

ANGEWANDTE CHEMIE

87. Jahrgang 1975

Heft 18

Seite 639–682

Bemalung antiker Keramik^[**]

Von Walter Noll, Reimer Holm und Liborius Born^[*]

Herrn Dr. Werner Heimsoeth zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Bemalung antiker keramischer Gefäße wurde mit Rasterelektronenmikroskopie, energiedispersiver, zum Teil auch wellenlängendiffusiver Röntgenmikroanalyse, Röntgenbeugung und Elektronenspektroskopie auf ihre morphologischen Merkmale, ihre Element- und Phasenzusammensetzung untersucht. Aus den Ergebnissen lassen sich Rückschlüsse auf das Herstellungsverfahren ziehen. Die antike Gefäßbemalung erweist sich als ein ungemein wichtiges Dokument für die Geschichte chemischer Technologie. Der Erfahrungsschatz von Handwerkern sowie Künstlern jener Zeiten, ihr Wissen um mineralische Rohstoffe und deren Verarbeitungsmöglichkeiten kommen darin zum Ausdruck. Die so zugänglichen Erkenntnisse sind zugleich von hohem Wert für Fragestellungen der archäologischen und prähistorischen Forschung und eröffnen einer interdisziplinären Zusammenarbeit neue Wege.

1. Einleitung

„Im Anfang war die Keramik“ – so könnte ein Kapitel der Menschheitsgeschichte beginnen, das die Entwicklung der künstlich gefertigten Werkstoffe behandelt. Sie ist das erste Material, mit dem der Mensch sich aus der ausschließlichen Bindung an Naturstoffe löste. Dieser bedeutsame Schritt wurde nach derzeitigem Stand der Kenntnis im 7. Jahrtausend v. Chr. im Irak getan. Bis auf den heutigen Tag sind keramische Erzeugnisse aus den primitiven wie aus den höchstentwickelten Kulturen nicht wegzudenken.

Ebenso alt wie die Erfindung des keramischen Gefäßes ist das Bedürfnis des Menschen, dessen Oberfläche zu schmücken. Gerade das Dekor ist seit eh und je für den Prähistoriker, den Archäologen und den Kunsthistoriker ein außerordentlich nützliches Forschungsobjekt: es gibt Zeugnis vom künstle-

rischen Schaffen und der kulturhistorischen Position alter Völker und wird damit zugleich ein wichtiges Hilfsmittel zur Datierung von Fundstücken.

Wenn nun in jüngerer Zeit der Naturwissenschaftler begonnen hat, sich ebenfalls mit der Gefäßbemalung zu beschäftigen, so interessiert sie ihn in anderer Weise. Er sieht sie als Ergebnis eines technischen Fertigungsprozesses, der repräsentativ ist für den Erfahrungsschatz und die Rohstoffkenntnis vergangener Kulturen.

In diesem Sinne ist auch der vorliegende Beitrag angelegt. Er hat zum Ziel, zunächst den chemischen und mineralogischen Bestand der Malereien zu erfassen, darüber hinaus aber – gegebenenfalls unter Einbeziehung von Erfahrungen aus Simulierungsversuchen – den Herstellungsvorgang zu rekonstruieren.

2. Frühere Untersuchungen

Aus der Fülle des Stoffes, den das antike keramische Schaffen bietet, ist bisher nur ein relativ kleiner, allerdings auch besonders wichtiger Ausschnitt mit naturwissenschaftlichen Metho-

[*] Prof. Dr. W. Noll, Dr. R. Holm und Dr. L. Born
Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität
5 Köln 1, Zülpicher Straße 49

[**] Nach einem Vortrag von W. Noll auf der Tagung der GDCh-Fachgruppe „Analytische Chemie“ am 20. 9. 1974 in Mannheim.

den näher beleuchtet werden: die attische schwarz- und rotfigurige Malerei^[1-15, 19]. Aus den über 40 Jahren sich hinziehenden Bemühungen um die Aufklärung ihrer Technik sei folgendes, das auch für die weiteren Ausführungen wichtig ist, festgehalten.

Rote und schwarze Farben nebeneinander wurden mittels wäßriger Aufschlämungen eisenreicher Tone als „Malschlicker“ und durch Wechsel der Ofenatmosphäre während des keramischen Brandes erzeugt. Für denjenigen Teil der Malerei, der schwarz werden sollte, wurden kaliumreiche, illitische, also leicht versinterungsfähige Tone ausgewählt, für das Rot hingegen, soweit es nicht von der Scherbenmasse selbst geliefert wurde, kaliumarme, kaolinitische, also schwerer versinterungsfähige Tone. Der Brand wurde zunächst im wesentlichen oxidierend^[*] bis zu einer Temperaturspitze von etwa 850°C betrieben. War diese erreicht, so wurde das Feuer reduzierend eingestellt. Damit wurde alle Bemalung zufolge partieller Reduktion der eisenhaltigen Tonminerale zu Eisen(II)-Eisen(III)-oxiden schwarz. Wurde nun bei der Abkühlung reichlich Luft zugeführt, so konnte nur derjenige Teil der Malerei, der wenig versintert und porös geblieben war, von der veränderten Ofenatmosphäre durchdrungen, aufoxidiert und somit rot werden. Die stärker verdichteten Malstriche hingegen blieben unverändert schwarz. Im Hinblick auf die entscheidenden Schritte in der Brandführung sei diese Arbeitsweise im folgenden kurz als „Reduktions-Reoxidationstechnik“ bezeichnet.

Charakteristisch ist, daß die farbgebenden Pigmente nicht mit dem Malschlicker eingebracht, sondern erst während des keramischen Brandes erzeugt werden. Dies hatten bereits *Binns* und *Fraser* 1929 erkannt^{[10]**}. Als Rotpigment entsteht Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), das Schwarzpigment wurde erstmalig von *U. Hofmann* als Hercynit ($\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) identifiziert^[9-12]. Seine schwarze Farbe kann allerdings nur durch gleichzeitige Anwesenheit von Eisen(III)-Ionen, also Mischkristallbildung beispielsweise mit Magnetit ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), verstanden werden.

Charakteristisch für die attische Malerei ist ferner ihr hoher Glanz. Er wurde durch eine besonders sorgfältige Schlämzung der Tone erzielt. Nur die feinsten, an Tonmineralen angereicherten Fraktionen wurden für die Malerei verwendet. Beim Auftrag der Malmasse legten sich die blättchenförmigen Tonminerale \pm parallel zueinander und zur Gefäßoberfläche. Da im weiteren die Temperaturen nicht so hoch getrieben wurden, daß Struktur der Teilchen und Textur des Verbandes durch reichliche Schmelzbildung verloren gingen, erhielt die Oberfläche einen Glanz, wie er sonst auf keinem anderen Wege, auch nicht durch totale Verschmelzung, hätte erreicht werden können. Man hat dieses Verfahren als „Glanztechnik“ bezeichnet.

3. Untersuchungsmethoden

Bei unseren Arbeiten bedienten wir uns der Rasterelektronenmikroskopie (REM) zur Erfassung des Gefüges der Malschichten und der Morphologie der sie aufbauenden Teilchen, der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse zur Ermittlung

[*] Beim Aufheizen wird nach *A. Winter* die Oxidation von Reduktionsstößen unterbrochen, da bei jedem Schüren mit neuem Brennmaterial die Flamme zunächst „raucht“.

[**] „The essential points of the present study are, first, that the formation of the black color in the glaze took place in the fire and there only, and, second, that while the reducing fire also blackened the body, this was reoxidized and reddened during the cooling“.

der Elementzusammensetzung und ihrer halbquantitativen Abschätzung, sowie der Röntgenbeugung (Pulververfahren nach *Debye-Scherrer*) zur Charakterisierung des Bestandes an kristallisierten Phasen. Diese Kombination hat sich für die Untersuchung keramischer Malschichten als außerordentlich fruchtbar erwiesen^[16-24]: Das Rasterelektronenmikroskop^[25, 26] gestattet zufolge seiner hohen Schärfentiefe die Abbildung auch stark unebener Oberflächen, die jeweils frisch erzeugt wurden und allein eine verlässliche Aussage über morphologische Details zulassen; die Kombination von REM und energiedispersiver Röntgenmikroanalyse ermöglicht die chemische Interpretation der abgebildeten Objektoberfläche, ja sogar eine Einzelkorn-Analyse. Mit der Röntgenbeugung nach *Debye-Scherrer* schließlich können minimale Substanzmengen (wenige Zehntel Milligramm) identifiziert werden. Wird an derselben Probe auch die Röntgenmikroanalyse ausgeführt, so ist eine nahezu zerstörungsfreie Untersuchung möglich, was im Hinblick auf den Wert der Objekte oft erwünscht war. Da die energiedispersiven Röntgenmikroanalyse nur Elemente mit Ordnungszahlen > 10 erfäßt, wurde in besonderen Fällen, z. B. zum Nachweis von Bor oder Kohlenstoff, auch die ESCA-Methode (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis nach *K. Siegbahn*) zu Rate gezogen. Mit der Elektronenmikrosonde wurden gelegentlich Elementverteilungen in der Probenoberfläche abgetastet und somit die energiedispersiven Messungen ergänzt.

4. Die Objekte

Ziel der Arbeit war es, keramische Techniken aus einem weit größeren Raum und weit älterer Zeit, als sie bisher untersucht waren, kennenzulernen. Die Objektauswahl orientierte sich an Funden aus dem östlichen Mittelmeerraum und den Kulturen, die ihn befruchtet haben, insbesondere Anatolien und Mesopotamien. Die Zeitspanne reichte von der attischen Blütezeit bis zurück zu den Anfängen bemalter Keramik im Irak. Das älteste uns verfügbare Material stammte aus dem 6. Jt. v. Chr.

In diesem Raum und dieser Zeit sind schwarze und rote Bemalungen am häufigsten. Auf der irakischen Ware des 6. Jahrtausends ist die Malerei zunächst noch monochrom, bald aber, um etwa 5000 v. Chr., treten bereits beide Farben dichrom nebeneinander auf. Fast gleichzeitig gesellt sich dazu Weiß. Erst viel später wird die polychrome Palette durch blaue und grüne Farben bereichert, die weit mehr als das Schwarz, Rot und Weiß Besonderheiten sind (Ägypten, attische Lekythoi). Eine Übersicht über die zugehörigen Pigmente gibt Tabelle 1.

Als die interessanteste Farbe erwies sich das Schwarz. Es ist nicht nur überall zu finden, sondern auch mittels verschiedener Techniken erzeugt worden. Eine von ihnen, nämlich die Eisenreduktionstechnik, hat zudem im Laufe der Zeit bemerkenswerte Entwicklungen erfahren.

5. Monochrome Malerei

5.1. Schwarz durch Eisenreduktionstechnik

Das Verfahren, schwarze Farben im keramischen Brand durch Reduktion eisenhaltiger Tone entstehen zu lassen, ist weit verbreitet und sehr alt. Es dürfte nach unserer derzeitigen

Tabelle 1. Pigmente der Bemalung antiker keramischer Gefäße.

Farben	Pigment-Phasen	Rohstoffe	Lit.
schwarz bis braunschwarz	Maghemit [$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$] Magnetit [Fe_3O_4] Hercynit [FeAl_2O_4] und Mischkristalle \pm Hämatit [$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$]	Fe-haltige Tone Ockererde u. a.	[9-13, 19, 21], ds. Arbeit
	Jakobsit [MnFe_2O_4] und Mn-haltige Spinelle Bixbyit [Mn_2O_3] Hausmannit [Mn_3O_4]	MnO ₂ -Minerale: Pyrolusit, Manganomelanc, „Umbra“ u. a.	[18, 20]
	Ruß - Graphit	Ruß, Graphit	[34]
braun bis gelbbraun	Maghemit [$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$] Hercynit [FeAl_2O_4] und Mischkristalle Hämatit [$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$]	Fe-haltige Tone Ocker	[21]
rot	Hämatit [$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$] Kupfer [Cu], Koll. dispers.	Fe-haltige Tone; Ocker bas. Kupfercarbonate	[9-12, 19, 21] [17, 19, 21]
weiß	Calcit Huntit $\text{CaMg}_3[\text{CO}_3]_4$ Gips und Anhydrit [+ $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ z. T.] Metakaolinit [$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$] Protoenstatit [MgSiO_3]	Kreide, heller Kalkstein Gips und Anhydrit Kaolinit Talk (Steatit, Speckstein)	[11], ds. Arbeit [35] [24] [17, 19, 21] [16, 19, 23]
blau	Ägyptisch Blau [$\text{CaCu}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$] Kobaltaluminat CoAl_2O_4	Calcit, bas. Kupfer- carbonate, Quarz, Soda ?	[19, 21] [24, 35]
grün	Kupferhydroxychlorid II β $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$		[37], ds. Arbeit

Kenntnis wohl das älteste Verfahren zur Herstellung keramischer Dekors überhaupt sein. Während des Reduktionsprozesses entstehen Spinellphasen als Schwarzpigmente. Fast stets wird daneben aber auch Hämatit gefunden, der je nach Anteil die Farbe nach dunkel- bis hellbraunen Tönen verschiebt. Seine Anwesenheit kann die Folge eines unvollständig geführten Reduktionsprozesses, aber auch einer partiellen Reoxidation während der Abkühlung sein. Zumindest bei den ältesten, sicherlich primitiv gebrannten Erzeugnissen werden beide Vorgänge eine Rolle gespielt haben. Solange und soweit nicht nachweisbar ist, daß, wie in der attischen Zeit, eine Reoxidation wesentlicher und bewußt angewandter Teilschritt des Farbbrandes ist, wird daher zunächst nur von einer „Reduktionstechnik“ gesprochen.

Ihre weite Verbreitung zeigt Abbildung 1. In der Karte ist der Zeit-Parameter durch unterschiedliche Ausführung der Ortsmarkierungen, jeweils in Schritten von einem Jahrtausend, berücksichtigt^[*]. Daraus ergibt sich, daß der Ursprung der Eisenreduktionstechnik im Irak gelegen haben muß.

Nach stilistischen Merkmalen werden in der *irakischen Keramik* drei Hauptgruppen unterschieden: die Ware vom *Samarra*-Typ (6. Jt. v. Chr.), vom *Tell Halaf*-Typ (5. Jt.) und vom *El Obeid*-Typ (5./4. Jt.). Überraschenderweise bestehen diese ältesten Keramiken und ihre Malschichten aus relativ hoch gebranntem, versintertem Material. Die Scherbenmasse ist stets kalkreich und steht in ihrer Zusammensetzung einem eisenreichen Kalksteingut nahe (Abb. 2). Der Kalk ist Bestandteil des Tones. Töpfertone von Seleucia und Samarra, wie sie

heute verwendet werden, enthalten zwischen 16 und 17% CaO^[27]. Der hohe Kalkgehalt ist für die Brennfarbe des Scherbens von Bedeutung: er hellt, ohne daß die Zusammenhänge im einzelnen bereits klar wären^[27, 28], die Farbe von braun nach gelben, grünlichen bis weißen Tönen auf.

Im einzelnen zeichnen sich in den Malschichten der drei Keramiktypen gewisse Unterschiede ab. Diejenigen der Samarra-Ware fallen durch einen teilweise enormen Eisengehalt auf, der in dieser Höhe in Tönen nicht zu finden ist (Abb. 2). Es müssen Ocker als Rohstoffe verwendet worden sein. Dasselbe trifft auch für die seltener rote Bemalung zu (Abb. 2). Entsprechend dem hohen Eisengehalt sind die Schwarzpigmente Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) und Magnetit. Fast stets vorhandener Hämatit wandelt die Farbe ins Bräunliche ab. Die Malschicht ist außerordentlich grob gearbeitet, reich an Rissen und Höckern (Abb. 3).

Die Malschichten der Obeid-Ware enthält Titan und Chrom. Lokale Anreicherungen dieser Elemente und die übrige spektrale Zusammensetzung sprechen dafür, daß als Rohstoffe Tone verwendet wurden, denen man Eisenerze zumschte. Für den Scherben und die Malschicht sind offensichtlich dieselben Tone verwendet worden. Dementsprechend ergab sich beim Brand ein Gefüge, das keine Unterschiede zwischen beiden erkennen läßt (Abb. 4). Mangels morphologischer Merkmale war in solchen Fällen die Bestimmung der Dicke der Malschicht nur anhand des Titangehalts möglich. Es ist anzunehmen, daß das Titan sich durch Spinellbildung am Zustandekommen der schwarzen Farbe beteiligt^[28].

Die Malschichten der Halaf-Ware kommen in ihrer Qualität den in späterer Zeit nur aus Tonen gefertigten Massen am nächsten. Der Kaliumgehalt ist hoch, der Calciumgehalt nied-

[*] Ägypten muß zunächst von der Diskussion ausgenommen werden. Eine breit angelegte Untersuchung der ägyptischen Gefäßmalerei ist im Gang.



Abb. 1. Verbreitung der Eisenreduktions-Technik vom 6. bis 1. Jt. v. Chr. im östlichen Mittelmeerraum, Anatolien und Mesopotamien.

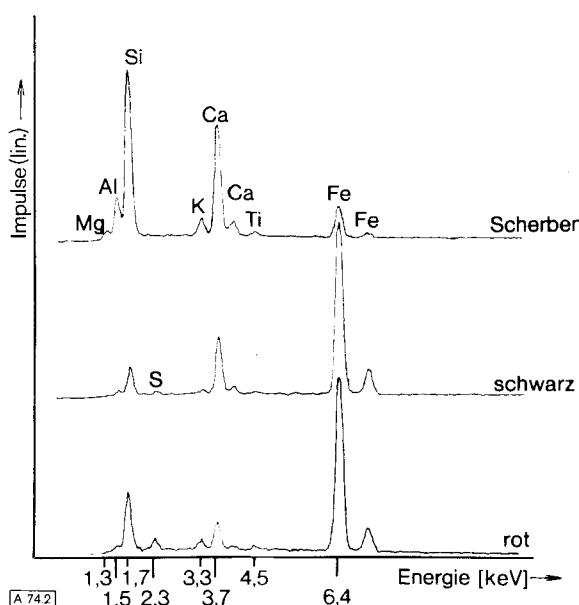


Abb. 2. Energiedispersive Röntgenspektren von Scherben und Malschichten der Samarra-Ware, Irak, 6. Jt. v. Chr.

rig. Im Scherben ist das Verhältnis umgekehrt (vgl. Abb. 8). Neben Maghemit und Hämatit wird nun als Pigment vereinzelt auch Hercynit gefunden. Die Malschicht hebt sich morphologisch vom Scherben als verdichtetes, wenngleich noch Blasen und Hohlräume enthaltendes, leidlich geglättetes Band ab (Abb. 5).

Vielfach beobachtet man in den Spektren kleine Gehalte an Chlor und Schwefel. Sie sind, wie röntgenographisch nachgewiesen ist, in Steinsalz bzw. Gips gebunden. Beide Minerale sind regelmäßige Bestandteile der Tone des Zweistromlandes^[27]. Da Chlor und Schwefel in den Malschichten gegenüber dem Scherben angereichert sind, ist anzunehmen, daß die Komponenten in Lösung beim Trocknen des Tonkörpers kapillar an die Oberfläche gesaugt wurden und daß die starke Versinterung wenigstens zum Teil eine Folge eines Salzglasur-Effektes ist.



Abb. 3. Schwarze Malschicht eines Scherbens der Samarra-Ware, Irak, 6. Jt. v. Chr. Rasterelektronenmikroskop, 1 cm = 27 µm.

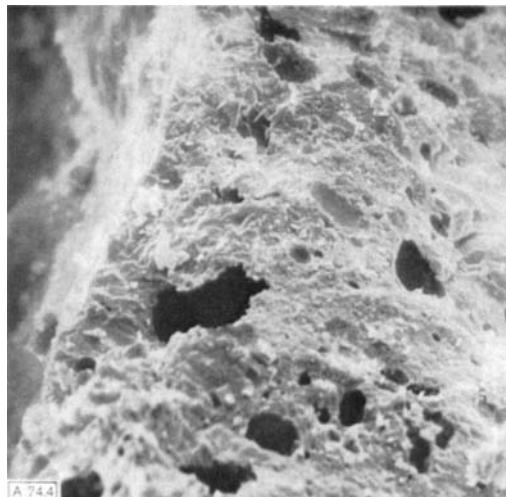


Abb. 4. Schwarze Malschicht (links der Markierungen am Rand) und Scherben (rechts davon) der Obeid-Ware, Irak, 5./4. Jt. v. Chr. Rasterelektronenmikroskop, 1 cm = 30 µm.

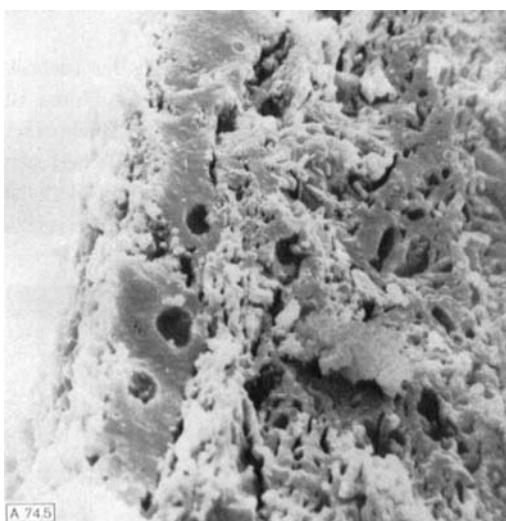


Abb. 5. Schwarze Malschicht eines Scherbens der Halaf-Ware, Irak, 5. Jt. v. Chr. Rasterelektronenmikroskop, 1 cm = 7.5 µm.

Den Brennvorgang selbst wird man sich, zumindest für die ältere Ware, nicht primitiv genug vorzustellen haben: Da Töpferöfen im Irak und Iran erst aus dem Beginn des 4. Jt. v. Chr. nachgewiesen sind^[29], mag der Brand zunächst in Meilern vorgenommen worden sein, wie sie auch heute noch von den Töpfern Mesopotamiens verwendet werden^[27]. Die lufttrockene Ware wird auf einem Bett aus verkohltem Brennmaterial aufgestapelt und in Ermangelung von Holz mit getrockneten Dungfladen ummantelt. Während des Brandes ist die Ware also in unmittelbarem Kontakt mit sauerstoffarmen Flammengasen und wird reduziert. Erst nach Abbrand des Heizmaterials kann Luft hinzutreten und den porösen Scherben oxidiieren.

In Griechenland gehören zu den ältesten Schwarzmalereien, die mittels der Eisenreduktionstechnik ausgeführt wurden, diejenigen des frühen Helladikums von *Aegina* (Anfang 3. Jt. v. Chr.). Die Malschichten sind aus eisenhaltigen Tonen gefertigt und stark versintert. Auch die etwa zeitgleiche frühminoische Pyrgos-Ware von *Kreta* (vgl. Tabelle 2) zeigt ein ähnliches Bild: der einheitlich schwarze Überzug, mit dem sie bedeckt ist, und den die Archäologen mangels besseren Wissens als „Firnis“ oder „Urfirnis“ bezeichneten, ist nichts anderes als eine silicatische, aus Tonen mit Hilfe der Eisenreduktionstechnik gefertigte, ebenfalls hochgebrannte Malschicht (Abb. 6). Ihre Pigmentphasen sind Hercynit, Maghemit und Hämatit. Die Töpfer der mittelminoischen Zeit haben die frühminoische Tradition fortgeführt. Die Schwarzgrundierung prägte zusammen mit der ihr aufgelegten polychromen Bemalung das Bild der berühmten *Kamares*-Ware (vgl. Abschnitt 6.1).

Gerade bei der kretischen Ware fällt der teilweise hohe Gehalt der Malschichten an Blasen auf (Abb. 6). Er ist, wenn vielleicht auch nicht ausschließlich, dadurch bedingt, daß während des Brandes Gase entstehen (Wasserdampf, Kohlensäure), die durch die Malschicht zu entweichen suchen. Solange diese noch schwach versintert und porös war, war eine Diffusion möglich. Höhere Temperaturen und damit stärkere Verschmelzungen in der Malschicht aber hatten zur Folge, daß der Scherben verschlossen wurde und die Gase sich nunmehr in Form von Blasen durch die zähflüssige Masse nach außen durcharbeiten mußten. Dieser Vorgang ist beim Abkühlen

Tabelle 2. Dekor und Stiltypen früh- bis spätminoischer Keramik Kretas.

Perioden v. Chr.		Ausführung des Dekors	Stil
2800	FM I	Schwarze Ware mit Ritzmustern	Pyrgos
2500		Rote Streifen auf rohem Scherben	Hagios Onouphrios
2500	FM II	Geflamme Ware	Vassiliki
2200			
2200	FM III	Schwarzer Überzug („Urfirnis“), darauf weiße Malerei	z. B. Mochlos
2000	MM I	Schwarzer Überzug („Urfirnis“), darauf weiße und rote Malerei	Kamares
1850			
1850	MM II		
1700			
1700	MM III		
1550			
1550	SM I	Schwarze und rote Malerei auf nacktem Scherben	Flora-, Meeres- stil
1450			
1450	SM II		Palaststil
1400			
1400	SM III	Schwarze und rote Malerei auf nacktem Scherben	Nachpalaststil
1100			

„eingefroren“ worden. Aus dem Blasenreichtum im REM-Bild kann also auf relativ hohe Brenntemperaturen geschlossen werden. Speziell bei der Kamares-Keramik gibt es eine Möglichkeit, diese Folgerung zu erhärten und sogar die Temperaturen des Brandes zu „thermometrieren“ (Abschnitt 6.1).

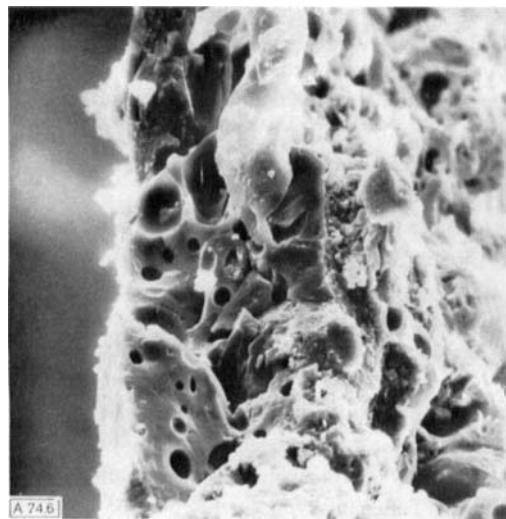
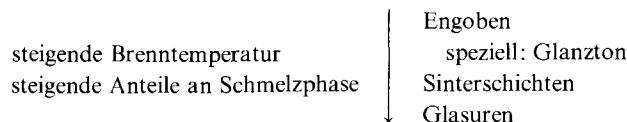


Abb. 6. Schwarze Grundierung (sog. „Urfirnis“) eines Scherbens der frühminoischen Pyrgos-Ware von Aj. Kyriaki, Kreta. Rasterelektronenmikroskop, 1 cm = 16.5 µm.

Um Malschichten der Art, wie sie uns hier begegnet sind, zu charakterisieren, sollte – einer Anregung von *R. Hampe*, Heidelberg, folgend – ein geeigneter Terminus gesucht werden. Es wird vorgeschlagen, sie als „*Sinterschichten*“ zu bezeichnen. Gegenüber den Engoben und ihrer speziellen Ausführungsform, dem Glanzton, unterscheiden sie sich dadurch, daß in der Temperaturspitze des Brandes größere Anteile an Schmelzphase entstanden. Andererseits liegt ihr Unterschied gegenüber einer Glasur darin, daß nur ein Teil der Masse bei Erreichen der Spitzentemperatur flüssig geworden war, in unserem Falle wohl im wesentlichen eutektisch schmelzende Kaliumsilicate. Es ergibt sich also folgende Reihe:



Zu den Sinterschichten zählen dann nicht nur die Malschichten der früh- und mittelminoischen Keramik, sondern auch diejenigen der älteren, zuvor besprochenen Schwarzbemalung.

Am Rande sei vermerkt, daß schwarze Malschichten des gleichen Typs sich auf der kamares-analogen Ware der minoischen Siedlung auf Thera^[23] sowie in der mittleren Bronzezeit auf Zypern^[19, 20] finden. Technische Kommunikationen sind also zum mindesten als sehr wahrscheinlich anzusehen.

Stilgeschichtlich bedeutet der nun folgende Übergang von der mittelminoischen zur *spätminoischen Epoche* eine Wandlung (Tabelle 2). Die schwarze Grundierung verschwindet und macht wieder dem nackten Scherben Platz, auf dem die Malerei in schwarzen und roten Farben ausgeführt ist. Die Motive sind der Flora und Fauna (Flora-, Meeresstil) entlehnt. Es ist eines der interessantesten Ergebnisse dieser Untersuchungsreihe, daß die Zeit der Stilwende zugleich auch einen entschei-

denden Umschwung in der technischen Ausführung mit sich bringt.

Das REM-Bild macht dies deutlich (Abb. 7). Die Qualität der schwarzen Malschicht hat sich erheblich verbessert. Die Masse ist homogen und blasenfrei geworden, die Oberfläche von einer bemerkenswerten Glätte; die Kontur der Malschicht gegenüber dem Scherben zeichnet sich nahezu gradlinig ab. Solche Malerei hat bereits einen schönen Glanz und nähert sich der Qualität einer Glanztonsschicht.

Der hier vermerkte Fortschritt muß in recht kurzer Zeit, vielleicht innerhalb einer Spanne von 50 Jahren, erarbeitet worden sein. Er fällt in die Wende von MM III nach SM I (Tabelle 2). Übergänge lassen sich teils daran erkennen, daß auch in SM I noch ein Scherben gefunden wurde, dessen Bemalung die Merkmale der Kamares-Ware trug, teils aber daran, daß die für die Kamares-Periode typische weiße Bemalung sich noch eine Zeit lang in Form von Tupfen und Streifen auf schwarzen und roten Malstrichen hält, um dann schließlich ganz zu verschwinden. Dieselbe Wandlung hat, vielleicht mit einer Phasenverschiebung von rund 50 Jahren, die keramische Entwicklung auf Thera durchgemacht, wobei die dortigen Töpfer, wie noch zu zeigen sein wird, auch eigene Wege gegangen sind.

Aus den Spektren folgt, daß die Verbesserung der Technik nicht auf Veränderungen im Chemismus zurückzuführen ist (Abb. 8). Zwischen der Zusammensetzung der Malschicht einer MM- und einer SM-Ware von Kreta und Thera bestehen keine gravierenden Unterschiede. Nur der Kaliumgehalt ist in der spätminoischen Ware etwas höher. Im übrigen zeigen

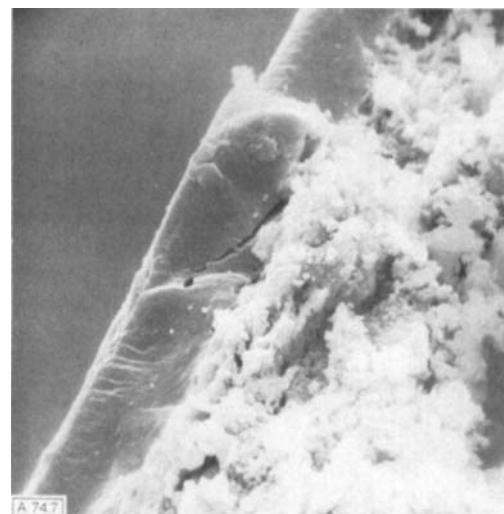


Abb. 7. Schwarze Malschicht (links) und Scherben (rechts) einer spätminoischen Keramik (SM 1A). Rasterelektronenmikroskop, 1 cm = 7.2 µm.

die Spektren eine Elementkombination, wie sie für die aus Tonen gefertigten Malschichten durchaus typisch ist. Die Wende kann also nur dadurch herbeigeführt worden sein, daß an der mechanischen Aufarbeitung der Malschlicker oder an den Brennbedingungen Veränderungen vorgenommen wurden. Da sich die Qualität in Richtung auf einen Glanzton hin bewegt, dessen Eigenschaften wesentlich durch die feinere Schlämmung der Tone bedingt sind, muß diese Maßnahme auch hier eine große Rolle gespielt haben. Der höhere Kaliumgehalt der spätminoischen Schwarzmalschicht erklärt sich so als Folge einer Anreicherung von illitischen Tonmineralen. Es dürfte aber weiterhin kaum zweifelhaft sein, daß nun auch

die Brenntemperaturen auf Werte gesenkt wurden, wie sie nach Rekonstruktionsversuchen echter Glanztonware durch Winter^[14] plausibel erscheinen (in der Spitze um 850 °C). Demzufolge blieb die Struktur und Textur der Tonmineralschüppchen und damit die Gasdurchlässigkeit der Malschicht erhalten. Der erste Schritt zur Glanztontechnik war getan.

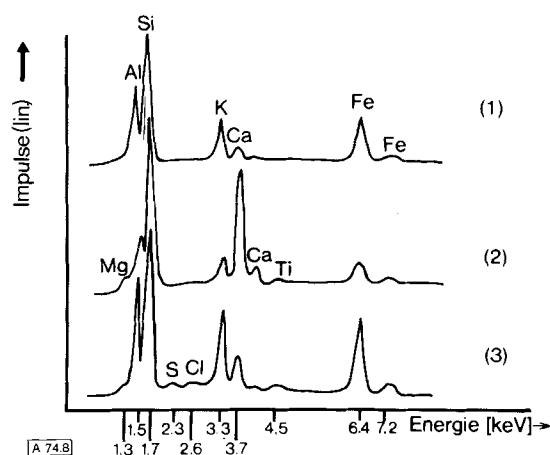


Abb. 8. Energiedispersive Röntgenspektren von Scherben (2) und Schwarzmalerei minoischer Keramik: (1) Thera (mittelminoisch), (3) Kreta (spätminoisch).

Von nun an, bis hin in die klassische attische Zeit, läßt sich die Entwicklung und Verfeinerung der Arbeitsweise konsequent weiterverfolgen, so z. B. an *mykenischer Ware* (Abb. 9) oder an Keramiken aus der *geometrischen Epoche*. Die höchste Vollendung wird schließlich im 6./5. Jh. v. Chr. in *Attika* erreicht, wo Homogenität der Malschicht und Oberflächenglanz trotz gleichgebliebenem Chemismus von nicht mehr zu überbietender Qualität sind.

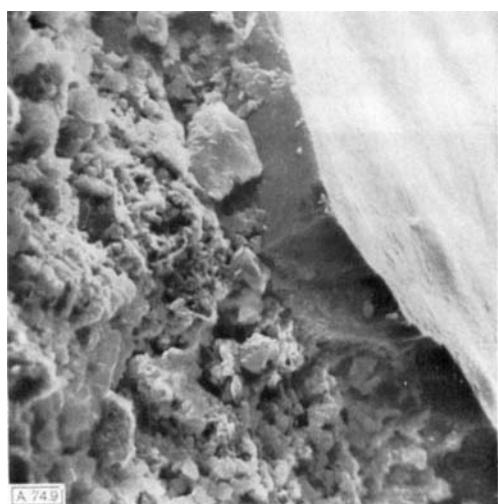


Abb. 9. Schwarze Malschicht (Mitte und rechts) und Scherben (links) einer mykenischen Keramik, ca. 1200 v. Chr. Rasterelektronenmikroskop, 1 cm = 10.5 µm.

Die Darstellung dieses Entwicklungsprozesses kann nicht abgeschlossen werden, ohne daß auch der Scherben selbst Erwähnung findet. Wie in der irakischen Ware, ist der Kalkgehalt auch der Keramik des östlichen Mittelmeerraumes hoch. Die röntgenspektroskopische Analyse eines Scherbens der Kamares-Ware mit der Makrosonde ergab folgende Zusammensetzung (Summe 99.26 %):

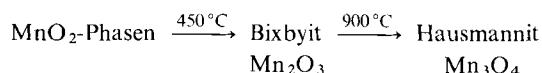
SiO ₂	61.2 %	CaO	12.6 %
TiO ₂	0.85 %	MgO	3.0 %
Al ₂ O ₃	11.5 %	BaO	0.03 %
Fe ₂ O ₃	7.3 %	Na ₂ O	0.78 %
Cr ₂ O ₃	0.03 %	K ₂ O	1.97 %

Die antiken Töpfer haben also manchen Gewinn aus dem Rohstoff ziehen können: Ein hoher Kalkgehalt bewirkt, daß sich beim Brand des Tones Calciumsilicate bilden und daß dadurch die Ausdehnungskoeffizienten von Scherbenmasse und Malschicht einander angenähert werden. Beim Abkühlen wird die Gefahr einer Rißbildung verringert, was sich besonders auswirkt, wenn die Malschicht eine Sinterschicht ist. Außerdem hellt Kalk, wie schon erwähnt, die Farbe des Scherbens auf und vergrößert so den Kontrast zur Malerei. Andererseits hat aber der hohe Kalkgehalt, der zweifellos im Rohstoff als Calciumcarbonat gebunden ist, eine starke CO₂-Abspaltung beim keramischen Brand zur Folge. Das trägt dazu bei, daß die Sinterschichten so oft beträchtlich von Blasen durchsetzt und teilweise geradezu schaumig geworden sind.

5.2. Manganschwarz-Technik

Bei diesem Verfahren wurden Malschlicker zubereitet, die außer Tonen auch mehr oder weniger große Zusätze mineralischer Manganoxide enthielten. Dies läßt sich aus dem Elementbestand ableiten, der einerseits die für Tone typische Zusammensetzung, andererseits aber Mangan in so hohen Konzentrationen aufweist, wie sie in Tonen nicht zu finden sind. Der Manganrohstoff hat auch Eisen mit eingebracht. Die Mangan/Eisen-Verhältnisse schwanken in weiten Grenzen; es wurden Werte zwischen 13 bis 440 zu 100 gemessen^[20]. Auf die Bedeutung des Mangangehalts für die Farbe von Malereien auf antiker Keramik waren schon *Farnsworth* und *Simmons*^[71] aufmerksam geworden.

Die Untersuchung des Phasenbestandes ergab, daß auch hier die Bemalung den Brennprozeß mitgemacht haben muß. Es kann davon ausgegangen werden, daß der Rohstoff Mangan als Mangandioxid enthielt, da dieses in der Natur in erdiger Form zu finden ist (Tabelle 1) und außer Sauerstoff keine anionen-bildenden Elemente angetroffen werden. Die Malschichten enthalten jedoch keine MnO₂-Phasen mehr. Hingegen findet man Bixbyit (Mn₂O₃) und Hausmannit (Mn₃O₄), also Manganoxide, die beim Erhitzen von Mangandioxid entstehen^[30]:



erner Mangan-Eisen-Spinelle, die sich im System Mn₂O₃/Fe₂O₃ bei höherer Temperatur bilden^[31]. Sie werden von α -Fe₂O₃ begleitet. Daß es sich bei diesen Spinellphasen um manganhaltige Körper handelt, geht aus den Gitterkonstanten hervor, die in einzelnen Fällen bei genügend starker Rückstrahlung aus dem Debye-Diagramm abgeleitet werden konnten. Die a_0 -Werte liegen in einer Höhe, wie sie nur durch den Einbau des großen Mangan-Ions in das Spinellgitter erreicht wird; sie ordnen sich zwischen die a_0 -Werte für Magnetit und Jakobsit ein (Tabelle 3).

Tabelle 3. Stellung von zwei Manganschwarz-Spinellphasen innerhalb der Spinellgruppe. Gitterkonstanten a_0 [Å].

Spinellphasen in Manganschwarz	Grenztypen mit den nachgewiesenen Kationen	
	MgO·Al ₂ O ₃	8.080
	FeO·Al ₂ O ₃	8.119
	MnO·Al ₂ O ₃	8.250
8.438	MgO·Fe ₂ O ₃	8.389
8.444	FeO·Fe ₂ O ₃	8.396
	MnO·Fe ₂ O ₃	8.511

Bixbyit, Hausmannit und Manganspinelle bilden sich beim Brand nach Maßgabe des Mn/Fe-Verhältnisses (Tabelle 4). Unterhalb etwa 50 % Mn, bezogen auf die Summe (Mn + Fe), entstand Spinell neben α -Fe₂O₃, darüber hinaus erscheinen

Tabelle 4. Pigment-Phasen der Manganschwarztechnik in Abhängigkeit vom Verhältnis Mn/(Mn + Fe).

Mn/(Mn + Fe) [%]	Phasen
11.5	α -Fe ₂ O ₃ , wenig Spinell
20	Spinell, α -Fe ₂ O ₃
25	Spinell
29	Spinell, α -Fe ₂ O ₃
36	Spinell, α -Fe ₂ O ₃
36.5	Spinell, α -Fe ₂ O ₃
50	Hausmannit, Spinell, Bixbyit
66	Hausmannit, Bixbyit
76	Hausmannit, Bixbyit
81	Hausmannit, (Spinell?)

Hausmannit und Bixbyit. Trägt man auf der Abszisse des Zustandsdiagrammes des Systems Fe₂O₃/Mn₂O₃^[31] die gefundenen Phasenkombinationen der Malschichten ein (Abb. 10), so ergibt sich, daß sie – mit einer Ausnahme – den Gleichge-

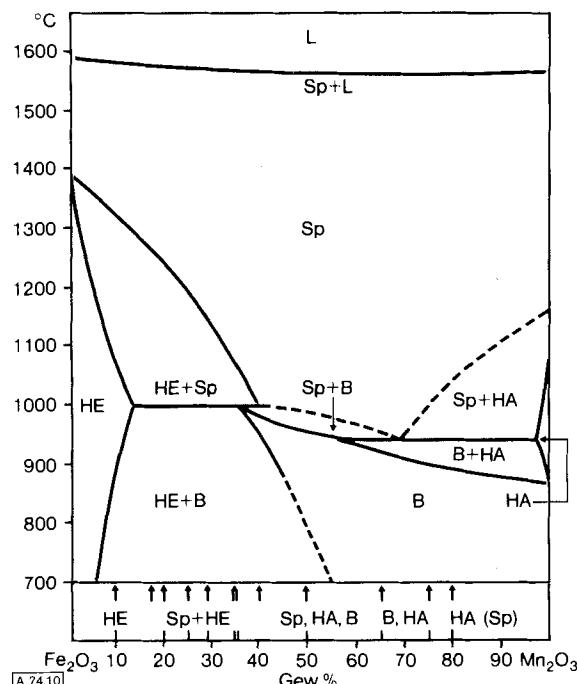


Abb. 10. System Fe₂O₃/Mn₂O₃, nach [31]. Längs der Abszisse sind Phasenkombinationen eingetragen, die in den Malschichten vom Manganschwarz-Typ gefunden wurden.

wichten entsprechen, wenn die Bildungstemperaturen bei ungefähr 900 bis 1000 °C gelegen haben. Ob hieraus Rückschlüsse auf die Spitzentemperaturen des keramischen Brandes gezogen werden dürfen, scheint so lange offen bleiben zu müssen, als der Einfluß der Sauerstoff-Partialdrücke auf die Lage der Gleichgewichte noch nicht restlos geklärt ist^[32].

Manganschwarzschichten unterscheiden sich im REM-Bild im allgemeinen erheblich von den Eisenreduktionsschichten. Die Schichtdicken, bei letzteren in der Größenordnung von 20 bis 50 µm schwankend, liegen hier zwischen etwa 1 und 10 µm. Die Malsmasse besteht überwiegend aus einem lockeren Aggregat rundlicher Pigmentteilchen mit Durchmessern von Zehntelmikrometer (Abb. 11); doch wurden an manchen Plätzen auch stärker verdichtete Schichten beobachtet, deren Erscheinungsbild sich dem von Eisenreduktionsschichten nähert. Darin kommen unterschiedliche Brenntechniken und Einflüsse der Rohstoffzusammensetzung zum Ausdruck. Im Prinzip bedarf jedoch die Manganschwarzschicht – anders als die Eisenreduktionsschicht – keiner Verdichtung, da sie in oxidierender Atmosphäre gebrannt werden kann. Unter dem Aspekt der Brandführung ist das Herstellungsverfahren einfacher als die Eisenreduktionstechnik, benötigt aber einen besonderen Rohstoff.

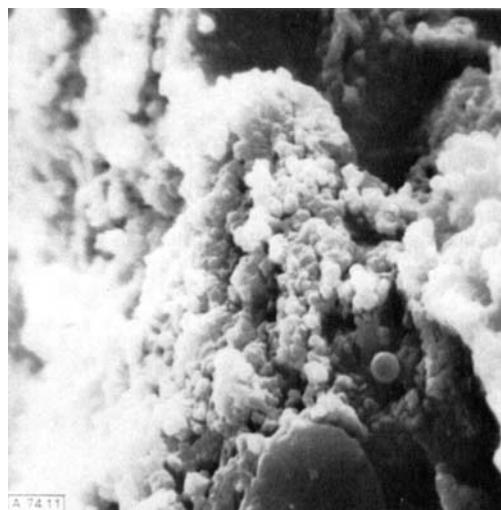
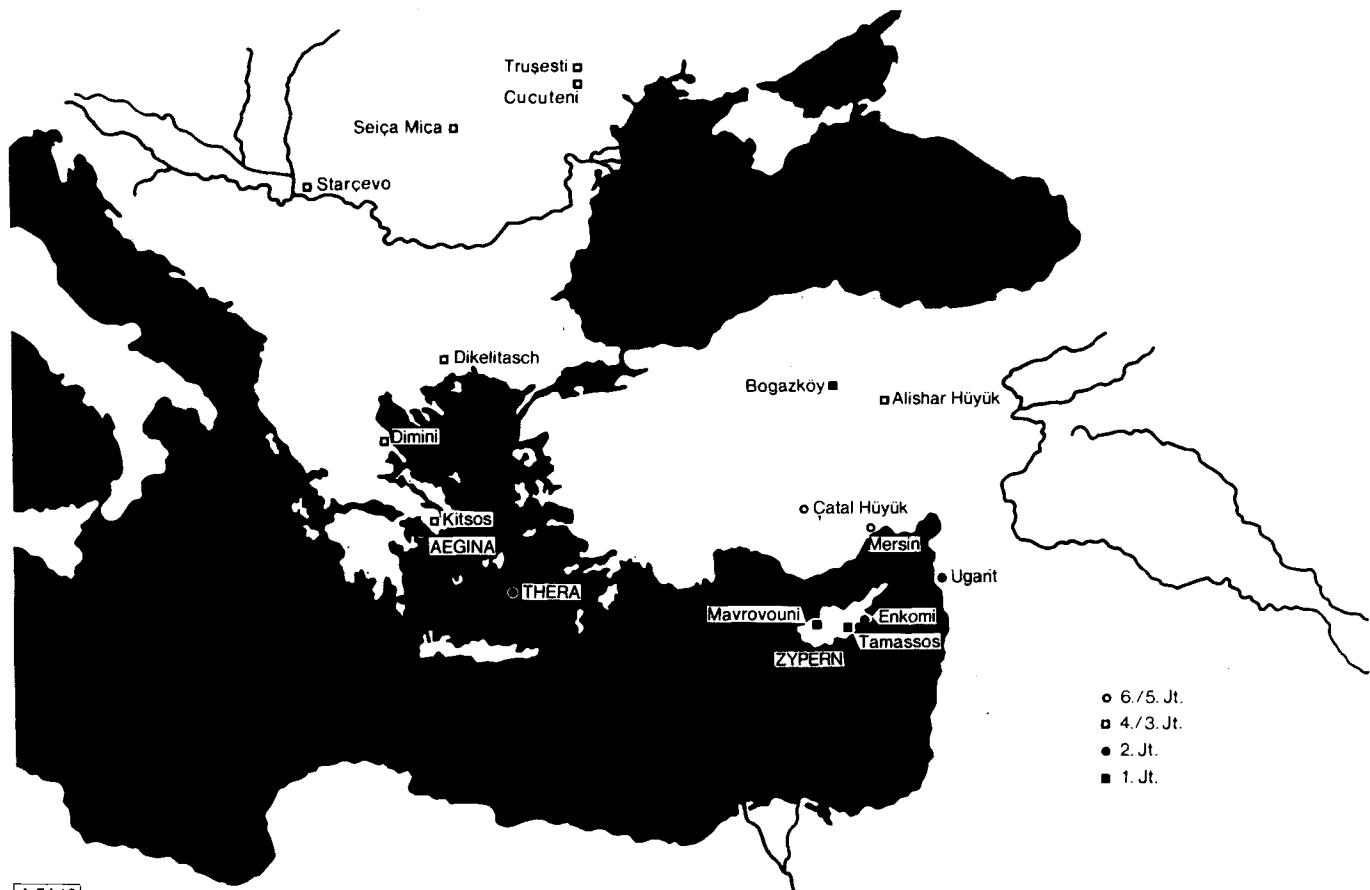


Abb. 11. Manganreiches Pigmentnest in einer schwarzen Malschicht einer Keramik von Thera, 15. Jh. v. Chr. Rasterelektronenmikroskop, 1 cm = 3 µm.

Die Manganschwarztechnik ist in dem untersuchten Raum, wie Abbildung 12 zeigt, nicht so diffus verstreut wie die Eisenreduktionstechnik. Ihre Ursprünge liegen, so weit bis jetzt zu übersehen, in Çatal Hüyük und Mersin in Südost-Anatolien und datieren in das 6./5. Jt. v. Chr. Im 4./3. Jt. ist sie in Thrakien, Thessalien und Attika sowie im Donau-Moldau-Gebiet zu finden. Im 2. Jt. taucht sie auf Aegina (sog. „Mattmalerei“), auf Thera und auf Zypern auf. Hier setzt sie relativ spät (um 1600 v. Chr.) ein, obwohl die Insel Manganerzvorkommen hat. Allerdings hält sich diese Technik lange; sie konnte bisher bis ins 7. Jh. v. Chr. verfolgt werden^[20].

Eine so spezialisierte Arbeitsweise wirft die Frage auf, woher das Wissen um sie stammt. Eine Handhabe dazu bietet Abbildung 12: von Südost-Anatolien, dem Raum der bisher ältesten Funde ausgehend, weist das zeitliche Gefälle in Richtung Dikilitasch/Thrakien, Dimini/Thessalien und in den Balkanraum. Ebenso ließen sich Verbindungen von Südost-Anatolien nach



A 74.12

Abb. 12. Verbreitung der Manganschwarz-Technik vom 6. bis 1. Jt. v. Chr. auf dem Balkan, im östlichen Mittelmeerraum und Anatolien.

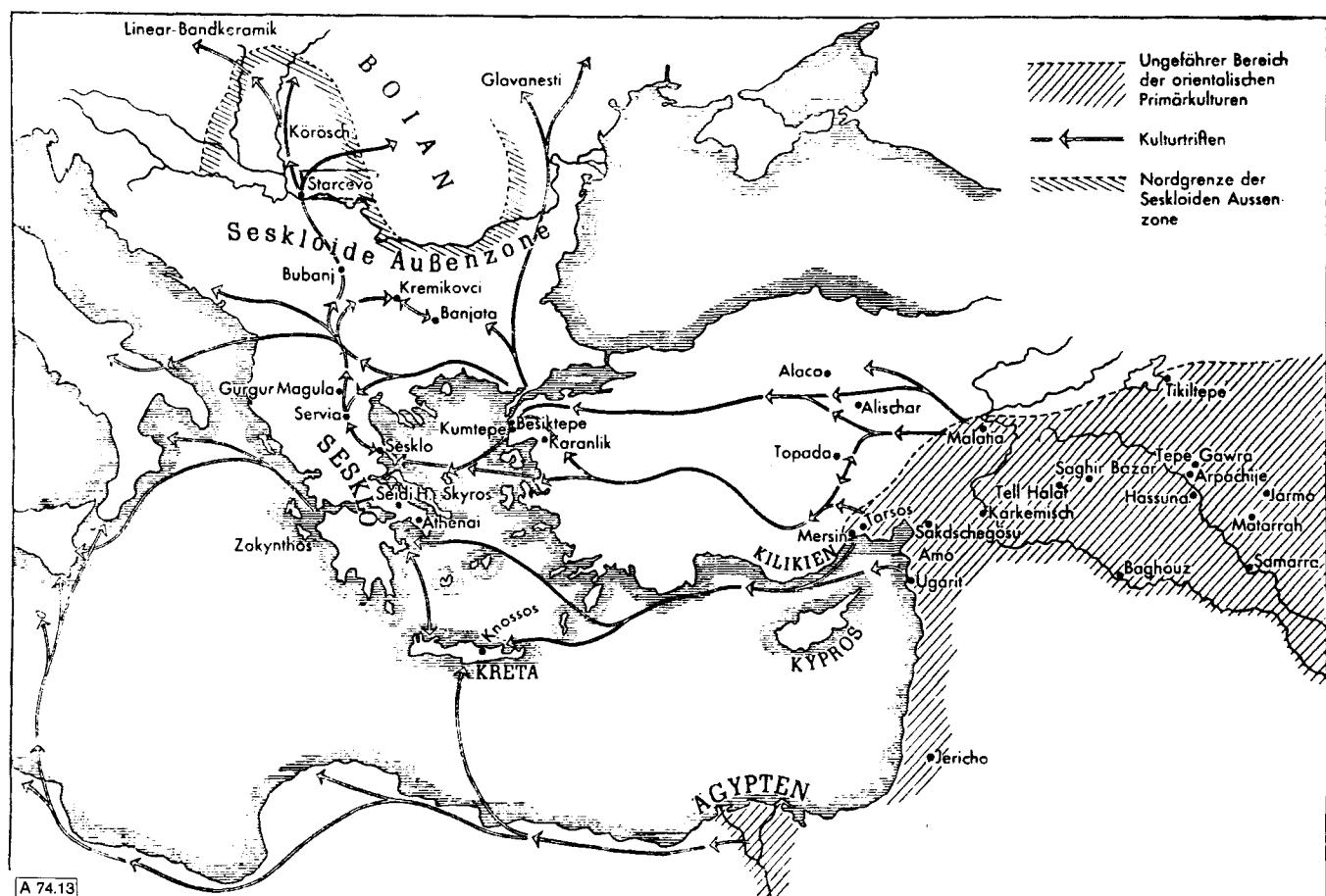


Abb. 13. „Kulturtriften“ nach Schachermeyer [33], vgl. Abb. 12.

Zypern und von dort – zeitgleich – nach Thera suchen. Es erscheint höchst bemerkenswert, daß sich so Bewegungen abzeichnen, die *Schachermeyer* bereits auf ganz anderem Wege, nämlich aus Stilelementen der Malereien, abgeleitet hat^[33] (Abb. 13). Ob sie in seinem Sinne als Ausdruck von „Kulturtriften“ interpretiert werden müssen, bleibe dahingestellt. Der naturwissenschaftliche Befund kann allein schon mit der Wanderung und Weitergabe einer technischen Erfahrung erklärt werden. Gerade an diesem Beispiel wird also deutlich, eine wie wertvolle Hilfestellung die naturwissenschaftliche Untersuchung antiker Objekte der Arbeit des Prähistorikers und Archäologen geben kann.

Sehr aufschlußreich ist schließlich die Feststellung, daß in der minoischen Siedlung auf Thera die Manganschwarztechnik bekannt war, während wir sie im Mutterland Kreta nicht auffinden konnten. Dies offenbart eine gewisse Eigenständigkeit der theraner Töpferkunst und weist zudem auf Beziehungen zu Zypern hin, wo etwa zeitgleich, um die Mitte des 2. Jahrtausends v. Chr., Mangan in den Malereien auftaucht.

Bisherige Untersuchungen an einigen wenigen Proben haben gezeigt, daß die Manganschwarztechnik auch im Iran anzutreffen ist. Weiteres statistisches Material ist jedoch erforderlich, um die Bedeutung dieser Befunde zu erhärten.

5.3. Kohlenstoffschwarz-Technik

Die Oberfläche eines Scherbens oder die ganze Scherbenmasse kann auch durch Kohlenstoff schwarz gefärbt werden. Hierfür gibt es mehrere Möglichkeiten: Kohlenstoff kann aus den Flammengasen durch „Rauchen“ während des Brennprozesses abgeschieden werden; es können Tone verwendet werden, die von Natur aus reich an organischer Substanz sind; den Tonen kann Öl, tierische oder pflanzliche Kohle, Ruß oder Graphit zugemischt werden. Für eigentliche Bemalungen der Oberfläche ist Graphit verwendet worden. In allen Fällen muß der Brand reduzierend geführt werden.

Analytische Untersuchungen über die Zusammenhänge zwischen Kohlenstoffgehalt, Verteilung und Graphitierungsgrad des Schwarzpigmentes einerseits und den Herstellungsbedingungen andererseits fehlen fast völlig^[35]. Ihre Bearbeitung ist jetzt in Angriff genommen worden.

6. Dichrome und polychrome Malerei

6.1. Schwarz/Rot und Schwarz/Rot/Weiß

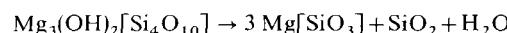
Da *Manganschwarz* in oxidierender Atmosphäre erbrannt werden kann, kann es leicht mit Eisenoxidrot zu einer dichromen Farbkombination vereint werden. Solche Malereien sind sehr alt. Sie konnten auf Keramiken des *Irans* und zwar von Çaşmahi Ali (ca. 5000 v. Chr.) und Tell i Bakun (1. Hälfte 5. Jt. v. Chr.), festgestellt werden. Im ersten Fall ist das Manganschwarz über eine rote Grundierung der Scherbenoberfläche gelegt, im zweiten Fall wurde außer Schwarz und Rot auch Weiß verwendet, das in dicker Schicht gleichmäßig auf den Scherben aufgetragen wurde und als Untergrund für die schachbrettartige Bemalung diente. Der weiße Überzug, der zugleich Farbträger der weißen Felder des Musters ist, besteht aus Calcit, das Schwarz enthält eine Spinellphase, das Rot ist Hämatit.

Auch die *Eisenreduktionstechnik* ist frühzeitig herangezogen worden, um schwarze und rote Farben nebeneinander zu erzeugen. Ein Scherben einer Halaf-Keramik von Arpatchiyeh, *Irak* (ca. 5000 v. Chr.), weist rote Striche und schwarze Punkte auf. Im Chemismus unterscheiden sich beide nicht wesentlich. Die Malschlicker bestanden aus Tonen, die entweder von vornherein sehr eisenreich oder mit eisenhaltigen Erden angereichert waren. Im Kaliumgehalt, der für eine unterschiedliche Verdichtung in einem reduzierend-reoxidierend geführten Brand hätte ausschlaggebend werden können, waren keine größeren Differenzen erkennbar. Der entscheidende Unterschied zwischen beiden Malschichten liegt in ihrer Schichtdicke, die beim Schwarz drei- bis viermal so groß wie beim Rot ist. Es handelt sich also um eine Schwarz/Rot-Malerei, die nach dem Prinzip der Eisen-Reduktion und -Reoxidation gebrannt wurde, wobei diejenige Malschicht, die schwarz bleiben sollte, gegen Reoxidation einfach dadurch geschützt wurde, daß man sie dicker auftrug. Diese Arbeitsweise ist denkbar primitiv und, wie hier belegt wird, sehr alt. Auch in der Folgezeit ist sie immer wieder anzutreffen. Viele Beispiele aus der spätminoischen und der mykenischen Keramik zeigen, daß es die Maler verstanden, allein durch die Pinselführung die Schichtdicke des Auftrags und damit die Farbe zu beeinflussen. Durch die Schwarz/Rot-Dichromie wurde nicht nur das Bild belebt, sondern auch seine plastische Wirkung gesteigert.

Es ist nicht auszuschließen, daß darüber hinaus noch andere Kunstgriffe gefunden wurden, um die Schwarz/Rot-Dichromie hervorzurufen. An einem mykenischen Scherben wurde anhand von ESCA-Spektren in der schwarzen Malschicht ein etwa fünfmal so hoher Borgehalt wie in der umliegenden roten Malschicht gefunden. In den Kaliumgehalten hingegen traten keine wesentlichen Unterschiede auf. Bor kann also hier die Rolle eines Sinterungshilfsmittels gespielt haben. Es bleibt offen, ob es mit dem Rohstoff eingebracht oder absichtlich zugesetzt wurde.

Zu einer ersten, bewundernswerten Stufe der Vollendung erhob sich die polychrome Malerei in der mittelminoischen Zeit auf *Kreta*. Auf der bereits besprochenen schwarzen Grundierung (Abschnitt 5.1) ist eine bunte Farbkomposition aufgetragen: weiß, gelblich-weiß und rot in verschiedenen Tönungen. Die Malstriche liegen entweder neben- oder übereinander, dann gemeinhin in der Folge schwarz/weiß/rot. Eine solche Schichtung zeigt Abbildung 14 im REM-Bild.

Als besonders aufschlußreich erwies sich die Untersuchung des Weißpigmentes. Es ist ein Magnesiumsilicat mit dem Mg/Si-Verhältnis von Talk, dessen Blättchen in Abbildung 14 gut zu erkennen sind. Sein Röntgendiagramm zeigt jedoch die Interferenzen des Protoenstatits, des thermischen Umwandlungsproduktes von Talk:



Das Pigment auf dem gebrannten Gefäß ist daher eine Pseudomorphose von Protoenstatit nach Talk. Da es ganz unwahrscheinlich ist, daß der Umwandlungsprozeß durch Erhitzen von Talkpulver vor dem keramischen Brand ausgelöst wurde, besagt das Auftreten der Metasilicatphase, daß der als Rohstoff für die Weißbemalung verwendete Talk den keramischen Brand mitgemacht hat. Zugleich erlaubt die Phasenumwandlung eine Thermometrierung. Ab etwa 900°C beginnt sie im Verlauf von Stunden abzulaufen; mindestens diese Temperatur muß also in der Spitzte des Brandes erreicht worden sein.

Da der Ausbildungsgrad des Protoenstatitgitters mit steigender Temperatur zunimmt, besteht die Möglichkeit, aus Zahl und Schärfe der Röntgen-Interferenzen die Spitzentemperaturen noch genauer abzuschätzen. Auf diese Weise konnte ermittelt werden, daß sie, im einzelnen von Probe zu Probe etwas

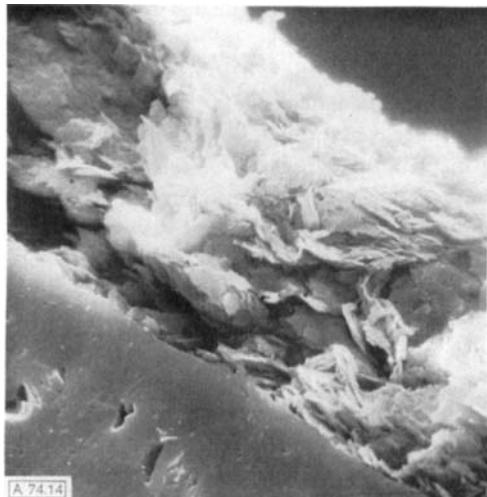


Abb. 14. Farbfolge schwarz (links unten), weiß (Mitte), rot (rechts oben) einer polychrom bemalten Kamares-Keramik von Kreta. Rasterelektronenmikroskop, 1 cm = 7.5 µm.

variierend, im Bereich von etwa 950 bis 1100 °C gelegen haben müssen. Damit wird der aus der Morphologie abgeleitete Befund, daß die zugleich mit dem Weißpigment eingebrannte Schwarzgrundierung eine Sinterschicht ist (Abschnitt 5.1), gestützt.

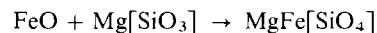
Temperaturen solcher Höhe lassen sich mit einfacherem Reisig-Feuer, wie es auch heute noch von den kretischen Töpfern verwendet wird, nicht erzielen. Ihre mancherorts geübte Praxis jedoch, dem Ofen einen letzten Wärmestoß durch Zufeuern von Oliven-Trestern zu geben, mag in Anbetracht der über Jahrtausende hinweg konservativen Arbeitsweise eine alte Methode widerspiegeln.

Talkweiß ist nach modernen Vorstellungen ein Pigment von sehr mäßiger Qualität. Es lasiert und haftet schlecht. Die Malstriche sind gegen Abrieb und gegen Wassereinwirkung empfindlich – ein Indiz sicher dafür, daß die Kamares-Keramik keine Gebrauchsware, sondern nur für kultische Zwecke bestimmt war. Lediglich im Kontakt mit der schwarzen Grundierung, an die das Pigment ansintern konnte, ist die Haftung besser.

Die Verwendung von Talk als Weißpigment ist, soweit unsere Kenntnis reicht, typisch für die keramische Fertigung der mittelminoischen Zeit. Auch auf Thera ist damit gearbeitet worden^[23]. Das Rohmaterial bot sich an, da dichter Talk (Speckstein, Steatit) von den minoischen Künstlern häufig zum Schnitzen benutzt wurde und die Abfälle wegen ihrer geringen Härte leicht pulverisiert werden konnten.

Alle untersuchten roten Malstriche enthalten Hämatit. Im REM-Bild erkennt man, daß sie aus feinen, rundlichen Pigmentteilchen bestehen. Als Rohstoff sind also nicht Tone, sondern Ocker verwendet worden. Ob auch diese dem keramischen Brand ausgesetzt oder aber nachträglich mit einem Bindemittel kalt aufgetragen worden sind, konnte auf folgenden Wegen entschieden werden. Zum einen ließ sich zeigen,

dß auch in der seltenen Farbfolge schwarz/rot/weiß das Weißpigment aus einer Pseudomorphose von Protoenstatit nach Talk besteht, woraus hervorgeht, daß auch das unter dem Weiß liegende Rot eingebrannt worden sein muß^[22]. Zum anderen gab einen wertvollen Hinweis der Phasenbestand von Mischungen aus Hämatit- und Talkpigmenten, mit denen Rottöne variiert wurden: in diesem Gemisch fand sich neben Hämatit und Protoenstatit auch Olivin, der nur bei hoher Temperatur durch partielle Reduktion von Eisen(III)- zu Eisen(II)-oxid und dessen Reaktion mit der in statu nascendi noch sehr reaktionsfähigen Protoenstatitphase entstanden sein kann^[22]:



Somit dürfte klar sein, daß die Maler alle drei Farben nacheinander auf den lufttrockenen Gefäßkörper aufgetragen haben, jede Malschicht antrocknen ließen, bevor die nächste aufgebracht wurde, und das Ganze schließlich in *einem* Arbeitsgang brannten.

Schwarz und Rot, gleichzeitig und nebeneinander hergestellt, sind hier das Ergebnis eines Reduktions-Reoxidations-Prozesses, bei dem das unterschiedliche Verhalten der Malschichten während des Wechsels der Ofenatmosphäre ebenso wie in der klassischen attischen Zeit durch ihren Kaliumgehalt gesteuert wurde: die schwarze Malerei ist reich an diesem als Flußmittel wirkenden Ion (vgl. Abb. 8), das Rotpigment hingegen praktisch frei davon. Der Unterschied zur Arbeitsweise der attischen Töpfer ist nur darin zu sehen, daß für die Rotmalerei nicht Tone, sondern Ocker verwendet wurden. Deren lockere Struktur hat natürlich die Porosität, die Gasdurchlässigkeit und damit die Reoxidierbarkeit der roten Malschicht noch gefördert. In der Kamares-Ware liegt nach unserer heutigen Kenntnis das älteste Beispiel für eine gezielte Reduktions-Reoxidationstechnik vor. Das Verfahren ihrer Herstellung ist ein, vielleicht sogar *der* erste Vorläufer dieser Technik, die in der klassischen attischen Zeit so große Bedeutung gewinnen sollte.

6.2. Polychromie einschließlich Blau und Grün

Die polychrome Gefäßbemalung hat ihre höchste Vollendung auf den weißgrundigen *attischen Lekythoi* des 5. Jahrhunderts v. Chr. erreicht. Sie repräsentiert nicht nur einen Höhepunkt in künstlerischer, sondern auch in technischer Hinsicht.

Die den Leib und die Schulter des Gefäßes bedeckende Weißgrundierung, auf der mit schwarzen, roten, gelben, braunen Farben, ja gelegentlich auch mit Blau oder Grün gemalt wurde, ist eine bis 200 µm dicke Schicht aus Kaolinit, die den Brand mitgemacht hat und dabei in eine Pseudomorphose von Metakaolinit nach Kaolinit überführt wurde (Abb. 15). Die Spektren zeigen Kalium, das der Kaolinitstruktur fremd ist. Da es auch dann noch klar nachweisbar ist, wenn röntgenographisch Kalifeldspat als möglicher Kaliträger nicht gefunden wird, kann seine Anwesenheit nur auf einen Zusatz zurückzuführen sein. Als solcher kommt wohl allein Pottasche in Frage, die sowohl als Dispergierhilfsmittel bei der Zubereitung des Malschlickers als auch als Sinterungshilfe beim Brand dienen konnte, um die an sich weiche und lockere Malschicht zu verstetigen. Wie sogleich zu zeigen sein wird, hat aber der Zusatz noch eine weitere Funktion.

Auf dem weißen Grund sind nicht nur das Schwarz, sondern auch braune sowie gelbbraune Farben mittels eisenhaltiger Tonschlicker erzeugt worden, die zunächst reduzierend, dann reoxidierend eingearbeitet wurden. Der Farbton wurde im wesentlichen durch Kaliumgehalt und Schichtdicke gesteuert: die Schwarzmalschicht ist am dicksten und hat den höchsten Kaliumgehalt. Sie enthält als Pigmente Hercynit und Maghemit. Braune bis gelbbraune Malschichten sind kaliumärmer und dünner. In derselben Richtung nimmt der Gehalt an Hämatit zu, derjenige an Spinellphasen ab.

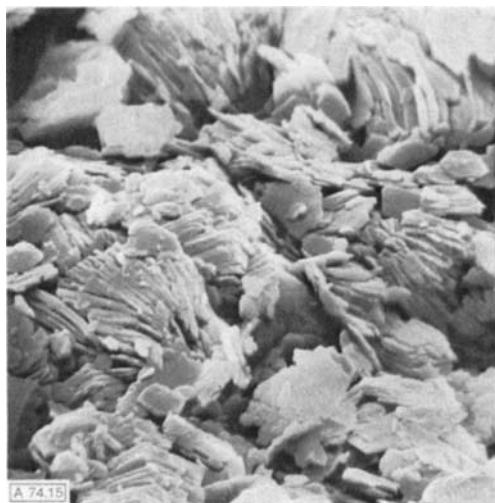


Abb. 15. Weißgrundierung einer attischen Lekythos, 5. Jh. v. Chr. Blättchen und Blättchen-Stapel von Kaolinit (Pseudomorphose von Metakaolinit nach Kaolinit). Rasterelektronenmikroskop, 1 cm = 3 μ m.

Die interessantesten Ergebnisse brachte die Untersuchung der Rotmalerei. Gerade sie ist ungemein nuancenreich. Als Rohstoffe verwendete man Ocker, die beim Brand relativ stumpfe Farben lieferten. Die Malschichten sind regelrechte Pigmentaufstriche. Die Durchmesser der Pigmentteilchen liegen in der Größenordnung von μ m, ähnlich wie bei modernen Eisenoxidpigmenten (Abb. 16). Außerdem gibt es aber einen weiteren Rot-Typ, der kolloid verteiles metallisches Kupfer als Pigment enthält. Im Gegensatz zum Ockerrot liegt dieses Pigment nicht *auf* dem Weißgrund, sondern ist *in* ihm dispergiert. Im allgemeinen ist die rote Farbe bis etwa in die Mitte der Weißgrundierung eingedrungen. Die Kolloidteilchen des Kupfers haben Dimensionen unter dem Auflösungsvermögen des Rasterelektronenmikroskops, also unter etwa 250 Å.

Auch in der modernen Glasurtechnik ist das „Kupferrot“ bekannt, wenn auch selten verwendet. Es wird durch thermische Reduktion aus Kupfer(II)-oxid gewonnen. Dies gilt sicherlich auch für das antike Pigment. Da die Farbe in den Weißgrund eingedrungen ist und die Malstriche dieses Typs stets ausgelaufene Ränder zeigen, ist anzunehmen, daß die antiken Maler eine wässrige Lösung von Kupfersulfat benutzt haben, das ihnen als Mineral Chalkanthit aus den Minen von Laurion verfügbar war. Im Kontakt mit dem pottaschehaltigen Weißgrund fiel basisches Kupfercarbonat aus, das während des Brandes dissozierte und schließlich zu elementarem Kupfer reduziert wurde. Gegen Reoxidation war es offenbar durch oberflächliche Versinterung der Kaolinitteilchen geschützt.

Man muß sich fragen, warum die attischen Vasenmaler zu diesem etwas ausgefallenen Pigment griffen, wenn sie doch Rot wesentlich einfacher und billiger mit Eisenoxidpigmenten

erzeugen konnten. Als Antwort bietet sich an, daß sie zunächst, als sie mit Kupferverbindungen zu arbeiten begannen, beabsichtigten, die polychrome Palette durch blaue und grüne Farben zu bereichern. Daß sie stattdessen nach dem Brand Rot erhielten, mag zuerst eine Enttäuschung gewesen sein. Für eine solche Rekonstruktion der Ereignisse spricht, daß sich Scherben fanden, auf denen der Kupferrot-Malstrich nach dem Brand mit Ägyptisch Blau übermalt wurde. So wollte der Maler die mißlungene Farbe korrigieren. Er nahm dazu Ägyptisch Blau^[34], weil es ihm als kalt verarbeitbares Pigment aus der Technik der Wandmalereien gut bekannt war.

Bleibt nur die Frage, warum man überhaupt nach solcher Enttäuschung die Kupferrot-Technik beibehalten hat. Der Grund wird darin zu sehen sein, daß Kupferrot einen schöneren, leuchtenderen Farbton ergibt als ein Eisenoxidpigment. So scheint es um die Wende vom 5. zum 4. Jh. v. Chr. einige Jahrzehnte in Gebrauch geblieben zu sein.

Abgesehen von dem eben erwähnten besonderen Fall sind blaue, erst recht aber grüne Farben nur selten auf antiker Keramik anzutreffen. Am häufigsten hat man in Ägypten in der Zeit der 18. Dynastie von Blaubemalung Gebrauch gemacht. Von einigen Autoren wurde das dabei benutzte Pigment als Ägyptisch Blau identifiziert (vgl. [24]). Neuere Untersuchungen an Keramiken von Theben und Tell el Amarna ergaben jedoch Kobaltaluminat als Pigmentphase^[24, 36]. Seine Zusammensetzung läßt auf eine hochentwickelte Technik der Pigmentfertigung schließen^[24]. Erst drei Jahrtausende später

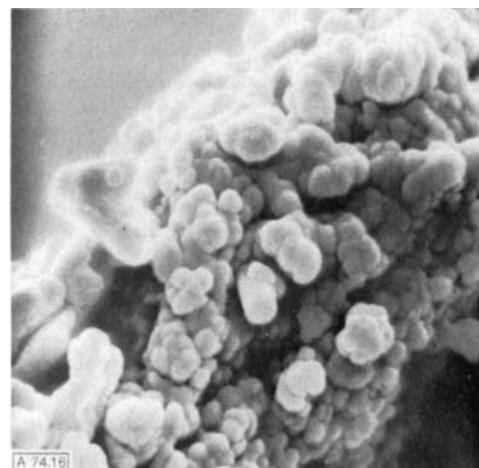


Abb. 16. Eisenoxid-Pigmentteilchen in der Rotmalerei einer attischen Lekythos. Rasterelektronenmikroskop, 1 cm = 1.2 μ m.

wurde dieser blaue Farbkörper neu erfunden („Thenards Blau“). Blaue Farbreste auf dem Weißgrund attischer Lekythoi erwiesen sich als Ägyptisch Blau, grüne als Kupferhydroxychlorid, das bisher in der Antike nur als Pigment in Wandmalereien bekannt war^[37]. Alle diese Pigmente sind offensichtlich *nach* dem Brand auf den Scherben aufgetragen, teils mit Gips, teils mit einem organischen Bindemittel, wobei sich der Künstler weniger an Erfahrungen aus der Keramik, als solchen der Wandmalereien orientierte.

Obwohl es auch andere, leichter zugängliche Blau- und Grünpigmente gegeben hätte (Azurit, Malachit), haben also die attischen Lekythosmaler an Überlieferungen festgehalten, die mehr als ein Jahrtausend alt waren. An diesem Beispiel wird nochmals deutlich, was bereits in anderen Zusammenhängen

gen wiederholt anklang: daß nämlich in der Antike technische Tradition eine große Rolle spielte und daß sie sich auch in großen Zeitspannen und über erhebliche räumliche Distanzen hinweg erhielt.

7. Schlußbemerkungen

Für die vorstehend beschriebenen Untersuchungen standen etwa 200 keramische Fragmente zur Verfügung. Diese Zahl erscheint nicht groß, wenn man sie unter dem Gesichtspunkt bewertet, daß gesicherte Aussagen über das Material eines großen Raumes und einer Zeitspanne von fast 6 Jahrtausenden einer breiten Statistik bedürfen. Sie ist aber groß, wenn man sie im Hinblick auf den experimentellen Aufwand beurteilt, den die Analyse erfordert, und ganz besonders vom Standpunkt der Beschaffungsschwierigkeiten des Materials. Es mag sein, daß das eine oder andere Ergebnis revidiert oder modifiziert werden muß, wenn es gelingen sollte, die statistische Basis einmal wesentlich zu vergrößern. Daß überhaupt der Rahmen so weit gespannt werden konnte, ist der verständnisvollen Hilfe vieler Kollegen und Institutionen im In- und Ausland zu danken.

Unser Dank gilt insbesondere Herrn Prof. Buchholz, Gießen, der der Arbeit zugleich als archäologischer Mentor zur Seite stand, Herrn Prof. Marinatos †, Athen, Prof. Dehn und Dr. Pingel, Marburg, die reiches Material aus der Sammlung des Vorgeschichtlichen Seminars der Universität zur Verfügung stellten, Prof. Hauptmann, Prof. Nissen und Frau Prof. Nagel-Stommenger, Berlin, die die Untersuchung der iranischen und irakischen Keramik ermöglichten. Wertvolle Unterstützung verdanken wir weiterhin Dr. Alexiou, Heraklion, Dr. Beckel, Würzburg, Dr. Borheim, Marburg, Dr. Bracker, Köln, Prof. Dohrn, Köln, Frau Dr. Grunwald, Bonn, Dr. Hepding, Darmstadt, Prof. Himmelmann, Bonn, Prof. Kaiser, Kairo, Frau Dr. Lambert, Athen, Prof. Levi, Athen und Rom, Prof. Mellaart, London, Prof. Milojević, Heidelberg, Prof. W. Müller, München, Frau Dr. Philippaki, Athen, Prof. Sakellarakis, Athen, Prof. Schiering, Mannheim, Frau Prof. Simon, Würzburg, Dr. Thimme, Karlsruhe, Prof. Walter, Innsbruck.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und in jüngerer Zeit die Stiftung Volkswagenwerk förderten die Arbeit durch For-

schungsbeihilfen. Die Bayer AG Leverkusen gewährte apparative Unterstützung. Den Herren K. Sehrig, P. Zajons, B. Reinhardt und L. Häning wird für ihre Mitarbeit gedankt.

Eingegangen am 10. März 1975 [A 74]

- [1] Ch. F. Binns u. A. D. Fraser, Am. J. Archaeol. 33, 1 (1929).
- [2] Th. Schumann, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 23, 408 (1942).
- [3] F. Oberlies u. N. Köppen, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 31, 287 (1954).
- [4] F. Oberlies u. N. Köppen, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 39, 19 (1962).
- [5] F. Oberlies, Naturwissenschaften 55, 277 (1968).
- [6] M. Farnsworth u. H. Wisely, Am. J. Archaeol. 62, 165 (1958).
- [7] M. Farnsworth u. I. Simmons, Am. J. Archaeol. 67, 389 (1963).
- [8] J. V. Noble, Am. J. Archaeol. 64, 307 (1960).
- [9] U. Hofmann, Angew. Chem. 74, 397 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 341 (1962).
- [10] U. Hofmann u. R. Theisen, Z. Anorg. Allg. Chem. 341, 207 (1965).
- [11] U. Hofmann, R. Theisen u. Y. Yetmen, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 43, 607 (1966).
- [12] U. Hofmann, Naturwissenschaften 53, 218 (1966).
- [13] M. K. Pavićević, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 51, 61 (1974).
- [14] A. Winter, Techn. Beitr. Archäol., I. Röm. German. Zentralmuseum Mainz (1959).
- [15] A. Winter, Mitt. Dtsch. Archäol. Inst., Athen. Abt., 83, 315 (1968).
- [16] W. Noll, R. Holm u. L. Born, Naturwissenschaften 58, 615 (1971).
- [17] W. Noll, R. Holm u. L. Born, Naturwissenschaften 59, 270 (1972).
- [18] W. Noll, R. Holm u. L. Born, Naturwissenschaften 59, 511 (1972).
- [19] W. Noll, R. Holm u. L. Born, Jahrb. Staatl. Kunstsammlungen Baden-Württemberg 10, 103 (1973).
- [20] W. Noll, R. Holm u. L. Born, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 50, 328 (1973).
- [21] W. Noll, R. Holm u. L. Born, N. Jahrb. Min. Abh. 122, 119 (1974).
- [22] W. Noll, L. Born u. R. Holm, Naturwissenschaften 61, 361 (1974).
- [23] W. Noll, L. Born u. R. Holm, Naturwissenschaften 62, 87 (1975).
- [24] W. Noll u. K. Hangst, N. Jahrb. Min. Mh. 1975, 209.
- [25] J. Ohnsorge u. R. Holm: Rasterelektronenmikroskopie. Thieme, Stuttgart 1973.
- [26] L. Reimer u. G. Pfefferkorn: Rasterelektronenmikroskopie. Springer, Berlin 1973.
- [27] F. R. Matson in R. H. Brill: Science and Archaeology. MIT Press, Cambridge, Mass. 1971, S. 65.
- [28] H. Salmang u. H. Scholze: Die Keramik. Physikalische und chemische Grundlagen, 5. Aufl. Springer, Berlin 1968, S. 282ff.
- [29] G. Delcroix u. J. L. Huot, Les Fours dits „de potier“ dans l'orient ancien, in: „Syria“, Bd. XLIX, Paris 1972, S. 35ff.; s. auch Ch. Singer, E. J. Holmyard u. A. R. Hall: A History of Technology, 3. Aufl. Clarendon Press, Oxford 1956, S. 391–397.
- [30] G. Gattow u. O. Glemser, Z. Anorg. Allg. Chem. 309, 20, 121 (1961).
- [31] A. Muan u. S. Somiya, Am. J. Sci. 260, 230 (1962).
- [32] H. Schmalzried, persönliche Mitteilung 1974.
- [33] F. Schachermeyer: Die ältesten Kulturen Griechenlands. Kohlhammer, Stuttgart 1955, S. 53.
- [34] W. T. Chase in R. H. Brill: Science and Archaeology. MIT Press, Cambridge, Mass. 1971, S. 80.
- [35] H. J. Schwing, Berliner Jahrb. Vor- und Frühgeschichte 6, 179 (1966).
- [36] J. Riederer, Archaeometry 16, 102 (1974).
- [37] W. Noll u. K. Hangst, N. Jahrb. Min. Mh. 1975, im Druck.