

**Zeitschrift:** Jahrbuch der Schweizerischen Gesellschaft für Ur- und Frühgeschichte  
= Annuaire de la Société Suisse de Préhistoire et d'Archéologie =  
Annuario della Società Svizzera di Preistoria e d'Archeologia

**Herausgeber:** Schweizerische Gesellschaft für Ur- und Frühgeschichte

**Band:** 53 (1966-1967)

**Artikel:** Untersuchungen an Fragmenten von römischen Wandmalereien

**Autor:** Giovanoli, Rudolf

**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-115143>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 01.04.2025

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

UNTERSUCHUNGEN AN FRAGMENTEN VON RÖMISCHEN WANDMALEREIEN

Die römisch-campanische Wandmalerei ist seit langer Zeit Gegenstand des Interesses nicht allein von Kunsthistorikern, sondern auch von Naturwissenschaftlern und Fachleuten des Baugewerbes. Die vom kunstgeschichtlichen und handwerklichen Standpunkt hervorragenden Beispiele sind in Pompeji erhalten geblieben, zum Teil an größeren, intakten Wänden. Eine zusammenfassende Darstellung der Geschichte von Forschung und Rekonstruktionsversuchen findet sich in Raehlmann<sup>1</sup> und Eibner<sup>2</sup>. Neuere und ziemlich umfassende Untersuchungen stellte Augusti<sup>3</sup> an. Die Ergebnisse von Wehlte<sup>4</sup>, Müller<sup>5</sup> und Klinkert<sup>6</sup> klären den Feinbau dieser Wandmalereien auf. Die letzte uns bekanntgewordene Monographie stammt schließlich von Philippot und Mora<sup>7</sup>.

Aus der genannten Literatur geht hervor, daß die römischen Wandbilder zum allergrößten Teil mit fein-

teiligen, kristallinen, mineralischen Rohmaterialien ausgeführt wurden. Damit stehen diese Stoffe in enger Beziehung zu unserem eigenen Arbeitsgebiet. Außerdem zeigen besonders die neueren Rekonstruktionsversuche, daß die Wandbilder ausgesprochenen Schichtcharakter aufweisen, sodaß wir vermuteten, die modernen Verfahren der Elektronenmikrosonde könnten sich als nützlich erweisen.

Als vor einiger Zeit B. Kapossy zu einer Arbeit über «Römische Wandmalereien aus Münsingen und Hölstein»<sup>8</sup> nähere chemische Untersuchungen der aufgefundenen Fragmente wünschte, beschlossen wir daher, anstelle der klassischen chemischen Verfahren die Elektronenmikroskopie, Elektronen- bzw. Röntgendiffraktographie und die Elektronenmikrosonde einzusetzen. Für die Untersuchung archäologischer oder kunsthistorischer Objekte sind diese Verfahren noch verhältnismäßig wenig eingeführt. Als erster wendete sie Hofmann<sup>9</sup> in umfassender Weise auf Untersuchungen über die attische Keramik an.

ELEKTRONENMIKROSKOPISCHE  
UNTERSUCHUNG

*Das Elektronenmikroskop*

Das Elektronenmikroskop, seit 1938 auf dem Markt und seit ca. 1952 weit verbreitet, ist ein optisches Gerät für sehr starke Vergrößerung von Objekten geringer Ausdehnung; sein Aufbau (Abb. 1) ist analog zu demjenigen des herkömmlichen Lichtmikroskops, verwendet aber als abbildendes Medium anstelle der Lichtstrahlen einen Elektronenstrahl der Wellenlänge ca. 0,08 Å ( $1 \text{ Å} = 10^{-8} \text{ cm}$ ). Als brechende Medien treten dabei elektrisch erzeugte Magnetfelder an die Stelle von Glaslinsen (sog. magnetische Linsen), und das an sich unsichtbare Elektronenbild wird durch Projektion auf einen Leuchtschirm sichtbar gemacht bzw. auf photographische Platten aufgenommen. Wegen der geringen Durchdringungsfähigkeit des Elektronenstrahls können nur sehr dünne Objekte (höchstens einige 100 Å dick) auf direktem Wege untersucht werden. Dickere Präparate werden in Form eines sehr dünnen Abdruckes unter-

- <sup>1</sup> E. Raehlmann, Über die Maltechnik der Alten, Berlin 1910.  
<sup>2</sup> A. Eibner, Entwicklung und Werkstoffe der Wandmalerei vom Altertum bis zur Neuzeit, München 1926.  
<sup>3</sup> S. Augusti, La tecnica dell'antica pittura parietale pompeiana; Pompeiana, Raccolta di Studi per il secondo centenario degli scavi di Pompei, Neapel 1950 (sowie zahlreiche weitere Arbeiten desselben Autors).  
<sup>4</sup> K. Wehlte, Antike Mörtel, Techn. Mitt. f. Malerei 56, 1940, Dez.; ders., Chemische Vorgänge bei der Festigung von Wandmalereien mit sogenanntem Kalksinterwasser, Maltechnik 64, 1958, 67.  
<sup>5</sup> F. Skjöld Müller, Über die Techniken antiker Wandmalereien und Mosaiken, Bericht 6. int. Kongress. f. Archäologie, Berlin 1940, 157.  
<sup>6</sup> W. Klinkert, Bemerkungen zur Technik der pompejanischen Wanddekoration, Mitt. dt. arch. Inst., Röm. Abt. 64, 1957, 111.  
<sup>7</sup> P. Philippot und P. Mora, Technique et conservation des peintures murales, Rapport de la Réunion mixte de Washington et New York, 1965, du Centre International d'Etudes pour la Conservation des Biens Culturels et du Comité de l'ICOM pour les Laboratoires de Musée.  
<sup>8</sup> B. Kapossy, Römische Wandmalereien aus Münsingen und Hölstein, Bern 1966.  
<sup>9</sup> U. Hofmann, Die chemischen Grundlagen der griechischen Vasenmalerei, Angew. Chemie 74, 1962, 397-406; U. Hofmann und R. Theisen, Elektronenmikrosonde und antike Vasenmalerei, Z. anorg. allg. Chemie 341, 1965, 207-216; U. Hofmann, R. Theisen und Y. Yetmen, Die Anwendung der Elektronenmikrosonde und der Röntgenanalyse zur Aufklärung der Chemie der antiken Keramik, Ber. Deutsche Ker. Ges. 43, 1966, 607-614; U. Hofmann, Die Chemie der antiken Keramik, Naturwissenschaften 53, 1966, 218-223.

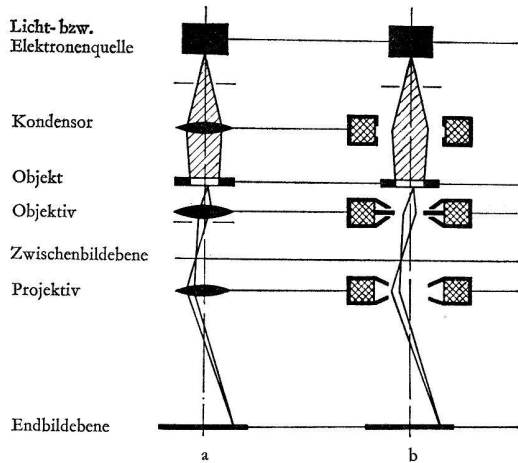


Abb. 1. Schematische Darstellung des Strahlengangs im Lichtmikroskop (a) und Elektronenmikroskop (b). Normalerweise befindet sich beim Lichtmikroskop die Lichtquelle unten und die Endbildebene oben; in der Figur ist somit die Aufstellung in Analogie zum Elektronenmikroskop gerade umgekehrt.

sucht. Als Maß der Leistungsfähigkeit kann unter anderem das Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops dienen; dieses beträgt bei dem von uns verwendeten Gerät (Hitachi HU-11) bestenfalls  $12 \text{ \AA}$ , was einer nutzbaren Endvergrößerung von etwa 100 000 entspräche. Die routinemäßig verwirklichte, nutzbare Vergrößerung ist jedoch nur etwa halb so groß.

### Die Elektronenbeugung

Beim Durchstrahlen einer gitterartigen, periodisch geordneten Folge von Objekten (beispielsweise eines aus Atomen oder Ionen regelmäßig zusammengesetzten Kristalls) mit einer Strahlung von geeigneter Wellenlänge tritt *Beugung* auf; d. h. neben dem Primärstrahl finden sich symmetrisch angeordnet die Nebenmaxima des Primärstrahls, wobei aus der Entfernung der Nebenmaxima («Reflexe») und der Geometrie des Apparates auf die Gitterperiode geschlossen werden kann (Abb. 2). Die Erscheinung tritt außer beim Röntgen von Kristallen (hierzu siehe unten) insbesondere im Elektronenmikroskop auf, und es kann mit ein und demselben Gerät durch Verstellen der Linsenströme vom abgebildeten Objekt ein Elektronenbeugungsdiagramm aufgenommen werden; Voraussetzung ist, daß es sich um ein kristallines Objekt handelt mit mindestens 10–20 regelmäßigen Identitätsabständen in der Ebene senkrecht zum Elektronenstrahl.

Falls das abgebildete Objekt ein einziger Kristall ist, tritt ein sog. Kreuzgitterdiagramm von einzelnen Reflexen auf (Abb. 3 a). Handelt es sich dagegen um eine Anhäufung zahlreicher, kleinster Kristalle, so erzeugt das Objekt ein Ringdiagramm (Abb. 3 b). In beiden Fällen gelingt es in der Regel, das Objekt auf Grund der

ermittelten Gitterkonstanten zu identifizieren. Zumeist wird man eine derartige Identifikation durch andere Methoden, insbesondere durch Röntgenbeugung, zu stützen versuchen; denn die im Elektronenmikroskop beobachteten Objekte sind von so kleinen Abmessungen, daß sie keine repräsentative Auswahl des Untersuchungsobjekts als Ganzem darstellen können.

### Ergebnisse

Lichtmikroskopisch erwiesen sich die Fragmente als verhältnismäßig oberflächenrau (Tafel 24, 1), und auch im Querschnitt ließ sich der grobkörnige Aufbau schon lichtmikroskopisch zeigen (Tafel 24, 2). Zur elektronenmikroskopischen Untersuchung mußte uns die oberste Schicht der Fragmente dienen, die wir durch vorsichtiges Abkratzen isolierten. Von vereinzelten Proben stell-

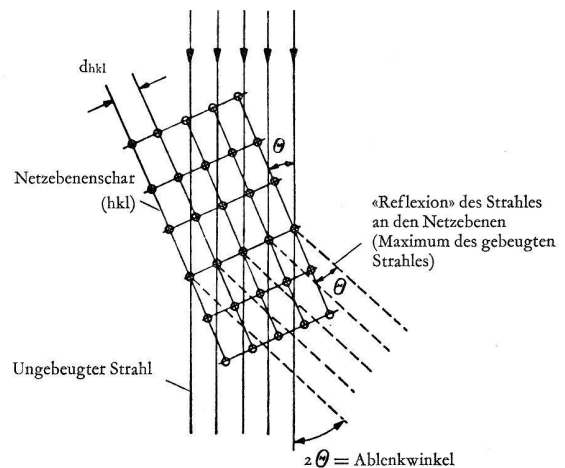


Abb. 2. Schematische Darstellung zur Erklärung der Beugung von Elektronen- und Röntgenstrahlen an Kristallgittern. Die Strahlen werden an den Netzebenen, welche mit einem Zahlentripel (hkl) benannt sind, reflektiert.

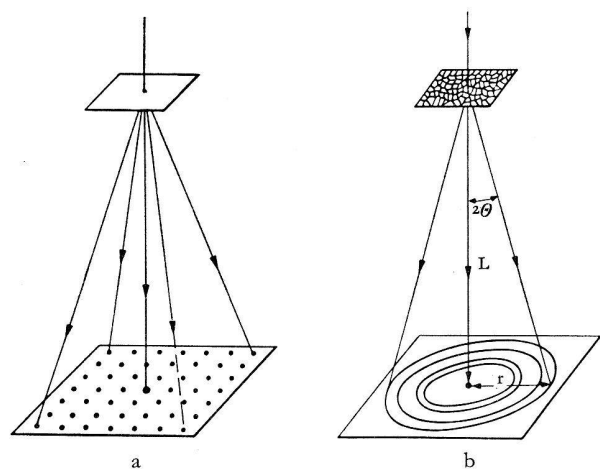


Abb. 3. a) Elektronenbeugungsdiagramm eines Einkristalls, schematisch (Punktdiagramm). – b) Elektronenbeugungsdiagramm einer polykristallinen Substanz, schematisch (Ringdiagramm).

ten wir Oberflächenabdrücke her, wobei locker haftende Kristalle mitgerissen wurden und bis zuletzt am Abdruck (orts- und lagertreu) haften blieben. Die Oberflächenabdrücke, von denen wir hier nur ein Beispiel wiedergeben (Tafel 24, 3), bezeugen, daß die Oberflächen in sublichtmikroskopischen Bereichen verhältnismäßig glatt sind. Die im Lichtmikroskop feststellbare Rauigkeit dürfte somit zur Hauptsache von der *Auftragungsart* des Putzes herrühren, während der abgebundene Putz anscheinend eine recht glatte Oberfläche liefert. Nahezu alle dunkelroten und hellblauen Fragmente allerdings sind von derart schlechter Oberflächenbeschaffenheit, daß als Hauptursache nachträgliche Korrosion anzunehmen ist. Auf diese zwei Farben wird noch zurückzukommen sein.

Tafel 24, 3 kann entnommen werden, daß die oberflächlich haftenden, mitgerissenen Bestandteile der Probe keine auffällige Kristallmorphologie zeigen. Durch Elektronenbeugung konnten an solchen Abdrücken sowohl bei Ockerfarbtönen als auch bei grünen Proben *Tonmineralien* identifiziert werden (Tafel 24, 4). Die genauere Prüfung dieses Beugungsdiagramms ergab, daß eine Reihe von Reflexen fehlte, was auf die extrem einseitige Ausrichtung der Tonmineralienkristalle mit der Plättchenebene parallel zur Wand zurückzuführen ist.

An einer grünen Probe gelang mehrfach die Aufnahme von Einkristallelektronenbeugungen (Tafel 25, 1). Die Auswertung dieser Aufnahmen ergab, daß, wie schon bei den Ringbeugungen, tatsächlich jeder einzelne Kristall mit der Plättchenebene senkrecht zum Elektronenstrahl liegt. Aus der Punktbeugung konnte die pseudo-hexagonale *a*-Achse zu 5,17–5,21 Å ermittelt werden, was mit den Literaturwerten für *Schichtsilikate* (5,14–5,33 Å) befriedigend übereinstimmt. Eine genaue Differenzierung der *Schichtsilikate* untereinander ist auf diesem Wege nicht möglich, da sie sich hauptsächlich in der kristallographischen *c*-Achse, nicht aber in der *a*-Achse unterscheiden. Immerhin darf aus der Farbe geschlossen werden, daß es sich bei der grünen Farbe um *Glaukonit* (Grünerde) handelt, bei den Ockerfarbtönen dagegen um einen mehr oder weniger mit Eisen (III)-Verbindungen verunreinigten *Kaolinit*.

Besonders aufschlußreich war die elektronenmikroskopische Untersuchung der hellblauen Proben. Durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure konnte das Pigment stark angereichert werden, und im Elektronenmikroskop zeigten sich zahlreiche Spaltstücke des als *Ägyptischblau* bekannten tetragonalen Schichtsilikats  $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$  (Tafel 25, 2). Die Auswertung ergab einen Wert von 7,27–7,38 Å für die *a*-Achse, was mit dem Literaturwert von 7,30 Å gut übereinstimmt. Weitere Verbindungen konnten auf diesem Wege nicht identifiziert werden.

## RÖNTGENOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNG

### Experimentelles

Die Methode der Röntgenbeugung für pulverförmige Substanzen wurde von Debye und Scherrer eingeführt. Sie beruht auf demselben Phänomen wie die Elektronenbeugung, bedient sich jedoch der Röntgenstrahlung mit einer rund zomal höheren Wellenlänge, wodurch gemäß dem Bragg'schen Beugungsgesetz

$$n \cdot \lambda = 2 d \cdot \sin \theta$$

( $\lambda$  = Wellenlänge,  $d$  = Gitterebenenabstand,  $h$  = Beugungsordnung)

die Beugungswinkel  $\theta$  bedeutend größer ausfallen und damit das Diagramm dehnen. Dies erleichtert die Auswertung. Wir benutzten anstelle der herkömmlichen Debye-Scherrer-Zylinderkamera eine hochauflösende Guinier-Kamera nach de Wolff<sup>10</sup>, welche mittels eines gebogenen Quarzkristalls die Röntgenstrahlung fokussiert und dadurch die Dispersion bedeutend verbessert. Die Pigmentprobe isolierten wir durch Abkratzen der obersten Schicht. Teilweise reicherten wir das Pigment durch Auskochen der Probe mit Säure an; dadurch kann das Calciumcarbonat des Mörtels, also der Hauptbestandteil auch in der obersten Schicht, beseitigt werden. – Die mit der Guinier-Kamera erhaltenen Diagramme zeigen links außen einen Null-Strich, dann einen vier bis zwanzig Millimeter breiten Bereich weißer Röntgenstrahlung und daran anschließend die Reflexe. Ihr Abstand von der Nullmarke, in mm gemessen, ist das Vierfache des Bragg'schen Beugungswinkels  $\theta$ .

### Ergebnisse

Sämtliche Proben zeigten zunächst bloß *Calcit*  $\text{CaCO}_3$  (den abgebundenen Kalk des Mörtels) sowie etwas *Quarz*  $\alpha\text{-SiO}_2$  (Sandzuschlag zum Kalkmörtel) an. Einzig die dunkelroten und hellblauen Fragmente ergaben nach dem Anreichern des Pigments weitere Verbindungen (Tafel 25, 3 und 4). Die roten Fragmente bestehen demnach aus *Hämatit*  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (auch Pompejanischrot oder Polierrot genannt) sowie etwas *Ägyptischblau*  $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ . Dabei liegt das letztgenannte in größeren Körnern vor, während der Hämatit feindispers ist. Die blauen Fragmente bestehen aus dem bereits elektronenmikroskopisch festgestellten Ägyptischblau.

Weitere Bestandteile konnten auf diesem Wege nicht gefunden werden. Insbesondere konnten wir die zweifellos vorhandenen Tonmineralien (z. B. Glaukonit in grünen Proben) nicht nachweisen, da diese offenbar nur in sehr kleiner Konzentration vorhanden sind (unter 0,1 bis 0,5%).

<sup>10</sup> P. M. de Wolff, Acta Cryst. 1, 1948, 207–211.



## UNTERSUCHUNG MITTELS RÖNTGENFLUORESZENZ-SPEKTROMETRIE

### Experimentelles

Beim Aufprall von Röntgenstrahlung auf Materie wird diese zur Aussendung eigener Röntgenstrahlung, sog. Fluoreszenzstrahlung, angeregt. Im Gegensatz zur Röntgenbeugung, die am Kristallgitter stattfindet, ist die Röntgenfluoreszenz ein Prozeß der Elektronenhülle der Atome und hat mit dem Kristallgitter gar nichts zu tun. Die beiden Prozesse finden somit völlig unabhängig voneinander und gleichzeitig statt; sie können also zwei Aussagen liefern. Die Fluoreszenzstrahlung ist eine Funktion der Kernladungszahl der Atome; mit andern Worten kann durch Röntgenfluoreszenz-Spektrometrie die Art und Menge der in einer Substanz vorhandenen Atome ermittelt werden.

Für die Röntgenfluoreszenzanalyse konnten Malereifragmente der Abmessungen ca.  $2 \cdot 2 \text{ cm}^2$  ohne Vorbehandlung unmittelbar in die Apparatur (Abb. 4) eingesetzt werden. Auf diese Weise wurde der Elementenbestand bis in eine Tiefe von rund  $0,01 \text{ mm}$  erfaßt. Als Ergebnis erhält man ein Spektrum von Linien, deren Lage für ein Element charakteristisch ist, und deren Höhe eine Funktion der Konzentration darstellt.

Die Methode erfaßt leichtere Elemente als Magnesium nicht, sodaß uns leider gerade die interessanten Elemente Kohlenstoff und Stickstoff (Bestandteil von Proteinen) entgehen. Das Problem des Bindemittels läßt sich somit auf diese Weise nicht angehen.

### Ergebnisse

Als Beispiele geben wir die Röntgenfluoreszenz-Spektrogramme von zwei Proben wieder (Abb. 5). Die der Anregungsstrahlung entsprechenden Linien von Wolfram sind weggelassen.

Folgende Elemente wurden auf diesem Wege nachgewiesen:

Farbe des Fragments	Gefundene Elemente (in der Reihenfolge abnehmender Menge)
Dunkelrot	Calcium, Eisen, Strontium, Kupfer
Ockergelb	Calcium, Eisen, Strontium
Grün	Calcium, Eisen, Mangan*, Strontium
Blau	Calcium, Kupfer, Strontium, Eisen, Mangan

\* nicht immer vorhanden

Die vorherrschenden und für die Farbpigmente charakteristischen Elemente sind demnach *Eisen* und *Kupfer*, und die Hauptmasse der erfaßten Schicht von etwa  $0,01 \text{ mm}$  Tiefe besteht aus Calciumcarbonat (Kalk), das heißt abgebundenem Mörtel. Das miterhaltene Strontium ist

Begleitsubstanz des Calciums. Die Befunde stehen im Einklang mit den bereits genannten.

## UNTERSUCHUNGEN MIT DER ELEKTRONENMIKROSONDE

### Das Gerät

Die Elektronenmikrosonde ist eine Abart des Elektronenmikroskops. In gleicher Weise wie bei diesem wird in der Mikrosonde ein Elektronenstrahl erzeugt und fokussiert. Das Objekt wird jedoch nicht wie beim Elektronenmikroskop durchstrahlt, sondern oberflächlich abgetastet. Durch den Aufprall des einen Durchmesser von etwa  $1 \mu (= 0,001 \text{ mm})$  aufweisenden Elektronenstrahls entsteht ähnlich wie bei der oben beschriebenen Versuchsanordnung eine Röntgenfluoreszenzstrahlung, aus der sich Art und Menge der am Einschlagsort vorhandenen Elemente bestimmen lassen. Durch streckenweises Abtasten des Objekts kann ein Konzentrationsprofil längs einer bestimmten Linie ermittelt werden. Es kann auch eine Fläche zeilenweise abgetastet und auf einem Leuchtschirm die dabei auftretende Röntgenstrahlung sichtbar gemacht werden. Das Bild zeigt dann das Röntgenlicht einer einzigen Elementart an; und zwar leuchtet die Stelle des jeweiligen Elements hell auf dunklem Untergrund auf. Durch Superposition mehrerer solcher Aufnahmen und Vergleich mit lichtmikroskopischen Aufnahmen sowie allfälligen Streckenprofilen kann der Elementbestand des Untersuchungsobjekts auf wenige tausendstel Millimeter genau lokalisiert werden.

Das Verfahren der Mikrosonde ist demnach nahe verwandt mit demjenigen der Röntgenfluoreszenz-Spektrometrie; es handelt sich um nichts anderes als *Mikroröntgenfluoreszenz*. Vorteilhaft ist die geringe Eindringtiefe des Elektronenstrahls (ca.  $0,001 \text{ mm}$ , also etwa zehnmal weniger als im Falle der Röntgenfluoreszenz); dadurch erhält man keinen Beitrag der unterhalb der allerobersten Materieschicht liegenden Substanz. In unserem Falle bedeutet das, daß der unter der sehr dünnen Pigmentschicht befindliche Putz nicht stört.

### Experimentelles

Die Malereifragmente wurden für die Untersuchung in der Mikrosonde auf die Größe ca.  $0,5 \cdot 0,5 \text{ cm}^2$  zugeschnitten und in einem Hochvakuum-Metallbedampfungsgesäß mit einer sehr dünnen Nickelschicht belegt (rund  $10 \text{ \AA} = 10^{-7} \text{ cm}$  dick; macht die Probenoberfläche elektrisch leitend). Dieses Material wurde gewählt, weil nach den bisher vorliegenden Befunden nicht mit der Anwesenheit von Nickel gerechnet werden mußte. Die Proben wurden sodann durch Profil- und Flächenauf-

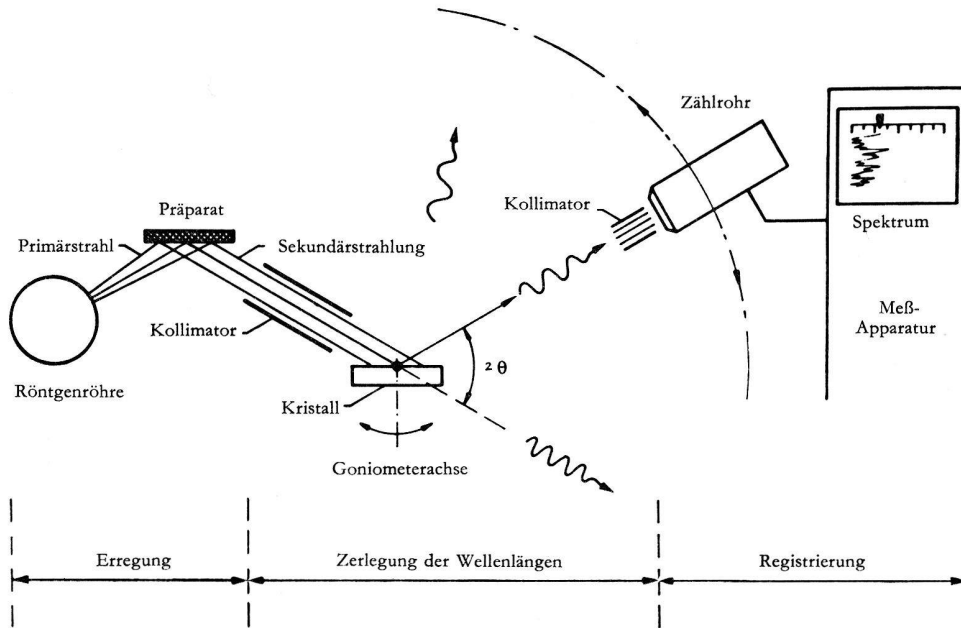


Abb. 4. Versuchsanordnung für Röntgenfluoreszenz-Spektrometrie. Registriert werden die Intensität der im Präparat erzeugten Röntgenstrahlung und der Winkel  $2\theta$ , der ein Maß für die Wellenlänge dieser Strahlung und damit für die für sie verantwortliche Atomart darstellt.

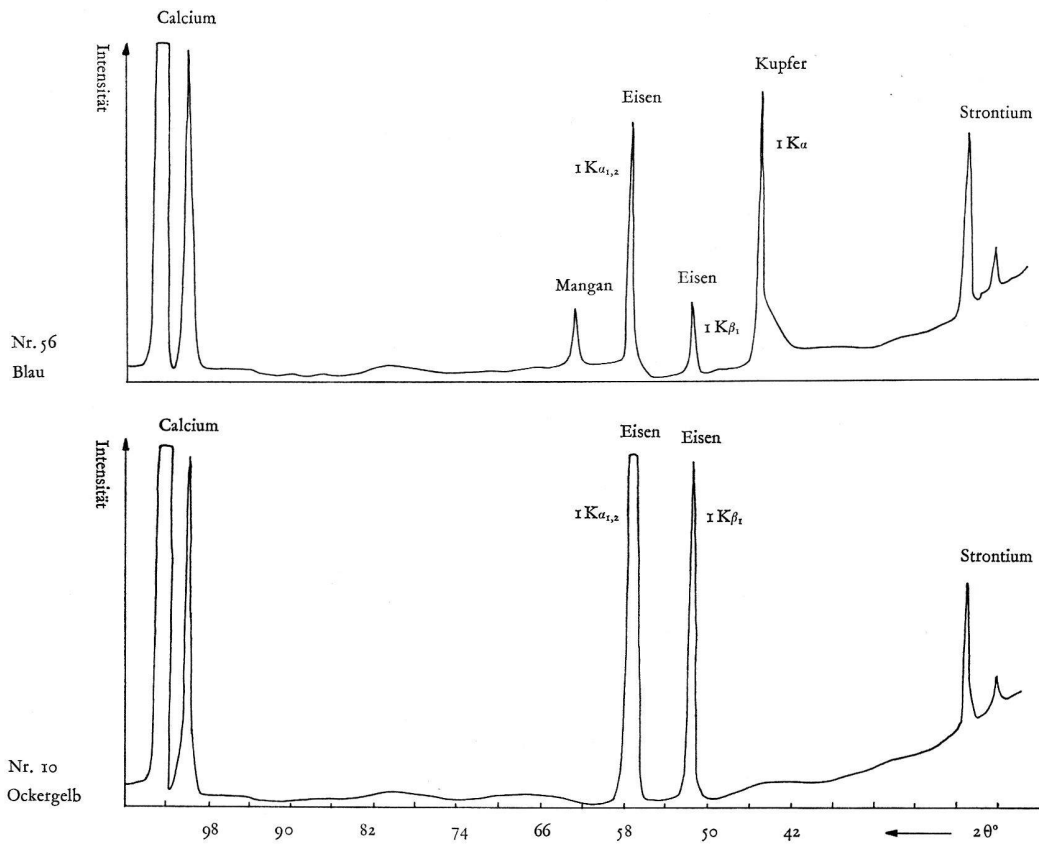


Abb. 5. Röntgenfluoreszenz-Spektrum eines blauen Fragments (oben) und eines ockergelben Fragments (unten). Analysatorkristall: LiF. Das obere Diagramm zeigt außer dem Kalkmörtel (Calcium, Strontium) Kupfer, Eisen und Mangan an. Das untere Diagramm zeigt außer dem Mörtel nur Eisen an.

nahmen untersucht. Aufschlußreicher versprochen *Querschnitte* zu werden, da sie Auskunft über den Tiefenaufbau geben konnten. Für diesen Zweck wurden die Mauerfragmente in monomeres Methylmethacrylat eingebettet, durch 24stündiges Erwärmen auf 50°C die Masse zu einem harten, glasklaren Block auspolymerisiert und dieser zuletzt angeschliffen und poliert.

### Ergebnisse

Die erhaltenen Ergebnisse bestätigen die schon eingangs erwähnte unterschiedliche Qualität der Pigmentschichten. Während die *blauen* Fragmente eine rund 100  $\mu$  dicke und sehr grobkörnige, von der Oberfläche her stark korrodierte Pigmentschicht aufweisen, betragen die Pigmentschichtdicken bei *ockerfarbenen und grünen* Fragmenten höchstens 20  $\mu$ . Diese dünnen Schichten sind sehr gut geglättet und in ihrem Inneren feindispers und homogen. Dementsprechend haben sie nur eine geringe oder gar keine Korrosion erlitten. *Rote* Fragmente nehmen eine Zwischenstellung ein; da sie die groben Körner des Ägyptischblaus als Nebenbestandteil enthalten, ist der Schichtaufbau fast so inhomogen wie bei blauen Fragmenten. Tafel 26, 1 zeigt vier Fluoreszenzaufnahmen einer blauen Probe. Es ist stets ein und derselbe Anschliff wiedergegeben, und die Stellen, an welchen das jeweilige Element auftritt, leuchten hell auf. Eine Tiefenskala am Rande zeigt, daß in diesem Falle die groben, kupferhaltigen Körner des Ägyptischblaus in einer Schicht von rund 50  $\mu$  Stärke auftreten. Am Grunde dieser Pigmentschicht folgt eine siliziumreiche (d. h. sandhaltige), dünne Zwischenschicht. Darunter findet sich eine keilförmige Kalkschicht, und an diese anschließend wurde offenbar ein größeres Sandkorn getroffen. Das Eisen tritt hauptsächlich in der Pigmentschicht auf.

Das senkrecht zur Probenoberfläche an einem blauen Fragment aufgenommene Profil (Abb. 6) entspricht diesem heterogenen Aufbau. Statt Eisen wird hier neben Silizium, Calcium und Kupfer noch Aluminium wiedergegeben; dieses steigt (ebenso wie das Silizium) im Oberputz sprunghaft an und deutet auf Alumosilikate.

Tafel 26, 2 gibt die Verteilung der vier Elemente Silizium, Calcium, Kupfer und Eisen im Anschliff eines roten Fragments wieder. Die Probenoberfläche ist hier etwas glatter, die Pigmentschicht aber etwa gleich dick wie im ersten Beispiel. Diese enthält vor allem Eisen, dann aber auch drei grobe Körner des kupferhaltigen Ägyptischblaus. Die Bilder der Elektronenremission, die wir hier nicht photographisch wiedergeben, lassen an dieser Probe ebenso wie an der blauen eine Zwischenschicht zwischen Pigment und Oberputz erkennen. Ihre Stärke beträgt 20–40  $\mu$ . Wir betrachten sie als eine Marmorkalkschicht, wie sie mehrfach schon früher beob-

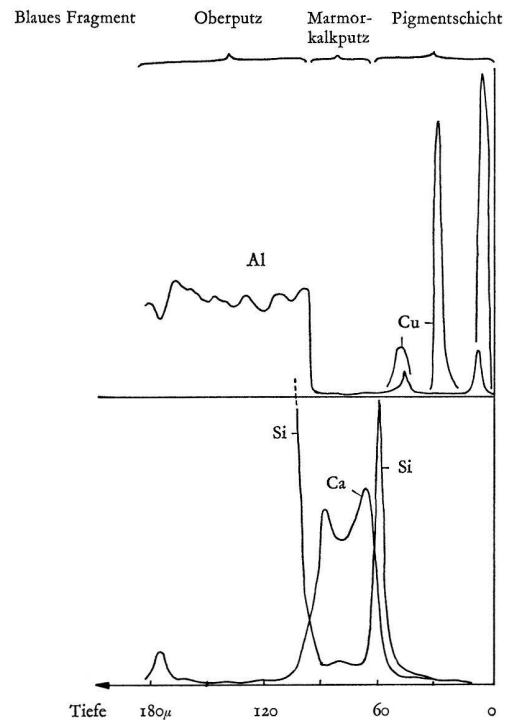


Abb. 6. Konzentrationsprofil eines blauen Fragments. Im Oberputz taucht neben Silizium Aluminium auf; es wurde offenbar ein Alumosilikat-Korn getroffen. – Die drei Maxima der Kupferkonzentration in der Pigmentschicht deuten drei Kornanhäufungen des relativ groben Ägyptischblaus an.

achtet wurde. Da Marmor und abgebundener Kalk des Mörtels dieselbe chemische Zusammensetzung und dieselbe Kristallstruktur aufweisen, ist eine Unterscheidung von Oberputz und Marmorkalkschicht nur auf Grund der Homogenität und der Korngröße möglich.

Ein Tiefenprofil an einem roten Fragment (Abb. 7) bestätigt den beschriebenen Aufbau. In der Pigmentschicht wechseln Kupfer und Eisen sowie Calcium und Silizium je miteinander ab. Der weitgehend parallele Verlauf der Silizium- und Kupferkonzentration innerhalb dieser Schicht deutet auf Ägyptischblau. Unter der Pigmentschicht verschwindet das Kupfer, und Eisen und Silizium fallen auf geringfügige Mengen ab, während die Calciumkonzentration stark ansteigt.

Tafel 26, 3 zeigt schließlich die analogen Aufnahmen einer grünen Probe. Da nirgends Kupfer auftritt, ist dieses Bild weggelassen. Die Aufnahmen zeigen eine ebenso dünne wie glatte und homogene Pigmentschicht, in der Silizium und Eisen (nebst dem allgegenwärtigen Kalk des Mörtels) Hauptbestandteile sind.

Das entsprechende Tiefenprofil (Abb. 8) gibt außer den drei genannten Elementen noch die Kaliumkonzentration wieder. Diese verläuft in der Pigmentschicht weitgehend parallel der Eisenkonzentration, was mit der Annahme von Glaukonit (Grünerde) als dem färbenden Körper in Einklang steht; Glaukonit ist ein

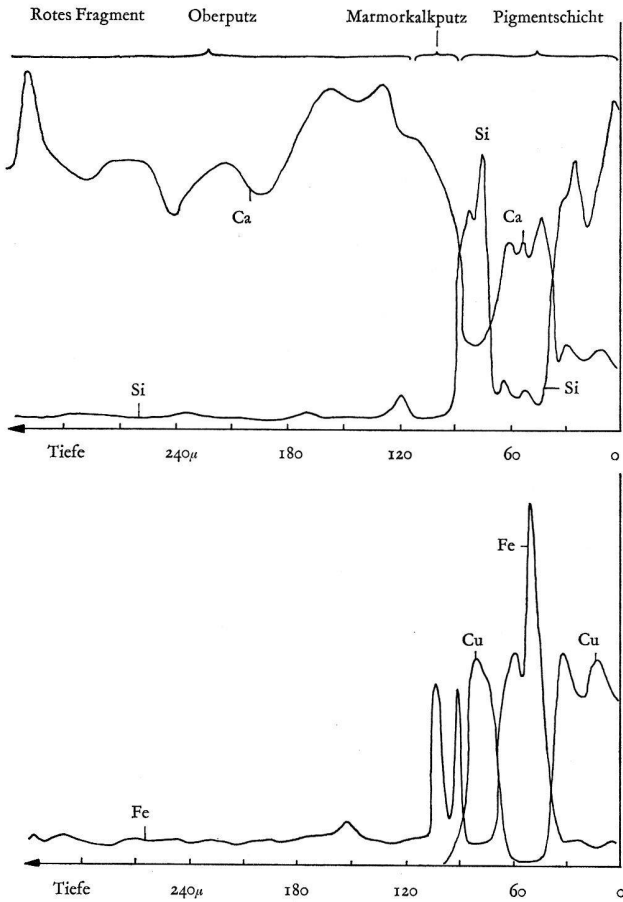


Abb. 7. Konzentrationsprofil eines roten Fragments. Die Kupfer- und Eisenmaxima deuten auf ein Gemisch nebeneinanderliegender Hämatit- und Ägyptischblaukörner in der Pigmentschicht.

kaliumhaltiges Eisensilikat aus der Gruppe der Tonminerale. Seine Zusammensetzung schwankt und kann nicht in einer einfachen Formel wiedergegeben werden. Auch an diesem grünen Malereifragment kann die bereits erwähnte Zwischenschicht zwischen Pigment und Oberputz im Lichte der rückgestreuten Elektronen beobachtet werden.

#### DISKUSSION DER BEFUNDE

Aus den verschiedenen Untersuchungen läßt sich ersehen, daß die auch makroskopisch nicht besonders gut gefertigten Wandmalereien von Münsingen und Hölstein – die Stücke waren durchwegs höchstens 2 bis 3 cm dick – von eher *schlechtem Feinbau* zeugen. Auf einer groben Unterputzschicht konnte eine einzige Oberputzschicht sowie eine Marmorkalkschicht festgestellt werden, während Klinkert für die pompejanischen Wandmalereien höchster Qualität einen viel größeren Aufwand voraussetzt. Aus den vorliegenden Proben läßt sich die Folgerung ziehen, daß die in feindisperser Form

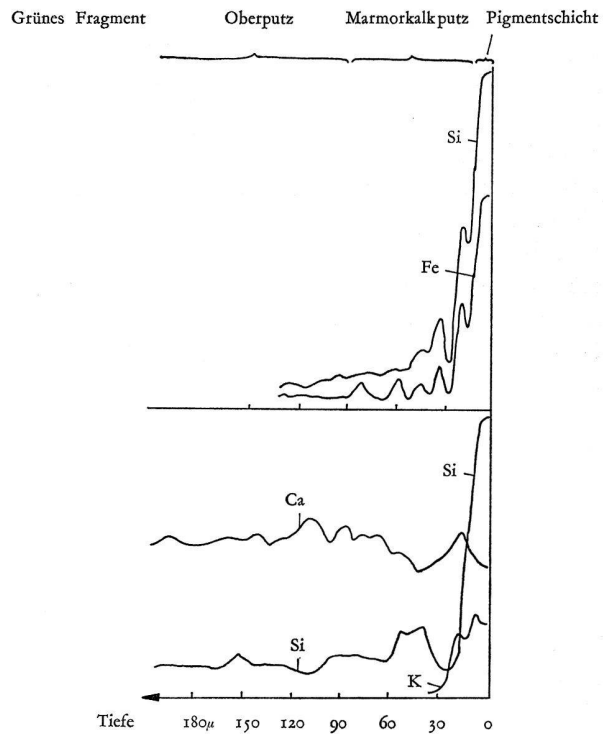


Abb. 8. Konzentrationsprofil eines grünen Fragments. Beispiel für eine extrem dünne und glatte Pigmentschicht, wahrscheinlich echte Buon Fresco-Technik. Die parallel zueinander verlaufende Konzentration von Silizium, Kalium und Eisen in der Pigmentschicht ist charakteristisch für Grünerde (Glaukonit). Die zweimal registrierte Siliziumkonzentration zeigt geringfügige Abweichungen; der Elektronenstrahl ist somit beim zweiten Durchgang nicht genau in der Spur des ersten Durchgangs verlaufen.

vorliegenden Pigmente (grüne, gelbe, Ockerfarbtöne) in *dünner* und guterhaltener Schicht aufgetragen wurde, während die blaue, ziemlich grobkristalline Farbe in *dicker* und nachträglich stark ankorrodierter Schicht aufgetragen wurde. Aus den vorliegenden Befunden läßt sich ferner schließen, daß die erste Gruppe von Pigmenten durch das Auftragen in den noch feuchten Bewurf zu einer festen Kalksinterbildung abgebunden hat, während die blaue Farbe schlechter haftet und möglicherweise noch ein weiteres Bindemittel verwendet wurde. Die Frage organischer Bindemittel (z. B. Leim, Wachs, Kasein und dgl.) konnte mit unseren Verfahren nicht schlüssig beantwortet werden. – Die roten Proben nehmen eine Zwischenstellung zwischen den beiden Extremen ein.

Zusammenfassend darf man wohl der Vermutung Ausdruck geben, daß die vorliegenden Malereifragmente von einem Handwerker der Provinz und nicht von einem erstrangigen Fachmann stammen. Nach allen bisherigen Publikationen zu schließen darf ein Vergleich mit den hochwertigen pompejanischen Wandmalereien nicht gezogen werden.

Die Genauigkeit der erhaltenen Ergebnisse ist bloß qualitativ. Eine quantitative Auswertung der Mikrosondenprofile wäre zwar theoretisch möglich, erfordert aber einen so erheblichen Aufwand mit Eichproben, daß wir davon abgesehen haben. Der schwerwiegendste Nachteil ist auch hier nicht Nichtauffindbarkeit leichter Elemente durch die Mikrosonde. Gerade die Bindemittelfrage könnte durch den Nachweis von Stickstoff entscheidend geklärt werden. Die aufgenommenen Bilder im Lichte absorbiertes oder rückgestreuter Elektronen konnten hierzu keinen Beitrag leisten, obwohl sie prinzipiell zwischen leichteren und schwereren Elementen differenzieren.

#### ZUSAMMENFASSUNG

An römischen Wandmalereifragmenten (Tafel 27) aus Münsingen und Hölstein wurden Stoffbestand und Aufbau der Schichten untersucht. Durch Elektronenbeugung ließen sich in den Pigmentschichten *Tonmineralien* und *Ägyptischblau* identifizieren. Durch Röntgendiffraktion konnte in der Pigmentschicht ferner *Hämatit* nachgewiesen werden; die Hauptmasse besteht jedoch aus abgebundenem *Kalk* und beigemengtem *Quarzsand*. Gips war, wie zu erwarten, in keinem Falle vorzufinden.

Durch Röntgenfluoreszenz der Oberfläche bis in eine Tiefe von  $10 \mu$  ermittelten wir den Bestand an schweren Elementen (d. h. ab Magnesium); außer den bereits genannten Verbindungen fanden wir regelmäßig Strontium als Begleiter des Calciums sowie gelegentlich Aluminium und Kalium.

Mikroröntgenspektrometrische Tiefenprofile ergaben, daß die grünen Pigmente aus *Grünerde* (Glaukonit) bestehen, während die gelben, ockerfarbenen und bräun-

lichen Töne mehr oder weniger eisenreiche Tone darstellen.

Aus dem Vergleich der lichtmikroskopischen und mikroröntgenspektrometrischen Befunde läßt sich folgender Schichtaufbau der Malereifragmente ableiten:

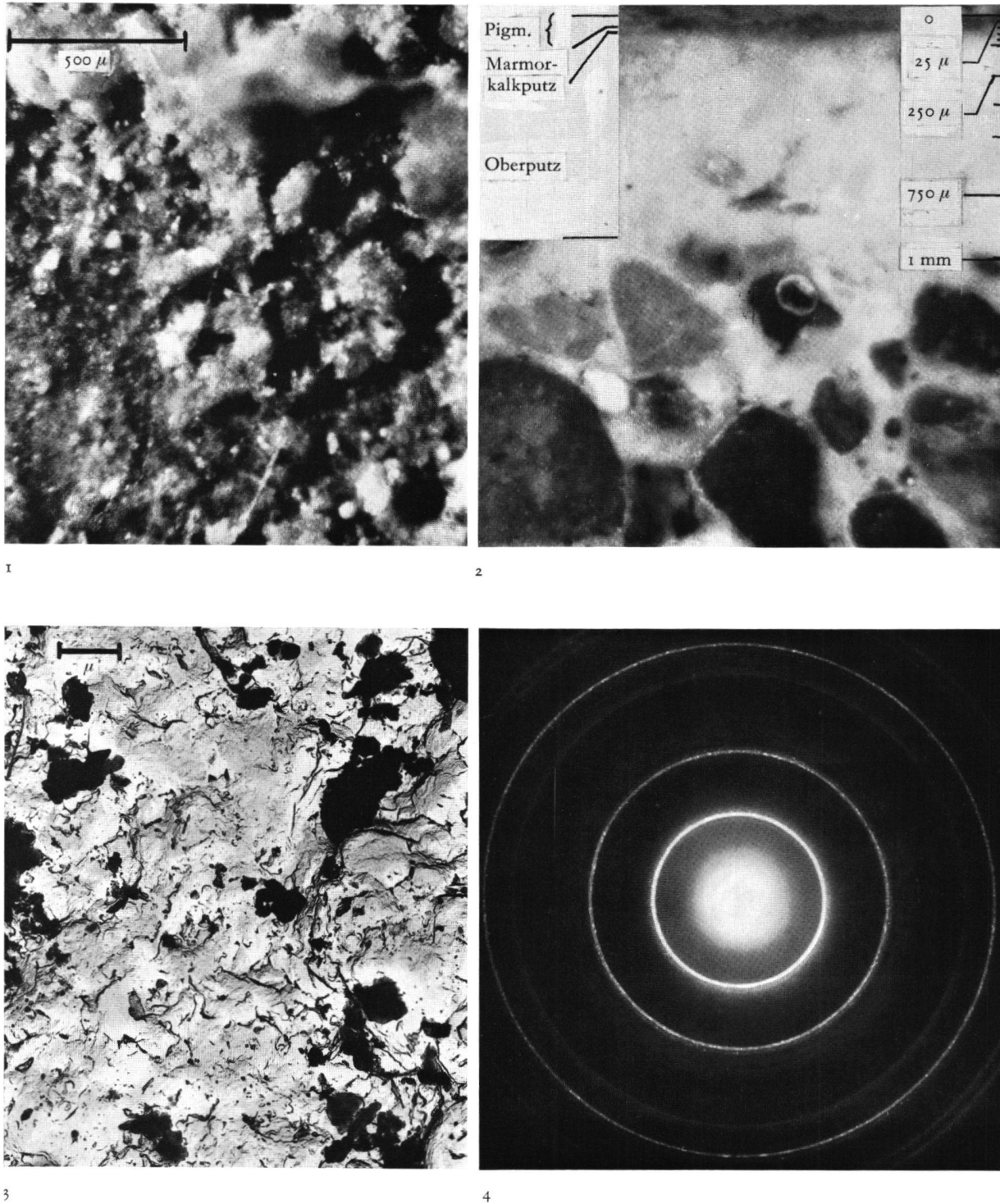
1. Kalk — Sand — Schicht mit Farbkörper,  $20-100 \mu$
2. Feine Marmorkalkschicht,  $20 \mu$
3. Oberputz, rund  $1 \text{ mm}$
4. Unterputz,  $2-3 \text{ cm}$

Außer der blauen und roten Farbe vermuten wir Auftragung a fresco. — Der technische Aufwand ist, gemessen an pompejanischen Vorbildern, eher bescheiden<sup>11</sup>.

#### Bildnachweis

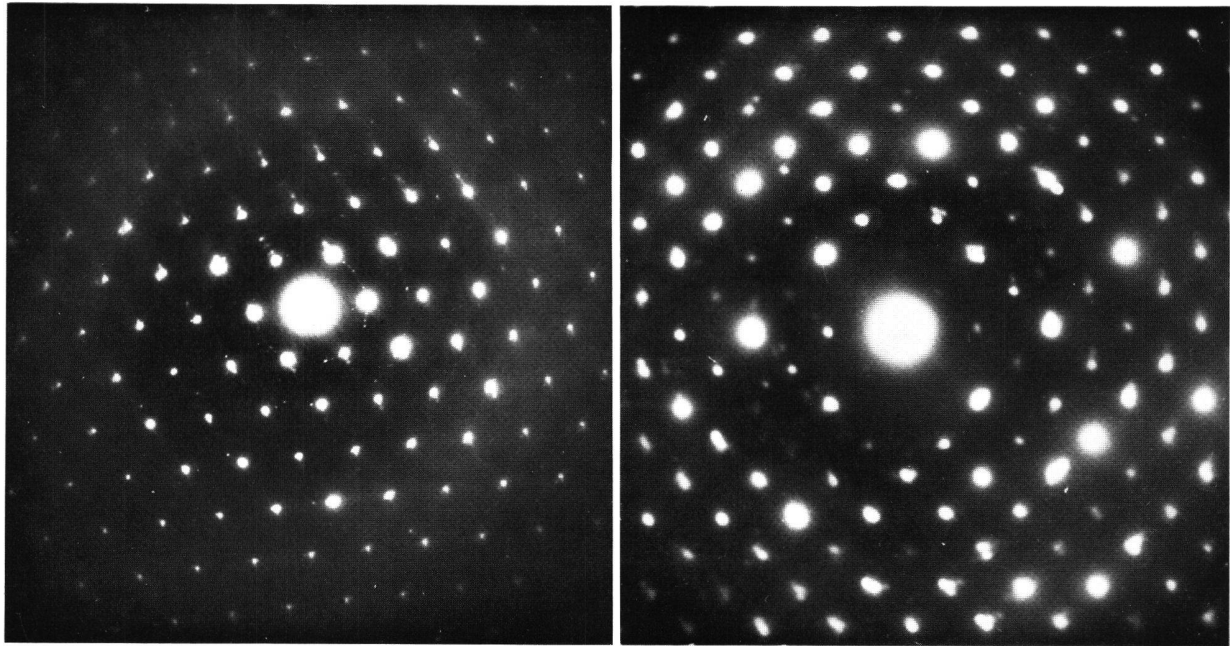
- Abb. 1: Aus Picht-Heydenreich, Einführung in die Elektronenmikroskopie, Berlin 1966  
 Abb. 2.: Aus Ardenne, Tabellen zur angewandten Physik, Bd. 1, Berlin 1962  
 Abb. 3: Aus Reimer, Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden, Berlin 1967, verändert  
 Abb. 4: Aus Arsuffi, Die Röntgenspektroanalyse, NZZ Nr. 1165 vom 6. April 1960  
 Abb. 5-8: Zeichnungen des Autors  
 Tafeln 24-26: Photos des Autors  
 Tafel 27: Clichés Acta Bernensia Bd. 4

<sup>11</sup> Der Autor dankt Herrn G. Burri sowie dem Laboratorium für Mikroröntgenspektrometrie der Universität Bern für die Untersuchungen mit der Elektronensonde. Fräulein E. Ettinger, Herrn Fahrer und Herrn Portmann sei für verschiedene Arbeiten gedankt, dem Schweizerischen Nationalfonds für finanzielle Unterstützung und den nachstehenden Herren für wertvolle Ratschläge und Literaturhinweise: Dr. B. Kaposy (Historisches Museum, Bern), Dr. B. Mühlethaler (Chem.-Phys. Laboratorium des Schweizerischen Landesmuseums, Zürich), Dr. Brachert (Schweizerisches Institut für Kunstwissenschaft, Zürich), Dr. H. J. Plenderleith (British Museum, London), Dr. H. Kühn (Doerner-Institut der Bayerischen Staatsgemäldesammlungen, München), Prof. U. Hofmann (Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg). Herrn Dr. Grögler (Physikalisches Institut der Universität Bern) sei für die Diskussion der Mikrosondenprofile gedankt.



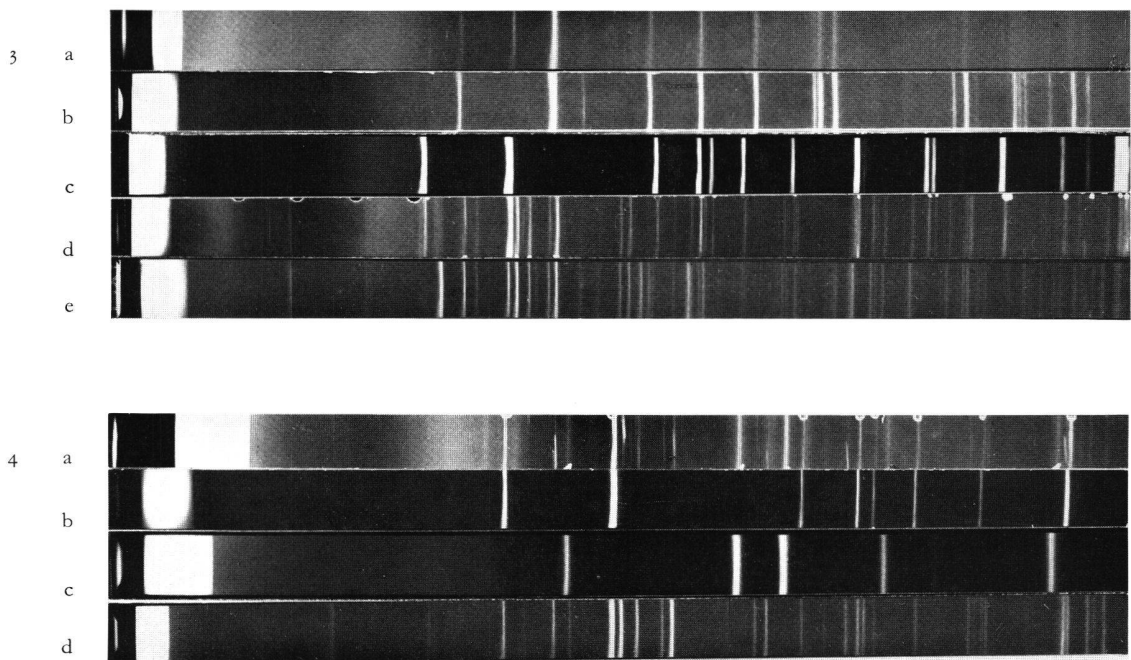
Tafel 24. 1: Lichtmikroskopische Auflichtaufnahme eines blauen, korrodierten Malereifragments. – 2: Dasselbe, jedoch im Anschliff, mit Bezeichnung der Bestandteile. – 3: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche eines Malereifragments (vgl. 1). Die dunklen Körner wurden beim Abdruck mitgerissen. – 4: Elektronenbeugungsdiagramm der mit einem Oberflächenabdruck mitgerissenen Substanz (vgl. 3). Das Diagramm zeigt Schichtsilikate (Tonminerale, z. B. Kaolinit) an.



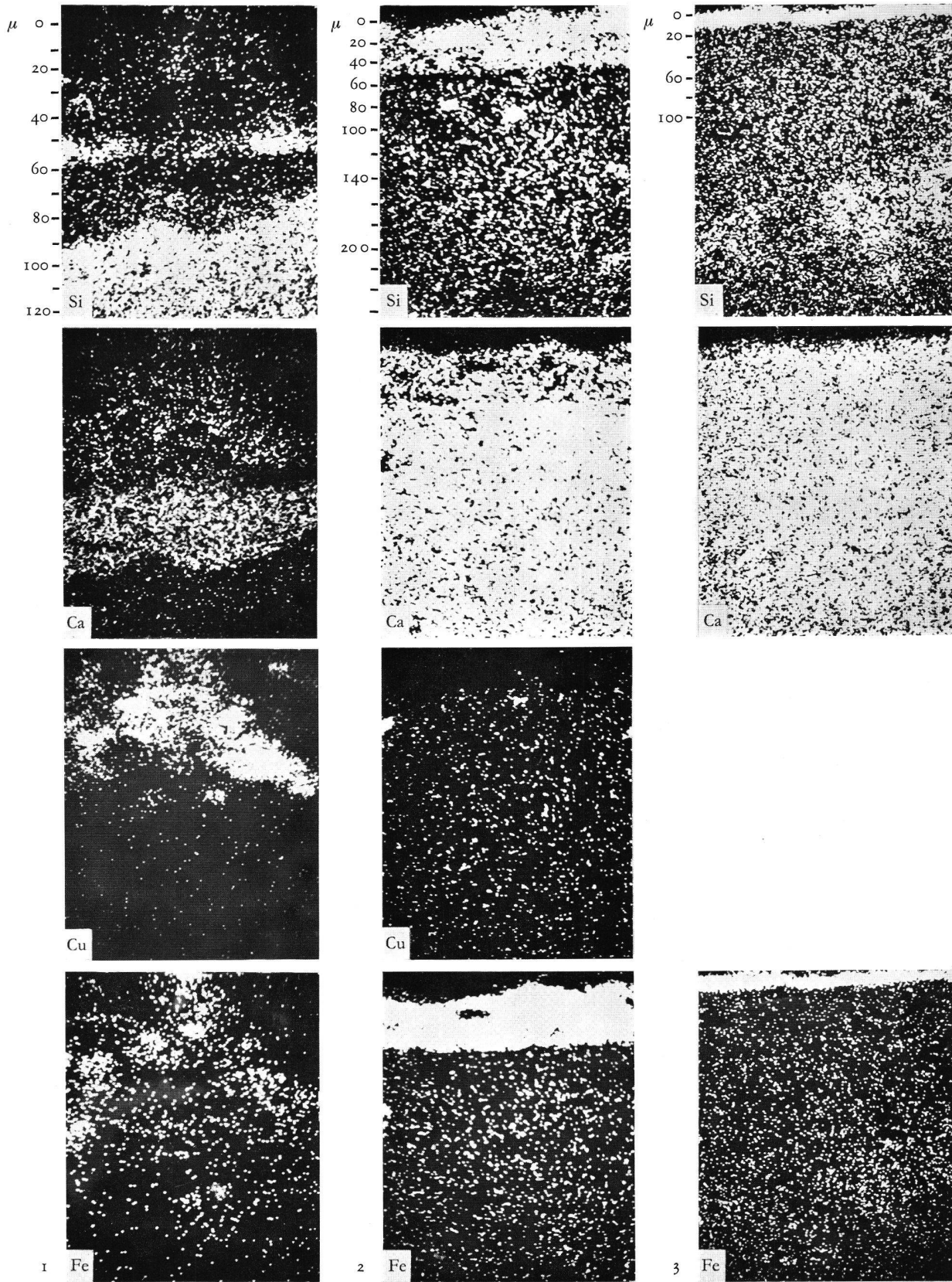


1

2

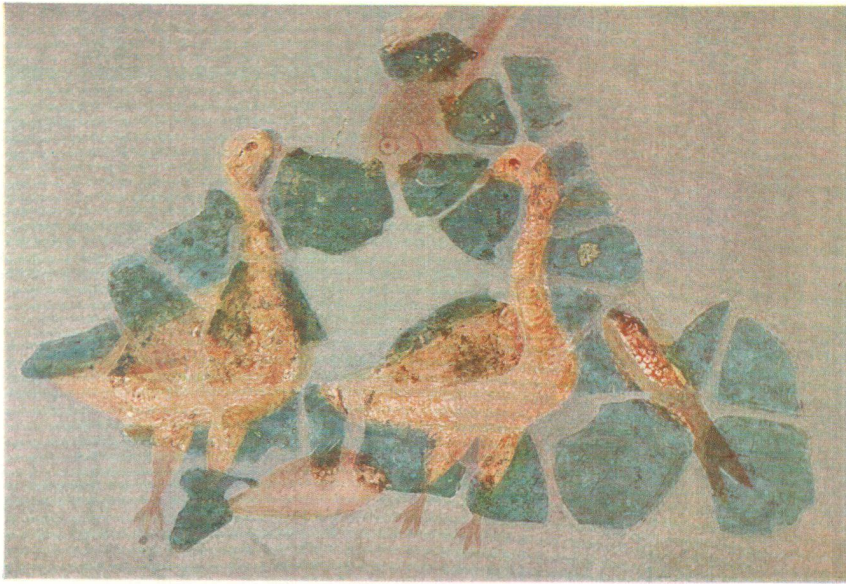


Tafel 25. 1: Elektronenbeugung eines Einkristalls von Grünerde (Glaukonit) aus einem grünen Fragment. Die Symmetrie der Punkte ist sechszählig. – 2: Elektronenbeugung eines Ägyptischblau-Einkristalls aus einem blauen Fragment. Im Gegensatz zu Glaukonit (vgl. Tafel 25, 1) zeigt dieses Diagramm vierzählige Symmetrie. – 3: Röntgenbeugungsdiagramme: a) Unbehandelte Pigmentschicht. Das Diagramm zeigt Reflexe von Calciumcarbonat (vgl. b), d. h. dem Kalkmörtel, sowie von wenig Quarz (vgl. c) als Sandzuschlag zum Mörtel an. Das Pigment ist nicht sichtbar. b) Vergleichsdiagramm von Calciumcarbonat (Calcit). c) Vergleichsdiagramm von Quarz. d) Präparat a nach Entfernen des Kalks durch Säure. Die Reflexe des Pigments sind sichtbar. Der Vergleich mit c ergibt Ägyptischblau; der Quarz (vgl. c) ist ebenfalls noch vorhanden. e) Vergleichsdiagramm von reinem, von uns hergestelltem Ägyptischblau. – 4: Röntgenbeugungsdiagramme: a) Pigmentschicht eines roten Malereifragments nach Entfernen des Kalks durch Säure. Das Diagramm setzt sich zusammen aus den Linien von Quarz (vgl. b), dem Sandzuschlag des Mörtels, Hämatit (vgl. c) und Ägyptischblau (vgl. d). b) Vergleichsdiagramm von Quarz. c) Vergleichsdiagramm von Hämatit. d) Vergleichsdiagramm von Ägyptischblau. (Anmerkung: Die Diagramme der Abb. 4 sind nicht mit denjenigen der Abb. 3 vergleichbar, da sie mit einer anderen Wellenlänge aufgenommen wurden.)

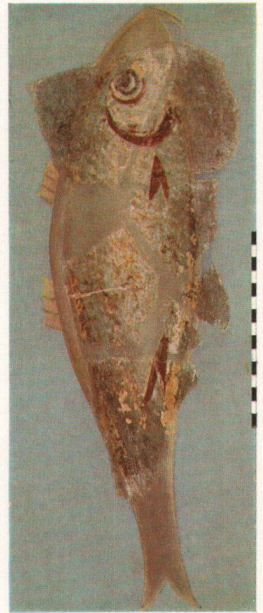


Tafel 26. Anschliffe eines blauen (1), roten (2) und grünen (3) Malereifragmentes im Lichte der Röntgenfluoreszenzstrahlung von vier bzw. drei Elementen. Am Rande ist ein Maßstab für die Probtiefe eingezeichnet. Der Ort des jeweiligen Elements ist hell. – Si = Silizium; Ca = Calcium, Cu = Kupfer, Fe = Eisen. – Korrektur: Die mit Cu und Fe bezeichneten Figuren von 1 sind um 180° zu drehen.





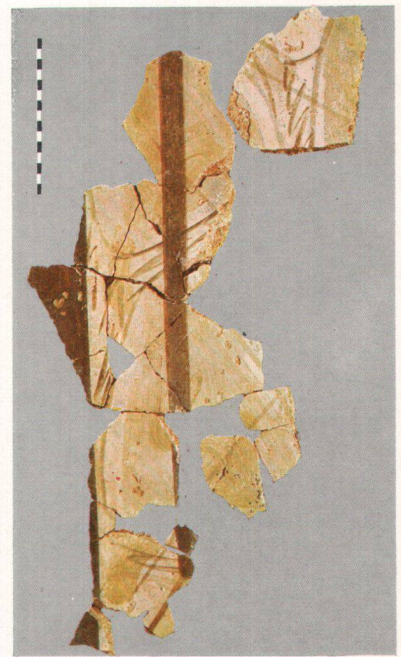
1



2



3



4