

Berner Fachhochschule
Haute école spécialisée bernoise
Hochschule der Künste Bern
HKB - Konservierung und Restaurierung
Haute école des arts de Berne
HEAB - Conservation et restauration



Pigmente an mittelalterlichen Wandmalereien der Schweiz

Probenahme und Analyse der Pigmente an den Wandmalereien im Chorgewölbe der Kirche St. Michael in Heitenried, Kanton Fribourg



Seminararbeit von Felix Forrer

Wintersemester 2004/05

Dozent: Ueli Fritz

INHALTSVERZEICHNIS

1. Allgemeiner Teil

1.1. Einführung.....	2
1.2. Geschichte der Wandmalerei.....	2
1.3. Maltechniken	3
1.3.1 Fresko- und Seccomalerei.....	3
1.3.2 Kalkmalerei.....	5
1.4 Situation in der Schweiz.....	5

2. Pigmente an mittelalterlichen Wandmalereien der Schweiz (mit Bodenseeregion, D) 7

3. Pigmente

3.1 Eisenpigmente	9
3.2 Arsenpigmente.....	11
3.3 Bleipigmente.....	11
3.4 Kupferpigmente	12
3.5 Quecksilberpigment	13
3.6 Aluminiumpigment.....	14
3.7 Kobaltpigment	14
3.8 Calciumcarbonatpigmente.....	15
3.9 Organische Pigmente	15

4. Die Wandmalereien im Chorgewölbe der Kirche St. Michael in Heitenried, (FR)

4.1 Situation	16
4.2 Probenahmen	16
4.3 Mikroskopische Untersuchung.....	23

5. Quellenverzeichnis

25

1. Allgemeiner Teil

1.1 Einführung

Diese Arbeit ist in drei Abschnitte gegliedert. In einem allgemeinen Teil wird die geschichtliche Entwicklung der Wandmalerei auf Putzgrund erläutert und die unterschiedlichen Maltechniken des Mittelalters beschrieben.

In einem zweiten Teil wird in tabellarischer Form auf die Verwendung von Pigmenten an mittelalterlichen Wandmalereien der Schweiz eingegangen. Die einzelnen Pigmente werden anschliessend näher erklärt.

Der dritte Teil nimmt Bezug auf die Wandmalerei im Chorgewölbe der Kirche St. Michael in Heitenried. Die einzelnen Probenahmen werden fotografisch lokalisiert und dokumentiert. Die anschliessende Untersuchung der insgesamt 21 Proben wird beschrieben.

1.2 Geschichte der Wandmalerei

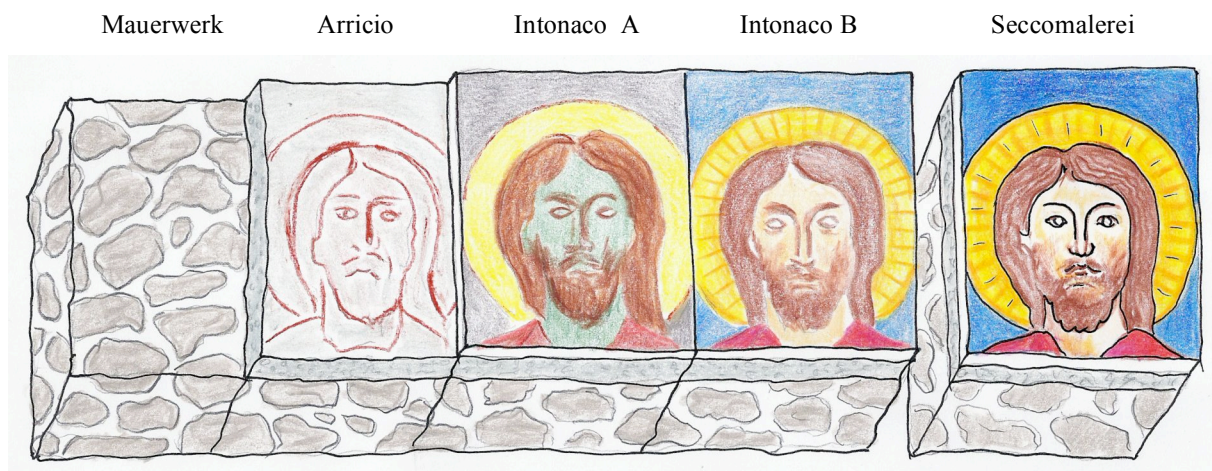
Die ersten Wandmalereien mit präpariertem Malgrund haben ihre Wurzeln im anatolischen Catal Hüyük um 7000 bis 6000 v. Chr. Die 3. bis 6. Dynastie des Alten Reiches der Ägypter zeugen von Wandmalereien erstaunlicher Farbigkeit [Knöpfli A., Emmenegger O., 1990]. Erste Malereien in Freskotechnik sind an minoischen Objekten belegt - ab dem 6. und 5. Jahrhundert v. Chr. weiterentwickelt an etruskischen Grabkammern. Die Ausweitung des römischen Reiches sorgte alsdann für die Verbreitung der Wandmalerei. Im byzantinischen Reich wurde vor allem ein verbesserter Verputz angewendet, dessen Technik sogar in Skandinavien im 12. Jh. angewendet wurde [Emmenegger O., 1984]. Die Freskotechnik war insbesondere im alten Rom, zur Zeit des byzantinischen Reiches und im Mittelalter weit verbreitet im Mittelmeerraum, während sich nördlich der Alpen die Secco- und Mischtechniken, vor allem aber die Kalkmalerei durchsetzte [Knöpfli A., Emmenegger O., 1990]. Die mittelalterlichen Wandmalereien der Schweiz bilden eine Verschmelzung aller Techniken. Im Kanton Graubünden sind unter dem Einfluss italienischer Maler viele Werke in Fresko- und Mischtechnik entstanden, während im Bodenseegebiet vor allem Kalkmalereien vorherrschen. Die verwendeten Pigmente der verschiedenen Maltechniken sind, abgesehen von einigen Ausnahmen weitgehend identisch [Emmenegger O., 1984].

1.3 Maltechniken

Die Techniken der Wandmalerei lassen sich grob in drei Gruppen unterteilen: Die Fresko-, die Secco- und die Kalkmalerei [Emmenegger O., 1984]. Eine vierte Gruppe als deren Verbindungen die Mischtechnik [Knöpfli A, Emmenegger O., 1990]. Es gibt allerdings keine Wandmalerei, die ganz in Freskotechnik ausgeführt wurde, da sich gewisse Pigmente nur secco auftragen lassen [Emmenegger O., 1984].

1.3.1 Fresco- und Seccomalerei

Die folgende Graphik soll einen groben Überblick über einige Begriffe der Fresko- und Seccomalerei und deren Malweise veranschaulichen. Gewisse Einzelheiten in Malgrund und Maltechnik differieren jedoch sowohl geographisch wie zeitlich in deren Anwendung und Verbreitung. Vor allem die hier beschriebene Verwendung eines Zweischichtputzes mit Vorzeichnungen auf dem Grundputz bildet in der Schweiz eine Ausnahme – wird zur Vollständigkeit aber trotzdem erwähnt.



Schematischer Aufbau einer Freskomalerei und deren Vollendung in Seccotechnik

Mauerwerk: Grundlage für den Malschichtträger bildet ein Mauerwerk, häufig aus Bruchsteinen, die mit Kalkmörtel zusammengehalten werden [Thompson D, 1956].

Arriccio: Als erster Malschichtträger wird in der Freskomalerei ein Grundputz (Arriccio) auf das angefeuchtete Mauerwerk aufgetragen, der die Oberfläche der Mauer ausgleichen und gleichzeitig als Skizzengrund für Sinopien dienen soll [Raimann A., 1983]. Der Name Sinopia stammt von einem roten Ockerpigment, das in Sinop am Schwarzen Meer abgebaut wurde. Die Sinopien dienten dem Maler als Kompositionshilfe im Raum. Diese konnten jedoch auch nur in den feuchten Untergrund eingeritzt sein [Knöpfli A., Emmenegger O.,

1990]. Als Farbe für die Skizzierung wurden im Mittelalter auch gelbe, grüne oder schwarze Pigmente verwendet. Die Sinopie wurde im 15. Jh. abgelöst durch die Übertragung von Skizzen direkt auf das Intonaco mit Hilfe von Koordinationsnetzen und Pausen. Mehrschichtige Putztechnik und die Skizzierung anhand von Sinopien ist vor allem an Fresken südlich der Alpen verbreitet. In der Schweiz ausschliesslich im Engadin (Pontresina 1230 und Bever 1370). Die restlichen Fresken bestehen aus Einschichtputzen [Knöpfli A., Emmenegger O., 1990]. Die Bestandteile des Arricho waren gewöhnlich Sand und Calciumhydroxid, die mit Wasser zu einem Mörtel gemischt wurden [Thompson D., 1956].

Intonaco: Der eigentliche Bildträger – das Intonaco (Feinputz) besteht gewöhnlich aus feinerem Sand und höherem Kalkanteil, teilweise mit Marmormehl vermengt [Thompson D., 1956]. Die Aushärtung der Kalkmörtel basiert auf der Umwandlung des feuchten Calciumhydroxids zu Calciumcarbonat durch Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft (CO_2). Der Feinputz der Freskomalerei bindet dabei die Farben beim Trocknen in seine Calciumcarbonatschicht. Auf dem Intonaco wurden detailliertere, farbige Vorzeichnungen der Sinopien wiederholt aufgetragen. Die kalkbeständigen Pigmente wurden vor dem Vermalen mit Wasser, Kalksinterwasser oder Kalkmilch angerieben oder eingesumpft [Emmenegger O., 1984]. Aufgrund des relativ schnellen Abbindeprozesses musste die Malerei auf dem Intonaco in sogenannten Giornati (Tagwerken) etappenweise fertig gestellt werden [Raimann A., 1983]. Der schnelle Abbindeprozess konnte jedoch durch Zusätze von Eiweiss oder trocknenden Ölen um Stunden verzögert werden und wird heute teilweise fälschlicherweise als Bindemittel für die Pigmente interpretiert [Emmenegger O., 1984]. Im Streiflicht lassen sich diese Tagwerke der Freskomalereien an den Fugen oder Überlagerungen erkennen, deren Elemente die gesamte Malerei aufbauen [Raimann. A., 1983].

Intonaco A/B: Auf dem frischen Verputz müssen dann unverzüglich nass in nass die Untermalungen aufgebracht werden. Als **Untermalungen** sind der **Lokaltön** für Gewänder, das **Verdaccio** für Incarnate (Hautpartien) und die **Veneda** für blaue Partien zu verstehen.

Der Begriff **Veneda** wird erstmals von Theophilus in Kapitel 15 erwähnt. Dabei handelt es sich um eine graue Untermalung für spätere blaue Partien. Diese Technik wurde an einigen Wandmalereien gegen Ende des 15. Jahrhunderts im Engadin verwendet [Knöpfli A., Emmenegger O., 1990]. Die kostbaren blauen Pigmente Lapis Lazuli oder Ägyptisch Blau wurden affresco darüber gemalt - Azurit oder Smalte mussten secco vermalt werden. Die Veneda bezweckte eine höhere Deckkraft und somit eine sparsamere Verwendung der blauen oder grünen Pigmente (Malachit). Weitere Namen für die Veneda sind Atramentum (Plinius) oder Linum (Dionysios, Byzanz). Das **Verdaccio** ist eine schattenmodellierende

Grundbemalung mit grünen Erden für Hautpartien, die anschliessend lasierend mit dem Inkarnatton, dem Wangenrot, Binnenzeichnungen und Weisshöhungen versehen wird - als Beispiel ist Müstair um 800 belegt [Emmenegger O., 1984] [Knöpfli A., Emmenegger O., 1990].

Seccomalerei: Einerseits müssen Pigmente, die nicht kalkbeständig sind mit anderen Bindemitteln (tierischen Leimen oder Pflanzengummen) auf die zuvor ausgetrocknete Malschicht aufgebracht werden, andererseits können so etwaige Korrekturen, tiefe Schatten oder Glanzlichter gesetzt werden [Emmenegger O., 1984]. Unter Seccomalerei (Heitenried, 4. und 5. Phase) werden alle Malweisen zusammengefasst, deren Farben mit organischen Bindemitteln auf einen trockenen Grund appliziert werden. Dazu zählen die Leim- und Kaseinmalerei, die Emulsionsmalerei und die Öl- und Harzmalerei [Knöpfli A., Emmenegger O., 1990].

Aufgrund der Tatsache, dass fast jedes Fresko Seccopartien aufweist, wird je nach quantitativen Anteilen auch von **Mischtechnik** – bei relativ geringem Seccoanteil jedoch trotzdem von Fresko gesprochen.

1.3.2 Kalkmalerei

Als Bildträger für die Kalkmalerei dient ein trockener, bereits abgebundener aber frisch benetzter Mörtel, dem eine Tünche gelöschten Kalks aufgestrichen ist. Die Pigmente werden wie bei der Freskomalerei in Wasser, Kalksinterwasser oder Kalkmilch angesetzt und **nass in nass** auf die Kalktünche vermalt. Besondere Verbreitung fand die Kalkmalerei vor allem nördlich der Alpen. Die Vollendung der Malerei konnte auch bei der Kalkmalerei in Seccotechnik erfolgen [Knöpfli A., Emmenegger O., 1990]. Möglicherweise wurde die erste Phase der Wandmalereien in Heitenried in dieser Technik ausgeführt.

1.4 Situation in der Schweiz

Wie bereits erwähnt, nimmt die Schweiz in Bezug auf die Verbreitung der Wandmalerei und deren Techniken eine spezielle Rolle ein. Insbesondere der Alpenraum gilt als Stau-, Durchlass- und Mischaum der Maltechniken. So drang von Süden nach Norden in zeitlich verschiedenen Schüben bereits zur Zeit des römischen Imperiums die Freskotechnik vor [Emmenegger O., 1984]. Römische Freskomalereien sind bekannt aus Vadoevres (Kanton

Genf) [Ramjoue E., 1996], und Wandmalereien aus Dietikon, Seeb und Oberweningen (Kanton Zürich), Windisch (Aargau), Vallon und Bösing (Kanton Freiburg), Avenches (Kanton Waadt), und aus Köniz, Meikirch und Worb im Kanton Bern [Fuchs M., Bearat H., 1996] (Die jeweilige Maltechnik ist nicht genauer beschrieben). Zwischen dem 7. und bis gegen Ende des 11. Jahrhunderts findet sich Freskomalerei ausschliesslich am Alpensüdfuss (Kanton Graubünden und Tessin) und als Ausnahmen im Benediktinerkloster in Disentis (7./8. Jh.) und auf der Insel Reichenau im 10. Jahrhundert. Vor allem die Benediktinerklöster förderten die Freskomalerei [Emmenegger O., 1984]. Die Techniken karolingischer Wandmalereien sind vielfältig – in Müstair und Mistail (Kanton Graubünden) eine Malerei mit 70% Freskoanteil und weitere Mischtechniken auf Reichenau, in Delgenau-Blidegg im Kanton Thurgau und in Paspels (Graubünden) [Knöpfli A., Emmenger O., 1990]

In der Romanik wurden Mitte 12. Jahrhundert die Apsiden in Müstair und S. Maria in Pontresina fresco bemalt. Dazu S. Carlo Prugiasco, Cademario und S. Vigilio im Tessin. Die Freskotechnik ist demnach auch in der Romanik vor allem unter italienischem Einfluss in den südlichen Alpenregionen zu finden, während im Norden die Kalkmalerei dominiert. Theophilus beschreibt in dieser Zeit vor allem die Kalkseccomalerei [Knöpfli A., Emmenegger O., 1990]. Auch in der Gotik sind die verschiedenen Techniken wiederzufinden – zudem häufig die Temperatechnik. In Bergün, Brione und in Campiano d'Italia finden sich Fresken italienischer Wandmaler. Zudem mindestens 16 verschiedene Fresken des Waltensburger Meisters um 1320 bis 1350 im Kanton Graubünden. Die Freskotechnik wurde von der Temperatechnik weitgehend verdrängt. Der Rhäzünser Meister arbeitete – wie auch in der Nordostschweiz üblich - mit Kalkmalerei. Temperamalereien sind in Sion, Fribourg und Bern im 15. Jahrhundert, in Chur und Rohrschach im 16. Jahrhundert gemalt worden. Literatur zu weiteren gesammelten Bestandesaufnahmen von Malereien aus der französischen Schweiz fehlt weitgehend [Knöpfli A., Emmenegger O., 1990].

2. Pigmente an mittelalterlichen Wandmalereien der Schweiz (mit Bodenseeregion, D)

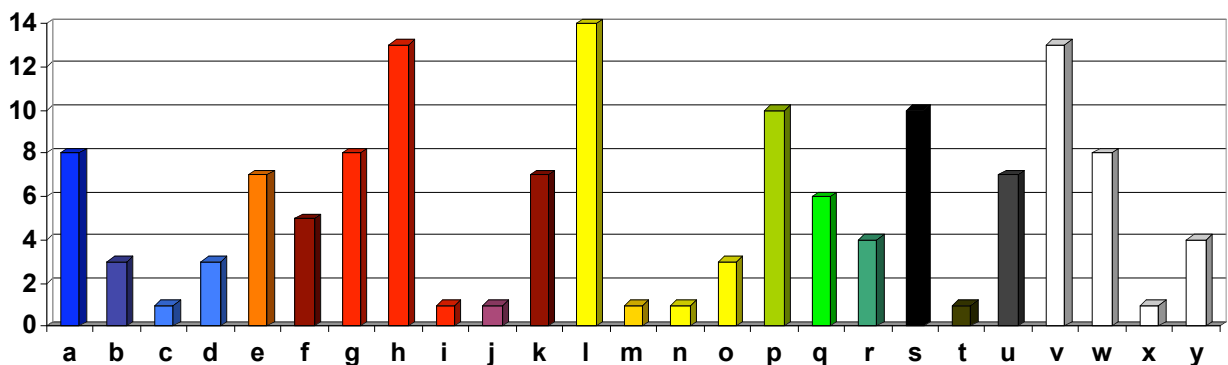
Legende für die Tabelle auf der folgenden Seite:

- 1 : **Chur**, GR, Frühchristliche Friedhofskirche St.Stephan, Fresko, 5. Jahrhundert.
- 2 : **Müstair**, GR, Karolingische Ausmalung, Kirche des Benediktinerklosters St.Johann Baptist, Fresko um 800.
- 3 : **Insel Reichenau, Nidderzell**, D, Ehem. Stiftskirche St.Peter und Paul, Kalkmalerei um 800 (Ornamente).
- 4 : **Insel Reichenau, Oberzell**, D, Krypta und Mittelschiff St.Georg, Kalkmalerei ende 10. Jahrhundert.
- 5 : **Insel Reichenau, Oberzell**, D, Obergeschoss Westvorhalle St. Georg, Mischtechnik um 1060-1080.
- 6 : **Insel Reichenau, Niederzell**, D, Apsis St.Peter und Paul, Mischtechnik um 1100-1150.
- 7 : **Zillis**, GR, Holzdecke St. Martin, Tempera- und Leimmelerei vor 1130.
- 8 : **Müstair**, GR, Romanische Ausmalung, Kirche des Benediktinerklosters St.Johann Baptist, Fresko, um 1200.
- 9 : **Pontresina**, GR, Westwand der Friedhofskirche St.Maria, Fresko um 1230.
- 10: **Graubünden**, Wandmalereien des Waltensburger Meister, 16 Freskos um 1320-1350.
- 11: **Stein am Rhein**, SH, Pfarrkirche St.Johann, Chor, Mischtechnik auf Fresko 1400 – 1425.
- 12: **Pontresina**, GR, Friedhofskirche St.Maria, Fresko italienischen Stils um 1495.
- 13: **Sils**, GR, Bergkirche in Fex-Crasta, Fresko um 1511.
- 14: **Chur**, GR, Bischöfliches Schloss, Tempera um 1543 (heute im Rätischen Museum Chur).
- 15: **Rorschach**, SG, Kapitelsaal im Benediktinerkloster Marienberg, Tempera von 1564-1568.
- 16: **Goldbach**, D, Sylvesterkapelle Goldbach, Mischtechnik.h

		Fundorte in chronologischer Reihenfolge gemäss Legende:															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Pigmente:																	
Azurit	a				x						x	x	x	x	x	x	x
Lapis Lazuli	b	?	x				x	?	x								
Ägyptisch Blau	c	?	x														
Kupferblau	d					x				x	x						
Mennige	e		x		x	x		x	x		x				x		
Hämatit	f								x	x	x		x	x			
Zinnober	g				x			x	x	x	x			x	x	x	
Roter Ocker	h		x	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x		x	x
Roter Farblack	i		x														
Caput Mortuum	j								x								
Umbragebrannt	k	x			x			x		x	x		x				x
Gelber Ocker	l	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x			x	x
Massicot	m		x														
Auripigment	n							x									
Bleizinnigelb	o								x			x			x		
Grüne Erde	p	x	x		x			x	x		x	x	x	x			x
Malachit	q	x								x		x	x		x	x	
Grünspan	r					?			x	x		x				x	
Pflanzenschwarz	s	x	x	x				x	x	x	x	x	x				
Beinschwarz	t		x										?				
Kohleschwarz	u	x			x	x	x								x	x	x
Kalkweiss	v	x	x	x	x	x	x		x	x	x		x	x		x	x
Kalksteinmehl	w		x		x				x	x	x	x	x		x		
Gips	x								x								
Bleiweiss	y					x		x							x	x	

Tabelle und Legende zusammengestellt aus: [Knöpfli A., Emmenegger O., 1990], [Emmenegger O., 2002], [Emmenegger O., 1978], [Hecht J. und K., 1979]

Diagramm nach Häufigkeit der Anwendung (y-Achse) der Pigmente (x-Achse).



Auffallend ist vor allem die Häufigkeit der roten (h) und gelben (l) Erden, die fast überall Verwendung fanden.

3. Pigmente

3.1 Eisenpigmente

Hämatit, Caput Mortuum:



Hämatit

Als färbender Bestandteil gilt das wasserfreie, beinahe reine Fe_2O_3 . Der **Hämatit** oder „Blutstein“ wird gegraben, zerkleinert und gemahlen. Er gilt als kalkecht und weist eine sehr gute Deckkraft auf [Kittel H., 1960]. Abbauggebiete in Sulzburg im südlichen Schwarzwald, im Münstertal (D) [Weisberger G., 1993] und Cavradi [Schäffel K.P., 2005]. Alle Eisenoxide weisen einen vulkanischen Ursprung auf (Hämatit) oder sind durch Verwitterung eisenhaltiger Stoffe entstanden (Ocker) [Seidel M., 1926].

Caput Mortuum gilt als künstliches Eisenoxidpigment, das seit dem 17. Jahrhundert durch Erhitzen von Eisensulfat gewonnen wird [Kühn H., 1984].

Ocker / Terra di Siena:



Roter Ocker aus Röschenz BL

Der färbende Bestandteil besteht auch beim **Ocker** aus Eisenoxid - unterscheidet sich jedoch vom Hämatit durch seinen Tonanteil [Kittel H., 1960]. Die Farbigekeit variiert nach Fundort von gelb über rot bis braun. Unter Hitze röten sich die Ocker.

Terra di Siena oder die Sienaerde gilt als sehr qualitätsvolle Ockersorte [Kittel H., 1960] und ist in Lösung gegangenes, mit Kieselsäure durchmengtes goethitisches Eisenoxydhydrat [Wagner H., Haug R.]. Die Erden aus Siena weisen gegenüber anderen ähnlichen Erden einen hohen Eisenoxydanteil zwischen 60 bis 70% auf. Die restlichen Anteile sind SiO_2 , CaCO_3 und Wasser.



Gelber Ocker aus Bärschwil BL

Der Hauptbestandteil der Rotocker oder Rötel ist gegenüber den Sienaerden zum SiO_2 verschoben (Roter Bolus 83%, Puzzolaerde 48%). Sie wurden häufig als Farbstoff der Sinopien verwendet.

Ockervorkommen in der Schweiz: Röschenz, Bärschwil und Redelsflue (BL) zudem in Engelberg (LU) [Schäffel K.P., 2005].

Goethit/ Magnetit/ Pyrit:

Alles Eisensalze mit der Grundformel Fe_2O_3 und differierenden Fremdanteilen wie Schwefel oder Wasser, die natürlich vorkommen [Kittel H., 1960], in der Wandmalerei aber keine besondere Anwendung finden.

Umbren:



Umbra gebrannt

Eisen und Mangan gelten als die färbenden Bestandteile der Erdfarben oder Umbren. Ihre Fundorte sind häufig, so zum Beispiel im Elsass, Bayern und im Schwarzwald [Weissgerber G., 1993]. Die Erdfarben werden gegraben, geschlämmt und vermahlen. Je nach Herkunft unterscheiden sie sich farblich von braun bis beinahe schwarz. Echte Umbren weisen einen hohen Mangan- (bis 25%) und Eisenoxid-Anteil (um 50%) auf und sind daher dunkler als die Ockerumbren mit wenig Mangan und hohem Eisenoxydanteil [Kittel H., 1960].

Gebrennte Sorten, die durch glühen ihr Hydratwasser verlieren, weisen eine rotbraune Farbe auf. Umbren gelten als sehr lichtecht

Grüne Erden:



Seladonit

Die Grünerden gelten als Verwitterungsprodukt von Silikaten denen Kalk, Magnesium und Mangan entzogen wurde. Ihre Bestandteile sind 20-30% FeO , 40-55% SiO_2 , 10-18% CaO , 1-10% MgO , 6-8% Al_2O_3 , 6-8% K_2O bzw. Na_2O und 6-8% Wasser. Fundorte gibt es in Bayern und am Rhein. Sie werden gegraben, vermahlen oder geschlämmt. Qualitätsvolle grüne Erden kommen aus Verona, Zypern oder Böhmen [Kittel H., 1960].



Grüne Erde

Vorkommen grüner Erden finden sich in der Gegend um den Gardasee und Seladonit-Sandsteine in der Westschweiz [Schäffel K.P., 2005]

3.2 Arsenpigmente

Auripigment / Realgar:



Auripigment

Auripigment (As₂S₃), das Sulfid des Arsens (Arsenblende) wurde im Altertum auch als „Sandaraca“ bezeichnet (Vitruv, Plinius). **Realgar** galt als rote Varietät des Sandaraks [Kittel H., 1960]. Nach Plinius (XXXV, 49) soll Auripigment für feuchte Gründe ungeeignet und mit Bleipigmenten unverträglich sein [Knöpfli A., Emmengegger O., 1990]. Als Pigment in der europäischen Malerei selten. Häufig jedoch an Wandmalereien Zentralasiens [Kühn H., 1984]. Mögliche Fundorte in der Schweiz sind das Binntal (VS) und Gebirge um Lugano (TI) [Schäffel K.P, 2005].

3.3 Bleipigmente

Künstliche Bleipigmente:



Bleiweiss

Bleiweiss, das basische Bleicarbonat, weist die Formel $2\text{PbCO}_3 \times \text{Pb}(\text{OH})_2$ auf und wird schon seit der Antike künstlich hergestellt. Blei wird dabei in ein geschlossenes Gefäss mit Essig gehängt. Auf dem Blei bildet sich anschliessend das Bleiweiss, das abgekratzt werden kann.

Massikot ist gelbes Bleioxid (PbO) das bei längerem Erhitzen von Bleiweiss bei 300° C entsteht. Wird die Temperatur auf ca. 480° C erhöht, entsteht das leuchtend rote **Mennige** (Pb₃O₄). Durch die Bildung von Bleidioxid (PbO₂) können sich die reinen Bleipigmente an Wandmalereien dunkelbraun bis schwarz verfärben [Kühn H., 1984].

Bleizinngelb wird gewonnen durch Erhitzen eines Gemisches aus Mennige und Zinndioxid (SnO₂) auf 650-800 C. Wobei bei höherer Temperatur ein Zitronengelb entsteht. Das einzige Rezept zur Herstellung findet sich im Bologneser Manuskript (15. Jh) [Kühn H., 1984]. Bleizinngelb bildet sich jedoch auch als Oxidationsprodukt in Zinngiessereien.

3.4 Kupferpigmente

Azurit / Malachit / Künstliche Kupferpigmente:



Azurit



Malachit



Grünspan

Azurit oder Bergblau besteht aus basischem Kupfercarbonat ($2\text{CuCO}_3 \times \text{Cu}(\text{OH})_2$) und gilt als häufigstes blaues Pigment bis ins 17. Jahrhundert [Kühn H., 1984]. Geringe Vorkommen sind bei Kupferbergwerken im Schwarzwald, oft zusammen mit Malachit zu finden [Maus H., 1993]. Grosse Vorkommen sind in Ungarn schon seit dem Mittelalter bekannt [Gettens R., West E., 1993] Aufgrund der geringen Deckkraft und seiner Kostbarkeit pflegte man Azurit zu untermalen. Die beobachtete Vergrünung ist auf eine Umwandlung durch Chloride in Paratacamit zurückzuführen [Knöpfli A., Emmenegger O., 1990]

Malachit ($\text{CuCO}_3 \times \text{Cu}(\text{OH})_2$) oder auch Berggrün differiert von Azurit durch seinen höheren Anteil an gebundenem Wasser und war im Mittelalter in der Wand- und Buchmalerei verbreitet [Thompson D., 1956].

Grünspan, ein künstlich erzeugtes essigsäures Kupfersalz der Gruppe der basischen Kupferacetate, wird in diversen (auch Antiken) Quellenschriften unter verschiedenen Namen erwähnt und verliert im Fresko seine Leuchtkraft, wurde aber zur Wirkungssteigerung den Grünen Erden beigemischt [Knöpfli A., Emmenegger O., 1990]. Kupfer wird zur Herstellung in ein geschlossenes Gefäss mit Essig gehängt. Der Grünspan bildet sich auf dem Kupfer und kann abgekratzt werden. Cennini warnt vor einer Mischung mit Bleiweiss.

Aus dem basischen Kupferacetat Grünspan lassen sich einige Modifikationen künstlicher Kupferpigmente in unterschiedlichen blauen Farbvarietäten herstellen:

Das künstliche basische **Kupferchlorid**, das mit Salz und Ammoniumchlorid hergestellt wird und dem mineralischen Atacamit entspricht fand in der Valeria-Stiftskirche in Sitten (VS) Verwendung [Knöpfli A., Emmenegger O., 1990].

Das **Kupfercalciumacetat**, auch Plossblau genannt, das über

Amoniumchlorid und Calciumhydroxid hergestellt wird.

Das **Kupfercarbonat** (Verditer, Kupferblau), das mit Aschenlauge, Calciumhydroxid und Amoniumchlorid hergestellt wird [Schäffel K.P., 2005] und seit dem 14. Jahrhundert bekannt ist [Knöpfli A., Emmenegger O., 1990].

Diverse Quellenschriften schildern Rezepte über künstliche Kupferpigmente, die weitaus verbreiteter Anwendung gefunden haben sollen als bisher vermutet [Wunderlich C.-H., 1998]

Ägyptisch Blau gilt als das älteste künstlich hergestellte Pigment und weist eine Calcium-Kupfer-Silikat Mischung mit der Formel (CaO-CuO-4SiO_4) auf [Kittel H., 1960]. Seine Herstellung geht bis in die 4. Ägyptische Dynastie (2500 v. Chr.) zurück. Dabei werden Kupfer oder Kupferverbindungen mit Kalk, Quarzsand und Soda versintert (keine Fritte). Die Rezeptur wurde von anderen Kulturen übernommen und an römischen Fresken in Münsingen und Hölstein (BE) und an der karolingischen Malerei in Müstair verwendet [Knöpfli A., Emmenegger O., 1990].

3.5 Quecksilberpigment

Zinnober:



Zinnober

Zinnober, auch Vermilion genannt, ist ein rot leuchtendes Quecksilbersulfid der Formel HgS . Es wurde in Europa erstmals von den Griechen im 6. Jahrhundert v. Chr. angewendet und wurde später von den Römern in Sisapo (Spanien) abgebaut. Seit dem Altertum wird es auch künstlich aus Quecksilber und Schwefel hergestellt. Die Herstellung des künstlichen Zinnober und seine Verwendung als Malmittel im Mittelalter ist weitgehend unbekannt. Zinnober kann sich unter Feuchtigkeit und Lichteinfluss auf fotochemische Weise in eine energiereichere schwarze Modifikation verfärben. Das kostbare Pigment wurde oft untermalt oder gemischt mit Mennige oder gebranntem Ocker. Als Hauptvorkommen gilt Almadén in Spanien [Kühn H., 1984], [Knöpfli A., Emmenegger O., 1990].

3.6 Aluminiumpigment

Lapislazuli:



Lapislazuli

Lapislazuli, auch als Ultramarin bekannt, weist eine komplexe Struktur aus schwefelhaltigem Natrium-Aluminiumsilikat ($\text{Na}_{8-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$) auf. Es wird seit alters her in Badakhasan im nordöstlichen Afghanistan bergmännisch abgebaut und fand spätestens seit dem 6./7. Jahrhundert in Afghanistan und Byzanz Verwendung. Sehr reine Formen können direkt vermahlen werden. Meistens müssen jedoch Nebenbestandteile wie Pyrit, Calzit und Quarz in teuren und komplizierten Verfahren aus dem Gestein entfernt werden. Rezepte zur Reinigung kennt man jedoch erst seit dem 13./14. Jahrhundert [Knöpfli A., Emmenegger O., 1990] Dabei wird das Gestein erhitzt und in Essig abgeschreckt, zu Pulver vermahlen und in verdünnter Lauge mit einem Öl-Wachs-Harz-Gemisch verknetet. Bei einer weiteren Knetung in Wasser lösen sich die blauen Partikel und setzen sich ab [Wallert A., 1991].

Seine künstliche Herstellung ist erst seit 1836 bekannt [Kühn H., 1984].

3.7 Kobaltpigment

Smalte:

Gilt als Kobalt-2-Kaliumsilikat. Das Kobalterz wird zum Zaffer geröstet und mit Quarz und Alkalien zu einem blauen Glas verschmolzen (Fritte) und in Wasser abgeschreckt und zu Pulver vermahlen [Kittel H., 1960]. Auch bei Smalte (wie bei anderen blauen Pigmenten wie Azurit oder Ägyptisch Blau) wirkt ein zu fein gemahlene Pulver transparent und deckt ungenügend. Smalte wurde gegen Ende des 15. Jahrhunderts an den Schlusssteinen der Stiftskirche St.Gallen verwendet und ersetzt im 16. Jahrhundert zunehmend Azurit [Knöpfli A., Emmenegger O., 1990].

3.8 Calciumcarbonatpigmente

Kalkweiss / Kalksteinmehl / Kreide:

Kalkweiss (Calciumhydrat), gebrannt und gelöschter Kalk oder Sumpfkalk – also das eigentliche Bindemittel der Fresko- und Kalkmalerei – wurde ohne Farbzusätze auch als Weisspigment, insbesondere für Glanzlichter oder als Aufhellung für Farbmischungen benutzt

Ein Gemisch aus Calciumhydrat und Calciumcarbonat (Kalksteinmehl oder Kreide) im Verhältnis 3 zu 7 wurde von Cennini als St.Johannisweiss bezeichnet. Andere Name für das gleiche Produkt ist Bianca San Giovanni (Heraclius, Vitruv) [Knöpfli A., Emmenegger O., 1990].

3.9 Organische Pigmente

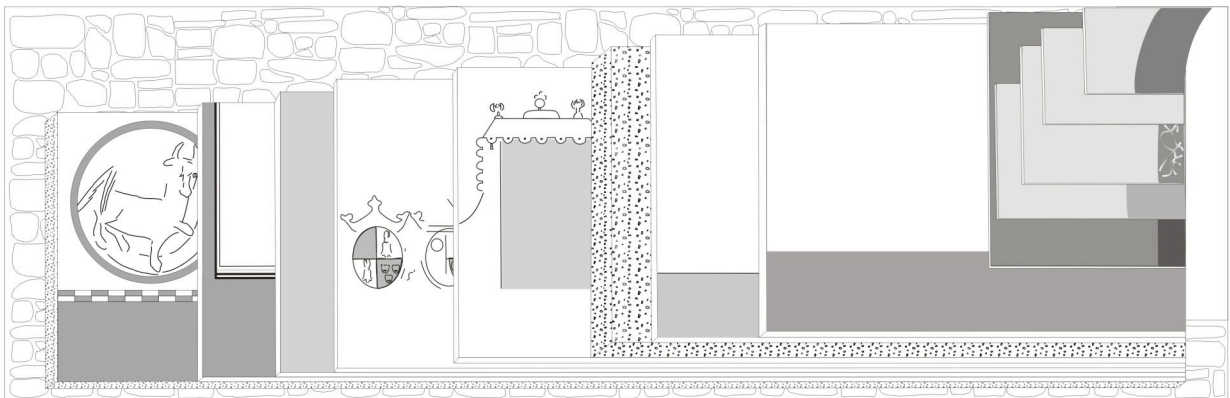
Pflanzenschwarz / Beinschwarz / Kohleschwarz:

Die scharzen, aus Verkohlungsprodukten pflanzlicher oder tierischer Stoffe hergestellten Pigmente, von Plinius und Vitruv als Atramentum bezeichnet, müssen auch für Freskoauftrag mit Gummi oder Leim gebunden werden [Knöpfli A., Emmenegger O., 1990]. Die Pigmente sollen jedoch Alkalibeständig sein [Kühn H., 1984] und wären demnach auch mit Kalk zu vermahlen. Vor allem das Beinschwarz mit seinem phosphorsäuren Kalkanteil soll, falls nicht entsprechend (?) präpariert und ausgewaschen, am frischen Wandputz zu Ausblühungen neigen [Welthe K., 1977].

4. Die Wandmalereien im Chorgewölbe der Kirche St. Michael in Heitenried (Kanton Fribourg)

4.1 Situation

Wände und Gewölbe des Chors wurden aus Bruchsteinmauerwerk (? – vergl. Ausschnitt 1b auf Seite 19) erstellt und werden ins 14. Jahrhundert datiert und sind somit älter als das in seiner heutigen Form um 1626 errichtete Kirchenschiff [Fritz U.]. Der Chor weist mehrere übereinander liegende Malereien auf. Die erste Malschicht (Phase 1) wird in einen Zeitraum der ersten Hälfte des 15. Jahrhunderts datiert [James J., 2004]. Seit Herbst 2004 wird diese Seccomalerei [Fritz U.] nun freigelegt; dabei treten immer detailliertere Einzelheiten zum Vorschein und vervollständigen allmählich die Erkenntnisse der gesamten Malerei. Die Ausmessungen, Darstellungen und Dokumentationen über die verschiedenen Malschichten werden von Restaurierungsatelier Julian James und in einer Semesterarbeit von Gesa Schwantes ausgearbeitet.



Phasen: 1 2 3 4 5 6 7 8 9 - 13

Stratigraphisches Schema der unterschiedlichen Malschichten von Phase 1 (15. JH), 4 (nach 1730) und 5 (ende 18. JH) und Phase 6 bis 13 (19. JH) [aus: James J., 2004]

4.2 Probenahmen

Für die Dokumentation, Analyse und Interpretation der Pigmente wurden zahlreiche Pigmentproben von Phase 1, 4 und 5 entnommen und Streupräparate hergestellt für eine mikroskopische Analyse. Für fast alle Pigmentproben wäre noch genügend Restmaterial vorhanden für weitere Streupräparate oder allfällig ergänzende Analysen mit FTIR- oder Raman-Spektrometrie.

Die folgende Abbildung des Chorgewölbes von oben (Westseite) nach unten (Ostseite) soll einen Überblick über die einzelnen Ausschnitte der Probenahmen schaffen. Die Ausschnitte sind nummeriert nach Phase und Ausschnitt. Die Fotografien wurden in einem frühen Stadium der Freilegearbeit erstellt und aneinandergefügt von Atelier Julian James.

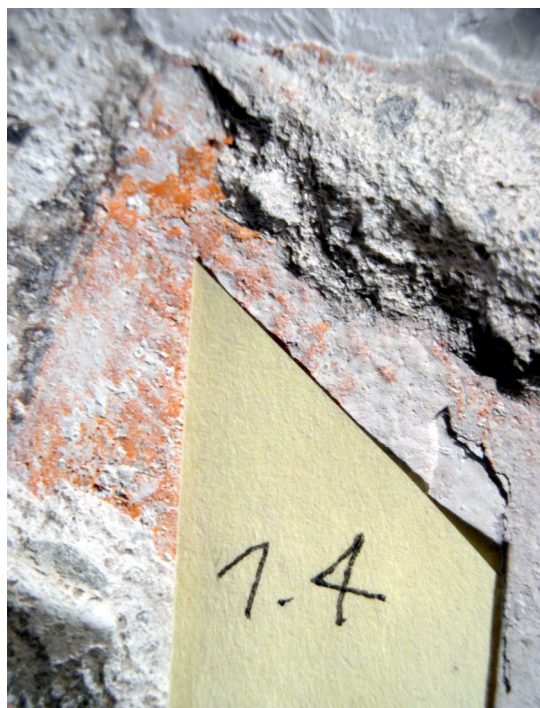


Übersicht des Chorgewölbes von Westen nach Osten mit den Ausschnitten zur Lokalisierung der Probenahmen nummeriert nach Phase. Der obere Teil (Westseite) steht hier kopfüber. Ausschnitt **1b** befindet sich auf der Nordwand und ist dadurch hier nicht sichtbar.

Ausschnitt der Phase 1a mit den Proben 1.1 bis 1.5:



Ausschnitt Phase 1a mit Proben 1.1 bis 1.5



Probe 1.4: Orange



Probe 1.1: Grün



Probe 1.2: Braun

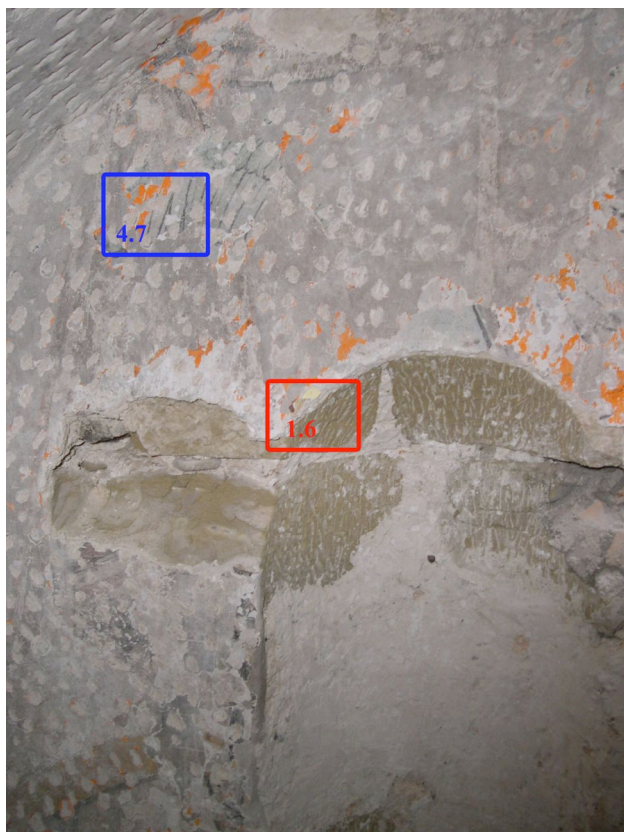


Probe 1.3: Hellbraun



Probe 1.5: Dunkelbraun

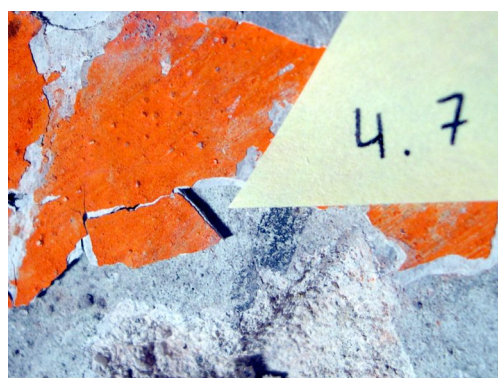
Ausschnitt 1b der Phase 1 und 4 mit den Proben 1.6 und 4.7:



Ausschnitt Phase 1b (Nordwand) mit Proben 1.6 und 4.7

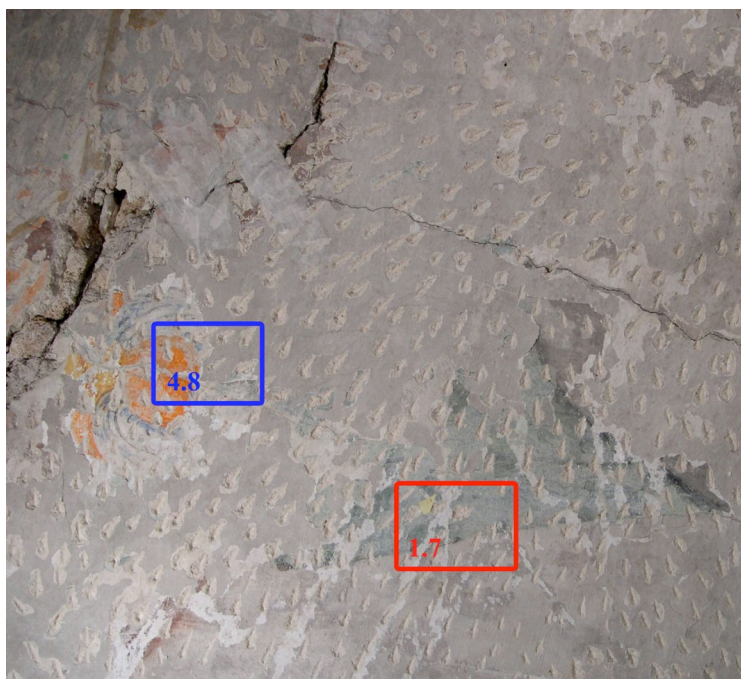


Probe 1.6: Gelb

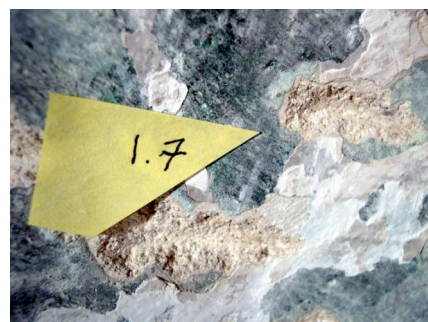


Probe 4.7: Orange

Ausschnitt 1c der Phase 1 und 4 mit den Proben 1.7 und 4.8:



Ausschnitt Phase 1c Gewölbe mit Proben 1.7 und 4.8



Probe 1.7: Grün



Probe 4.8: Blau

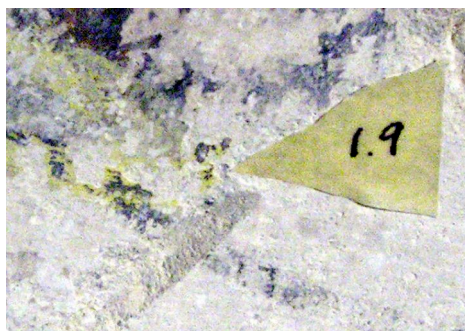
Ausschnitt der Phase 1d mit Probe 1.8:



Probe 1.8: Blau

Ausschnitt Phase 1d (Gewölbe Ost) mit Probe 1.8

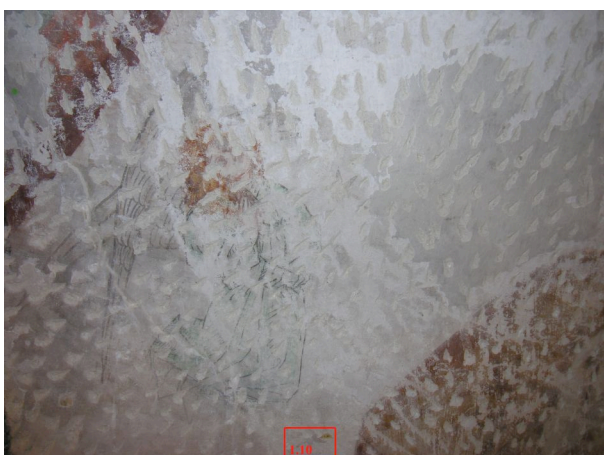
Ausschnitt der Phase 1e mit Probe 1.9:



Probe 1.9: Gelb

Ausschnitt Phase 1e (Gewölbe Ost) mit Probe 1.9

Ausschnitt der Phase 1f mit Probe 1.10:



Probe 1.10: Stern grau

Ausschnitt Phase 1f (Gewölbe Ost) mit Probe 1.10

Ausschnitt der Phase 4 mit den Proben 4.1 bis 4.6:



Ausschnitt Phase 4 (Gewölbe West) mit Proben 4.1 bis 4.6



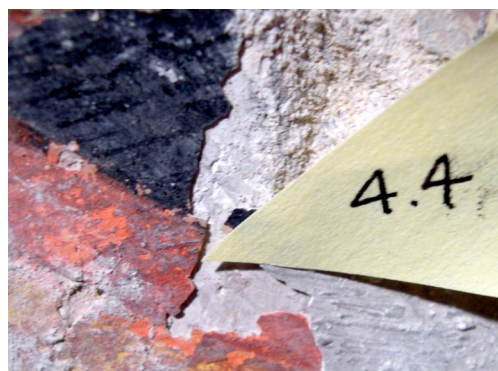
Probe 4.1: Hellgelb



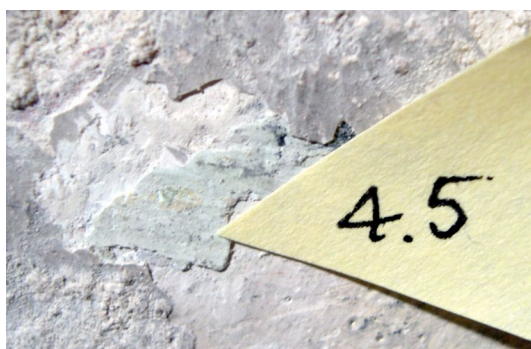
Probe 4.2: Gelb/Ocker



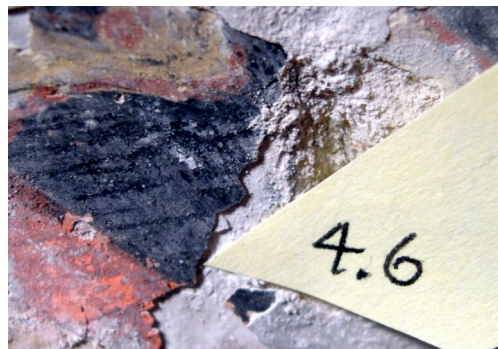
Probe 4.3: Braun



Probe 4.4: Rot

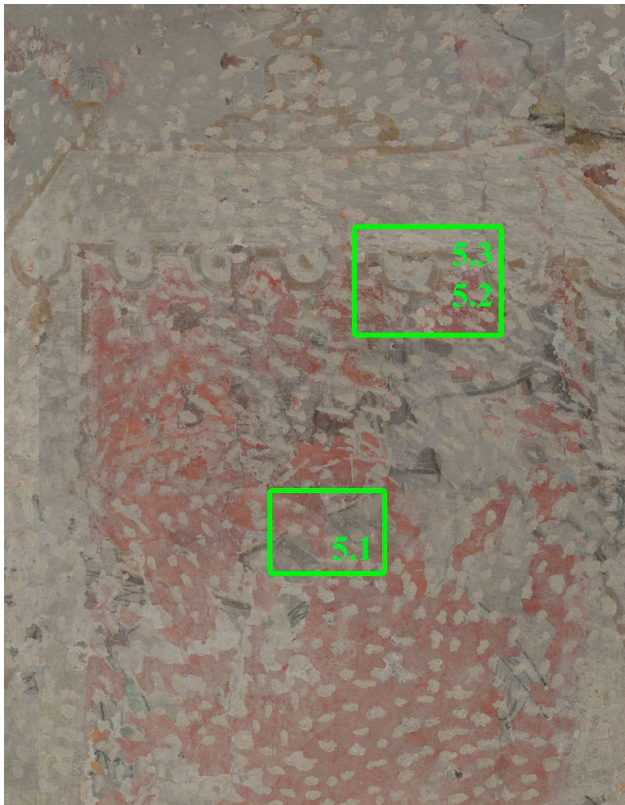


Probe 4.5: Hellgrün/Grau

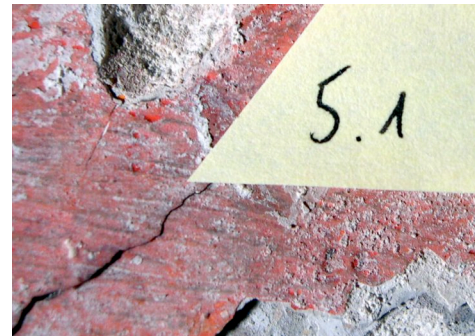


Probe 4.6: Schwarz

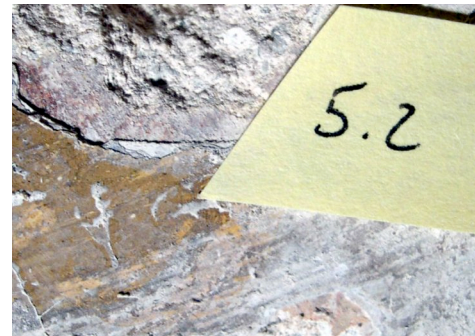
Ausschnitt der Phase 5 mit den Proben 5.1 bis 5.3:



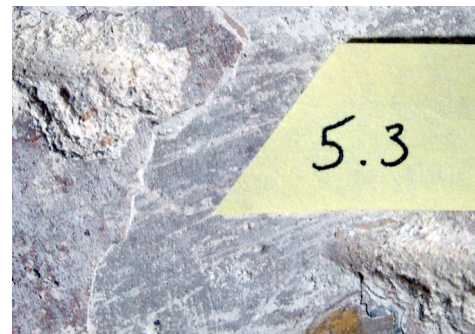
Ausschnitt Phase 5 (Gewölbe Nord) mit Proben 5.1 bis 5.3



Probe 5.1: Rot



Probe 5.2: Ocker

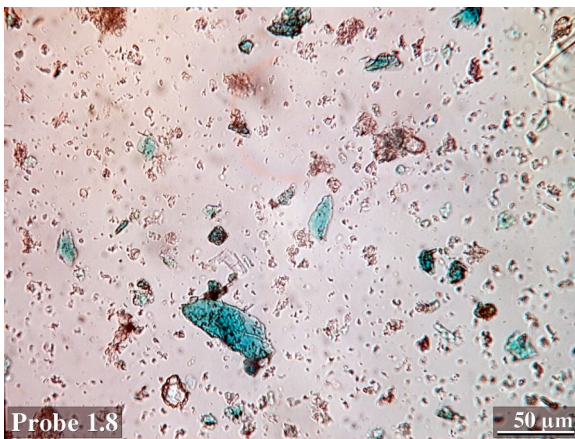


Probe 5.3: Grau

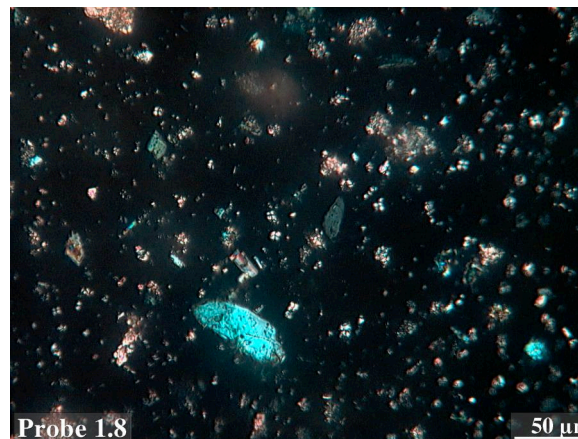
4.3 Mikroskopische Untersuchung

Die mikroskopische Untersuchung der Proben gestaltete sich einiges komplexer als erwartet. Auf eine gesicherte Interpretation muss aufgrund mangelnder Erfahrungswerte am Mikroskop und möglicher Fehler bei der Herstellung der Streupräparate ohne eine vertiefte Beschäftigung mit dieser Thematik vorläufig leider verzichtet werden.

Von allen Proben der Phasen 1, 4 und 5 wurden Streupräparate hergestellt mit Meltmount als Einschlussmittel. Die Proben der Phase 1 wurden alle, sowohl unter normalem Durchlicht, wie auch unter gekreuzten Polarisatoren fotografisch dokumentiert. Abgesehen von einigen Ausnahmen erscheinen die meisten Bilder sehr ähnlich. Eine farbige Wiedergabe der Pigmentkörner ist nicht oder sehr schlecht zu erkennen. Als einzig gelungene Aufnahme kann – vermutlich aufgrund der groben Vermahlung - das Blau der Probe 1.8 angesehen werden.



Probe 1.8: Blau, Durchlicht bei 40x

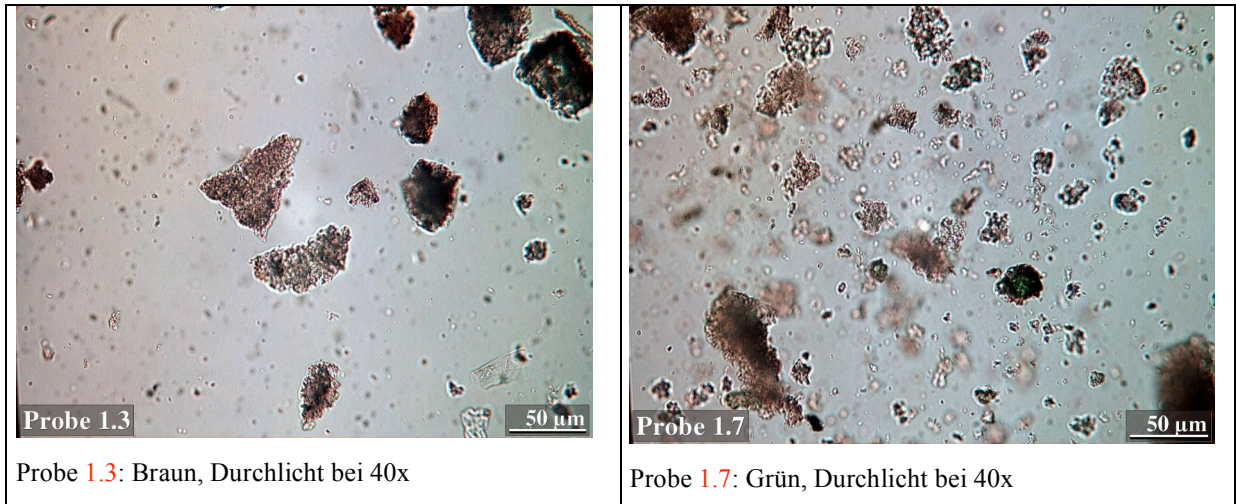


Probe 1.8: Blau, gekreuzte Polarisatoren bei 40x

Eine eindeutige Interpretation des Blaus durch einen Vergleich mit Referenzproben von Azurit, Lapislazuli, oder künstlichen Kupferpigmenten ist auch hier schwierig. Aufgrund der Kornform und einem gewissen Grünschimmer könnte auf Azurit, Grünspan oder Atacamit geschlossen werden. Lapislazuli und Smalte erscheinen doch in tieferem Blau. Ägyptischblau und künstliches Kupfercarbonat (Verditer) erscheinen opaker und in unregelmässigerer Kornform [Vergleichsaufnahmen dazu in: Wülfert S., 1999 oder Gettens R., West E., 1993].

Bei allen Aufnahmen sind vor allem die Sandkörner (?) deutlich zu erkennen. Ein Abkratzen der Pigmentschicht auf den Proben für die Herstellung der Präparate war ausser bei Probe 1.8 so gut wie unmöglich – was eventuell auch gegen eine Malerei in Seccotechnik bei Phase 1 spricht. Die Pigmente waren in die Putzfläche eingebunden – was eher für eine Kalkmalerei

sprechen würde. Das Bindemittel wurde jedoch aufgrund einer möglichen Veränderung der Pigmente zur Herstellung der Präparate nicht mit Säure behandelt.

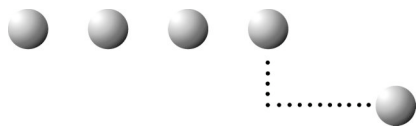


Auf die Abbildung weiterer Aufnahmen wird hier verzichtet. Die verschiedenen Proben erscheinen alle sehr ähnlich. Für eine Analyse mit aussagekräftigen Interpretationen und Resultaten müsste zur Zeit noch eine kompetente Fachperson beigezogen werden und eine vertieftere Beschäftigung mit Mikroskopischen Untersuchungsmethoden an Pigmenten erfolgen.

5. Quellenverzeichnis

- **Emmenegger O. (1978):** *Pontresina Sta.Maria, Restaurierungsbericht.*
- **Emmenegger O. (1984):** *Techniken der Wandmalerei, ihre Schäden und die typischen Schadensursachen* in: Historische Technologie und Konservierung von Wandmalerei. Bern, Stuttgart: Haupt.
- **Emmenegger O. (2002):** *Karolingische und romanische Wandmalerei in der Klosterkirche, Technik, Restaurierungsprobleme, Massnahmen* in: Die mittelalterlichen Wandmalereien im Kloster Münstair. Zürich: vdf Hochschulverlag AG.
- **Fuchs M., Bearat H.(1996):** *Analyses physio-chimiques et peintures murales romains a Avenches, Bösing, Dietikon et Vallon* in: Roman Wall Painting, Materials, Techniques, Analysis and Conservation (1997). Fribourg: Institute of Mineralogy and Petrography.
- **Fritz U. :** *Befunde auf den Putzflächen der Wände und dem Gewölbe des Chors der Kirche St.Michael in Heitenried.*
- **Gettens R., West E. (1993):** *Azurite and Blue Verditer / Malachite and Green Verditer* in: Artists' Pigments Vol. 2. New York: Oxford University Press.
- **Hecht J. und K. (1979):** *Die frühmittelalterliche Wandmalerei des Bodenseegebiets. Sigmaringen: Jan Thorbecke Verlag.*
- **James J. (2004):** *Stratigraphisches Schema und Beschrieb der Malschichten in Heitenried.*
- **Kittel H. (1960):** *Pigmente, Herstellung, Eigenschaften, Anwendung.* Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft MBH.
- **Knöpfli A., Emmenegger O. (1990):** *Reclams Handbuch der künstlerischen Techniken, Bd. 2.* Stuttgart:Reclam.
- **Kühn H. (1984):** *Reclams Handbuch der künstlerischen Techniken, Bd. 1.* Stuttgart: Reclam.
- **Maus H. (1993):** *Europas Mitte – reich an Erzen .Lagerstätten in Karte und Bild* in: Alter Bergbau in Deutschland. Hamburg: Nikol.
- **Raimann A. (1983):** *Gotische Wandmalerei in Graubünden.* Disentis: Desertina Verlag

- **Ramjoux E. (1996):** *Quelques particularités techniques des fresques romaines de Vandoeuvres dans le canton de Genève* in: Roman Wall Painting, Materials, Techniques, Analysis and Conservation (1997). Fribourg: Institute of Mineralogy and Petrography.
- **Thompson D. (1956):** *The materials and techniques of medieval painting*. New York: Dover Publications.
- **Wallert A (1991):** *Wie man im Mittelalter Blaupigmente herstellte* in: Restauro 1/91.
- **Wehlte K. (1977):** *Werkstoffe und Techniken der Malerei*, 3. Auflage. Ravensburg: Otto Maier Verlag.
- **Weisberger G. (1993):** *Quarzit, Feuerstein, Hornstein, Jaspis, Ocker – mineralische Rohstoffe der Steinzeit* in: Alter Bergbau in Deutschland. Hamburg: Nikol.
- **Wülfert S. (1999):** *Der Blick ins Bild*. Ravensburg: Ravensburger Buchverlag
- **Wunderlich C.-H. (1998):** *Zur Diskussion gestellt: Kupfercalciumacetat* in: Restauro, Forum, 1/98.



**Hochschule der Künste Bern
Fachbereich Konservierung und Restaurierung
Studerstrasse 56
3004 Bern**

Dozent: Ueli Fritz

Referent: Felix Forrer
Schosshaldenstrasse 53
3006 Bern
fele@plastix.ch

Copyright © 2005 Felix Forrer