

Naturwissenschaftliche Untersuchungen an Bleiglasringen aus Erfurt, Trommsdorffstraße – ein Beitrag zu Bleigläsern in Mittel- und Nordeuropa im Mittelalter

Oliver Mecking

Bei der archäologischen Aufarbeitung von Glasfunden spielen zunehmend naturwissenschaftliche Untersuchungen eine Rolle, weil zum einem das „Rezept“ des Glases geklärt werden soll und zum anderem versucht wird, die Herkunft der Gläser mit Hilfe von naturwissenschaftlichen Analysen zu ermitteln. Um die Rolle der Naturwissenschaft zu verstehen ist es wichtig, sich mit dem Aufbau von Gläsern zu befassen. Typischerweise setzt sich ein Glas aus einem Netzwerkbildner und einem Netzwerkwandler (VOGEL 1979, 64f.) zusammen. Die Zuordnung der einzelnen Oxide zu den beiden Teilen ist nicht immer sofort ersichtlich, da es Zwischenoxide gibt, die je nach Eigenschaft des Glases Netzwerkwandler oder Netzwerkbildner sind. Die Netzwerkbildner haben meist Koordinationszahlen zwischen 3 und 4 und können aufgrund ihrer Kristallstruktur dreidimensionale Netzwerke bilden. In archäologischen Zeiträumen gibt es nur einen Netzwerkbildner – das Siliziumdioxid (Sand). Dieser hat eine Koordinationszahl von 4, was in Form eines Tetraeders realisiert wird, wobei die Sauerstoffatome in die Ecken eines Tetraeders zeigen. Über diese Sauerstoffatome verknüpft sich das Silizium mit dem nächsten Silizium. So können aufgrund der Geometrie dreidimensionale Netzwerke gebildet werden. Reines Siliziumdioxid (Quarz) hat eine Schmelztemperatur von 1710°C. In den hier zu betrachtenden Zeitperioden war es nicht möglich, dies aufgrund der Ofenkonstruktion zu schmelzen. Deshalb und um die Eigenschaften des Glases zu erzeugen, z. B. das Ansteigen der Viskosität der Glasschmelze beim Abkühlen, den Schmelzbereich (nicht Schmelzpunkt) u. a., muss der Schmelzpunkt durch einen Netzwerkwandler herabgesetzt werden. Dies geschieht dadurch, dass in das Gitter andere Atome eingelagert werden, die es weiten und dann zu den typischen Eigenschaften des Glases führen. Als Netzwerkwandler fungierten vor dem 19. Jh. Natrium, Kalium, Calcium und Blei in Form ihrer Oxide. Durch den Einbau der Oxide in das Netzwerk sinkt die Schmelztemperatur deutlich, so dass die Proben in einem Glasofen geschmolzen werden können.

Deshalb ist die Ansprache der Glastypen entscheidend, um Rückschlüsse auf die technischen Voraussetzungen ziehen zu können. Eine wichtige Möglichkeit war der Zusatz unterschiedlicher Aschen, z. B. Soda, Holzasche oder Pottasche¹. Es ist aber auch möglich, die Schmelztemperatur deutlich zu senken, indem man z. B. Blei als Netzwerkwandler einsetzt. R. M. SMART und F. P. GLASSER (1974) haben das Schmelzdiagramm für SiO₂- und PbO-Mischungen bestimmt. Reines Bleioxid schmilzt bei 887°C. Durch Zugabe von Quarz sinkt diese Schmelztemperatur weiter ab bis auf 711°C bei einem Gewichtsverhältnis von 90,5% Bleioxid zu 9,5% SiO₂. Die Schmelztemperatur bleibt bis zu einem Verhältnis von 71% PbO sehr niedrig unterhalb von 761°C. Wenn mehr SiO₂ zugegeben wird, nimmt die Temperatur deutlich zu. Unterhalb von 900°C bleibt sie bis zu einem Verhältnis von 66% PbO zu 34% SiO₂. Aschegläser schmelzen bei deutlich höheren Temperaturen. K. H. WEDEPOHL (2003) gibt für das Schmelzen von Soda-Gläsern Temperaturen zwischen 900 und 1000°C an, während das Holzasche-Glas bei ca. 1200°C und das Holzasche-Kalk-Glas bei ca. 1350°C schmelzen.

Bleigläser treten in der gesamten Zeit der Glasherstellung auf. Im mittelalterlichen Fundmaterial sind Bleigläser seltener als Aschegläser. Für die Bleiglasherstellung ist das Vorhandensein von Blei bzw. Bleioxiden eine Voraussetzung. Im Mittelalter wurde das Silber mit Hilfe des Röstreduktions- oder des Röstreaktionsverfahren gewonnen (BACHMANN 2000). Bei beiden Verfahren fällt das Blei in großen Mengen als Abfallprodukt ab. Einer der Plätze, wo Silber mit Hilfe dieser Technik gewonnen worden ist, ist der Harz. Diese Gewinnung führte dazu, dass Bleigläser in einem weitem Gebiet um den Harz herum hergestellt und verhandelt wurden (WEDEPOHL/BAUMANN 1997). Auch in anderen Bereichen treten immer wieder Bleigläser auf, so z. B. in Österreich und im islamischen Raum (BRILL 1999; ROBERTSHAW ET AL. 2010).

Die Bleigläser können aus bis zu vier unterschiedlichen Komponenten hergestellt werden: 1. Sand; 2. Bleioxid; 3. Asche; 4. Färbemittel. Die Komponenten

1 Pottasche kann durch Auslaugen der Holzasche mit Wasser gewonnen werden.

3 und 4 sind nicht zwingend notwendig. In Bezug auf die Bleigläser gibt es den glücklichen Umstand, dass die Beschreibung eines Rezeptes im Werk „Schedula diversarum artium“ des Theophilus Presbyter (Übersetzung von E. BREPOHL 1999) überliefert ist: „Aus Glas werden auf folgende Weise Fingerringe gemacht. Baue einen kleinen Ofen nach obiger Anleitung, dann nimm Asche, Salz, Kupferpulver und Blei. Hast du dies zusammengemischt, bestimme die von dir gewünschten Farben des Glases, lege Feuer unter und schmilz es.“ (n. BREPOHL 1999, 164). In diesem Text ist zwar „Salz“ geschrieben, aber es ist wahrscheinlich Sand gemeint (n. BREPOHL 1999, 202). Für die Verwendung von Kupferpulver ist anzumerken, dass Kupfer selbst nicht zu Blaufärbungen in dem Bleiglas führen kann. Das Kupfer muss erst in das Oxid überführt werden, damit es die Glasmasse blau färbt.

An anderer Stelle schreibt Theophilus über die Asche: „Wenn du beabsichtigst, Glas herzustellen, schneide zunächst viele Buchenscheite und trockne sie. Dann verbrenne sie an einem sauberen Platz, sammle die Asche sorgfältig ein und Sorge dafür, dass du dabei nicht Erde oder Steine untermischst ... Dann nimm zwei Teile Asche, von der wir oben sprachen, und als dritten Teil sorgsam von Erde und Steinen gereinigten Sand, den du vom Wasser geholt hast. Vermische beide an einem sauberen Platz.“ (n. BREPOHL 1999, 146, 148). J. W. SMEDLEY ET AL. (1998, 150f.) haben beschrieben, dass die Analysen sich mit diesem Rezept nur in den Zusammenhang bringen lassen, wenn nicht von einer gewichtsmäßigen Mischung gesprochen wird, sondern wenn die angesprochenen Teile als Volumina gemischt werden.

Die Zusammensetzung der Buchenasche kann innerhalb einer gewissen Spannweite schwanken (Tab. 1). Dies hat mehrere Ursachen. Zum einen ist es wichtig zu wissen, welche Teile der Buche verwendet wurden, um die Asche herzustellen. Der Stamm der Buche ist kaliumhaltiger als die Blätter oder die Rinde, während die Rinde mehr Calcium enthält als der Stamm. Weiterhin können unterschiedliche Standorte die Gehalte in der Asche verändern (vgl. auch PIERCE ET AL. 1998). Aufgrund dieser Beobachtungen wird immer wieder versucht, die Herkunft der Gläser mit Hilfe der chemischen Analytik zu klären. Durch einen Vergleich der Glasanalysen und der Analysen der Buchenasche kann die Vermutung einer Buchenasche überprüft werden. K. H. WEDEPOHL (2003, 183) gibt für Holzasche-Gläser des hohen und späten Mittelalters folgende mittlere Zusammensetzung an:

| | Gehalte in % |
|--------------------------------|--------------|
| SiO ₂ | 51,60 |
| TiO ₂ | 0,17 |
| Al ₂ O ₃ | 1,93 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,81 |
| MnO | 1,24 |
| MgO | 4,08 |
| CaO | 18,50 |
| Na ₂ O | 0,45 |
| K ₂ O | 17,70 |
| P ₂ O ₅ | 2,73 |

Daraus ergeben sich die Verhältnisse für CaO/K₂O mit 1,05, für CaO/MgO mit 4,53 und für CaO/Na₂O mit 41. Diese stimmen gut mit den Verhältnissen der Asche

| | BEZBORODOV (1975) | | | MEIWES/BEESE (1988) | | HARTMANN (1994) | MAUS/JENISCH (1998) | WATZKE (2001) |
|--------------------------------|-------------------|-------|-----------|---------------------|--------|-----------------|---------------------|---------------|
| | Laub | Stamm | Gesträuch | Stamm | Rinde | Göttinger Wald | Schwarzwald | |
| SiO ₂ | 33,80 | 5,40 | 9,80 | 8,60 | 4,40 | 2,30 | 3,44 | 3,04 |
| TiO ₂ | | | | | | 0,05 | 0,15 | 0,02 |
| Al ₂ O ₃ | | | | 1,50 | 0,15 | 0,25 | 0,80 | 0,17 |
| Fe ₂ O ₃ | | | | 2,00 | 0,36 | 0,46 | 1,93 | 0,12 |
| MnO | | | | 0,62 | 0,21 | 4,00 | 6,05 | 1,62 |
| MgO | 5,90 | 10,9 | 10,60 | 8,90 | 1,00 | 12,50 | 11,29 | 7,60 |
| CaO | 44,90 | 56,40 | 48,00 | 41,20 | 87,50 | 46,60 | 31,50 | 41,08 |
| Na ₂ O | 0,70 | 3,60 | 2,40 | 0,62 | 0,09 | 0,56 | 0,22 | 0,07 |
| K ₂ O | 5,20 | 16,40 | 13,80 | 33,90 | 5,50 | 22,50 | 36,90 | 8,31 |
| P ₂ O ₅ | 4,70 | 5,40 | 12,20 | 2,70 | 0,77 | 11,00 | 6,83 | 1,43 |
| BaO | | | | | | 0,31 | 0,73 | 1,27 |
| SO ₃ | 3,60 | 1,80 | 0,80 | | | | | |
| CaO/K ₂ O | 8,63 | 3,44 | 3,48 | 1,22 | 15,91 | 2,07 | 0,85 | 4,94 |
| CaO/MgO | 7,61 | 5,17 | 4,53 | 4,63 | 87,50 | 3,73 | 2,79 | 5,41 |
| CaO/Na ₂ O | 64,14 | 15,67 | 20,00 | 66,45 | 972,22 | 83,21 | 143,18 | 586,86 |

Tab. 1 Zusammensetzung der Asche von Buchen

| | Holzasche-Glas | | Holzasche-Kalk-Glas | Holzasche-Bleigläser | Bleigläser | Soda-Asche-Gläser aus Höxter nach 1270 | Soda-Kalk-Glas (römisch) |
|--------------------------------|-----------------|-----------------|---------------------|----------------------|------------|--|--------------------------|
| | Frühmittelalter | Spätmittelalter | | | | | |
| SiO ₂ | 57,70 | 49,60 | 53,40 | 43,30 | 26,90 | 68,60 | 69,40 |
| TiO ₂ | 0,25 | 0,13 | 0,19 | 0,08 | 0,05 | 0,09 | 0,12 |
| Al ₂ O ₃ | 2,97 | 1,80 | 2,39 | 0,87 | 0,44 | 1,30 | 2,35 |
| FeO | 0,96 | 0,62 | 0,68 | 0,35 | 0,23 | 0,74 | 0,69 |
| MnO | 1,24 | 1,33 | 1,23 | 0,57 | 0,06 | 0,95 | 0,56 |
| MgO | 3,87 | 4,08 | 4,18 | 1,08 | | 3,12 | 0,54 |
| CaO | 18,90 | 19,40 | 24,09 | 7,87 | 0,20 | 10,06 | 6,79 |
| Na ₂ O | 1,75 | 0,33 | 2,07 | 0,69 | 0,07 | 11,10 | 17,50 |
| K ₂ O | 8,52 | 19,10 | 7,10 | 9,80 | 0,20 | 2,36 | 0,61 |
| P ₂ O ₅ | 2,71 | 2,34 | 3,96 | 0,81 | 0,08 | 0,26 | 0,09 |
| PbO | | | | 32,70 | 69,90 | | |

Tab. 2 Zusammensetzung der mittelalterlichen Glastypen für den mitteleuropäischen Raum (nach WEDEPOHL 1993; 1998; 2003)

aus den Buchenstämmen überein. Nur bei den CaO/Na₂O-Verhältnissen ergeben sich Unterschiede, die auf eine weitere Quelle für das Natrium deuten. Dies kann der Sand sein. Bei den Ascheanalysen muss hervorgehoben werden, dass die Verhältnisse von CaO zu K₂O nicht kleiner als 0,8 werden. Nur nach oben sind deutlichere Abweichungen möglich. Deshalb ist davon auszugehen – wenn CaO/K₂O-Verhältnisse beobachtet werden, die deutlich kleiner als 0,8 sind – dass keine Buchenasche verwendet worden ist.

Aufgrund von Glasanalysen hat K. H. WEDEPOHL (1998, 12 ff.) verschiedene Glastypen für den mitteleuropäischen Raum definiert. Die Ursache für diese Glastypen sind die unterschiedlichen Anteile an Asche, Kalk und Bleioxid. Das Soda-Kalk-Glas wird durch die Zugabe von Trona und Kalk zum Quarz hergestellt. Dadurch entsteht ein sehr quarzreiches Glas mit 69,4% SiO₂, 6,8% CaO und 17,5% Na₂O. Die Kalium- und Magnesiumanteile sind niedrig. Dieser Glastyp steht in römischer Tradition und ist an die Möglichkeit gekoppelt, Trona zu beziehen. Eine weitere Möglichkeit Natrium in das Glas einzuführen ist die Verwendung von Aschen von Strand- bzw. Wüstenpflanzen. Diese Soda-Asche-Gläser (Tab. 2) können über die höheren K- und Mg-Werte von der Trona unterschieden werden. Da die Trona und die Aschen von Strand- und Wüstenpflanzen in Mitteleuropa nicht verfügbar waren, musste entweder das Glas oder die Asche über den Handel beschafft werden. Deswegen sind diese Gläser in Mitteleuropa im Mittelalter eher selten. Für hochwertige Produkte wird aber oft das Soda-Glas verwendet. Im 1. Jt. war das Soda-Glas der wichtigste Glastyp. Durch das Vordringen des Islam im 8. Jh. nach Ägypten brach die Versorgung mit Trona nach Mitteleuropa ab. Deshalb musste man Trona durch Holzasche ersetzen. Die chemische Zusammensetzung ändert sich damit deutlich. Natrium ist nur noch mit

1,75% vertreten und K₂O wird zum Hauptbestandteil der Asche mit 8,5% (Tab. 2). Im Laufe der Zeit hat sich dieser Typ weiterentwickelt, indem die Anteile an K₂O im Glas angestiegen sind.

Als weiterer Entwicklungsschritt im Spätmittelalter wurde der Kalkanteil auf mehr als 24% gesteigert bei gleichzeitiger Abnahme von K₂O auf 7,1%. Dieses Glas wird als Holzasche-Kalk-Glas bezeichnet. Es hat den Vorteil einer besseren Verwitterungsbeständigkeit. Zur Herstellung war eine entwickeltere Ofentechnik nötig, da die Holzasche-Kalk-Gläser eine höhere Schmelztemperatur haben.

Neben diesen Aschegläsern treten zwischen dem 10. und 14. Jh. Bleigläser auf, weil bei der Gewinnung des Silbers das Blei als Abfallprodukt in größeren Mengen anfiel. Die Bleigläser bestehen aus einer Mischung aus Sand und Bleioxiden. In der Zusammensetzung zeigt sich dies, das Glas besteht nur aus SiO₂ mit 26,9% und aus PbO mit 69,9%. Andere Komponenten haben nur eine untergeordnete Rolle. Ein weiterer Bleiglastyp ist das Holzasche-Bleiglas, das mehr SiO₂ enthält als das Bleiglas, nämlich 43,3% und gleichzeitig sinkt der Bleianteil auf 32,7%. Als Ausgleich wird dem Glas Buchenasche zugegeben. Dies führt zu einem K₂O-Gehalt von 9,8% und zu einem CaO-Gehalt von 7,8%.

Im 15. Jh. werden verstärkt zuerst in Thüringen und danach in Tirol Kupfererze verhüttet, um Silber zu gewinnen. Bei dieser Umstellung auf einen anderen Erztyp fällt weniger Blei als Abfall der Silberproduktion an, was zur Folge hat, dass die Produktion von Bleiglas und Holzasche-Bleiglas deutlich abgenommen hat (WEDEPOHL/BAUMANN 1998).

Diese Aufstellung kann um einen Glastyp erweitert werden, der von M. A. BEZBORODOV (1975, 149 ff.) erkannt worden ist. Er beschrieb ein Bleiglas, das mit Zusätzen von Kaliumoxid versehen war und gleichzeitig

geringe Gehalte an Calcium enthielt. Deshalb kann dieses Glas nicht aus der gleichen Asche hergestellt worden sein wie das Holzasche-Bleiglas. Ein solcher Glastyp tritt im slawischen Gebiet auf.

Chemische Analytik

Die Hauptbestandteile wurden mit einer Mikro-RFA² bestimmt. Dazu wurde mit einem Bohrer ein kleiner Teil der Oberfläche entfernt und dieser Bereich dann mit Wasser und Alkohol gereinigt (in Anlehnung vgl. UHLIR 2004). Die Auswertung erfolgte über eine standardgebundene Kalibration. Um technologische Fragen zu klären, wurden von einigen Tiegeln mit anhaftenden Produktionsresten ein Stück herausgeschnitten und die Proben mit der m-RFA im Detail untersucht. Für die Spurenelementbestimmung wurden die Proben mit Flusssäure/Salpetersäure/Perchlorsäure aufgeschlossen und die Lösungen dann an der ICP-MS vermessen.³ Die Bleiisotope wurden aus der gleichen Lösung vermessen. Um Bleiisotopenverhältnisse auszuwerten zu können, müssen diese möglichst exakt bestimmt werden, weil sie nur in einem kleinen Bereich schwanken (PERNICKA 1990, 103 ff.). Die Unterschiede zwischen den Lagerstätten können sehr klein sein, weshalb die Messung einen kleinen Fehler haben muss, d. h. es müssen sowohl die Präzision sehr gut als auch die Standardabweichung des Messergebnisses sehr klein sein, damit das Ergebnis eindeutig interpretierbar ist. Bisher wurden in der Archäometrie bevorzugt zwei Verfahren verwendet: die TIMS (vgl. ATTANASIO ET AL. 2001, HENDERSON ET AL. 2005, WILSON ET AL. 2006 u. a.) und in neuerer Zeit die Multikollektor ICP-MS (NIEDERSCHLAG ET AL. 2003, BAKER ET AL. 2006 u. a.). Mit beiden Analysemethoden lassen sich gute Ergebnisse erzielen.

Bei einem Quadrupol ICP-MS-Gerät ergab sich das Problem, dass die Messung der Bleiisotopie nicht mit der gleichen Präzision möglich war, weil durch das Plasma und die Pumpe ein Rauschen auf das Signal kam, das Schwankungen im Messsignal erzeugte und damit einen größeren Fehler. Mit der Multikollektor ICP-MS wurde dieses Problem umgangen, indem mehrere Elemente parallel gemessen wurden und so das Rauschen des Plasmas und des Einführsystems keine Rolle spielte. In den letzten Jahren kamen Quadrupol ICP-MS-Geräte auf den Markt, die mit einer Reaktions- oder Kollisionszelle ausgestattet waren (KOPPENAAL ET AL. 2004). Diese wurde ursprünglich eingeführt, um be-

stimmte Interferenzen, die sich im Plasma oder danach gebildet haben, zu entfernen. Die Zellen zeigen aber auch ein „collisional damping“. Dies beruht darauf, dass die gebildeten Ionen durch die Zelle fliegen, die mit Gas bei einem sehr kleinen Druck gefüllt ist. Dadurch kommt es zu Stößen mit den Gasmolekülen, die die Proben abbremsen. Damit wird die Verweildauer in der Zelle erhöht. Durch die Stöße werden die Ionen bis zu 5 ms in der Reaktionszelle gehalten (BANDURA ET AL. 2000). Weil die Messung der Bleiisotope sehr schnell erfolgen kann – in unserem Beispiel wurden die Proben innerhalb von 2,9 ms über alle Massen vermessen – können die Proben gemessen werden ohne Störungen aus dem Plasma und des Probeneinführungssystems. So ist die Abhängigkeit des Fehlers der Bleiisotopenbestimmung nur noch von den Zählraten abhängig (BANDURA ET AL. 2000). Um den Fehler zu bestimmen, wurde eine Bleiglasprobe 10-mal aufgeschlossen und vermessen. Dabei ergab sich ein relativer Fehler⁴ von 0,08 % für das Isotopenverhältnis $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$.

Einteilung der Gläser

Für die Glasfunde aus Erfurt, Trommsdorffstraße, stellt sich die Frage, wie sich diese Gläser in die bekannten Glaszusammensetzungen Mitteleuropas einordnen lassen. Eine erste Frage von Seiten der Archäologie war, ob diese Gläser überhaupt in den gefundenen, einfachen Ofenkonstruktionen hergestellt oder verarbeitet werden konnten.⁵ Bevor man diese Frage beantworten kann, ist zu klären, ob ein oder mehrere Glastypen in Erfurt, Trommsdorffstraße, verwendet wurden.

Alle Gläser von Erfurt, Trommsdorffstraße, haben als einen wichtigen Hauptbestandteil das Blei (Tab. 3). Die Bleigehalte schwanken zwischen 43 % und 79 %. Die Gläser lassen sich in zwei unterschiedliche Glastypen aufteilen. Dies lässt sich am deutlichsten an den Blei- und Kaliumanteilen der Gläser zeigen. Es gibt die bleihaltigen Gläser, die zwischen 60 % und 79 % Bleioxid enthalten und die Aschegläser, die niedrigere Gehalte an Blei und Sand haben (vgl. Abb. 1 und 2). Die Ascheanteile lassen sich an den Kaliumgehalten erkennen. Diese können Werte bis zu ca. 16 % K_2O annehmen. Die meisten Blei-Asche-Gläser haben K_2O -Gehalte, die größer als 6 % sind. Nur zwei Gläser liegen zwischen den Bleigläsern und den Blei-Asche-Gläsern (G 12 und G 20). In den Quellen (z. B. KURZMANN 2004, 43) wird oft beschrieben, dass es vorteilhaft ist, wenn altes Glas mit einge-

2 Die Messung erfolgte mit einem Eagle III der Firma Röntgenanalytik. Damit wurden die Gehalte an PbO , SiO_2 , K_2O , CaO , Fe_2O_3 und CuO bestimmt.

3 Zur Qualität der Messung vgl. MECKING 2012.

4 Angegeben ist die einfache Standardabweichung aus den 10 Messungen.

5 Vgl. Bericht D. Wulf, Ortsakte, TLDA, Weimar.

| Fondort | Objekt | PbO | SiO ₂ | K ₂ O | CaO | Fe ₂ O ₃ | CaO | Na ₂ O | Al ₂ O ₃ | TiO ₂ | MnO | MgO | V | Cr | Ni | Zn | As | Rb | Sr | Y | Ag | Sn | Sb | Ba | La | Ce | Nd | Dy |
|---------|---------------------------|-------|------------------|------------------|-------|--------------------------------|------|-------------------|--------------------------------|------------------|-------|------|------|------|------|-------|-----|-------|------|-----|------|-------|-------|-------|------|------|-----|-----|
| G1 | Erfurt, Trommsdorffstraße | 46,05 | 35,2 | 13,25 | 1,22 | 0,17 | 1,32 | 1,80 | 1,22 | 0,038 | 0,014 | 0,04 | 6,9 | 2,7 | 13,2 | 14,7 | 1,5 | 69,2 | 20,0 | 2,5 | 13,5 | 371,3 | 116,9 | 57,6 | 3,6 | 8,5 | 3,3 | 0,6 |
| G2 | Erfurt, Trommsdorffstraße | 62,3 | 33,15 | 0,3 | 1,81 | 0,31 | 0,22 | 0,02 | 0,72 | 0,035 | 0,013 | 0,21 | 6,2 | 8,5 | 10,1 | 22,7 | 2,8 | 20,0 | 70,8 | 2,4 | 27,4 | 89,6 | 295,8 | 81,8 | 2,6 | 5,4 | 2,2 | 0,5 |
| G3 | Erfurt, Trommsdorffstraße | 62,54 | 32,84 | 0,9 | 0,51 | 0,63 | 0,15 | 0,13 | 0,36 | 0,190 | 0,004 | 0,13 | 8,3 | 0,8 | 9,3 | 9,1 | 2,1 | 31,6 | 63,6 | 2,7 | 11,4 | 272,8 | 138,9 | 37,0 | 1,3 | 2,9 | 1,0 | 0,4 |
| G4 | Erfurt, Trommsdorffstraße | 60,92 | 30,23 | 6,68 | 0,18 | 0,18 | 0,15 | 0,84 | 0,55 | 0,046 | 0,001 | 0,02 | 4,0 | 2,4 | 6,2 | 4,7 | 0,4 | 61,0 | 9,2 | 1,5 | 8,1 | 48,9 | 18,1 | 1,88 | 2,0 | 4,1 | 1,6 | 0,3 |
| G5 | Erfurt, Trommsdorffstraße | 50,82 | 32,1 | 11,15 | 2,67 | 0,65 | 0,26 | 0,20 | 1,26 | 0,027 | 0,029 | 0,17 | 9,2 | 5,2 | 13,1 | 71,6 | 0,5 | 108,3 | 74,7 | 3,0 | 33,3 | 237,2 | 56,8 | 259,3 | 4,5 | 8,5 | 3,6 | 0,6 |
| G6 | Erfurt, Trommsdorffstraße | 60,24 | 35,46 | 0,57 | 1,32 | 0,2 | 0,19 | 0,02 | 0,48 | 0,039 | 0,010 | 0,12 | 5,1 | 2,1 | 7,5 | 12,1 | 4,1 | 20,2 | 66,8 | 1,5 | 16,9 | 44,6 | 287,4 | 47,5 | 1,9 | 4,0 | 1,4 | 0,2 |
| G7 | Erfurt, Trommsdorffstraße | 46,38 | 34,15 | 12,21 | 3,67 | 0,38 | 0,59 | 1,81 | 1,59 | 0,048 | 0,022 | 0,14 | 13,6 | 0,9 | 12,4 | 94,0 | 1,1 | 100,7 | 68,4 | 4,6 | 18,8 | 426,7 | 36,0 | 128,3 | 5,4 | 11,2 | 4,8 | 0,8 |
| G8 | Erfurt, Trommsdorffstraße | 61,24 | 33,83 | 0,4 | 1,59 | 0,4 | 0,31 | 0,05 | 0,81 | 0,064 | 0,007 | 0,04 | 12,4 | 13,4 | 18,1 | 88,2 | 5,7 | 35,8 | 95,8 | 3,6 | 26,8 | 193,7 | 401,6 | 120,2 | 4,3 | 9,0 | 2,8 | 0,5 |
| G9 | Erfurt, Trommsdorffstraße | 46,43 | 36,25 | 12,65 | 0,4 | 0,23 | 1,19 | 1,94 | 0,38 | 0,020 | 0,001 | 0,01 | 5,6 | 0,5 | 8,2 | 13,1 | 1,8 | 67,7 | 21,0 | 1,1 | 9,1 | 31,7 | 188,8 | 35,3 | 1,7 | 3,1 | 1,3 | 0,2 |
| G10 | Erfurt, Trommsdorffstraße | 44,61 | 38,3 | 12,35 | 0,46 | 0,54 | 0,33 | 2,13 | 0,53 | 0,047 | 0,001 | 0,01 | 6,8 | 1,4 | 6,4 | 10,8 | 1,2 | 81,2 | 15,7 | 2,2 | 11,0 | 1,5 | 48,5 | 40,2 | 2,8 | 5,5 | 1,8 | 0,4 |
| G11 | Erfurt, Trommsdorffstraße | 49,95 | 34,58 | 8,1 | 1,55 | 2,76 | 1,32 | 1,43 | 0,53 | 0,025 | 0,003 | 0,02 | 7,1 | 1,5 | 9,0 | 14,1 | 1,4 | 68,5 | 18,8 | 1,8 | 8,0 | 474,8 | 118,7 | 50,6 | 3,0 | 5,3 | 2,3 | 0,3 |
| G12 | Erfurt, Trommsdorffstraße | 42,51 | 49,75 | 2,32 | 1,9 | 0,35 | 0,09 | 0,21 | 2,06 | 0,085 | 0,002 | 0,03 | 5,2 | 12,1 | 7,3 | 35,7 | 0,7 | 54,6 | 19,9 | 3,6 | 7,4 | 181,7 | 114,6 | 92,2 | 3,7 | 7,3 | 3,2 | 0,6 |
| G13 | Erfurt, Trommsdorffstraße | 52,75 | 29,78 | 12,25 | 0,76 | 0,23 | 0,91 | 1,37 | 0,49 | 0,024 | 0,006 | 0,06 | 3,1 | 1,6 | 6,7 | 7,2 | 0,4 | 69,2 | 16,0 | 1,3 | 3,2 | 11,7 | 133,0 | 47,5 | 1,9 | 3,7 | 1,4 | 0,2 |
| G14 | Erfurt, Trommsdorffstraße | 63,13 | 35,69 | 0 | 0,05 | 0,07 | 0,01 | 0,13 | 0,43 | 0,044 | 0,001 | 0,05 | 5,3 | 4,7 | 2,2 | 0,8 | 0,4 | 2,5 | 5,6 | 1,3 | 0,6 | 49,6 | 363,9 | 16,2 | 2,4 | 4,7 | 1,2 | 0,1 |
| G15 | Erfurt, Trommsdorffstraße | 63,83 | 32,76 | 0,27 | 1,29 | 0,47 | 0,13 | 0,03 | 0,84 | 0,035 | 0,013 | 0,20 | 2,6 | 2,2 | 12,1 | 41,1 | 0,9 | 19,5 | 53,2 | 2,1 | 3,4 | 69,6 | 26,9 | 67,6 | 4,2 | 7,7 | 3,2 | 0,4 |
| G16 | Erfurt, Trommsdorffstraße | 61,61 | 25,7 | 1,28 | 1,76 | 0,50 | 1,04 | 1,64 | 1,81 | 0,092 | 0,031 | 0,16 | 16,1 | 18,1 | 13,5 | 50,3 | 2,1 | 140,9 | 51,7 | 4,0 | 5,2 | 144,0 | 362,5 | 188,6 | 4,8 | 9,7 | 4,1 | 0,7 |
| G17 | Erfurt, Trommsdorffstraße | 50,68 | 31,61 | 10,82 | 0,4 | 2,27 | 0,07 | 2,96 | 0,46 | 0,041 | 0,006 | 0,05 | 1,2 | 11,0 | 6,2 | 1,0 | 0,3 | 66,6 | 18,7 | 1,8 | 2,6 | 21,3 | 121,4 | 36,8 | 3,3 | 5,8 | 2,4 | 0,3 |
| G18 | Erfurt, Trommsdorffstraße | 50,07 | 37,88 | 9,88 | 0,4 | 0,49 | 0,03 | 0,01 | 0,41 | 0,040 | 0,005 | 0,12 | 3,2 | 5,6 | 10,0 | 18,4 | 2,4 | 22,1 | 45,0 | 1,8 | 5,1 | 439,4 | 121,5 | 40,9 | 2,3 | 4,4 | 1,7 | 0,3 |
| G20 | Erfurt, Trommsdorffstraße | 57,7 | 33,61 | 3,42 | 1,42 | 0,4 | 1,13 | 0,39 | 0,49 | 0,040 | 0,018 | 0,10 | 2,6 | 2,2 | 3,1 | 19,6 | 0,7 | 24,1 | 11,8 | 0,7 | 2,6 | 43,1 | 113,7 | 24,6 | 0,8 | 1,5 | 0,6 | 0,2 |
| G25 | Erfurt, Trommsdorffstraße | 65,73 | 24,3 | 0,53 | 7,28 | 0,23 | 0,17 | 0,05 | 0,24 | 0,277 | 0,003 | 0,02 | 9,3 | 1,1 | 2,9 | 8,6 | 0,3 | 35,3 | 45,9 | 2,7 | 8,6 | 134,2 | 176,6 | 28,4 | 1,8 | 3,7 | 0,1 | 0,1 |
| G27 | Erfurt, Trommsdorffstraße | 76,47 | 21,79 | 0,42 | 0,02 | 0,12 | 0,01 | 0,05 | 0,19 | 0,023 | 0,001 | 0,00 | 4,1 | 6,9 | 3,9 | 8,6 | 0,4 | 6,9 | 3,8 | 1,2 | 2,6 | 9,9 | 44,6 | 17,7 | 1,8 | 3,3 | 1,6 | 0,3 |
| G28 | Erfurt, Trommsdorffstraße | 53,1 | 33,31 | 7,55 | 0,27 | 0,19 | 0,5 | 1,18 | 0,37 | 0,277 | 0,004 | 0,02 | 11,8 | 8,0 | 8,1 | 10,8 | 2,8 | 153,2 | 46,9 | 8,9 | 10,1 | 91,4 | 411,4 | 40,2 | 16,4 | 23,4 | 7,2 | 1,4 |
| G29 | Erfurt, Trommsdorffstraße | 50,39 | 33,3 | 12,82 | 0,39 | 0,15 | 0,54 | 1,82 | 0,38 | 0,307 | 0,006 | 0,03 | 4,9 | 2,9 | 4,4 | 6,2 | 0,5 | 54,9 | 10,0 | 1,4 | 5,1 | 196,8 | 102,9 | 18,8 | 0,7 | 1,3 | 0,5 | 0,3 |
| G91 | Erfurt, Trommsdorffstraße | 66,89 | 28,3 | 0,57 | 2,49 | 0,24 | 0,15 | 0,10 | 0,23 | 0,174 | 0,002 | 0,00 | 1,5 | 0,9 | 1,4 | 1,3 | 0,4 | 0,4 | 4,1 | 1,3 | 3,0 | 2,9 | 44,2 | 3,3 | 2,5 | 3,7 | 0,9 | 0,2 |
| G98 | Erfurt, Trommsdorffstraße | 53,91 | 31,85 | 8,71 | 0,83 | 0,37 | 0,97 | 0,57 | 0,28 | 0,119 | 0,003 | 0,02 | 2,8 | 1,1 | 3,5 | 189,2 | 1,7 | 88,6 | 25,9 | 2,8 | 7,5 | 756,2 | 279,2 | 22,7 | 4,6 | 6,8 | 1,9 | 0,3 |
| G99 | Erfurt, Trommsdorffstraße | 49,66 | 35,21 | 12 | 0,47 | 0,17 | 0,81 | 2,47 | 0,52 | 0,169 | 0,004 | 0,02 | 10,0 | 4,8 | 16,5 | 122,9 | 3,7 | 155,4 | 28,7 | 3,0 | 28,8 | 463,5 | 201,9 | 21,0 | 3,6 | 5,5 | 1,5 | 0,2 |
| G100 | Erfurt, Trommsdorffstraße | 78,07 | 20,48 | 0,08 | 0,16 | 0,098 | 0,07 | 0,07 | 0,45 | 0,075 | 0,004 | 0,08 | 10,1 | 16,0 | 16,2 | 14,3 | 2,3 | 31,0 | 39,1 | 1,7 | 36,3 | 364,9 | 139,0 | 38,6 | 2,2 | 4,5 | 1,6 | 0,4 |
| G102 | Erfurt, Trommsdorffstraße | 51,52 | 31,65 | 11,82 | 0,54 | 0,19 | 0,85 | 2,44 | 0,61 | 0,061 | 0,003 | 0,04 | 8,1 | 9,7 | 17,1 | 6,6 | 1,5 | 87,0 | 19,2 | 2,3 | 15,0 | 342,0 | 656,5 | 39,8 | 2,8 | 5,3 | 2,2 | 0,4 |
| G104 | Erfurt, Trommsdorffstraße | 78,78 | 19,15 | 0,22 | 0,121 | 0,32 | 0,12 | 0,66 | 0,41 | 0,029 | 0,011 | 0,10 | 14,6 | 4,4 | 15,2 | 144,9 | 4,2 | 98,5 | 65,5 | 1,8 | 13,6 | 578,2 | 57,1 | 66,9 | 2,0 | 4,1 | 1,9 | 0,5 |
| G107 | Erfurt, Trommsdorffstraße | 78,57 | 19,14 | 0,52 | 0,12 | 0,3 | 0,14 | 0,04 | 0,56 | 0,048 | 0,004 | 0,11 | 8,1 | 9,3 | 11,0 | 17,3 | 1,6 | 45,8 | 41,3 | 2,4 | 35,3 | 585,7 | 94,9 | 38,5 | 2,7 | 5,4 | 2,3 | 0,6 |
| G108 | Erfurt, Trommsdorffstraße | 47,97 | 29,63 | 15,52 | 2,04 | 0,42 | 1,42 | 0,07 | 0,44 | 0,045 | 0,017 | 0,09 | 9,8 | 18,4 | 14,0 | 15,0 | 3,0 | 5,6 | 10,6 | 2,0 | 33,1 | 166,5 | 83,2 | 26,8 | 1,9 | 3,9 | 1,6 | 0,3 |
| G109 | Erfurt, Trommsdorffstraße | 51,31 | 31,61 | 12,89 | 0,69 | 0,3 | 1,35 | 0,48 | 0,86 | 0,057 | 0,009 | 0,05 | 12,2 | 7,5 | 10,9 | 61,5 | 3,0 | 88,5 | 45,5 | 2,9 | 7,5 | 191,3 | 463,2 | 93,8 | 3,0 | 6,2 | 2,5 | 0,5 |
| G117 | Erfurt, Meyerstraße | 72,2 | 24,89 | 0,65 | 0,47 | 0,11 | 0,19 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| G110 | Henneberg | 56,24 | 28,64 | 12,71 | 0,15 | 0,11 | 0,63 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| G112 | Henneberg | 69,56 | 27,34 | 0,31 | 0,99 | 0,39 | 0,12 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| G114 | Henneberg | 52,32 | 29,93 | 14,02 | 0,12 | 0,13 | 1,94 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Tab. 3 Probenbeschreibung und Messwerte der untersuchten Objekte

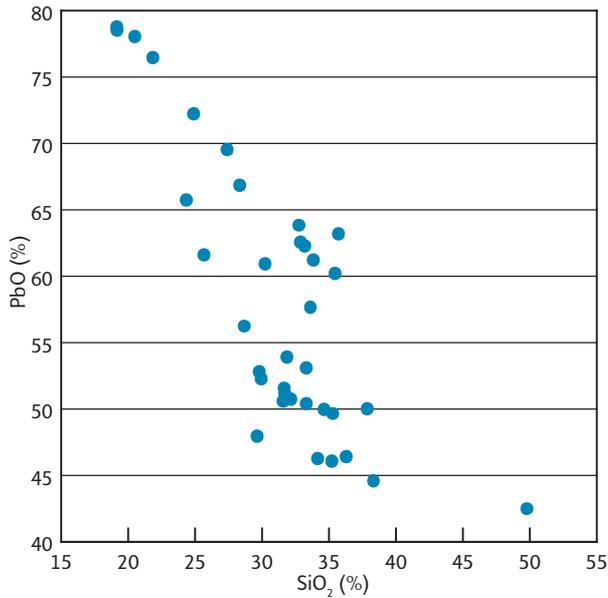


Abb. 1 Sand gegen Bleianteile der Erfurter Proben

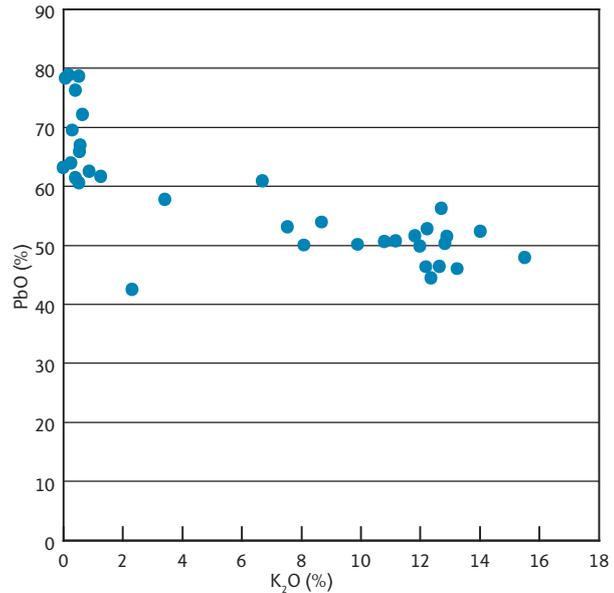


Abb. 2 Bleigehalt gegen Kaliumgehalt der Erfurter Gläser

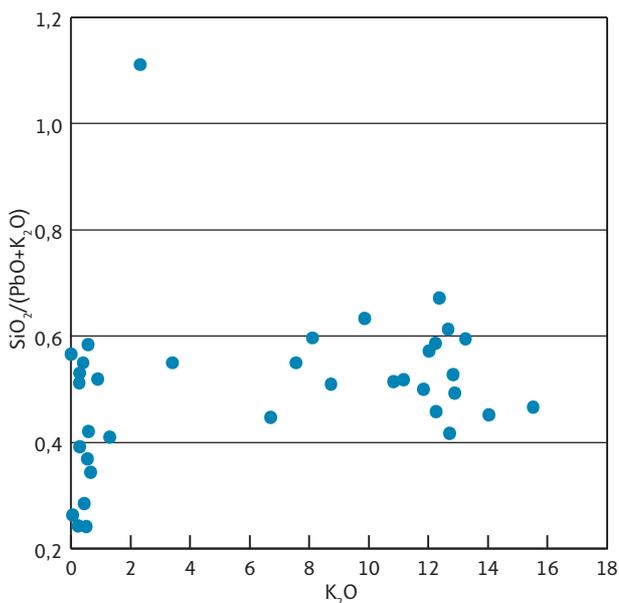


Abb. 3 Verhältnis von Quarz durch die Summe von Kaliumoxid und Bleioxid gegen Kalium für alle Erfurter Gläser

schmolzen wird. Das Besondere an der Asche ist, dass nur K_2O als Bestandteil auftritt. Die Calciumgehalte liegen bis auf zwei Proben unter 2 % (G 5 und G 7). Diese beiden Proben sind aber keine Fertigprodukte, sondern

Produktionsabfälle und so können diese Calciumgehalte Verunreinigungen sein.

Wie lassen sich die beiden Glastypen in die bekannten Analysen und in die Verbreitung der einzelnen Bleiglastypen einordnen? Die Typen aus Erfurt unterscheiden sich darin, dass ein Glas mit Asche und das andere ohne Asche hergestellt worden ist. Um die Beziehung der beiden Glastypen zueinander zu beschreiben, kann man die Summe der Zuschläge (K_2O und PbO) bilden und dies ins Verhältnis zum SiO_2 -Gehalt setzen. Die meisten Bleigläser ohne Asche schwanken im Verhältnis 0,2–0,6. Der Bereich der Blei-Asche-Gläser liegt zwischen 0,4 und 0,6 (Abb. 3). Damit ist es denkbar, dass ähnliche Rezepte verwendet wurden, wobei man bei einem nur einen Teil des Bleis gegen Asche austauschte. Um die Funde zu verstehen, sollen sie mit anderen veröffentlichten Glasanalysen (s. Literatur im Folgenden) verglichen werden.

Die hoch bleihaltigen Gläser

Die Bleigläser können in hoch bleihaltige Gläser und Blei-Asche-Gläser unterteilt werden. Hier sollen primär die hoch bleihaltigen Gläser vorgestellt werden.⁶ Die Bleigläser geben sich dadurch zu erkennen, dass die Gehalte für Ca, K und Na sehr niedrig sind, d. h.

6 Im englischen Sprachraum hat sich die Bezeichnung high lead glass (hoch bleihaltige Gläser) eingebürgert, deswegen wurde dieser Begriff ins Deutsche übersetzt und verwendet. So kann sprachlich deutlich gemacht werden, ob von Bleigläsern als Ober-

begriff gesprochen wird oder von den hoch bleihaltigen Gläsern, die einen Untertyp der Bleigläser darstellen. Von den hoch bleihaltigen Gläsern lassen sich die Blei-Asche-Gläser unterscheiden.

meist unter 2 % liegen. In Einzelfällen können die Gehalte höher liegen, wenn entweder sehr Ca-, K- oder Na-haltige Sande verwendet worden sind oder wenn ein Ascheglas bei der Herstellung mit eingeschmolzen wurde.

Das Blei als ein wichtiger Bestandteil der Bleigläser bietet für die naturwissenschaftliche Analyse mehrere Möglichkeiten. Zum einen können – klassisch – die Blei-Silizium-Anteile verglichen werden und zum anderen kann über die Bleiisotope auf die Herkunft der Bleioxide geschlossen werden. Die Bleigehalte aller hoch bleihaltigen Gläser schwanken im Bereich von 50 % bis 80 % PbO (Abb. 4). Dies hat primär technische Gründe, weil die Blei/Quarz-Mischungen mit Gehalten von über 66 % PbO unterhalb von 900 °C schmelzen (SMART/GLASSER 1974). Besonders tiefe Schmelztemperaturen lassen sich verwirklichen, wenn die Bleianteile zwischen 69 % und 93 % PbO bleiben, dann schmilzt das Gemisch unterhalb von 760 °C. In diesem Bereich liegen sehr viele der Bleigläser⁷. Es gibt in Bezug auf die Bleianteile kleine Unterschiede zwischen den einzelnen Fundorten. Das hoch bleihaltige Glas wurde in ganz Europa gefunden (Abb. 5). So liegen Analysen vor aus England: Knaresborough, Nottingham (beide WEDEPOHL 1998), York (HENDERSON/WARREN 1986; BAYLEY 2009), Lurk Lane (HENDERSON 1991), Winchester, London, Gloucester, Herford, Oxford (alle TYSON 2000), Lincoln (HENDERSON 2005), Jarrow (BAYLEY 2000) und Beverley (HENDERSON 1992); aus Deutschland:

Neuß (KRÜGER 1987; WEDEPOHL/BAUMANN 1997), Braunschweig (BRUCKSCHEN 2004), Haithabu (DEKÓWNA 1981), Höxter (KÖNIG ET AL. 2002), Lübeck (WEDEPOHL 1998; SCHÜSSLER/WILDE 2003), Steimecke (STEPHAN ET AL. 1992), Corvey (STEPHAN/WILDE 1997), Berlin-Spandau (ULRICH 1989), Köln, Drudenstedt, Höxter (alle WEDEPOHL 1998), Erfurt, Henneburg (vgl. hier), Cösitz (DEKÓWNA 1981) und Rostock (STEPPUHN 1997); aus Ost- und Nordeuropa: Sarkel, Russia (DEKÓWNA 1981; L'VOVA 1997), Oppeln, Kruszwica (beide OLCZAK 1968; BEZBORODOV 1975), Stettin (BEZBORODOV 1975; DEKÓWNA 1980), Kiew, Polock, Smolensk, Cernigow, Perejaslavel-Chmelnitz, Nowgorod (alle BEZBORODOV 1975), Olmütz, Male Brenano, Kadon, Hrdlavka (ČERNÁ ET AL. 2001), Dimitrova (DEKÓWNA 1981), Koroißen, Finnland (KUISMA-KIRSULA/RÄISÄNEN 1999), Wollin (OLCZAK 1971), Borovce (STAŠŠIKOVÁ-ŠTUKOVSKÁ ET AL. 1997), Prag (ČERNÁ ET AL. 2005), Isaccea-Rumänien (BUGOI ET AL. 2012 und persönl. Mitt.), Ribe (HENDERSON/WARREN 1982), Kalmar (WEDEPOHL 1998), Sigtuna (SÖDERBERG 2006), Žatec (HULINSKY/ČERNÁ 2003) und aus Westeuropa: Ghent (WEDEPOHL 1998), St. Denis (WEDEPOHL 1998), Zwolle (WEDEPOHL 1998), Dublin (BAYLEY 2009). Da die Bleigläser von Russland bis England vorkommen, stellt sich die Frage, ob diese Gläser regional produziert wurden oder ob es ein überregionales Produktionszentrum gibt. Bleigläser werden

- 7 Ca. 14,1 % der Bleigläser haben Bleigehalte, die kleiner als 60 % sind. Weitere 14,5 % der Gläser haben Werte bis 66 % PbO, 71,4 % der hoch bleihaltigen Gläser PbO-Werte, die größer als 66 % sind.

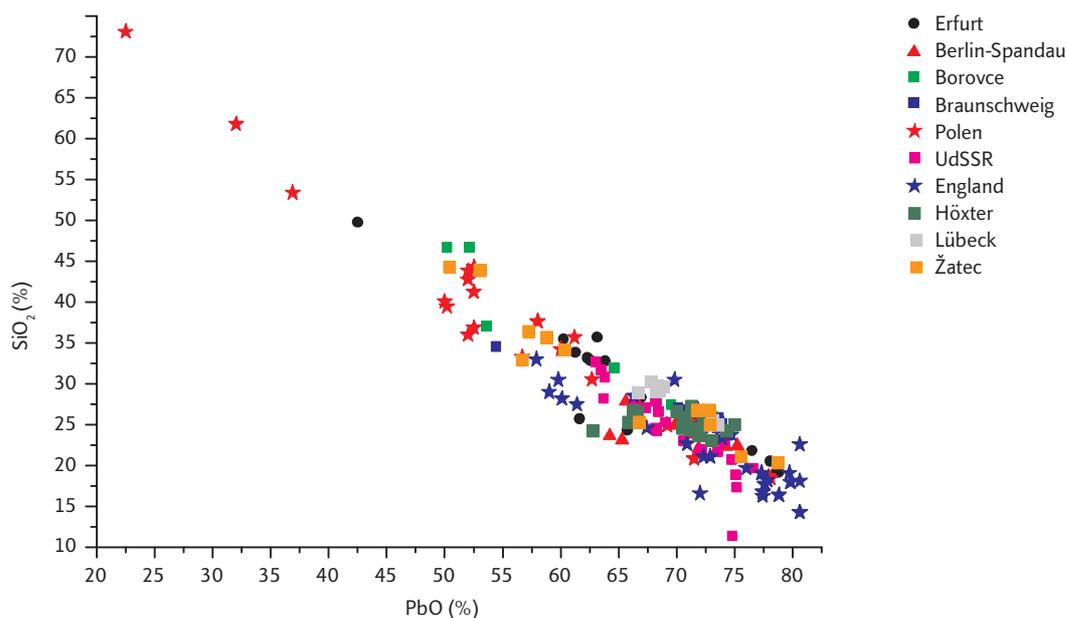


Abb. 4 Bleioxid zu Quarz für alle Bleigläser nach ihren Fundorten (Analysezusammenstellung vgl. Text)

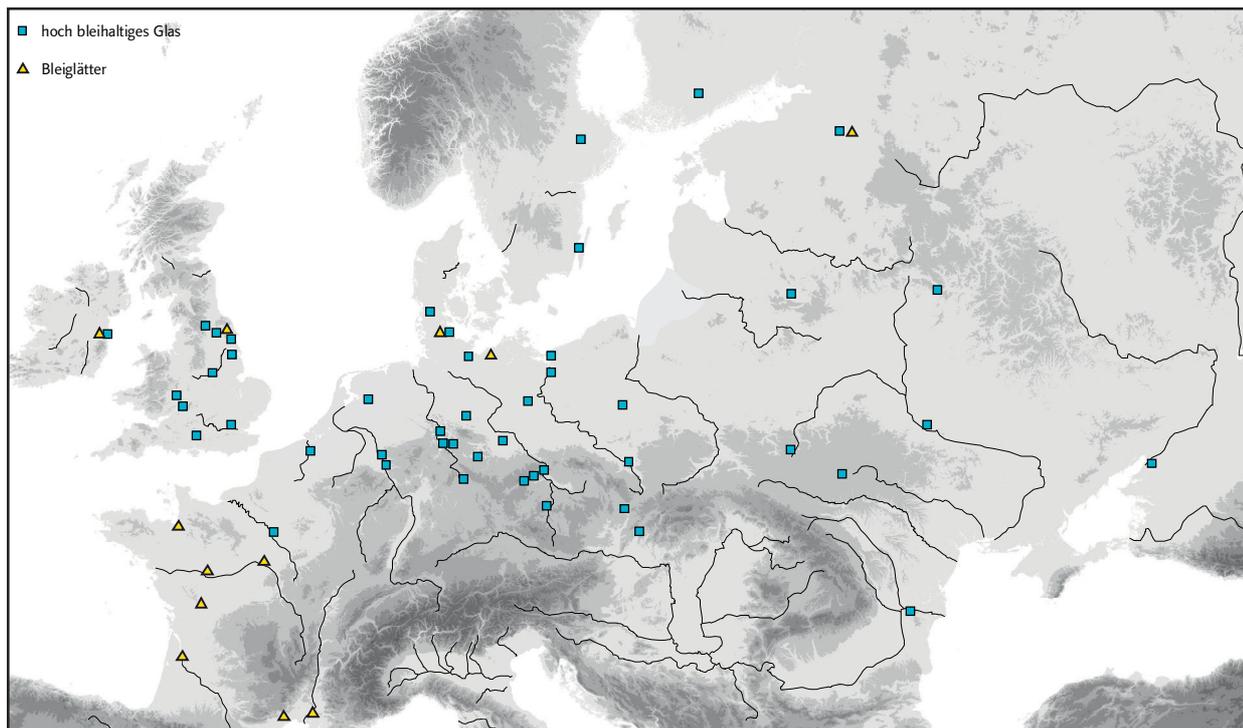


Abb. 5 Geographische Verteilung der hoch bleihaltigen Gläser und der bleihaltigen Glasglätter

nur aus drei unterschiedlichen Komponenten hergestellt und so kann man versuchen, die einzelnen Elemente den Komponenten zuzuordnen. Blei ist als Rohstoff bzw. als Abfallprodukt der Silbergewinnung sehr rein, die Verunreinigungen sind gering (z. B. Sn, Sb, Cu). Dass das Blei aus dem Verhüttungsprozess stammt, kann man an den Silbergehalten erkennen (WEDEPOHL 2003, 154). So ergaben sich bei den Proben aus Erfurt Silbergehalte zwischen 2 und 20 ppm. In Bleierzen liegt Silber normal in Gehalten von 0,0X bis 0,X% vor (WEDEPOHL 2003, 154) und müsste damit in den Bleigläsern in Gehalten von 0,005 bis 0,45% Ag haben. Da dies nicht der Fall ist, muss das Blei gereinigt worden sein, und zwar bei der Verhüttung des Bleis zur Gewinnung von Silber (BACHMANN 1993; ALPER 2003). Die Pigmente bestehen häufig aus den Elementen Cu, Sn, Sb, Co und Zn. Als dritte Komponente wird Sand verwendet. Diesem kann man die Elemente Na, K, Ca, Ti, P, Mg und Fe zuordnen. Jetzt kann man die Summe der Elemente Na, K, Ca, Ti, P, Mg, Fe und Si bilden und diese Summe als 100% setzen. Dann können die Anteile der einzelnen Elemente berechnet werden aus den ursprünglichen Anteilen der Elemente. Damit wird eine theoretische Zusammensetzung der Sande berechnet (Tab. 4). Zuerst erkennt man, dass sehr reine Sande verwendet

worden sind, die Gehalte liegen zwischen 87,8 und 96,5% SiO₂. Theophilus beschreibt die Verwendung von Flusssanden (n. BREHPOHL 1999, 146, 148). Diese sind durch das Wasser mehrfach umgelagert und dadurch gereinigt worden. Die anderen Elemente zeigen deutliche Unterschiede. Dies deutet darauf hin, dass die Bleigläser eher lokal und dicht an den Absatzmärkten hergestellt wurden. Damit ist ein überregionales Produktionszentrum unwahrscheinlich. Funde von regionalen Produktionszentren bzw. Verarbeitungswerkstätten konnten durch Funde von Tiegeln mit Bleiglas aus England (York, BAYLEY 2009; Gloucester, BAYLEY 1987; Lincoln, BAYLEY 2009), aus Polen (Stettin, DEKÓWNA 1980), aus Deutschland (Höxter, STEPHAN/WEDEPOHL 1997; Erfurt, vgl. hier), aus Irland (Dublin, BAYLEY 2009), aus Schweden (SÖDERBERG 2006) und aus der Ukraine (Kiew, BEZBORODOV 1975) nachgewiesen werden.

Auch die Blei- und Sandanteile (Abb. 4) der Glasfunde zwischen den einzelnen Fundorten zeigen Unterschiede und geben so einen Hinweis auf unterschiedliche Produktionsorte der Bleigläser. Leider sind die Unterschiede bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht groß genug, um die Fundorte deutlich voneinander abzugrenzen. Zukünftige Forschungen, die mehr Spurenelemente erfassen,⁸ machen dies vielleicht möglich. So liegen die Proben aus

8 Hier wird der Einsatz der LA-ICP-MS besonders mit gleichzeitiger Bestimmung der Pb-Isotopie einen deutlichen Fortschritt erbringen (vgl. z. B. RESANO ET AL. 2008; 2010; ARLETTI ET AL. 2009; PUROWSKI ET AL. 2012 u. a.)

| | SiO ₂ | K ₂ O | Na ₂ O | Al ₂ O ₃ | CaO | TiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | MnO | MgO | BaO | P ₂ O ₅ |
|--------------------------------|------------------|------------------|-------------------|--------------------------------|------|------------------|--------------------------------|-------|------|-------|-------------------------------|
| islamisch | 88,28 | 1,40 | 0,77 | 3,60 | 2,19 | 0,42 | 0,97 | 0,107 | 0,73 | 0,050 | 0,034 |
| Berlin-Spandau | 91,12 | 0,59 | 0,27 | 1,63 | 0,38 | 0,27 | 2,84 | 0,000 | 0,06 | 0,304 | |
| slawisch (n. BEZ-BORODOV 1975) | 85,12 | 0,26 | 1,78 | 0,05 | 2,11 | | 1,09 | 0,244 | 0,40 | | |
| Erfurt | 88,93 | 2,81 | 0,94 | 1,71 | 3,21 | 0,22 | 1,03 | 0,022 | 0,24 | | 1,88 |
| Höxter | 93,91 | 0,91 | 0,12 | 2,35 | 0,66 | 0,35 | 0,71 | 0,126 | | 0,026 | 0,432 |
| Lübeck | 98,22 | 0,17 | 0,03 | 0,57 | 0,21 | 0,10 | 0,41 | 0,075 | | | 0,115 |
| Braunschweig | 95,83 | 0,61 | 0,09 | 1,57 | 0,63 | 0,14 | 0,63 | 0,147 | | | 0,117 |
| Neuß | 98,19 | 0,25 | 0,03 | 0,57 | 0,31 | 0,10 | 0,29 | 0,066 | | | 0,135 |

Tab. 4 Berechnung der theoretischen Zusammensetzung der Sande nach WEDEPOHL (1998) (Literatur für die Analysen vgl. Text)

| | | PbO | SiO ₂ | K ₂ O | Na ₂ O | Al ₂ O ₃ | CaO | TiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | MnO | CuO | P ₂ O ₅ | MgO | ZnO | SnO ₂ |
|----------------|-------|------|------------------|------------------|-------------------|--------------------------------|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|-------------------------------|-----|-----|------------------|
| Berlin-Spandau | MW | 69,4 | 24,4 | 0,3 | 0,5 | 0,5 | 0,1 | 0,1 | 0,9 | | 0,6 | | | | |
| | Stabw | 3,8 | 2,1 | 0,2 | 0,5 | 0,5 | 0,1 | 0,1 | 1,6 | | 0,4 | | | | |
| Borovce | MW | 61,5 | 34,7 | 0,1 | 0,9 | 0,5 | 0,7 | | 1,4 | 0,1 | 0,6 | | 0,1 | | |
| | Stabw | 9,3 | 9,1 | 0,1 | 1,3 | 0,2 | 0,5 | | 2,4 | 0,1 | 0,4 | | | | |
| Braunschweig | MW | 71,0 | 26,4 | 0,2 | 0,1 | 0,5 | 0,2 | 0,1 | 0,2 | | 1,0 | 0,1 | | | |
| | Stabw | 5,2 | 2,6 | 0,2 | 0,1 | 0,3 | 0,2 | | 0,1 | | 0,7 | 0,1 | | | |
| Polen | MW | 61,3 | 33,2 | 0,2 | 1,0 | 1,0 | 0,6 | 0,1 | 0,8 | 0,2 | 1,4 | | 0,5 | 0,1 | 0,5 |
| | Stabw | 13,5 | 12,5 | 0,3 | 1,1 | 0,5 | 0,9 | | 1,5 | 0,4 | 1,6 | | 0,7 | 0,1 | 0,5 |
| England | Mw | 73,2 | 21,7 | 0,3 | 0,9 | 1,0 | 0,3 | 0,2 | 0,8 | 0,1 | 1,5 | 0,2 | 0,6 | 0,1 | 0,3 |
| | Stabw | 6,5 | 5,0 | 0,3 | 0,7 | 1,0 | 0,2 | 0,2 | 1,1 | 0,1 | 2,8 | 0,1 | 0,4 | 0,1 | 0,4 |
| Erfurt | MW | 66,0 | 28,9 | 0,6 | 0,3 | 0,7 | 1,4 | 0,1 | 0,3 | | 0,2 | 0,7 | 0,1 | | |
| | Stabw | 9,3 | 8,0 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 1,8 | 0,1 | 0,2 | | 0,3 | 0,3 | 0,1 | | |
| Höxter | MW | 70,7 | 25,1 | 0,1 | 0,3 | 0,2 | 0,5 | 0,1 | 0,2 | 0,1 | 1,4 | 0,1 | | | |
| | Stabw | 3,3 | 1,1 | 0,1 | 0,6 | 0,2 | 0,6 | 0,2 | 0,2 | | 0,8 | 0,1 | | | |
| Lübeck | MW | 69,3 | 28,5 | 0,2 | 0,1 | 0,5 | 0,1 | 0,1 | 0,3 | 0,1 | 2,7 | 0,1 | | | |
| | Stabw | 2,4 | 1,9 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,1 | | 0,1 | | 1,0 | | | | |
| UdSSR | MW | 69,4 | 24,4 | 0,4 | 1,2 | 1,0 | 0,8 | | 0,4 | 0,2 | 0,7 | | 0,5 | | 4,0 |
| | Stabw | 5,8 | 5,1 | 0,4 | 0,6 | 1,0 | 1,1 | | 0,8 | 0,2 | 0,6 | | 0,5 | | 3,0 |
| Žatec | Mw | 64,6 | 31,0 | 0,6 | 0,4 | 0,6 | 0,6 | | | 0,2 | 0,9 | | 0,7 | | |
| | Stabw | 9,6 | 8,1 | 0,8 | 1,0 | 0,5 | 0,7 | | | | 1,2 | | 0,5 | | |

Tab. 5 Mittelwerte (MW) und Standardabweichungen (Stabw) für die Bleigläser von unterschiedlichen Fundorten (Literatur vgl. Text)

Braunschweig bis auf eine Probe sehr eng zusammen, während z. B. die Proben aus Erfurt im weiten Rahmen von ca. 60–77% Blei schwanken. Eine Probe hat sogar noch niedrigere Gehalte mit ca. 42,5% PbO (G 12). Diese ungewöhnliche Zusammensetzung kann auf einen Produktionsrest verweisen. Erstaunlich ist der Fundplatz von Lübeck, der zwei sehr enge Verteilungsschwerpunkte aufweist. Auch

die englischen Bleigläser zeigen für viele Proben Gehalte von über 65% PbO. Die hoch bleihaltigen Gläser aus Žatec und Borovce zeigen eine sehr hohe Variabilität. Interessant sind die Bleigläser aus Polen, die die größte Variabilität von allen betrachteten Fundregionen bzw. Fundplätzen zeigen. Die Standardabweichung liegt für Bleioxid bei 13,5 (Tab. 5). Hier ist eine Gruppe mit Bleigehalten um 50% PbO vertre-

| | 208/206 | % Stabw | 207/206 | % Stabw |
|-------|---------|---------|---------|---------|
| G 1 | 2,0863 | 0,072 | 0,8491 | 0,029 |
| G 2 | 2,0858 | 0,044 | 0,8487 | 0,044 |
| G 3 | 2,0869 | 0,071 | 0,8487 | 0,084 |
| G 4 | 2,0841 | 0,064 | 0,8487 | 0,031 |
| G 5 | 2,0868 | 0,036 | 0,8493 | 0,032 |
| G 6 | 2,0847 | 0,061 | 0,8484 | 0,052 |
| G 7 | 2,0865 | 0,042 | 0,8493 | 0,047 |
| G 27 | 2,0862 | 0,056 | 0,8488 | 0,073 |
| G 28 | 2,0847 | 0,030 | 0,8476 | 0,063 |
| G 29 | 2,0854 | 0,076 | 0,8479 | 0,069 |
| G 91 | 2,0910 | 0,057 | 0,8543 | 0,097 |
| G 99 | 2,0850 | 0,064 | 0,8473 | 0,055 |
| G 100 | 2,0868 | 0,062 | 0,8496 | 0,078 |
| G 102 | 2,0863 | 0,077 | 0,8489 | 0,059 |
| G 103 | 2,0860 | 0,054 | 0,8488 | 0,090 |
| G 104 | 2,0868 | 0,063 | 0,8484 | 0,096 |
| G 105 | 2,0839 | 0,060 | 0,8492 | 0,046 |
| G 107 | 2,0886 | 0,058 | 0,8512 | 0,045 |
| G 108 | 2,0826 | 0,046 | 0,8483 | 0,058 |
| G 109 | 2,0847 | 0,046 | 0,8476 | 0,058 |

Tab. 6 Bleisotope der untersuchten Bleigläser

ten. Diese stammt hauptsächlich aus Stettin und gibt möglicherweise einen Hinweis auf lokale Produktion. Aus Stettin selbst liegen auch Tiegelreste der Bleiglasherstellung vor (DEKÓWNA 1980).

Über die Bleisotope lassen sich Hinweise auf die Rohstoffquelle finden. Eine klare Zuordnung fällt teil-

weise schwer, weil es möglich ist, dass unterschiedliche Lagerstätten (besonders wenn sie zu gleichen geologischen Zeiten entstanden sind) die gleiche Isotopensignatur zeigen können (PERNICKA 1990 u. a.). Für Bleigläser haben K. H. WEDEPOHL und A. BAUMANN (1997) Analysen vorgelegt und sie konnten zeigen, dass die Rohstoffquelle für das Blei im Harz liegt. Auch andere Autoren haben Analysen sowohl von Glasuren (GEBEL ET AL. 2002; RÖMER-STREHL ET AL. 2004) als auch von früheren (GRATUZE ET AL. 2003a) und von späteren Gläsern (WEGSTEIN 1996) vorgelegt.

Von den Bleiglasringen wurden Proben an der DRC-ICP-MS vermessen, um die Bleisotope zu bestimmen (Tab. 6). Die meisten Proben fallen in das Mischgebiet der Rammelsberger Erze und der oberen Gangerze des Harzes (Abb. 6). Übereinstimmungen mit den Proben aus dem Erzgebirge liegen nicht vor. Deshalb ist es wahrscheinlich, dass das Blei aus dem Harz stammt. K. H. WEDEPOHL/A. BAUMANN (1998, 68f.) geben für die mitteleuropäischen Bleigläser vier Gruppen an. Die Erfurt-Proben fallen in den Mischbereich zwischen Rammelsberger und obere Gangerze des Harzes (Gruppe C nach WEDEPOHL/BAUMANN 1998). Die zeitliche Streuung ihrer Proben liegt zwischen der ersten Hälfte des 13. Jh. und der ersten Hälfte des 15. Jh., wobei die meisten Proben in den Bereich des 13. Jh. bis zur ersten Hälfte des 14. Jh. fallen. Dies ist die Zeit, in die die Glasfunde aus Erfurt, Trommsdorffstraße, datiert werden.

Damit stammt das Blei aus der gleichen Quelle wie die Bleigläser und Holzasche-Bleigläser aus Westdeutschland. Diese Vermutung findet in den Schrift-

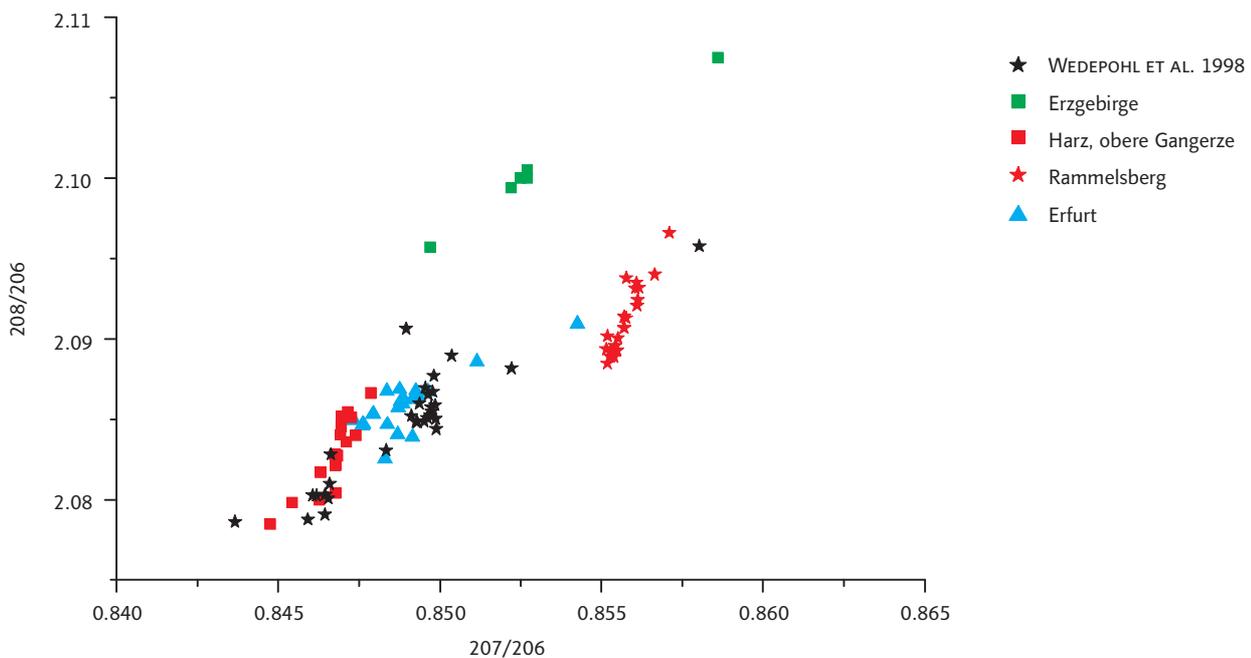


Abb. 6 Bleisotopenverhältnis für die Bleigläser aus Erfurt mit den Vergleichsanalysen der mitteleuropäischen Gläser nach WEDEPOHL/BAUMANN (1998). Daten für die einzelnen Erzvorkommen bei ZWICKLER ET AL. (1991), TISCHENDORF ET AL. (1993), NIEDERSCHLAG ET AL. (2003)

| | PbO | SiO ₂ | K ₂ O | Na ₂ O | Al ₂ O ₃ | CaO | TiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | MnO | CuO | P ₂ O ₅ | MgO |
|---------------------------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|--------------------------------|-----------------|------------------|--------------------------------|----------------|----------------|-------------------------------|----------------|
| hoch bleihaltige Gläser | 68,07 ± 9,11 | 26,93 ± 7,84 | 0,37 ± 0,47 | 0,64 ± 0,81 | 0,75 ± 0,80 | 0,59 ± 0,91 | 0,08 ± 0,12 | 0,70 ± 1,35 | 0,08 ± 0,16 | 1,10 ± 1,65 | 0,21 ± 0,27 | 0,36 ± 0,47 |
| Holzasche-Blei-Gläser | 28,79 ± 10,89 | 43,72 ± 7,02 | 8,47 ± 3,03 | 1,52 ± 1,39 | 1,54 ± 1,27 | 9,75 ± 3,19 | 0,09 ± 0,05 | 0,43 ± 0,28 | 0,47 ± 0,22 | 1,87 ± 0,82 | 0,88 ± 0,49 | 1,88 ± 0,84 |
| Bleiglätter | 19,37 ± 3,58 | 43,57 ± 2,53 | 3,99 ± 0,50 | 1,40 ± 0,48 | 6,57 ± 0,57 | 14,93 ± 1,39 | 0,29 ± 0,08 | 4,22 ± 2,26 | 0,34 ± 0,04 | 0,55 ± 0,64 | 2,12 ± 0,64 | 2,11 ± 0,47 |
| Soda-Blei-Glas | 27,33 ± 12,02 | 49,09 ± 10,00 | 1,09 ± 1,18 | 13,22 ± 2,60 | 1,47 ± 1,13 | 2,98 ± 2,02 | 0,32 ± 0,25 | 0,93 ± 1,21 | 0,40 ± 0,35 | 0,70 ± 0,89 | 0,36 ± 0,41 | 1,49 ± 1,78 |
| slawisches Blei-Asche-Glas | 24,32 ± 5,15 | 54,52 ± 5,10 | 14,87 ± 2,59 | 1,20 ± 1,36 | 1,23 ± 0,66 | 1,59 ± 1,04 | 0,85 ± 0,84 | 1,03 ± 1,53 | 0,65 ± 0,72 | 1,45 ± 0,62 | | 0,46 ± 0,52 |
| mitteleuropäisches Blei-Asche-Glas | 52,46 ± 5,38 | 31,83 ± 3,37 | 9,38 ± 3,04 | 1,56 ± 1,07 | 0,71 ± 0,60 | 0,79 ± 0,85 | 0,15 ± 0,23 | 1,25 ± 2,00 | 0,07 ± 0,14 | 0,84 ± 0,70 | | 0,16 ± 0,22 |

Tab. 7 Mittelwerte mit Standardabweichung der unterschiedlichen Bleigläser

quellen Niederschlag. So gibt A. BINGENER (2000, 151) an, dass im Kramerrecht von Goslar aus dem Jahr 1281 Bestimmungen getroffen werden, die den Handel mit Blei betreffen. Er schließt aus dieser Quelle, dass Blei in großer Menge verhandelt worden sein muss. Damit ist auch aus den Schriftquellen zu schließen, dass Blei vom Harz verhandelt wurde und über Goslar nach Erfurt gelangt sein kann.

Bleihaltige Glasglätter

Ein besonderer Glastype, der eigentlich kein Glas ist, sondern als Schlacke aufzufassen ist, wurde von D. GRATUZE ET AL. (2003a, b) beschrieben. Die gefundenen Glasglätter bestehen aus zwei unterschiedlichen Glastypen. 80 % wurden aus einem Holzasche-Glas hergestellt, nur ca. 20 % aus einem Bleiglas. Die bleihaltigen Glasglätter sind gekennzeichnet durch hohen Gehalt an Al, Fe, Ba und Sb (Tab. 7) und entsprechen in ihrer Zusammensetzung den Schlacken der Silbermine von Melle, Frankreich. D. h. es liegt kein Glas vor, sondern eine glasige Schlacke, die weiterverwendet worden ist. Aufgrund der hohen Bleigehalte soll sie hier aber mitbesprochen werden. Diese bleihaltigen Glasglätter unterscheiden sich von allen Blei-Asche-Gläsern durch ein sehr hohes CaO/K₂O-Verhältnis. Gefunden wurden die Glätter in Frankreich (Aniane, Arles, Blois, Bordeaux, Distre, Melle und Mountours (alle bei GRATUZE ET AL. 2003a), England (York, BAYLEY 2009), Irland (Dublin, BAYLEY 2009), Deutschland (Haithabu, WEDEPOHL 2003; Groß Ströckendorf, HECK 2005) und Russland (Novgorod, SCAPOVA 1992). Da die bleihaltigen Glasglätter außerhalb Frankreichs hauptsächlich in wikingerzeitlichen Fundzusammenhängen gefunden werden, ist es wahrscheinlich, dass sie auch von den Wikingern verhandelt wurden.

Blei-Asche-Gläser

Ungefähr 1/3 der bleihaltigen Gläser, die bis jetzt in der Literatur vorgelegt wurden, sind Blei-Asche-Gläser, die Asche als weiteren Bestandteil enthalten. Bei diesen Gläsern sind die Bleigehalte deutlich tiefer als bei den Bleigläsern. Die niedrigeren Bleigehalte wurden durch Aschen ausgeglichen, um eine ähnliche Schmelztemperatur zu erreichen. Das besondere an den Funden aus Erfurt ist der hohe Anteil der Aschegläser (über 50 % des untersuchten Fundmaterials). Die Asche wird dem Glas zugegeben, um den Schmelzpunkt zu erniedrigen. R. F. GELLER und E. N. BUNTING (1936) haben das Schmelzdiagramm für das System K₂O-PbO-SiO₂ vorgelegt. Wenn die Gläser aus Erfurt in dieses System übertragen werden, ergeben sich Schmelztemperaturen zwischen 700° und 750°C. Damit schmelzen die Blei-Asche-Gläser in einem ähnlichen Temperaturintervall wie die Bleigläser. Für den Fundplatz Erfurt, Trommsdorffstraße, ist die Aussage der Schmelztemperatur sehr wichtig, weil schon einfache Ofenkonstruktionen reichen, um diese Temperaturen zu erzeugen (GOSSELAIN 1992, 246). Für die Herstellung und Verarbeitung der Blei-Asche-Gläser sind keine aufwendigen Öfen notwendig, sondern die Gläser können in solch einfachen Öfen oder auch in offenen Feuern erschmolzen werden, wie es in Erfurt beobachtet worden ist (vgl. Ortsakte, TLDA, Weimar).

Holzasche-Blei-Gläser

Die Aschen können unterschiedlich zusammengesetzt sein (s. o.). Um sie zu beschreiben, ist es wichtig, die Verhältnisse von Calcium, Kalium, Natrium, Phosphor und Magnesium zu betrachten. Bei allen Erfurter Analysen ist Natrium, Phosphor und Magnesium nur in geringeren Mengen vertreten. Die Soda-Bleigläser sind für das Mittelalter sehr selten. Bei allen Vergleichsanalysen konn-

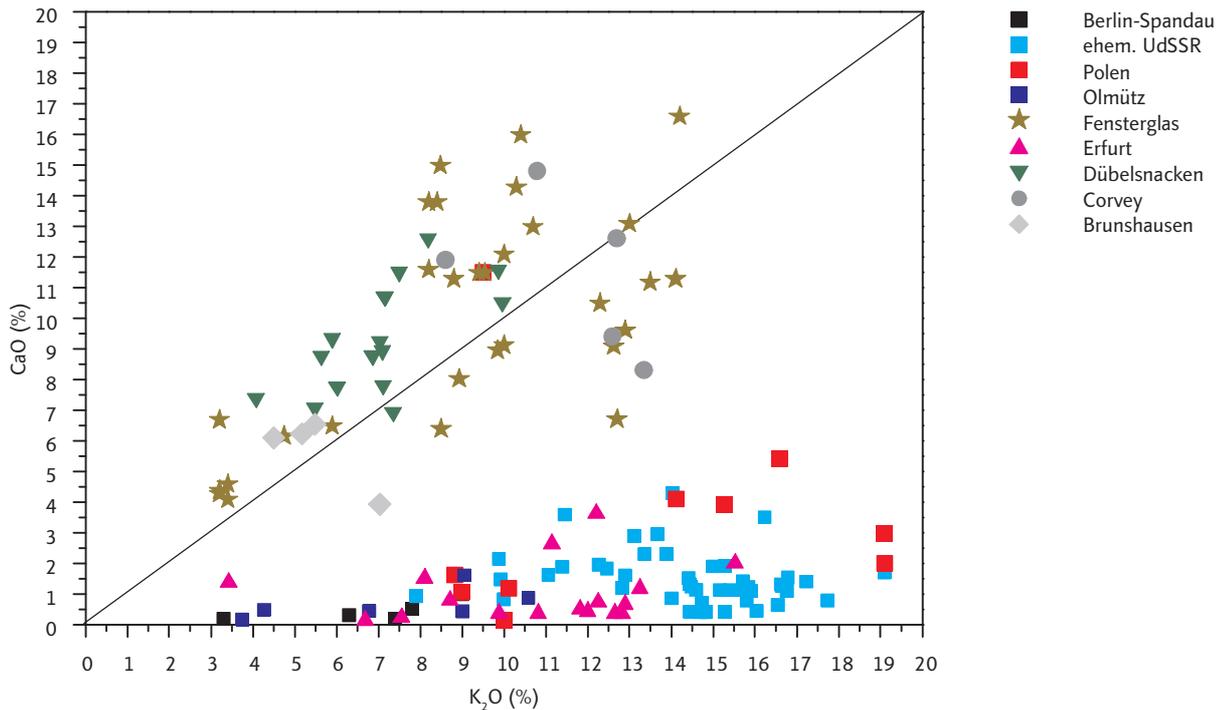


Abb. 7 CaO zu K_2O für unterschiedliche Blei-Asche-Gläser

te diese Asche nur bei wenigen Proben nachgewiesen werden.⁹ Anders sieht es in Bereichen aus, in denen Na-haltige Gläser den wichtigsten Glastype darstellen. In diesen Bereichen kommen dann Soda-Blei-Gläser vor, z. B. im islamischen Bereich (BRILL 1999) und im 6. und 7. Jh.¹⁰ in Maastricht (SABLEROLLES ET AL. 1997, 307 ff.). Deswegen können die Aschen über die Ca- zu K-Verhältnisse am besten beschrieben werden. Zu dieser Zeit ist das am häufigsten produzierte Glas in Mitteleuropa das Holzasche-Glas. Dieses hat Kalium/Calcium-Verhältnis von ca. 1 (vgl. Tab. 1 und 2). Für die unterschiedlichen Fundplätze wurden die Kalium/Calcium-Verhältnisse aufgetragen (Abb. 7). Es lassen sich zwei unterschiedliche Gruppen unterscheiden. Eine Gruppe streut entlang der Mischungslinie von 1 : 1 und die andere weicht deutlich davon ab.

Um die Aschen in ihrer Bedeutung und in Bezug zu den üblichen verwendeten Gläsern zu verstehen, werden Dreieckdiagramme verwendet mit den Elementen K_2O , Na_2O und CaO. Um die Beziehung zu den nicht bleihaltigen Gläsern zu verdeutlichen, wurden ausgewählte Holzasche-, Holzasche-Kalk- und Soda-Gläser mit den untersuchten Blei-Asche-Gläsern verglichen (Abb. 8). Die westdeut-

schen Blei-Asche-Gläser und die Blei-Asche-Gläser von Kirchenfenstern aus Mitteldeutschland haben ein ähnliches Kalium/Calcium-Verhältnis wie die Holzasche-Gläser. Auf diese Tatsache hat K. H. WEDEPOHL (1998, 1228) schon hingewiesen, und zwar dass hier die gleichen Aschen verwendet wurden wie bei der damaligen Waldglasherstellung. Diese Asche war die Buchenasche. Im Hochmittelalter entstand das Kalk-Holzasche-Glas, das CaO-haltiger ist und keine Überlappungen mit den Blei-Asche-Gläsern zeigt. Genauso haben die Soda-Asche-Gläser eine andere Zusammensetzung wie die Holzasche-Bleigläser. Die Holzasche-Gläser und die Bleigläser aus Erfurt, Berlin-Spandau und dem slawischen Bereich unterscheiden sich deutlich voneinander, d. h. es müssen unterschiedliche Aschen verwendet worden sein.

Das Verbreitungsgebiet dieses Glastype beschränkt sich primär auf den deutschsprachigen Raum (Abb. 9). In Erfurt, Trommsdorffstraße, konnte dieser Glastype nicht nachgewiesen werden. Hauptsächlich wurde solches Glas für Fenstergläser in Kirchen verwendet (Deutschland: Köln, Halberstadt, Augsburg, Soest, Magdeburg, Erfurt. Österreich: Wachau, Steyer, Graz und Loeben:

⁹ Eine Probe aus Ungarn und ein Arming aus Cecersk, Belorussland (BEZBORODOV 1975) sowie 9 Proben aus Tschechien (Prag und Dolanky, ČERNÁ ET AL. 2005), daneben gibt es noch 7 Proben, die von M. A. Bezborodov vorgelegt wurden, die aber hauptsächlich ins 9., teilweise ins 11. Jh. datiert werden und damit deutlich älter sind als die Proben aus Erfurt.

¹⁰ Zu dieser Zeit waren die Na-haltigen Gläser der wichtigste Glastype in Mitteleuropa.

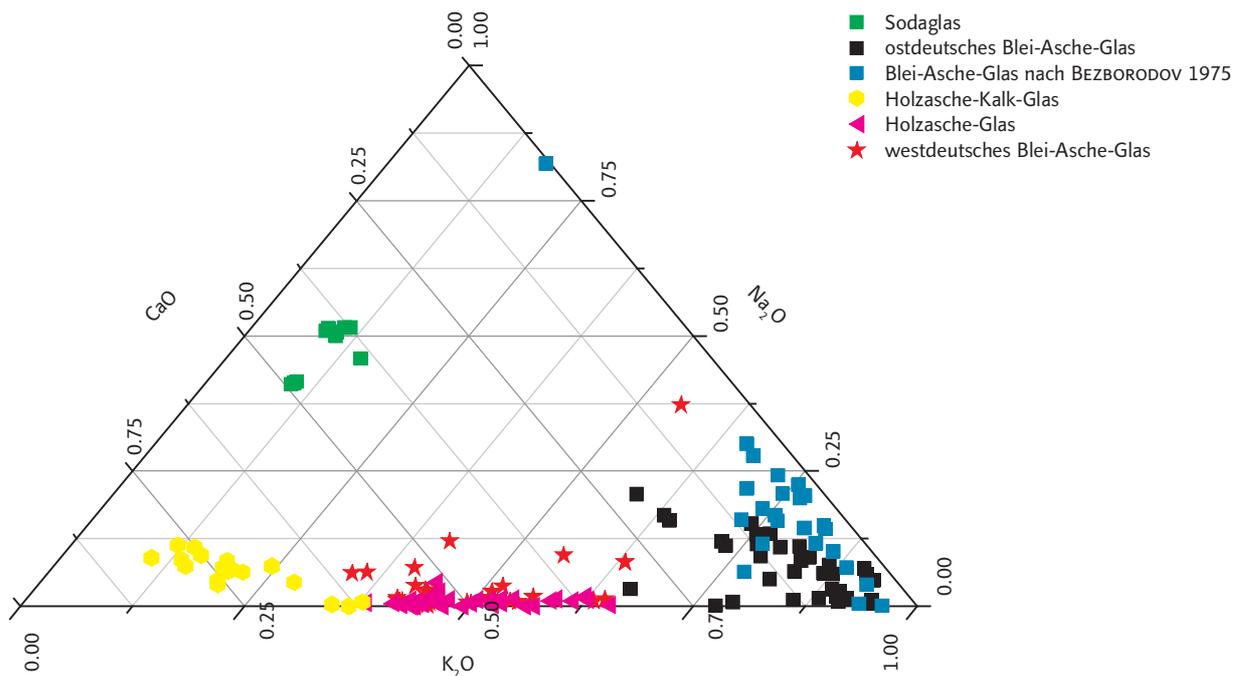


Abb. 8 Verhältnisse CaO , K_2O und Na_2O für die Blei-Asche-Gläser mit Daten ergänzt für Holzasche-, Holzasche-Kalk- und Soda-Gläser (Daten nach BEZBORODOV 1975, ULRICH 1989, VERITA 1995, WEDEPOHL 1998)

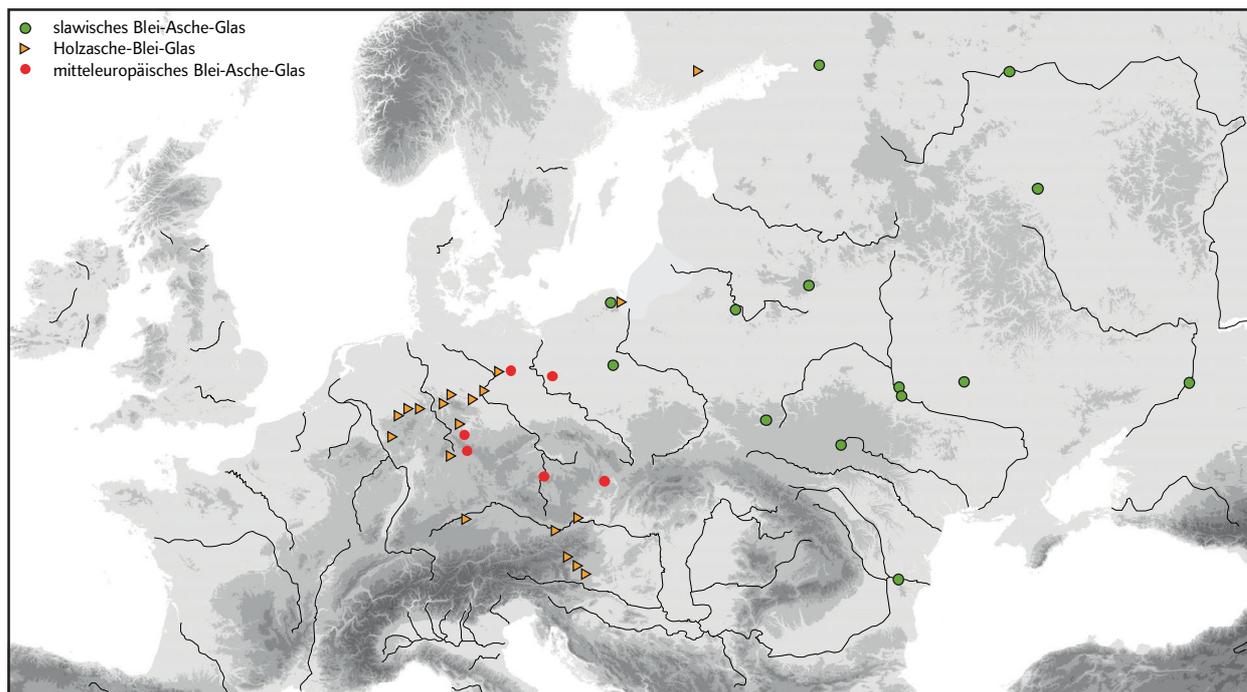


Abb. 9 Geographische Verteilung der unterschiedlichen Blei-Asche-Gläser

alle Analysen von BRILL 1999; zwei weitere Analysen von Fenstergläsern aus Erfurt, vgl. KÜHNE 1960, weitere Fundorte: Jerichow, vgl. MÜLLER/BOCHYNEK 1989 und Bad Windsheim, vgl. KAUFMANN 2010). Daneben wurde dieser Glastype noch für unterschiedliche Glasobjekte

verwendet (Corvey, WEDEPOHL 1998; Brunshausen, STEPHAN/WEDEPOHL 1997; Paderborn, LOBBEY ET AL. 2008). Neben den Glasfunden konnten in der gleichen Gegend auch die Glashütten ausgegraben werden. So liegen aus Hils (SIX 1989) und Dübelsnacken (BERGMANN ET

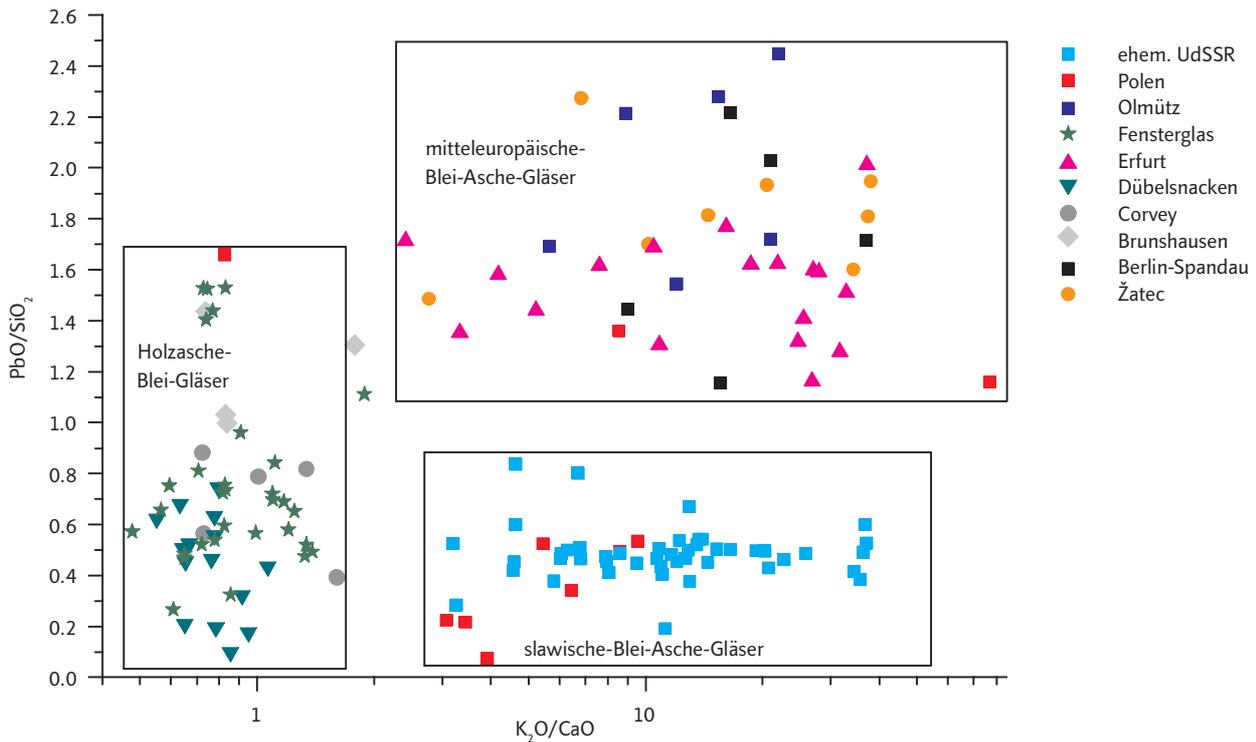


Abb. 10 Vergleich der Aschegläser über die Blei/Silizium- und Kalium/Calcium-Verhältnisse

AL. 2008) Holzasche-Glas-Analysen vor. Nur zwei Plätze liegen außerhalb dieses Verbreitungsgebietes, zum einen Koroinen, Finnland (hier wurden auch Fenstergläser untersucht, vgl. KURISMA-KURSULA/RÄISÄNEN 1999) und Danzig (OLCZAK 1968). Bei beiden Objekten ist es denkbar, dass sie durch Hansehandel nach Finnland bzw. Danzig gekommen sind. Sie haben beide etwas höhere Bleianteile als die mittlere Zusammensetzung der Holzasche-Blei-Gläser. Aber es gibt auch im deutschsprachigem Raum in Brunshausen und Halberstadt Gläser mit höheren Bleianteilen, so dass sich leider die Werkstatt für diese Gläser nicht fassen lässt.

Slawische Blei-Asche-Gläser

Für Holzasche-Blei-Gläser ist Buchenasche verwendet worden. Wenn man die restlichen Blei-Asche-Gläser mit den bekannten Gläsern vergleicht, fällt auf, dass es keine Übereinstimmung gibt (Abb. 8), d. h., dass ein ganz anderer Aschetyp verwendet worden sein muss. Das K_2O/CaO -Verhältnis ist größer als 5 und kann Werte bis zu 70 erreichen (Abb. 7 und 10). Zusätzlich haben diese Gläser eine andere geographische Verbreitung. Das Holzasche-Blei-Glas wird hauptsächlich im deutschen und österreichischen Raum gefunden, während die andere Gruppe

in Ostdeutschland, Polen, Tschechien, Slowakei und Russland beheimatet ist und damit in Beziehung zum slawischen Kulturkreis gebracht werden kann. Einzelne Analysen werden aber auch in Westdeutschland angetroffen. So gibt es eine Analyse aus Corvey (Corv 8, STEPHAN/WEDEPOHL 1997) und von zwei Fenstergläsern aus dem Freiburger Münster, die um 1300 datiert werden. Diese beiden Fenstergläser (Nummer 5124 und 5126 von BRILL 1999) haben 19,3 % und 20,2 % K_2O und dazu 3,68 % und 1,36 % CaO und fallen damit aus dem Bereich der Holzasche-Gläser deutlich heraus. Die Proben aus Erfurt passen vom CaO/K_2O -Verhältnis am besten zu den Proben aus Berlin-Spandau und den vorgelegten Proben aus Polen, Tschechien und Russland¹¹. Nur die Kaliumanteile sind bei den Proben aus Russland in der Tendenz höher als bei den Proben aus Erfurt.

Es gibt auch Bleigläser aus Ostdeutschland, die aus Holzasche hergestellt wurden. Dies sind die Analysen von Fenstergläsern aus Erfurt, Halberstadt und Magdeburg (KÜHNE 1960; BRILL 1999). In Erfurt konnten beide Aschetypen für die gleiche Zeit nachgewiesen werden. Eine Erklärung dafür kann sein, dass die Glastypeen aus unterschiedlicher Handwerkstradition kommen und beide Gläser damit in unterschiedlichen Werkstätten hergestellt wurden.

11 In den Grenzen der ehem. UdSSR.

Die vorgelegten Proben aus Holzasche-Glas stellen bis jetzt hauptsächlich Hohl- und Fenstergläser dar,¹² während in Erfurt, Berlin-Spandau und im slawischen Bereich vor allem Fingerringe und Glasperlen als Blei-Asche-Gläser vorliegen. So könnte es sein, dass die Fingerringe aus einem anderen Glas hergestellt worden sind als die Hohl- und Fenstergläser. Dagegen spricht aber der o. g. Text von Theophilus, der die Herstellung von Fingerringen aus Bleiglas beschreibt, bei der Buchenasche verwendet wurde. Diese Asche würde zu einem K_2O/CaO -Verhältnis von 1 führen.

Diese Asche-Gläser lassen sich noch weiter unterteilen, wenn man die Blei- und Silizium-Gehalte einbezieht. So können die PbO/SiO_2 -Verhältnisse gegen die K_2O/CaO -Verhältnisse geplottet werden und man erkennt zwei unterschiedliche Glastypeen (Abb. 10). Der Glastype mit dem PbO/SiO_2 -Verhältnis von ca. 0,5 kommt sehr weit östlich vor. Weil in diesem Bereich die slawische Kultur beheimatet ist, wird dieser Glastype als slawisches Blei-Asche-Glas definiert. Dieses slawische Blei-Asche-Glas (Abb. 9) wurde bis jetzt in Polen (Oppeln, Gnesen, Danzig, vgl. CHIEMLOWSKA 1960, und Kruszwica, vgl. BEZBORODOV 1975), der Ukraine, Weißrussland und Russland (Belarus, Kiew, Minsk, Wysgorod, Rogacev, Grodno, Belaya Wesha, Galic, Ryazan, Staraya Ladoga, Luka, Perjaslaol-Chemelnitzky, Raika und Cernigov (alle Analysen BEZBORODOV 1975) sowie in Rumänien (ISACCEA, vgl. BURGOI ET AL. 2012 und persönl. Mitt.) gefunden.

Mitteuropäisches Blei-Asche-Glas

Über das PbO/SiO_2 -Verhältnis können zwei unterschiedliche Glastypeen definiert werden. M. A. BEZBORODOV (1975) hat einen Glastype definiert, der hier als slawisches Blei-Asche-Glas angesprochen werden soll. Dieses Glas hat ein PbO/SiO_2 -Verhältnis von ca. 0,5, d. h. es ist deutlich weniger Blei als Sand verwendet worden, um dieses Glas herzustellen. Im Mittel wurden dafür 24,3 % PbO , 54,5 % SiO_2 und 14,9 % K_2O verwendet. Es wird hauptsächlich in Russland, in Weißrussland, in der Ukraine, in Rumänien und in Polen gefunden. Das besondere sind die niedrigen Bleigehalte. Ein Grund dafür könnte sein, dass das Blei importiert werden musste (NOONAN 1989, 34) und deshalb nicht in der benötigten Menge zur Verfügung stand. Also verwendete man ein Glasrezept, das möglichst wenig Blei benötigte.

Von diesem Glas ist das mitteleuropäische Blei-Asche-Glas zu unterscheiden. Dieses neu zu definierende Glas hat die gleiche Asche wie das slawische Blei-Asche-

Glas, aber das PbO/SiO_2 -Verhältnis ist deutlich höher. Es liegt zwischen 1,5 und 2,5. Im Mittel hat es 52,5 % PbO , 31,8 % SiO_2 und 9,4 % K_2O . Der neue Glastype lässt sich bis jetzt in Erfurt und auf Burg Henneberg (diese Arbeit), in Berlin-Spandau (ULRICH 1989), Medzirzece (BEZBORODOV 1975), Olmütz (ČERNÁ ET AL. 2001), Prag (ČERNÁ ET AL. 2005), Kruszwica (OLCZAK 1968), Stettin (DEKÓWNA 1980) und Žatec (HULINSKY ET AL. 2003) nachweisen (Abb. 9).

Interessant ist eine kleine Gruppe von Holzasche-Blei-Gläsern mit sehr hohen PbO/SiO_2 -Verhältnissen (um 1,5). Dazu gehören eine Probe aus Danzig, vier Fenstergläser aus Finnland (9, 11, 12 und 16), ein Fensterglas aus Halberstadt (2071) und eine Probe aus Brunshausen (Bru 18). Diese Proben haben einen ähnlichen Anteil an Blei und SiO_2 , wie die mitteleuropäischen Blei-Asche-Gläser, aber es ist eine andere Asche verwendet worden. Damit zeigen die Gläser eine enge Beziehung zueinander und interessanterweise treten sie bis auf das Glas aus Brunshausen eher im östlichen Bereich der Verbreitung der Holz-Asche-Gläser auf. Dies kann entweder eine Beziehung bzw. einen Informationsaustausch zwischen den unterschiedlichen Glasproduzenten andeuten oder aber diese Zusammensetzung wurde unabhängig von anderen neu entwickelt.

Offen bleibt, welche Aschen verwendet wurden, die hohe K- und niedriger Ca-Gehalte zeigen. Holzasche hat ein CaO/K_2O -Verhältnis von 1. C. M. JACKSON UND J. W. SMEDLEY (2008) haben die Aschezusammensetzung von Farnen über die Wachstumsperiode untersucht. Im Frühling ist das CaO/K_2O -Verhältnis bei 0,1 sehr niedrig und über den Sommer steigt es nur wenig an zu den Werten 0,2 bis 0,3. Im Herbst werden höhere Gehalte beobachtet mit Werten um 0,6. Aufgrund dieser beobachteten Werte ist es möglich, dass Farnasche für die Bleigläser verwendet wurde. Dagegen spricht, dass K_2O/P_2O_5 -Verhältnis. Es liegt nach den Analysen von C. M. JACKSON/J. W. SMEDLEY (2008) im Frühjahr bei 4 und steigt über das Jahr auf den Wert von 20 an. Phosphor konnte mit den angewandten Methoden in den Erfurter Gläsern nicht nachgewiesen werden. Konservativ geschätzt liegt die Nachweisgrenze bei ca. 0,5 % P_2O_5 . So ergibt sich daraus ein K_2O/P_2O_5 -Verhältnis für die Erfurter Gläser, das größer als 20 sein muss. Da die Farnasche nur im Frühjahr die richtigen K_2O/CaO -Verhältnisse hat, gleichzeitig aber unterschiedliche K_2O/P_2O_5 -Verhältnisse zu den Erfurter Gläsern vorhanden sind, spricht diese Beobachtung gegen die Verwendung von Farnasche für die Blei-Asche-Gläser. Es sind aber von anderen Autoren (z. B. BEZBORODOV

12 Bisher wurde erst eine Analyse von einem Fingerring vorgelegt (Höxter 57, vgl. KÖNIG ET AL. 2002) und dieses Glas ist ein Bleiglas. Für die Zukunft wäre es wichtig, die Forschungslücke zu schließen.

| | Farn Italien nach ASHTOR/CEVIDALLI (1983) | Farn Kaufunger Wald nach WEGSTEIN (1996) | Farn England nach JACKSON ET AL. (2000) | Farn nach JACKSON ET AL. (2005) |
|--|---|--|---|---------------------------------|
| SiO ₂ | 11,40 | 13,70 | 15,20 | 21,07 |
| K ₂ O | 36,50 | 51,70 | 37,30 | 42,52 |
| CaO | 25,60 | 8,80 | 9,02 | 10,49 |
| TiO ₂ | | | 0,01 | 0,02 |
| Al ₂ O ₃ | 2,00 | 0,20 | 0,46 | 0,35 |
| MnO | 0,72 | 0,10 | 0,51 | 0,68 |
| MgO | 11,60 | 7,20 | 4,88 | 5,40 |
| Na ₂ O | 0,59 | 0,10 | 2,24 | 0,26 |
| P ₂ O ₅ | 5,70 | 7,80 | 7,55 | 9,27 |
| SO ₃ | | | 3,68 | 9,59 |
| K ₂ O/CaO | 1,42 | 5,90 | 4,13 | 4,05 |
| K ₂ O/P ₂ O ₅ | 6,40 | 6,63 | 4,94 | 4,59 |

Tab. 8 Aschegehalt von unterschiedlichen Farnen

1975, ASTHOR/CEVIDELLI 1983, WEGSTEIN 1996, JACKSON ET AL. 2000; vgl. Tab. 8) abweichende Analysen veröffentlicht worden, so dass die Frage nicht sicher entschieden werden kann.

M. A. BEZBORODOV (1975, 53) gibt eine andere Erklärung für diese ungewöhnlichen K₂O/CaO-Verhältnisse. Er postuliert die Verwendung von Pottasche. Diese wird hergestellt, indem die Asche mit heißem Wasser aufgenommen wird. Im Wasser lösen sich die leicht löslichen Bestandteile. Nach dem Dekantieren wird die Lösung eingedampft. Dadurch werden die schwerlöslichen Bestandteile wie das CaO abgetrennt. Diese Unterschiede in den Hauptkomponenten treten auch bei den Spurenelementen auf. So haben K. MÜLLER und H. STEGE (2003, 230) Gläser analysiert, die aus gelaugter Pottasche hergestellt wurden. Dabei haben sie ein Rb₂O/SrO von 1,4 bis 3,1 beobachtet. K. H. WEDEPOHL ET AL. (2011) haben Analysen von Holzasche-Gläsern vorgelegt. Hier wurde Holzasche zur Glasherstellung verwendet. Es ergab sich ein Rb₂O/SrO-Verhältnis von kleiner als 0,2. A. S. GAI (2001) hat eine größere Analysenserie für süddeutsche Gläser bis zum 14. Jh. vorgelegt. Hier konnten die Verhältnisse bis zu 1 ansteigen. Sie sprechen auch für die Verwendung von Holzasche. Von den Holzasche-Blei-Gläsern aus Finnland (KUISMA-KUSULA/RÄISÄNEN 1999) liegen auch Rb- und Sr-Werte vor. Hier liegen die Verhältnisse ebenfalls unter 0,2. In Erfurt liegen sie zwischen 1,45 und 5,48 und legen die Verwendung von gelaugter Pottasche nahe. Nur ein Glas hat mit 0,49 (G 8) einen tieferen Wert. Trotz dieser Analyseergebnisse bleiben Zweifel an der frühen Verwendung von gelaugter Pottasche, weil es für die Gläser keinen erkennbaren Grund gibt. Für die Herstellung von farblosem Glas ist die Verwendung von gelaugter Pottasche von großem Vorteil, weil dadurch die Eisengehalte im Glas reduziert und so

bessere farblosere Gläser hergestellt werden können. Da aber alle Gläser blaue, grüne oder gelbe Farben haben, macht es für die Farbe nur einen geringen Unterschied, ob Pottasche oder eine andere Asche verwendet wurde. Zugleich haben alle Gläser einen deutlichen Gehalt an Eisen. Es hat möglicherweise eine andere Herkunft und stammt vielleicht aus dem Sand.

Warum wurden diese drei Glastypen verwendet? R. F. GELLER und E. N. BUNTING (1936) haben das Phasendiagramm K₂O-PbO-SiO₂ vorgelegt. In diesem Phasendiagramm gibt es drei Mischungen mit sehr niedrigen Schmelztemperaturen. Eine Mischung (23,5 % K₂O, 16,5 % PbO und 60 % SiO₂) schmilzt bei 715 ± 5°C. Eine zweite Mischung (12,5 % K₂O, 30,4 % PbO und 57 % SiO₂) schmilzt fast bei der gleichen Schmelztemperatur (718°C). Diese beiden Mischungen können am ehesten mit dem slawischen Blei-Asche-Glas und dem Holzasche-Glas in Verbindung gebracht werden, wenn man Anteile beim Holzasche-Blei-Glas von Ca und K addiert. Eine dritte Mischung mit höheren Anteilen an Blei (50,7 % PbO, 37,8 % SiO₂ und 11,5 % K₂O) schmilzt bei 719°C. Diese Mischung ist dem mitteleuropäischen Blei-Asche-Glas sehr ähnlich. Aus diesen Daten kann man erkennen, dass bei allen Aschetypen versucht wurde, möglichst tiefschmelzende Gläser herzustellen. Deshalb war die Verarbeitung der Gläser auf einem einfachen Weg in offenen Feuern oder einfachen Öfen wie in Erfurt möglich.

Während der Grabungen in Erfurt, Trommsdorffstraße, wurden keine Reste von Blei beobachtet, was einen deutlichen Hinweis auf die Herstellung des Glases vor Ort gegeben hätte. Aber andere Gründe sprechen dafür, dass das Glas nicht als Rohglas nach Erfurt gekommen und hier nur weiterverarbeitet worden ist. Zum einen sprechen die unterschiedlichen Ascherezepte zwi-

schen Westdeutschland und Erfurt gegen eine gleiche Rohglasquelle und zum anderen unterscheiden sich die mittleren Sandzusammensetzungen der Bleigläser so weit voneinander, dass es unwahrscheinlich ist, dass die Gläser an einem Ort zentral hergestellt wurden. Auch sind die Unterschiede zwischen dem mitteleuropäischen Blei-Asche-Glas und dem slawischen Blei-Asche-Glas so groß, dass nicht das gleiche Rohglas verwendet worden sein kann. Dazu lassen sich in den Werkstattabfällen noch Reste der Farbpigmente nachweisen, die eher einen Hinweis auf eine Glasherstellung vor Ort vermuten lassen. Einige Glasreste sind nicht homogen, was für eine Mischung von Blei und Sand vor Ort spricht. Da aus Goslar der Handel mit Blei durch Schriftquellen überliefert ist (vgl. BINGENER 2000) und durch die Bleiisotope der Harz als Rohstoffquelle bestimmt werden konnte, ist es wahrscheinlich, dass das Glas in Erfurt nicht nur verarbeitet, sondern auch vor Ort hergestellt worden ist. Dies ist möglich aufgrund der niedrigen Schmelztemperatur des Bleiglasses.

Färbemittel

Die Funde geben Einblick in die Produktionsweise einer Glaswerkstatt zur Herstellung von Fingerringen. Durch die Produktionsreste konnten einige Hinweise auf Färbemittel gewonnen werden. Theophilus schrieb (s. o., 2. Buch, XXXI), dass zur Färbung des Glases Kupferpulver zugegeben wurde. Die Zugabe als Pulver ist entscheidend, weil Bleche länger brauchen, um sich zum Kupferoxid umzuwandeln (KURZMANN 2004, 299 f.). Interessanterweise beschreibt Theophilus an anderer Stelle die Zugabe von Kupferoxid zu Gläsern (s. o., 2. Buch, XIX). Für die Herstellung von farbigen Bleiglasringen sind theoretisch beide Möglichkeiten denkbar. Weil das Volumen des Tiegels nicht sehr groß ist, kann man davon ausgehen, dass die Zeit ausreicht, um alle Kupferteile ins Oxid zu überführen. Die Tiegel für das Holzasche-Glas waren deutlich größer (STEPHAN 2003, 143 ff.) und bei diesen wäre diese Art der Umwandlung des Kupfers ins Oxid schwierig, weil die Oberfläche im Verhältnis zum Volumen kleiner ist und so die Oxidation des Kupfers länger dauern würde. Dies kann die unterschiedliche Zugabe von Kupfer bzw. Kupferoxid bei Theophilus erklären.

An einem Teil der Schmelzreste konnte die Zugabe von Farbpigmenten beobachtet werden. Bei der Probe G 2 wurde ein Glasrest geschnitten und die Fläche war der Messung mit der m-RFA zugänglich. Die mikroskopische Durchsicht der Probe ließ erkennen, dass in die Matrix ein Metallspan eingebettet war (Abb. 11). Dieser Bereich wurde gemappt und dabei ergab sich, dass das eingebettete Metall aus reinem Kupfer besteht

(Abb. 12). Diese Beobachtung lässt sich sehr gut mit den Beschreibungen von Theophilus in Einklang bringen, der geschrieben hatte (s. o.), dass die Färbung des Glases durch Zugabe von Kupferspänen erfolgte. Die Probe wurde wahrscheinlich nicht lange genug geschmolzen, damit das Kupfer mit dem Luftsauerstoff zu Kupferoxid reagieren konnte, sich dieses Oxid in der Glasmatrix lösen ließ und so zur Färbung des Glases beitragen konnte. Es muss aber schon ein größerer Teil des Kupfers oxidiert worden sein, weil das Glasobjekt eine grüne Färbung zeigt. Gleichzeitig ist zu erkennen, dass das Glas noch nicht ganz aufgeschmolzen ist, weil das Blei und Silizium ungleichmäßig verteilt sind.

Ein anderes Rezept zur Herstellung von Bleigläsern beschreibt Heraklius: „Wie Glas mittelst Blei verfertigt wird und wie man ihm Farbe verleiht. – Nimm bestes und glänzendes Blei, gib es in einen neuen Topf und brenne es im Feuer zu Pulver. Setze es darauf hinweg zum Abkühlen. Dann nimm den Sand, mische es mit diesem Pulver, doch so, dass zwei Theile Blei, der dritte Sand seien und bringe das Ganze in ein irdenes Geschirr. Verfahre aber wie oben für die Glasbereitung vorgeschrieben ist und stelle das irdene Gefäß in den Ofen, worauf du beständig umrührst, bis das Glas fertig ist. Willst du es aber machen, dass es grün erscheine, so nimm Messingfeile und gib davon nach Gutdünken in das Bleiglas.“ (n. EGGERT 1990, 118). Hier wird die Produktion in zwei Schritten beschrieben: Zuerst wird das Blei zu Bleioxid oxidiert und dann wird das Glas durch die Zugabe von Sand erschmolzen. Hier wird nicht beschrieben, dass spezielle Tiegel verwendet werden, sondern „irdene Gefäße“. Als Färbemittel dient hier das Messing im Gegensatz zur Beschreibung des Theophilus, der Kupfer als Färbemittel nennt. Aufgrund der Zinkgehalte in Relation zu den Kupfergehalten lässt sich abschätzen, ob reines Kupfer oder Messing zum Färben des Glases verwendet wurden. K. H. WEDEPOHL ET AL. (1995, 80, Fig. 3) konnte zeigen, dass Messing bei den westdeutschen Gläsern verwendet wurde. Die Erfurter Proben zeigen deutliche Unterschiede zu den Proben aus Westdeutschland. Nur bei zwei Proben ließ sich auf das Kupfer bezogen ein Gehalt von 3,5% Zn nachweisen. Alle anderen Gehalte lagen unter 2,5% Zink, auf das Kupfer bezogen (Abb. 13). Bei den westdeutschen Proben ist dagegen Messing verwendet worden, wie es vom Mittelalter bekannt ist (RIEDERER 2000, 203 ff.). So können bei der Technik der Einfärbung der Gläser Unterschiede zwischen den Erfurter und Westdeutschen Glasproben deutlich gemacht werden.

An einer weiteren Probe (G 7) konnte die Ursache für die gelbliche Färbung gefunden werden. In einer bräunlichen Matrix lagen gelbliche Farbflächen vor (Abb. 14). Beim Mappen zeigte sich, dass die Proben an dieser Stelle deutlich erhöhte Werte an Zinn enthalten. Auch an

dieser Probe zeigt sich, dass das Glas noch nicht ganz homogen ist. In der Bleiglasschmelze reagiert das Zinn zum Bleistannat (HOFFMANN ET AL. 1999; MATTHES ET AL. 2004) und erzeugt so die gelbe Färbung des Glases. Dies konnte auch bei den Bleiglasringen nachgewiesen werden. Bei ihnen ist häufig die gelbe Färbung auf einen blauen Ring aufgezogen worden. Um die unterschiedlichen Pigmente für die Färbung nachweisen zu können, wurde entlang einer Linie von der gelben Farbe kommend gemessen. In der Graphik (Abb. 15) kann man erkennen, dass in dem Bereich, wo die gelbe Farbe auftritt, die Zinnwerte deutlich erhöht sind. Die Intensitäten entsprechen für die Zinn-K-Linie Gehalten von knapp 2%. In den anderen Bereichen fällt die Zinnintensität auf das Grundrauschen ab. Gleichzeitig steigt die Kupferkonzentration an. Für die gelbe Farbe kann also das Zinn, das als Bleistannat vorliegt, nachgewiesen werden.

Durch die Möglichkeit des Mappings lassen sich auch Hinweise auf die Veränderung bei der Bodenlagerung finden. Bei einer Probe ist im Glasfluss ein Riss zu sehen. Durch das Map kann man erkennen, dass sich die Werte für Ca und P deutlich erhöht haben (Abb. 16). Deswegen kann davon ausgegangen werden, dass sich ein Calciumphosphat in diesem Bereich ausgeschieden hat. Das Phosphat hat sich bei der Keramik immer wieder als ein Indikator für die Bodenlagerungseffekte zu erkennen gegeben. Dies lässt sich sehr gut an den Daten von G. SCHNEIDER (2002, 640) zu Ladenburg erkennen, wo eine Korrelation zwischen CaO, P_2O_5 und dem Glühverlust auftritt (vgl. auch FRANKLIN/VITALI 1985; DUNELL/HUNT 1990; FREESTONE ET AL. 1994). Ähnliche Phänomene konnten an dem Riss der hier vorliegenden Probe beobachtet werden.

Zusammenfassung

Aufgrund der Untersuchung lassen sich fünf unterschiedliche Bleigläser definieren: Der wichtigste Bleiglastyp ist das hoch bleihaltige Glas (Abb. 18). Es tritt bei 58% aller einbezogenen Analysen auf und ist von England bis Russland verbreitet. Dieses Glas wird aus Sand, Bleioxid bzw. Blei und wenn nötig aus Farbpigmenten hergestellt. Als zahlenmäßig kleine Gruppe (2,4%) können die bleihaltigen Glasglätter beschrieben werden, die aus der Schlacke von Melle entstanden sind. Die Blei-Asche-Gläser werden aus Sand, Blei bzw. Bleioxid, Asche und ggf. Farbpigmenten hergestellt. Dadurch haben diese Gläser deutliche Anteile an K_2O und ggf. auch an CaO (Abb. 17). Aufgrund der Asche lassen sich die Blei-Asche-Gläser in zwei Gruppen unterteilen: Die Holzasche-Gläser haben ein K_2O/CaO -Verhältnis von 1. Das Hauptverbreitungsgebiet liegt in Westdeutschland und Österreich mit einzelnen Funden entlang der Ostsee (Abb. 9), ca. 14% der Analysen verweisen auf Holzasche-Gläser. Eine deutlich sich davon unterscheidende Asche haben die anderen Blei-Asche-Gläser. Die K_2O -Anteile sind höher bei gleichzeitig niedrigerem CaO-Anteil. Daraus ergeben sich größere K_2O/CaO -Verhältnisse. Diese Blei-Asche-Gläser lassen sich in zwei weitere Gruppen unterteilen. Das slawische Blei-Asche-Glas hat ein PbO/SiO_2 -Verhältnis von kleiner als 0,9. Die Hauptverbreitung liegt zwischen Russland und Polen, ca. 14% der Analysen ergeben diesen Glastyp. Im Vergleich dazu ist das mitteleuropäische Glas deutlich bleireicher. Das Verhältnis von PbO/SiO_2 ist größer als 1,1. Dieses Glas kommt hauptsächlich in Ostdeutschland, Polen und Tschechien vor, ca. 10% der Analysen beziehen sich auf diesen Glastyp. Für Erfurt konnte gezeigt werden, dass das verwendete Blei aus den gleichen Rohstoffquellen stammt wie bei den westdeutschen Holzasche-Blei-Gläsern und den hoch bleihaltigen Gläsern.



Abb. 11 Bild Metallspan in Probe G 2 (Länge der Bildkante: ca. 2,1 mm)

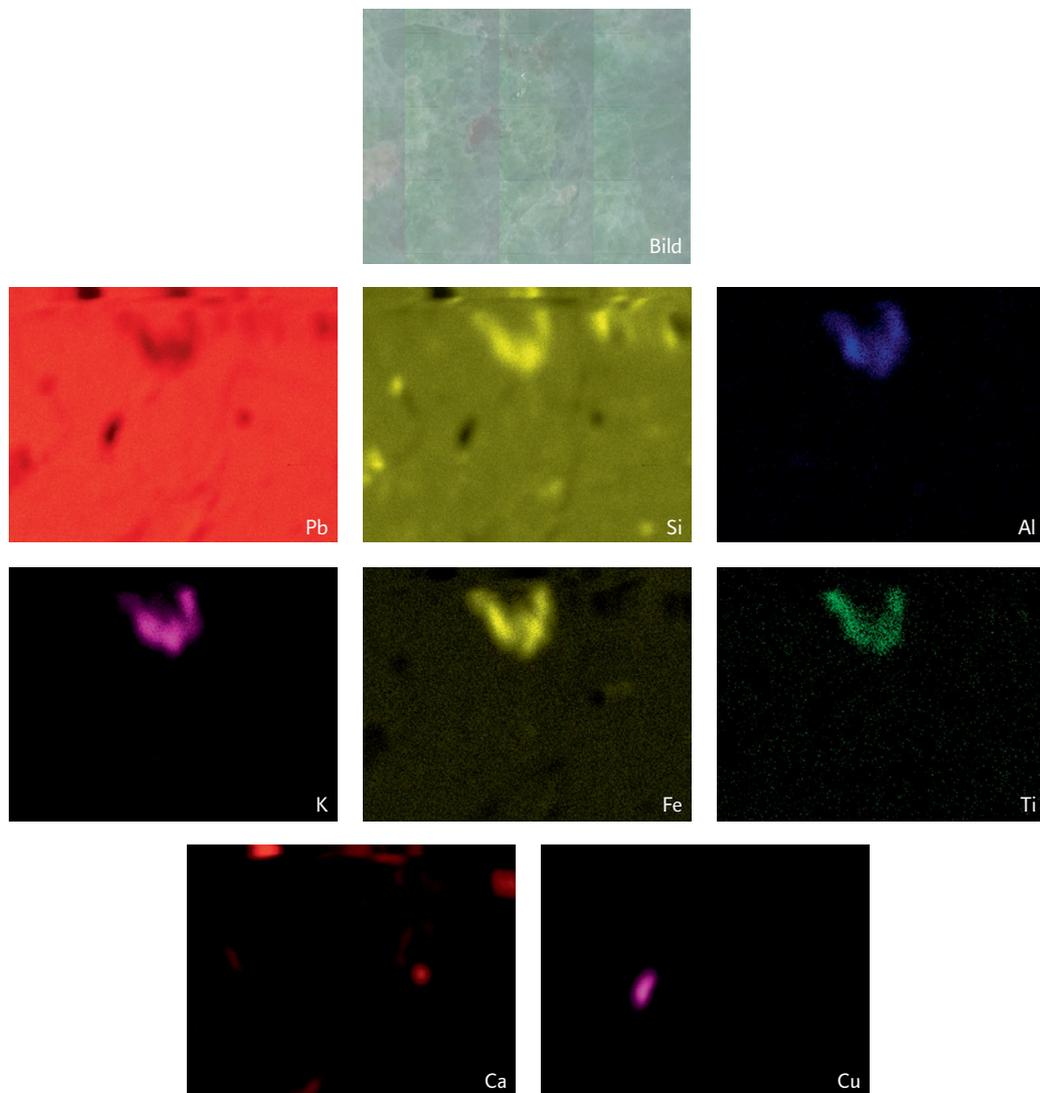


Abb. 12 Mapping der Probe G 2 (Länge der Bildkante: 4,8 mm)

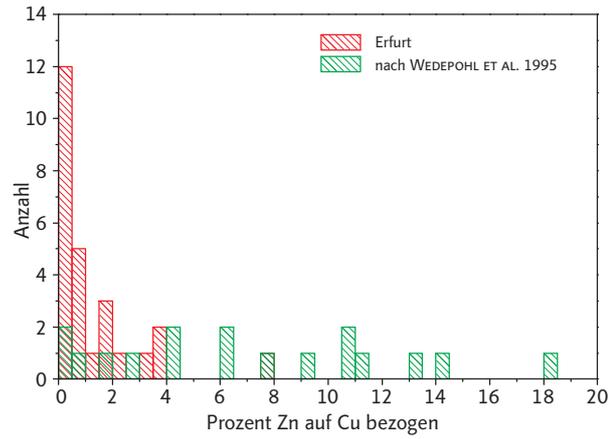


Abb. 13 Zinkgehalte der Färbemittel für Erfurter und westdeutsche Bleigläser

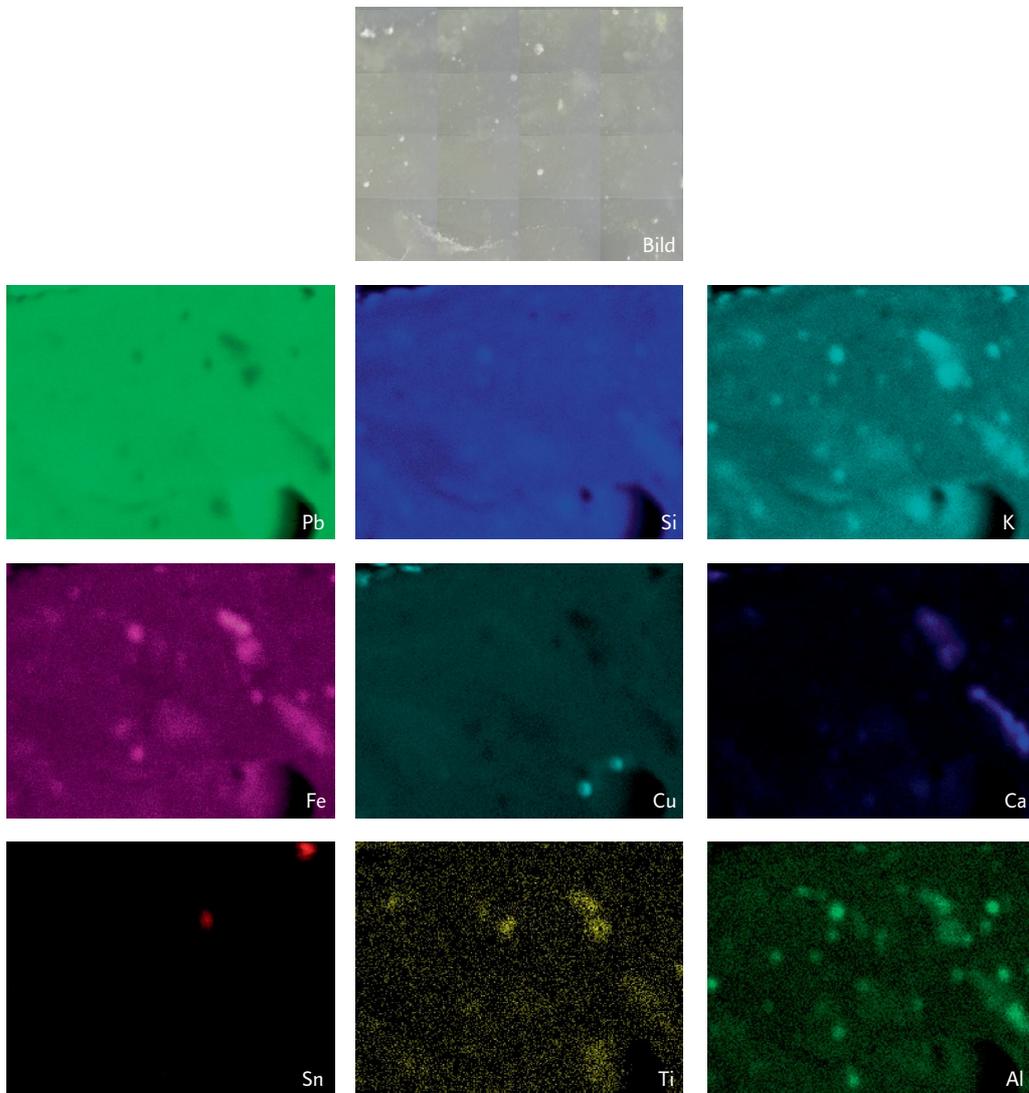


Abb. 14 Mapping der Probe G 7 (Länge der Bildkante: 6,0 mm)

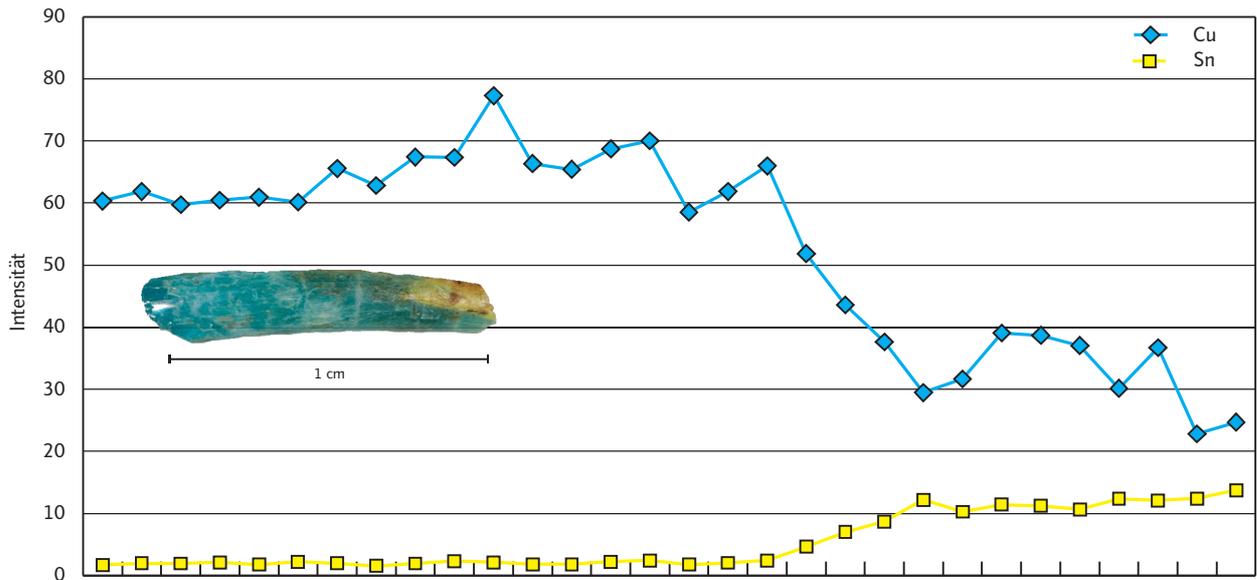


Abb. 15 Linescan von der blauen Farbe bis in den gelben Farbbereich eines Fingerrings mit den gemessenen Intensitäten der CuK-Linie und der SnK-Linie

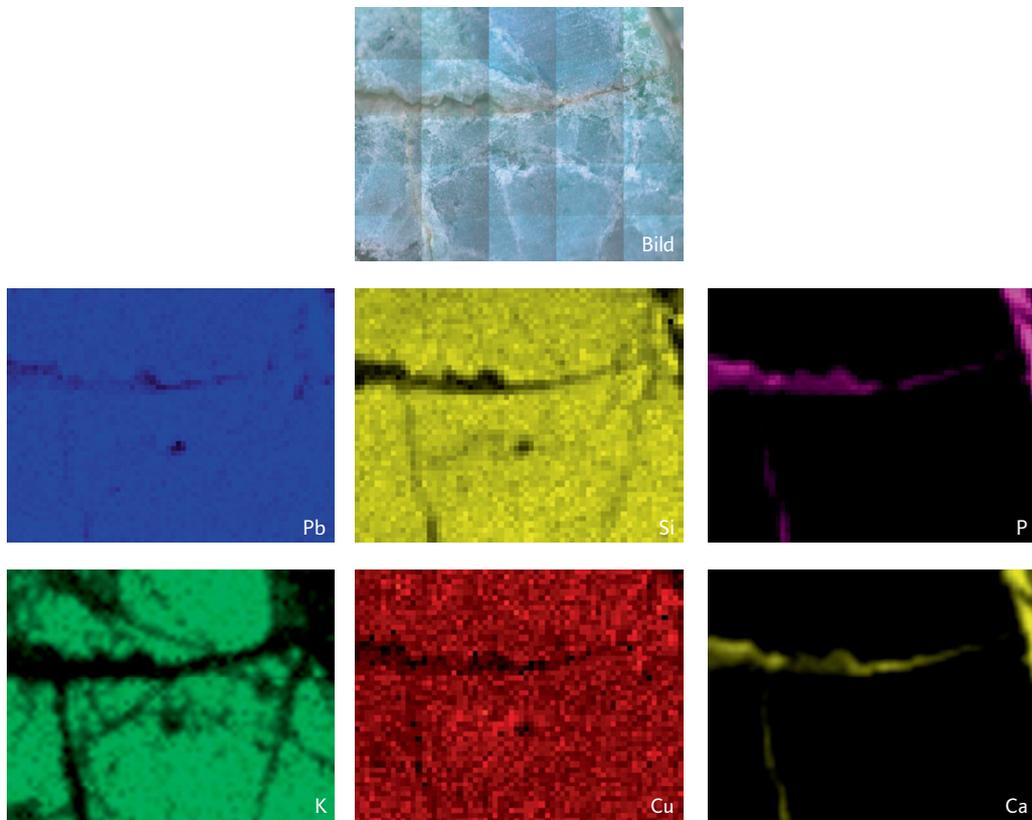


Abb. 16 Mapping eines Produktionsabfalls (Länge der Bildkante: 7,5 mm)

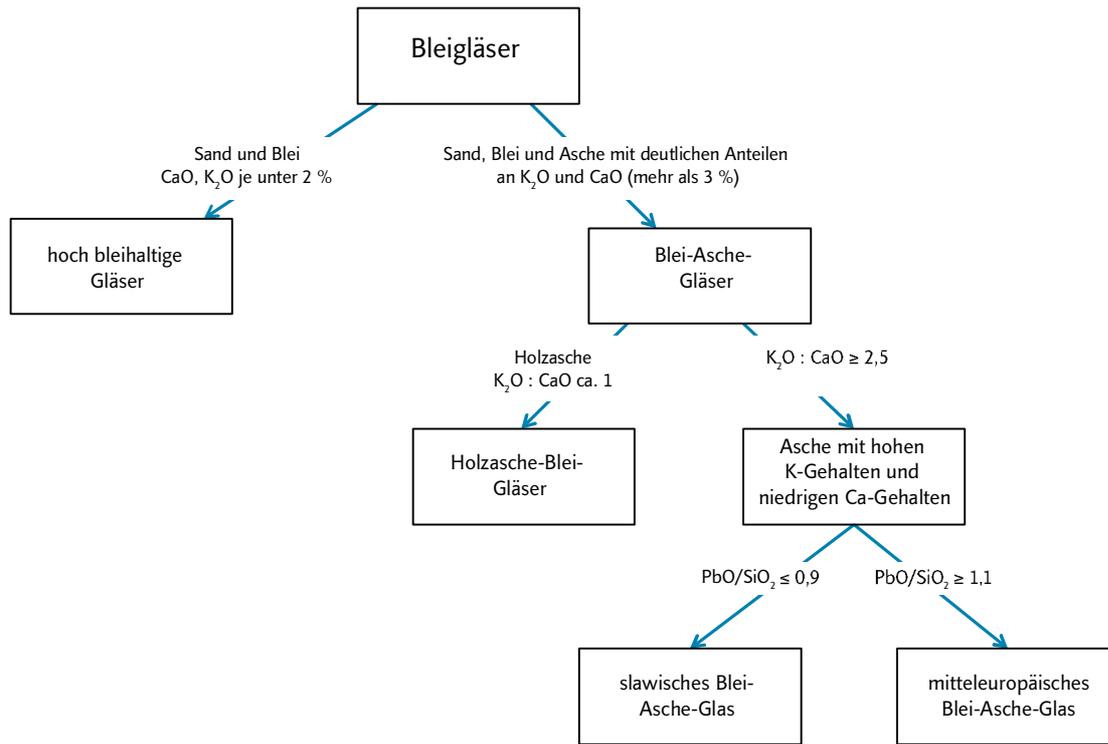


Abb. 17 Einteilung der unterschiedlichen Gläser

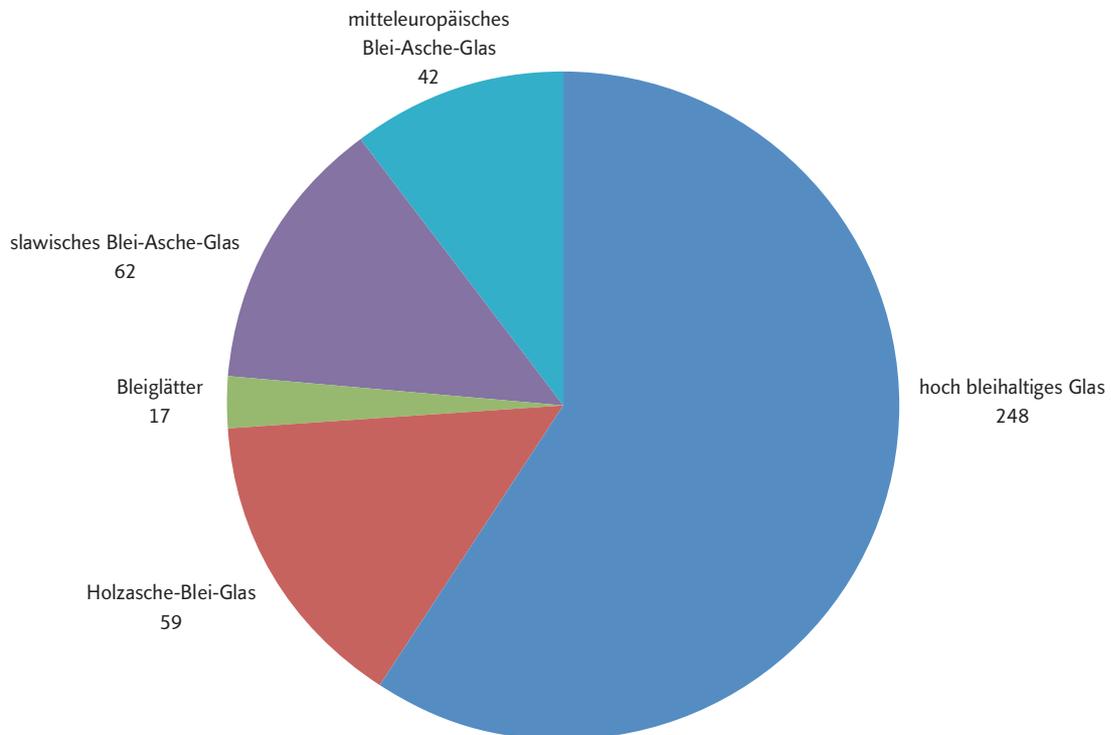


Abb. 18 Anteile der unterschiedlichen Bleigläser in Mittel- und Nordeuropa

Literatur

- ALPER, G. 2003: „Johanneser Kurhaus“. Ein mittelalterlicher Blei-/Silbergewinnungsplatz bei Clausthal-Zellerfeld im Oberharz. In: *Materialhefte zur Ur- und Frühgeschichte Niedersachsens R. A*, 32, 1–574. Rahden/Westf.
- ARLETTI, R.; QUARTIERI, S.; SABATINO, G.; TRISCARI, M.; VEZZALINI, G.; GIACOBBE, C.; TIGANO, G.: 2009: Sicilian early byzantine glass finds: from analytical data to trade information. In: *Annales du 17e Congres International d' Étude Historique du Verre*, 546–551. Brussels.
- ASHTOR, E.; CEVIDALLI, G. 1983: Levantine alkali ashes and European industries. In: *Journal European Economic History* 12, 475–522. Roma.
- ATTANASIO, D.; BULTRINI, G.; INGO, G. M. 2001: The possibility of provenancing a series of bronze punice coins found at Tharros (Western Sardinia) using the literature lead isotope database. In: *Archaeometry* 43/4, 529–547. Oxford.
- BACHMANN, H.-G. 1993: Zur frühen Blei- und Silbergewinnung in Europa. In: STEUER, H.; ZIMMERMANN, U., *Montanarchäologie in Europa, Berichte zum Internat. Kolloquium „Frühe Erzgewinnung und Verhüttung in Europa“ in Freiburg im Breisgau vom 4. bis 7. Oktober 1993*, 29–36. Sigmaringen.
- 2000: Zur Metallerzeugung im Harz während des Früh- und Hochmittelalters. In: SEGERS-GLOCKE, CH., *Auf den Spuren einer frühen Industrielandschaft. Naturraum – Mensch – Umwelt im Harz. (Arbeitshefte zur Denkmalpflege in Niedersachsen 21)*, 129–139. Hameln.
- BAKER, J.; STOS, S.; WAIGHT, T. 2006: Lead isotope analysis of archaeological metals by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. In: *Archaeometry* 48/1, 45–56. Oxford.
- BANDURA, D. R.; BARANOV, V. I.; TANNER, S. D. 2000: Effect of collisional damping and reactions in a dynamic reaction cell on the precision of isotope ratio measurements. In: *Journ. Anal. At. Spectrom.* 15, 921–928. Cambridge.
- BAYLEY, J. 1987: Viking Glassworking: The evidence from York. *Annales du congrès de l'Association internationale pour l'histoire du Verre* 10, 245–254. Liège.
- 2000: Glassworking in early medieval England. In: PRICE, J., *Glass in Britain and Ireland AD 350–1100*, 137–141. London.
- 2009: Early medieval lead-rich glass in the British Isles: a survey of the evidence. *Annales du congrès de l'Association internationale pour l'histoire du Verre* 17, 255–260. Liège.
- BERGMANN, R.; WEDEPOHL, K. H.; KRONZ, A. 2008: Die Glashütte des 12. Jahrhunderts am Dübelsnacken bei Altenbeken, Kreis Paderborn. In: BERGMANN, R. (HRSG.), *Studien zur Glasproduktion seit dem 12. Jahrhundert im östlichen Westfalen*, 67–111. Münster.
- BEZBORODOV, M. A. 1975: *Chemie und Technologie der antiken und mittelalterlichen Gläser*. Mainz.
- BINGENER, A. 2000: Silber-, Kupfer-, Blei- und Vitrol-Handel in der Harzregion – Käufer, Märkte und Verkehrswege des Mittelalters. In: SEGERS-GLOCKE, CH., *Auf den Spuren einer frühen Industrielandschaft. Naturraum – Mensch – Umwelt im Harz. (Arbeitshefte zur Denkmalpflege in Niedersachsen 21)*, 146–152. Hameln.
- BREPOHL, E. 1999: *Theophilus Presbyter und das mittelalterliche Kunsthandwerk. Bd. 1, Malerei und Glas*. Köln u. a.
- BRILL, R. H. 1999: *Chemical analyses of early glass. Vol. I/II, the catalogue/the tables*. The Corning Museum of Glass. Corning, NY.
- BRUCKSCHEN, M. 2004: *Glasfunde des Mittelalters und der frühen Neuzeit aus Braunschweig: Bedeutung, Verwendung und Technologie von Hohlglas in Norddeutschland. (Materialhefte zur Ur- und Frühgeschichte Niedersachsens 33)*. Rahden/Westf.
- BUGOI, R.; POLL, J.; MANUCU-ADAMESTEANU, G.; CAUIGARO, T.; PACHECO, C.; PICHON, L. 2012: Byzantine glass bracelets excavated on Romanian territory investigated using external IBA methods. In: BREAKMANS, D.; HONINGS, J.; DEGRYSE, P., *39th International Symposium on Archeometry*, 128. Leuven.
- ČERNÁ, E.; HULINSKY, V.; GEDEON, O. 2001: Výpoved mikronalyz vzorku skel z raného středověku. In: *Archeol. rozhledy* 53, 59–89. Praha.
- ČERNÁ, E.; HULINSKY, V.; TOMKOVÁ, K.; ČÍLOVÁ, Z. 2005: Early medieval glass beads from Prague Castle and its surroundings – Typological and chemical classification of the finds. In: *Annales du congrès de l'Association internationale pour l'histoire du Verre* 16, 335–339.
- CHMIELOWSKA, A. 1960: Wzrost szkłarski z X–XIII wieku na stanowisku w Gdansk. *Gdansk wczesnosredniowieczny* 3, 141–158. Wrocław u. a.
- DEKÓWNA, M. 1980: *Szkło w Europie wczesnosredniowiecznej*. Wrocław.
- 1981: Remarques sur la chronologie de l'introduction dans la verrerie européenne médiévale de la technologie potassique et de celle au plomb non-alcaline; *Annales du congrès de l'Association internationale pour l'histoire du Verre* 8, 145–160. Liège.
- DUNNELL, R. C.; HUNT, T. L. 1990: Elemental Composition and Influence of ceramic vessel function. In: *Current Anthropology* 31/3, 330–336. Chicago, Ill.

- EGGERT, G. 1990: Beobachtungen an archäologischen Glasobjekten. In: *Restauro* 96/2, 116–124. München.
- FRANKLIN, U. M.; VITALI, V. 1985: The environmental stability of ancient ceramic. In: *Archaeometry* 27/1, 3–15. Oxford.
- FREESTONE, I. C. 1992: Theophilus and the composition of medieval Glass. In: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 267, 739–745. Pittsburg.
- FREESTONE, I. C.; MIDDLETON, A. P.; MEEKS, N. D. 1994: Significance of phosphate in ceramic bodies: discussion of paper by BOLLONG ET AL. In: *Journal of Archeol. Science* 21, 425 f. Oxford.
- GAI, A. S. 2001: Reliquiengläser aus Altarsepulkren. Leinfelden-Echterdingen.
- GEBEL, A.; RÖMER-STREHL, C.; FRISCHAT, G. H. 2002: Untersuchungen zum Gefüge, zur Zusammensetzung und zur Bleiisotopie von hoch- und mittelalterlichen Bleiglasuren aus Südniedersachsen. In: *Nachrichten aus Niedersachsens Urgeschichte* 71, 53–75. Rahden/Westf.
- GELLER, R. F.; BUNTING, E. N. 1936: The system K_2O - PbO - SiO_2 . In: *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 17, 277–289. Washington, DC.
- GOSELLAIN, O. P. 1992: Bonfire of the Enquiries. Pottery Firing Temperatures in Archaeology: What for? In: *Journal of Archeol. Science* 19, 243–259. Amsterdam.
- GRATUZE, B.; FOY, J.; LANCELOT, J.; TEREYGEOL, F. 2003: Les «lissairs» carolingiens en verre au plomb: mise en évidence de la valorisation des scories issues du traitement des galènes argentifères de Melle (Deux Sèvres). In: D. FOY; M. D. NENNA (dir.), *Echanges et commerce du verre dans le monde antique, actes du colloque de l'AFAV, Aix-en-Provence, Marseille 7–9 juin 2001, Monographie Instrumentum* 24, M. MERGOIL (Ed.), 101–107. Montagnac.
- GRATUZE, B.; TEREYGEOL, F.; LANCELOT, J.; FOY, D. 2003: Is there a relationship between some medieval lead-glass and the glassy slag produced by lead-silver mines? In: *Archaeometallurgy in Europe, International conference* 2, 513–519. Milano.
- HARTMANN, G. 1994: Late-medieval glass manufacture in the Eichsfeld region (Thuringia, Germany). In: *Chemie der Erde* 54, 103–128. Amsterdam.
- HECK, M. 2005: Analysenbericht zu chemischen-analytischen Untersuchungen an frühmittelalterlichen Glasfunden aus Groß Strömkendorf. In: PÖCHE, A., *Perlen, Trichtergläser, Tesserae*, 203–215. Schwerin.
- HENDERSON, J. 1991: The Glass. In: ARMSTRONG, P.; TOMLINSON, D. G.; EVANS, D. H. (EDS.), *Excavations at Lurk Lane Beverley, 1979–82*, 124–130. Sheffield.
- 1992: The glass. In: EVANS, D. H.; TOMLINSON, D. G. (EDS.), *Excavations at 33–35 eastgate, Beverley, 1983–86*, 135–137. Sheffield.
- HENDERSON, J.; WARREN, S. E. 1982: Analysis of pre-historic lead glass. In: ASPINALL, A.; WARREN, S. E. (EDS.), *Proceedings of the 22nd Symposium on Archaeometry*, 168–180. Bradford.
- 1986: Analysis of the glass and glassy waste. In: *The archaeology of York*, 17/4, 224–226. London.
- HENDERSON, J.; EVANS, J. A.; SLOANE, H. J.; LENG, M. J.; DOHERTY, C. 2005: The use of oxygen, Strontium and lead isotopes to provenance ancient glasses in the Middle East. In: *Journal of Archaeol. Science* 32, 665–675. Oxford.
- HOFFMANN, P.; BICHLMEIER, S.; HECK, M.; THEUNE, C.; CALLMER, J. 1999: Glasmatrix der Perlen merowingerzeitlicher Frauengäber von Eichstetten und Edingen. In: *Archäol. Korresp.bl.* 29, 395–406. Mainz.
- HULINSKY, V.; ČERNÁ, E. 2003: Micronanalysis of early medieval glass beads and its important in archaeological research. *Annales du congrès de l'Association internationale pour l'histoire du Verre* 15, 116–121. Amsterdam.
- JACKSON, C. M.; SMEDLEY, J. W. 2008: Medieval and post-medieval glass technology: seasonal changes in the composition of bracer ashes from different habitats through a growing season. In: *Glass Technology European, Journal of Glass Science and Technology, Part A*, 49/5, 240–245. Sheffield.
- JACKSON, C. M.; BOOTH, C. A.; SMEDLEY, J. W. 2005: Glass by design? Raw materials, recipes and compositional data. In: *Archaeometry* 47/4, 781–795. Oxford.
- JACKSON, C. M.; BOOTH, C. A.; SMEDLEY, J. W.; LANE, B. C. 2000: Biringuccio on the 16th century glassmaking. In: *Annales du 14e Congrès de l'AIHV*, 335–339. Lochem.
- KAUFMANN, V. 2010: Archäologische Funde einer spätmittelalterlichen Glaserwerkstatt in Bad Windsheim. Bad Windsheim.
- KÖNIG, A.; STEPHAN, H. G.; WEDEPOHL, K. H.; HARTMANN, G. 2002: Mittelalterliche Gläser aus Höxter (ca. 800 bis 1530). *Archäologie, Chemie und Geschichte*. In: *Neue Ausgrabungen und Forschungen in Niedersachsen* 23, 325–373. Neumünster.
- KOPPENAAL, D. W.; EIDEN, G. C.; BARINAGA, C. J. 2004: Collision and reaction cells in atomic mass spectrometry: development, status and applications. In: *Journ. Anal. At. Spectrom.* 19, 561–571. Cambridge.
- KRUEGER, I. 1987: Die Glasfragmente aus einer Grube bei St. Quirin in Neuss. In: *Beiträge zur Archäologie des Rheinlandes* 27, 271–291. Köln/Bonn.
- KÜHNE, K. 1960: Beitrag zur Kenntnis mittelalterlicher Gläser. In: *Silikatechnik* 11/6, 260–262. Berlin.
- KUISMA-KURSULA, P.; RÄISÄNEN, J. 1999: Scanning electron microscopy-energy dispersive spectrometry and proton induced X-ray emission analyses of medieval

- glass from Koroinen (Finnland). In: *Archaeometry*, 41/1, 17–79. Oxford.
- KURZMANN, P. 2004: *Mittelalterliche Glastechnologie: Archäologie – Schriftquellen – Archäochemie – Experimente*. Frankfurt am Main.
- L'VOVA, Z. A. 1997: Eine seltene Gruppe von Glasperlen des 11. Jahrhunderts aus dem südlichem Russland. In: VON FREEDEN, U.; WIECZOREK, A. (HRSG.), *Perlen, Archäologie, Techniken, Analysen*. 253–257. Bonn.
- LOBBEDEY, U.; WEDEPOHL, K. H.; KRONZ, A. 2008: Neue Untersuchungen an romanischen Glasscheibenfragmenten aus dem Paderborner Dom. In: BERGMANN, R., *Studien zur Glasproduktion seit dem 12. Jahrhundert im östlichem Westfalen*. 121–133. Münster.
- MATTHES, C.; HECK, M.; THEUNE, C.; HOFFMANN, P.; CALLMER, J. 2004: Produktionsmechanismen frühmittelalterlicher Glasperlen. In: *Germania* 82/1, 109–157. Mainz.
- MAUS, H.; JENISCH, B. 1997/98: Schwarzwälder Waldglas. Glashütten, Rohmaterial und Produkte der Glasmacherei vom 12.–19. Jahrhundert. In: *Alemannisches Jahrbuch*, 325–524. Freiburg/Br.
- MECKING, O. 2012: Medieval lead glass in Central Europe. In: *Archaeometry*. Oxford. (in Druck). <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1475-4754.2012.00697.x/abstract>
- MEIWES, K. J.; BEESE, F. 1988: Ergebnisse der Untersuchung des Stoffgehaltes eines Buchenwaldökosystems auf Kalkstein. In: *Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme B 9*, 1–142. Göttingen.
- MÜLLER, K.; STEGE, H. 2003: Untersuchungen spätmittelalterlicher und frühneuzeitlicher Gläser aus Ungarn durch energiedispersive Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse In: *Beiträge zur Mittelalterarchäologie in Österreich* 19, 219–233. Wien.
- MÜLLER, W.; BOCHYNEK, G. 1989: Möglichkeiten der Altersabschätzung mittelalterlicher Gläser an Hand der chemischen Zusammensetzung. In: DRACHENBERG, E., *Neue Forschungen zur mittelalterlichen Glasmalerei in der Deutschen Demokratischen Republik*, 19–27. Berlin.
- NIEDERSCHLAG, E.; PERNICKA, E.; SEIFERT, TH.; BARTELHEIM, M. 2003: The determination of lead isotope ratios by multiple collector ICP-MS: a case study of Early Bronze Age artefacts and their possible relation with ore deposits of the Erzgebirge. In: *Archaeometry* 45/1, 61–100. Oxford.
- NOONAN, T. 1989: The millennium of Russia's first pre-restroika: The origins of a kievian glass industry under prince Vladimir. In: *Kennan Institute Occasional Papers* 233, 3–43. Washington.
- OLCZAK, J. 1968: Wytwórczość szklarska na terenie polski we wczesnym średniowieczu. *Studium archeologiczno-technologiczne*. Wrocław.
- 1971: Bemerkungen zur Technologie der Glasproduktion in Polen im frühen Mittelalter. In: *Veröffentlichungen des Museums für Ur- und Frühgeschichte Potsdam* 6, 103–115. Potsdam.
- PERNICKA, E. 1990: Gewinnung und Verarbeitung der Metalle in prähistorischer Zeit. In: *Jahrbuch RGZM* 35/1, 21–129. Bonn.
- PIERCE, C.; ADAMS, K. R.; STEWART, J. D. 1998: Determining the Fuel Constituents of Ancient Hearth Ash Via ICP-AES Analysis. In: *Journal of Archaeological Science* 25, 493–503. Oxford.
- PUROWSKI, T. ET AL. 2012: A study of glass beads from the Hallstatt C–D from Southwestern Poland: Implications for glass technology and provenance. In: *Archaeometry* 54/1, 144–166. Oxford.
- RESANO, M.; GRACIA-RUIZ, E.; VANHAECKE, F. 2010: Laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry in archaeometric research. In: *Mass Spectrometry Reviews* 29, 55–78. New York.
- RESANO, M.; GRACIA-RUIZ, E.; MCINTOSH, K.; VANHAECKE, F. 2008: Laser ablation-inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry for the determination of lead isotope ratios in ancient glazed ceramics for discriminating purposes. In: *Journ. Anal. At. Spectrom.* 23, 1182–1191. Cambridge.
- RIEDERER, J. 2000: Die Berliner Datenbank von Metallanalysen kulturgeschichtlicher Objekte II. Objekte aus Kupferlegierungen des 17./18. Jahrhunderts, der Renaissance und des Mittelalters. In: *Berliner Beiträge zur Archäometrie* 17, 143–216. Berlin.
- ROBERTSHAW, P. ET AL. 2010: Chemical analysis of glass beads from medieval Al-Basra (Marocco). In: *Archaeometry* 52/3, 355–379. Oxford.
- RÖMER-STREHL, C.; GEBEL, A.; FRISCHAT, G. H.; KRABATH, S. 2004: Werkstoffwissenschaftliche Untersuchungen an bleiglasierten mittelalterlichen Scherben aus der Töpfereiwüstung Bengerode bei Fredelsloh, Ldkr. Northeim. In: *Concilium medii aevi* 7, 77–91. Göttingen.
- SABLEROLLES, Y.; HENDERSON, J.; DIJKMAN, W. 1997: Early medieval glass bead making in Maastricht (Jodenstraat 30), the Netherlands. An archaeological and scientific investigation. In: VON FREEDEN, U.; WIECZOREK, A. (EDS.), *Perlen. Archäologie, Techniken, Analysen*. 293–313. Bonn.
- SCAPOVA, J. L. 1992: Un lissoir de Novgorod, réflexions sur la verrerie médiévale. In: *Acta Archaeologica* 62, 231–243. Oxford.
- SCHNEIDER, G. 2002: Chemische und mineralogische Zusammensetzung römischer und germanischer Keramik aus Ladenburg. In: *Forschungen und Berichte der Archäologie des Mittelalters in Baden-Württemberg* 77, 617–644. Stuttgart.

- SCHÜSSLER, U.; WILDE, M. 2003: Chemische Zusammensetzung ausgewählter Glasfunde aus der Altstadt von Lübeck. – Scientific Report, <http://www.uni-wuerzburg.de/mineralogie/schuessler/Luebeck.pdf>.
- SIX, H.; MADER, K. H. 1989: Spätmittelalterliche Bleiglasherstellung in der Umgebung von Grünenplan im Hils. In: *Glastechnische Berichte* 12, N 73–N 75. Frankfurt/M.
- SMART, R. M.; GLASSER, F. P. 1974: Compound formation and phase equilibria in the System $PbO-SiO_2$. In: *Journal of the American Ceramic Society* 57/9, 278–382. Columbus, Ohio.
- SMEDLEY, J. W.; JACKSON, C. M.; BOOTH, C. A. 1998: Back to the roots: raw materials, glass recipes and glassmaking practices of Theophilus. In: MAC GRAY, P., *The prehistory and history of glassmaking technology*, 145–165. Westerville, Ohio.
- SÖDERBERG, A. 2006: Metall- och glashantverk. In: WIKSTRÖM, A. (HRSG.), *På väg mot Paradiset – arkeologisk undersökning i kvarteret Humlegården 3 i Sigtuna 2006*, 97–130. Sigtuna.
- STAŠŠIKOVÁ-ŠTUKOVSKÁ, D.; PLSKO, A. 1997: Typologische und technologische Aspekte der Perlen aus dem frühmittelalterlichen Gräberfeld in Borovce. In: VON FREEDEN, U.; WIECZOREK, A. (HRSG.), *Perlen. Archäologie, Techniken, Analysen*. 259–274. Bonn.
- STEPHAN, H.-G. 2003: Glasschmelzgefäße. In: P. STEPPUHN, *Glashütten im Gespräch*. In: *Berichte und Materialien vom 2. Internationalen Symposium zur archäologischen Erforschung mittelalterlicher und frühneuzeitlicher Glashütten Europas*, 136–162. Lübeck.
- STEPHAN, H.-G.; WEDEPOHL, K. H. 1997: Mittelalterliches Glas aus dem Reichskloster und der Stadtwüstung Corvey. In: *Germania* 75, 673–715. Mainz.
- STEPHAN, H.-G.; WEDEPOHL, K. H.; HARTMANN, G. 1992: Die Gläser der hochmittelalterlichen Waldglashütte Steimcke. *Berichte über die Grabungsergebnisse, Teil 2: Chemische und formenkundliche Analysen der Gläser*. In: *Zeitschrift für die Archäologie des Mittelalters* 20, 89–123. Köln.
- STEPPUHN, P. 1997: Bleiglasperlen des frühen und hohen Mittelalters in Nordeuropa. In: VON FREEDEN, U.; WIECZOREK, A. (HRSG.), *Perlen. Archäologie, Techniken, Analysen*. 203–209. Bonn.
- TISCHENDORF, G.; BIELICKI, K. H.; FRANZKE, H. J. 1993: On the genesis of Permian and Post-Permian hydrothermal mineralizations in the Harz mountains according to new Pb-Isotope measurements. In: *Monograph Series on Mineral Deposits* 30, 65–76. Stuttgart.
- TYSON, R. 2000: Medieval glass vessels found in England c. AD 1200–1500. York.
- UHLIR, K. 2004: Naturwissenschaftliche Untersuchungen an antiken Gläsern aus Ephesos mittels m-RFA und REM/EDS. Dissertation, Univ. Wien.
- ULRICH, D. G. 1989: Halbedelsteine und Glasfunde. In: *Berliner Beiträge zur Vor- und Frühgeschichte* 6, 57–99. Berlin.
- VERITA, M. 1995: Analytical investigation of European enameled beakers of the 13th and 14th centuries. In: *Journal of glass studies* 37, 83–98. Corning, NY.
- VOGEL, W. 1979: *Glaschemie*. Leipzig.
- WATZKE, B. 2001: Materialwissenschaftliche Untersuchungen von Produktionseinrichtungen und Produkten der spätmittelalterlichen Glashütte Schönbuch. Dipl. arb., Univ. Würzburg.
- WEDEPOHL, K. H. 1993: Die Herstellung mittelalterlicher und antiker Gläser, Mainz.
- 1998: Mittelalterliches Glas in Mitteleuropa: Zusammensetzung, Herstellung, Rohstoffe. In: *Nachrichten der Akademie der Wissenschaften in Göttingen II, Mathematisch-Physikalische Kl.* Göttingen.
- 2003: *Glas in Antike und Mittelalter*. Stuttgart.
- WEDEPOHL, K. H.; BAUMANN, A. 1997: Isotope Composition of Medieval lead glasses reflecting early silver production in Central Europe. In: *Mineralium Deposita* 32, 292–295. Berlin/Heidelberg u. a.
- 1998: Die mittelalterliche Silberproduktion in Mitteleuropa mit Hinweisen aus der Isotopie von Bleigläsern. In: *Freiberger Forschungshefte C 475*, 63–71. Freiberg.
- WEDEPOHL, K. H.; KRUEGER, I.; HARTMANN, G. 1995: Medieval lead glass from Northwestern Europe. In: *Journal of Glass Studies* 37, 65–82. Corning, NY.
- WEDEPOHL, K. H.; SIMON, K.; KRONZ, A. 2011: Data on 61 chemical elements for the characterization of three major glass compositions in late antique and the Middle Ages. In: *Archaeometry* 53/1, 81–102. Oxford.
- WEGSTEIN, M. M. 1996: Vergleichende chemische und technische Untersuchungen an frühneuzeitlichen Glashüttenfunden Nordhessens und Niedersachsens. In: *Frankfurter Geowissenschaftliche Arbeiten, Serie C, Mineralogie* 5, 1–236. Frankfurt/M.
- WILSON, C. A.; BACON, J. R.; CRESSER, M. S.; DAVIDSON, D. A. 2006: Lead isotope ratios as a means of sourcing anthropogenic lead in archaeological soils: A pilot study of an abandoned shetland croft. In: *Archaeometry* 48/3, 501–509. Oxford.
- ZWICKER, U.; GALE, N.; GALE, Z. 1991: Metallographische, analytische und technologische Untersuchungen sowie Messungen der Bleiisotope an Otto-Adelheid-Pfennigen und Vergleichsmünzen meist aus dem 9.–11. Jahrhundert. In: *Commentationes de nummis Saeculorum IX–XI, Nova Series* 7, 59–145. Stockholm.