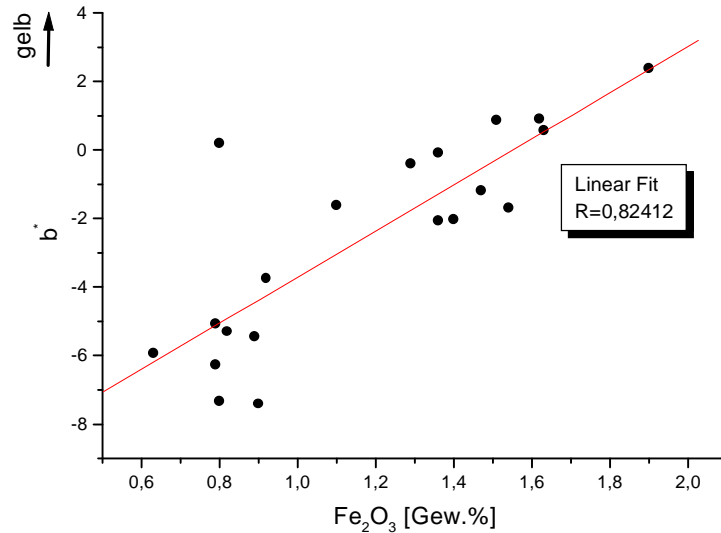


Abb. 5.3.40: Zusammenhang zwischen dem Gelbanteil ( $b^*$ ) und der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Konzentration grün bzw. türkis gefärbter Perlen

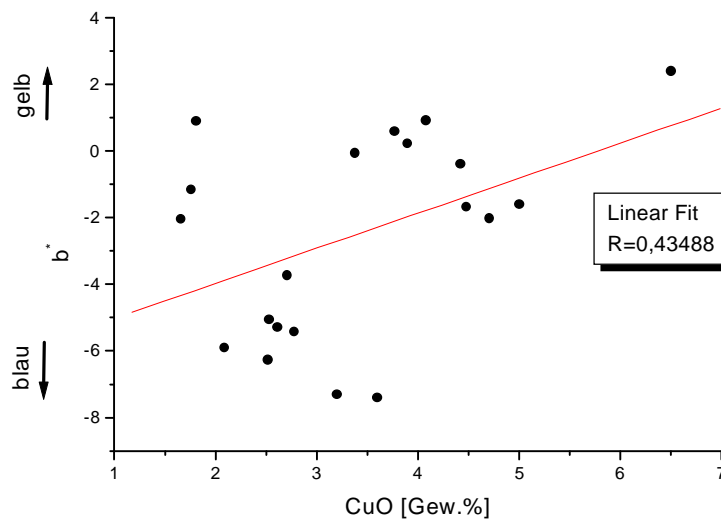


Abb. 5.3.41: Zusammenhang zwischen der Farbe und der CuO-Konzentration grün bzw. türkis gefärbter Perlen

Die nicht vorhandene Korrelation zwischen der CuO-Konzentration und der Farbnuance des Glases scheint auf den ersten Blick unerwartet. Die Farbe eines Glases hängt jedoch nicht alleine von der elementaren Zusammensetzung ab, sondern vor allem von der Oxidationsstufe der vorliegenden färbenden Ionen und damit auch von den Schmelzbedingungen (Atmosphäre, Temperatur, Zeit). Sellner et al. (1979) untersuchten mittelalterliche Waldgläser auf den Zusammenhang von Zusammensetzung, Farbe und Schmelzatmosfera und konnten durch ihre Untersuchungen den Einfluss der Schmelzatmosfera auf die Glasfärbung deutlich aufzeigen.

Eine objektive Farbbestimmung an Glasperlen ist, wie gezeigt wurde, mit Hilfe moderner Spektralphotometer möglich. Es ist jedoch die Frage nach dem Sinn der von den Archäologen gewünschten objektiven Farbbestimmungen ohne Probenvorbereitung bzw. Entfernung der Verwitterungsschicht zu stellen. Die frische Bruchstelle einer gelb gefärbten Perle zeigt als extremes Beispiel die oberflächliche Farbveränderung, die aufgrund der Verwitterung während der Bodenlagerung eingetreten ist.



Abb. 5.3.42: Frische Bruchfläche einer gelb gefärbten mandelförmigen Perle (GH 429/1)

Möglicherweise können jedoch Unterschiede zwischen Farbnuancen, die in der ursprünglichen Probe auftraten, auch noch an verwitterten Proben erkannt werden. Man muss sich jedoch darüber im Klaren sein, dass die ermittelte Farbe nicht der ursprünglichen Farbe entspricht. Die Farbveränderungen aufgrund der Verwitterung dürfen auch bei anderen Proben, wie z.B. Keramiken oder Gemälden nicht vernachlässigt werden.

## 5.4 Spätromische Proben

### 5.4.1 Gelb gefärbte Glasperlen

Die Perlen aus dem 4./5. Jh. n.Chr. unterscheiden sich vom Typ her nicht von den merowingerzeitlichen Perlen aus dem 6./7. Jh. n.Chr., d.h. sie bestehen ebenfalls aus einem Soda-Kalk-Glas und sind mit dem Pigment  $\text{PbSnO}_3$  gelb gefärbt. Im Vergleich zu den merowingerzeitlichen Perlen (siehe Tab. 5.3.4 und Abb. 5.3.12A) weisen sie, gemeinsam mit den Perlen aus Miesenheim, mit  $68,2 \pm 6,0$  Gew.% die höchsten Anteile an Basisglas und niedrige Konzentrationen der zugesetzten Farbkomponente (Summenkonzentration aus  $\text{MnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  und  $\text{PbO}$ ) auf (siehe Abb. 5.4.1A). In Abb. 5.4.1B ist die  $\text{SnO}_2$ - gegen die  $\text{PbO}$ -Konzentration aufgetragen.

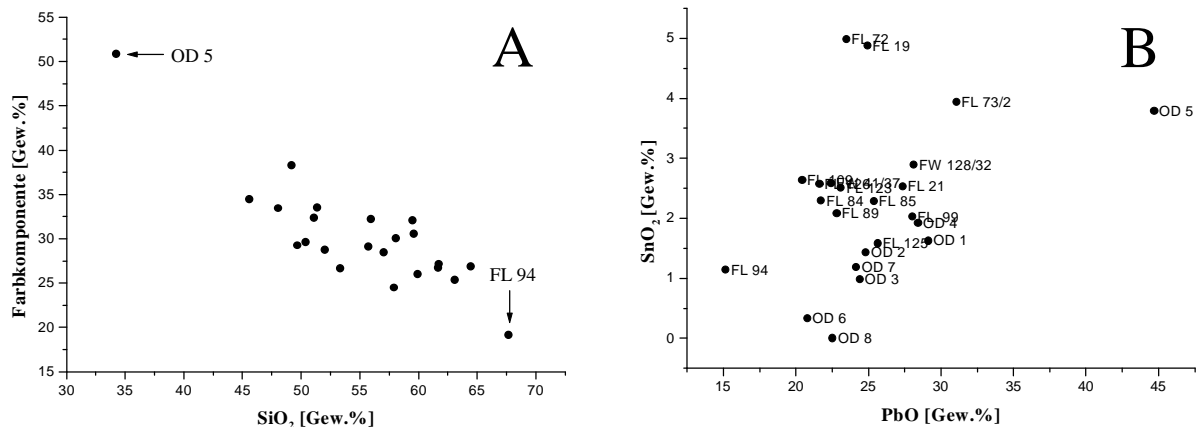


Abb. 5.4.1: A Auftragung der Konzentration der Farbkomponente gegen die SiO<sub>2</sub>-Konzentration  
B Auftragung der SnO<sub>2</sub>- gegen die PbO -Konzentration (R=0,37)

Das Ergebnis der Clusteranalyse (Variablen: CuO, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO, 23 Datensätze) ist in Tab. 5.4.1 angegeben (in Klammern die Größe für signifikante Unterschiede, siehe Abschnitt 5.3.2.2.1). Dabei lässt sich nur eine Perle (FL 21) signifikant aufgrund ihrer CuO-Konzentration von 0,7 Gew.%. von den anderen unterscheiden.

Tab. 5.4.1: Mittelwerte der beiden Gruppen gelb gefärbter Perlen aus dem 4./5. Jh. n.Chr. (alle Angaben in Gew.%.)

| Cluster-Nr.   | CuO<br>(± 0,1) | As <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(± 0,1) | SnO <sub>2</sub><br>(± 1,2) | Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(± 0,2) | PbO<br>(± 6,2) |
|---------------|----------------|---|-----------------------------|---|----------------|
| 1 (1 Perle)   | 0,7            | < 0,1                                     | 2,5                         | < 0,1                                     | 27,4           |
| 2 (22 Perlen) | 0,1            | < 0,1                                     | 2,2                         | < 0,1                                     | 25,2           |

Vergleicht man die Perlen in Cluster 2 mit den 11 gebildeten Gruppen der merowingerzeitlichen Perlen, so zeigt sich eine Übereinstimmung aller Mittelwerte mit den Perlen in Cluster 1, die als einzige Proben vergleichbar niedrige PbO-Konzentrationen aufweisen.

#### 5.4.2 Tiegelfragmente mit anhaftendem Glas

In Tab. 5.4.2 sind die Zusammensetzungen gezeigt, die mit Hilfe des REM an Glassproben ermittelt wurden, die aus vier spätrömischen Tiegelfragmenten herauspräpariert wurden.

Bei diesen Gläsern handelt es sich in allen Fällen um Soda-Kalk-Glas, wie es aus der Antike bekannt ist (siehe Tab. 1.2.4). Auffällig ist der hohe Gehalte an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von 4,0 Gew.% im Glas 24/3815/926 aus Oldendorf. Hierbei kann es sich auch um die Folge einer Kontamination mit

Tiegelmaterial (gebrannter Ton) handeln, da die Stärke der anhaftenden Glasschicht nur wenige Millimeter stark war. Für eine Kontamination spricht auch die hohe  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Konzentration.

Tab. 5.4.2: Zusammensetzung der Gläser in spätrömischen Tiegelfragmenten (alle Angaben in Gew.%)

| Bestandteil                        | Oldendorf<br>(24/3815/968) | Oldendorf<br>(24/3815/926) | Oldendorf<br>(24/3815/362) | Hiddenhausen<br>(DKZ 3817/82) |
|------------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| <b>Na<sub>2</sub>O</b>             | 18,0 ± 0,6                 | 19,3 ± 0,4                 | 17,5 ± 0,3                 | 19,5 ± 0,3                    |
| <b>MgO</b>                         | 0,8 ± 0,7                  | 0,9 ± 0,3                  | 1,2 ± 0,2                  | 0,7 ± 0,7                     |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 3,3 ± 0,6                  | 4,0 ± 0,5                  | 3,0 ± 0,3                  | 2,5 ± 0,8                     |
| <b>SiO<sub>2</sub></b>             | 67,6 ± 1,5                 | 66,7 ± 0,5                 | 66,8 ± 0,3                 | 68,3 ± 1,8                    |
| <b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>  | 0,1 ± 0,2                  | 0,3 ± 0,1                  | 0,4 ± 0,1                  | 0,1 ± 0,1                     |
| <b>Cl</b>                          | 0,5 ± 0,2                  | 0,8 ± 0,1                  | 0,2 ± 0,1                  | 1,0 ± 0,1                     |
| <b>K<sub>2</sub>O</b>              | 1,4 ± 0,1                  | 0,9 ± 0,1                  | 1,7 ± 0,1                  | 0,7 ± 0,2                     |
| <b>CaO</b>                         | 5,2 ± 1,0                  | 3,9 ± 0,4                  | 6,3 ± 0,1                  | 5,1 ± 0,3                     |
| <b>TiO<sub>2</sub></b>             | 0,2 ± 0,2                  | 0,3 ± 0,1                  | 0,2 ± 0,1                  | 0,1 ± 0,1                     |
| <b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 0,7 ± 0,2                  | 0,8 ± 0,1                  | 1,1 ± 0,1                  | 0,4 ± 0,1                     |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 1,2 ± 0,3                  | 2,0 ± 0,4                  | 0,9 ± 0,1                  | 0,8 ± 0,1                     |

## 5.5 Zusammenfassende Interpretation der Ergebnisse

### 5.5.1 Allgemeines

Die Qualität der gefärbten Gläser ist als sehr schlecht einzustufen, da im Glas eine große Anzahl an Poren, Inhomogenitäten und nicht vollständig gelöster reliktscher Partikel der zugesetzten Farbkomponente vorhanden sind (siehe Abschnitt 5.3.4).

Die stark schwankende Zusammensetzung der Glasperlen in Bezug auf den Basisglasanteil und die Zusammensetzung der Farbzusätze (siehe Abschnitt 5.3.2) deuten auf Produktionen mit relativ kleinen Chargen hin. Dafür spricht auch, dass gleichgefärbte Perlen aus einem Grab oft unterschiedlich zusammengesetzt sind und somit nicht aus einer Produktionscharge stammen können (z.B. orangefarbene Perlen aus Grab ES 197, siehe Abschnitt 7.3.3). Die Perlenketten wurden demnach schrittweise erweitert. Die Anzahl der in jeder Charge produzierten Perlen wird, vor allem an der Größe der im Abschnitt 5.3.2.2 gebildeten Cluster, mit maximal einigen zehn Stück abgeschätzt, wobei davon auszugehen ist, dass auch kleinere Chargen hergestellt wurden. Da die Cluster in einigen Fällen nur aus einer einzigen Perle, bei

den gelbfarbenen Perlen jedoch z.T. aus mehreren hundert Perlen bestehen, muss diese Abschätzung kurz erläutert werden. Es wird davon ausgegangen, dass die großen Gruppen ohne den Einfluss der Verwitterung und bei besserer Homogenität weiter in kleinere Gruppen zerfallen würden. Auf der anderen Seite ist aufgrund des Arbeitsaufwandes jedoch nicht davon auszugehen, dass es sich bei einzelnen Perlen, die einen eigenen Cluster bilden, um Einzelstücke handelt. Da ja nur eine Stichprobe an Perlen untersucht wurde, ist vielmehr davon auszugehen, dass weitere Perlen aus der gleichen Charge nicht untersucht wurden.

An der im Fadenloch der Perlen oft vorhandenen Eisenoxidschicht konnte gezeigt werden, dass die untersuchten Perlen durch die Wicklung um einen meist konisch geformten Eisenstab hergestellt wurden (siehe Abb. 5.3.20D und Abb. 5.3.28). In gleicher Weise werden heute noch in Teilen Indiens und Anatoliens Perlen hergestellt (Kock und Sode 1994, Küçükerman 1988).

Im Gegensatz zu den aufgeführten Unterschieden in der chemischen Zusammensetzung (Kleingruppenbildung) weisen die Perlen in ihrer Form und Größe eine deutliche Systematik auf (siehe Abb. 1.2.4). Dies kann als Folge der Perlenherstellung durch fahrende Handwerker interpretiert werden, die zwar jeweils einheitlich geformte Perlen herstellten, ihre Rohmaterialien jedoch jeweils neu sammelten oder direkt vom Kunden bekamen. Zur Überprüfung dieser These sollte die Auswertung der von den Archäologen vermessenen Achslängen und Fadenlochdurchmesser der Perlen zu weiteren Erkenntnissen führen. Eine solche Auswertung von archäologischer Seite steht noch aus.

Da das bei der weiß gefärbten Perle GH 311, deren Grablegung in die 2. Hälfte des 7. Jh. n.Chr. datiert (Matthes 1999), nachgewiesene Farbpigment  $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  (siehe Abschnitt 5.3.3.1) zwischen dem 2. und 4. Jh. n.Chr. durch  $\text{SnO}_2$  ersetzt wurde (siehe Abschnitt 1.2.3.2), belegt dieser Einzelfund, dass Perlen offensichtlich auch über mehrere Generationen getragen wurden, bevor sie als Grabbeigaben aus dem Umlauf verschwanden. Allerdings sind auch antike Grabberaubungen nachgewiesen (Göldner 1996).

Einen weiteren Sonderfall stellen die weiß, grün, orange und braun gefärbten Perlen aus Grab ES 197 dar, die bis auf wenige Ausnahmen deutlich erhöhte  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -Konzentrationen aufweisen. Sie weisen alle eine doppelkonische Form auf und stammen offensichtlich aus einer Produktionsreihe. Ob es sich hierbei um eine eigene Rezeptur oder eine unbewusste Zugabe

von  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  handelt, kann derzeit nicht beantwortet werden. Weiterhin könnte als Basisglas für diese Perlen, im Gegensatz zum üblicherweise verwendeten Soda-Kalk-Glas, ein mit  $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ -Pigmenten weiß opak gefärbtes Glas aus römischer Herkunft genutzt worden sein.

### 5.5.2 *Zur Herkunft des Basisglases*

Im Hinblick auf die zur Glasproduktion verwendeten Rohmaterialien hat sich vom Übergang der Antike ins Mittelalter nichts Wesentliches verändert (siehe auch Abschnitt 1.2.3.1). Aufgrund der fehlenden Nachweise für eine Glasherstellung aus den Rohstoffen muss es als unwahrscheinlich gelten, dass die Merowinger Soda-Kalk-Glas selbst lokal herstellten. Unter den Archäologen tritt immer mehr die These in den Vordergrund, dass selbst die Römer kein Glas herstellten, sondern es nur weiterverarbeiteten und es in Form von Rohglasbarren aus dem Nahen Osten importierten (Rottloff 1999). In diesem Fall wäre auch für die Merowinger der weitere Import oder die Übernahme von Rohglasbarren zu vermuten, bis dann gegen Ende des 8. Jh. n.Chr. die Pflanzenasche natürliche Soda als Alkaliquelle ablöste und die sogenannten Waldglashütten entstanden (Sellner et al. 1979).

Eine weitere Möglichkeit ist das Wiederverwenden von „römischem“ Glas („Recycling“ von Bruchglas) durch die Merowinger. Wedepohl (1998) hat ca. 30 Glasfunde des 3. – 7. Jh. n.Chr. aus dem Gräberfeld Krefeld-Gellep untersucht. Im Vergleich zu den römischen Gläsern sind die merowingerzeitlichen Gläser durch größere Schwankungen der  $\text{SiO}_2$ -Konzentration und durch erhöhte  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Konzentrationen charakterisiert. Wedepohl schließt hieraus, dass diese Gläser nicht aus einer römischen Produktion stammen können und die Merowinger selbst Glas hergestellt haben müssen. Bei der Wahl der Rohstoffe stellten sie jedoch nicht die gleichen strengen Anforderungen wie die Römer und so wurde auch eisenreicherer Sand verwendet. Die von Wedepohl beobachteten Charakteristika merowingerzeitlicher Gläser können jedoch auch anders erklärt werden. Ein (mehrfaches) Wiedereinschmelzen von „römischem“ Glas durch die Merowinger und eine damit verbundene Kontamination des Glases mit Bestandteilen des Tiegelmaterials würde ebenfalls zu stärker schwankenden  $\text{SiO}_2$ -Konzentrationen und erhöhten  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Konzentrationen führen, da es sich bei den verwendeten Schmelztiegeln meist um gebrannten Ton, also ein Material mit hohen  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Konzentrationen, handelte (Bezborodov 1975).

### 5.5.3 Die zur Färbung eingesetzten Rohstoffe

#### 5.5.3.1 Weiß gefärbte Perlen

Den merowingerzeitlichen weiß gefärbten Perlen wurde zur Färbung ein Gemisch aus  $\text{SnO}_2$  und  $\text{PbO}$  zugegeben. Das  $\text{SnO}_2$ -Pigment hatte zwischen dem 2. und 4. Jh. n.Chr. zur Weißfärbung bzw. Opazifizierung das  $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ -Pigment abgelöst (siehe Abschnitt 1.2.3.2).

Die beobachtete Korrelation zwischen der  $\text{SnO}_2$ - und  $\text{PbO}$ -Konzentration deutet auf eine bewusste Zugabe von  $\text{PbO}$  hin, die gemeinsam mit dem  $\text{SnO}_2$  erfolgte. Der Grund für die bewusste Zugabe von  $\text{PbO}$  liegt offensichtlich in der Pigmentherstellung. Laut Kingery and Vandiver (1986) entsteht ein graues Pulver, wenn metallisches Zinn alleine oxidiert wird. Tite et al. (1998) vermuten, dass eine passivierend wirkende  $\text{SnO}_2$ -Schicht eine vollständige Oxidation zu einem für die Glasfärbung gewünschten weißen Pulver verhindert und die Bildung dieser passivierenden Schicht durch die gemeinsame Oxidation mit  $\text{Pb}$  nicht erfolgt. Zusätzlich wird diese These auch durch überlieferte mittelalterliche arabische Rezepturen (ca. 700 – 1583 n.Chr.) unterstützt, in denen die gemeinsame Oxidation beider Metalle für die Pigmentherstellung keramischer Farben beschrieben wird (Allan 1973). Weiterhin fällt auf, dass  $\text{PbO}$  auch in allen bisher untersuchten weißen Glasuren enthalten ist, die mit  $\text{SnO}_2$  gefärbt bzw. getrübt wurden (Mason and Tite 1997).

Geht man davon aus, dass die beiden Metalle  $\text{Sn}$  und  $\text{Pb}$  zur Pigmentdarstellung gemeinsam oxidiert wurden, rechnet die Oxidkonzentrationen in Elementkonzentrationen um und normiert dann die Summe der beiden Konzentrationen auf 100 Gew.%, so erhält man durch die entsprechende Auftragung der  $\text{Pb}$ -Anteile gegen die absolute Häufigkeit (Anzahl der Proben) das in Abb. 5.5.1 dargestellte Histogramm.

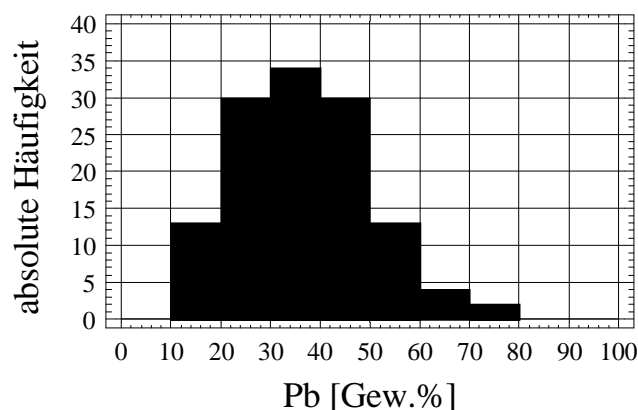


Abb. 5.5.1: Anteile an  $\text{Pb}$  am Gemisch  $\text{Pb}/\text{Sn}$  vor der Oxidation bzw. Pigmentherstellung

Der Mittelwert der Pb-Konzentration liegt mit 37,1 Gew.% knapp unter der Zusammensetzung des eutektischen Zweistoffsystems Pb/Sn mit 61,9 Gew.% Sn und 38,1 Gew.% Pb (Schmelzpunkt: 183 °C). Legierungen dieser Zusammensetzung wurden schon von den Römern als Weichlot zum Löten von Bleirohren verwendet (Paparazzo et al. 1995). Weichlot konnte also in oxidiert Form direkt als Farbpigment benutzt worden sein. Um diesen Mittelwert herum zeigen sich jedoch große Variationen im Verhältnis der beiden Komponenten.

Eine Erklärung für diese Schwankungen kann aus der Betrachtung der Zusammensetzung von antiken und frühmittelalterlichem Sn bzw. Pb und deren Legierungen entnommen werden. Die Zusammensetzung von römischen Pb/Sn-Legierungen (Zinngefäße) lässt sich in zwei Gruppen einteilen. Die häufiger vorkommende Gruppe weist im Mittel 27,8 % Pb und die andere Gruppe 21,7 % Pb auf (Gmelin 1973). Die Zugabe von Blei verbessert die Fließeigenschaften des Zinns, so dass Zinngießern auch heute einer Sn-Schmelze noch einige Gew.% Pb zusetzen. Aufgrund des Preisunterschiedes beider Metalle ist auch davon auszugehen, dass teures Zinn auch aus betrügerischen Absichten mit billigem Blei vermischt wurde. Beide Metalle konnten in relativ reiner Form (> 99 Gew.%) hergestellt werden, wurden sie jedoch miteinander vermischt bzw. legiert, so konnten sie nicht mehr voneinander getrennt werden.

Die quantitative Zusammensetzung von Pb/Sn-Legierungen und die Anteile der gegenseitigen Verunreinigungen konnte von den Merowingern nicht ermittelt werden, da beide Elemente zu ähnliche Eigenschaften aufweisen. Die einzig in der Antike bekannte Prüfung auf die Reinheit von Zinn beschreibt Plinius. Der Test beruht auf einer groben Abschätzung des Schmelzpunktes. Papyrus dürfe nicht durch das Versengt werden reißen, sondern nur durch das Gewicht des Metalls, wenn man es geschmolzen daraufschütte. Entzündete sich das Papyrus so wurde davon ausgegangen, dass das Zinn Blei enthält (Gmelin 1971).

Da wie gezeigt stark variierende Pb/Sn-Legierungen im Umlauf waren und sie nur sehr schwer von den Merowingern zu unterscheiden waren, sind die beobachteten starken Variationen verständlich. Selbst ein genaues Abwiegen der beiden Ausgangsmetalle bzw. das gewollte Schmelzen der beiden Metalle im Bereich der eutektischen Zusammensetzung hätte zu erheblichen Streuungen geführt.



### 5.5.3.2 *Grün, orange und braun gefärbte Perlen*

Vor allem mittelalterliche Rezepturen zur Cu-Pigmentherstellung für die Glasfärbung sind überliefert worden. Hieraus können wichtige Informationen entnommen werden. So hat Heraclius über die Farben und Künste der Römer geschrieben (Ilg 1970). Ilg hat die Entstehung dieser Texte in den Zeitraum vom 10. bis 12. Jh. n.Chr. datiert. Einige weitere Rezepte sind von Theophilus Presbyter etwa um das 11. Jh. n.Chr. geschrieben worden (Theobald 1933). All diese Rezepturen haben eine Gemeinsamkeit, es wird als einleitender Schritt die Oxidation von Kupfer, Messing bzw. Blei beschrieben, d.h. zur Pigmentherstellung wurden Metalle bzw. Legierungen oxidiert. Weiterhin konnten Schiegl et al. (1990) zeigen, dass auch blaue und grüne Kupferpigmente im Zeitraum von ca. 2480 v.Chr. – 100 n.Chr. aus oxidiertem Bronze hergestellt wurden.

Auch bei den durch unterschiedliche Kupferspezies grün, orange und braun gefärbten Perlen gibt es Hinweise, die auf eine Verwendung von Metallen bzw. Legierungen zur Pigmentherstellung hindeuten. So lässt die Anwesenheit der Elemente Zinn und Zink (siehe Abschnitt 5.3.2) auf die Verwendung von Bronze bzw. Messing schließen, wie auch die mit Hilfe der orts aufgelösten Analytik nachgewiesenen PbO- und SnO<sub>2</sub>-Einschlüsse in reliktschen Kupferoxidpartikeln (siehe z.B. Abb. 5.3.22B). Anhand der BSE-Bilder kann jedoch nicht unterschieden werden, ob die Elemente Pb und Sn unbewusst z.B. als Bestandteil einer bleihaltigen Bronze eingebracht wurden oder ob die Metalle vor der Oxidation bzw. Pigmentherstellung bewusst miteinander gemischt wurden.

Die These, dass den Merowingern oxidierte Metalle bzw. Legierungen als Ausgangsstoffe der Pigmentherstellung dienten, wurde mit Hilfe der RFA-Ergebnisse überprüft. Hierzu wurden die Konzentrationen an Cu/Cu<sub>2</sub>O/CuO, SnO<sub>2</sub>, ZnO und PbO in Elementkonzentrationen umgerechnet und anschließend auf 100 % normiert. In Abb. 5.5.2 sind die erhaltenen Histogramme der Cu-Konzentration im Ausgangsgemisch zur Pigmentherstellung für grün (A), orange (B) und braun (C) gefärbte Perlen gezeigt. Im Gegensatz zu den grün und braunfarbenen Perlen zeigt die Cu-Konzentration der orangenen Farbkomponente kein Maximum zwischen 20 und 30 Gew.%, sondern die meisten Perlen sind mit relativ reinem Kupfer (90 – 100 Gew.%) gefärbt. Einen Einzelfall stellt die Probe ES 270/o2 mit einer Cu-Konzentration von 22,3 Gew.% und einer PbO-Konzentration von 63,7 Gew.% dar.

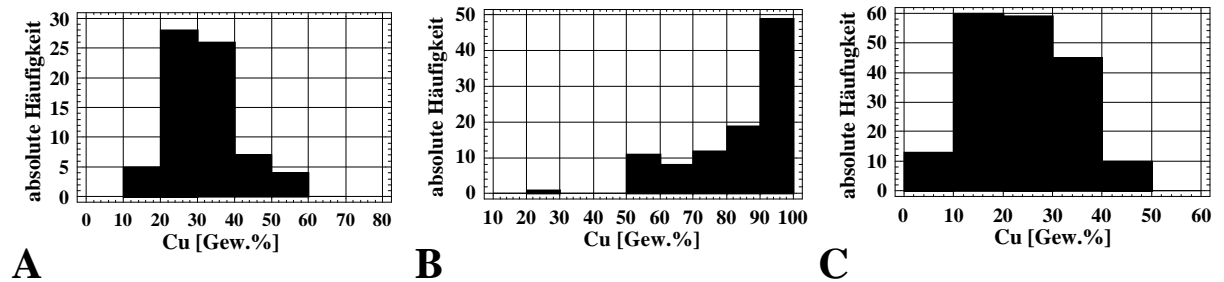


Abb. 5.5.2: Histogramme der Cu-Konzentration im Ausgangsgemisch für die Pigmentherstellung grün (A), orange (B) und braun (C) gefärbter Perlen

In Abb. 5.5.3 sind die berechneten Pb-Konzentrationen in den entsprechenden Ausgangsgemischen der Pigmentherstellung gezeigt. Falls das Pb in allen drei Farbgruppen als Folge der Verwendung einer verbleiten Bronze unbewusst hinzugegeben wurde, so sollte bei allen drei Farbgruppen etwa die gleiche Häufigkeitsverteilung auftreten. Dies ist, wie schon bei den Kupfergehalten, nicht der Fall. Einen Sonderfall stellt wiederum die orange Farbkomponente dar. Die Häufung der Pb-Konzentration im Bereich von 0 – 10 Gew.% kann als unbewusste Pb-Zugabe interpretiert werden, da dies übliche Pb-Gehalte in antiken und frühmittelalterlichen verbleiten Bronzen und Messingproben sind (siehe Abb. 5.5.6). Die Maxima der Pb-Konzentrationen der grün und braun gefärbten Perlen bei ca. 45 bzw. 55 Gew.% deuten, im Gegensatz zu den orangefarbenen Perlen, auf eine bewusste zusätzliche Pb-Zugabe hin. Bei den orange gefärbten Perlen nehmen 11 Stück aus Grab ES 197 sowie die Perle ES 270/o2 aufgrund der hohen ermittelten Pb-Anteile von 30 – 40 Gew.% bzw. 60 – 70 Gew.% eine Sonderstellung ein (siehe auch Abschnitt 5.3.2.2.4). Bei diesen 12 orangefarbenen Perlen deuten die hohen PbO-Gehalte der berechneten Ausgangslegierung auf eine bewusste zusätzliche Pb-Zugabe hin.

Unabhängig von der produzierten Farbe ist der allgemeine Vorteil der Zugabe von PbO in eine Glasschmelze die Senkung der benötigten Schmelz- bzw. Verarbeitungstemperatur (siehe Abb. 1.2.3). Die Senkung der benötigten Temperaturen war ein enormer Gewinn, denn damit waren geringere Ansprüche an die Ofentechnologie und ein niedrigerer Brennstoffverbrauch verbunden. In keltischen und römischen opak gefärbten Gläsern ist PbO ebenfalls enthalten (siehe Abschnitt 1.2.3.2).

In Abb. 5.5.4 sind die berechneten Sn-Konzentrationen in den jeweiligen Ausgangsgemischen der Pigmentherstellung gezeigt. Während die Histogramme der Farbkomponente zur Herstellung orange und braun gefärbter Perlen eine unbewusste Zugabe von Zinn anzeigen, wird im

Gegensatz dazu die Häufigkeitsverteilung der Sn-Konzentration grünfarbener Perlen als Folge einer absichtlichen Zugabe interpretiert. Die Sn-Zugabe zur Bildung des trübenden Pigmentes  $\text{SnO}_2$  macht auch nur für die grün gefärbten Perlen einen Sinn, da sie im Gegensatz zu den braun und orangefarbenen Perlen nicht durch Pigmente opazifiziert sind (siehe Abschnitt 5.3.3.2). Durch die Variation der  $\text{SnO}_2$ - und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Konzentration ließen sich dunkelgrüne bis helltürkise Farbtöne erzielen (siehe Abschnitt 5.3.7). Da  $\text{SnO}_2$  nicht allen grün gefärbten Perlen zugesetzt wurde, erklärt dies auch die beobachtete bimodale Verteilung der Häufigkeit (siehe Abb. 5.5.4A). Eine Einzelstellung nimmt die braunfarbene Perle EN 86/b6 mit 55,0 Gew.% Sn ein.

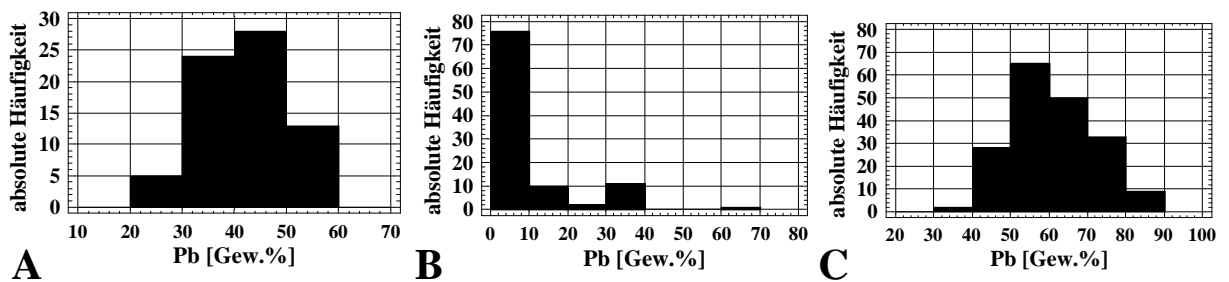


Abb. 5.5.3: Histogramme der Pb-Konzentration im Ausgangsgemisch für die Pigmentherstellung grün (A), orange (B) und braun (C) gefärbter Perlen

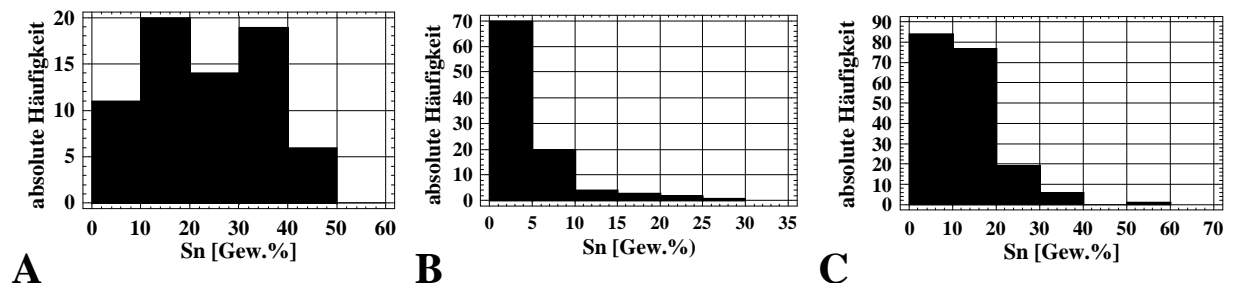


Abb. 5.5.4: Histogramme der Sn-Konzentration im Ausgangsmaterial für die Pigmentherstellung grün (A), orange (B) und braun (C) gefärbter Perlen

Alle Häufigkeitsverteilungen der berechneten Zn-Konzentration in den jeweiligen Ausgangsgemischen der Pigmentherstellung deuten auf eine unbewusste Zugabe hin. (siehe Abb. 5.5.5). Die Probe KG 254/o1 ist mit einer Zn-Konzentration von 29,3 Gew.% aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Zusammenfassend lässt sich den Histogrammen entnehmen, dass die Farbkomponente zur Herstellung orangefarbener Perlen aus oxidiertem Cu bzw. einer oxidierten kupferhaltigen

Legierung besteht<sup>45</sup>. Im Gegensatz dazu sind in der braunen Farbkomponente zusätzlich Pb und Fe (FeO als internes Reduktionsmittel, siehe Abschnitt 5.3.4.4) und in der grünen Farbkomponente Pb und Sn enthalten.

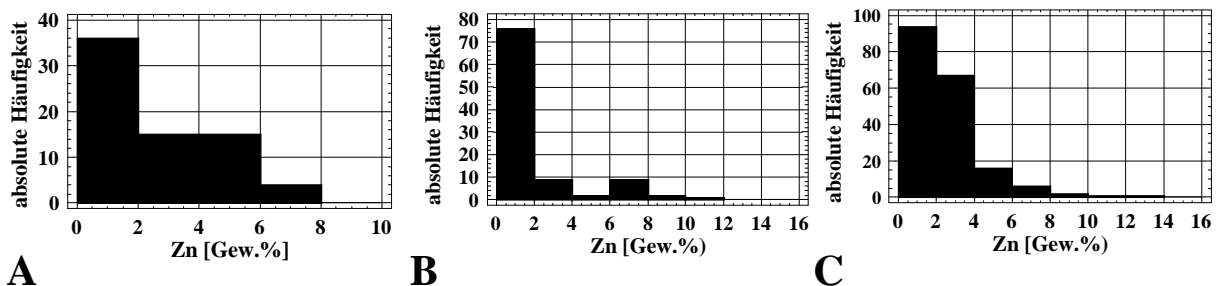


Abb. 5.5.5: Histogramme der Zn-Konzentration im Ausgangsmaterial für die Pigmentherstellung grün (A), orange (B) und braun (C) gefärbter Perlen

Da die Farbkomponente zur Herstellung orange gefärbter Perlen die einfachste Zusammensetzung aufweist, bietet dies die Möglichkeit, die Häufigkeiten der berechneten Zusammensetzungen der Ausgangslegierungen direkt mit Analyseergebnissen frühmittelalterlicher kupferhaltiger Legierungen zu vergleichen. Hierdurch kann überprüft werden, ob häufig vorhandene Typen kupferhaltiger Legierungen, wie zu erwarten ist, auch häufig zur Pigmentherstellung eingesetzt wurden. Für den Vergleich wurden die Analyseergebnisse von 49 kupferhaltigen Legierungen verwendet, die im frühbairischen Gräberfeld Straubing-Bajuwarenstraße (819 Bestattungen von der Mitte des 5. Jh. n.Chr. bis zum Ende des 7. Jh. n.Chr.) gefunden wurden (Görgl et al. 1998). In Abb. 5.5.6 ist das ternäre Diagramm der aus orangefarbenen Glasperlen (n=100) berechneten Sn-, Pb- und Zn-Anteile der zur Färbung verwendeten kupferhaltigen Legierungen dargestellt. Zusätzlich sind zum Vergleich Analyseergebnisse antiker (Dungworth 1997) und frühmittelalterlicher kupferhaltiger Legierungen (Görgl et al. 1998) gezeigt.

Die aus den Perlen berechneten Zusammensetzungen der Legierungen zeigen, wie auch die analysierten frühmittelalterlichen kupferhaltigen Legierungen, große Variationen in der Zusammensetzung. Mit Ausnahme der ermittelten hohen Pb-Konzentrationen insbesondere von 11 Perlen aus dem Grab ES 197 und der Perle ES 270/o2 (in Abb. 5.5.6 markiert) zeigen sich Anhäufungen und „Einzelstücke“ in gleichen Bereichen des Diagramms. Die hohen Pb-Gehalte der 12 angesprochenen Perlen werden als Folge einer bewussten weiteren Zugabe

<sup>45</sup> Nur einigen wenigen orange gefärbten Perlen wurde zusätzlich Pb zugesetzt (siehe Abb. 5.5.3B).

von Pb interpretiert (siehe auch Abschnitt 5.3.2.2.4). Aufgrund des Mangels an Vergleichsdaten für frühmittelalterliche kupferhaltige Legierungen kann nicht gesagt werden, ob die auch aus anderen Perlen berechneten erhöhten Pb-Gehalte der Ausgangslegierungen (schraffierter Bereich in Abb. 5.5.6) ebenfalls die Folge einer bewussten Pb-Zugabe sind oder ob auch bleireichere kupferhaltige Legierungen im Umlauf waren, die in diesem frühbairischen Gräberfeld nicht vertreten waren. Zusammenfassend kann aus Abb. 5.5.6 jedoch entnommen werden, dass sich die Zusammensetzungen frühmittelalterlicher kupferhaltiger Legierungen auch in den Zusammensetzungen der Perlen widerspiegelt.

Einzelne aus den orangefarbenen Perlen berechnete Zusammensetzungen von Legierungen tendieren zu den älteren römischen kupferhaltigen Legierungen des 1. und 2. Jh. n.Chr., die durch hohe Zn- sowie niedrige Sn-Konzentrationen charakterisiert sind. Es könnte sich bei diesen Proben also um deutlich ältere Exemplare handeln. Dass Perlen teilweise über mehrere Generationen weitergegeben wurden, konnte an einer weiß gefärbten Perle nachgewiesen werden (siehe Abschnitt 5.3.2.2).

Mit der kupferhaltigen Legierung kamen weitere Bestandteile in die grün, orange und braun gefärbten Glasperlen. So enthalten frühmittelalterliche kupferhaltige Legierungen im Durchschnitt 1 bis 2 Gew.% und in Einzelfällen sogar bis zu 5 Gew.% Fe (Görgl et al. 1998). Da mit der Farbkomponente meist mehr  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in die Glasperle gelangte als im Basisglas enthalten war, erklärt dies die beobachteten höheren Korrelationen der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Konzentration mit den Bestandteilen der zugesetzten Farbkomponente, als mit dem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt des Basisglases (siehe Abschnitt 5.3.2).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Merowinger offensichtlich mit Ausnahme der scheinbar relativ selten vorkommenden reinen Messingproben, jede verfügbare kupferhaltige Legierung zur Pigmentherstellung eingesetzt haben. Da sie Cu in allen Oxidationsstufen als Farbpigment nutzten (siehe Abschnitt 5.3.3), mussten sie über empirische Kenntnisse der Beeinflussung der Schmelzatmosfera (reduzierend oder oxidierend) sowie über die Wirkung interner Reduktionsmittel verfügt haben. Untersuchungen mit Hilfe des Lichtmikroskops an reliktschen Kupferoxidpartikeln<sup>46</sup> haben gezeigt, dass offensichtlich ein Gemisch beider Cu-Oxide eingesetzt wurde. Beide Oxide sind unter dem Lichtmikroskop voneinander zu unter-

---

<sup>46</sup> Diese wurden vorher mit Hilfe der ESMA bzw. des REM als solche identifiziert.

scheiden, da  $\text{Cu}_2\text{O}$  gelb bzw. rot erscheint, während  $\text{CuO}$  schwarz gefärbt ist. Ein Gemisch dieser beiden Oxide ist das Produkt einer nicht vollständigen Oxidation von Kupfer.

Zur Herstellung der grün gefärbten Perlen ( $\text{CuO}$ ) wurde eine oxidierend und zur Herstellung der orangefarbenen Perlen eine reduzierend wirkende Schmelzatmosfera benötigt. Es konnte auch zur Bildung von  $\text{Cu}_2\text{O}$  aus  $\text{CuO}$  ein Reduktionsmittel wie z.B. Holzkohle (Cable and Smedley 1987) zugegeben worden sein. Im Gegensatz zu  $\text{FeO}$  ist Holzkohle als internes Reduktionsmittel schwer nachweisbar, da sie vollständig verflüchtigt wird.

Zur Bildung von elementarem Kupfer wurde zur Braunfärbung der Perlen Eisenverhüttungsschlacke (Wüstit) aus dem Rennfeuerverfahren als internes Reduktionsmittel zugesetzt. Hierdurch wurden weitere Verunreinigungen wie z.B. Mn, Al oder Ca in die Glasperlen eingetragen (siehe Abb. 5.3.23). Vor allem ist, wie bei den gelb gefärbten Perlen gezeigt wurde (siehe Abschnitt 5.3.5), davon auszugehen, dass durch die Präparation der Pigmente weitere Kontaminationen mit dem Material des Schmelztiegels erfolgten.

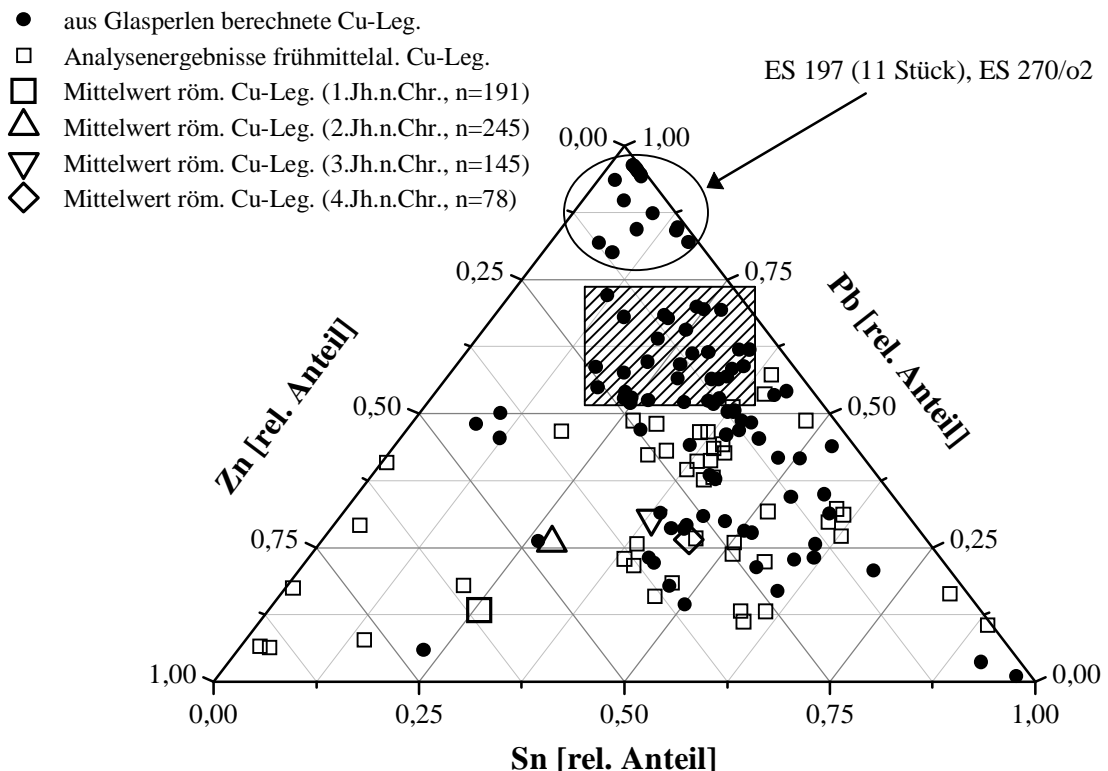


Abb. 5.5.6: Ternäres Diagramm der aus orangefarbenen Glasperlen ( $n=100$ ) berechneten Zinn-, Blei und Zinkanteile der zur Färbung verwendeten kupferhaltigen Legierungen sowie Analysenergebnisse antiker und frühmittelalterlicher kupferhaltiger Legierungen im Vergleich (Dungworth 1997, Görgl et al. 1998)

### 5.5.3.3 *Gelb gefärbte Perlen*

Die merowingerzeitlichen gelbfarbenen Perlen wurden mit Hilfe des Bleistannats  $\text{PbSnO}_3$  gefärbt (siehe Abschnitt 5.3.3.5). Das kubische  $\text{PbSnO}_3$  hatte zwischen dem 2. und 4. Jh. n.Chr. Bleiantimonat ( $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ) als Gelbpigment abgelöst, also etwa zur gleichen Zeit, in der das Zinn auch das Antimon in weißen Pigmenten ersetzte (siehe Abschnitt 1.2.3.2).

Die Anwesenheit von  $\text{Cu(II)}$ -Ionen führt je nach Konzentration von einem leicht grünen Farbstich bis hin zu einem satten hellgrünen Farbton (siehe Abschnitt 5.3.2.2.3 bzw. 5.3.2.2.6).

Wie im Abschnitt 5.3.5 gezeigt werden konnte, wurde das Farbpigment  $\text{PbSnO}_3$  separat hergestellt und anschließend mit einem Soda-Kalk-Glas gemischt. Die Darstellung des Farbpigmentes erfolgte durch das Erhitzen von  $\text{PbO}$  und  $\text{SnO}_2$  in Reaktionstiegeln aus gebranntem Ton. Ob im gleichen Tiegel auch eine gemeinsame Oxidation von  $\text{Pb}$  und  $\text{Sn}$  erfolgte, konnte nicht festgestellt bzw. ausgeschlossen werden. Bestandteile des Keramikmaterials wurden durch das in hohen Konzentrationen vorliegende  $\text{PbO}$  angegriffen und teilweise von der Schmelze resorbiert. Dies hatte zur Folge, dass das Farbpigment mit den Bestandteilen der Keramik (vor allem  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) verunreinigt wurde. Hierdurch lassen sich die großen Schwankungen, die bei der Zusammensetzung der gelb gefärbten Perlen beobachtet wurden, erklären (siehe Abschnitt 5.3.2.2.6).

In Abb. 5.5.7 sind die Häufigkeiten der berechneten  $\text{SnO}_2$ -Konzentrationen im Ausgangsgemisch  $\text{PbO/SnO}_2$  der Pigmentdarstellung gezeigt. Da Arsen und Antimon typische Begleiter des Bleis sind und eine signifikante Korrelation zwischen den drei Elementen besteht (siehe Tab. 5.3.15), ist von einem gemeinsamen Eintrag auszugehen. Aus diesem Grunde wurde aus den Konzentrationen von  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  und  $\text{PbO}$  jeweils eine Summenkonzentration berechnet. Der Mittelwert des  $\text{SnO}_2$ -Anteiles am Ausgangsgemisch beträgt  $11,4 \pm 4,3$  Gew.% ( $\pm 1$  Sigma). Die Berechnung in elementarer Form führt zu einem  $\text{Sn}$ -Anteil von  $9,9 \pm 3,9$  Gew.%.

Bislang sind ca. 550 gelbfarbene Perlen von archäologischer Seite datiert worden<sup>47</sup>. Mit Hilfe dieser Datierung von Gräbern, aus denen gelb gefärbte Perlen untersucht wurden, konnten die ermittelten Zusammensetzungen auch in Abhängigkeit der Zeit untersucht werden.

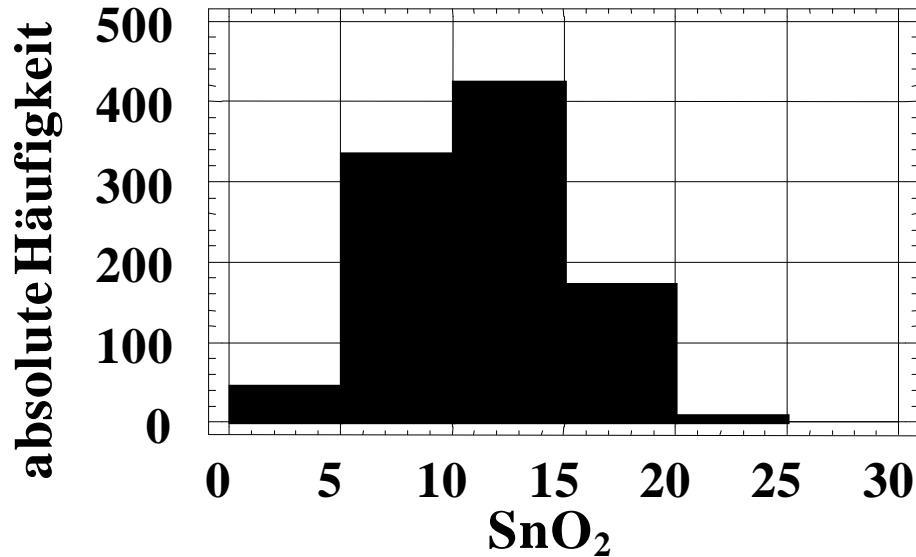


Abb. 5.5.7: Häufigkeiten der berechneten SnO<sub>2</sub>-Konzentration am Gemisch PbO + As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / SnO<sub>2</sub>

In Abb. 5.5.8 sind die Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- (A) und As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konzentrationen (B) in gelb gefärbten Perlen gegen die Zeit aufgetragen. Es fällt auf, dass trotz gleichbleibender PbO-Konzentration (siehe Mittelwerte der gebildeten Cluster im Anhang 7.3.5) zu Beginn des 7. Jh. n.Chr. Perlen mit deutlich erhöhten As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konzentrationen in Erscheinung treten<sup>48</sup>. Dass es sich hierbei vermutlich um Blei aus einer Schwarzwälder Lagerstätte handelt, konnte mit Hilfe der Bleiisotopenanalyse gezeigt werden (siehe Abschnitt 5.3.6). Allen Anzeichen nach handelt es sich hierbei um die frühesten indirekten Beweise für den frühmittelalterlichen Pb- bzw. Ag-Bergbau im Schwarzwald, der demnach zu Beginn des 7. Jh. n.Chr. einsetzte (Goldenberg 1999). Dass dieses As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-haltige Bleioxid zu Beginn des 7. Jh. n.Chr. bis in niederrheinische Gräberfelder (Saffig) nachgewiesen werden konnte, zeigt, dass es aus dem Schwarzwald dorthin transportiert wurde. Eine weitere Erklärung wäre eine zentrale Produktion der Perlen, d.h. nicht das Blei bzw. Bleioxid wurde über größere Strecken transportiert,

<sup>47</sup> Die Datierungen der Perlen wurden einem Bericht von Herrn Ch. Matthes entnommen. Im Einzelnen handelt es sich um Perlen aus EN (75 Stück aus 14 Gräbern), GG (12/5), GH (249/36), KG (139/9) und SG (75/9).

<sup>48</sup> Aufgrund ihrer frühen Datierung und gleichzeitig hohen Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konzentration, stellen die vier markierten Perlen aus Grab KG 2396 eine Ausnahme dar. Bei diesem Grab muss die Sicherheit der Datierung überprüft werden.



sondern die fertigen Perlen. Eine zentrale Produktion ist jedoch aufgrund der stark schwankenden Zusammensetzungen der Perlen (Kleingruppenbildung) sehr unwahrscheinlich (siehe Abschnitt 5.3.2).

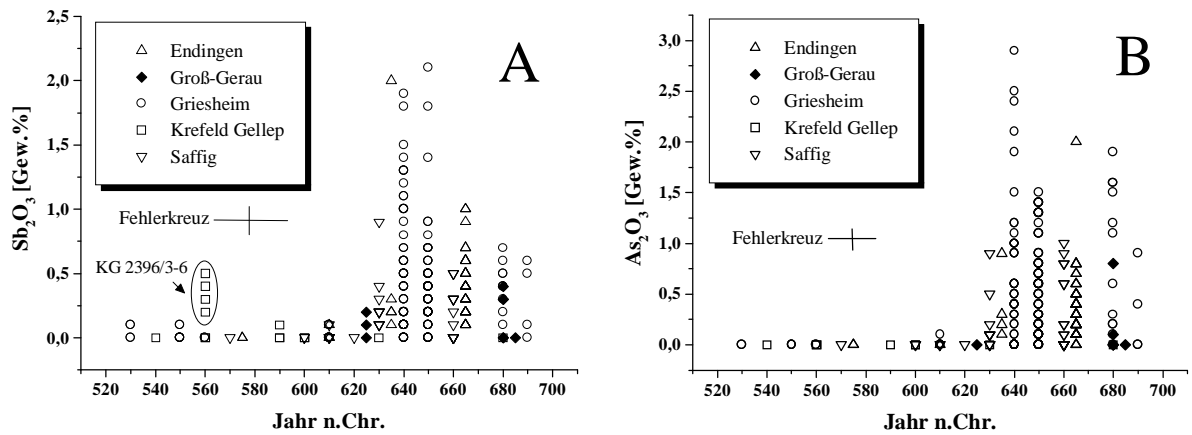


Abb. 5.5.8:  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ - (A) und  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Konzentrationen (B) in gelb gefärbten Perlen gegen die Zeit

Im Vergleich zu den merowingerzeitlichen Perlen weisen die spätrömischen Perlen (siehe Abschnitt 5.4.1) einen hohen Basisglasanteil auf. Sollte im Verlaufe des frühen Mittelalters die zur Verfügung stehende Menge an Soda-Kalk-Glas knapp geworden sein, so könnte sich das neben einer geringeren Gesamtzahl hergestellter Perlen auch in einem geringeren Anteil des Basisglases in den Perlen widerspiegeln. In Abb. 5.5.9A sind stellvertretend für den Anteil des Basisglases die  $\text{SiO}_2$ -Konzentrationen gegen die Zeit dargestellt. Da  $\text{SiO}_2$  auch als Verunreinigung des Farbpigmentes in die Perlen gelangte, sind in Abb. 5.5.9 zusätzlich auch die  $\text{CaO}$ - (B),  $\text{SnO}_2$ - (C) und  $\text{PbO}$ -Konzentrationen (D) gegen die Zeit gezeigt.

Anzeichen für einen aufkommenden Mangel von Basisglas im Verlaufe des frühen Mittelalters, d.h. eine kontinuierliche Abnahme der  $\text{SiO}_2$ - oder  $\text{CaO}$ -Konzentration (Basisglas) bzw. Zunahme der Anteile an  $\text{SnO}_2$  und  $\text{PbO}$  (Farbkomponente) konnte nicht beobachtet werden.

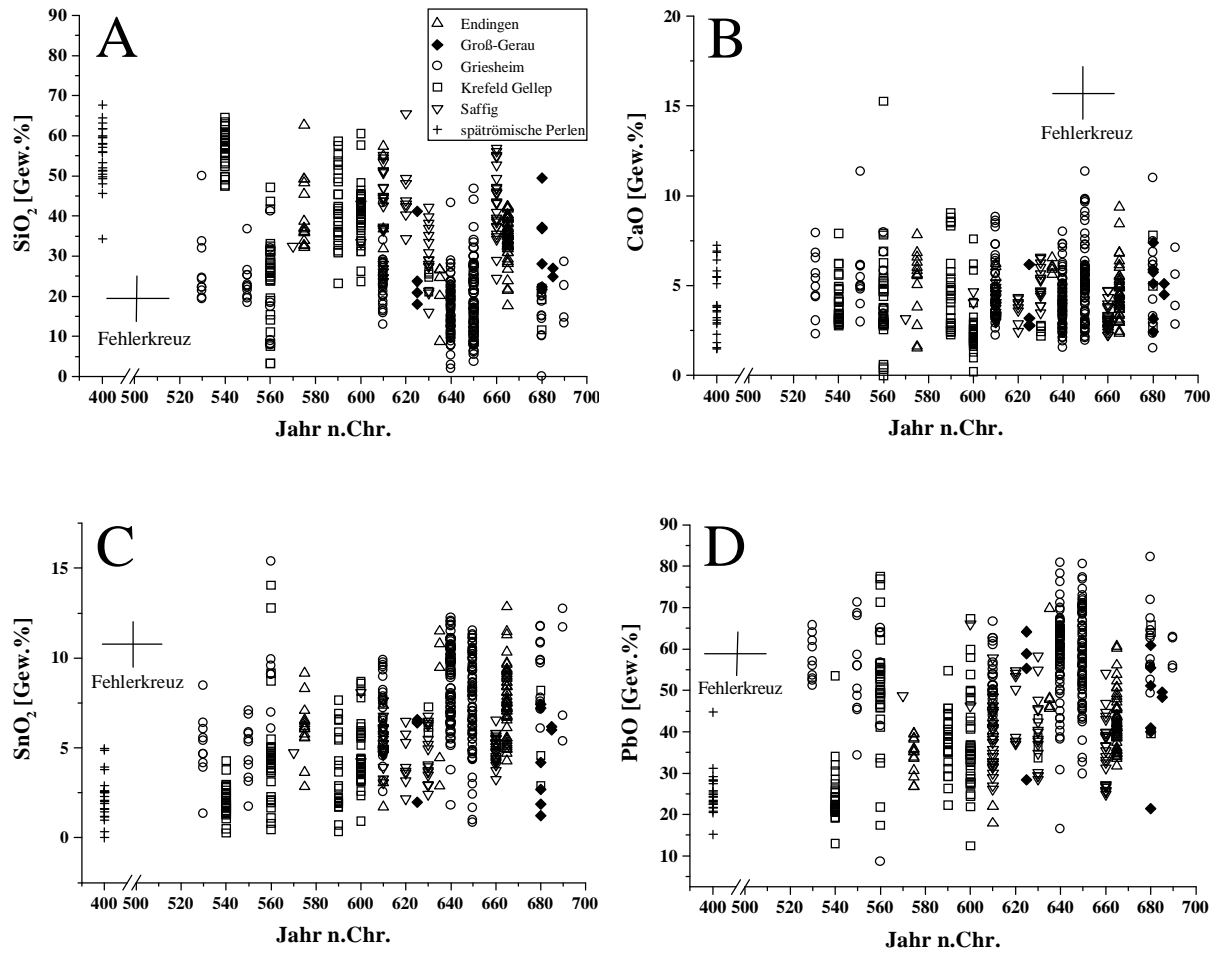


Abb. 5.5.9: Anteil der  $\text{SiO}_2$ - (A),  $\text{CaO}$ - (B),  $\text{SnO}_2$ - (C) und  $\text{PbO}$ -Konzentrationen (D) in gelb gefärbten Perlen gegen die Zeit

## 6 Literaturverzeichnis

- Adams, F., Adriaens, A., Aerts, A., De Raedt, I., Janssens, K., Schalm, O., **1997**, Micro and surface analysis in art and archaeology, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **12**, 257-265.
- Ahmed, A.A., Ashour, G.M., **1981**, Effect of heat treatment on the crystallisation of cuprous oxide in glass, *Glass Technology* **22**, 24-33.
- Allan, J.W., **1973**, Abu'l Quasim's treatise on ceramics, *Iran* **11**, 111-120.
- Ament, H., **1977**, Chronologische Untersuchungen an fränkischen Gräberfeldern der jüngeren Merowingerzeit im Rheinland, *Ber. RGK* **57**.
- Archäologisches Landesmuseum Baden-Württemberg (Hrsg.), **1997**, *Die Alamannen*, Theiss-Verlag, Stuttgart.
- Begemann, F., Schmitt-Strecker, S., Pernicka, E., **1989**, *Isotopic composition of lead in early metal artefacts - results, possibilities and limitations*, Proceedings of the International Symposium on Old World Archaeometallurgy, Heidelberg 1987, *Der Anschnitt* **22**, 269-278.
- Bérenger, D., **1995**, Der frühgeschichtliche Fundplatz „Auf dem Hagen“ in Hiddenhausen-Oetinghausen, Kreis Herford, *Ausgrabungen und Funde in Westfalen-Lippe* **9B**, 174-177.
- Berg, H.J., Dümecke, G., Erhardt, H., Höppner, K., Jugelt, P., Jurczyk, J., Kiessling, R., Kleinstück, K., Lechmann, E., Luft, B., Mudrack, D., Richter, K., Sanner, G., Schiek, M., Schindler, R., Wehner, B., **1989**, *Röntgenfluoreszenzanalyse – Anwendungen in Betriebslaboratorien*, 2. überarb. und erw. Aufl., Ehrhardt, H. (Hrsg.), Springer, Berlin.
- Bezborodov, M.A., **1975**, *Chemie und Technik der antiken und mittelalterlichen Gläser*, Verlag Philipp von Zabern, Mainz.
- Biavati, A., Verità, M., **1989**, The glass from Frattesina, a glassmaking centre in the Late Bronze Age, *Rivista della Staz. Sper. Vetro* **4**, 295-303.
- Bichlmeier, S., **1997**, *Untersuchung merowingerzeitlicher Glasperlen unterschiedlicher Farbgruppen und Fundorte mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse zur Bestimmung der Glasmatrix*, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt.
- Bichlmeier, S., Heck, M., Hoffmann, P., **1999**, Non-destructive glass matrix determination of beads of the merovingian time, in: *Proceedings of the European Conference on Energy Dispersive X-Ray Spectrometry 1998*, Fernandez, J.E. und Tartari, A. (Hrsg.), Bologna, 311-315.

- Bimson, M., **1987**, Opaque red glass: A review, in: *Early Vitreous Materials, British Museum Occasional Paper 56*, Bimson, M. und Freestone, I.C. (Hrsg.), 165-171.
- Braun, C., **1983**, Analysen von Gläsern aus der Hallsteinzeit mit einem Exkurs über römische Fenstergläser, in: Frey, O. (Hrsg.), *Glasperlen der vorrömischen Eisenzeit I, Marburger Studien zur Vor- und Frühgeschichte 5*, 129-175.
- Brill, R.H., **1970**, The chemical interpretation of the texts, in: Oppenheim et al., *Glass and glassmaking in ancient Mesopotamia*, Corning Museum of Glass, New York, 105-128.
- Brill, R.H., **1992**, Chemical analyses of some glasses from Frattesina, *Journal of Glass Studies 34*, 11-22.
- Brill, R.H., Cahill, N.D., **1988**, A read opaque glass from Sardis and some thoughts on red opaques in general, *Journal of Glass Studies 30*, 16-28.
- Brunner, G., **1986**, Ion-induced X-Ray emission: Parameter set for attenuation corrections, *Isotopenpraxis 22*, 12-16.
- Buchta-Hohm, S., Hoffmann, P., Sasse, B., **1992**, Zur Farbgebung merowingerzeitlicher Glasperlen - Optische Farbklassifikation und Bestimmung der farbgebenden Komponenten mit Hilfe der zerstörungsfreien Röntgenfluoreszenzanalyse am Beispiel der Friedhöfe von Donaueschingen und Eichstetten, *Archäologisches Korrespondenzblatt 22*, 267-278.
- Cable, M., Smedley, J.W., **1987**, The replication of an opaque red glass from Nimrud, in: *Early Vitreous, British Museum Occasional Paper 56*, M. Bimson, M. und Freestone, I.C. (Hrsg.), 151-164.
- Callmer, J., Heck, M., Hoffmann, P., Theune, C., **1997**, Glasperlenproduktion im Frühmittelalter, *Ethnographisch-Archäologische Zeitschrift 38*, 225 – 234.
- Castritius, H., **1996**, Die Inschrift des Augsburger Siegesaltars als Quelle der Erkenntnis zur Großstamm bildung bei den Germanen, in: *Niederbiber, Postumus und der Limesfall*, Schallmeier, E. (Hrsg.), Saalburgmuseum Bad Homburg v.d.H.
- Chambon, R., Arbman, H., **1952**, Deux fours a verre d'epoque Mérovinquienne a Macquenoise (Belgique), 199-232, in: *Meddelanden Från Lunds Universitets Historika Museum*, Arbman, H. (Hrsg.), CWK Gleerup, Lund.
- Cox, G.A., Ford, B.A., **1993**, The long-term corrosion of glass by ground-water, *J. Mater. Sci. 28*, 5637-5647.
- Cox, G.A., Ford, B.A., **1989**, The corrosion of glass on the sea bed, *J. Mater. Sci. 24*, 3146-3153.

- Czygan, W., **1987**, Chemische Zusammensetzung der Gläser, 278-295, in: *Der runde Berg bei Urach VI*, Koch, U. (Hrsg.), Heidelberg.
- Denninger, E., **1959**, Physikalisch-chemische Untersuchungen an Glasperlen der Merowingerzeit, *Fundberichte aus Schwaben* **15**, 80-83.
- Dubernet, S., Schvoerer, M., **1996**, Verres romains à scènes de spectacles d'Exisum, II. Origine de la couleur et implications technologiques, *Verre* **2**, 26-32.
- Dubernet, S., Schvoerer, M., Belhache, P., Garnier, J.F., **1996**, Verres romains à scènes de spectacles d'Exisum, I. Description et composition Physico-chimique, *Verre* **2**, 12-25.
- Dungworth, D., **1997**, Roman copper alloys: Analysis of artefacts from Northern Britain, *Journal of Archaeological Science* **24**, 901-910.
- Frána, J., Maštelka, A., Venvlová, N., **1987**, Neutron activation analysis of some ancient glasses from Bohemia, *Archeometry* **29**, 69-89.
- Freestone, I.C., **1987**, Composition and microstructure of early opaque red glass, in: *Early Vitreous Materials, British Museum Occasional Paper* **56**, M. Bimson, M. und Freestone, I.C. (Hrsg.), 173-191.
- Freestone, I.C., Meeks, N.D., Middleton, A.P., **1985**, Retention of phosphate in buried ceramics: An electron microbeam approach, *Archeometry* **27**, 161-177.
- Geilmann, W., **1955**, Beiträge zur Kenntnis alter Gläser III, insbesondere deutscher Gläser des 10. bis 18. Jahrhunderts, *Glastechn. Ber.* **28**, 146-156.
- Geilmann, W., **1956**, Beiträge zur Kenntnis alter Gläser IV, Die Zersetzung alter Gläser im Boden, *Glastechn. Ber.* **145**, 145-168.
- Geilmann, W., Brückbauer, T., **1954**, Beiträge zur Kenntnis alter Gläser II., Der Mangengehalt alter Gläser, *Glastechn. Ber.* **27**, 456-459.
- Geilmann, W., Jennemann, H., **1953**, Der Phosphatgehalt alter Gläser und seine Bedeutung für die Schmelztechnik, *Glastechn. Ber.* **26**, 259-263.
- Geuenich, D., **1997**, *Geschichte der Alamannen*, W. Kohlhammer Verlag, Stuttgart.
- Glas der Caesaren*, **1988**, D.B. Harden, H. Hellenkemper, K. Painter, D. Whitehouse (Hrsg.), Olivetti, Mailand.
- Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, **1971**, Zinn – Teil A Geschichtliches und Vorkommen, 8. Aufl., Gmelin-Institut (Hrsg.), Verlag Chemie, Weinheim, 21.
- Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, **1973**, Blei – Teil A Geschichtliches, 8. Aufl., Gmelin-Institut (Hrsg.), Verlag Chemie, Weinheim, 215.
- Goldenberg, G., **1999**, persönliche Mitteilung.
- Göldner, H., **1996**, persönliche Mitteilung.

- Gögl, R., Strel, C., Wobruschek, P., **1998**, Röntgenfluoreszenzanalyse von Bronzefunden aus dem Gräberfeld Straubing-Bajuwarenstraße, in: *Das frühbairische Gräberfeld Straubing-Bajuwarenstraße I, Internationale Archäologie 30*, Geisler, H. (Hrsg.), Rahden.
- Greiner-Wronowa, E., Stoch, L., **1996**, Influence of environment on surface of the ancient glasses, *J. Non. Cryst. Solids* **196**, 118-127.
- Guyan, W.U., **1965**, Das alamannische Gräberfeld von Schleithem-Hebsack, *Material. Vor- und Frühgesch. Schweiz* **5**, Basel.
- Haack, U., Lévêque, J., **1994**, Dem Blei auf der Spur, Bleisotope – Anwendungen in Lagerstättenkunde, Archäometrie und Umweltforschung, *Spiegel der Forschung* **11**, 31-34.
- Haberey, W., **1960**, Das Glas im Rheinland zur Frankenzeit, in: *Annales du Congrès International d'Etude Historique de Verre*, Liège, 63-68.
- Hall, M.E., Yablonsky, L., **1998**, Chemical analyses of Sarmatian glass beads from Pokrova, Russia, *Journal of Archaeological Science* **25**, 1239-1245.
- Hartmann, G., Kappel, I., Grotr, K., Betty, A., **1997**, Chemistry and technology of prehistoric glass from Lower Saxony and Hesse, *Journal of Archaeological Science* **24**, 547-559.
- He, F., Van Espen, P.J., **1991**, General approach for quantitative energy dispersive x-ray analysis based on Fundamental Parameters, *Analytical Chemistry* **63**, 2234-2244.
- Heck, M., Hoffmann, P., **2000**, Rohstoffe für die Farbgebung merowingerzeitlicher Glasperlen, *Proceedings der Jahrestagung Archäometrie und Denkmalpflege*, Dresden, 29.-31.3.2000, 110–112.
- Heck, M., Hoffmann, P., **2000**, The opaque coloured glass beads of the Merovingians, *Archaeometry*, im Druck.
- Heck, M., Hoffmann, P., Ortner, H.M., **1999**, Bestimmung der Zusammensetzung von inhomogenen, kleinen und unregelmäßig geformten altertümlichen Glasperlen mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse, *Proceedings des 6. Anwendertreffens für Röntgenfluoreszenz- und Funkenemissionsspektrometrie*, Dortmund, 15./16.3.1999, 168-176.
- Heck, M., Hoffmann, P., Streitwolf, P., Theune-Vogt, C., Callmer, J., **1997**, Charakterisierung gelber merowingerzeitlicher Glasperlen, *Proceedings der Jahrestagung Archäometrie und Denkmalpflege*, Wien, 24. - 27.3.1997, 213-215.
- Heck, M., Hoffmann, P., Theune, C., Callmer, J., **1998**, Farbmessungen an merowingerzeitlichen Glasperlen, *Proceedings der Jahrestagung Archäometrie und Denkmalpflege*, Würzburg, 23.-25.9.1998, 158-160.

- Heck, M., Rehren, Th., Hoffmann, P., **2000**, Archäometrische Untersuchung eines merowingerzeitlichen Tiegelfragmentes mit anhaftendem gelbem Glas aus Schleithem, in: Das frühmittelalterliche Schleithem – Kirche, Siedlung und Gräberfeld, *Schaffhauser Archäologie* **5**, Höneisen, M. (Hrsg.), im Druck.
- Heinmann, R.B., **1986**, Nuclear fuel waste management and archaeology: Are ancient glasses indicators of long term durability of man made materials?, *Glass Technology* **27**, 96-101.
- Hench, L.L., Clark, D.E., **1978**, Physical chemistry of glass surfaces, *J. Non. Cryst. Solids* **28**, 83-105.
- Henderson, J., **1985**, The raw materials of early glass production, *Oxford Journal of Archaeology* **4**, 267-289.
- Henderson, J., **1988a**, Glass production and Bronze Age Europe, *Antiquity* **62**, 435-451.
- Henderson, J., **1988b**, An analytical investigation of a durable second millenium BC glass bead from Britain, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 123*, 147-152.
- Henderson, J., **1990**, The scientific investigation of the glass beads from the Apple Down Anglo-Saxon Cemetry, in: *Cichester Excavations 7*, Cichister District Council, Down, A. und Welch, M. (Hrsg.), 156-168.
- Henderson, J., **1991**, Chemical characterization of Roman glass vessels, enamels and tesserae, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 185*, 601-607.
- Henderson, J., **1993**, Aspects of early medieval glass production, Annales du 12e Congrès de l'association internationale pour l'histoire du verre, Wien 26.-31.8.1991, Internationale Vereinigung für die Geschichte des Glases (Hrsg.), Amsterdam, 247-259.
- Henderson, J., Warren, S.E., **1981**, X-ray fluorescence analyses of Iron Age glass: Beads from Meare and Glastonbury Lake Villages, *Archeometry* **23**, 83-94.
- Hoffmann, P., **1994**, Analytical determination of colouring elements and of their compounds in glass beads from graveyards of the Merovings time, *Fresenius J. Anal. Chem.* **349**, 320-333.
- Hoffmann, P., Bichlmeier, S., Heck, M., Theune, C., Callmer, J., **1999**, Glasmatrix der Perlen merowingerzeitlicher Frauengräber von Eichstetten und Endingen, *Archäologisches Korrespondenzblatt* **29**, 395-406.
- Hoffmann, P., Bichlmeier, S., Heck, M., Theune, C., Callmer, J., **2000**, Chemical composition of glass beads of the Merovingian period from graveyards in the Black Forest, Germany, *X-Ray Spectrometry* **29**, 92-100.

- Höneisen, M., **1999**, Alamannen in Schleithelm: Von den Friedhöfen zu den Siedlungen, *Archäologie der Schweiz* **22**, 145-152.
- Hughes, M.J., **1972**, A technical study of opaque red glass of Iron Age in Britain, *Proceedings of the Prehistoric Society* **38**, 98-107.
- Ilg, A., **1970**, Heraclius - Von den Farben und Künsten der Römer, übersetzt und erläutert von A. Ilg, in: *Quellenschriften für Kunstgeschichte und Kunsttechnik des Mittelalters und der Renaissance IV.*, Eitelberger v. Edelberg, R. (Hrsg.), Otto Zeller Verlag, Osnabrück.
- International Centre for Diffraction Data (ICDD), **1996**, *Powder diffraction file - Alphabetical indexes, Inorganic Phases, Sets 1-46*, USA.
- Isard, J.O., Patel, A.R., **1981**, A comparison between weathering and water leaching tests on glasses of simple composition, *Glass Technology* **22**, 247-250.
- Janssens, K., Aerts, A., Vincze, L., Adams, F., Yang, C., Utui, R., Malmqvist, K., Jones, K.W., Radtke, M., Garbe, S., Lechtenberg, F., Knöchel, A., Wouters, H., **1996**, Corrosion phenomena in electron, proton and synchrotron x-ray microprobe analysis of Roman glass from Qumran, Jordan, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **109/110**, 690-695.
- Kingery, W.D., Vandiver, P.B., **1986**, *Ceramic masterpieces- art, structure and technology*, Free Press (Macmillan), New York.
- Knoll, H., Locher, A., Rottländer, R.C.A., Schaaber, O., Scholze, H., Schulze, G., Strunk-Lichtenberg, G., Ullrich, D., **1979**, Glasherstellung bei Plinius dem Älteren, *Glastechn. Ber.* **52**, 265-270.
- Koch, U., **1977**, Das Reihengräberfeld bei Schretzheim, in: *Germanische Denkmäler der Völkerwanderungszeit A 13*, Berlin.
- Koch, U., **1997**, Glas – Luxus der Wohlhabenden, in: *Die Franken*, Wiczorek, A. et al. (Hrsg.), 2. ergänzte Aufl., Mainz, 605-617.
- Kock, J., Sode, T., **1994**, *Glass, glassbeads and glassmakers in Northern India*, Thot Print (Hrsg.), Rosendahl, Dänemark.
- Krahn, L., Baumann, A., **1996**, Lead isotope systematics of epigenetic lead-zinc mineralization in the western part of the Rheinisches Schiefergebirge, Germany, *Mineralium Deposita* **31**, 225-237.
- Krause, R., **1998**, Trafen die frühen Alamannen noch auf römische Bevölkerung?, *Archäologie in Deutschland* **2**, 40.
- Kronz, A., **1998**, *Phasenbeziehungen und Kristallisationsmechanismen in fayalitischen Schmelzsystemen - Untersuchungen an Eisen - und Buntmetallschlacken*, Dissertation Mainz 1997, Klaus-Bielefeld, Friedland.



- Küçükerman, Ö., **1988**, *Glass beads – Anatolian glass bead making – The final traces of three millennia of glass making in the mediterranean region*, Turkish Touring and Automobile Association (Hrsg.), Istanbul.
- Lange, B., **1989**, *Grundlagen der Farb- und Glanzmessung*, Dr. Lange, Düsseldorf.
- Large, D., Schaeffer, R., Höhndorf, A., **1983**, Lead isotope data from selected galena occurrences in the north Eifel and north Sauerland, Germany, *Mineralium Deposita* **18**; 235-243.
- Lévêque, J., Jakobus, R., **1994**, Bleiisotope in Galeniten der postvaristischen Quarz- und Mineralgänge des Osttaunus, *Geologisches Jahrbuch Hessen* **122**, 75-80.
- Lippolt, H.J., Schorn, U., Pidgeon, R.T., **1983**, Genetic implications of new isotope measurements on Schwarzwald vein and Upper Triassic sediment galenas, *Geologische Rundschau* **72**, 77-104.
- Löber, H., **1976**, Hatte Plinius d. Ä. recht mit seinem Bericht über das Entstehen des Glases?, in: *Festschrift zu Ehren Waldemar Haberey*, Haevernick, T.E., von Seldern, A. (Hrsg.), Mainz, 85-88.
- Loeschke, S., **1915**, Zur angeblich römischen Glashütte auf der Hochmark bei Cordel, *Römisch Germanisches Korrespondenzblatt* **8**, 49-57.
- Martin, E., Duval, A.R., **1990**, Les deux varietes de jaune de plomb et d'étain: Etude chronologique, *Studies in Conservation* **35**, 117-136.
- Martin, M., **1997**, Zwischen den Fronten - Alamannen im römischen Heer, in: *Die Alamannen*, Ausstellungskatalog, Archäologisches Landesmuseum Baden-Württemberg (Hrsg.), Stuttgart, 119-224.
- Mason, R.B., Tite, M.S., **1997**, The beginnings of tin-opacification of pottery glazes, *Archaeometry* **39**, 41-58.
- Mass, J.L., Stone R.E., Wypiski, M.T., **1997**, An investigation of the antimony-containing minerals used by the Romans to prepare opaque coloured glasses, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **462**, 193-204.
- Mass, J.L., Stone, R.E., Wypiski, M.T., **1998**, The mineralogical origins of Roman opaque colored glasses, in: *Ceramics and Civilization Vol. VIII–The Prehistory & History of Glassmaking Technology*, McGray, P. und Kingery, W.D. (Hrsg.), 121-144.
- Matthes, C., **1998**, *Die Glasperlen des merowingerzeitlichen Gräberfeldes Griesheim*, Magisterarbeit, Humboldt-Universität zu Berlin.
- Matthes, C., **1999**, schriftliche Mitteilung.
- Melzer, W., **1993**, Das fränkische Gräberfeld von Saffig, Kreis Mayen-Koblenz, *Internationale Archäologie* **17**.

- Mirti, P., Casoli, A., Appolonia, L., **1993**, Scientific analysis of Roman glass from Augusta Praetoria, *Archaeometry* **35**, 225-240.
- Munsell, A.H., **1996**, The Munsell Book of Colour. Glossy Collection. New Windsor.
- Newton, R.G., **1969**, Some further observations on the weathering crusts of ancient glasses, *Glass Technology* **10**, 40-42.
- Newton, R.G., **1980**, Recent view on ancient glasses, *Glass technology* **21**, 173-183.
- Oka, Y., Tomozawa, M., **1980**, Effect of alkaline earth ion as an inhibition to alkaline attack on silica glass, *J. Non. Cryst. Solids* **42**, 535-544.
- Olczak, J., Malinowski, T., **1979**, A Roman glass bowl from Komorowo, Poland, *Journal of Glass Studies* **21**, 32-34.
- Oppenheim, A.L., Brill, R.H., Barag, D., von Saldern, A., **1970**, in: *Glass and glassmaking in ancient Mesopotamia*, Corning Museum of Glass, New York.
- Paparazzo, E., Moretto, L., D'Amato, C., Palmieri, A., **1995**, X-ray photoemission spectroscopy and scanning Auger microscopy studies of a Roman lead pipe fistula, *Surface and Interface Analysis* **23**, 69-76.
- Pöhn, Ch., Ebel, H., **1992**, A fast algorithm for Fundamental Parameter calculations, *Advances in X-Ray Analyses* **35**, 715-720.
- Potts, P.J., **1992**, *A Handbook of Silicate Rock Analysis*, Blackie, Glasgow/London.
- Rademacher, F., **1942**, Fränkische Gläser aus dem Rheinland, *Bonner Jahrbücher* **147**, 285-344.
- Rech, M., **1982**, Eine römische Glashütte im Hambacher Forst bei Niederzier, Kr. Düren, *Bonner Jahrbücher* **182**, 349-388.
- Rehren, Th., **1997**, Ramesside glass-colouring crucibles, *Archaeometry* **39**, 335-368.
- Rehren, Th., Pusch, E.B., Herold, A., **1998**, Glass clouring works within a copper-centered industrial complex in the Late Bronze Age Egypt, *The Prehistory and History of Glassmaking Technology, Ceramics amd Civilisation, Vol. VIII*, McCray, P., Kingery, D. (Hrsg.), 227-250.
- Reinecke, P., **1929**, Die vermeintlichen Tonperlen unserer Reihengräberfelder, *Germania* **13**, 193.
- Rogers, P., McPhail, Ryan, J., **1993**, A quantitative study of decav processes of Venetian glass in a museum enviroment, *Glass Technology* **34**, 67-68.
- Rohr, U., **1999**, mündliche Mitteilung.
- Römpp Chemie Lexikon CD*, **1995**, 9. neu bearb. und erw. Aufl., Version 1.0, Falbe, J., Reigitz, M. (Hrsg.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart/New York.

- Rooksby, H.P., **1964**, A yellow cubic tin oxide opacifier in ancient glasses, *Physics and Chemistry of Glasses* **5**, 20-25.
- Rottländer, R.C.A., **1990**, Naturwissenschaftliche Untersuchungen zum römischen Glas in Köln, *Kölner Jahrbuch für Vor- und Frühgeschichte* **23**, 563-582.
- Rottloff, A., **1999**, mündliche Mitteilung während des 3. Deutschen Archäologenkongresses in Heidelberg, 25.-28.5.1999.
- Rousseau, R.M., **1991**, Quantitative XRF analysis using the Fundamental Algorithm, *Advances in X-Ray Analyses* **34**, 157-162.
- Sablerolles, Y., Henderson, J., Dijkman, W., **1997**, Early Medieval glass bead making in Maastricht (Jodenstraat 30), The Netherlands. An archaeological and scientific investigation, in: *Perlen-Archäologie, Techniken, Analysen, Akten des Internationalen Perlen-symposiums in Mannheim 11.-14. November 1994*, von Freeden, U. und Wieczorek, A. (Hrsg.), Dr. Rudolf Habelt GmbH, Bonn, 293-313.
- Sachs, L., **1984**, *Angewandte Statistik*, 6. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Tabelle 113.
- Sanderson, D.C.W., Hutchings, J.B., **1987**, The origins and measurement of colour in archaeological samples, *Glass Technology* **28**, 99-105.
- Sasse, B., **1989**, Leben am Kaiserstuhl im Frühmittelalter - Ergebnisse einer Ausgrabung bei Eichstetten, *Archäologische Informationen aus Baden-Württemberg* **10**, Landesdenkmalamt Baden-Württemberg (Hrsg.), Stuttgart.
- Sasse, B., **1991**, Eichstetten: Archäologische Denkmalpflege im Wettlauf mit dem Bagger, in: *Zwischen Walhall und Paradies*, Katalog des Deutschen Historischen Museums zur gleichnamigen Ausstellung vom 26.09.-19.11.1991 im Zeughaus Berlin, 33-77.
- Sasse, B., Theune, C., **1996**, Perlen als Leitfunde der Merowingerzeit, *Germania* **74**, 187-231.
- Sayre, E.V., Smith, R.W., **1961**, Compositional categories of ancient glass, *Science* **133**, 1824-1826.
- Schiegl, S., Weiner, K.L., El Goresy, A., **1990**, Zusammensetzung und Provenienz von Blau- und Grünpigmenten in Altägyptischen Wandmalereien: Ein Beitrag zur exakten Chronologie der Bronzetechnologie in Altägypten, *Erzmetall* **43**, 265-272.
- Schneider, J., **1994**, *Geochemische Untersuchungen zur Genese von Buntmetallvererzungen in der Nordeifel*, Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen.
- Schneider, J., **1998**, Die Herkunft des Siegerländer Münzsilbers, in: *Der Altenberg –Bergwerk und Siedlung aus dem 13. Jh. im Siegerland, Band 2, Die Funde*, Dahm, C., Boosen, J.D. (Hrsg.), Habelt, Bonn, 202-262.
- Schneider, J., **1999**, persönliche Mitteilung.

- Scholze, H., **1988**, *Glas, Natur, Struktur und Eigenschaften*, 3. neu bearb. Aufl., Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg.
- Schreurs, J.W.H., Brill, R.H., **1984**, Iron and sulfur related colours in ancient glasses, *Archaeometry* **26**, 199-209.
- Schulz, R.L., Clark, D.E., Folz, D.C., **1997**, Theories of corrosion as applied to preservation of archaeological ceramics, in: *Archaeological Sciences 1995 - Proceedings of a conference on the application of scientific techniques to the study of archaeology, Liverpool 1995*, Sinclair, A., Slater, E., Gowlett, J. (Hrsg.).
- Seibl, F., **1998**, *Technologie und Fertigungstechniken römischer Glashütten am Beispiel der Ausgrabungen im Hambacher Forst*, Galda und Wilch Verlag, Glienicke/Berlin.
- Seidel, M., **1998**, *Mechanisch legierte massive metallische Gläser*, Herbert Utz Verlag, München.
- Sellner, C., Oel, H. J., Camara, B., **1979**, Untersuchung alter Gläser (Waldglas) auf Zusammenhang von Zusammensetzung, Farbe und Schmelzatmosfera mit der Elektronenspektroskopie und der Elektronenspinresonanz (ESR), *Glastechn. Ber.* **52**, 255-264.
- Shahid, K.A., Glasser, F.P., **1971**, Phase equilibria in the glass forming region of the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ , *Physics and Chemistry of Glasses* **12**, 50-57.
- Siegmund, F., **1982**, Zum Belegungsablauf auf dem fränkischen Gräberfeld Krefeld-Gellep, *Jahrbuch RGZM* **29**, 249-265.
- Siegmund, F., **1998**, Merowingerzeit am Niederrhein – Die frühmittelalterlichen Funde aus dem Regierungsbezirk Düsseldorf und dem Kreis Heinsberg, *Rheinische Ausgrabungen* **34**, H. Koschik (Hrsg.), Rheinland-Verlag, Köln.
- Smart, R.M., Glasser, F.P., **1974**, Compound formation and phase equilibria in the system  $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ , *Journal of the American Ceramic Society* **57**, 378-382.
- Sparks, C.J., **1976**, Quantitative x-ray fluorescence analysis using Fundamental Parameters, *Advances in X-Ray Analyses* **19**, 19-52.
- Spectro A.I., **1997**, *Bedienungsanleitung und Informationsfolien zum Spectro X-Lab 2000*, Kleve.
- Steinhausen, J., **1939**, Frühmittelalterliche Glashütten im Trierer Land, *Trierer Zeitschrift* **14**, 29-57.
- Sterjernquist, B., **1986**, Glass from the settlement of Gårdlösa, Southern Sweden, *Papers of the Archaeological Institute, University of Lund 1985-1986, Vol. 6*.

- Theobald, W., **1933**, *Technik und Kunstwerk im 10. Jahrhundert. Des Theophilus Presbyter Diversarium Artium Schedula*, übersetzt und erläutert von W. Theobald, 2. Buch Kap. IV, VDI-Verlag, Berlin.
- Theune, Cl., **1999**, mündliche Mitteilung.
- Theune, Cl., **2000**, schriftliche Mitteilung.
- Theune-Grosskopf, B.E., **1989**, *Ein frühmittelalterliches Gräberfeld von Endingen am Kaiserstuhl*, Inauguraldissertation zur Erlangung der Doktorwürde, Bonn.
- Tite, M.S., Freestone, I., Mason, R., Molera, J., Vendreli-Saz, M., Wood, N., **1998**, Lead glazes in Antiquity - Methods of production and reasons for use, *Archaeometry* **40**, 241-260.
- Turner, W.E.S., **1956a** , Studies in ancient glasses and glassmaking processes. Part III. The chronology of the glassmaking constituents, *Journ. Soc. Glass Techn.* **40**, 39T-52T.
- Turner, W.E.S., **1956b** , Studies in ancient glasses and glassmaking processes. Part IV. The chemical composition of ancient glasses, *Journ. Soc. Glass Techn.* **40**, 162T-186T.
- Turner, W.E.S., **1956c** , Studies in ancient glasses and glassmaking processes. Part V. Raw materials and melting processes, *Journ. Soc. Glass Techn.* **40**, 277T-300T.
- Turner, W.E.S., Rooksby, H.P., **1961**, Further historical studies based on x-ray diffraction methods of the reagents employed in making opal and opaque glasses, *Jahrbuch des Römisch-Germanischen Zentralmuseums* **8**, 1-16.
- Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, **1976**, 4. neu bearb. und erw. Aufl., Buchenholz-Meisenheimer, H., Moegling, D., Pfefferkorn, R. (Hrsg.), Verlag Chemie, Weinheim/New York, 319.
- Vandiver, P.B., Gibson, M., McMahon, A., **1995**, Glass manufacture in the late third millennium BC at Nippur in Iraq, *Monogr. Mater.Soc.* **2**, Ceramics and Cultural Heritage, 331-341.
- Velde, B., Gendron, C., **1980**, Chemical composition of some Gallo-Roman glass fragments from Central Western France, *Archaeometry* **22**, 183-187.
- Verità, M., **1995**, Le analisi dei vetri, 291-300, in: *Le verre de l'antiquité tardive et du haut moyen Âge. Typologie-chronologie-diffusion*, Danièle, R. (Hrsg.), Musée archéologique départemental du Val d'Oise.
- Verità, M., Toninato, T., **1990**, A comparative analytical investigation on the origins of the Venetian glassmaking, *Rivista della Staz. Sper. Vetro* **4**, 169-173.
- Vogel, W., **1983**, *Glaschemie*, 2. durchgesehene Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.

- von Freeden, U., **1997**, Perlen-Kulturbegleiter des Menschen, in: *Perlen-Archäologie, Techniken, Analysen, Akten des Internationalen Perlensymposiums in Mannheim 11.-14. November 1994*, von Freeden, U. und Wieczorek, A. (Hrsg.), Dr. Rudolf Habelt GmbH, Bonn, 1-12.
- Wedepohl, K.H., **1993**, *Die Herstellung mittelalterlicher und antiker Gläser*, Akademie der Wissenschaften und Literatur, Abhandlung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse Nr. 3, Franz Steiner Verlag, Stuttgart.
- Wedepohl, K.H., **1998**, *Mittelalterliches Glas in Mitteleuropa: Zusammensetzung, Herstellung, Rohstoffe*, Nachrichten der Akademie der Wissenschaften in Göttingen, II. Mathematisch-Physikalische Klasse, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen.
- Wedepohl, K.H., Baumann, A., **1997**, Isotope composition of medieval lead glasses reflecting early silver production in Central Europe, *Mineralium Deposita* **32**, 292-295.
- Wedepohl, K.H., Pirling, R., Hartmann, G., **1997a**, Römische und fränkische Gläser aus dem Gräberfeld von Krefeld-Gellep, *Bonner Jahrbücher* **197**, 177-189.
- Wedepohl, K.H., Winkelmann, W., Hartmann, G., **1997b**, Glasfunde aus der karolingischen Pfalz in Paderborn und die frühe Holzasche-Glasherstellung, *Ausgrabungen und Funde in Westfalen-Lippe* **9A**, 41-53.
- Weyl, W.A., **1959**, *Coloured glasses*, Dawson's of Pall Mall, London. (Nachdruck von: 1961, Society of Glass Technology, Sheffield)
- Zachariasen, W.H., **1933**, Die Struktur der Gläser, *Glastechnische Berichte* **11**, 120-123.

## 7 Anhang

## 7.1 Zertifizierte Gehalte der verwendeten Standards (Angaben in Gew.%)

| Bestandteil                    | BR A3        | BR B2a        | BR C3        | BR D2a       | BR E2a       | BR F2a       |
|--------------------------------|--------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 4,2 ± 0,25   | -             | 19,1 ± 0,5   | 22,6 ± 0,8   | 4,0 ± 0,3    | 2,0 ± 0,15   |
| F                              | 0,17 ± 0,05  | 1,4 ± 0,1     | -            | -            | 1,3 ± 0,2    | 5,0 ± 0,2    |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,13 ± 0,04  | 0,09 ± 0,03   | 7,9 ± 0,15   | 9,6 ± 0,2    | 15,3 ± 0,4   | 1,2 ± 0,08   |
| MgO                            | 3,2 ± 0,06   | 0,23 ± 0,02   | -            | 7,4 ± 0,15   | -            | 0,82 ± 0,04  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 15,8 ± 0,25  | 8,0 ± 0,6     | 27,1 ± 0,35  | 19,4 ± 0,6   | 8,5 ± 0,5    | 3,5 ± 0,15   |
| SiO <sub>2</sub>               | 36,5 ± 0,35  | 42,3 ± 0,4    | 9,9 ± 0,14   | 5,3 ± 0,1    | 48,9 ± 0,7   | 57,8 ± 0,6   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,58 ± 0,05  | 2,1 ± 0,05    | 15,6 ± 0,25  | 5,8 ± 0,1    | -            | -            |
| K <sub>2</sub> O               | 2,16 ± 0,08  | 0,04 ± 0,006  | 6,9 ± 0,15   | 0,09 ± 0,01  | 0,95 ± 0,04  | 18,4 ± 0,3   |
| CaO                            | 0,83 ± 0,03  | 21,1 ± 0,3    | 0,03 ± 0,005 | 14,6 ± 0,3   | 0,60 ± 0,02  | 2,84 ± 0,08  |
| TiO <sub>2</sub>               | 3,9 ± 0,2    | 1,2 ± 0,05    | 0,10 ± 0,007 | 0,03 ± 0,005 | 0,02 ± 0,005 | 0,04 ± 0,005 |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,01 ± 0,004 | -             | 0,26 ± 0,02  | 0,86 ± 0,03  | -            | 1,7 ± 0,07   |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,15 ± 0,008 | -             | -            | -            | 0,56 ± 0,02  | 0,27 ± 0,02  |
| MnO                            | 20,3 ± 0,4   | 0,89 ± 0,04   | 0,47 ± 0,03  | -            | 6,5 ± 0,2    | -            |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,16 ± 0,05  | 12,3 ± 0,25   | 5,4 ± 0,16   | 0,58 ± 0,03  | 0,03 ± 0,007 | 0,07 ± 0,015 |
| CoO                            | -            | 1,62 ± 0,06   | -            | -            | 0,74 ± 0,03  | 0,25 ± 0,015 |
| NiO                            | -            | 0,79 ± 0,03   | 0,29 ± 0,01  | -            | 1,85 ± 0,09  | -            |
| CuO                            | -            | 0,25 ± 0,01   | -            | -            | 0,82 ± 0,03  | 1,8 ± 0,05   |
| ZnO                            | 7,4 ± 0,1    | 0,45 ± 0,02   | -            | 3,7 ± 0,08   | 0,92 ± 0,04  | -            |
| Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -            | -             | -            | 0,46 ± 0,03  | -            | 0,09 ± 0,005 |
| GeO <sub>2</sub>               | 0,08 ± 0,007 | -             | 0,27 ± 0,013 | 0,41 ± 0,03  | -            | -            |
| As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -            | -             | 0,78 ± 0,06  | 1,86 ± 0,07  | 0,44 ± 0,04  | -            |
| Rb <sub>2</sub> O              | 0,04 ± 0,004 | -             | -            | -            | -            | 0,16 ± 0,007 |
| SrO                            | 0,71 ± 0,01  | 0,008 ± 0,001 | -            | 0,13 ± 0,008 | 0,31 ± 0,01  | -            |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | -            | -             | -            | -            | 0,18 ± 0,007 | 0,45 ± 0,02  |
| ZrO <sub>2</sub>               | 0,15 ± 0,01  | -             | -            | 0,34 ± 0,01  | -            | 0,74 ± 0,02  |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | -            | -             | 0,60 ± 0,03  | -            | 0,05 ± 0,005 | 0,38 ± 0,015 |
| MoO <sub>3</sub>               | -            | -             | 2,0 ± 0,07   | 0,87 ± 0,04  | -            | -            |
| Ag <sub>2</sub> O              | -            | -             | -            | -            | 0,13 ± 0,01  | -            |
| CdO                            | 0,39 ± 0,03  | -             | 0,16 ± 0,02  | -            | -            | 0,96 ± 0,04  |
| In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,04 ± 0,003 | -             | -            | -            | 0,09 ± 0,004 | 0,26 ± 0,015 |
| SnO <sub>2</sub>               | -            | 0,92 ± 0,03   | -            | -            | 0,60 ± 0,03  | 0,20 ± 0,012 |
| Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -            | -             | -            | 1,85 ± 0,08  | 0,43 ± 0,03  | 0,86 ± 0,04  |
| TeO <sub>2</sub>               | 0,04 ± 0,01  | 0,08 ± 0,01   | -            | -            | 0,03 ± 0,01  | -            |
| Cs <sub>2</sub> O              | 0,04 ± 0,004 | -             | -            | -            | -            | 0,13 ± 0,008 |
| BaO                            | 2,0 ± 0,1    | 0,04 ± 0,01   | 1,0 ± 0,05   | -            | 4,6 ± 0,15   | 0,34 ± 0,02  |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -            | -             | -            | 0,88 ± 0,03  | 0,40 ± 0,02  | -            |
| Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -            | -             | -            | 0,84 ± 0,03  | -            | 0,39 ± 0,02  |
| Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -            | -             | 0,20 ± 0,01  | -            | -            | -            |
| Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -            | -             | 0,46 ± 0,02  | -            | -            | -            |
| Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -            | -             | -            | -            | -            | 0,18 ± 0,01  |
| Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | -            | 0,85 ± 0,02   | -            | -            | 0,05 ± 0,005 | 0,36 ± 0,015 |
| WO <sub>3</sub>                | -            | 1,85 ± 0,09   | 0,90 ± 0,03  | 0,32 ± 0,015 | -            | -            |
| PbO                            | -            | 4,4 ± 0,1     | -            | 1,7 ± 0,05   | 0,45 ± 0,05  | 0,05 ± 0,007 |
| Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -            | -             | 0,50 ± 0,01  | 0,18 ± 0,01  | 0,08 ± 0,005 | -            |
| ThO <sub>2</sub>               | 0,04 ± 0,006 | -             | -            | 0,18 ± 0,01  | -            | 0,33 ± 0,01  |
| UO <sub>2</sub>                | 0,01 ± 0,003 | -             | -            | -            | 0,44 ± 0,02  | 0,27 ± 0,01  |
| O <sub>korrigiert</sub>        | -0,07 ± 0,02 | -0,59 ± 0,04  | -            | -            | -0,55 ± 0,08 | -2,1 ± 0,08  |

Weitere Informationen: Se 0,01 in A3, S(tot) 0,01 in E2a und F2a, HfO<sub>2</sub> 0,01 in F2a

| Bestandteil                                 | SGT 4         | SGT 5         | SGT 6         | SGT 7         | SGT 8          | BCR 126 A       |
|---|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|-----------------|
| <b>Li<sub>2</sub>O</b>                      | -             | -             | -             | -             | -              | 0,495 ± 0,015   |
| <b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>           | 0,19 ± 0,02   | -             | -             | -             | 0,36 ± 0,03    | -               |
| <b>F</b>                                    | 4,96 ± 0,10   | -             | -             | -             | -              | -               |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b>                      | 15,45 ± 0,10  | 15,65 ± 0,10  | 14,62 ± 0,08  | 13,90 ± 0,12  | 0,23 ± 0,012   | 3,58 ± 0,05     |
| <b>MgO</b>                                  | < 0,05        | 2,75 ± 0,10   | < 0,1         | 0,14 ± 0,08   | < 0,02         | 0,512 ± 0,01    |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>          | 3,02 ± 0,12   | 1,12 ± 0,05   | 1,70 ± 0,13   | 1,50 ± 0,07   | 0,05 ± 0,008   | 0,128 ± 0,006   |
| <b>SiO<sub>2</sub></b>                      | 69,49 ± 0,11  | 72,24 ± 0,10  | 73,06 ± 0,24  | 72,64 ± 0,15  | 56,34 ± 0,054  | 57,80 ± 0,09    |
| <b>SO<sub>3</sub></b>                       | < 0,05        | 0,21 ± 0,03   | 0,20 ± 0,02   | 0,19 ± 0,02   | -              | -               |
| <b>K<sub>2</sub>O</b>                       | 0,57 ± 0,04   | 0,42 ± 0,03   | < 0,1         | 0,43 ± 0,02   | 11,85 ± 0,13   | 10,00 ± 0,05    |
| <b>CaO</b>                                  | 4,24 ± 0,05   | 6,55 ± 0,09   | 9,97 ± 0,11   | 11,03 ± 0,07  | < 0,02         | 1,033 ± 0,023   |
| <b>TiO<sub>2</sub></b>                      | 0,041 ± 0,002 | 0,034 ± 0,002 | 0,02 ± 0,002  | 0,042 ± 0,002 | 0,02           | -               |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>          | 0,099 ± 0,003 | 0,043 ± 0,002 | 0,034 ± 0,002 | 0,044 ± 0,002 | 0,010 ± 0,0004 | 0,0055 ± 0,0009 |
| <b>ZnO</b>                                  | 3,28 ± 0,06   | -             | -             | -             | -              | 1,02 ± 0,04     |
| <b>As<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>          | -             | -             | -             | -             | 0,32 ± 0,026   | -               |
| <b>Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>          | -             | -             | -             | -             | -              | 0,29 ± 0,01     |
| <b>BaO</b>                                  | -             | -             | -             | -             | -              | 1,036 ± 0,026   |
| <b>PbO</b>                                  | -             | -             | -             | -             | 30,59 ± 0,101  | 23,98 ± 0,05    |
| <b>Gewichts-<br/>verlust bei<br/>550 °C</b> | 0,22 ± 0,09   | -             | -             | 0,07 ± 0,03   | 0,21           | -               |

| Bestandteil                        | SRM 610 | SRM 612 | SRM 620 | SRM 1412 |
|------------------------------------|---------|---------|---------|----------|
| <b>Li<sub>2</sub>O</b>             | -       | -       | -       | 4,50     |
| <b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>  | -       | -       | -       | 4,53     |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b>             | 14,0    | 14,0    | 14,39   | 4,69     |
| <b>MgO</b>                         | -       | -       | 3,69    | 4,69     |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 2,0     | 2,0     | 1,80    | 7,52     |
| <b>SiO<sub>2</sub></b>             | 72,0    | 72,0    | 72,08   | 42,38    |
| <b>SO<sub>3</sub></b>              | -       | -       | 0,28    | -        |
| <b>K<sub>2</sub>O</b>              | 0,056   | 0,008   | 0,41    | 4,14     |
| <b>CaO</b>                         | 12,0    | 12,0    | 7,11    | 4,53     |
| <b>TiO<sub>2</sub></b>             | 0,073   | -       | 0,018   | -        |
| <b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 0,058   | 0,006   | -       | -        |
| <b>MnO</b>                         | 0,063   | -       | -       | -        |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 0,065   | 0,007   | 0,043   | 0,031    |
| <b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b> | 0,123   | 0,005   | -       | -        |
| <b>CuO</b>                         | 0,056   | 0,005   | -       | -        |
| <b>ZnO</b>                         | 0,052   | -       | -       | 4,48     |
| <b>As<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | -       | -       | 0,056   | -        |
| <b>Rb<sub>2</sub>O</b>             | 0,047   | 0,003   | -       | -        |
| <b>SrO</b>                         | 0,061   | 0,009   | -       | 4,55     |
| <b>MoO<sub>3</sub></b>             | 0,063   | -       | -       | -        |
| <b>Ag<sub>2</sub>O</b>             | 0,025   | 0,002   | -       | -        |
| <b>CdO</b>                         | -       | -       | -       | 4,38     |
| <b>BaO</b>                         | -       | -       | -       | 4,67     |
| <b>Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> | 0,055   | -       | -       | -        |
| <b>PbO</b>                         | 0,046   | 0,004   | -       | 4,40     |
| <b>ThO<sub>2</sub></b>             | 0,052   | 0,004   | -       | -        |
| <b>U<sub>3</sub>O<sub>8</sub></b>  | 0,054   | 0,005   | -       | -        |



## 7.2 Gegenüberstellung von RFA-Ergebnissen vor und nach dem Entfernen der Verwitterungsschicht (alle Angaben in Gew.%)

| Analyt                             | GH 439/w1  |            | GH 285/w1  |            | KO 109/w1  |            | SH 508/w14 |            | SH 508/w26 |            |
|------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|                                    | vorher     | nachher    | vorher     | nachher    | vorher     | nachher    | vorher     | nachher    | vorher     | nachher    |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b>             | 4,2 ± 0,3  | 12,8 ± 0,7 | 4,8 ± 1,4  | 13,0 ± 0,5 | 2,3 ± 0,6  | 14,6 ± 0,5 | 8,7 ± 0,2  | 11,6 ± 0,4 | 7,5 ± 0,6  | 13,3 ± 2,2 |
| <b>MgO</b>                         | 0,9 ± 0,1  | 0,5 ± 0,1  | 0,6 ± 0,1  | 0,6 ± 0,1  | 0,6 ± 0,1  | 0,8 ± 0,1  | 2,1 ± 0,2  | 1,0 ± 0,1  | 2,5 ± 0,3  | 0,4 ± 0,1  |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 6,6 ± 0,8  | 1,4 ± 0,2  | 4,7 ± 1,2  | 2,3 ± 0,1  | 9,7 ± 1,3  | 1,9 ± 0,1  | 2,9 ± 0,5  | 0,6 ± 0,1  | 4,5 ± 1,0  | 1,4 ± 0,4  |
| <b>SiO<sub>2</sub></b>             | 43,5 ± 3,4 | 51,5 ± 2,0 | 52,7 ± 2,9 | 59,0 ± 1,7 | 64,5 ± 3,5 | 61,4 ± 0,5 | 48,0 ± 1,0 | 51,2 ± 2,5 | 46,8 ± 1,7 | 53,7 ± 6,7 |
| <b>K<sub>2</sub>O</b>              | 1,4 ± 0,1  | 0,7 ± 0,1  | 1,4 ± 0,1  | 0,9 ± 0,1  | 1,8 ± 0,1  | 1,5 ± 0,1  | 1,8 ± 0,1  | 1,4 ± 0,1  | 2,0 ± 0,1  | 0,8 ± 0,1  |
| <b>CaO</b>                         | 6,4 ± 0,3  | 7,4 ± 0,1  | 10,2 ± 0,3 | 10,4 ± 0,2 | 5,7 ± 0,2  | 8,7 ± 0,1  | 6,2 ± 0,1  | 8,1 ± 0,1  | 6,6 ± 0,4  | 6,6 ± 0,2  |
| <b>TiO<sub>2</sub></b>             | 0,3 ± 0,1  | 0,2 ± 0,1  | 0,2 ± 0,1  | 0,1 ± 0,1  | 0,1 ± 0,1  | 0,2 ± 0,1  | 0,2 ± 0,1  | 0,2 ± 0,1  | 0,3 ± 0,1  | 0,1 ± 0,1  |
| <b>MnO</b>                         | 1,6 ± 0,1  | 1,4 ± 0,1  | 0,4 ± 0,1  | 0,3 ± 0,1  | 0,4 ± 0,1  | 0,6 ± 0,1  | 2,1 ± 0,1  | 2,4 ± 0,1  | 1,2 ± 0,1  | 0,7 ± 0,1  |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 2,2 ± 0,1  | 1,0 ± 0,1  | 1,5 ± 0,2  | 1,0 ± 0,1  | 1,4 ± 0,3  | 1,4 ± 0,1  | 1,9 ± 0,1  | 1,1 ± 0,1  | 2,3 ± 0,1  | 1,0 ± 0,2  |
| <b>Cu</b>                          | -          | -          | -          | -          | -          | -          | -          | -          | -          | -          |
| <b>Cu<sub>2</sub>O</b>             | -          | -          | -          | -          | -          | -          | -          | -          | -          | -          |
| <b>CuO</b>                         | < 0,1      | < 0,1      | < 0,1      | < 0,1      | < 0,1      | < 0,1      | < 0,1      | < 0,1      | 0,1 ± 0,1  | < 0,1      |
| <b>ZnO</b>                         | 0,1 ± 0,1  | < 0,1      | 0,1 ± 0,1  | < 0,1      | < 0,1      | < 0,1      | < 0,1      | < 0,1      | 0,1 ± 0,1  | < 0,1      |
| <b>SnO<sub>2</sub></b>             | 17,5 ± 3,7 | 10,6 ± 2,4 | 16,8 ± 2,9 | 7,3 ± 1,7  | 8,9 ± 3,6  | 3,2 ± 0,6  | 12,4 ± 0,8 | 6,9 ± 2,1  | 15,1 ± 1,5 | 11,7 ± 7,1 |
| <b>Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 0,6 ± 0,1  | 0,4 ± 0,1  | < 0,1      | < 0,1      | < 0,1      | < 0,1      | < 0,1      | < 0,1      | < 0,1      | 0,6 ± 0,3  |
| <b>PbO</b>                         | 13,7 ± 0,8 | 11,9 ± 0,4 | 6,1 ± 0,5  | 5,0 ± 0,3  | 4,0 ± 0,7  | 5,2 ± 0,3  | 13,0 ± 0,6 | 15,3 ± 0,8 | 10,4 ± 1,1 | 9,5 ± 1,8  |

| Analyt                             | ES 180/w8  |            | ES 197/w10 |            | EN 3/w3    |            | EN 4/w4    |            | EN 98/g1   |            |
|------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|                                    | vorher     | nachher    | vorher     | nachher    | vorher     | nachher    | vorher     | nachher    | vorher     | nachher    |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b>             | 7,2 ± 0,3  | 14,1 ± 0,6 | 8,9 ± 0,1  | 14,4 ± 0,4 | 6,1 ± 0,4  | 12,3 ± 0,1 | 2,6 ± 0,1  | 13,3 ± 0,2 | 7,0 ± 0,7  | 13,3 ± 0,1 |
| <b>MgO</b>                         | 0,8 ± 0,1  | 0,3 ± 0,1  | 1,3 ± 0,1  | 0,6 ± 0,1  | 1,0 ± 0,1  | 0,9 ± 0,1  | 0,7 ± 0,1  | 0,4 ± 0,1  | 0,6 ± 0,1  | 0,4 ± 0,1  |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 2,2 ± 0,1  | 1,0 ± 0,1  | 3,9 ± 0,4  | 0,9 ± 0,1  | 4,0 ± 0,6  | 2,4 ± 0,1  | 4,3 ± 0,1  | 1,4 ± 0,1  | 3,8 ± 0,4  | 1,2 ± 0,1  |
| <b>SiO<sub>2</sub></b>             | 58,5 ± 1,2 | 56,0 ± 1,2 | 64,7 ± 2,2 | 50,3 ± 0,8 | 61,5 ± 2,7 | 65,4 ± 0,3 | 45,6 ± 1,6 | 49,2 ± 0,8 | 59,2 ± 2,5 | 55,0 ± 0,3 |
| <b>K<sub>2</sub>O</b>              | 0,8 ± 0,1  | 0,7 ± 0,1  | 0,9 ± 0,1  | 0,7 ± 0,1  | 1,2 ± 0,1  | 0,9 ± 0,1  | 0,7 ± 0,1  | 0,6 ± 0,1  | 0,9 ± 0,1  | 0,8 ± 0,1  |
| <b>CaO</b>                         | 6,6 ± 0,7  | 6,7 ± 0,1  | 5,3 ± 0,1  | 6,1 ± 0,1  | 10,0 ± 0,8 | 9,1 ± 0,1  | 7,8 ± 0,4  | 6,2 ± 0,1  | 6,9 ± 0,1  | 7,0 ± 0,1  |
| <b>TiO<sub>2</sub></b>             | 0,1 ± 0,1  | 0,1 ± 0,1  | 0,1 ± 0,1  | 0,2 ± 0,1  | 0,2 ± 0,1  | 0,1 ± 0,1  | 0,2 ± 0,1  | 0,2 ± 0,1  | 0,2 ± 0,1  | 0,1 ± 0,1  |
| <b>MnO</b>                         | 0,6 ± 0,1  | 0,7 ± 0,1  | 0,2 ± 0,1  | 0,4 ± 0,1  | < 0,1      | < 0,1      | 0,8 ± 0,1  | 1,0 ± 0,1  | 0,5 ± 0,1  | 0,5 ± 0,1  |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 1,0 ± 0,1  | 0,8 ± 0,1  | 1,0 ± 0,1  | 1,3 ± 0,1  | 1,1 ± 0,2  | 0,5 ± 0,1  | 1,6 ± 0,2  | 1,2 ± 0,1  | 1,4 ± 0,1  | 1,2 ± 0,1  |
| <b>Cu</b>                          | -          | -          | -          | -          | -          | -          | -          | -          | -          | -          |
| <b>Cu<sub>2</sub>O</b>             | -          | -          | -          | -          | -          | -          | -          | -          | -          | -          |
| <b>CuO</b>                         | < 0,1      | < 0,1      | < 0,1      | 0,1 ± 0,1  | < 0,1      | < 0,1      | < 0,1      | < 0,1      | 6,7 ± 0,6  | 7,3 ± 0,1  |
| <b>ZnO</b>                         | < 0,1      | < 0,1      | < 0,1      | < 0,1      | < 0,1      | < 0,1      | < 0,1      | < 0,1      | 0,2 ± 0,1  | 0,2 ± 0,1  |
| <b>SnO<sub>2</sub></b>             | 12,2 ± 1,7 | 9,5 ± 1,4  | 7,4 ± 1,8  | 14,3 ± 0,6 | 8,1 ± 1,6  | 2,6 ± 0,1  | 23,7 ± 1,0 | 16,0 ± 0,9 | 4,5 ± 1,3  | 4,4 ± 0,2  |
| <b>Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 0,5 ± 0,1  | 0,5 ± 0,1  | 3,1 ± 0,7  | 6,2 ± 0,3  | < 0,1      | < 0,1      | 0,3 ± 0,1  | 0,3 ± 0,1  | 0,9 ± 0,2  | 0,9 ± 0,1  |
| <b>PbO</b>                         | 8,8 ± 0,3  | 9,5 ± 0,2  | 2,4 ± 0,1  | 4,3 ± 0,1  | 5,9 ± 0,8  | 5,7 ± 0,1  | 10,5 ± 0,2 | 10,2 ± 0,1 | 7,0 ± 0,7  | 7,6 ± 0,7  |

| Analyt                             | ES 130/g2  |            | GH 429/g1  |            | SH 440/o18 |            | KO 55/o1   |            | EN 80/o4   |            |
|------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|                                    | vorher     | nachher    | vorher     | nachher    | vorher     | nachher    | vorher     | nachher    | vorher     | nachher    |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b>             | 11,2 ± 0,5 | 12,4 ± 0,2 | 8,2 ± 0,8  | 13,5 ± 0,2 | 2,9 ± 0,3  | 9,5 ± 0,2  | 1,1 ± 0,1  | 8,2 ± 0,2  | 6,9 ± 0,1  | 8,5 ± 0,1  |
| <b>MgO</b>                         | 0,9 ± 0,1  | 0,8 ± 0,1  | 0,6 ± 0,1  | 0,5 ± 0,1  | 6,2 ± 0,3  | 0,9 ± 0,1  | 0,6 ± 0,1  | 0,7 ± 0,1  | 1,0 ± 0,1  | 0,5 ± 0,1  |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 1,2 ± 0,6  | 1,7 ± 0,3  | 3,2 ± 0,6  | 2,7 ± 0,1  | 12,2 ± 0,7 | 0,9 ± 0,1  | 11,4 ± 0,2 | 2,0 ± 0,1  | 4,8 ± 0,6  | 0,2 ± 0,2  |
| <b>SiO<sub>2</sub></b>             | 53,7 ± 1,9 | 52,8 ± 1,9 | 58,5 ± 5,1 | 62,4 ± 0,1 | 46,1 ± 0,4 | 49,6 ± 0,6 | 60,4 ± 0,2 | 49,6 ± 0,5 | 55,3 ± 1,0 | 47,8 ± 1,3 |
| <b>K<sub>2</sub>O</b>              | 1,2 ± 0,1  | 1,0 ± 0,1  | 1,3 ± 0,2  | 0,7 ± 0,1  | 2,4 ± 0,1  | 1,0 ± 0,1  | 2,0 ± 0,2  | 0,9 ± 0,1  | 0,7 ± 0,1  | 0,7 ± 0,1  |
| <b>CaO</b>                         | 7,5 ± 0,2  | 8,3 ± 0,1  | 8,7 ± 0,3  | 7,9 ± 0,1  | 4,7 ± 0,1  | 7,0 ± 0,1  | 4,7 ± 0,3  | 7,5 ± 0,1  | 8,0 ± 0,2  | 8,1 ± 0,1  |
| <b>TiO<sub>2</sub></b>             | 0,2 ± 0,1  | 0,2 ± 0,1  | 0,2 ± 0,1  | 0,1 ± 0,1  | 0,4 ± 0,1  | 0,2 ± 0,1  | 0,1 ± 0,1  | 0,1 ± 0,1  | 0,1 ± 0,1  | 0,1 ± 0,1  |
| <b>MnO</b>                         | 1,7 ± 0,1  | 1,6 ± 0,1  | < 0,1      | < 0,1      | 1,2 ± 0,1  | 1,7 ± 0,1  | 0,2 ± 0,1  | 0,4 ± 0,1  | 0,1 ± 0,1  | 0,1 ± 0,1  |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 1,9 ± 0,1  | 1,7 ± 0,1  | 1,0 ± 0,2  | 0,6 ± 0,1  | 2,8 ± 0,1  | 1,7 ± 0,1  | 0,9 ± 0,1  | 0,9 ± 0,1  | 0,8 ± 0,1  | 0,8 ± 0,1  |
| <b>Cu</b>                          | -          | -          | -          | -          | -          | -          | -          | -          | -          | -          |
| <b>Cu<sub>2</sub>O</b>             | -          | -          | -          | -          | 19,4 ± 0,7 | 25,7 ± 0,7 | 16,9 ± 0,5 | 28,4 ± 0,6 | 19,3 ± 0,8 | 29,3 ± 0,9 |
| <b>CuO</b>                         | 6,5 ± 0,5  | 6,9 ± 0,5  | 4,2 ± 1,0  | 3,2 ± 0,1  | -          | -          | -          | -          | -          | -          |
| <b>ZnO</b>                         | 0,4 ± 0,1  | 0,3 ± 0,1  | 1,0 ± 0,2  | 0,7 ± 0,1  | 0,1 ± 0,1  | 0,1 ± 0,1  | < 0,1      | < 0,1      | 0,5 ± 0,1  | 0,7 ± 0,1  |
| <b>SnO<sub>2</sub></b>             | 4,7 ± 0,7  | 2,9 ± 0,8  | 3,5 ± 2,3  | 0,8 ± 0,1  | 0,3 ± 0,1  | 0,1 ± 0,1  | 0,1 ± 0,1  | 0,1 ± 0,1  | 1,0 ± 0,3  | 1,3 ± 0,3  |
| <b>Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 0,1 ± 0,1  | 0,1 ± 0,1  | < 0,1      | < 0,1      | 0,2 ± 0,1  | 0,1 ± 0,1  | 0,1 ± 0,1  | 0,1 ± 0,1  | < 0,1      | < 0,1      |
| <b>PbO</b>                         | 8,3 ± 0,6  | 9,0 ± 0,6  | 9,0 ± 2,3  | 6,7 ± 0,1  | 0,8 ± 0,1  | 1,0 ± 0,1  | 0,5 ± 0,1  | 0,5 ± 0,1  | 0,8 ± 0,1  | 1,2 ± 0,1  |

| Analyt                             | GH 43/b3   |            | KO 200B/b1 |            | EN 3/b6    |            | MH 85/1    |            | EN 183/1   |            |
|------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|                                    | vorher     | nachher    | vorher     | nachher    | vorher     | nachher    | vorher     | nachher    | vorher     | nachher    |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b>             | 3,8 ± 0,4  | 12,7 ± 0,2 | 1,5 ± 0,2  | 8,7 ± 1,8  | 4,4 ± 1,3  | 9,5 ± 0,2  | 2,3 ± 0,2  | 8,5 ± 0,6  | 0,3 ± 0,2  | 11,6 ± 1,0 |
| <b>MgO</b>                         | 0,7 ± 0,1  | 1,1 ± 0,1  | 0,8 ± 0,1  | 0,6 ± 0,1  | 0,8 ± 0,1  | 0,6 ± 0,1  | 0,4 ± 0,8  | 0,1 ± 0,1  | < 0,1      | 0,9 ± 0,1  |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 2,4 ± 0,8  | 1,6 ± 0,1  | 11,0 ± 0,8 | 0,5 ± 0,6  | 2,5 ± 0,8  | 2,2 ± 0,1  | 5,6 ± 0,1  | 1,7 ± 0,1  | 2,2 ± 0,2  | 1,1 ± 0,1  |
| <b>SiO<sub>2</sub></b>             | 31,2 ± 2,2 | 51,8 ± 0,6 | 60,5 ± 1,1 | 42,1 ± 3,9 | 45,1 ± 8,1 | 50,1 ± 0,2 | 41,3 ± 1,1 | 28,8 ± 0,1 | 49,1 ± 2,2 | 35,1 ± 0,3 |
| <b>K<sub>2</sub>O</b>              | 1,8 ± 0,1  | 1,3 ± 0,1  | 1,2 ± 0,1  | 1,3 ± 0,1  | 1,4 ± 0,1  | 1,3 ± 0,1  | 0,4 ± 0,1  | < 0,1      | < 0,1      | 0,3 ± 0,1  |
| <b>CaO</b>                         | 13,0 ± 1,3 | 8,7 ± 0,2  | 6,4 ± 0,2  | 7,3 ± 0,3  | 8,6 ± 0,6  | 8,0 ± 0,1  | 1,3 ± 0,1  | 2,7 ± 0,1  | 1,6 ± 0,1  | 3,7 ± 0,1  |
| <b>TiO<sub>2</sub></b>             | 0,4 ± 0,1  | 0,2 ± 0,1  | 0,2 ± 0,1  | 0,2 ± 0,1  | 0,3 ± 0,1  | 0,2 ± 0,1  | 0,1 ± 0,1  | < 0,1      | 0,3 ± 0,1  | 0,1 ± 0,1  |
| <b>MnO</b>                         | 2,3 ± 0,3  | 1,5 ± 0,1  | 0,7 ± 0,1  | 1,5 ± 0,2  | 0,6 ± 0,1  | 0,5 ± 0,1  | < 0,1      | 0,2 ± 0,1  | 0,2 ± 0,1  | 0,5 ± 0,1  |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 11,8 ± 0,6 | 8,3 ± 0,5  | 4,2 ± 0,4  | 7,9 ± 1,0  | 7,6 ± 1,8  | 7,3 ± 0,1  | 1,0 ± 0,1  | 0,5 ± 0,1  | 2,2 ± 0,1  | 0,8 ± 0,1  |
| <b>Cu</b>                          | 4,0 ± 0,3  | 2,3 ± 0,1  | 1,5 ± 0,1  | 4,1 ± 0,6  | 3,8 ± 1,0  | 2,7 ± 0,1  | -          | -          | -          | -          |
| <b>Cu<sub>2</sub>O</b>             | -          | -          | -          | -          | -          | -          | -          | -          | -          | -          |
| <b>CuO</b>                         | -          | -          | -          | -          | -          | -          | 0,1 ± 0,1  | 0,2 ± 0,1  | 0,1 ± 0,1  | 0,1 ± 0,1  |
| <b>ZnO</b>                         | 0,7 ± 0,1  | 0,4 ± 0,1  | 0,9 ± 0,1  | 2,5 ± 0,4  | 0,8 ± 0,2  | 0,7 ± 0,1  | < 0,1      | < 0,1      | < 0,1      | < 0,1      |
| <b>SnO<sub>2</sub></b>             | 4,4 ± 1,4  | 0,4 ± 0,1  | 2,7 ± 0,4  | 3,5 ± 0,5  | 2,3 ± 0,6  | 0,7 ± 0,1  | 5,2 ± 0,1  | 4,0 ± 0,1  | 7,1 ± 0,1  | 3,3 ± 0,1  |
| <b>Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | < 0,1      | < 0,1      | < 0,1      | < 0,1      | 0,3 ± 0,1  | 0,1 ± 0,1  | 0,3 ± 0,1  | 0,4 ± 0,1  | < 0,1      | < 0,1      |
| <b>PbO</b>                         | 19,2 ± 1,8 | 9,3 ± 0,1  | 7,9 ± 0,5  | 18,7 ± 3,6 | 20,7 ± 6,0 | 15,7 ± 0,2 | 37,6 ± 0,1 | 51,1 ± 0,6 | 35,1 ± 1,9 | 41,4 ± 1,0 |

### 7.3 Mitglieder der gebildeten Cluster (RFA-Messungen)

#### 7.3.1 Weiß gefärbte Perlen

| Probe     | Cluster-Nr. | Probe      | Cluster-Nr. | Probe      | Cluster-Nr. |
|-----------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| EN 17/w1  | 1           | ES 197/w3  | 1           | EN 3/w1    | 2           |
| EN 17/w2  | 1           | ES 222/w1  | 1           | EN 4/w1    | 2           |
| EN 17/w3  | 1           | ES 222/w3  | 1           | EN 4/w2    | 2           |
| EN 172/w1 | 1           | ES 222/w4  | 1           | EN 4/w4    | 2           |
| EN 183/w1 | 1           | ES 222/w5  | 1           | EN 81/w1   | 2           |
| EN 183/w2 | 1           | ES 224/w1  | 1           | EN 81/w2   | 2           |
| EN 3/w2   | 1           | ES 224/w2  | 1           | EN 81/w3   | 2           |
| EN 3/w3   | 1           | ES 239/w1  | 1           | EN 81/w6   | 2           |
| EN 4/w3   | 1           | ES 239/w2  | 1           | EN 89/w1   | 2           |
| EN 74/w1  | 1           | ES 90/w1   | 1           | ES 118/w3  | 2           |
| EN 74/w2  | 1           | ES 90/w2   | 1           | ES 130/w3  | 2           |
| EN 80/w1  | 1           | KG 224/w1  | 1           | ES 130/w8  | 2           |
| EN 80/w2  | 1           | KG 224/w2  | 1           | ES 131/w1  | 2           |
| EN 80/w3  | 1           | KG 224/w3  | 1           | ES 148/w2  | 2           |
| EN 81/w4  | 1           | KG 224/w4  | 1           | ES 222/w2  | 2           |
| EN 86/w1  | 1           | KG 224/w5  | 1           | ES 222/w6  | 2           |
| EN 86/w2  | 1           | KG 224/w6  | 1           | ES 222/w7  | 2           |
| EN 86/w3  | 1           | KG 2459/w1 | 1           | ES 94/w1   | 2           |
| EN 86/w4  | 1           | KG 2459/w2 | 1           | GH 36/w1   | 2           |
| EN 86/w5  | 1           | GH 109/w1  | 1           | GH 43/w1   | 2           |
| EN 89/w2  | 1           | GH 109/w2  | 1           | GH 43/w2   | 2           |
| EN 98/w1  | 1           | GH 117/w1  | 1           | GH 43/w3   | 2           |
| EN 98/w2  | 1           | GH 122/w1  | 1           | GH 123/w1  | 2           |
| ES 100/w1 | 1           | GH 122/w2  | 1           | GH 183/w1  | 2           |
| ES 118/w1 | 1           | GH 133/w1  | 1           | GH 185/w1  | 2           |
| ES 118/w2 | 1           | GH 285/w1  | 1           | GH 356/w1  | 2           |
| ES 118/w4 | 1           | GH 366/w1  | 1           | GH 358/w1  | 2           |
| ES 118/w5 | 1           | GH 377/w1  | 1           | GH 426/w1  | 2           |
| ES 130/w1 | 1           | GH 377/w2  | 1           | GH 426/w2  | 2           |
| ES 130/w2 | 1           | GH 377/w3  | 1           | GH 439/w1  | 2           |
| ES 130/w4 | 1           | GH 433/w1  | 1           | GH 444/w1  | 2           |
| ES 130/w5 | 1           | SG 109/w1  | 1           | SG 131/w1  | 2           |
| ES 130/w6 | 1           | SG 109/w2  | 1           | SG 53/w1   | 2           |
| ES 130/w7 | 1           | SH 329/w12 | 1           | SG 53/w2   | 2           |
| ES 130/w9 | 1           | SH 329/w9  | 1           | SG 53/w3   | 2           |
| ES 131/w2 | 1           | SH 440/w20 | 1           | SH 30/w16  | 2           |
| ES 133/w1 | 1           |            |             | SH 30/w23  | 2           |
| ES 133/w2 | 1           |            |             | SH 440/w26 | 2           |
| ES 148/w1 | 1           |            |             | SH 508/w14 | 2           |
|           |             |            |             | SH 508/w5  | 2           |
|           |             |            |             | ES 197/w10 | 3           |
|           |             |            |             | ES 197/w11 | 3           |
|           |             |            |             | ES 197/w12 | 3           |
|           |             |            |             | ES 197/w1  | 3           |
|           |             |            |             | ES 197/w2  | 3           |
|           |             |            |             | ES 197/w4  | 3           |
|           |             |            |             | ES 197/w5  | 3           |
|           |             |            |             | ES 197/w6  | 3           |
|           |             |            |             | ES 197/w7  | 3           |
|           |             |            |             | ES 197/w8  | 3           |
|           |             |            |             | ES 197/w9  | 3           |

## 7.3.2 Grün gefärbte Perlen

| Probe      | Cluster-Nr. | Probe     | Cluster-Nr. | Probe      | Cluster-Nr. |
|------------|-------------|-----------|-------------|------------|-------------|
| ES 130/g1  | 1           | ES 130/g2 | 2           | ES 197/g4  | 3           |
| ES 130/g4  | 1           | ES 130/g3 | 2           | ES 197/g5  | 3           |
| ES 130/g5  | 1           | ES 222/g1 | 2           | ES 197/g6  | 3           |
| ES 130/g6  | 1           | EN 91/g2  | 2           | ES 197/g8  | 3           |
| ES 131/g1  | 1           | EN 55/g11 | 2           | GH 123/g2  | 3           |
| ES 131/g2  | 1           | EN 89/g1  | 2           | SG 131/g2  | 4           |
| ES 224/g1  | 1           | EN 91/g1  | 2           | GH 279/g1  | 4           |
| ES 197/g1  | 1           | EN 41/g1  | 2           | KG 2606/g1 | 4           |
| ES 197/g2  | 1           | EN 89/g2  | 2           | GH 131/g1  | 4           |
| ES 197/g3  | 1           | EN 137/g1 | 2           | KG 2606/g2 | 4           |
| ES 197/g7  | 1           | EN 98/g1  | 2           | GH 188/g1  | 4           |
| ES 197/g9  | 1           | GH 377/g4 | 2           | GH 416/g1  | 4           |
| ES 197/g10 | 1           | GH 165/g1 | 2           | GH 117/g1  | 4           |
| EN 4/g8    | 1           | GH 462/g2 | 2           | GH 212/g1  | 4           |
| EN 5/g1    | 1           | GH 462/g1 | 2           | SG 109/g1  | 4           |
| EN 17/g3   | 1           | GH 429/g1 | 2           | KG 224/g2  | 5           |
| EN 41/g11  | 1           | GH 20/g2  | 2           | KG 224/g3  | 5           |
| EN 41/g12  | 1           | GH 426/g2 | 2           | KG 224/g4  | 5           |
| EN 55/g12  | 1           | SH 508/g4 | 2           | KG 224/g6  | 5           |
| EN 74/g1   | 1           | SH 508/g1 | 2           | KG 224/g1  | 5           |
| EN 86/g2   | 1           | GH 444/g1 | 2           | KG 224/g5  | 5           |
| EN 86/g3   | 1           | GH 123/g1 | 2           | KG 224/g7  | 5           |
| GH 377/g5  | 1           | GH 392/g1 | 2           | GH 392/g3  | 6           |
| SH 329/g3  | 1           | GH 117/g1 | 2           | GH 426/g1  | 6           |
| SH 329/g1  | 1           | GH 352/g1 | 2           | SG 38/g1   | 6           |
| SH 329/g4  | 1           | GH 392/g2 | 2           | GH 20/g1   | 6           |
| GH 433/g1  | 1           | GH 377/g3 | 2           |            |             |
| GH 434/g1  | 1           |           |             |            |             |
| SH 440/g7  | 1           |           |             |            |             |
| SG 131/g1  | 1           |           |             |            |             |
| SH 440/g16 | 1           |           |             |            |             |
| GH 377/g2  | 1           |           |             |            |             |
| GH 377/g1  | 1           |           |             |            |             |
| GH 377/g6  | 1           |           |             |            |             |

## 7.3.3 Orange gefärbte Perlen

| Probe      | Cluster-Nr. | Probe      | Cluster-Nr. | Probe      | Cluster-Nr. |
|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| EN 17/o1   | 1           | EN 17/o2   | 2           | ES 197/o10 | 4           |
| EN 4/o1    | 1           | EN 3/o2    | 2           | ES 197/o11 | 4           |
| EN 4/o2    | 1           | EN 80/o2   | 2           | ES 197/o13 | 4           |
| EN 4/o3    | 1           | EN 80/o4   | 2           | ES 197/o1  | 4           |
| EN 4/o4    | 1           | ES 148/o1  | 2           | ES 197/o2  | 4           |
| EN 4/o5    | 1           | ES 224/o1  | 2           | ES 197/o3  | 4           |
| EN 74/o1   | 1           | ES 90/o1   | 2           | ES 197/o4  | 4           |
| EN 80/o1   | 1           | ES 90/o2   | 2           | ES 197/o6  | 4           |
| EN 80/o3   | 1           | ES 90/o4   | 2           | ES 197/o7  | 4           |
| EN 86/o1   | 1           | ES 90/o5   | 2           | ES 197/o8  | 4           |
| ES 100/o1  | 1           | ES 90/o6   | 2           | ES 197/o9  | 4           |
| ES 100/o2  | 1           | KG 254/o2  | 2           | ES 270/o2  | 5           |
| ES 100/o3  | 1           | KG 254/o3  | 2           | KG 1157/o4 | 6           |
| ES 101/o1  | 1           | KG 2606/o1 | 2           | KG 1157/o5 | 6           |
| ES 130/o1  | 1           | KG 2606/o2 | 2           | GH 426/o1  | 6           |
| ES 130/o2  | 1           | GH 185/o1  | 2           | GH 426/o2  | 6           |
| ES 130/o3  | 1           | EN 3/o1    | 3           | KG 224/o1  | 7           |
| ES 130/o4  | 1           | KG 1157/o1 | 3           | KG 224/o2  | 7           |
| ES 130/o5  | 1           | KG 1157/o3 | 3           | KG 224/o3  | 7           |
| ES 130/o6  | 1           | GH 188/o1  | 3           | KG 224/o4  | 7           |
| ES 131/o1  | 1           | GH 203/o1  | 3           | KG 224/o5  | 7           |
| ES 148/o1  | 1           | GH 212/o1  | 3           | KG 224/o6  | 7           |
| ES 148/o2  | 1           | GH 279/o1  | 3           | GH 43/o2   | 7           |
| ES 148/o2  | 1           | GH 279/o2  | 3           | KG 254/o1  | 8           |
| ES 159/o1  | 1           | GH 311/o1  | 3           |            |             |
| ES 197/o12 | 1           | GH 412/o1  | 3           |            |             |
| ES 197/o5  | 1           | GH 412/o2  | 3           |            |             |
| ES 222/o1  | 1           |            |             |            |             |
| ES 222/o2  | 1           |            |             |            |             |
| ES 270/o1  | 1           |            |             |            |             |
| ES 270/o3  | 1           |            |             |            |             |
| ES 270/o4  | 1           |            |             |            |             |
| ES 270/o5  | 1           |            |             |            |             |
| ES 90/o3   | 1           |            |             |            |             |
| KG 1157/o2 | 1           |            |             |            |             |
| KG 254/o4  | 1           |            |             |            |             |
| GH 43/o1   | 1           |            |             |            |             |
| GH 165/o1  | 1           |            |             |            |             |
| GH 358/o1  | 1           |            |             |            |             |
| GH 433/o1  | 1           |            |             |            |             |
| SG 155/o1  | 1           |            |             |            |             |
| SH 30/o1   | 1           |            |             |            |             |
| SH 30/o3   | 1           |            |             |            |             |
| SH 329/o1  | 1           |            |             |            |             |
| SH 329/o6  | 1           |            |             |            |             |
| SH 440/o15 | 1           |            |             |            |             |
| SH 440/o18 | 1           |            |             |            |             |
| SH 508/o15 | 1           |            |             |            |             |
| SH 508/o19 | 1           |            |             |            |             |

## 7.3.4 Braun gefärbte Perlen

| Probe      | Cluster-Nr. | Probe      | Cluster-Nr. | Probe      | Cluster-Nr. |
|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| ES 100/b1  | 1           | ES 108/b3  | 2           | ES 131/b5  | 5           |
| ES 100/b2  | 1           | ES 130/b11 | 2           | ES 197/b10 | 5           |
| ES 100/b3  | 1           | ES 130/b12 | 2           | ES 197/b11 | 5           |
| ES 108/b1  | 1           | ES 130/b13 | 2           | ES 197/b12 | 5           |
| ES 108/b2  | 1           | ES 197/b8  | 2           | ES 197/b13 | 5           |
| ES 108/b4  | 1           | ES 224/b1  | 2           | ES 197/b14 | 5           |
| ES 118/b2  | 1           | ES 224/b2  | 2           | ES 197/b15 | 5           |
| ES 118/b3  | 1           | ES 270/b1  | 2           | ES 197/b17 | 5           |
| ES 130/b10 | 1           | ES 90/b3   | 2           | ES 197/b1  | 5           |
| ES 130/b1  | 1           | EN 130/b1  | 2           | ES 197/b2  | 5           |
| ES 130/b2  | 1           | EN 137/b1  | 2           | ES 197/b3  | 5           |
| ES 130/b3  | 1           | EN 137/b2  | 2           | ES 197/b4  | 5           |
| ES 130/b4  | 1           | EN 137/b3  | 2           | ES 197/b5  | 5           |
| ES 130/b5  | 1           | EN 3/b3    | 2           | ES 197/b6  | 5           |
| ES 130/b6  | 1           | EN 3/b4    | 2           | ES 197/b9  | 5           |
| ES 130/b8  | 1           | EN 4/b6    | 2           | ES 94/b2   | 5           |
| ES 130/b9  | 1           | EN 80/b1   | 2           | EN 86/b5   | 5           |
| ES 131/b1  | 1           | EN 80/b3   | 2           | ES 90/b1   | 6           |
| ES 131/b2  | 1           | EN 80/b6   | 2           | GH 426/b2  | 6           |
| ES 131/b3  | 1           | EN 81/b1   | 2           | SG 109/b2  | 6           |
| ES 131/b4  | 1           | EN 81/b3   | 2           | SG 200B/b1 | 6           |
| ES 133/b1  | 1           | EN 81/b5   | 2           | EN 3/b6    | 7           |
| ES 133/b2  | 1           | EN 81/b7   | 2           | GH 43/b1   | 7           |
| ES 148/b1  | 1           | EN 81/b8   | 2           | GH 43/b3   | 7           |
| ES 148/b1  | 1           | EN 89/b1   | 2           | GH 43/b6   | 7           |
| ES 148/b2  | 1           | EN 89/b2   | 2           | GH 73/b1   | 7           |
| ES 148/b2  | 1           | EN 98/b1   | 2           | GH 165/b1  | 7           |
| ES 148/b3  | 1           | KG 2459/b1 | 2           | GH 183/b1  | 7           |
| ES 159/b1  | 1           | GH 117/b1  | 2           | GH 285/b3  | 7           |
| ES 197/b16 | 1           | GH 133/b1  | 2           | GH 285/b4  | 7           |
| ES 197/b7  | 1           | GH 133/b2  | 2           | GH 356/b2  | 7           |
| ES 222/b1  | 1           | SH 440/b11 | 2           | GH 444/b1  | 7           |
| ES 222/b2  | 1           | SH 440/b5  | 2           | SG 38/b1   | 7           |
| ES 222/b3  | 1           | ES 118/b1  | 3           | SH 30/b4   | 7           |
| ES 222/b4  | 1           | ES 118/b4  | 3           | SH 30/b8   | 7           |
| ES 239/b1  | 1           | ES 118/b5  | 3           | SH 30/b9   | 7           |
| ES 239/b2  | 1           | ES 118/b6  | 3           | SH 508/b11 | 7           |
| ES 239/b3  | 1           | EN 17/b2   | 3           | SH 508/b6  | 7           |
| ES 239/b4  | 1           | EN 3/b1    | 3           | EN 86/b6   | 8           |
| ES 239/b5  | 1           | EN 35/b3   | 3           | EN 86/b7   | 8           |
| ES 239/b6  | 1           | EN 35/b4   | 3           | EN 86/b8   | 8           |
| ES 90/b2   | 1           | EN 35/b6   | 3           | EN 98/b2   | 8           |
| ES 94/b1   | 1           | EN 86/b1   | 3           | GH 43/b2   | 8           |
| ES 94/b3   | 1           | GH 285/b2  | 3           | GH 43/b4   | 8           |
| EN 17/b1   | 1           | GH 285/b5  | 3           | GH 285/b1  | 8           |
| EN 17/b3   | 1           | GH 377/b1  | 3           | GH 356/b1  | 8           |
| EN 3/b2    | 1           | SG 109/b3  | 3           | GH 416/b1  | 8           |
| EN 3/b5    | 1           | SH 329/b10 | 3           | GH 426/b1  | 8           |
| EN 35/b1   | 1           | SH 329/b15 | 3           | GH 444/b2  | 8           |
| EN 35/b2   | 1           | ES 130/b7  | 4           | KG 224/b1  | 9           |
| EN 35/b5   | 1           | ES 148/b4  | 4           | KG 2606/b1 | 9           |
| EN 35/b7   | 1           | EN 80/b4   | 4           | KG 432/b1  | 9           |
| EN 35/b8   | 1           | EN 81/b4   | 4           |            |             |
| EN 35/b9   | 1           | EN 81/b6   | 4           |            |             |
| EN 4/b1    | 1           | EN 86/b10  | 4           |            |             |
| EN 4/b2    | 1           | EN 86/b2   | 4           |            |             |
| EN 4/b3    | 1           | EN 98/b3   | 4           |            |             |
| EN 4/b4    | 1           | GH 43/b5   | 4           |            |             |
| EN 4/b5    | 1           | GH 203/b1  | 4           |            |             |
| EN 4/b7    | 1           |            |             |            |             |
| EN 80/b2   | 1           |            |             |            |             |
| EN 80/b5   | 1           |            |             |            |             |
| EN 81/b2   | 1           |            |             |            |             |
| EN 86/b3   | 1           |            |             |            |             |
| EN 86/b4   | 1           |            |             |            |             |
| EN 86/b9   | 1           |            |             |            |             |
| EN 89/b3   | 1           |            |             |            |             |
| EN 89/b4   | 1           |            |             |            |             |
| GH 20/b1   | 1           |            |             |            |             |
| GH 69/b1   | 1           |            |             |            |             |
| GH 392/b1  | 1           |            |             |            |             |
| GH 412/b1  | 1           |            |             |            |             |
| GH 444/b3  | 1           |            |             |            |             |
| SG 109/b1  | 1           |            |             |            |             |



## 7.3.5 Gelb gefärbte Perlen

|             |   |            |   |               |   |           |   |
|-------------|---|------------|---|---------------|---|-----------|---|
| ES 123/1    | 1 | KG 1818/26 | 1 | MH 132/5      | 1 | ES 123/18 | 2 |
| ES 123/2    | 1 | KG 1818/27 | 1 | MH 132/6      | 1 | ES 123/19 | 2 |
| ES 123/20   | 1 | KG 1818/28 | 1 | MH 132/7      | 1 | ES 123/21 | 2 |
| ES 123/5    | 1 | KG 1818/29 | 1 | MH 132/8      | 1 | ES 123/22 | 2 |
| ES 123/6    | 1 | KG 1818/3  | 1 | MH 132/9      | 1 | ES 123/23 | 2 |
| ES 138/11   | 1 | KG 1818/30 | 1 | SG 109/11     | 1 | ES 123/24 | 2 |
| ES 138/2    | 1 | KG 1818/31 | 1 | SG 109/12     | 1 | ES 123/27 | 2 |
| ES 138/6    | 1 | KG 1818/4  | 1 | SG 109/14     | 1 | ES 123/3  | 2 |
| ES 138/7    | 1 | KG 1818/5  | 1 | SG 109/18     | 1 | ES 123/4  | 2 |
| ES 138/8    | 1 | KG 1818/6  | 1 | SG 109/19     | 1 | ES 123/7  | 2 |
| ES 58/1     | 1 | KG 1818/7  | 1 | SG 109/27     | 1 | ES 123/9  | 2 |
| ES 58/2     | 1 | KG 1818/8  | 1 | SG 109/31     | 1 | ES 138/1  | 2 |
| ES 58/3     | 1 | KG 1818/9  | 1 | SG 109/4      | 1 | ES 138/10 | 2 |
| ES 58/4     | 1 | KG 1996/21 | 1 | SG 109/8      | 1 | ES 138/12 | 2 |
| ES 58/5     | 1 | KG 1996/22 | 1 | SG 131/1      | 1 | ES 138/13 | 2 |
| ES 79/1     | 1 | KG 1996/23 | 1 | SG 131/10     | 1 | ES 138/3  | 2 |
| ES 87/4     | 1 | KG 1996/24 | 1 | SG 131/11     | 1 | ES 138/4  | 2 |
| ES 155/1    | 1 | KG 1996/27 | 1 | SG 131/12     | 1 | ES 138/5  | 2 |
| ES 155/2    | 1 | KG 1996/28 | 1 | SG 131/13     | 1 | ES 138/9  | 2 |
| ES 175/1    | 1 | KG 1996/29 | 1 | SG 131/15     | 1 | ES 56/1   | 2 |
| ES 175/2    | 1 | KG 1996/30 | 1 | SG 131/17     | 1 | ES 79/2   | 2 |
| ES 175/3    | 1 | KG 1996/31 | 1 | SG 131/2      | 1 | ES 79/3   | 2 |
| ES 191/2    | 1 | KG 1996/32 | 1 | SG 131/3      | 1 | ES 87/21  | 2 |
| ES 197/2    | 1 | KG 1996/33 | 1 | SG 131/4      | 1 | ES 87/8   | 2 |
| ES 100/1    | 1 | KG 1996/35 | 1 | SG 131/6      | 1 | ES 191/1  | 2 |
| ES 244/1    | 1 | KG 1996/37 | 1 | SG 131/7      | 1 | ES 191/3  | 2 |
| ES 244/2    | 1 | KG 2408/1  | 1 | SG 131/8      | 1 | ES 191/4  | 2 |
| ES 244/3    | 1 | KG 2408/2  | 1 | SG 131/9      | 1 | ES 197/1  | 2 |
| ES 244/4    | 1 | KG 2459/1  | 1 | SG 155/1      | 1 | ES 222/1  | 2 |
| ES 244/5    | 1 | KG 2459/7  | 1 | SG 155/12     | 1 | ES 222/12 | 2 |
| ES 244/6    | 1 | KG 2459/8  | 1 | SG 155/15     | 1 | ES 222/13 | 2 |
| ES 244/7    | 1 | KG 2459/9  | 1 | SG 155/17     | 1 | ES 222/14 | 2 |
| ES 8/1      | 1 | KG 432/1   | 1 | SG 155/19     | 1 | ES 222/16 | 2 |
| ES 85/3     | 1 | KG 1996/1  | 1 | SG 155/2      | 1 | ES 222/17 | 2 |
| ES 87/1     | 1 | KG 1996/11 | 1 | SG 155/20     | 1 | ES 222/3  | 2 |
| ES 87/3     | 1 | KG 1996/13 | 1 | SG 155/23     | 1 | ES 222/4  | 2 |
| ES 90/3     | 1 | KG 1996/14 | 1 | SG 155/3      | 1 | ES 222/5  | 2 |
| ES 270/3    | 1 | KG 1996/15 | 1 | SG 155/5      | 1 | ES 222/8  | 2 |
| ES 89/14    | 1 | KG 1996/17 | 1 | SG 155/6      | 1 | ES 233/21 | 2 |
| ES 89/16    | 1 | KG 1996/18 | 1 | SG 155/7      | 1 | ES 233/40 | 2 |
| ES 89/17    | 1 | KG 1996/19 | 1 | SG 155/9      | 1 | ES 100/3  | 2 |
| ES 89/18    | 1 | KG 1996/7  | 1 | SG 16/11      | 1 | ES 100/4  | 2 |
| GH 212/1    | 1 | KG 2408/11 | 1 | SG 16/12      | 1 | ES 100/5  | 2 |
| GH 424/1    | 1 | KG 2408/12 | 1 | SG 16/13      | 1 | ES 233/53 | 2 |
| GH 350/1    | 1 | KG 2408/13 | 1 | SG 16/16      | 1 | ES 239/1  | 2 |
| GH 426/2    | 1 | KG 2408/14 | 1 | SG 200B/1     | 1 | ES 80/10  | 2 |
| GH 426/4    | 1 | KG 2408/15 | 1 | SG 99/2       | 1 | ES 80/12  | 2 |
| GH 428/5    | 1 | KG 2408/3  | 1 | SG 99/3       | 1 | ES 80/15  | 2 |
| GH 446/4    | 1 | KG 2408/4  | 1 | SG 99/5       | 1 | ES 80/16  | 2 |
| KG 1815/5/1 | 1 | KG 2408/5  | 1 | SG 99/7       | 1 | ES 80/18  | 2 |
| KG 1815/5/2 | 1 | KG 2408/6  | 1 | SG 99/8       | 1 | ES 80/20  | 2 |
| KG 1815/5/3 | 1 | KG 2408/8  | 1 | EN 122/1      | 1 | ES 80/5   | 2 |
| KG 1818/1   | 1 | KG 2408/9  | 1 | EN 134/1      | 1 | ES 80/6   | 2 |
| KG 1818/10  | 1 | KG 2582/10 | 1 | EN 158/1      | 1 | ES 80/8   | 2 |
| KG 1818/11  | 1 | KG 2582/9  | 1 | EN 159/3      | 1 | ES 84/1   | 2 |
| KG 1818/12  | 1 | MH 132/1   | 1 | EN 183/2      | 1 | ES 85/1   | 2 |
| KG 1818/13  | 1 | MH 132/10  | 1 | EN 48 o. 50/1 | 1 | ES 90/1   | 2 |
| KG 1818/14  | 1 | MH 132/11  | 1 | GG 55/2       | 1 | ES 90/2   | 2 |
| KG 1818/15  | 1 | MH 132/13  | 1 | GG 81/1       | 1 | ES 90/4   | 2 |
| KG 1818/16  | 1 | MH 132/16  | 1 | GG 81/2       | 1 | ES 90/8   | 2 |
| KG 1818/17  | 1 | MH 132/17  | 1 | SH 431/3      | 1 | ES 94/1   | 2 |
| KG 1818/18  | 1 | MH 132/18  | 1 | SH 664/1      | 1 | ES 94/2   | 2 |
| KG 1818/19  | 1 | MH 132/19  | 1 | SHB 1         | 1 | ES 97/1   | 2 |
| KG 1818/2   | 1 | MH 132/2   | 1 | ES 123/10     | 2 | ES 99/1   | 2 |
| KG 1818/20  | 1 | MH 132/20  | 1 | ES 123/11     | 2 | ES 99/2   | 2 |
| KG 1818/21  | 1 | MH 132/21  | 1 | ES 123/12     | 2 | ES 99/3   | 2 |
| KG 1818/22  | 1 | MH 132/22  | 1 | ES 123/13     | 2 | ES 99/4   | 2 |
| KG 1818/23  | 1 | MH 132/23  | 1 | ES 123/14     | 2 | ES 99/5   | 2 |
| KG 1818/24  | 1 | MH 132/24  | 1 | ES 123/16     | 2 | ES 108/12 | 2 |
| KG 1818/25  | 1 | MH 132/3   | 1 | ES 123/17     | 2 | ES 108/13 | 2 |

| Probe     | Cluster-Nr. | Probe      | Cluster-Nr. | Probe      | Cluster-Nr. | Probe     | Cluster-Nr. |
|-----------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|-----------|-------------|
| ES 108/16 | 2           | GH 428/1   | 2           | KG 2582/16 | 2           | EN 162/4  | 2           |
| ES 108/17 | 2           | GH 428/2   | 2           | KG 2582/17 | 2           | EN 162/5  | 2           |
| ES 108/19 | 2           | GH 428/3   | 2           | KG 2582/19 | 2           | EN 162/6  | 2           |
| ES 108/21 | 2           | GH 429/1   | 2           | KG 2582/2  | 2           | EN 162/7  | 2           |
| ES 108/23 | 2           | GH 429/3   | 2           | KG 2582/20 | 2           | EN 162/8  | 2           |
| ES 108/24 | 2           | GH 43/9    | 2           | KG 2582/21 | 2           | EN 17/1   | 2           |
| ES 108/25 | 2           | GH 446/1   | 2           | KG 2582/22 | 2           | EN 183/1  | 2           |
| ES 108/27 | 2           | GH 446/2   | 2           | KG 2582/23 | 2           | EN 197/3  | 2           |
| ES 108/29 | 2           | GH 446/3   | 2           | KG 2582/24 | 2           | EN 56/10  | 2           |
| ES 108/33 | 2           | GH 471/1   | 2           | KG 2582/25 | 2           | EN 56/12  | 2           |
| ES 108/36 | 2           | GH 69/2    | 2           | KG 2582/26 | 2           | EN 56/15  | 2           |
| ES 108/40 | 2           | GH 69/4    | 2           | KG 2582/27 | 2           | EN 56/20  | 2           |
| ES 108/41 | 2           | GH 69/5    | 2           | KG 2582/3  | 2           | EN 56/29  | 2           |
| ES 108/43 | 2           | GH 69/6    | 2           | KG 2582/4  | 2           | EN 56/34  | 2           |
| ES 108/44 | 2           | GH 78/1    | 2           | KG 2582/5  | 2           | EN 56/36  | 2           |
| ES 108/46 | 2           | GH 64/10   | 2           | KG 2582/6  | 2           | EN 56/37  | 2           |
| ES 108/50 | 2           | GH 64/6    | 2           | KG 2582/8  | 2           | EN 86/1   | 2           |
| ES 108/51 | 2           | GH 66/10   | 2           | MH 132/12  | 2           | EN 86/2   | 2           |
| ES 108/52 | 2           | GH 66/11   | 2           | MH 132/15  | 2           | EN 9/1    | 2           |
| ES 108/55 | 2           | GH 66/2    | 2           | SG 109/1   | 2           | GG 55/1   | 2           |
| ES 108/57 | 2           | GH 66/3    | 2           | SG 109/10  | 2           | GG 56/1   | 2           |
| ES 108/60 | 2           | GH 66/4    | 2           | SG 109/13  | 2           | GG 56/2   | 2           |
| ES 108/8  | 2           | GH 66/5    | 2           | SG 109/15  | 2           | GG 61/1   | 2           |
| ES 108/9  | 2           | GH 66/6    | 2           | SG 109/17  | 2           | GG 61/2   | 2           |
| ES 109/14 | 2           | GH 66/7    | 2           | SG 109/2   | 2           | GG 81/3   | 2           |
| ES 109/15 | 2           | GH 66/8    | 2           | SG 109/21  | 2           | GG 81/4   | 2           |
| ES 121/1  | 2           | GH 66/9    | 2           | SG 109/23  | 2           | GG 92/1   | 2           |
| ES 130/1  | 2           | GH 96/12   | 2           | SG 109/24  | 2           | SH 431/2  | 2           |
| ES 270/1  | 2           | GH 96/2    | 2           | SG 109/25  | 2           | SHB 2     | 2           |
| ES 270/4  | 2           | GH 96/3    | 2           | SG 109/26  | 2           | ES 123/15 | 3           |
| ES 89/15  | 2           | KG 1157/1  | 2           | SG 109/28  | 2           | ES 123/8  | 3           |
| ES 89/19  | 2           | KG 1157/3  | 2           | SG 109/29  | 2           | ES 132/6  | 3           |
| GH 212/12 | 2           | KG 1996/25 | 2           | SG 109/3   | 2           | ES 56/2   | 3           |
| GH 212/2  | 2           | KG 1996/26 | 2           | SG 109/30  | 2           | ES 87/14  | 3           |
| GH 212/3  | 2           | KG 1996/36 | 2           | SG 109/5   | 2           | ES 188/7  | 3           |
| GH 421/6  | 2           | KG 1996/38 | 2           | SG 109/7   | 2           | ES 197/3  | 3           |
| GH 421/7  | 2           | KG 224/1   | 2           | SG 109/9   | 2           | ES 197/4  | 3           |
| GH 421/9  | 2           | KG 224/2   | 2           | SG 131/14  | 2           | ES 197/6  | 3           |
| GH 43/1   | 2           | KG 224/3   | 2           | SG 131/16  | 2           | ES 197/8  | 3           |
| GH 43/14  | 2           | KG 2396/3  | 2           | SG 131/5   | 2           | ES 100/2  | 3           |
| GH 43/3   | 2           | KG 2396/4  | 2           | SG 81/1    | 2           | ES 103/1  | 3           |
| GH 436/1  | 2           | KG 2396/5  | 2           | SG 81/2    | 2           | ES 103/2  | 3           |
| GH 212/26 | 2           | KG 2396/6  | 2           | SG 81/3    | 2           | ES 80/13  | 3           |
| GH 257/3  | 2           | KG 2459/10 | 2           | SG 81/4    | 2           | ES 85/2   | 3           |
| GH 279/1  | 2           | KG 2459/2  | 2           | SG 81/5    | 2           | ES 90/5   | 3           |
| GH 351/2  | 2           | KG 2459/3  | 2           | SG 111/1   | 2           | ES 94/3   | 3           |
| GH 359/2  | 2           | KG 2459/4  | 2           | SG 155/11  | 2           | ES 99/6   | 3           |
| GH 393/3  | 2           | KG 2459/5  | 2           | SG 155/14  | 2           | ES 108/11 | 3           |
| GH 409/1  | 2           | KG 2459/6  | 2           | SG 155/21  | 2           | ES 108/18 | 3           |
| GH 426/1  | 2           | KG 2585/1  | 2           | SG 155/24  | 2           | ES 108/20 | 3           |
| GH 426/10 | 2           | KG 2585/2  | 2           | SG 155/4   | 2           | ES 108/26 | 3           |
| GH 426/11 | 2           | KG 1996/10 | 2           | SG 155/8   | 2           | ES 108/31 | 3           |
| GH 426/12 | 2           | KG 1996/12 | 2           | SG 16/1    | 2           | ES 108/34 | 3           |
| GH 426/3  | 2           | KG 1996/16 | 2           | SG 16/10   | 2           | ES 108/35 | 3           |
| GH 426/5  | 2           | KG 1996/2  | 2           | SG 16/14   | 2           | ES 108/37 | 3           |
| GH 426/6  | 2           | KG 1996/20 | 2           | SG 16/2    | 2           | ES 108/38 | 3           |
| GH 426/8  | 2           | KG 1996/3  | 2           | SG 16/3    | 2           | ES 108/39 | 3           |
| GH 426/9  | 2           | KG 1996/4  | 2           | SG 16/5    | 2           | ES 108/42 | 3           |
| GH 428/4  | 2           | KG 1996/5  | 2           | SG 16/7    | 2           | ES 108/45 | 3           |
| GH 428/6  | 2           | KG 1996/6  | 2           | SG 16/9    | 2           | ES 108/49 | 3           |
| GH 122/1  | 2           | KG 1996/8  | 2           | SG 53/1    | 2           | ES 108/5  | 3           |
| GH 188/4  | 2           | KG 1996/9  | 2           | SG 66/1    | 2           | ES 108/6  | 3           |
| GH 20/1   | 2           | KG 2408/10 | 2           | SG 99/1    | 2           | ES 108/61 | 3           |
| GH 21/4   | 2           | KG 2408/7  | 2           | SG 99/4    | 2           | ES 89/10  | 3           |
| GH 359/1  | 2           | KG 2582/1  | 2           | SG 99/6    | 2           | ES 89/6   | 3           |
| GH 421/1  | 2           | KG 2582/11 | 2           | EN 159/1   | 2           | ES 89/7   | 3           |
| GH 421/2  | 2           | KG 2582/12 | 2           | EN 159/2   | 2           | ES 89/8   | 3           |
| GH 421/3  | 2           | KG 2582/13 | 2           | EN 162/1   | 2           | GH 134/2  | 3           |
| GH 421/4  | 2           | KG 2582/14 | 2           | EN 162/2   | 2           | GH 412/10 | 3           |
| GH 421/5  | 2           | KG 2582/15 | 2           | EN 162/3   | 2           | GH 412/14 | 3           |

| Probe      | Cluster-Nr. | Probe      | Cluster-Nr. | Probe     | Cluster-Nr. | Probe     | Cluster-Nr. |
|------------|-------------|------------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|
| GH 412/25  | 3           | ES 89/2    | 4           | GH 412/13 | 5           | ES 80/9   | 6           |
| GH 43/13   | 3           | ES 89/20   | 4           | GH 412/17 | 5           | ES 87/2   | 6           |
| GH 43/15   | 3           | ES 89/21   | 4           | GH 412/2  | 5           | ES 108/10 | 6           |
| GH 43/7    | 3           | ES 89/3    | 4           | GH 412/28 | 5           | ES 108/14 | 6           |
| GH 43/8    | 3           | ES 89/5    | 4           | GH 412/3  | 5           | ES 108/15 | 6           |
| GH 212/17  | 3           | GH 134/1   | 4           | GH 412/4  | 5           | ES 108/22 | 6           |
| GH 257/2   | 3           | GH 205/5   | 4           | GH 412/5  | 5           | ES 108/30 | 6           |
| GH 352/1   | 3           | GH 205/6   | 4           | GH 412/6  | 5           | ES 108/32 | 6           |
| GH 373/4   | 3           | GH 421/8   | 4           | GH 212/19 | 5           | ES 108/53 | 6           |
| GH 100/1   | 3           | GH 43/2    | 4           | GH 212/21 | 5           | ES 108/54 | 6           |
| GH 19/1    | 3           | GH 212/25  | 4           | GH 279/2  | 5           | ES 108/58 | 6           |
| GH 198/5   | 3           | GH 308/16  | 4           | GH 308/10 | 5           | ES 108/62 | 6           |
| GH 21/1    | 3           | GH 308/24  | 4           | GH 308/11 | 5           | ES 108/63 | 6           |
| GH 21/2    | 3           | GH 377/8   | 4           | GH 308/14 | 5           | GH 212/10 | 6           |
| GH 21/2_04 | 3           | GH 377/9   | 4           | GH 308/15 | 5           | GH 212/11 | 6           |
| GH 21/3    | 3           | GH 426/7   | 4           | GH 308/19 | 5           | GH 212/13 | 6           |
| GH 392/1   | 3           | GH 377/4   | 4           | GH 308/21 | 5           | GH 212/7  | 6           |
| GH 429/2   | 3           | GH 377/5   | 4           | GH 308/22 | 5           | GH 212/16 | 6           |
| GH 429/5   | 3           | GH 377/6   | 4           | GH 308/23 | 5           | GH 212/18 | 6           |
| GH 64/1    | 3           | KG 224/4   | 4           | GH 308/25 | 5           | GH 212/20 | 6           |
| GH 64/11   | 3           | KG 2396/1  | 4           | GH 308/29 | 5           | GH 212/23 | 6           |
| GH 64/12   | 3           | KG 2396/2  | 4           | GH 308/30 | 5           | GH 308/27 | 6           |
| GH 64/14   | 3           | KG 2582/18 | 4           | GH 308/7  | 5           | GH 308/28 | 6           |
| GH 64/15   | 3           | KG 2582/7  | 4           | GH 311/1  | 5           | GH 351/1  | 6           |
| GH 64/16   | 3           | SG 16/6    | 4           | GH 373/3  | 5           | GH 393/1  | 6           |
| GH 64/2    | 3           | EN 197/1   | 4           | GH 393/2  | 5           | GH 109/1  | 6           |
| GH 64/7    | 3           | EN 197/2   | 4           | GH 393/5  | 5           | GH 208/1  | 6           |
| GH 64/8    | 3           | SH 540/1   | 4           | GH 135/1  | 5           | GH 308/2  | 6           |
| GH 64/9    | 3           | ES 132/1   | 5           | GH 139/1  | 5           | GH 57/1   | 6           |
| GH 66/1    | 3           | ES 132/2   | 5           | GH 188/1  | 5           | GH 98/3   | 6           |
| GH 96/11   | 3           | ES 133/1   | 5           | GH 198/3  | 5           | GH 96/1   | 6           |
| GH 96/4    | 3           | ES 133/2   | 5           | GH 308/1  | 5           | GH 96/7   | 6           |
| GH 96/8    | 3           | ES 133/3   | 5           | GH 377/1  | 5           | GH 96/9   | 6           |
| KG 1157/2  | 3           | ES 133/4   | 5           | GH 419/1  | 5           | SG 109/16 | 6           |
| KG 1996/34 | 3           | ES 188/10  | 5           | GH 429/4  | 5           | SG 109/20 | 6           |
| KG 2582/28 | 3           | ES 188/12  | 5           | GH 444/2  | 5           | EN 100/1  | 6           |
| KG 2582/29 | 3           | ES 188/8   | 5           | GH 445/1  | 5           | EN 100/2  | 6           |
| EN 80/1    | 3           | ES 222/10  | 5           | GH 445/2  | 5           | EN 3/1    | 6           |
| ES 123/25  | 4           | ES 233/13  | 5           | GH 445/3  | 5           | EN 3/2    | 6           |
| ES 123/26  | 4           | ES 233/14  | 5           | GH 445/4  | 5           | EN 3/3    | 6           |
| ES 132/5   | 4           | ES 233/20  | 5           | GH 445/5  | 5           | EN 3/4    | 6           |
| ES 87/18   | 4           | ES 233/22  | 5           | GH 445/6  | 5           | EN 56/14  | 6           |
| ES 87/22   | 4           | ES 233/30  | 5           | GH 445/7  | 5           | EN 56/16  | 6           |
| ES 188/11  | 4           | ES 233/31  | 5           | GH 445/8  | 5           | EN 56/17  | 6           |
| ES 188/6   | 4           | ES 233/32  | 5           | GH 69/3   | 5           | EN 56/18  | 6           |
| ES 197/7   | 4           | ES 233/4   | 5           | EN 91/5   | 5           | EN 56/19  | 6           |
| ES 233/15  | 4           | ES 233/6   | 5           | GG 81/5   | 5           | EN 56/1   | 6           |
| ES 233/18  | 4           | ES 233/9   | 5           | SH 518/1  | 5           | EN 56/21  | 6           |
| ES 233/19  | 4           | ES 233/44  | 5           | ES 132/3  | 6           | EN 56/22  | 6           |
| ES 233/29  | 4           | ES 233/49  | 5           | ES 132/4  | 6           | EN 56/23  | 6           |
| ES 233/8   | 4           | ES 233/50  | 5           | ES 87/10  | 6           | EN 56/24  | 6           |
| ES 90/6    | 4           | ES 80/1    | 5           | ES 87/12  | 6           | EN 56/25  | 6           |
| ES 90/7    | 4           | ES 80/3    | 5           | ES 87/13  | 6           | EN 56/26  | 6           |
| ES 99/7    | 4           | ES 108/47  | 5           | ES 87/16  | 6           | EN 56/28  | 6           |
| ES 109/1   | 4           | ES 108/56  | 5           | ES 87/17  | 6           | EN 56/2   | 6           |
| ES 109/10  | 4           | ES 108/59  | 5           | ES 87/19  | 6           | EN 56/30  | 6           |
| ES 109/13  | 4           | ES 109/11  | 5           | ES 87/20  | 6           | EN 56/31  | 6           |
| ES 109/2   | 4           | ES 109/12  | 5           | ES 87/5   | 6           | EN 56/32  | 6           |
| ES 109/3   | 4           | ES 109/16  | 5           | ES 87/6   | 6           | EN 56/33  | 6           |
| ES 109/4   | 4           | ES 109/6   | 5           | ES 87/7   | 6           | EN 56/35  | 6           |
| ES 109/8   | 4           | GH 188/6   | 5           | ES 87/9   | 6           | EN 56/38  | 6           |
| ES 109/9   | 4           | GH 198/10  | 5           | ES 222/2  | 6           | EN 56/39  | 6           |
| ES 270/2   | 4           | GH 198/6   | 5           | ES 118/1  | 6           | EN 56/40  | 6           |
| ES 270/5   | 4           | GH 198/9   | 5           | ES 118/2  | 6           | EN 56/41  | 6           |
| ES 270/6   | 4           | GH 205/7   | 5           | ES 118/3  | 6           | EN 56/9   | 6           |
| ES 270/7   | 4           | GH 212/14  | 5           | ES 80/11  | 6           | EN 91/1   | 6           |
| ES 270/8   | 4           | GH 212/15  | 5           | ES 80/17  | 6           | EN 91/2   | 6           |
| ES 270/9   | 4           | GH 212/5   | 5           | ES 80/19  | 6           | EN 91/4   | 6           |
| ES 89/1    | 4           | GH 212/9   | 5           | ES 80/4   | 6           | ES 133/5  | 7           |
| ES 89/12   | 4           | GH 412/1   | 5           | ES 80/7   | 6           | ES 233/16 | 7           |

| Probe     | Cluster-Nr. | Probe     | Cluster-Nr. | Probe    | Cluster-Nr. |
|-----------|-------------|-----------|-------------|----------|-------------|
| ES 233/39 | 7           | ES 233/55 | 9           | GH 96/10 | 10          |
| ES 233/42 | 7           | ES 233/57 | 9           | EN 91/3  | 10          |
| GH 183/1  | 7           | ES 80/14  | 9           | ES 108/2 | 11          |
| GH 43/4   | 7           | ES 108/1  | 9           | GH 43/10 | 11          |
| GH 308/18 | 7           | GH 212/8  | 9           | GH 43/11 | 11          |
| ES 87/11  | 8           | GH 257/4  | 9           | GH 43/12 | 11          |
| ES 87/15  | 8           | GH 205/1  | 9           | GH 43/16 | 11          |
| ES 80/21  | 8           | GH 205/2  | 9           | GH 43/18 | 11          |
| ES 80/22  | 8           | MH 132/14 | 9           | GH 43/5  | 11          |
| ES 80/23  | 8           | MH 132/4  | 9           | GH 43/6  | 11          |
| ES 108/28 | 8           | SG 109/22 | 9           | SG 16/15 | 11          |
| ES 108/3  | 8           | SG 109/32 | 9           | EN 9/2   | 11          |
| ES 108/4  | 8           | SG 109/33 | 9           |          |             |
| ES 108/48 | 8           | SG 109/34 | 9           |          |             |
| GH 188/10 | 8           | SG 109/6  | 9           |          |             |
| GH 188/7  | 8           | SG 155/10 | 9           |          |             |
| GH 188/8  | 8           | SG 155/13 | 9           |          |             |
| GH 188/9  | 8           | SG 155/16 | 9           |          |             |
| GH 412/12 | 8           | SG 155/18 | 9           |          |             |
| GH 412/16 | 8           | SG 155/22 | 9           |          |             |
| GH 412/18 | 8           | SG 155/25 | 9           |          |             |
| GH 412/19 | 8           | SG 16/4   | 9           |          |             |
| GH 412/20 | 8           | SG 16/8   | 9           |          |             |
| GH 412/21 | 8           | EN 56/11  | 9           |          |             |
| GH 412/22 | 8           | EN 56/13  | 9           |          |             |
| GH 412/23 | 8           | EN 56/3   | 9           |          |             |
| GH 412/24 | 8           | EN 56/4   | 9           |          |             |
| GH 412/27 | 8           | EN 56/5   | 9           |          |             |
| GH 412/8  | 8           | EN 56/6   | 9           |          |             |
| GH 212/22 | 8           | EN 56/7   | 9           |          |             |
| GH 212/24 | 8           | EN 56/8   | 9           |          |             |
| GH 257/1  | 8           | ES 233/10 | 10          |          |             |
| GH 308/20 | 8           | ES 233/2  | 10          |          |             |
| GH 373/1  | 8           | ES 233/23 | 10          |          |             |
| GH 373/2  | 8           | ES 233/25 | 10          |          |             |
| GH 373/5  | 8           | ES 233/56 | 10          |          |             |
| GH 109/2  | 8           | ES 80/2   | 10          |          |             |
| GH 188/2  | 8           | ES 108/7  | 10          |          |             |
| GH 205/3  | 8           | ES 109/5  | 10          |          |             |
| GH 444/1  | 8           | GH 188/11 | 10          |          |             |
| GH 98/2   | 8           | GH 188/5  | 10          |          |             |
| EN 15/1   | 8           | GH 198/7  | 10          |          |             |
| EN 56/27  | 8           | GH 198/8  | 10          |          |             |
| EN 91/6   | 8           | GH 212/4  | 10          |          |             |
| ES 222/11 | 9           | GH 412/11 | 10          |          |             |
| ES 222/15 | 9           | GH 412/15 | 10          |          |             |
| ES 222/6  | 9           | GH 412/26 | 10          |          |             |
| ES 222/7  | 9           | GH 218/1  | 10          |          |             |
| ES 222/9  | 9           | GH 308/12 | 10          |          |             |
| ES 233/1  | 9           | GH 308/13 | 10          |          |             |
| ES 233/11 | 9           | GH 308/17 | 10          |          |             |
| ES 233/12 | 9           | GH 308/26 | 10          |          |             |
| ES 233/17 | 9           | GH 308/5  | 10          |          |             |
| ES 233/24 | 9           | GH 308/6  | 10          |          |             |
| ES 233/26 | 9           | GH 308/8  | 10          |          |             |
| ES 233/27 | 9           | GH 308/9  | 10          |          |             |
| ES 233/28 | 9           | GH 311/2  | 10          |          |             |
| ES 233/3  | 9           | GH 373/6  | 10          |          |             |
| ES 233/33 | 9           | GH 377/7  | 10          |          |             |
| ES 233/34 | 9           | GH 188/3  | 10          |          |             |
| ES 233/35 | 9           | GH 198/1  | 10          |          |             |
| ES 233/36 | 9           | GH 198/2  | 10          |          |             |
| ES 233/37 | 9           | GH 198/4  | 10          |          |             |
| ES 233/38 | 9           | GH 307/1  | 10          |          |             |
| ES 233/7  | 9           | GH 308/3  | 10          |          |             |
| ES 233/43 | 9           | GH 308/4  | 10          |          |             |
| ES 233/45 | 9           | GH 308/5  | 10          |          |             |
| ES 233/46 | 9           | GH 377/2  | 10          |          |             |
| ES 233/48 | 9           | GH 377/3  | 10          |          |             |
| ES 233/54 | 9           | GH 69/1   | 10          |          |             |

## **Publikationen**

J. Callmer, M. Heck, P. Hoffmann, C. Theune, **1997**, Glasperlenproduktion im Frühmittelalter, *Ethnographisch-Archäologische Zeitschrift* **38**, 225–234.

M. Heck, P. Hoffmann, P. Streitwolf, C. Theune-Vogt, J. Callmer, **1997**, Charakterisierung gelber merowingerzeitlicher Glasperlen, Proceedings der Jahrestagung Archäometrie und Denkmalpflege, Wien, 24. - 27.3.1997, 213–215.

S. Bichlmeier, M. Heck, P. Hoffmann, **1998**, Non-destructive glass matrix determination of beads of the merowings time, Proceedings der European Conference on Energy Dispersive X-Ray Spectrometry 1998, Bologna, 7.-12.6.1998, 111–115.

C. Theune, P. Hoffmann, S. Bichlmeier, M. Heck, J. Callmer, **1998**, Bestimmung der Glasmatrix merowingerzeitlicher Glasperlen, Proceedings der Jahrestagung Archäometrie und Denkmalpflege, Würzburg 23.-25.9.1998, 108–110.

M. Heck, P. Hoffmann, C. Theune, J. Callmer, **1998**, Archäometrische Untersuchungen an gelben und braunen merowingerzeitlichen Glasperlen, Proceedings der Jahrestagung Archäometrie und Denkmalpflege, Würzburg 23.-25.9.1998, 155–157.

M. Heck, P. Hoffmann, C. Theune, J. Callmer, **1998**, Farbmessungen an merowingerzeitlichen Glasperlen, Proceedings der Jahrestagung Archäometrie und Denkmalpflege, Würzburg 23.-25.9.1998, 158–160.

M. Heck, P. Hoffmann, H.M. Ortner, **1999**, Bestimmung der Zusammensetzung von inhomogenen, kleinen und unregelmäßig geformten altertümlichen Glasperlen mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse, 6. Anwendertreffen für Röntgenfluoreszenz- und Funkenemissionsspektrometrie, Dortmund 15./16.3.1999, 168–176.

P. Hoffmann, S. Bichlmeier, M. Heck, Cl. Theune, J. Callmer, **1999**, Glasmatrix der Perlen merowingerzeitlicher Frauengräber von Eichstetten und Endingen, *Archäologisches Korrespondenzblatt* **29** (3), 395–406.

P. Hoffmann, S. Bichlmeier, M. Heck, Cl. Theune, J. Callmer, **2000**, Chemical composition of glass beads of the Merovingian period from graveyards in the Black Forest, Germany, *X-Ray Spectrometry* **29**, 92–100.

M. Heck, P. Hoffmann, **2000**, Rohstoffe für die Farbgebung merowingerzeitlicher Glasperlen, Proceedings der Jahrestagung Archäometrie und Denkmalpflege, Dresden 29.-31.3.2000, 110–112.

M. Heck, Th. Rehren, P. Hoffmann, **2000**, Archäometrische Untersuchung eines merowingerzeitlichen Tiegelfragmentes mit anhaftendem gelbem Glas aus Schleithem, in: Das frühmittelalterliche Schleithem – Kirche, Siedlung und Gräberfeld (Hrsg. M. Höneisen), *Schaffhauser Archäologie* **5**, im Druck.

M. Heck, P. Hoffmann, **2000**, The coloured opaque glass beads of the Merovingians, *Archeometry*, im Druck.

Martin Heck

Hanau, den 14. April 2000

Martin Heck  
Im Zirkelsrad 4b  
63456 Hanau

## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

.....

Martin Heck