

Karl Tobias Friedrich¹, Boaz Paz², Sonja Behrendt², Alexandra Finkenauer²

Venezianisch oder „à la façon de Venise“? Ein neuer Anlauf zur Lösung einer klassischen Fragestellung bei der Zuschreibung frühneuzeitlicher Gläser.

Vortrags-Transkript [4]ⁱ

¹ MAKK - Museum für Angewandte Kunst Köln, An der Rechtschule, 50667 Köln;
mail to: tobias.friedrich@stadt-koeln.de

² Paz Laboratorien für Archäometrie, Planiger Straße 34, Haus 18/19, 55543 Bad Kreuznach

Einführung und Zielsetzung

Das Museum für Angewandte Kunst Köln (MAKK) besitzt eine reiche Sammlung renaissancezeitlicher bis manieristischer Gläser des späten 15. bis 17. Jh. Viele dieser Gläser entsprechen stilistisch venezianischen Gefäßtypen (z.B. Stengel- oder Flügelgläser, Teller, Pokale, Tasse, etc.). Allerdings können sie allein aufgrund typologischer Merkmale nicht eindeutig einer Herstellungsregion zugeschrieben werden, da es bereits seit dem 16. Jh. in ganz Europa vereinzelt Zentren sogenannter „Façon de Venise“-Produktion, u.a. in Antwerpen, London oder Ljubljana, mit maßgeblichem technologischem Einfluss emigrierter venezianischer Glasmacher gab [6]

Ziel des hier vorgestellten Forschungsprojektes ist es, mithilfe zerstörungsfreier portabler Röntgenfluoreszenzanalytik (pRFA) reproduzierbare, hinreichend quantitative Ergebnisse für charakteristische Haupt-, Neben und Spurenelemente der verwendeten Glasmassen zu erzielen. Die instrumentelle Methodik und Kalibrierung wurden bereits zuvor auf ihre Funktionalität getestet [7] und in einem Feldversuch erfolgreich erprobt [5].

Material und Methodik

Der Vortrag präsentiert die Ergebnisse des ersten Teils des Projektes, für den zunächst pRFA - Messungen (Typ Thermo Scientific Niton XL3t GOLDD+ mit Heliumspülung) an 28



Abb. 1: Der Objektgeometrie angepasster Messaufbau bei der Analyse der Gläser des MAKK, hier: Eine vermutet venezianische Karaffe (links, Inv. Nr. F 59) sowie das amelierte Hinterglasbild „Maria mit Kind“ (rechts, Inv. Nr. M 290). © MAKK/K.T.Friedrich

repräsentativ ausgewählten Gläser durchgeführt wurden. Dazu zählen vor allem Gläser, die laut Bestandskatalog die Zuschreibung „Venedig“ oder „À la façon de Venise“ tragen. Hinzu kommen eine mutmaßlich französische Kanne (Inv. Nr. F 56), eine Gruppe von amelierten Hinterglasbildern (Inv. Nr. M 288, M 289, M290) sowie drei spätmittelalterliche Medaillons eines Buchkreuzes aus blauem Glas mit Goldmalerei (Inv. Nr. M 283, M 285, M 286).

Soweit möglich, wurden die Messungen an den Gläsern des MAKK an Stellen mit den jeweils größten Materialstärken durchgeführt, die meist an Gefäßböden sowie Standringen zu finden ist (*Abb. 1*). Dennoch war die für zuverlässige Messergebnisse ideale Materialstärke von ≥ 3 mm nicht immer gegeben. Aufgrund dessen sowie der komplexen Geometrie der zu untersuchenden Gläser stellte sich indes heraus, dass die Werte für Calcium, Silizium und Aluminium nicht die erwartete Genauigkeit zeigten. Ebenso konnten in den meisten Fällen keine plausiblen Werte für Natrium bestimmt werden, was zu einem gewissen Teil auch einer korrosionsbedingten Verarmung der Glasmasse an Flussmitteln in Oberflächennähe geschuldet sein dürfte. Deshalb wurden letztlich die Elemente Kalium, Magnesium, Chlor sowie Eisen für die robuste statistische Auswertung mittels Hauptkomponentenanalyse (PCA) und hierarchischer Clusteranalyse (Average Linkage-Verfahren) herangezogen. Mit dieser Zusammenstellung ist es möglich, die eine kompositorische Gruppierung der Glasmassen hinsichtlich der verwendeten Pflanzenaschen vorzunehmen, obwohl Eisen auch als Verunreinigung und somit Charakteristikum der Rohstoffkomponente Silizium vorkommt. Um eine regionale Zuschreibung aufgrund dieser Kriterien vornehmen zu können, wurden publizierte Vergleichswerte von Gläsern mutmaßlich gesicherter venezianischer Herstellung verwendet [3; 9; 10].

Ergebnisse und Diskussion

Im Ergebnis lassen sich deutliche relative Unterschiede in den Kompositionen der Gläser feststellen, sodass es möglich ist, vier kompositorische Gruppen einzugrenzen. Während der Hauptteil der Gläser den Gruppen 2 und 3 zugeschrieben werden kann, sind die Gruppen 1 und 4 von nur je einem Objekt repräsentiert (vgl. *Abb. 2* und *3*).

Gruppe 2 kann in zwei Untergruppen unterteilt werden: Gruppe 2.1 umfasst jene Gläser mit einem durchschnittlichen Kaliumoxidgehalt von $6,87 \pm 1,2\%$, während sich in Gruppe 2.2 Gläser mit einem mittleren Kaliumgehalt von $15,45 \pm 2,81\%$ wiederfinden. Auffällig ist dabei der sehr geringe Chlorgehalt der Gläser (vgl. *Tabelle 1*). Als Rohstoffquellen mit diesem Merkmal kommen für Gruppe 2.1 theoretisch Aschen von Salzpflanzen des *mixed-alkali*-Typs [2; 8], bzw. Holzaschen [11] für Gruppe 2.2 infrage. Eine genauere Interpretation ist allerdings schwierig, ohne die Konzentration weiterer Hauptkomponenten wie Na_2O , CaO oder bestimmter Spurenelemente zu kennen.

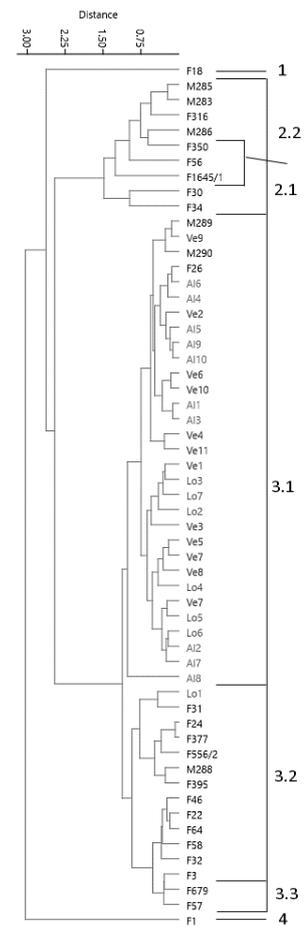


Abb.21: Dendrogramm

Gruppe 3 mit den Untergruppen 3.1 und 3.2 umfasst Gläser des mediterranen Sodaasche-Typs. Charakteristisch ist hier der eher niedrige mittlere Kaliumgehalt von $2,09 \pm 0,26\%$, bzw. $3,56 \pm 0,73\%$. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Gruppen bezieht sich auf das umgekehrte Verhältnis von MgO zu K₂O. Gläser dieser Gruppen können sowohl venezianischer, als auch flandrischer Produktion zugeschrieben werden. Aufgrund der hohen Kaliumgehalte der Untergruppe 3.3 sowie aller Gläser der Gruppe 2 kann Venedig als Ursprung ausgeschlossen werden: Vielmehr ist hier eine Herstellung im flandrischen Raum zu vermuten (vgl. Tabelle 1 sowie Abb. 3).

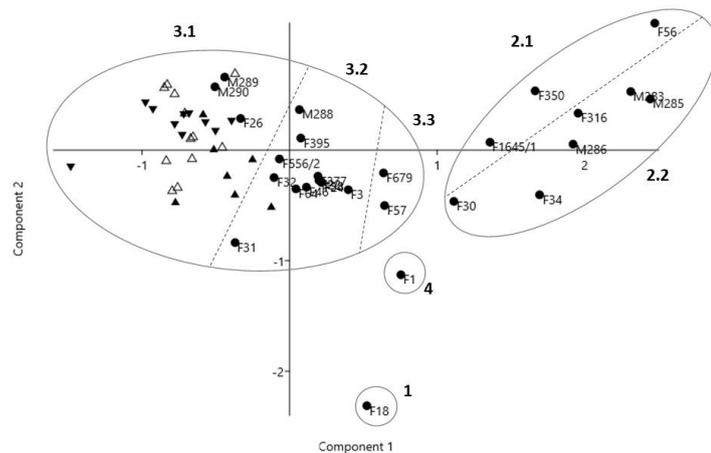


Abb. 3: PCA-Scatter-Plot mit Gruppenbildung entsprechend der Clusteranalyse (siehe Abb. 1). Die Rohdaten (in Gewichts-%) wurden zuvor logarithmisch transformiert (clr-transform, vgl. [1]).
Legende Vergleichsdaten: Venezianische Gläser aus der Lagune von Venedig Δ [10], der Sammlung des Louvre \blacktriangle [3] sowie einigen Bechern der sogenannten Aldrevandin-Gruppe \blacktriangledown [9].

Das Glas der Gruppe 4 (Inv. Nr. F 1) ist mit seinen Messwerten für K₂O: 3,54%; MgO: 1,07% und Cl: 0,42% im Bereich der Gläser venezianischen Ursprungs, wird jedoch in der multivariaten Auswertung aufgrund seines hohen Eisengehalts (7%: es handelt sich um einen smaragdgrünen Pokal) als eigenständige Gruppe dargestellt. Gruppe 1 (Inv. Nr. F 18) erscheint hingegen aufgrund seines sehr niedrigen K₂O-Gehalts (0,11%) als *Outlier*, während die übrigen Messwerte im Bereich venezianischen oder flandrischen „Façon de Venise“-Glases liegen.

	MAKK					Antwerpen [6]			Venedig [6]	
	2.1	2.2	3.1	3.2	3.3	Mixed alkali	Façon de Venise	Local cristallo	Vitrum blanchum	Cristallo
Fe₂O₃	0,72 ± 0,31	0,54 ± 0,25	0,33 ± 0,06	0,38 ± 0,14	0,37 ± 0,02	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,32 ± 0,07	0,5 ± 0,2	0,3 ± 0,1
MgO	2,54 ± 0,50	2,31 ± 0,87	3,11 ± 0,32	1,60 ± 0,76	1,69 ± 0,23	1,9 ± 0,3	2,9 ± 0,5	1,70 ± 0,20	3,4 ± 0,7	1,8 ± 0,4
K₂O	6,87 ± 1,20	15,41 ± 2,8	2,09 ± 0,26	3,56 ± 0,73	7,31 ± 1,04	8,3 ± 0,8	5,6 ± 1,2	4,55 ± 0,77	3,0 ± 1,2	3,0 ± 1,4
Cl	0,10 ± 0,06	0,14 ± 0,06	0,47 ± 0,03	0,46 ± 0,16	0,49 ± 0,07	0,5 ± 0,1	0,7 ± 0,1	0,67 ± 0,14	0,9 ± 0,1	1,0 ± 0,1

Tabelle 1: Mittlere Zusammensetzung der ausgewählten Komponenten (in Gew. %) der definierten Gruppen der Gläser des MAKK sowie im Vergleich aus dem flandrischen sowie venezianischen Raum.

Fazit und Ausblick

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass es mit der beschriebenen Methode durchaus möglich scheint, zerstörungsfrei halbquantitative Messdaten mit einer solcherart hinreichenden Genauigkeit zu erzielen, um eine robuste statistische Interpretation der Glaszusammensetzung vornehmen zu können. Aufgrund der Geometrie der Oberflächen sowie häufig geringer Materialstärken trifft diese Schlussfolgerung jedoch nur auf wenige Variablen zu, was die Aussagekraft der Messinformation im Hinblick auf regionale

Zuschreibung der Herstellung einschränkt und entsprechende Vorsicht bei der Auswertung erfordert.

In der nächsten Phase dieses Forschungsprojektes steht nun die Verifizierung der mittels pRFA erzielten Ergebnisse an. Hierfür wird der etablierte Ansatz des Vergleichs mit Messdaten aus höher auflösenden instrumentellen Verfahren gewählt. Hierzu wurden an den Gläsern der hier vorgestellten Selektion Mikroproben an den Haftnarben entnommen, die anschließend mittels optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) hinsichtlich ihrer Elementzusammensetzung zu charakterisieren sind.

Literatur

- [1] Aitchison, J., 1986. *The statistical analysis of compositional data. Monographs on statistics and applied probability*. Chapman and Hall, London.
- [2] Barkoudah, Y., Henderson, J., 2006. Plant ashes from Syria and the Manufacture of Ancient Glass: Ethnographic and Scientific Aspects. *Journal of Glass Studies*, 48 (2006), pp. 297-321.
- [3] Biron, I, Verità, M., 2012. Analytical investigation on Renaissance Venetian enamelled glasses from the Louvre collections. *Journal of Archaeological Science*, 39 (2012), pp. 2706-2713.
- [4] Friedrich, K.T., Paz, B. Behrendt, S., Finkenauer, A., 2021. Venezianisch oder „à la façon de Venise“? Ein neuer Anlauf zur Lösung einer klassischen Fragestellung bei der Zuschreibung frühneuzeitlicher Gläser. *METALLA Sonderheft 11* (2021), im Druck.
- [5] Nagel, S., 2020. *Die figürlich gravierten Gläser der Spätantike. Archäometrische und archäologische Untersuchungen*. 1. Auflage. Schnell & Steiner, Regensburg.
- [6] Janssens, K., Cagno, S., De Raedt, I., Degryse, P., 2013. Transfer of Glass Manufacturing technology in the Sixteenth and Seventeenth Centuries from Southern to Northern Europe (...). In: Janssens, K. (ed.), 2013. *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass*. John Wiley & Sons, Chichester, pp. 537-562.
- [7] Paz, B., Friedrich, K.T., Behrendt, S., 2021. Zerstörungsfreie Röntgenfluoreszenzanalyse an Luxusgläsern des venezianischen Typs zur Beantwortung kulturhistorischer Fragestellungen. *METALLA Sonderheft 11* (2021), im Druck.
- [8] Verità, M., 1985. L'invenzione del cristallo muranese: una verifica analitica delle fonti storiche. *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro*, 1 (1985), p. 20.
- [9] Verità, M., 1995. Analytical investigation of European enamelled beakers of the 13th and 14th centuries. *Journal of Glass Studies*, 37 (1995), pp. 83-98.
- [10] Verità, M., Renier, A., Zecchin, S., 2002. Chemical analyses of ancient glass findings excavated in the Venetian lagoon. *Journal of Cultural Heritage*, 3 (2002), pp. 261-271.
- [11] Wedepohl, K.H., Simon, K., 2010. The chemical composition of medieval wood ash glass from Central Europe. *Chemie der Erde*, 70 (2010), pp. 89-97.

ⁱ Dieser Text ist der Entwurf eines Vortrags-Transkripts des korrespondierenden Autors und basiert im Wesentlichen auf der Publikation gleichen Titels im Tagungsband zur Tagung Archäometrie & Denkmalpflege 2021 (vgl. [4]).