

Stephanie Mildner, Frank Falkenstein, Jens-Peter Schmidt
und Ulrich Schüssler

Materialanalytische Untersuchungen an ausgewählten Glasperlen des bronzezeitlichen Hortfundes von Neustrelitz, Lkr. Mecklenburg-Strelitz

Einleitung und archäologische Situation

Im Mai 1991 wurde bei der Anlage eines Gartenteiches auf dem Grundstück Waldsiedlung 54 in Neustrelitz, Lkr. Mecklenburg-Strelitz, ein Hortfund der bronzezeitlichen Periode III (etwa 1300–1100 v. Chr.) entdeckt.¹ Dieser war in einem etwa 35 cm hohen Tongefäß niedergelegt worden, das bei der Bergung zerbrach. Zwar war der Gefäßinhalt größtenteils durch die Finder sichergestellt worden, doch zeigte die fachamtliche Begutachtung der Fundstelle einige Tage später, dass dabei zahlreiche kleine Bronz buckel und Glasperlen übersehen worden waren. Diese lagen verstreut im Umfeld des Niederlegungsortes und zeigen, dass gerade bei Kleinfunden infolge unsystematischer Bergung mit Überlieferungsverlusten zu rechnen ist.

Der Hort war in trockenem Boden, nur etwa 10 cm unterhalb der ehemaligen Geländeoberfläche niedergelegt worden. Er umfasst in erster Linie bronzene Elemente der Periode III-zeitlichen Frauentracht. Außer vielfältigem Arm- und Beinschmuck, der teilweise deutliche Gebrauchsspuren erkennen ließ, fanden sich ein vierteiliger Halsringsatz, fünf kleine Spiralinge sowie eine etwa 18 cm große Schmuckplatte. Bei Letzterer handelt es sich um ein Altstück, das aufgrund typologischer Erwägungen in die ausgehende Periode II zu datieren ist, während die übrigen Funde in die fortgeschrittene Periode III, an den Beginn von Periode IIIb, zu setzen sind. Der starke Verzierungsabrieb auf der Schauseite und der im Überfangguss nachgesetzte Mitteldorn sind zusätzliche Indizien für die bemerkenswert lange Nutzungszeit der Schmuckplatte. Zur Trachtausstattung gehören ferner eine kleine Schmuckscheibe und 18 Ösenknöpfe, die als Gürtelbesatz gedient haben könnten, sowie mehr als 650 Bronzeblechscheiben und -buckel mit rückseitigen Dreieckslaschen, die wohl zu einem flächig mit Bronzeapplikationen besetzten ledernen Obergewand gehörten.

Vervollständigt wird das bronzene Inventar durch einen 11,4 cm langen Meißel sowie vier Knopfsicheln, deren Beigabe symbolische Bedeutung zukommt. Sie dürften als Statussymbole zu werten sein und die Macht des Besitzers über Personen oder dessen Einfluss auf bestimmte wirtschaftliche Bereiche versinnbildlichen.

1 Ortsaktenarchiv des Landesamtes für Kultur und Denkmalpflege, Abteilung Archäologie und Denkmalpflege, Dezernat Archäologie, Schwerin (LAKD): Neustrelitz, Lkr. Mecklenburg-Strelitz, Fpl. 32.

Die Funde sind im Magazin unter der Nummer ALM 1995/1454 inventarisiert. – Auffindungsgeschichte und kulturhistorische Einordnung: JANTZEN/SCHMIDT 1999, 7 ff.

Abgesehen von Metallobjekten umfasste der Hort auch Fundstücke aus anderem Material, denn außer dem 6 cm langen, dreifach durchbohrten Eckzahn eines Ebers liegen etwa 200 Perlen aus Bernstein oder Glas vor. Die 20 Bernsteinperlen differieren in Form und Größe sehr deutlich, ihre Durchmesser reichen von 0,9–3,05 cm. Einige Stücke lassen Beschädigungen erkennen, die auf eine bewusste Zerstörung hindeuten. Das Gros stellen jedoch Perlen aus Glas, von denen etwa 180 größtenteils vollständig erhaltene Exemplare sichergestellt wurden.² Es handelt sich um den bei weitem größten Fund älterbronzezeitlicher Glasperlen im nördlichen Mittel- und südlichen Nord-europa. Aus diesem Raum lagen zum Zeitpunkt der Entdeckung des Neustrelitzer Fundkomplexes etwa 700 Glasperlen vor, die fast ausschließlich aus Gräbern stammten, so dass nicht nur Umfang, sondern auch die Niederlegungsart bemerkenswert ist.

Das Inventar des Hortes von Neustrelitz belegt vielfältige Kulturkontakte in benachbarte wie auch weiter entfernte Regionen. Obwohl er mit annähernd 900 Einzelobjekten und einem reinen Bronzegewicht von mehr als 2,7 kg bemerkenswert umfangreich ist, dürfte das Fundensemble die Schmuckausstattung einer einzelnen Frau repräsentieren. Fraglich ist allerdings, ob es sich um eine vollständige und gleichzeitig getragene Trachtausstattung handelt, da zum einen die Abnutzungsspuren erkennen lassen, dass offenbar einige Schmuckstücke dieser Tracht fehlen, während zum anderen auch mutmaßliche Reserve- beziehungsweise Ersatzstücke deponiert wurden.

Typologische Einordnung der Glasperlen

Bei der Bearbeitung des Fundmaterials wurden die Neustrelitzer Glasperlen aufgrund formaler Kriterien in vier Typen untergliedert.³ Dabei ist Typ 1 lediglich einmal vertreten (Perle 718). Diese Perle hat einen spindelförmigen, 4,3 cm langen Körper, der vollständig von einer plastischen Spiralrippe überzogen ist, deren Zwischenräume wohl ehemals mit einer weißen Glaspaste gefüllt waren. Das Stück zählt zu den „Pfahlbauperlen“, wie sie vornehmlich aus den Schweizer Seeufersiedlungen und seltener im norddeutschen Raum geborgen wurden.

Mehr als 140 Exemplare sind Typ 2 zugewiesen (Perlen 719–842). Dieser ist durch eine kugelige Gestalt gekennzeichnet, deren Ober- und Unterseiten zumeist leicht abgeflacht sind. In der Aufsicht sind diese Stücke überwiegend rund, bisweilen oval geformt. Ihr Durchmesser erreicht in der Regel Werte zwischen 1,0 und 1,2 cm, doch ist die Varianz in Form und Größe erheblich. Die Vertreter des Typs 3, von dem 22 Fundstücke vorliegen, sind mit einem Durchmesser von 0,7–0,8 cm deutlich kleiner als Typ 2 (Perlen 843–864). Außerdem haben sie zumeist einen ringartigen Körper mit relativ weiter Lochung.

Die Perlen der Typen 1–3 bestanden durchweg aus hellblauem, ehemals durchscheinendem Glas. Sie wirken sehr einheitlich und scheinen überwiegend aus derselben Glasschmelze hergestellt worden zu sein, denn sie weisen nicht nur hinsichtlich der Farbgebung, sondern auch im Korrosionsverhalten große Ähnlichkeiten auf. Nur einzelne Stücke weichen in ihrem heutigen Erscheinungsbild deutlich davon ab, so

2 Im Zuge der turbulenten Fundbergung wurden sicherlich nicht alle niedergelegten Objekte geborgen.

3 JANTZEN/SCHMIDT 1999, 70 ff. – Im Folgenden entsprechen die den Perlen angefügten Ziffern der jeweiligen Inventarnummer.

dass man bei diesen eine andere Zusammensetzung des verarbeiteten Rohstoffs vermuten kann (zum Beispiel Perlen 719, 721, 722 und 803).

Die 15 Perlen des Typs 4 unterscheiden sich von den vorgenannten Gruppen nicht nur durch ihre einheitliche, nahezu standardisierte Form und Größe, sondern auch durch ihre dunkelgrün oxidierte Oberfläche, die ein ehemals leuchtend dunkelgrünes Glas vermuten ließ (Perlen 865–879). Bei den Vertretern dieser Gruppe handelt es sich durchweg um rundkugelige Exemplare mit zylindrischer Durchlochung. Ihr Durchmesser beträgt in der Regel 1,1 cm, ihre Höhe etwa 0,8 cm.

Ob sich die augenscheinlichen Gemeinsamkeiten und Unterschiede der verschiedenen Perlentypen auch in ihrer chemischen Zusammensetzung widerspiegeln, insbesondere die Frage, ob es sich bei dem Material um magnesiumreiches Natron-Kalk-Glas (HMG „High-Mg“) oder gemischt-alkalisches Glas (LMHK „Low-Mg-high-K“) handelt, was hinsichtlich der Ausweisung potentieller Rohstoffquellen von Belang gewesen wäre, konnte seinerzeit nicht untersucht werden. Durch die im Jahre 2009 erfolgte Untersuchung von zwölf Glasresten aus dem Fundbestand von Neustrelitz wurde dies nachgeholt. Die dabei gewonnenen Ergebnisse und das sich daran anschließende Forschungsprojekt sind nicht nur für die Bewertung der Neustrelitzer Funde von Interesse, sondern können auch weitergehende Fragen zum bronzezeitlichen Glas, beispielsweise zur Herkunft der Rohstoffe, zur Verarbeitung oder zur Distribution, die bislang aufgrund fehlender Datengrundlage unbearbeitet bleiben mussten, einer Beantwortung zumindest näherbringen.

Archäometrische Analyse der Glasperlen

Auswahl und Beschreibung

Im Jahre 2009 stellte das LAKD anlässlich des Pilotprojektes zur Erforschung bronzezeitlicher Glasperlen in Mitteleuropa Glasperlen aus dem Depotfund von Neustrelitz zur archäometrischen Untersuchung zur Verfügung. Hierbei sollte unter anderem der Frage nachgegangen werden, ob sich die von D. Jantzen und J.-P. Schmidt vorgenommene formenkundliche Gliederung der Glasperlen in ihrer chemischen Zusammensetzung widerspiegeln.⁴ Aus dem Inventar des Neustrelitzer Hortfundes wurden deshalb für jeden Formtyp mehrere repräsentative Exemplare ausgewählt.⁵ Von diesen 21 Glasperlen und Perlenfragmenten erwiesen sich zwölf als geeignet für eine analytische Untersuchung (Tab. 1; Abb. 1). Die übrigen Stücke stellten sich als so stark verwittert heraus, dass sie für Glasanalysen ungeeignet erschienen, oder waren so gut erhalten, dass von einer Bearbeitung abgesehen wurde. Auch die singuläre „Pfahlbauperle“ (Typ 1) konnte wegen vollständiger Korrosion keiner Glasanalyse unterzogen werden.

Die Perlen 719, 720, 721, 722, 752, 803 und 814a entsprechen Typ 2 nach D. Jantzen und J.-P. Schmidt. Perle 719 stellt ein besonderes Exemplar dar. Sie ist im Gegensatz zum Gros der übrigen Fundstücke unregelmäßig geformt, zudem haftet in ihrer Durchlochung ein kleines Bronzespiralröllchen fest an. Im oberen Bereich hat sie einen

4 JANTZEN/SCHMIDT 1999, 70 ff.

5 Typ 1: „Pfahlbauperle“ 718; Typ 2: Perlen 719, 720, 721, 722, 732, 752, 303, 811,

814a; Typ 3: Perlen 843, 847, 856, 858, 863, 864; Typ 4: Perlen 865, 867, 874, 878, 879.

Tab. 1. Neustrelitz, Lkr. Mecklenburg-Strelitz. Charakteristika und Zustand der analysierten Glasperlen (Typ nach JANTZEN/SCHMIDT 1999; Dm. = Durchmesser; D = Durchlicht; T = Tageslicht).

Perle	Typ	Maße (Dm. / Höhe)	Form	Farbe (Munsell)	Zustand
719	2	1,1 cm / 0,8 cm	Unregelmäßig rundlich. Abgeflachte Oberseite, untere Hälfte zum Loch hin verjüngend.	hellblaugrün (2,5B/5V/6C)	Leichte Oberflächenkorrosion (matte und löchrige Oberfläche). Vollständig frisches Glas erhalten, Glasfarbe erkennbar.
720	2	1,25 cm / 0,9 cm	Rundlich, mit abgeflachter Ober- und Unterseite. Schräge Durchlochung.	dunkelblau (5P/2V/2C)	Starke Oberflächenkorrosion (stellenweise dicke weißliche bis braune Korrosionsschicht und blau-silbrig irisierende Oberfläche). Innen großflächig frisches Glas erhalten, Glasfarbe erkennbar.
721	2	1,0 cm / 0,8 cm	Rundlich-zylindrisch, mit abgeflachter Ober- und Unterseite.	mittelblau (10B/4V/8C)	Leichte Oberflächenkorrosion (matte und löchrige Oberfläche). Vollständig frisches Glas erhalten, Glasfarbe erkennbar.
722	2	1,1 cm / 0,7 cm	Rundlich-zylindrisch, mit abgeflachter Ober- und Unterseite.	mittelblau (10B/4V/8C)	Leichte Oberflächenkorrosion (matte und löchrige Oberfläche). Vollständig frisches Glas erhalten, Glasfarbe erkennbar.
752	2	1,35 cm / 0,8 cm	Rundlich-bauchig, mit abgeflachter Ober- und Unterseite.	mittelblau (5B/4V/8C)	Starke Oberflächenkorrosion (dicke bräunliche bis weißliche Korrosionsschicht). Innen durchkorrodiertes helltürkises bis weißliches Glas. Daneben stellenweise frisches Glas erhalten. Glasfarbe erkennbar.
803	2	1,15 cm / 0,85 cm	Rundlich-bauchig, mit abgeflachter Ober- und Unterseite.	mittelblau (5B/4V/8C)	Starke Oberflächenkorrosion (dicke bräunliche bis weißliche Korrosionsschicht, darunter stellenweise helle silbrig glänzende Oberfläche). Innen durchkorrodiertes helltürkises bis weißliches Glas. Daneben stellenweise frisches Glas erhalten. Glasfarbe erkennbar.
814a	2	- / -	-	mittelblau (5B/4V/8C)	-
856	3	0,75 cm / 0,3 cm	Flach, ringförmig, großes Loch.	blaugrün (2,5B/3V/6C)	Starke Oberflächenkorrosion (dicke bräunliche Korrosionsschicht, darunter stellenweise silbrig schillernde Oberfläche). Frisches Glas großflächig erhalten. Glasfarbe erkennbar.
864	3	- / 0,4 cm	Flach, ringförmig.	-	Starke Oberflächenkorrosion (matte, braungüne Oberfläche, stellenweise grünlich bis goldgelb schillernd). Innen vollständig durchkorrodiertes Glas, nur winzige Frischglasstellen erkennbar. Glasfarbe nicht bestimmbar.
865	4	1,1 cm / 0,8 cm	Annähernd kugelig.	blaugrün (D = 2,5B/4V/8C; T = 5B/2V/1C)	Starke Oberflächenkorrosion (matte, grünlichbraune Korrosionsschicht, darunter stellenweise grünlich schillernde Oberfläche). Innen vollständig durchkorrodiertes Glas, frisches Glas nur an kleinen Stellen erkennbar. Glasfarbe nur bei Durchlicht erkennbar.
878	4	1,15 cm / 1,0 cm	Annähernd kugelig.	blaugrün (D = 2,5B/4V/8C; T = 5B/2V/1C)	Starke Oberflächenkorrosion (matte, grünlichbraune Korrosionsschicht, darunter stellenweise weißlich-türkise bis grünlich schillernde Oberfläche). Innen vollständig durchkorrodiertes Glas, frisches Glas nur an kleinen Stellen erkennbar. Glasfarbe nur bei Durchlicht erkennbar.
879	4	- / 0,8 cm	-	-	Vollständig durchkorrodiertes Glas, Frischglas nur an winzigen Stellen erkennbar. Glasfarbe nicht bestimmbar.

Durchmesser von etwa 1,1 cm und ist zum Loch hin abgeflacht. Der untere Bereich hingegen verjüngt sich langsam bis zum Loch hin. Durch leichte Oberflächenverwitterung zeigt das Glas eine matte und löchrige Oberfläche. In den teils großen Poren haben sich bräunliche Verkrustungen festgesetzt. Dennoch ist die Farbe des Glases gut erkennbar. Auch nach der Präparation zeigte die Perle ein transluzides, helles



Abb. 1. Neustrelitz, Lkr. Mecklenburg-Strelitz. Auswahl der analysierten Glasperlen (M. 2:1). 719, 721, 722: Die Oberfläche der Perlen ist zwar korrodiert, das frische Glas liegt aber ziemlich oberflächennahe, daher genügt für die Analytik ein leichtes Anpolieren an unauffälliger Stelle. – 720: Die einzige mit Kobalt gefärbte Perle, alle anderen sind mit Kupfer gefärbt. – 752, 803: Perlen mit offenen Brüchen können an diesen Brüchen präpariert werden. – 865: Die nach der Bergung rekonstruierte Perle wurde für die Analytik wieder zerlegt und an einer Bruchfläche präpariert. Nach den Messungen kann sie wieder zusammengesetzt werden, die präparierte Fläche ist dann nicht mehr sichtbar. Frisches Glas findet man nur noch in den dunklen Bereichen des Querschnittes, die grünen Bereiche sind verwittert. – 878: Rechts die nach der Bergung aus zwei Bruchstücken rekonstruierte Perle. Sie wurde analog zu Perle 865 zerlegt (links); der Großteil des Volumens ist korrodiert (grün), nur der kleine, rot umrandete Teil des Perlenkerns ist noch frisch. – 856: Nach Bergung der Bruchstücke zusammengesetzte Perle, Klebereste gut erkennbar. Für die Analyse wurde die Perle wieder zerlegt. Von den Proben 814a, 864 und 879 waren nur Bruchstücke zur Untersuchung vorhanden. Die Perlen 721, 722, 752, 803 und 814a können der Spurenelement-Analytik zufolge zu einer Glasgruppe 1 zusammengefasst werden. Die Perlen 865 und 878 bilden eine weitere Glasgruppe 2, zu der bei etwas größerer Streuung der Elementkonzentrationen auch die deutlich kleinere Probe 856 noch gehören dürfte.

Blaugrün⁶, das sich deutlich vom Blau der übrigen untersuchten Perlen dieses Typs unterscheidet.

Ein deutlicher Farbunterschied gilt weiterhin für die Perle 720. Außer dicken weißlichen bis braunen und daneben feinen blau-silbrig irisierenden Korrosionsschichten ist auch hier noch ursprüngliches Glas sichtbar. Es handelt sich um ein kräftiges transluzides Dunkelblau⁷, das durch das Anpolieren einer kleinen Stelle bestätigt wurde. Die abgeflachten Ober- und Unterseiten der insgesamt rundlichen Perle (Durchmesser 1,25 cm) sind nicht parallel angelegt. Entsprechend verläuft die Durchlochung leicht schräg.

Die Perlen 721 und 722 weisen bezüglich ihrer Form und Farbgebung, aber auch hinsichtlich ihres Korrosionsverhaltens große Ähnlichkeiten auf. Die regelmäßig rundlichen bis ringförmigen Perlen haben Durchmesser von 1 und 1,1 cm. Die leichte Oberflächenkorrosion ist mit der an Perle 719 vergleichbar. Sie zeigen eine matte Oberfläche mit zahlreichen kleineren und größeren Löchern, in denen bräunliche Verkrustungen anhaften. Perle 722 besitzt darüber hinaus stellenweise eine feine silbrig glänzende hellbeigebraune Korrosionsschicht, die nur locker anhaftet. Unter dieser Schicht zeigt sie jedoch die gleiche Oberfläche wie Perle 721. Nach der Präparation kam ein transluzides Glas mit mittelblauer⁸ Färbung zum Vorschein. Der Farbton beider entspricht damit dem Großteil der Perlen des Typs 2.

Auch die Perlen 752 und 803 sind miteinander vergleichbar. Hinsichtlich ihrer Farbgebung weisen sie deutliche Parallelen mit den Perlen 721 und 722 auf. Sie sind ebenfalls aus einem transluziden mittelblauen⁹ Glas hergestellt. Hinsichtlich ihrer Form gibt es geringfügige Unterschiede. Während die Perlen 721 und 722 eher zylindrisch geformt sind, zeigen die Perlen 752 und 803 eine mehr bauchige Form. Die Durchmesser liegen mit 1,35 und 1,15 cm deutlich über den Maßen der beiden zuvor besprochenen Exemplare. Bei Betrachtung des Verwitterungszustands fällt auf, dass die Perlen 752 und 803 eine ganz ähnliche dicke bräunliche, stellenweise weißliche Korrosionsschicht aufweisen. An Perle 803 ist unter dieser bräunlichen Kruste an vereinzelt Stellen eine helle silbrig glänzende Korrosionsschicht erkennbar, die jener von Perle 722 gleicht. Die Bruchstellen der Perlen 752 und 803 zeigen außer dem frischen blauen transluziden Glas auch stark durchkorrodierte helltürkise bis weißliche Bereiche.

Von Perle 814a wurde lediglich ein kleines Fragment untersucht. Über die Form der Perle sowie den Verwitterungszustand sind daher keine Aussagen möglich. Der blauen transluziden Farbe nach entspricht sie den Perlen 752 und 803.

Als Vertreter des dritten Perlentyps wurden die Perle 856 und das Fragment 864 analysiert. Es handelt sich um kleine „Ringchenperlen“, mit ringförmigem flachem Körper und einer verhältnismäßig großen Durchlochung. Die aus zwei Teilen rekonstruierbare Perle 856 hat einen Durchmesser von 0,75 cm und eine Höhe von 0,3 cm. Verwitterungsspuren zeigen sich in Form einer bräunlichen Korrosionsschicht mit einer darunter liegenden silbrig schillernden Schicht einerseits und einer dicken

6 Nach Munsell Book of Color, Pocket Edition (Baltimore/Maryland 1929–1960): 2,5B/5V/6C. Die Angaben nach Munsell entsprechen einem Richtwert. Eine eindeutige Farbbezeichnung ist nicht möglich, weil sich die Farbe des Glases bei unter-

schiedlicher Beleuchtung verändert zeigt. Die angegebenen Farbcodes gelten für eine Betrachtung bei Tageslicht.

7 Nach Munsell: 5PB/2V/2C.

8 Nach Munsell: 10B/4V/8C.

9 Nach Munsell: 5B/4V/8C.

weißlichen bis braunen Verkrustung anderseits. Dennoch ist stellenweise frisches, aber oberflächlich mattes Glas erkennbar, das sich nach dem Anpolieren als kräftig blaugrünes¹⁰ transluzides Glas herausstellte.

Von Perle 864 ist lediglich ein kleines Fragment erhalten. Mit einer Höhe von 0,4 cm entspricht es den üblichen Maßen des Typs. Auch an diesem Objekt sind starke Korrosionsschäden zu beobachten. Die Oberfläche ist insgesamt braungrün und matt, stellenweise grünlich bis goldgelb schillernd. Die Bruchflächen zeigen ein fast vollständig durchkorrodiertes milchig-türkises bis grünliches Glas. Frisches Glas ist nur an winzigen Stellen erhalten.¹¹

Als Vertreter des Typs 4 wurden die Perlen 865 und 878 sowie das Fragment 879 untersucht. Die beiden annähernd kugeligen Exemplare 865 und 878 messen bei einer Höhe von 0,8 und 1,0 cm im Durchmesser 1,1 und 1,15 cm. Sie besitzen eine grünlichbraune matte Korrosionsschicht. An Stellen, wo diese obere Korrosionsschicht abgeplatzt ist, tritt eine weißlich-türkise bis grünlich schillernde Oberfläche in Erscheinung. Die beiden in zwei Hälften gebrochenen Perlen lassen an den Bruchflächen eine ebensolche Färbung des verwitterten Glases erkennen. Nur an sehr kleinen Stellen ist hier noch frisches Glas sichtbar. Dieses ließ sich nach der Präparation als blaugrün¹² gefärbtes transluzides Glas erfassen.

Perle 879 ist nur als Fragment erhalten, so dass über ihre ursprüngliche Form und Größe kaum Aussagen möglich sind. Ihr äußeres Erscheinungsbild und das korrodierte Glas lassen jedoch vermuten, dass sie Typ 4 zuzuordnen ist.¹³

Präparation der Perlen für die Analytik

Da alle Perlen mäßig bis stark korrodiert sind und in diesem Zustand nicht analysiert werden konnten, waren präparatorische Vorarbeiten nötig, um wenigstens auf einer kleinen Fläche von etwa 1 mm² unkorrodiertes Glas für die Analyse durch Beschuss mit einem Elektronenstrahl und einem Laserstrahl zur Verfügung zu haben. Weil es sich um wertvolle Fundstücke handelt, musste dabei mit großer Vorsicht und zerstörungsfrei vorgegangen werden. Die mäßig korrodierten Perlen wurden für die Analytik an einer unauffälligen Stelle vorsichtig etwas angeschliffen und anpoliert. Einige Perlen lagen zerbrochen vor, so dass die Bruchfläche anpoliert werden konnte. Mehrere Perlen waren zerbrochen geborgen und mit Klebstoff zusammengesetzt worden. Diese wurden an den Klebestellen mit Hilfe von Aceton auseinander genommen und ebenfalls im Bruch anpoliert. Nach den Messungen wurden sie wieder zusammengefügt, so dass der Eingriff sehr unauffällig blieb. Bei der Präparation der Bruchflächen zeigte sich, dass manche Perlen völlig durchkorrodiert waren und somit kein Bereich mit frischem Glas präpariert werden konnte. Weil bei einigen äußerlich gut und vollständig erhaltenen Perlen der Verdacht bestand, sie seien ebenfalls komplett korrodiert und könnten daher bei der Präparation zerbrechen, wurde zugunsten eines

10 Nach Munsell: 2,5B/3V/6C.

11 Keine Farbbestimmung nach Munsell, weil zu wenig frisches Glas sichtbar.

12 Weil bei diesen Perlen das frische Glas von korrosionsbedingt verfärbtem umgeben ist, war es nötig diese mit Durchlicht zu be-

trachten, um die eigentliche Farbe besser einschätzen zu können. Nach Munsell: bei Durchlicht 2,5B/4V/8C und bei Tageslicht 5B/2V/1C.

13 Keine Farbbestimmung nach Munsell, weil zu wenig frisches Glas sichtbar.

Erhalts der Fundstücke auf die Präparation und die Analytik verzichtet. Das betraf zum Beispiel die Pfahlbauperle (718).

Die Präparation erfolgte per Hand auf diamantbestückten Schleifscheiben mit den Körnungen 500, 800, 1000 und 4000. Eine letzte Politur wurde auf Textilscheiben mit Diamantpulver der Körnung 1–2 µm und <0,5 µm erzielt. Die Kontrolle über den Fortschritt der einzelnen Präparationsschritte erfolgte mit Hilfe eines Auflicht-Binokulars. Für die Messung mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde muss die Probe mit einer dünnen Kohlenstoffschicht bedampft werden. Weil der Kohlenstoff nach der Messung zwar von der polierten Fläche, nicht aber von der rauen Perlenoberfläche entfernt werden kann, wurden die Perlen zum Bedampfen so in Aluminiumfolie eingewickelt, dass nur die polierte Fläche bedampft wurde. Im Probenhalter wurde die bedampfte Stelle zur Stromableitung durch eine Überbrückung aus Kohlenstoff-Lack (Leit-C) mit dem Halter verbunden und dadurch gleichzeitig befestigt. Der Lack war später mit Aceton leicht zu entfernen.

Messmethoden

Die Hauptelemente und einige Nebenelemente des Glases wurden mit einer Cameca SX50 Elektronenstrahl-Mikrosonde (EMPA) mit drei wellenlängendispersiven Röntgenspektrometern gemessen.¹⁴ Dabei wird die Probe mit einem fein fokussierten Elektronenstrahl beschossen und dadurch zur Abstrahlung charakteristischer Röntgenstrahlung angeregt. Diese ist in ihren Wellenlängen und Energien typisch für die Elemente¹⁵ der Probe und erlaubt eine qualitative und quantitative chemische Analytik im Kleinbereich.¹⁶ Auf jeder Probe wurden sechs bis zehn Einzelanalysen gemessen, daraus dann der Durchschnitt errechnet. Diese Durchschnittswerte sind in Tabelle 2 dargestellt.

Eine ganze Reihe von Spurenelementen und die Gruppe der Seltenerd-Elemente (SEE) wurden mit einem Laser-Ablations-Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (LA-ICP-MS) analysiert.¹⁷ Dabei wird durch Beschuss mit einem Laserstrahl eine Mikromenge der Probe ablatiert, über ein Trägergas in ein etwa 8000°C heißes

14 Das Gerät steht am Lehrstuhl für Geodynamik und Geomaterialforschung der Universität Würzburg.

15 Im Folgenden erwähnte Elemente:
Ag = Silber; Al = Aluminium; Ar = Argon;
As = Arsen; B = Bor; Ba = Barium; Be = Beryllium; Bi = Wismut; Ca = Calcium; Ce = Cer;
Cl = Chlor; Co = Cobalt; Cr = Chrom; Cs = Cäsium; Cu = Kupfer; Dy = Dysprosium;
Er = Erbium; Eu = Europium; Fe = Eisen;
Ga = Gallium; Gd = Gadolinium; Ge = Germanium; Hf = Hafnium; Ho = Holmium;
In = Indium; K = Kalium; La = Lanthan;
Li = Lithium; Lu = Lutetium; Mg = Magnesium; Mn = Mangan; Na = Natrium;
Nb = Niob; Nd = Neodym; Ni = Nickel;
P = Phosphor; Pb = Blei; Pr = Praseodym;
Rb = Rubidium; Sb = Antimon; Sc = Scandium; Si = Silicium; Sm = Samarium;

Sn = Zinn; Sr = Strontium; Ta = Tantal;
Tb = Terbium; Th = Thorium; Ti = Titan;
Tm = Thulium; U = Uran; V = Vanadium;
W = Wolfram; Y = Yttrium; Yb = Ytterbium;
Zn = Zink; Zr = Zirconium.

16 Messbedingungen: Beschleunigungsspannung 15 kV, Strahlstromstärke 15 nA, Strahldurchmesser 25 µm, Zählzeit für Na, Mg, Al, Si, Cl, K, Ca 20 s pro Elementpeak und pro Untergrund, Fe 30 s. Kalibration mit Mineralstandards der Firma Cameca, Matrixkorrektur PAP.

17 Das Gerät steht am Nordbayerischen GeoZentrum der Universität Erlangen, Fachgruppe Krustendynamik, Schlossgarten 5, 91054 Erlangen. Für die Durchführung der Messungen und die Berechnung der Analysen bedanken wir uns sehr herzlich bei Frau Dr. Helene Brätz.

Tab. 2. Neustrelitz, Lkr. Mecklenburg-Strelitz. Glasperlen. Haupt- und Nebenelemente-Zusammensetzung in Gewichts-% (* = gemessen mit EMPA; ** = gemessen mit LA-ICP-MS).

Gew.%	Glasgruppe 1					Glasgruppe 2			Einzelgänger			
	721	722	752	803	814a	856	865	878	719	720	864	879
SiO ₂ *	64,78	65,29	60,44	63,79	63,71	61,56	60,04	59,73	62,62	64,35	66,30	65,97
TiO ₂ **	0,08	0,06	0,05	0,09	0,09	0,07	0,07	0,07	0,06	0,12	0,06	0,03
Sb ₂ O ₃ **	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,11	0,00	0,00
Al ₂ O ₃ *	0,89	0,86	0,82	1,08	1,16	1,19	1,08	1,06	0,69	2,48	0,84	0,41
PbO**	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,25	0,00	0,00
CuO**	1,01	0,87	0,65	0,94	0,86	1,72	3,72	3,78	0,75	0,15	1,43	1,82
CoO**	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00
FeO*	0,42	0,46	0,43	0,51	0,50	0,53	0,58	0,56	0,30	1,71	0,36	0,21
MnO**	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,06	0,02	0,01
CaO*	5,12	5,05	6,95	5,28	5,27	6,65	6,75	6,65	4,63	5,53	4,70	4,35
MgO*	4,76	4,64	6,31	4,79	5,16	5,61	5,37	5,37	8,32	2,16	3,16	3,60
K ₂ O*	2,10	1,95	3,97	2,06	2,13	3,04	3,06	3,05	1,55	2,71	1,79	1,33
Na ₂ O*	18,33	18,17	18,78	20,31	20,00	18,62	18,10	18,18	19,52	15,95	20,36	20,25
P ₂ O ₅ **	0,14	0,12	0,20	0,15	0,15	0,19	0,17	0,18	0,14	0,52	0,13	0,16
Cl*	0,65	0,65	0,39	0,74	0,78	0,46	0,45	0,46	0,68	0,81	0,61	1,03
Summe	98,31	98,15	99,03	99,79	99,84	99,70	99,45	99,15	99,28	96,97	99,76	99,16

Plasma geleitet und dort ionisiert. Die Ionen werden als Ionenstrahl in ein Quadrupol-Massenspektrometer geleitet. Dort können die einzelnen Isotope der Elemente getrennt gemessen werden. Die Methode erlaubt eine sehr genaue Spurenelement-Analytik auch bei geringen Konzentrationen im niedrigen und im sub-ppm-Bereich (parts per million). Durch den Laserbeschuss werden in der Probe winzige Krater produziert, die mit bloßem Auge kaum sichtbar sind. Auf jeder Perle wurden drei Einzelanalysen durchgeführt, die jeweiligen Durchschnitte sind in Tabelle 3 für die Spurenelemente und in Tabelle 4 für die SEE aufgelistet.¹⁸

Messergebnisse

Der Hauptelementzusammensetzung entsprechend handelt es sich bei allen gemessenen Perlen um ein Na-betontes Alkali-Silikatglas. Die SiO₂-Gehalte variieren zwischen 60 und 66 % (gemeint sind immer Gewichts-%), die Na₂O-Gehalte zwischen 18,1 und 20,3 %. Bei Perle 720 liegt der Na₂O-Gehalt hingegen nur bei 16 %; die gleich-

18 Messbedingungen: 266 nm Nd:YAG Laser der New Wave Research (Merchante) Products, Agilent 7500i ICP-MS Quadrupole Instrument bei 1350 W Plasma-Energie. Ar als Trägergas (1,3 L/min), als Plasmagas (14,9 L/min) und als Zusatzgas (0,9 L/min). Probenbeschuss durch gepulsten Laser mit 20 Hz Wiederholungsrate, Kratergröße 50 µm bei einer Laserenergie von 0,89–1,07 mJ. Datenaufnahme im zeitaufgelösten Modus, Messung auf dem Maximumpeak, Integrationszeit von 10 ms (²⁹Si), 15 ms (SEE: ¹³⁹La, ¹⁴⁰Ce, ¹⁴¹Pr, ¹⁴⁶Nd, ¹⁴⁷Sm, ¹⁵³Eu, ¹⁵⁷Gd, ¹⁵⁹Tb,

¹⁶³Dy, ¹⁶⁵Ho, ¹⁶⁶Er, ¹⁶⁹Tm, ¹⁷²Yb, ¹⁷⁵Lu) oder 25 ms (⁷Li, ⁹Be, ¹¹B, ³¹P, ⁴⁵Sc, ⁴⁷Ti, ⁵¹V, ⁵³Cr, ⁵⁵Mn, ⁵⁹Co, ⁶⁰Ni, ⁶³Cu, ⁶⁶Zn, ⁶⁹Ga, ⁷²Ge, ⁷⁵As, ⁸⁵Rb, ⁸⁸Sr, ⁸⁹Y, ⁹⁰Zr, ⁹³Nb, ¹⁰⁷Ag, ¹¹⁵In, ¹¹⁸Sn, ¹²¹Sb, ¹³³Cs, ¹³⁷Ba, ¹⁷⁸Hf, ¹⁸¹Ta, ¹⁸²W, ²⁰⁸Pb, ²⁰⁹Bi, ²³²Th, ²³⁸U) pro Isotop, Gesamtzeit für einen einzelnen Massenscan 1,1622 s, Gesamtmeßzeit pro Messpunkt 25 s auf dem Probensignal und 25 s auf dem Untergrund. Externe Kalibration mit NIST 612 50 ppm Glasstandard, interne Kalibration mit Si-Werten der Mikrosonden. Datenauswertung mit GLITTER software Version 3.0.

Tab. 3. Neustrelitz, Lkr. Mecklenburg-Strelitz. Glasperlen. Spurenelement-Zusammensetzung in ppm (Ø = Durchschnitt).

Element	Glasgruppe 1				Glasgruppe 2				Einzelgänger					
	721	722	752	803	814a	Ø	856	865	878	Ø	719	720	864	879
Li	18,3	17,4	28,1	17,1	15,6	19,3	23,7	25,9	27,0	25,6	17,5	100	54,1	135
Be	0,172	0,153	0,151	0,226	0,174	0,175	0,123	0,259	0,185	0,189	0,121	0,393	0,166	0,179
B	129	105	106	133	156	126	220	217	193	210	107	437	1115	2908
P	615	517	886	641	669	666	833	759	777	790	600	2281	549	703
Sc	1,87	1,74	1,53	2,07	1,91	1,82	1,98	1,90	1,93	1,94	1,64	3,47	1,84	1,31
Ti	451	367	318	549	528	443	421	439	443	434	352	743	373	185
V	9,50	8,65	9,62	10,8	9,41	9,60	11,4	10,2	11,4	11,0	8,76	22,7	8,43	6,07
Cr	39,5	40,5	21,2	41,8	32,9	35,2	32,3	35,2	35,3	34,3	32,1	73,2	22,3	8,28
Mn	251	261	299	296	272	276	353	289	328	324	314	470	165	39,9
Co	2,26	2,43	2,61	2,77	2,60	2,53	10,3	22,2	24,0	18,9	3,70	406	8,26	1,12
Ni	17,1	15,5	15,5	17,8	17,4	16,7	59,8	158	163	127	16,6	170	20,0	8,83
Cu	8085	6963	5220	7538	6848	6931	13737	29752	30212	24567	5973	1213	11390	14504
Zn	21,8	15,8	24,6	15,0	22,1	19,9	57,6	31,3	32,4	40,4	31,7	117	19,9	4,59
Ga	1,24	1,14	1,16	1,32	1,38	1,25	1,68	1,52	1,49	1,56	1,15	2,94	1,25	0,633
Ge	0,788	0,751	0,499	0,857	0,614	0,702	0,782	0,743	0,838	0,788	0,816	0,712	0,732	0,369
As	18,7	8,52	7,48	9,44	6,51	10,13	26,6	56,4	60,8	47,9	13,3	24,9	25,6	34,1
Rb	5,75	5,74	7,84	5,73	4,99	6,01	10,3	9,09	9,62	9,67	6,42	14,5	9,44	11,3
Sr	359	354	576	359	407	411	530	560	525	538	470	307	280	137
Y	2,45	1,81	2,79	2,76	2,83	2,53	2,84	3,02	2,67	2,84	2,47	3,56	2,93	1,28
Zr	13,4	10,6	9,73	16,8	15,6	13,2	14,9	15,7	14,0	14,9	9,70	17,4	16,3	9,22
Nb	1,06	0,834	0,776	1,21	1,22	1,02	1,23	1,09	1,07	1,13	0,759	1,54	1,04	0,547
Ag	0,221	0,194	0,131	0,143	0,192	0,176	0,98	8,75	9,73	8,48	0,236	0,424	0,374	0,332
In	0,013	<0,01	0,016	<0,01	0,015	0,015	2,63	4,56	5,59	4,26	0,809	0,120	0,100	<0,01
Sn	0,737	0,532	0,698	0,538	1,48	0,797	502	383	422	436	193	3,67	21,0	0,955
Sb	0,868	0,579	0,814	8,77	0,649	2,34	64,3	53,3	59,0	58,9	1,74	914	22,5	3,77
Cs	0,164	0,168	0,134	0,200	0,138	0,161	0,188	0,166	0,181	0,178	0,131	0,363	0,183	0,167
Ba	35,7	30,1	32,9	41,2	41,2	36,2	60,9	52,1	48,2	53,7	38,2	90,2	36,5	17,7
Hf	0,278	0,260	0,248	0,407	0,443	0,327	0,382	0,444	0,367	0,397	0,281	0,484	0,452	0,175
Ta	0,074	0,059	0,057	0,092	0,108	0,078	0,089	0,085	0,078	0,084	0,059	0,124	0,085	0,040
W	0,053	0,103	0,075	0,060	0,056	0,069	0,103	0,123	0,102	0,109	0,057	0,215	0,084	0,096
Pb	2,45	2,87	3,81	17,7	2,40	5,84	76,4	51,1	63,0	63,5	11,9	2359	22,2	3,39
Bi	0,030	0,028	0,051	0,023	0,031	0,032	0,361	1,54	1,82	1,24	0,040	0,036	0,064	0,039
Th	0,507	0,391	0,495	0,653	0,679	0,545	0,746	0,691	0,598	0,679	0,486	1,55	0,799	0,342
U	0,168	0,160	0,192	0,191	0,211	0,184	0,251	0,222	0,251	0,241	0,210	0,755	0,679	0,959

Tab. 4. Neustrelitz, Lkr. Mecklenburg-Strelitz. Glasperlen. Gehalte der Seltenerd-Elemente in ppm.

Element	Glasperlen											
	719	720	721	722	752	803	814a	856	864	865	878	879
La	2,66	3,84	2,31	1,90	2,53	2,81	2,86	3,01	2,98	3,02	2,63	1,07
Ce	4,85	7,00	4,46	3,82	5,23	5,35	5,86	6,45	5,43	5,75	5,31	2,18
Pr	0,588	0,793	0,485	0,417	0,583	0,632	0,678	0,705	0,661	0,687	0,605	0,258
Nd	2,30	2,93	2,03	1,73	2,24	2,64	2,70	2,82	2,61	2,91	2,50	1,10
Sm	0,520	0,604	0,395	0,410	0,541	0,503	0,513	0,574	0,597	0,604	0,527	0,212
Eu	0,143	0,184	0,109	0,100	0,130	0,130	0,130	0,167	0,123	0,186	0,118	0,050
Gd	0,463	0,625	0,404	0,350	0,524	0,496	0,533	0,603	0,605	0,615	0,448	0,226
Tb	0,074	0,099	0,067	0,051	0,075	0,077	0,080	0,092	0,082	0,092	0,089	0,025
Dy	0,432	0,665	0,531	0,335	0,497	0,517	0,474	0,565	0,541	0,568	0,483	0,189
Ho	0,091	0,120	0,094	0,062	0,100	0,103	0,108	0,116	0,117	0,109	0,087	0,046
Er	0,226	0,366	0,219	0,166	0,250	0,253	0,293	0,306	0,294	0,297	0,274	0,144
Tm	0,032	0,054	0,031	0,022	0,035	0,047	0,036	0,043	0,047	0,047	0,041	0,023
Yb	0,210	0,352	0,226	0,167	0,248	0,259	0,269	0,282	0,305	0,296	0,255	0,123
Lu	0,025	0,052	0,032	0,025	0,031	0,038	0,043	0,043	0,047	0,039	0,027	0,023
Σ	12,61	17,68	11,39	9,56	13,02	13,85	14,57	15,78	14,44	15,22	13,40	5,67

zeitig niedrige Analysensumme von knapp 97 % lässt aber vermuten, dass der gemessene Bereich etwas von der Korrosion erfasst war und daher das Na als mobilstes Element bei der Glaskorrosion schon teilweise abgeführt wurde.

K₂O zeigt Gehalte zwischen 1,5 und 4,0 %, MgO schwankt sehr stark zwischen 2,2 und 8,3 %. In Abbildung 2 sind beide Oxide gegeneinander aufgetragen. Der

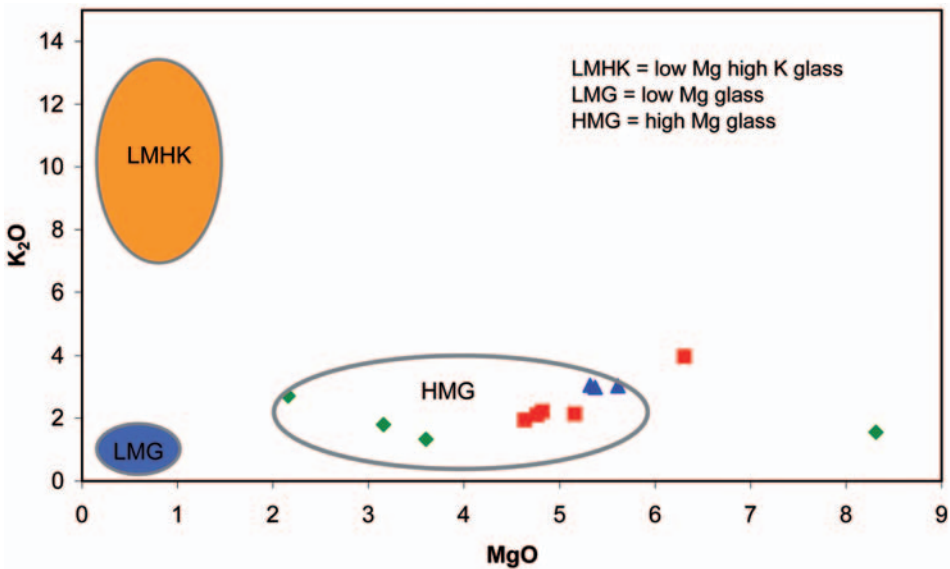


Abb. 2. Neustrelitz, Lkr. Mecklenburg-Strelitz,. Analyierte Glasperlen. Kaliumoxid (K₂O) gegen Magnesiumoxid (MgO). Rote Symbole = Glasgruppe 1; blaue Symbole = Glasgruppe 2; grüne Symbole = Einzelgänger-Perlen. Einteilung der Glasarten für die Bronze- und Eisenzeit nach HENDERSON 1988; 1989.

Großteil der Proben fällt bei einer Einteilung nach J. Henderson¹⁹ in das Feld der magnesiumreichen Natron-Kalk-Gläser (HMG „High Mg“). Die Gehalte an P_2O_5 liegen zwischen 0,12 und 0,20 %, in Probe 720 bei 0,52 %. Die CaO-Gehalte streuen

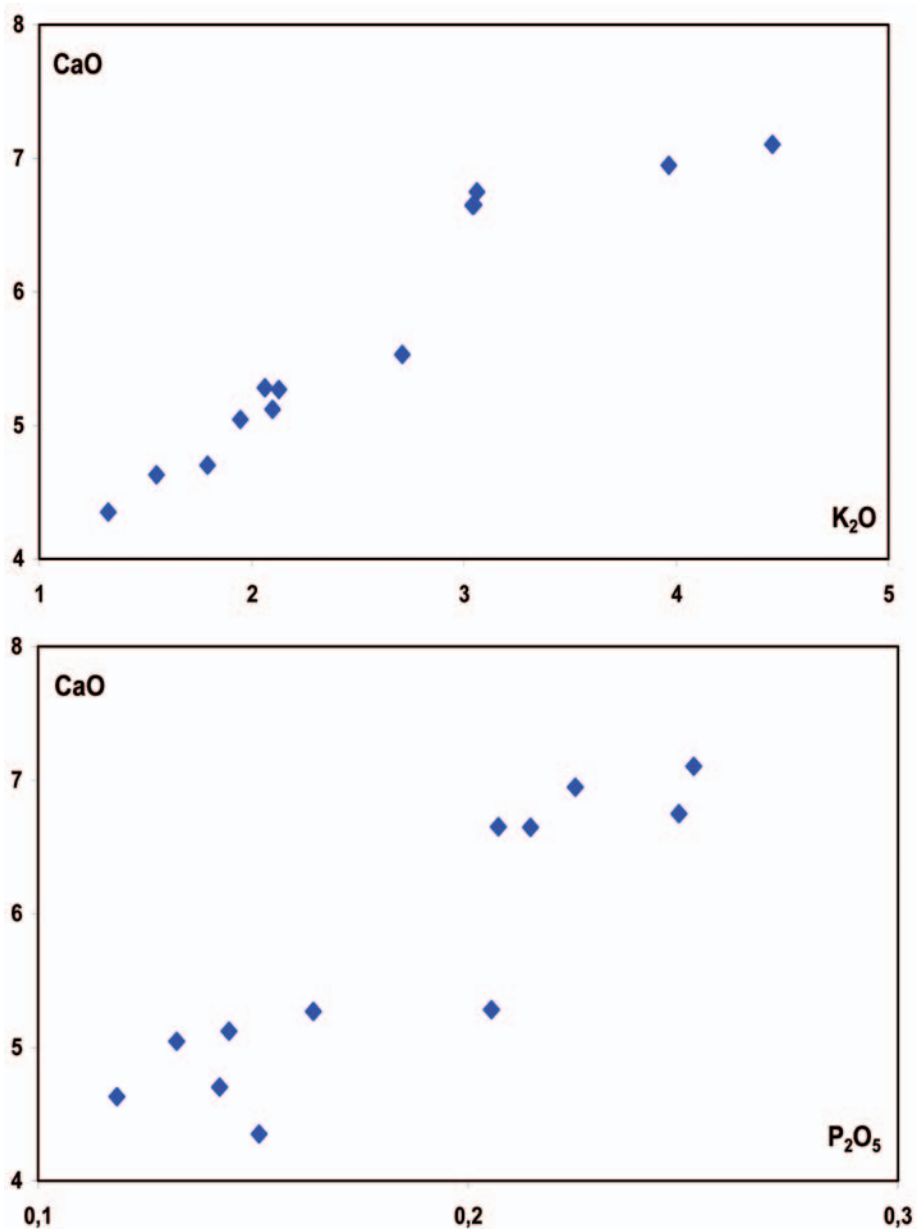


Abb. 3. Neustrelitz, Lkr. Mecklenburg-Strelitz. Analyierte Glasperlen. Korrelation von Calciumoxid (CaO) mit Kaliumoxid (K₂O) und mit Phosphorpentoxid (P₂O₅).

19 HENDERSON 1988; 1989.

zwischen 4,4 und 7,0 % und zeigen eine recht gute positive Korrelation sowohl mit K_2O und P_2O_5 (Abb. 3) als auch mit MgO .

CuO ist, mit einer Ausnahme, in nennenswerten Anteilen zwischen 0,65 und 3,78 % vertreten und sicherlich als der wesentliche blau färbende Bestandteil zu interpretieren. Die CuO -Gehalte deuten außerdem eine durch weitere Spurenelemente schön zu belegende Unterteilung der Perlen in zwei Glasgruppen und vier Einzelgänger an: In Gruppe 1 (Perlen 721, 722, 752, 803, 814a) liegt der Gehalt bei oder unter 1 %, in Gruppe 2 (Perlen 856, 865, 878) bei 1,7–3,8 %. Die Perle 720 enthält mit 0,15 % kaum CuO , dafür aber Co als färbendes Element; weiterhin ist es die einzige Probe, die einen nennenswerten PbO -Anteil aufweist (0,25 %), der Anteil an FeO ist mit 1,7 % mehr als dreimal so hoch wie in den anderen Perlen.

Außer Cu und Co wurden 32 weitere Spurenelemente gemessen. Für einen Vergleich der umfangreichen Datenmengen zu den einzelnen Perlen bietet sich die Darstellung als Spurenelement-Muster an. Anhand des Spurenelement-Musters einer Perle kann man sehr schnell die Gemeinsamkeiten oder Unterschiede zu anderen Proben erkennen. In Abbildung 4 sind die Spurenelemente nach aufsteigender Ordnungszahl im Periodensystem angeordnet, die Elementkonzentrationen unnormiert aufgetragen. Der Konzentrationsbereich reicht von unter 1 ppm für Be , Ga , Ge , Nb , Ag , In , Sn , Sb , Cs , Hf , Ta , W , Bi , Th und U bis über 100 ppm für B , P , Ti , Mn , Sr , Sn , Sb , Ba und Pb und teils deutlich über 10000 ppm für Cu . Bei einigen Elementen zeigen sich schon in diesem Diagramm deutliche Unterschiede für die einzelnen Proben, wobei eine Unterscheidung in eine Glasgruppe 1 (rote Muster), eine Glasgruppe 2 (blaue Muster) und in vier Einzelgänger (grüne Muster) erkennbar ist.

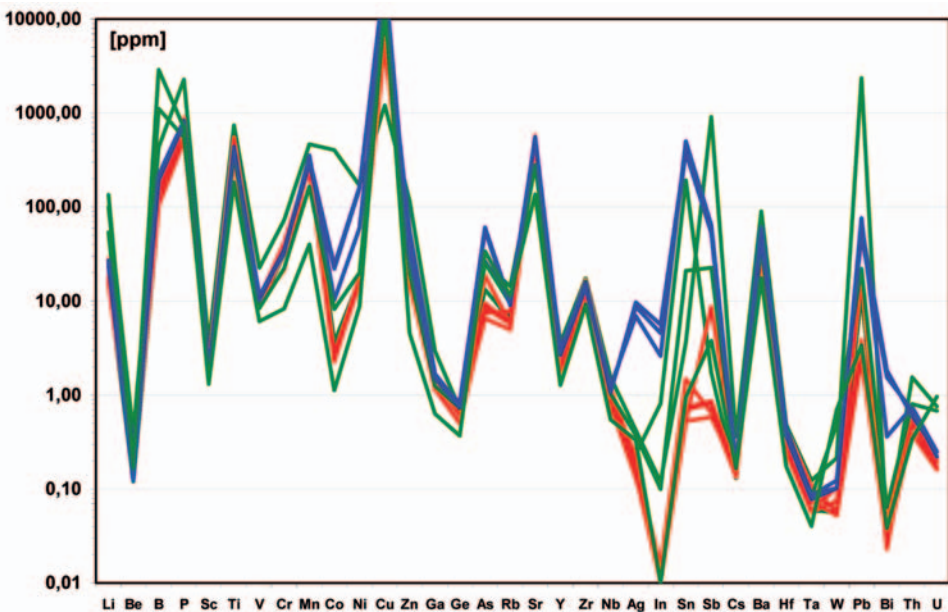
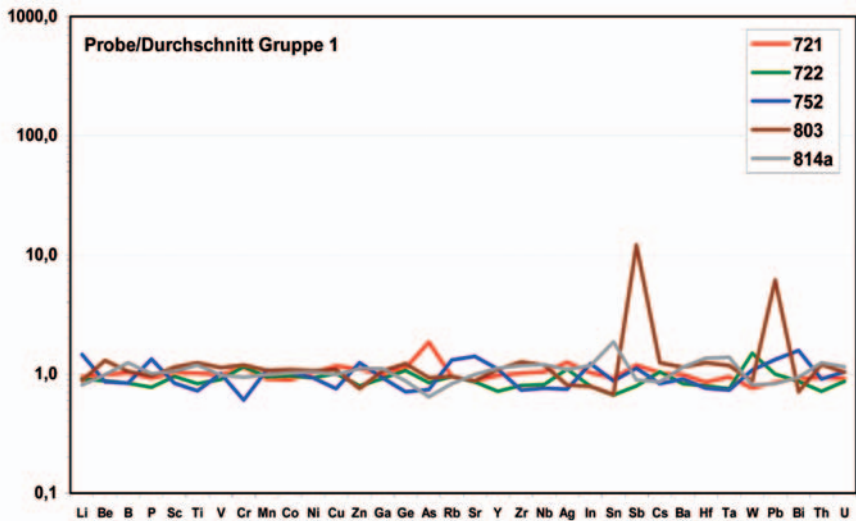
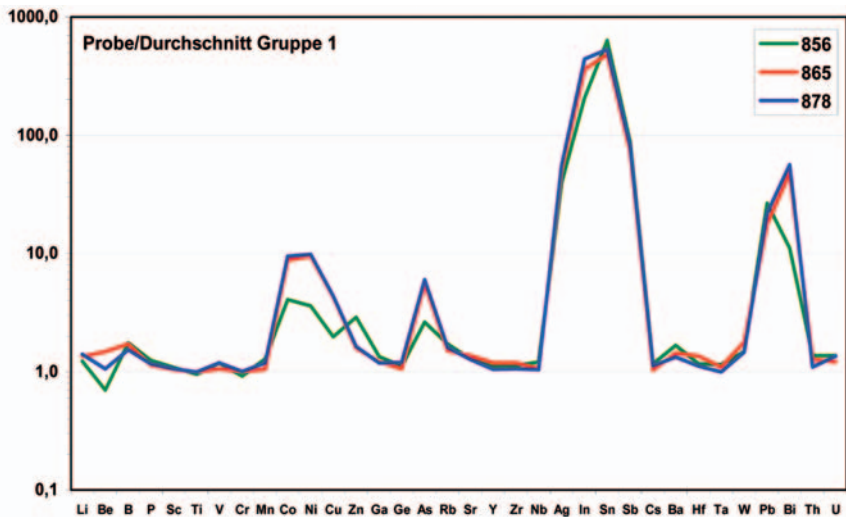


Abb. 4. Neustrelitz, Lkr. Mecklenburg-Strelitz. Analyierte Glasperlen. Spurenelement-Muster. Spurenelemente mit steigender Ordnungszahl aufgetragen. Gehalte in ppm ohne Normierung logarithmisch dargestellt. Rote Muster = Glasgruppe 1; blaue Muster = Glasgruppe 2; grüne Muster = Einzelgänger.



1



2

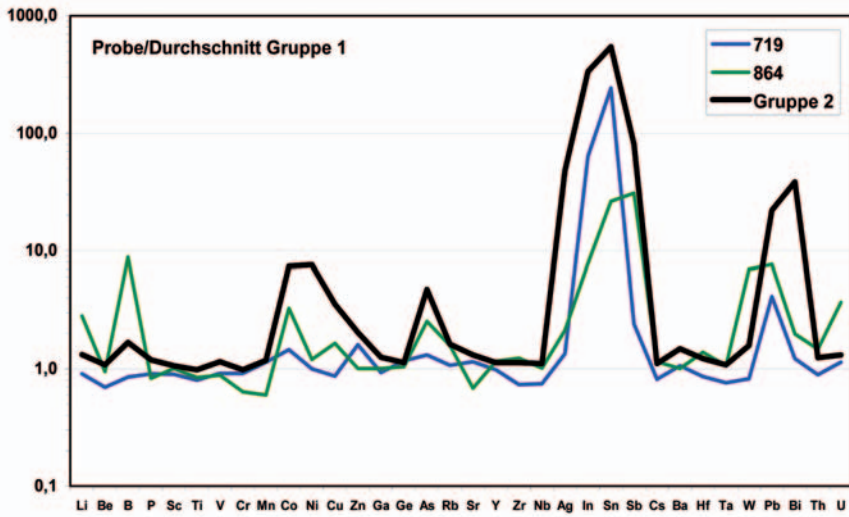
Abb. 5. Neustrelitz, Lkr. Mecklenburg-Strelitz. Analytierte Glasperlen. Normierte Spurenelement-Muster.

1: Einzelproben der Glasgruppe 1 normiert gegen den Durchschnitt derselben Gruppe. Die Abweichungen der Einzelmuster von der Basislinie 1,0 zeigen die geringe Variation der Einzelproben vom Durchschnitt (Ausnahme: Sb und Pb bei Perle 803).

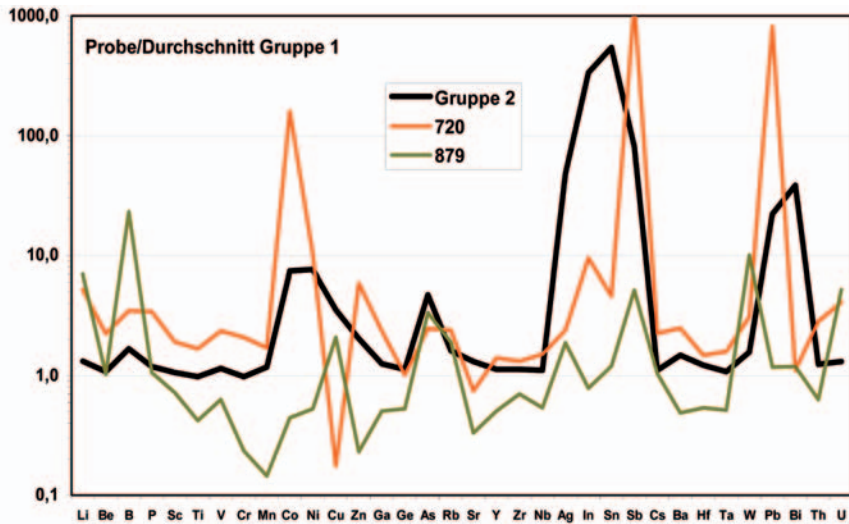
2: Einzelproben der Glasgruppe 2 normiert gegen den Durchschnitt der Glasgruppe 1. Eine Reihe von Elementen ist in Glasgruppe 2 deutlich angereichert.

3: Muster der Einzelgänger-Perlen 719 und 864 im Vergleich zu den Glasgruppen 1 (Basislinie) und 2. Beide Proben streuen im Übergangsbereich zwischen beiden Glasgruppen.

4: Muster der Einzelgänger-Perlen 720 und 879 im Vergleich zu den Glasgruppen 1 (Basislinie) und 2. Beide Proben zeigen einen völlig individuellen Verlauf der Muster.



3



4

Abb. 5. (Fortsetzung)

Solche Unterschiede werden in normierten Element-Mustern besser hervorgehoben. Normierung bedeutet dabei, dass die Element-Gehalte der einzelnen Proben durch die Gehalte eines definierten Norm-Materials dividiert werden. Die Zusammensetzung des Norm-Materials ist dann durch die Abszissen-parallele Basislinie bei 1,0 repräsentiert, die Abweichungen der einzelnen Proben-Muster von der Grundlinie 1,0 zeigen daher für jedes Element den Faktor des Unterschieds der Probe vom Norm-Material. Die Methode ist beispielsweise für die Charakterisierung von Gesteinen (natürliche Gesteine, Steinwerkzeuge, Obsidian) sehr etabliert. Für bronzezeitliches Glas stehen noch keine geeigneten externen Normierungsdaten zur Verfügung. Um dennoch vergleichen zu können, wurden die Spurenelemente aller Perlen gegen den Durchschnitt unserer Glasgruppe 1 normiert. In Abbildung 5, 1 sind die so normier-

ten Einzelmuster der Gruppe 1 dargestellt. Die Einzelmuster variieren in einem sehr engen Bereich um die Basislinie 1,0; das zeigt, dass die Perlen hinsichtlich ihrer Spurenelemente sehr einheitlich und zu einer Gruppe zusammenzufassen sind. Lediglich Perle 803 hat erhöhte Gehalte an Sb und Pb (die beiden Werte wurden bei der Durchschnittsberechnung für die Normierung nicht berücksichtigt). In Abbildung 5, 2 sind die normierten Muster der drei Perlen der Glasgruppe 2 dargestellt. Einzelne Abschnitte der Muster sind identisch mit denen der Gruppe 1 (Li bis Mn, Ga und Ge, Rb bis Nb, Cs bis W, Th und U), andere Abschnitte zeigen dagegen deutliche Unterschiede (Co bis Zn, Ag bis Sb, Pb und Bi). Die Muster der Perlen 865 und 878 sind fast identisch, Perle 856 weicht bei einigen Elementen etwas ab. In Abbildung 5, 3 und 5, 4 sind die normierten Muster der vier Einzelgänger im Vergleich zum Durchschnitt von Glasgruppe 1 (Basislinie 1,0) und Glasgruppe 2 aufgetragen. Die Perlen 719 und 864 zeigen über weite Bereiche eine Position zwischen den Glasgruppen 1 und 2, während die Muster der Perlen 720 und 879 völlig individuell verlaufen, insbesondere Perle 720 positiv bei Co (Blaufärbung: siehe oben), Sb und Pb sowie negativ bei Cu.

Die Messwerte für die Gruppe der Seltenerd-Elemente (SEE) bewegen sich im Bereich zwischen wenigen ppm (La, Ce, Nd), Zehntel ppm (Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb) und Hundertstel ppm (Tb, Ho, Tm, Lu). Die Summen variieren zwischen 5,7 und 17,7 ppm (Tab. 4), die beiden Grenzwerte gehören dabei zu den beiden extremen Einzelgänger-Perlen 720 und 879. Die SEE werden konventionell als Chondrit-normierte SEE-Muster dargestellt.²⁰ Abbildung 6 zeigt die Muster der untersuchten Perlen.

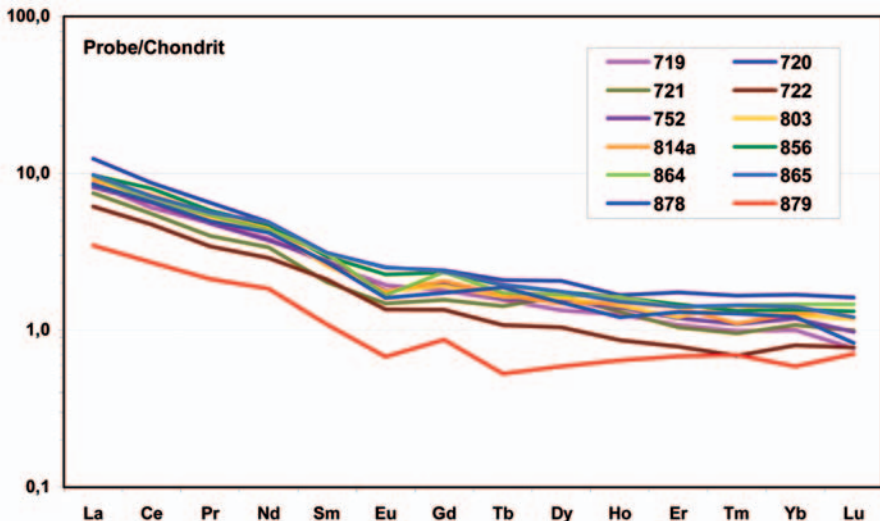


Abb. 6. Neustrelitz, Lkr. Mecklenburg-Strelitz. Analyierte Glasperlen. Chondrit-normierte Muster der SEE-Gehalte.

20 Chondrite sind sehr primitive Meteorite; es wird davon ausgegangen, dass sie das Ausgangsmaterial des Sonnensystems repräsentieren. Für die Normierung der vorliegenden SEE-Gehalte wurden die Chondrit-Werte

von BOYNTON (1984) verwendet: La 0,31; Ce 0,808; Pr 0,122; Nd 0,600; Sm 0,195; Eu 0,0735; Gd 0,259; Tb 0,0474; Dy 0,322; Ho 0,0718; Er 0,210; Tm 0,0324; Yb 0,209; Lu 0,0322.

Im Gegensatz zu den Spurenelementen verhalten sich die SEE in allen Perlen recht einheitlich, die Muster variieren in einem limitierten Bereich und unterscheiden sich nur unwesentlich in ihrem Verlauf. Lediglich das Muster der Perle 879 ist etwas nach unten abgesetzt, das Muster der Probe 720 ist das oberste. Die Muster fallen generell von La nach Lu leicht ab. Die Variation ist unsystematisch hinsichtlich der durch die Spurenelemente definierten Glasgruppen 1 und 2.

Diskussion und Schlussfolgerungen

Die deutlichen Gehalte an K_2O , MgO und P_2O_5 – zusätzlich zum dominierenden Na_2O – zeigen, dass es sich bei dem Glas der Perlen um ein Na-betontes Pflanzenasche-Glas handelt, für dessen Flussmittel-Zuschlag die Asche von küstennahen Strandpflanzen oder von Pflanzen aus einem anderen salzigen Milieu verwendet wurde. Ein mineralischer Zuschlag, wie er später vor allem im römischen Reich in großem Stil zum Einsatz kam, ist ebenso auszuschließen wie die Verarbeitung von Baumasche, die sehr viel K_2O -reicher wäre. Die ausgesprochen gute Korrelation von CaO mit den hauptsächlich aus der Pflanzenasche stammenden Oxiden MgO , K_2O und P_2O_5 (Abb. 3) lässt den Schluss zu, dass auch das CaO überwiegend aus dieser Quelle kommt. Allenfalls ein kleiner Anteil könnte auch aus Verunreinigungen des verwendeten Sandes herrühren. Allem Anschein nach wurde kein Kalk bewusst zugeschlagen.

Nach der Einteilung von J. Henderson²¹ handelt es sich bei den analysierten Perlen um ein magnesiumreiches Natron-Kalk-Glas (HMG „High-Mg“) (Abb. 2). Diese Zusammensetzung ist typisch für Glas aus der Zeit zwischen dem 13. und 6. Jahrhundert v. Chr. und wurde von J. Henderson in Irland, Südenland, Dänemark sowie in den Schweizer Seeuferstationen und in Norditalien nachgewiesen. Dem steht die Gruppe des gemischt-alkalischen Glases (LMHK „Low-Mg-high-K“) gegenüber, die typisch ist für das 11.–7. Jahrhundert v. Chr. in Norditalien, der Schweiz und Irland. J. Henderson diskutiert eine Produktion des HMG-Glases in Europa oder eine Herkunft aus dem Nahen Osten.²²

Die wenigen vergleichbaren Analysereihen aus Deutschland, wie die analytischen Arbeiten von G. Hartmann et al. an bronzezeitlichen Glasperlen aus niedersächsischen und hessischen Fundplätzen²³ und zuletzt die von A. Lorenz im Jahre 2006 vorgelegte Studie zur chemischen Zusammensetzung der Glasperlen aus dem späturnfelderzeitlichen Hortfund von Allendorf, Lkr. Marburg-Biedenkopf,²⁴ erbrachten ein übereinstimmendes Ergebnis. Auch hier finden sich gemischt alkalische Gläser mitteleuropäischer Provenienz und Natron-Kalk-Gläser von möglicherweise mediterraner Herkunft.

Von besonderer Bedeutung für den mitteleuropäischen Raum sind auch die Glasanalysen an Funden aus Italien, die ebenfalls sowohl HMG- als auch LMHK-Glas ergaben. Allerdings konnten hier die beiden Glastypen chronologisch deutlicher voneinander separiert werden. So findet sich das HMG-Glas ausschließlich in der späten Mittelbronzezeit und der jüngeren Bronzezeit (MBA 3 bis RBA; 1450–1200 BC).

21 HENDERSON 1988; 1989.

22 HENDERSON 1988, 439 ff. mit Abb. 2–3; 1989.

23 HARTMANN ET AL. 1997.

24 LORENZ 2006.

Zuvor war es in Form von wenigen importierten Objekten bereits während der frühen Mittelbronzezeit (MBA 1–2; 1700/1650–1450 BC) in Süditalien nachweisbar. Das LMHK-Glas scheint dann ab der Endbronzezeit (FBA; 1200–1000/950 BC) das HMG-Glas abzulösen.²⁵ Zu diesem neuen Glastype gehören auch die aus der endbronzezeitlichen Siedlung Frattesina bei Rovigo in Norditalien stammenden Rohglasbrocken und Glasreste aus Schmelzriegeln, die erstmals eine bronzezeitliche Glasproduktionsstätte innerhalb Europas belegen.²⁶ Interessanterweise ist LMHK-Glas in Form von Glasfaiencen bereits in der frühen, nicht jedoch in der späten Mittelbronzezeit nachweisbar.²⁷ Auch die Resultate weiterer umfangreicher Studien an Glasfunden aus zahlreichen bronzezeitlichen Fundzusammenhängen in ganz Italien zeigen das enorme Erkenntnispotential derartiger Untersuchungen.²⁸

Die durchweg blaue Farbe ist bei fast allen Perlen auf die Gehalte an Cu zurückzuführen. Das Glas wurde also unter oxidierenden Bedingungen hergestellt, bei denen das Cu in seiner zweiwertigen Form als Cu^{2+} -Ionen in der Schmelze gelöst ist und diese blau färbt. Unterschiedliche Blautöne dürften in erster Linie auf die unterschiedliche Cu-Konzentration zurückzuführen sein, weil Fe, das den Farbton variieren könnte, zumindest in den beiden Glasgruppen 1 und 2 recht gleichmäßig mit 0,42–0,58 % FeO vorhanden ist. Die deutlich ins Grün laufende Färbung einiger Perlen ist auf die starke Verwitterung zurückzuführen. Bei einer Betrachtung im Binokular ist vor allem auf den präparierten Flächen ein Farbumschlag von blau nach grün entlang der immer recht scharf verlaufenden Verwitterungsfront sehr schön zu sehen. Das Cu, das das Glas blau färbt, bildet nun sekundäre Mikrokristalle mit den typisch grünen Farben, wie sie im Großen auch aus dem Verwitterungsbereich von Kupferlagerstätten bekannt sind. Im Gegensatz zu allen anderen enthält die Perle 720 einen stark erhöhten Co-Gehalt von 400 ppm. Das genügt, um das Glas kräftig kobaltblau zu färben. Der Cu-Gehalt geht in dieser Perle auf 0,15 % zurück.

Mit Hilfe des LA-ICP-MS wurden die Gehalte von 34 Spurenelementen gemessen. Unseres Wissens gibt es bislang keine veröffentlichten Datensätze dieser Art von bronzezeitlichen Gläsern. Daher können die Spurenelementdaten noch nicht in Hinblick auf einen Vergleich mit anderen Glasfunden ausgewertet werden. Allerdings sind Aussagen zu Unterschieden innerhalb des Fundkomplexes von Neustrelitz möglich. Anhand der Spurenelemente kann man zwei Glasgruppen voneinander unterscheiden, eine Gruppe 1 mit den Perlen 721, 722, 752, 803 und 814a und eine Gruppe 2 mit den Perlen 856, 865 und 878. Die Glasgruppen lassen sich dabei nicht mit einer nach formalen Kriterien durchgeführten stilistischen Typisierung der Perlen korrelieren. Die Glasgruppe 1 umfasst Perlen des stilistischen Typs 2, in Glasgruppe 2 befinden sich eine kleine Perle (856) des stilistischen Typs 3 und zwei Perlen (865 und 878) des Typs 4. Die letztgenannten beiden Perlen sind sich nicht nur optisch sehr ähnlich, sondern in ihrer Haupt- und Spurenelement-Zusammensetzung innerhalb des analytischen Messfehlers identisch, so dass man bei beiden von einer Herkunft aus ein und derselben Produktionscharge ausgehen möchte.

Worin liegen aber die generellen Unterschiede zwischen den Glasgruppen 1 und 2? In den Spurenelement-Mustern der Gruppe 2, normiert auf den Durchschnitt der Gruppe 1 (Abb. 5, 2), fällt ganz deutlich eine Reihe von Elementen auf, die in

25 ANGELINI ET AL. 2002.

26 ANGELINI ET AL. 2004.

27 ANGELINI ET AL. 2002.

28 ARTIOLI ET AL. 2008.

Gruppe 2 gegenüber der Gruppe 1 angereichert sind: Co, Ni, Cu, Zn, As, Ag, In, Sn, Sb, Pb, Bi. Dabei handelt es sich vor allem um solche Elemente, die lagerstättenkundlich gesehen eine mehr oder weniger gute Affinität zu Cu besitzen können. Zwar sind beide Glasgruppen durch Cu gefärbt, allerdings sind die Cu-Gehalte in Gruppe 2 (14000–30000 ppm) deutlich höher als in Gruppe 1 (5000–8000 ppm). Entsprechende Korrelationsdiagramme zeigen den Zusammenhang zwischen Cu und den übrigen angereicherten Elementen sehr schön, beispielsweise für As und für Bi (Abb. 7). Die angereicherten Spurenelemente wurden also über das höher konzentrierte Cu in die Glasgruppe 2 getragen.

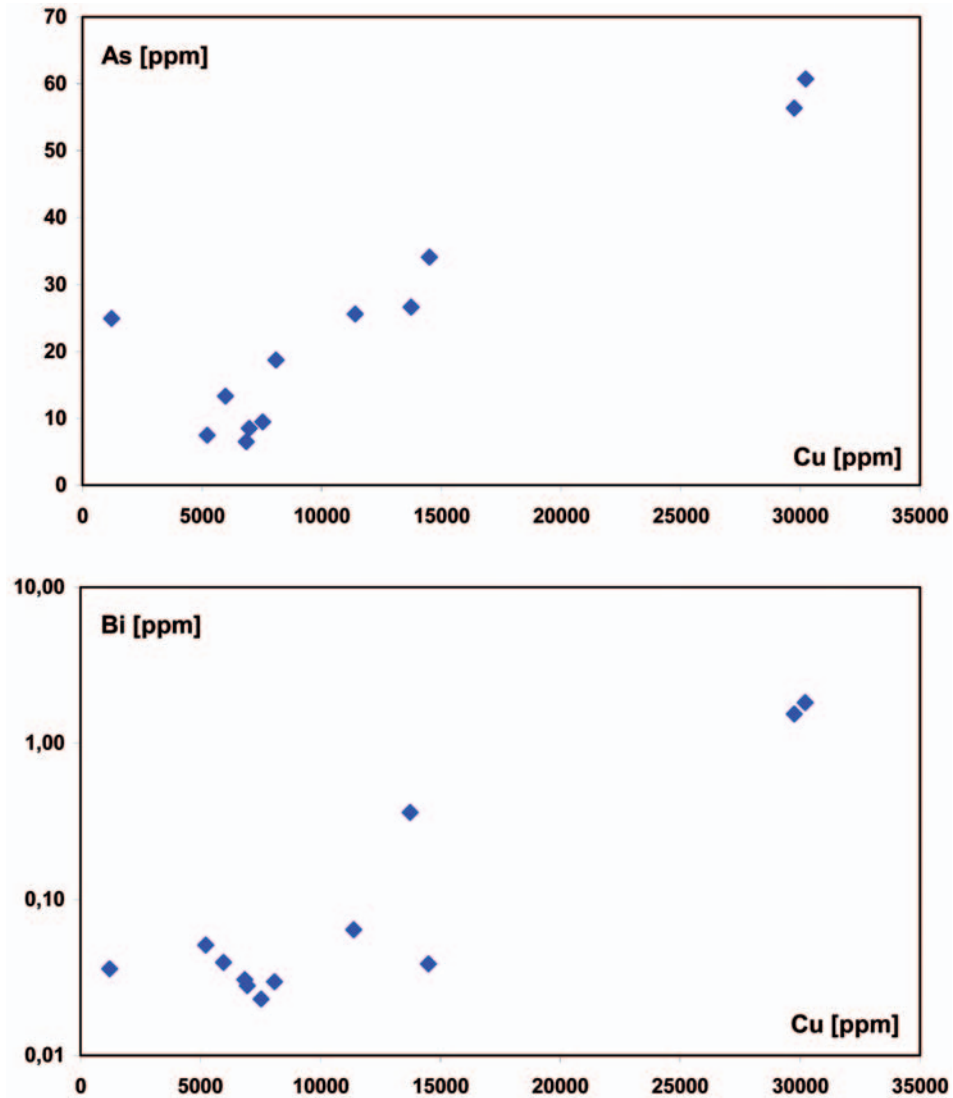


Abb. 7. Neustrelitz, Lkr. Mecklenburg-Strelitz. Analyierte Glasperlen. Korrelation von Kupfer (Cu) mit Arsen (As) und mit Wismut (Bi).

Hinsichtlich der übrigen Spurenelemente, darunter vor allem Ti, V, Cr, Mn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, Ba, Hf, Ta, W, Th, U, zeigen sich keine wesentlichen Unterschiede zwischen den beiden Glasgruppen, wie übrigens auch bezüglich der Seltenerd-Elemente (Abb. 6). Diese Elemente dürften vor allem aus dem Schwermineralanteil des verwendeten Sandes stammen: Ilmenit, Spinell, Granat, Rutil, Titanit, Zirkon, Monazit und andere Minerale kommen dabei in Betracht. Die Elemente Rb, Sr und Ba könnten auch aus Verunreinigungen des Sandes durch Feldspat herrühren.²⁹ Der recht ähnliche Verlauf der Spurenelement-Muster und auch der SEE-Muster, wie man ihn für die Glasgruppen 1 und 2, aber auch für die Einzelproben 719 und 864 beobachten kann, deutet auf einen ziemlich einheitlichen Sand als Rohstoff für diese Gläser hin. Die Spurenmuster und die SEE-Muster der Proben 720 und 879 zeigen allerdings, dass es auch anders geht (Abb. 5, 3–4; 6). Gerade für die Perle 879 könnte ein deutlich anderer Sand verwendet worden sein.

Ausblick

Die geringe Analysenzahl der vorliegenden Untersuchungen lässt uns derzeit nur vorsichtig interpretieren. Die Identifizierung der Glasperlen von Neustrelitz als HMG-Glas entspricht zeitgleichen Glasfunden in Europa. Die Verwendung von Pflanzenaschen aus einem salzigen Bodenmilieu als Flussmittel lässt eine Herstellung des Glases in Nähe des Mittelmeeres oder von Nord- und Ostsee gleichermaßen denkbar erscheinen. Die vereinzelte Verwendung von Co als Färbemittel könnte als Indiz für eine südliche Provenienz der Glasmasse gedeutet werden. Die Gehalte einiger Spurenelemente erlauben die Unterscheidung zweier Glasgruppen anhand des unterschiedlich hohen Zuschlags an färbendem Cu und der das Cu begleitenden Elemente. Andere Spurenelemente deuten wiederum darauf hin, dass für beide Gruppen anscheinend der gleiche oder zumindest ein ähnlicher Sand verwendet wurde. Möglicherweise handelt es sich also um zwei Herstellungschargen in und derselben Werkstatt. Auffälliger Weise sind die Glasgruppen nur teilweise mit der Typisierung der Perlenformen in Einklang zu bringen. Die hier erstmals durchgeführte Kombination von Analysen der Haupt- und Spurenelemente lässt das große Potenzial derartiger Glasuntersuchungen erkennen. Die Ergebnisse zu den Glasperlenfunden aus dem Hortfund von Neustrelitz ermutigen dazu, die Erforschung des bronzezeitlichen Glases in Mitteleuropa auf eine zeitlich und regional erweiterte Datenbasis zu stellen, die besser abgesicherte Rückschlüsse zulässt.

29 Wir gehen davon aus, dass für die Glasherstellung Quarzsand verwendet wurde. Es ist aber nicht auszuschließen, dass auch

zerkleinerte Kieselgerölle benutzt wurden. Dann stammen die genannten Elemente aus akzessorischen Mineralen in den Geröllen.

Literaturverzeichnis

ANGELINI ET AL. 2002

I. Angelini/G. Artioli/P. Bellintani/V. Diella/A. Polla/G. Residori, Project "Glass materials in the protohistory of North Italy": a first summary. In: C. D'Amico (Hrsg.), *Atti del II Congresso Nazionale di Archeometria*, Bologna 29 gennaio – 1 febbraio 2002, 581–595. Bologna.

ANGELINI ET AL. 2004

I. Angelini/G. Artioli/P. Bellintani/V. Diella/M. Gemmi/A. Polla/A. Rossi, Chemical analyses of Bronze Age glasses from Frattesina di Rovigo, Northern Italy. – *Journal of Archaeological Science* 31, 1175–1184.

ARTIOLI ET AL. 2008

G. Artioli/I. Angelini/A. Polla, Crystals and phase transitions in protohistoric glass materials. – *Phase Transitions* 81/2–3, 233–252.

BOYNTON 1984

W. V. Boynton, Geochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. In: P. Henderson (Hrsg.), *Rare Earth Element Geochemistry*, 63–114. Amsterdam.

HARTMANN ET AL. 1997

G. Hartmann/I. Kappel/K. Grote/B. Arndt, Chemistry and Technology of Prehistoric Glass from Lower Saxony and Hesse. – *Journal of Archaeological Science* 24, 547–559.

HENDERSON 1988

J. Henderson, Glass production and Bronze Age Europe. – *Antiquity* 62, 435–451.

HENDERSON 1989

J. Henderson, The scientific analysis of ancient glass and its archaeological interpretation. In: J. Henderson (Hrsg.), *Scientific analysis in archaeology and its interpretation*, 30–62. Oxford.

JANTZEN/SCHMIDT 1999

D. Jantzen/J.-P. Schmidt, Ein Hortfund der Periode III aus Neustrelitz, Lkr. Mecklenburg-Strelitz. – *Bodendenkmalpflege in Mecklenburg-Vorpommern, Jahrbuch* 47, 7–127.

LORENZ 2006

A. Lorenz, Der spätbronzezeitliche Hortfund von Stadtallendorf unter besonderer Berücksichtigung seiner Gläser. – *Archäologische Berichte* 20. Bonn.

Bildautor/Bildnachweis

Stephanie Mildner, Würzburg (Abb. 1)

Prof. Dr. Ulrich Schüssler, Würzburg (Abb. 2–7)

Anschrift der Verfasser

Prof. Dr. Frank Falkenstein

Stephanie Mildner M. A.

Lehrstuhl für Vor- und Frühgeschichtliche Archäologie

Institut für Altertumswissenschaften der Universität Würzburg

Residenzplatz 2

97070 Würzburg

E-Mail: frank.falkenstein@uni-wuerzburg.de

E-Mail: stephanie.mildner@yahoo.de

Dr. Jens-Peter Schmidt

Landesamt für Kultur und Denkmalpflege

Abteilung Archäologie und Denkmalpflege

Dezernat Archäologie

Domhof 4/5

19055 Schwerin

E-Mail: j.p.schmidt@kulturerbe-mv.de

Prof. Dr. Ulrich Schüssler

Lehrstuhl für Geodynamik und Geomaterialforschung

Universität Würzburg

Am Hubland

97074 Würzburg

E-Mail: uli.schuessler@mail.uni-wuerzburg.de

