

Chemische Zusammensetzung römischer Glasfunde als Hilfsmittel zu ihrer numerischen Klassifikation

Teil 2¹⁾. Numerische Klassifikation von 31 gefärbten römischen Gebrauchsgläsern

Von Erich Kny, Gerhard Nauer, Wien, und Thea Elisabeth Haevernick, Mainz

(Mitteilung aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien)

(Eingegangen am 28. Dezember 1979)

31 gefärbte römische Glasfunde aus dem 1. Jh. n. Chr. wurden einer Analyse mit den Methoden der numerischen Klassifikation unterzogen. Als Klassifikationsmerkmale dienten die Gehalte an 20 Haupt-, Spuren- und Nebenelementen. Es ergibt sich mit hierarchischen und nichthierarchischen Klassifikationsmethoden eine mehr oder weniger eindeutige Aufteilung der Glasfunde nach der Eigenfar-

be. Die enge Beziehung zwischen Eigenfarbe und chemischer Zusammensetzung wird in erster Näherung als Optimalitätskriterium für eine Klassifikation verwendet. Die Klassifikationsmethode K-MEANS erweist sich unter den nichthierarchischen Methoden als der beste Kompromiß zwischen Rechenzeit-Ökonomie und optimaler Differenzierung.

Chemical composition of Roman glass finds as an aid to their numerical classification Part 2. Numerical classification of 31 coloured Roman utility glasses

31 coloured Roman finds from the first century AD were analysed and classified numerically. Their contents of 20 main, impurity and secondary elements were used as the characteristics for classification. Both hierarchic and non-hierarchic methods of classification then produced a fairly clear distribution of the finds according to their

characteristic colour. The close correlation between colour and chemical composition served, as a first approximation, as the criterion for classification. The K-MEANS method of classification proved to be the best compromise between economy of computation and optimum differentiation among non-hierarchic methods.

La composition chimique des objets en verre mis à jour au cours des fouilles romaines en tant que critère de classification numérique 2^{me} partie. Classification numérique de 31 verres colorés romains d'usage courant

On a analysé 31 objets datant du 1^{er} siècle après J.C. en employant des méthodes de classification numérique. On a retenu comme critères les teneurs en 20 éléments chimiques principaux, secondaires et oligo-éléments. Des méthodes hiérarchisées et non hiérarchisées ont permis d'obtenir ainsi un regroupement plus ou moins bien défini des objets

d'après leur couleur. Le rapport étroit entre la couleur et la composition chimique a été utilisé, par approximation d'ordre premier, comme critère d'optimisation de la classification. La méthode K-MEANS s'avère la meilleure méthode non hiérarchisée car elle permet d'effectuer à la fois un calcul rapide et une différenciation optimale.

1. Einleitung

Für den Erfolg einer numerischen Klassifikation ist eine geeignete Probenauswahl Voraussetzung. Ein weiterer wichtiger Schritt ist die Auswahl geeigneter Klassifikationsmethoden. Eine große Anzahl an Methoden steht zur Verfügung [1]. Es bestehen aber keine allgemein anerkannten Optimalitätskriterien für die Güte oder Signifikanz einer Klassifikation. Die zu wählende Klassifikationsmethode muß vielmehr danach ausgesucht werden, ob die erhaltene Klassifikation hinsichtlich anzuwendender Kriterien Sinn ergibt. Die enge Beziehung Farbe — chemische Zusammensetzung der Gläser wurde dazu verwendet, die Ergebnisse einiger Klassifikationsmethoden zu überprüfen. Datenmaterial und die zu verwendenden Klassifikationsmethoden sind in Teil 1 dieser Studie beschrieben [2].

2. Probenmaterial

Als Probenmaterial diente eine Zufallsstichprobe von 31 gefärbten römischen Gläsern aus dem 1. nachchristlichen Jahrhundert. Ein Glasfund aus dem 5. Jh. v. Chr. wurde ebenfalls in die Stichprobe aufgenommen. Datierung, Farbe und Herkunft sind in Tabelle 1 angeführt.

3. Ergebnisse hierarchischer Klassifikationsmethoden

Als Eigenschaften für die numerische Klassifikation wurden die Gehalte an 16 Elementen — Ca, Mg, Mn, Al, Fe, Pb, Sb, Cu, Ti, Ni, Zr, Sn, V, Co und Ag — herangezogen. Ähnlichkeitsmatrizen wurden sowohl mit euklidischen Distanzen als auch mit Korrelationskoeffizienten erstellt. An Klassifikationsmethoden fanden die UPGMA²⁾-, die Single- und die Complete-linkage-Methode Verwendung [1]. Für jede dieser Methoden wurde aus

¹⁾ Teil 1. Definitionen, Methoden und theoretische Überlegungen zur Anwendung numerischer Klassifikationsmethoden auf Glasproben. Glastechn. Ber. 53 (1980) Nr. 5, S. 140–143.

²⁾ Unweighted Pair-Group Method using Arithmetic Averages [1].

Tabelle 1. Untersuchtes Probenmaterial

| Glas Nr. | Farbe | Fundort | Farbenkürzel |
|----------|-------------------|------------|--------------|
| 1 | giftgrün | Regensburg | g = grün |
| 2 | dunkelblau | Regensburg | b = blau |
| 3 | dunkelblau | Regensburg | b |
| 4 | dunkelblau | Regensburg | b |
| 5 | blau | Heuneburg | b |
| 6 | blau/weiß | Vindonissa | ∅ |
| 7 | purpur | Vindonissa | p = purpur |
| 8 | honigbraun | Vindonissa | r = braun |
| 9 | bernsteinbraun | Vindonissa | r |
| 10 | hellgraublau/opak | Vindonissa | ∅ |
| 11 | opak/grün | Vindonissa | g |
| 12 | opak/himmelblau | Vindonissa | ∅ |
| 13 | opak | Vindonissa | / = opak |
| 14 | blauklar/weißopak | Vindonissa | ∅ |
| 15 | opak/milchweiß | Vindonissa | / |
| 16 | opak/lavendelblau | Vindonissa | ∅ |
| 17 | weißopak | Vindonissa | / |
| 18 | schwarzgrün | Regensburg | g |
| 19 | braun/weiß | Bregenz | f |
| 20 | klar/grünlich | Bregenz | g |
| 21 | braun/weiß | Bregenz | f |
| 22 | blau | Bregenz | b |
| 23 | kobaltblau | Bregenz | b |
| 24 | braun | Bregenz | r |
| 25 | türkisblau | Bregenz | t = türkis |
| 26 | grün | Gurina | g |
| 27 | blau | Gurina | b |
| 28 | blau | Gurina | b |
| 29 | braun | Gurina | r |
| 30 | grün | Gurina | g |
| 31 | purpur | Gurina | r |
| 32 | dunkelblau | Gurina | b |

Tabelle 2. Korrelationskoeffizienten r_{CS} zwischen cophenetischer Ähnlichkeitsmatrix und ursprünglicher Ähnlichkeitsmatrix

| Ähnlichkeitsmatrix | Methode | | |
|-------------------------|---------|------------------|----------------|
| | UPGMA | complete linkage | single linkage |
| euklidische Distanz | 0,901 | 0,82 | 0,86 |
| Korrelationskoeffizient | 0,77 | 0,75 | 0,63 |

den jeweiligen Phenogrammen die cophenetische Ähnlichkeitsmatrix errechnet und mit der ursprünglichen Ähnlichkeitsmatrix verglichen. Die zugehörigen Korrelationskoeffizienten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

In Bild 1 ist ein Dendrogramm der 32 Gläser, das aus einer euklidischen Distanzmatrix nach der UPGMA-Methode errechnet wurde, wiedergegeben. Obwohl diese Methode den höchsten Wert des cophenetischen Korrelationskoeffizienten r_{CS} aufweist und somit die beste Repräsentation der ursprünglichen Distanzmatrix darstellt, ergibt auch eine Klassifikation mit der UPGMA-Methode an einer Korrelationsmatrix Ergebnisse, die weitgehend mit den an einer Distanzmatrix erzielten übereinstimmen

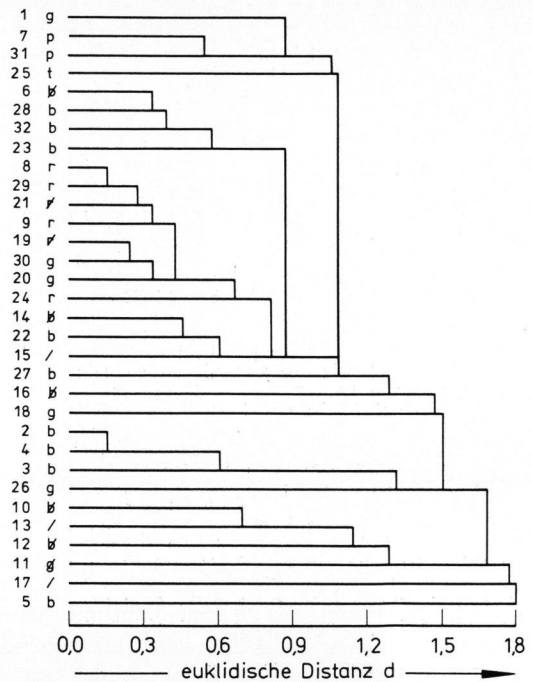


Bild 1. Dendrogramm einer Stichprobe von 32 gefärbten Gläsern. Clusterbildung mit UPGMA, basierend auf euklidischen Distanzen, Kennzeichnung und Farbenkürzel siehe Tabelle 1, d ... euklidische Distanzen.

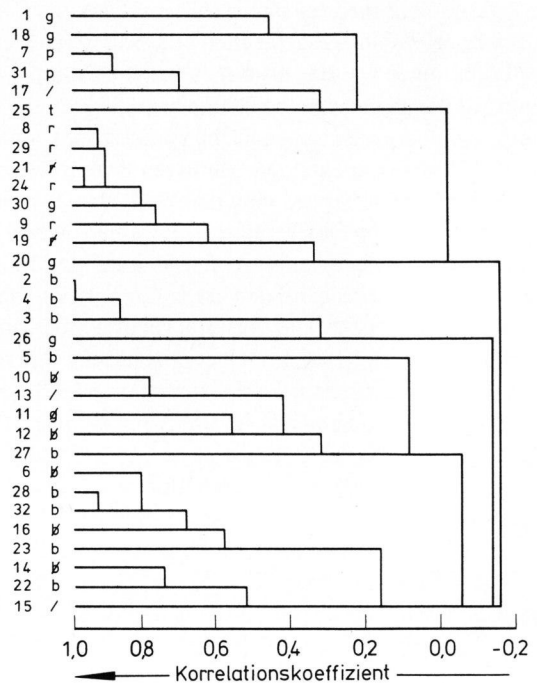


Bild 2. Dendrogramm einer Stichprobe von 32 gefärbten Gläsern. Clusterbildung mit UPGMA, basierend auf Korrelationskoeffizienten, Kennzeichnung und Farbenkürzel siehe Tabelle 1.

(Bild 2). Cluster, die mit den Eigenfarben der Proben korrelieren, sind in den Bildern 1 und 2 zu erkennen. Bei der Klassifikation an Hand der Korrelationskoeffizienten ist die Gruppenbildung im Dendrogramm besser ausgeprägt und gut zu erkennen (Bild 2).

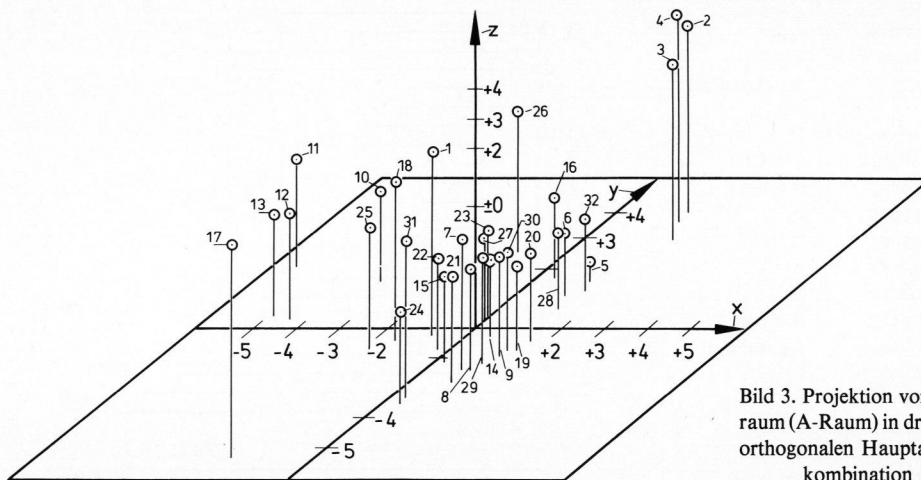


Bild 3. Projektion von 32 Gläsern (OTU) aus dem Objekt-raum (A-Raum) in drei Dimensionen entlang der ersten drei orthogonalen Hauptachsen. Die Achsen sind eine Linearkombination der ursprünglichen Variablen.

Erschwerend für die Klassifikation bei dieser Stichprobe von 32 gefärbten Gläsern ist der Umstand, daß viele Proben opak, also getrübt Gläser sind, oder, wie häufig bei verzierten Glasgegenständen der Antike, aus zwei oder mehr Glassorten bestehen. Zur Vereinfachung sollten also möglichst entweder nur klare gefärbte Proben oder nur opak gefärbte Verwendung finden. Die Zuordnung wird andernfalls, wenn sich Spuren- und Nebenelementgehalte von mehreren Trübungs- und Färbemitteln überlagern, nicht mehr so eindeutig sein. Dies zeigt auch die Stichprobe von 32 gefärbten Gläsern: relativ enge Clusterbildungen wie eine grün-gelb-braune Gruppe, eine purpurne Gruppe, eine grüne Gruppierung und drei blaue Gruppierungen. Dazwischen liegen zumeist opak gefärbte Proben, die sich nicht so gut einfügen lassen. Um eine Vorstellung von der Anordnung der 32 Gläser (OTU) im hyperdimensionalen Objektraum zu gewinnen, wurde mit der Hauptkomponentenanalyse eine Darstellung in drei Dimensionen entsprechend den ersten drei orthogonalen Hauptachsen versucht. Das Resultat (in dreidimensionaler Projektion) zeigt Bild 3. Der cophenetische Korrelationskoeffizient zwischen der Distanzmatrix im Hyperraum und der Distanzmatrix im dreidimensionalen Projektionsraum beträgt 0,90. Die drei gezeigten orthogonalen Hauptachsen stellen eine Linearkombination der ursprünglichen Variablen dar und beinhalten noch 60,5 % der ursprünglichen Information. Trotzdem sind auch in dreidimensionaler Projektion die wichtigsten Cluster noch gut zu erkennen: Gläser Nr. 2 bis 4: blau; Nr. 6, 23, 28, 32: blau; Nr. 8, 29, 21, 9, 19, 30, 20, 24: grün, gelb, braun; Nr. 1, 18: grün; Nr. 10 bis 13: opak. Die Sonderstellung von Glas Nr. 5 und den Gläsern Nr. 17 und 25 (türkis) ist ebenfalls deutlich sichtbar.

3.1. Diskussion der Ergebnisse

Die weitgehend analog nach den Farben erfolgte Gruppierung und Differenzierung der 32 Gläser im Hyperraum deutet auf den engen Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung der Proben und ihrer Farblichkeit hin. Dies entspricht auch völlig dem heutigen Wis-

sen über Farbe und Färbung von Gläsern sowie antike Färbemethoden.

Farbe wird bei Glas erzielt durch Zusatz von Elementen der Nebengruppen, die entweder schon durch die Rohstoffe des Glasgemenges in das Glas eingebracht werden (z. B. Eisen, das grüne oder braune Farbtöne verursacht) oder durch Zuschläge zum Gemenge. In der Antike waren dies gewisse Minerale oder Schlacken. Neben den charakteristischen färbenden Elementen (wie z. B. Kobalt bei Blaugläsern) wurden mit diesen Zuschlägen auch typische Begleitelemente (z. B. Nickel, Arsen und Kupfer bei Kobaltmineralien) eingebracht.

Für diese Klassifikation an Hand der Zusammensetzung sollte als Kriterium die „chemische Ähnlichkeit“ oder „chemische Nicht-Ähnlichkeit“ der Proben benutzt werden. Chemisch ähnliche Gläser sollen eine homogene Gruppe bilden und sich von anderen Gruppen deutlich unterscheiden. Dazu wäre vorerst der Begriff „chemische Ähnlichkeit“ exakt zu definieren, geeignete Methoden zu seiner Messung auszuwählen und dann die entsprechende Klassifikationsmethode anzuwenden.

Als erste empirische Lösung kann die oben gezeigte Beziehung chemische Zusammensetzung—Eigenfarbe benutzt werden. Die Eigenfarbe stellt dann ein erstes Optimalitätskriterium für die Auswahl von Klassifikationsmethoden hinsichtlich der chemischen Ähnlichkeit von Glasproben dar.

Die relativ grobe Beschreibung der Probenfarbe führt zu mehrdeutigen Befunden, wie z. B. zu mehreren blauen Gruppen unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung. Eine Verbesserung der Ergebnisse ließe sich sicher noch durch eine exaktere Beschreibung der Farben, z. B. durch ihre Absorptionskurven und deren Maxima, erreichen.

Eine Undifferenziertheit anderer Art tritt bei der Gruppierung grün/braun auf. Grüne und braune Gläser werden meist durch Eisenzusätze erzeugt; das Auftreten eines grünen oder braunen Farbtönen hängt von der Wertigkeit des Eisens ab (grün bei Fe(II), braun bei Fe(III)). Die Wertigkeit des Eisens ist ihrerseits abhängig von der

Tabelle 3. Vergleich zweier nichthierarchischer Klassifikationsmethoden. Acht vorgegebene Cluster. (Bezeichnung und Farbenkürzel siehe Tabelle 1)

| Cluster Nr. | K-Means |
|-------------|--|
| 1 | 1 g, 18 g, 26 g |
| 2 | 4 b, 3 b, 2 b |
| 3 | 5 b |
| 4 | 8 r, 9 r, 15 /, 19 f, 20 g, 21 f, 24 r, 29 r, 30 g |
| 5 | 17 / |
| 6 | 13 /, 10 b, 12 b, 11 g |
| 7 | 28 b, 32 b, 27 b, 23 b, 16 b, 14 b, 6 b, 22 b |
| 8 | 31 p, 7 p, 25 t |

| Cluster Nr. | K-Centroid |
|-------------|--|
| 1 | 1 g, 18 g, 26 g |
| 2 | 4 b, 3 b, 2 b |
| 3 | 5 b |
| 4 | 8 r, 9 r, 15 /, 19 f, 20 g, 21 f, 22 b, 24 r, 29 r, 30 g |
| 5 | 11 g |
| 6 | 13 /, 10 b, 12 b |
| 7 | 28 b, 32 b, 27 b, 23 b, 16 b, 14 b, 6 b |
| 8 | 31 p, 7 p, 17 /, 25 t |

Tabelle 4. Vergleich zweier nichthierarchischer Klassifikationsmethoden. Neun vorgegebene Cluster. (Bezeichnung und Farbenkürzel siehe Tabelle 1)

| Cluster Nr. | K-Means |
|-------------|---|
| 1 | 1 g, 26 g, 25 t |
| 2 | 4 b, 3 b, 2 b |
| 3 | 5 b |
| 4 | 7 p, 8 r, 9 r, 19 f, 20 g, 29 r, 30 g |
| 5 | 18 g |
| 6 | 13 /, 10 b, 12 b, 11 g |
| 7 | 31 p, 17 / |
| 8 | 28 b, 32 b, 27 b, 23 b, 6 b, 14 b, 16 b |
| 9 | 22 b, 15 /, 21 f, 24 r |

| Cluster Nr. | K-Centroid |
|-------------|--|
| 1 | 1 g, 18 g, 26 g |
| 2 | 4 b, 3 b, 2 b |
| 3 | 5 b |
| 4 | 8 r, 9 r, 19 f, 20 g, 21 f, 24 r, 29 r, 30 g |
| 5 | 11 g |
| 6 | 13 /, 10 b, 12 b |
| 7 | 31 p, 7 p, 17 / |
| 8 | 28 b, 32 b, 27 b, 23 b, 6 b |
| 9 | 22 b, 14 b, 16 b, 15 /, 25 t |

Flammenführung bei der Herstellung des Glases, von Reduktionsmitteln (vor allem Kohlenstoff) und vom Verhältnis der sauren (SiO_2) zu basischen (Na_2O , K_2O) Bestandteilen. Die chemische Zusammensetzung spielt also hier, da kaum andere Spurenelemente bei der Erzeugung von braunem oder grünem Glas eingebracht werden, höchstens eine sekundäre Rolle. Genau das ist aber auch in den Bildern 1 und 2 zu beobachten; die beiden „grünen Gläser“ Nr. 20 und Nr. 30 bilden einen einheitlichen Cluster mit anderen „braunen Gläsern“. Könnte man bei der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung zwischen Fe(II) und Fe(III) unterscheiden und nicht nur den Gesamteisengehalt bestimmen, so müßten sich ohne Zweifel die braunen Gläser von den zwei grünen Gläsern unterscheiden lassen.

4. Ergebnisse nichthierarchischer Methoden

Da dem vorliegenden Probenmaterial eine nichthierarchische Klassifikation angemessener erscheint als eine hierarchische, wurden auch nichthierarchische Methoden der Klassifikation erprobt. In den Tabellen 3 und 4 sind die Ergebnisse zweier Methoden, des K-Centroid-Verfahrens nach Diehr [3] und des K-Means-Verfahrens nach McQueen [4], vergleichend dargestellt.

Bei beiden Methoden tritt weitgehend eine Clusterbildung analog den Eigenfarben der Proben auf. Bei der

Methode K-Centroid ist die Übereinstimmung allerdings etwas besser ausgeprägt (besonders Cluster 4 und Cluster 9 in Tabelle 4). Sind acht Clustergruppen vorgegeben, so sind nur ganz unwesentliche Änderungen im K-Means-System gegenüber dem K-Centroid-System vorhanden. Interessante Änderungen ergeben sich für den Fall, daß neun Clusterungen vorgegeben werden. Im K-Means-System werden die purpurfarbigen Gläser nicht wie bei K-Centroid in einem Cluster vereinigt, sondern — allerdings mit großen Abständen vom Schwerpunkt des jeweiligen Clusters — dem Cluster 4 (braun/grün) bzw. dem Cluster 7 (opak/purpur) zugeteilt. Auch das Glas mit der Eigenfarbe türkis wird nun dem „grünen“ Cluster 1 und nicht wie bei K-Centroid dem blauen Cluster 9 zugeteilt. Wie aus Bild 3 ersichtlich ist, sind diese Unterschiede aus der relativ isolierten Position der purpur und türkis gefärbten Proben verständlich.

4.1. Diskussion der Ergebnisse

Färbende Elemente und Elementkombinationen, die zu dieser Zeit im römischen Kulturkreis in Verwendung waren, lassen sich nun direkt aus den Clustergruppen und deren durchschnittlichen Elementkonzentrationen ablesen. Eine Gegenüberstellung Farbe—färbende Elemente samt Hauptkennzeichen der einzelnen Gruppen findet sich in Tabelle 5.

Tabelle 5. Farbe, färbende Elemente sowie Hauptkennzeichen der Gruppenunterscheidung an Hand einer Stichprobe von 31 gefärbten römischen Gebrauchsgläsern aus dem 1. Jh. n. Chr.

| Farbe | färbende Elemente | Gruppenunterscheidung |
|--------|---|--------------------------------|
| purpur | Mn(II), Mn(III) | wenig Fe |
| grün | 1. Fe(II) 2. Fe(II) 3. Cu(II) | viel Mn wenig Mn |
| blau | 1. Cu 2. Co 3. Co, Cu | Ni, wenig Co Ni wenig Ni |
| türkis | Cu | wenig Co |
| braun | Fe(III) | |
| opak | 1. Zr, Sn, Sb 2. Sn, Zr, P 3. nur Sb 4. nur Zr | |

Es ist auffallend, daß selbst bei diesem zahlenmäßig beschränkten Probenmaterial eine Anzahl verschiedener Trübungs- und Färbemittel zur Erzielung der gleichen Grundfarbe Verwendung gefunden haben muß. Dies legt gleich den Schluß nahe, daß eine Vielzahl verschiedener Techniken, entsprechend lokalen Gegebenheiten und Traditionen, im Römischen Reich zur Herstellung gefärbter Gläser in dieser Zeit ausgeübt wurden. Das Glas aus dem 5. vorchristlichen Jahrhundert nimmt deutlich eine Sonderstellung ein. Färbende Elemente sind Kupfer mit wenig Kobalt, auffallend ist der hohe Silbergehalt neben wenig Blei.

5. Zusammenfassung

Als Ergebnis der Studie an 32 gefärbten Gläsern seien nun folgende wichtige Punkte noch einmal herausgestellt:

- Der Einfachheit wegen sollten für eine Klassifikation möglichst einfarbige, klar gefärbte Gläser verwendet werden. Mischfarben, getrübt gefärbte Gläser und Gläser mit aufgelegtem Farbglass komplizieren nur unnötig.
- Die enge Beziehung chemische Zusammensetzung—Eigenfarbe wird als Arbeitsbehelf verwendet, um ein erstes Optimalitätskriterium zur Beurteilung verschiedener Methoden zur Hand zu haben.
- Bei Verwendung hierarchischer Klassifikationsmethoden ergibt die Klassifikation mit UPGMA an einer Ähnlichkeitsmatrix von Korrelationskoeffizienten die ausgeprägteste Gruppentrennung. Wird eine Ähnlichkeitsmatrix aus euklidischen Distanzen verwendet, so ergibt sich zwar nicht eine so klare Gruppendifferenzierung, aber eine bessere Differenzierung innerhalb der Gruppen (z. B. eine hohe Ähnlichkeit der grünen Gläser Nr. 20 und 30 innerhalb des braun/grünen Clusters).
- Werden nichthierarchische Klassifikationsmethoden verwendet, die aus Sachgründen dem zu bearbeitenden Material besser entsprechen, so scheint die K-Centroid-Methode etwas bessere Ergebnisse zu liefern. Der höhere Rechenaufwand und Speicherplatzbedarf dieser Methode verglichen mit K-Means läßt den geringen Nachteil der K-Means-Methode jedoch kaum ins Gewicht fallen. Für größere Datenmengen und zur Gewinnung einer schnellen Übersicht ist K-Means gut geeignet.

6. Literatur

- [1] Sneath, P. H. und Sokal, R. R.: Numerical taxonomy. San Francisco: Freeman 1973. (Programm von F. J. Rohlf [5].)
- [2] Kny, E.; Nauer, G. und Haevernick, T. E.: Chemische Zusammensetzung römischer Glasfunde als Hilfsmittel zu ihrer numerischen Klassifikation. Teil 1. Definitionen, Methoden und theoretische Überlegungen zur Anwendung numerischer Klassifikationsmethoden auf Glasproben. Glastechn. Ber. 53 (1980) Nr. 5, S. 140—143.
- [3] Methode basiert auf der „Primal Heuristic Technique“, Diehr 1971. (Programm von F. J. Rohlf [5].)
- [4] McQueen, J.: Some methods for classification and analysis of multivariate observations. In: Le Cam, L. M. und Neyman, J. (Hrsg.): Proc. 5th Berkeley Symp. on Math. Statistics and Probability. Vol. 1. Berkeley, Calif.: Univ. of California Press 1967. S. 281—297.
- [5] Rohlf, F. J.: Program system MINT. Stony Brook, N.Y.: State Univ. New York, Dep. Ecology and Evolution 1971.

80R1171