

# Pigmentanalyse römischer Fresken vom Magdalensberg (Kärnten) mittels Mikro-Ramanspektroskopie

NELE WELTER, CHRISTOF FLÜGEL UND WOLFGANG KIEFER

## Vitruv und die Farben

„... auf den Nachputz malt man lieber Ungeheuerlichkeiten als naturgetreue Nachbildungen von ganz bestimmten Dingen<sup>1</sup> (...) Was nämlich die Alten mit mühevoller und sorgfältiger Arbeit und durch Kunst zu erreichen suchten, das erreicht man jetzt durch Farben und deren schönes Aussehen.“<sup>2</sup>

Marcus Vitruvius Pollio (1. Jh. v. Chr.) zeigte sich im siebten Buch seines Werkes „de architectura“ nicht eben begeistert von der prunkvollen neuen Mode in der Wandbemalung. Dennoch beschrieb er detailliert Herkunft und Herstellung der natürlichen und künstlichen Pigmente, die zu seiner Zeit bekannt waren, und schuf damit die wichtigste antike Quelle zur Verwendung von Pigmenten in der römischen Wandmalerei.

## Die Fresken des Magdalensbergs „unter dem Laser“

Im Rahmen eines Forschungsprojektes über die Raman-spektroskopische Analyse von Pigmenten in römischen Wandmalereien der Provinzen Noricum, Raetien und Obergermanien wurden auch die Fresken vom Magdalensberg in Kärnten untersucht<sup>3</sup>.

Für eine umfassende Bestandsaufnahme der verwendeten Pigmente wurden 19 Putzstücke ausgewählt, die das gesamte Farbspektrum der Malereien wiedergeben. Die Proben stammen aus zwei Fundkomplexen: dem berühmten Iphigenie-Komplex (5 Proben, gefunden 1964<sup>4</sup>), der die ältesten Wandmalereien der Ostalpen (um 20 v. Chr.) darstellt (Abb. 1), und von Fresken aus dem „Plateaubau“ (14 Proben, gefunden 1990<sup>5</sup>) aus dem zweiten Viertel des 1. Jh. n. Chr.<sup>6</sup>, der als militärischer Verwaltungsbau (Principia) angesprochen wurde.

Das Farbspektrum der Malereien des „Plateaubaus“ ist umfangreich, jedoch eher schlicht gehalten: Neben Weiß, Schwarz, Gelb, Rot, Dunkelrot, Grün und Blau findet sich

auf einem Stück aber auch ein feiner goldener Streifen, der besondere Aufmerksamkeit verdient. Die Farben sind sehr kräftig und teilweise auch noch in sehr dicker Auftragung erhalten.



Abb. 1: Magdalensberg: Iphigenie Taurica. Um 20 v. Chr. Aufn. U. P. Schwarz

| Fundstelle Plateaubau |                                |
|-----------------------|--------------------------------|
| Probenbezeichnung     | Farben                         |
| mag9a                 | rot                            |
| mag9b                 | gelb                           |
| mag9c                 | dunkelrot                      |
| mag9d                 | schwarz                        |
| mag9e                 | weiß                           |
| mag9f                 | gelb, rot                      |
|                       |                                |
| mag10                 | gold, dunkelrot, blau          |
|                       |                                |
| mag11                 | rot, gelb, grün, schwarz, weiß |
| mag12a                | grün                           |
| mag12b                | schwarz                        |
|                       |                                |
| mag13a                | blau                           |
| mag13b                | rot                            |
| mag13c                | gelb                           |
| mag13d                | weiß                           |

Tab. 1: Fragmente des „Plateaubaus“

Die fünf Stücke des Iphigenie-Komplexes zeichnen sich dagegen durch eine ausgefallene Farbauswahl von hoher Qualität aus. Neben Blau, Grünblau und Schwarz finden sich hier seltenere Töne wie Violett, Rosa und ein auffallend leuchtendes Rot (auf eine detaillierte Einordnung der Farbtöne mittels der „Munsell Soil Colour Chart“ wird hier der Übersicht halber verzichtet).

| Fundstelle Iphigenie-Komplex |                            |
|------------------------------|----------------------------|
| Probenbezeichnung            | Farben                     |
| mag8a                        | rot                        |
| mag8b                        | blau                       |
| mag8c                        | gelb                       |
| mag8d                        | rosa                       |
| mag8e                        | violett, grünblau, schwarz |

Tab. 2: Fragmente des Iphigenie-Komplexes

## Ramanspektroskopie: die Methode<sup>7</sup>

Der Raman-Effekt beruht auf der Wechselwirkung von Licht und Materie. Werden Moleküle mit Licht einer bestimmten Wellenlänge bestrahlt, so wird das eingestrahelte Licht von diesen gestreut. Zerlegt man dieses gestreute Licht spektral, so zeigt sich, dass ein kleiner Teil nach der Wechselwirkung mit dem Molekül eine andere Wellenlänge hat als zuvor. Die Wellenlängen des gestreuten Lichts werden in einem Spektrum aufgezeichnet. Dieses so genannte Ramanspektrum ist so charakteristisch, dass es wie ein „Fingerabdruck“ zur Identifizierung des Moleküls dienen kann. Auf diese Weise können Moleküle in allen Aggregatzuständen charakterisiert werden, egal ob gasförmig, flüssig oder kristallin. Der indische Physiker Sir Chandrasekhara Venkata Raman entdeckte diesen Effekt schon 1928. Da der Anteil des inelastisch (also unter Energieänderung und damit Wellenlängenänderung) gestreuten Lichts aber nur überaus klein ist, war es lange Zeit schwierig, die Ramanstreuung zu messen. Erst mit der Entwicklung leistungsstarker Laser seit den 1960er Jahren gewann die Ramanspektroskopie immer größere Bedeutung. Heute beschäftigen sich viele Arbeitsgruppen auf der ganzen Welt mit dieser Methode und nutzen den Raman-Effekt zur Materialuntersuchung und Strukturaufklärung in so vielfältigen Bereichen wie Physik, Mineralogie, Chemie, Biologie und Medizin.

Der Arbeitsbereich des Ramanspektroskopikers ist aber nicht mehr allein auf die Naturwissenschaften beschränkt. In den vergangenen Jahren wurden im Rahmen interdisziplinärer Zusammenarbeit viele naturwissenschaftliche Untersuchungen zur Unterstützung archäologischer Arbeiten angefertigt<sup>9</sup>. Gegenüber anderen Techniken weist die Ramanspektroskopie große Vorteile auf, da sie eine zerstörungsfreie Untersuchungsmethode darstellt, die ohne Probenpräparation auskommt. Neueste Entwicklungen hin zu kleinen, mobilen Raman-Messgeräten ermöglichen sogar einen Einsatz vor Ort im Museum oder auf einer Grabung. Ägyptische Mumien<sup>10</sup>, griechische Keramik<sup>11</sup> und römische Mosaik<sup>12</sup> wurden bisher ebenso analysiert wie mittelalterliche Bücher<sup>13</sup> und Edelsteine<sup>14</sup>.

Römische Wandmalereikomplexe wurden Raman-Spektroskopisch bereits in Nord- und Mittelitalien (Pordenone, Trieste, Montegrotto<sup>15</sup>, Vicenza<sup>16</sup>, Grosseto<sup>17</sup>) sowie in Nordspanien (Burgos)<sup>18</sup>, der Ukraine (Kertch)<sup>19</sup> und England (Northampton)<sup>20</sup> untersucht.

Eine spezielle Variante der Ramanspektroskopie ist die Mikro-Ramanspektroskopie, die in der vorliegenden Arbeit zum Einsatz kam. Der Laserstrahl (Wellenlänge: 514 nm) wird hier mit einem Mikroskop gekoppelt (Abb. 2);

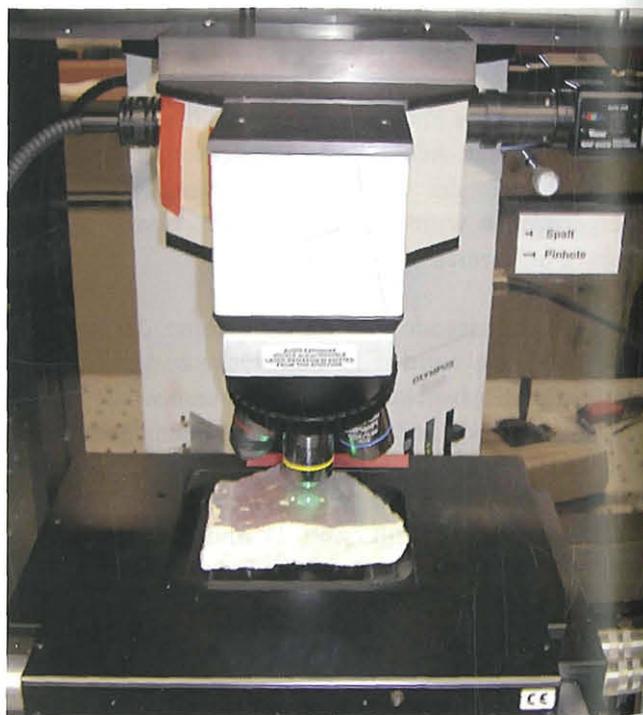


Abb. 2: Mikroskopaufbau des Mikroramanspektrometers. Aufn. N. Welter

über einen zugeschalteten Bildschirm können winzige Ausschnitte der Probe, im Bereich von 4–5 µm, wie zum Beispiel einzelne Kristalle ausgewählt und ohne störenden Hintergrund gemessen werden.

## Analytische Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Mikro-Ramanspektroskopischen Messungen für die einzelnen Pigmente vorgestellt:

### Weiß und Schwarz

Die farbgebende Komponente der drei weißen Maleirefragmente (Proben mag9e, mag11 und mag13d) vom „Plateaubau“ lässt sich mittels Mikro-Ramanspektroskopie eindeutig als Kalzit (Calciumcarbonat,  $\text{CaCO}_3$ ) identifizieren. Abbildung 3 zeigt ein Spektrum der Probe mag13w mit den für Kalzit charakteristischen Ramanbanden bei 280  $\text{cm}^{-1}$ , 705  $\text{cm}^{-1}$  und 1080  $\text{cm}^{-1}$ .

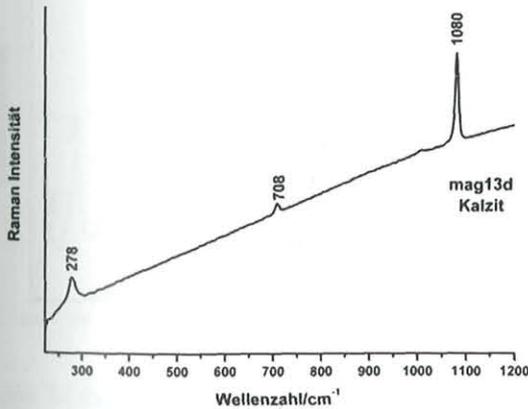


Abb. 3: Ramanspektrum von Kalzit im weißen Fragment mag13d (Plateaubau)

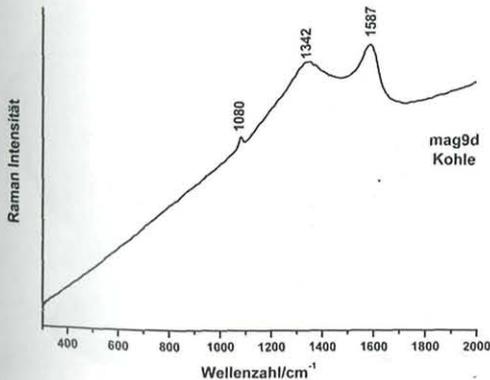


Abb. 4: Ramanspektrum von amorphem Kohlenstoff im schwarzen Fragment mag9d (Plateaubau)

Kalk, dessen Hauptbestandteil Kalzit darstellt, ist ein einfach aus der Umgebung zu beschaffendes, billiges Pigment und wurde daher in den Provinzen oft zum Weißen der Wände verwendet.

Alle vier Fragmente mit schwarzer Färbung, sowohl vom Iphigenie-Komplex (Probe mag8sw) als auch aus dem „Plateaubau“ (Proben mag9d, mag11, mag12b), wurden mit Kohle geschwärzt. Diese besteht aus amorphem (nicht kristallinem) Kohlenstoff. Ein typisches Ramanspektrum mit zwei breiten Banden bei 1342  $\text{cm}^{-1}$  und 1587  $\text{cm}^{-1}$  zeigt Abbildung 4. Die dritte Bande bei 1080  $\text{cm}^{-1}$  ist auf Kalzit aus der darunter liegenden Putzschicht zurückzuführen.

Neben der „großtechnischen“ Produktion von Kohle als „künstliches Schwarz“ für die Wandmalerei wird bei Vitruv auch die Herstellung im kleinen Maßstab beschrieben:

„Man zünde Reisig oder Kienspäne an; wenn sie verkohlen, lösche man sie aus, und dann zerstoße man die verkohlte Masse zusammen mit Leim in einem Mörser.“<sup>21</sup>

Die pictores parietarii (Wandmaler) am Magdalensberg werden wohl auf diese Art die für ihre Malereien benötigte Menge vor Ort hergestellt haben. Der erwähnte Leim kann allerdings nicht mehr nachgewiesen werden, was daran liegen mag, dass er sich wie die meisten organischen Substanzen im Laufe der Jahrhunderte zersetzt hat.

### Blau

Bereits im Jahr 2003 wurde ein blaues Fragment des Iphigenie-Komplexes von L. Heck naturwissenschaftlich untersucht. Die Analysen zeigten, dass der künstliche Farbstoff „Ägyptisch Blau“ verwendet wurde, welcher wahrscheinlich am Magdalensberg selbst hergestellt worden war<sup>22</sup>. Die Herstellung beschreibt Vitruv folgendermaßen:

„Es wird nämlich Sand mit kohlen-saurem Natron so fein verrieben, dass die Mischung wie Mehl wird; kyprisches Kupfer, mit rauen Feilen zu Raspelspänen zurechtgemacht, damit gemischt, wird (mit Wasser) besprengt, damit sich die Mischung zusammenballen lässt. Dann werden durch drehende Bewegungen mit den Händen Kügelchen geformt und diese so zusammengestellt, dass sie trocknen. Wenn sie trocken sind, werden sie in einen irdenen Topf gelegt, und die Töpfe werden in den Glühofen gestellt. Wenn so das Kupfer und der Sand dadurch, dass sie von der Macht des Feuers erhitzt werden, zu-

sammenschmelzen, verlieren sie (...) ihre Eigenheiten und nehmen (...) eine blaue Farbe an.“<sup>23</sup>

Die neuen Raman-spektroskopischen Untersuchungen bestätigen die Verwendung von „Ägyptisch Blau“ zweifelsfrei. Sowohl in der älteren blauen Probe (mag8b) des Iphigenie-Freskos als auch in den beiden Stücken aus dem „Plateaubau“ (Proben mag10 und mag13a) (Abb. 5b) wurden Cuprorivait-Kristalle als hauptsächlicher Bestandteil der Farbschicht gefunden. Cuprorivait ist ein blau schimmerndes Schichtsilikat mit der Formel  $\text{CuCaSi}_4\text{O}_{10}$  und der eigentliche Farbträger in „Ägyptisch Blau“. Im Ramanspektrum (Abb. 5a) erkennt man die charakteristischen Banden dieses künstlichen Pigments bei  $356\text{ cm}^{-1}$ ,  $377\text{ cm}^{-1}$ ,  $428\text{ cm}^{-1}$ ,  $471\text{ cm}^{-1}$ ,  $565\text{ cm}^{-1}$ ,  $597\text{ cm}^{-1}$ ,  $759\text{ cm}^{-1}$ ,  $785\text{ cm}^{-1}$ ,  $981\text{ cm}^{-1}$ ,  $1006\text{ cm}^{-1}$ ,  $1080\text{ cm}^{-1}$ . Eine detaillierte Auseinandersetzung mit „Ägyptisch Blau“ findet sich bei L. Heck<sup>22</sup>.

Grün

Die beiden grünen Malereifragmente vom Plateaubau (Proben mag11 und mag12a) haben einen blassen, grau-grünen Farbton (Abb. 6b). Die Analyse der Pigmente stellte sich hier eher schwierig dar; auch nach längerer Messzeit erhält man nur schlecht aufgelöste Spektren mit breiten und flachen Banden. Dies ist wohl auf den geringen Kristallisationsgrad der Proben zurückzuführen. Im Ramanspektrum von mag12a (Abb. 6a oben) sind Banden bei  $457\text{ cm}^{-1}$  und  $553\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten, was für die Anwesenheit von Seladonit spricht. Die Banden bei  $280\text{ cm}^{-1}$ ,  $703\text{ cm}^{-1}$  und  $1086\text{ cm}^{-1}$  stammen wohl von Kalzit aus der Putzschicht.

Seladonit ( $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+},\text{Al})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) ist ein eisenhaltiges Tonmineral, dessen grüner Farbton durch das zweiwertige Eisen ( $\text{Fe}^{2+}$ ) verursacht wird.

Neben Glaukonit und Chlorit ist Seladonit als einer der Hauptbestandteile des Pigments „grüne Erde“ bekannt<sup>24</sup>.

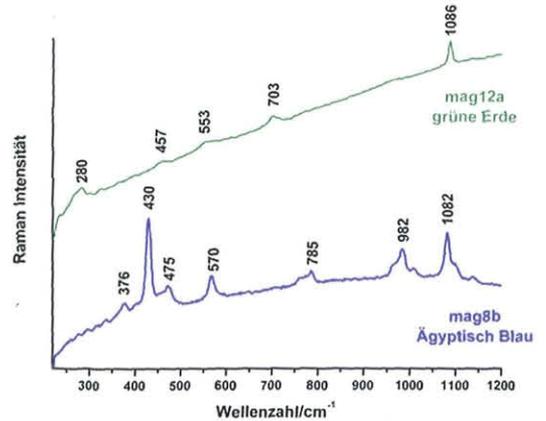
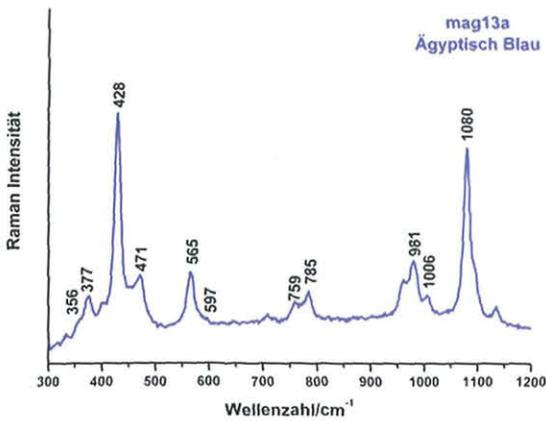


Abb. 5a: Ramanspektrum von Cuprorivait in dem blauen Fragment mag13a

Abb. 6a: Ramanspektrum von grüner Erde in mag12a (oben) und Ägyptisch Blau in mag8b (unten)



Abb. 5b: Magdalensberg (Plateaubau), blaues Fragment mag13a: Länge 6,5 cm, Breite 4,5 cm. Aufn. N. Welter



Abb. 6b: Magdalensberg (Plateaubau), grünes Fragment mag12a: Länge 5,5 cm, Breite 4 cm. Aufn. N. Welter

Die Anwendung dieses natürlichen Farbstoffs in der römischen Wandmalerei ist für viele Beispiele belegt, Fundstellen für „grüne Erde“ waren schon in der Antike bekannt. Auch Vitruv erwähnt schon: „Grüne Kreide findet man an mehreren Plätzen, aber die beste in Smyrna.“<sup>25</sup>

Die in den Fresken vom Magdalensberg verwendete „grüne Erde“ könnte vom Monte Baldo bei Verona stammen; die Ramanspektren zeigen eine große Übereinstimmung<sup>17</sup>. Für eine genaue Bestimmung der Provenienz müssten aber weitere Analysen durchgeführt werden.

Im Falle der älteren Wandmalereifragmente des Iphigenie-Komplexes wird die grüne Farbe, die hier einen Stich ins Blaugrün zeigt, von einem Gemisch aus „grüner Erde“ und dem oben erwähnten Ägyptisch Blau erzeugt (Abb. 6a links unten).

## Gelb/Ocker

„Zuerst aber will ich über die Farben sprechen, die als fertige Naturerzeugnisse gegraben werden, wie Berggelb (Ocker), das griechisch „Ochra“ heißt. Dies aber wird an vielen Stellen, zum Beispiel auch in Italien gefunden.“<sup>26</sup>

Das farbgebende Mineral in Vitruvs Berggelb oder Ocker ist nichts anderes als Goethit (benannt nach dem Dichter Johann Wolfgang von Goethe), ein Eisenoxidhydroxid ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ). Da es ein oberflächennahes Verwitterungsprodukt anderer Eisenoxide darstellt, war es wie der Kalzit relativ leicht zu beschaffen. Auch für die Fresken vom Magdalensberg haben die Maler dieses in der römischen Wandmalerei weit verbreitete günstige Pigment verwendet (Abb. 7b). Goethit konnte mittels Mikro-Ramanspektroskopie in allen gelben Fragmenten aus dem Iphigenie-Komplex (Probe mag8c) und dem „Plateaubau“ (Proben mag9f, mag11 und mag13c) nachgewiesen werden. Die charakteristischen Ramanbanden dieses Minerals treten bei  $240\text{ cm}^{-1}$ ,  $294\text{ cm}^{-1}$ ,  $392\text{ cm}^{-1}$ ,  $474\text{ cm}^{-1}$ ,  $545\text{ cm}^{-1}$ ,  $681\text{ cm}^{-1}$  und  $992\text{ cm}^{-1}$  auf (Abb. 7a).

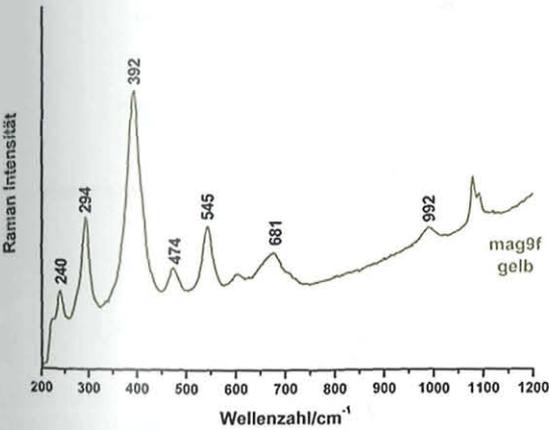


Abb. 7a: Ramanspektrum von Goethit in mag9f

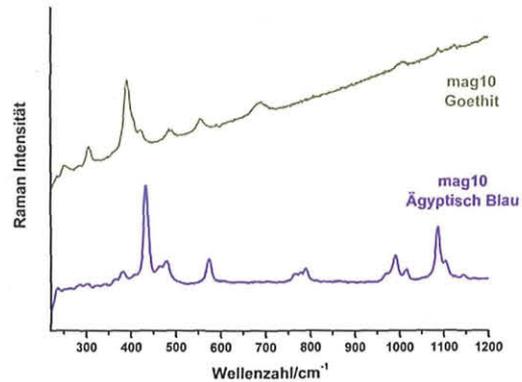


Abb. 8a: Ramanspektren von Goethit (oben) und „Ägyptisch Blau“ (unten) in mag10



Abb. 7b: Magdalensberg (Plateaubau), gelbes Fragment mag9f: Länge 7 cm, Breite 4,5 cm. Aufn. N. Welter



Abb. 8b: Magdalensberg (Plateaubau), goldener Streifen in Fragment mag10: Breite 5 cm, Länge 6 cm. Aufn. N. Welter

## Gold

Auf einem Fragment aus dem Plateaubau (Abb. 8b) findet sich ein feiner goldener Streifen (Probe mag10), der wegen seiner Einzigartigkeit einer genaueren Untersuchung unterzogen wurde. Wie die Ramanspektren in Abbildung 8a zeigen, wurde die goldene Farbe aus einer Mischung von Ägyptisch Blau und Goethit hergestellt. Eine vergleichbare Pigmentzusammensetzung wurde auch schon in ockerfarbenen Fragmenten in Spanien (Casa del Mitreo, Merida<sup>24</sup>) sowie in den Farbresten aus dem Grab eines Malers in Nida-Hedderheim<sup>27</sup> bei Frankfurt beobachtet. Eine Goldfärbung wie an dem Stück des Plateaubaus ist aus der Literatur bisher aber nicht bekannt.

## Ockerrot

Nah verwandt mit dem Berggelb ist der rote Ocker, der ebenso zu den Naturfarben gehört und, wie dieses, weit verbreitet ist. Er besteht hauptsächlich aus Hämatit, einem Eisenoxid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), das zu den frühesten vom Menschen genutzten mineralischen Rohstoffen zählt. Der Name leitet sich aus dem Griechischen ab und bedeutet „Blutstein“ (hämos = Blut). Verantwortlich für die rote Farbe ist in diesem Falle das dreiwertige Eisen ( $\text{Fe}^{3+}$ ).

In den Fundkomplexen vom Magdalensberg ist Hämatit ausgiebig verwendet worden, allerdings muss man zwischen den eher einfachen Rottönen in den Fragmenten des Plateaubaus und den ausgefallenen, qualitativ sehr hochwertigen älteren Stücken des Iphigenie-Komplexes unterscheiden. In Ersteren wird Hämatit meist allein eingesetzt, nur in einem Fall ist Kohle zugemischt worden, um ein dunkles Rot zu erhalten. Dagegen haben die Maler des Iphigenie-Komplexes eine weit größere Farbpalette erzeugen können. Neben dem typischen Ockerrot sind auch ein rosafarbenes (eine Mischung von Hämatit und Kalzit erzeugt diesen Farbton im Fragment mag8d) sowie ein violett gefärbtes Fragment (Abb. 9b) erhalten geblieben.

Violett war bei den römischen Wandmalereien sehr selten; in einer Auswahl von 552 Wandmalereien im europäischen Raum (darunter Pompeji, Freiburg, Bern und Vaud) zeigen nur 14 eine violette Färbung<sup>28</sup>.

Die Raman-spektroskopische Untersuchung zeigt eine komplexe Pigmentzusammensetzung für das violette Fragment mag8e (Abb 9a). Neben Hämatit, mit den typischen Ramanbanden bei  $224\text{ cm}^{-1}$ ,  $290\text{ cm}^{-1}$ ,  $406\text{ cm}^{-1}$ ,  $498\text{ cm}^{-1}$ ,  $604\text{ cm}^{-1}$ ,  $658\text{ cm}^{-1}$  und  $1315\text{ cm}^{-1}$  finden sich Kohle ( $1597\text{ cm}^{-1}$ ), Kalzit

( $706\text{ cm}^{-1}$ ,  $1081\text{ cm}^{-1}$ ) und Cuprorivaat (in dem abgebildeten Spektrum nicht zu erkennen) in der Farbschicht. Roter Hämatit und Ägyptisch Blau erzeugen zusammen die violette Färbung, während Kalzit und Kohle vermutlich zur Feinabstimmung der Farbhelligkeit zugesetzt wurden.

Zusätzlich zeigt die mikroskopische Untersuchung, dass die Hämatitkristalle in der violetten Probe im Vergleich zu den ockerfarbenen Fragmenten ungewöhnlich groß sind. Auch dies könnte die tiefdunkle, violette Farbe erklären, da ein direkter Zusammenhang zwischen der Größe der Pigmentkristalle und der Farbigkeit einer Probe besteht: je größer die Partikel, desto tiefer der Farbton<sup>28</sup>.

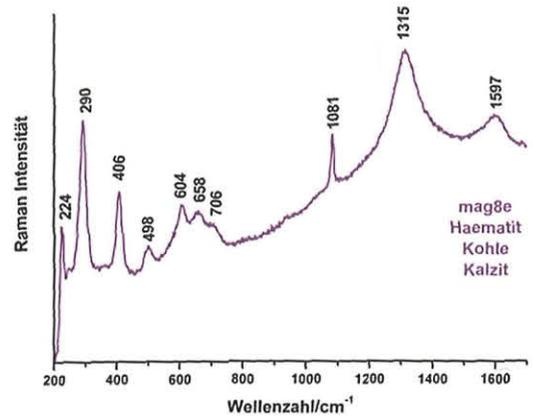


Abb. 9a: Ramanspektrum von Hämatit, Kohle und Kalzit in mag8e



Abb. 9b: Magdalensberg (Iphigenie-Komplex), violetteres Fragment mag8e: Länge 9 cm, Breite 6,5 cm. Aufn. N. Welter

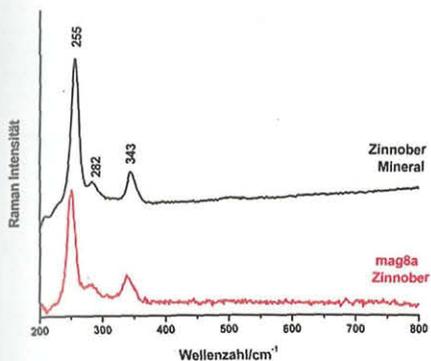


Abb. 10a: Ramanspektrum von Zinnober im Fragment mag8a (unten) und im Kristall (oben)



Abb. 10b: Magdalensberg (Iphigenie-Komplex), leuchtend rotes Fragment mag8a: Länge 3,5 cm, Breite 1 cm. Aufn. N. Welter



Abb. 10c: Mikroskopaufnahme mag8a. Bildbreite: 0,15 mm. Aufn. N. Welter



Abb. 10d: Zinnoberkristalle auf Kalzit, Xiquangshan, Hunan, China. Aufn. T. Thieme

Neben dem Hämatit konnte noch ein weiteres rotes Pigment mittels Mikro-Ramanspektroskopie identifiziert werden. Ein kleines, unscheinbares Fragment (Probe mag8a) aus dem Iphigenie-Komplex fällt im Vergleich zu den restlichen Stücken durch seine besonders leuchtend rote Farbe auf (Abb. 10b). Durch das Mikroskop ist gut zu erkennen, dass eine überaus feine Verteilung des stark deckenden Pigments vorliegt (Abb. 10c). Wie das Ramanspektrum in Abbildung 10a mit Banden bei 255  $\text{cm}^{-1}$ , 282  $\text{cm}^{-1}$  und 343  $\text{cm}^{-1}$  zeigt, handelt es sich eindeutig um Zinnober (Quecksilbersulfid,  $\text{HgS}$ ), ein Mineral, das schon seit der Antike in China, Ägypten und Griechenland bekannt war. Der Name leitet sich von *kinnabari* (griechisch: Drachenblut) ab und bezieht sich auf das blutrot gefärbte Harz des Drachenblutbaumes. Der Nachweis von Zinnober mit Mikroramanspektroskopie bestätigt die mit wellendispersiver Röntgenfluoreszenz gewonnenen Analyseergebnisse von M. Daszkiewicz<sup>29</sup>.

Vitruv nennt das Zinnober-Pigment „minium“ und weiß zu berichten:

„Wer nämlich von den Alten scheint nicht Zinnober sparsam wie ein Heilmittel verwendet zu haben? Aber heutzutage werden häufig weit und breit ganze Wände damit bestrichen.“<sup>30</sup>

Es handelt sich um ein überaus wertvolles Mineral, aus dem heute noch Quecksilber gewonnen wird. Das prominenteste Beispiel für die Verwendung von Zinnober in der römischen Wandmalerei sind die Fresken aus der Mysterien-Villa in Pompeji (Abb. 11)<sup>31</sup>.

Allerdings ist Zinnober kein lichtechtes Pigment. Unter Einwirkung von Sonnenstrahlung wandelt es sich in seine schwarze Form um; das war den Römern bereits bekannt, so dass sie es nur in Räumen einsetzten, die keiner Lichtwirkung ausgesetzt waren:

„In offenen Räumen aber, d. h. in Peristylen oder Exedren oder anderen derartigen Räumen, in die Sonne und Mond ihre glänzenden Strahlen eindringen lassen können, wird es, wenn von diesen eine Stelle berührt wird, beschädigt und wird, da die Farbe ihre Widerstandskraft verloren hat, dunkel.“<sup>32</sup>

Zu finden war das Mineral in römischer Zeit nur in Spanien (Almaden, Tarna<sup>33</sup>), in der Türkei (die Nutzung von Zinnober aus Ephesos war aber zu Vitruvs Zeiten schon eingestellt, da „seine Wartung zu aufwendig ist“<sup>34</sup>) und im Gebiet des heutigen Serbien; das größte Abbaugbiet der Römer befand sich wohl in Almaden (Zentralspanien).

Ob das Zinnober im Fragment des Magdalensbergs von dort stammt, ließe sich vielleicht durch eine Isotopen-Analyse des Schwefels herausfinden<sup>35</sup>, die Raman-spektroskopie kann hierüber keine gesicherte Auskunft geben. Für die spanische Herkunft spricht aber, dass am Magdalensberg mittels Bleiisotopenanalyse auch spanisches Blei nachgewiesen werden konnte<sup>36</sup>.

Die spanischen Bergwerke standen unter staatlicher Kontrolle, der Quecksilberpreis war auf 70 Sesterzen für ein (römisches) Pfund (ca. 330 g) festgesetzt, der Abbau auf 2000 Pfund im Jahr begrenzt. Das Material wurde in einer Werkstatt in Rom raffiniert<sup>37</sup>:

„Die Zinnoberhütten aber, die bei den Bergwerken in Ephesos waren, sind jetzt deshalb nach Rom verlegt, weil diese Art von (Metall)adern auch in Teilen Spaniens gefunden (worden) ist. Aus diesen Bergwerken wird das Erz nach Rom transportiert, und in Rom liegt die Verarbeitung in den Händen von Steuerpächtern.“<sup>38</sup>

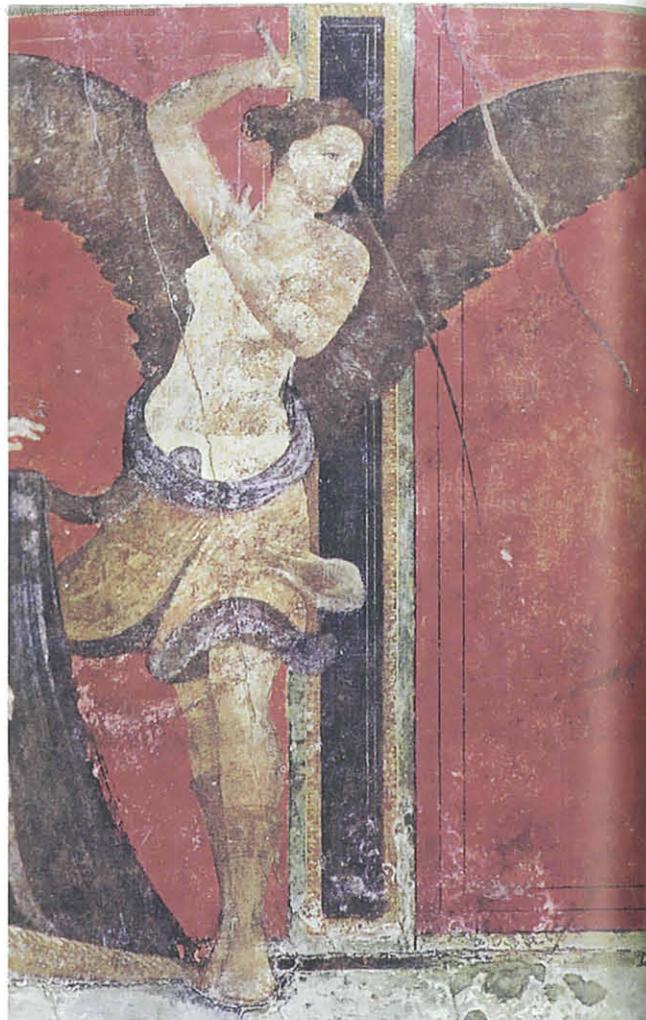


Abb. 11: Pompeji, Mysterienvilla: Ausschnitt aus der dionysischen Initiationszene. 40–30 v. Chr.

Unabhängig von seiner genauen Herkunft ist die Entdeckung von Zinnober im Iphigenie-Komplex überraschend. Es ist das früheste bisher bekannte Beispiel von Zinnober in einer provinzialrömischen Wandmalerei.

## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Studie konnten sämtliche Pigmente der analysierten Malereifragmente identifiziert werden. Einen Überblick über die Farbstoffe gibt Tabelle 3.

Es zeigt sich, dass neben den einfachen, leicht zu beschaffenden und preiswerten Pigmenten wie Kalzit, Kohle, Goethit und Hämatit auch das (vermutlich am Magdalensberg selbst) künstlich hergestellte „Ägyptisch Blau“ und die wertvollere (evtl. aus Verona importierte) „grüne Erde“ verwendet wurden.

## Ergebnisse der Pigmentanalysen

| Probe                          | Farbe                | Chemische Verbindung  | Pigmentbezeichnung                             |
|--------------------------------|----------------------|---|--|
| mag9e, mag11, mag13d           | weiß                 | Kalzit: $\text{CaCO}_3$   | Kalk   |
| mag9d, mag11, mag12b           | schwarz              | amorpher Kohlenstoff: C   | Kohle  |
| mag13a, mag8b, mag10           | blau                 | Cuprorivait: $\text{CuCaSi}_4\text{O}_{10}$   | „Ägyptisch Blau“                               |
| mag8e,<br>mag11, mag12a        | blaugrün<br>graugrün | Seladonit:<br>$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ | „grüne Erde“, „Ägyptisch Blau“<br>„grüne Erde“ |
| mag8c, mag9b, mag11,<br>mag13c | gelb                 | Goethit: $\alpha\text{-FeOOH}$  | Berggelb                                       |
| mag10                          | gold                 | Goethit: $\alpha\text{-FeOOH}$ ,<br>Cuprorivait: $\text{CuCaSi}_4\text{O}_{10}$                                     | Berggelb, „Ägyptisch Blau“                     |
| mag9a, mag9f, mag11, 13b       | rot                  | Hämatit $\text{Fe}_2\text{O}_3$   | roter Ocker                                    |
| mag9c, mag10                   | dunkelrot            | Hämatit: $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,<br>amorpher Kohlenstoff: C   | roter Ocker, Kohle                             |
| mag8e                          | violett              | Hämatit: $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,<br>Cuprorivait: $\text{CuCaSi}_4\text{O}_{10}$                                   | roter Ocker, „Ägyptisch Blau“                  |
| mag8d                          | rosa                 | Hämatit: $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,<br>Kalzit: $\text{CaCO}_3$   | roter Ocker, Kalk                              |
| mag8a                          | leuchtend rot        | Quecksilbersulfid: HgS  | Zinnober/Minium                                |

Tabelle 3: Pigmentanalysen

Durch Vermischen dieser Grundfarben waren die pictores parietarii in der Lage, so ausgefallene Farbtöne wie Rosa, Gold oder Violett zu erzeugen.

Eine Überraschung stellt die Entdeckung von Zinnober im Iphigenie-Komplex dar. Dieses überaus wertvolle Pigment musste von weit her (wahrscheinlich aus Spanien) eingeführt werden und unterstreicht den, besonders für die Provinzen, hohen Stellenwert, den die qualitativ herausragenden Fresken haben. Die Maler dieses Meisterwerks waren also nicht nur besonders begabte Künstler, sondern hatten auch teure Farbstoffe zur Verfügung. Nach Vitruv war der Auftraggeber verpflichtet, teure, importierte Pigmente auf eigene Kosten zu beschaffen und dem Maler zur Verfügung zu stellen:

*„Und weil sie teuer sind, wird im Bauvertrag die Ausnahmebestimmung getroffen, dass sie vom Bauherrn, nicht vom Unternehmer beschafft werden.“<sup>39</sup>*

Da am Magdalensberg auch andere Baumaterialien wie Dachziegel und Mosaiksteinchen für offizielle Bauten aus

Italien importiert wurden<sup>40</sup>, wird man bei den Fresken des Iphigenie-Komplexes auf einen staatlichen Auftraggeber schließen dürfen. Darauf weist auch der Fundort der Fresken des Iphigenie-Komplexes in den Räumen AA/15F und AA/15G der sog. „Großvilla“ westlich des Forums, ein Baukomplex, der in funktionalem Zusammenhang mit der kaiserlichen Goldbarrengeißerei<sup>41</sup> südlich des Forums steht.

Wie diese Untersuchungen zeigen, ist die Mikro-Raman-spektroskopie eine wertvolle und äußerst effektive Methode zur Bestimmung von antiken Pigmenten. Ihr großer Vorteil liegt in der zerstörungsfreien Analyse und der Möglichkeit, über ein Mikroskop kleinste Bereiche, wie z. B. einzelne Kristalle, zu vermessen. In Kombination mit anderen naturwissenschaftlichen Untersuchungsmethoden wie der Röntgendiffraktometrie, der Röntgenfluoreszenzanalyse und der Isotopenanalyse können wichtige archäologische Fragen über Materialeigenschaften und Provenienz beantwortet werden.

- Bachmann/Czysz 1977: H.-G. Bachmann, W. Czysz, Das Grab eines römischen Malers aus Nida-Heddernheim. In: *Germania* 55, 1977, 85–107.
- Burgio/Ciomartan/Clark 1997: L. Burgio, D. A. Ciomartan, R. J. H. Clark, Pigment identification on medieval manuscripts, paintings and other artefacts by Raman microscopy: applications to the study of three German manuscripts. In: *Journal of Molecular Structure* 405(1), 1997, 1–11.
- Clark/Weerd 2004: R. J. H. Clark, J. van der Weerd, Identification of pigments and gemstones on the Tours Gospel: early 9<sup>th</sup> century Carolingian palette. In: *Journal of Raman Spectroscopy* 35, 2004, 279–283.
- Coarelli 1990: F. Coarelli, Pompeji, Archäologischer Führer, Bergisch Gladbach 1990.
- Damiani 2003: D. Damiani, E. Gliozzo, I. Memmi Turbanti, J. E. Spangenberg, Pigments and plasters discovered in the house of diana (Cosa, Grosseto, Italy): an integrated study between art history, archaeology and scientific analyses. In: *Archaeometry* 45, 2003, 341–354.
- Daszkiewicz 1998: M. Daszkiewicz, Untersuchung zweier Wandmalereifragmente vom Magdalensberg. In: G. Piccottini (Hrsg.), *Die Ausgrabungen auf dem Magdalensberg 1980 bis 1986. Magdalensberg-Grabungsbericht* 16 (Klagenfurt 1998) 595–599.
- de Oliveira 2002: L. F. C. de Oliveira, H. G. M. Edwards, R. L. Frost, J. Th. Kloprogge, P. S. Middleton, Caput mortuum: spectroscopic and structural studies of an ancient pigment. In: *Analyst* 127, 2002, 536–541.
- Domergue/Piccottini 2004: C. Domergue, G. Piccottini, Zum Fragment eines hispanischen Bleibarens vom Magdalensberg (Kärnten, Österreich). In: *Rudolfinum. Jahrbuch des Landesmuseums Kärnten 2003 (Klagenfurt 2004)* 170–172.
- Drack 1986: W. Drack, Römische Wandmalerei aus der Schweiz, Feldmeilen 1986.
- Edreira 2003: M. C. Edreira, M. J. Feliu, C. Fernandez-Lorenzo, J. Martin, Spectroscopic analysis of roman wall paintings from Casa del Mitreo in Ereñita Augusta, Merida, Spain. In: *Talanta* 59, 2003, 1117–1139.
- Edwards 2003: H. G. M. Edwards, P. S. Middleton, S. E. Jorge Villar, D. L. A. de Faria, Romano-British wall paintings II: Raman spectroscopic analysis of two villa sites at Nether Heyford, Northants. In: *Analytica Chimica Acta* 484, 2003, 211–221.
- Edwards 2005: H. G. M. Edwards, H. J. M. Chalmers, *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK 2005.
- Flügel/Thiedig/Kuss/Dolenz 2005: E. Flügel, F. Thiedig, J. Kuss, H. Dolenz, *Herkunftsbestimmung des frühkaiserzeitlichen Mosaikmaterials aus den „Unteren AA-Bauten“ und dem „Repräsentationshaus“ auf dem Magdalensberg, Kärnten*. In: *Rudolfinum. Jahrbuch des Landesmuseums Kärnten 2004 (Klagenfurt 2005)* 177–188.
- Frost 2002: R. L. Frost, H. G. M. Edwards, Loc Duong, J. Th. Kloprogge, W. N. Martens, Raman spectroscopic and SEM study of cinnabar from Herod's palace and its likely origin. In: *Analyst* 127(2), 2002, 293–296.
- Galli 2004: S. Galli, M. Mastelloni, R. Ponterio, G. Sabatino, M. Triscari, Raman and scanning electron microscopy and energy dispersive x-ray techniques for the characterization of colouring and opaquening agents in Roman mosaic glass tesserae. In: *Journal of Raman Spectroscopy* 35, 2004, 622–627.
- Gostenčnik 2004a: K. Gostenčnik, Ein großer frühtibischer Wandmalereikomplex aus der Stadt Alt-Virunum auf dem Magdalensberg in Kärnten, Österreich. In: *Forum Archaeologiae* 33/XII/2004.
- Gostenčnik 2004b: K. Gostenčnik, Früh-tiberische Wanddekorationen 3. Stils und Graffiti aus den Principia. In: Piccottini 2004a, 57–116.
- Heck 2005: L. Heck, Ägyptisch Blau in Noricum – aus Noricum? In: *Rudolfinum. Jahrbuch des Landesmuseums Kärnten 2004 (Klagenfurt 2005)* 223–239.
- Kenner 1985: H. Kenner, *Die römischen Wandmalereien des Magdalensberges*, Klagenfurt 1985.
- Kiefer 1995: W. Kiefer, Raman-Spektroskopie. In: D. Haarer, H. W. Spiess (Hrsg.), *Spektroskopie amorph und kristalliner Festkörper*, Darmstadt 1995, 117–147.

- Mazzocchin 2003: G. A. Mazzocchin, F. Agnoli, S. Mazzocchin, I. Colpo, Analysis of pigments from Roman wall paintings found in Vicenza. In: *Talanta* 61, 2003, 565–572.
- Mazzocchin 2004: G. A. Mazzocchin, F. Agnoli, M. Salvadori, Analysis of Roman age wall paintings found in Pordenone, Trieste and Montegrotto. In: *Talanta* 64, 2004, 732–741.
- Mielsch 2001: H. Mielsch, Römische Wandmalerei, Stuttgart 2001.
- Pérez 2004: J. M. Pérez, R. Esteve-Tébar, Pigment identification in greek pottery by raman microspectroscopy. In: *Archaeometry* 46(4), 2004, 607–614.
- Petersen 2003: S. Petersen et al., Near-infrared fourier transform Raman spectroscopy of skin samples from the "Tomb of the Two Brothers", Khnum-Nakht and Nekht-Ankh, XIIth dynasty Egyptian mummies (ca 2000 BC). In: *Journal of Raman Spectroscopy* 34(5), 2003, 375–379.
- Piccottini 2001: G. Piccottini, Norisches Gold für Rom. In: *Anzeiger phil.-hist. Kl. Ö. Akad. W.* 136, 2001, 41–67.
- Piccottini 2004a: G. Piccottini (Hrsg.), Die Ausgrabungen auf dem Magdalensberg 1986 bis 1990, Magdalensberg-Grabungsbericht 17 (Klagenfurt 2004).
- Piccottini 2004b: G. Piccottini, Die Principia in der Stadt auf dem Magdalensberg. In: Piccottini 2004a, 13–48.
- Plinius: C. Plinius Secundus d. Ä., *Naturalis historiae libri XXXVII* – Naturkunde, lateinisch – deutsch, hrsg. u. übers. von Roderich König, Tusculum-Bücherei, München.
- Smith 1999: D. C. Smith, A. Barbet, A preliminary Raman Microscopic Exploration of Pigments in Wall Paintings in the Roman Tomb discovered at Kertch, Ukraine, in 1891. In: *Journal of Raman Spectroscopy* 30, 1999, 319–324.
- Villar 2005: S. E. J. Villar, H. G. M. Edwards, An extensive colour palette in Roman villas in Burgos, Northern Spain: a Raman spectroscopic analysis. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 382, 2005, 283–289.
- Vitruv: Vitruv, Zehn Bücher über Architektur, nach der Übersetzung von C. Fensterbusch in der zweisprachigen, lateinisch und deutschen Ausgabe der Wissenschaftlichen Buchgesellschaft, Darmstadt 1964.

#### *Anschriften der Verfasser*

*Dipl.-Chem. Nele Welter*

*Wilhelmsfelderstraße 109, D-69118 Heidelberg-Ziegelhausen  
nele.welter@gmx.de*

*Dr. Christof Flügel*

*Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege  
Landesstelle für die nichtstaatlichen Museen in Bayern  
Alter Hof 2, D-80331 München  
christof.fluegel@blfd.bayern.de*

*Prof. Dr. Wolfgang Kiefer*

*Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
Institut für Physikalische Chemie  
Am Hubland, D-97074 Würzburg  
wolfgang.kiefer@mail.uni-wuerzburg.de*

## ANMERKUNGEN

- 1 Vitruv, VII, V, 3, 333.
- 2 Vitruv, VII, V, 7, 337.
- 3 Die Proben wurden dankenswerterweise von Univ.-Doz. Dr. Heimo Dolenz, Landesmuseum Kärnten, zur Verfügung gestellt.
- 4 Kenner 1985, Gostenčnik 2004b, 57f. Die Fresken des Iphigenie-Komplexes wurden in den Räumen AA/15F und AA/15G westlich des Forums gefunden.
- 5 Gostenčnik 2004a u. b. Die beprobten Wandmalereifragmente aus dem Plateaubau stammen aus den Räumen A und E. Im Einzelnen lassen sie sich folgenden Fundstellen zuweisen:  
Plateaubau (2.8.1990), Raum A, Ostteil, 5 m westlich der Ostmauer, auf Boden 1 (aus Kiste 137)  
Plateaubau (13.8.1990), Raum E, Südost-Viertel, auf Terrazzo gegen Raummitte zu (aus Kiste 188)  
Plateaubau (13.8.1990), Raum E, entlang der Ostmauer, 0–1 m nördlich Südmauer (aus Kiste 190)  
Plateaubau (16.8.1990), Raum E, entlang der Ostmauer nach Norden, über Boden 1 (aus Kiste 197)  
Plateaubau (20.8.1990), Raum E, Erweiterung nach Norden, Material entlang der Ostmauer bis auf Boden 1 (aus Kiste 199).
- 6 Piccottini 2004b.
- 7 Kiefer 1995.
- 8 Edwards 2005.
- 9 Eine Übersicht über naturwissenschaftliche Untersuchungen der Pigmente in römischen Wandmalereikomplexen in Deutschland und der Schweiz findet sich in Drack 1986, 85.
- 10 Petersen 2003.
- 11 Pérez 2004.
- 12 Galli 2004.
- 13 Burgio/Ciomartan/Clark 1997.
- 14 Clark/Weerd 2004.
- 15 Mazzocchin 2004.
- 16 Mazzocchin 2003.
- 17 Damiani 2003.
- 18 Villar 2005.
- 19 Smith 1999.
- 20 Edwards 2003.
- 21 Vitruv, VII, X, 3, 347.
- 22 Heck 2005.
- 23 Vitruv, VII, XI, 1, 349.
- 24 Edreira 2003.
- 25 Vitruv, VII, VII, 4, 341.
- 26 Vitruv, VII, VII, 1, 339.
- 27 Bachmann/Czys 1977.
- 28 de Oliveira 2002.
- 29 Daszkiewicz 1998.
- 30 Vitruv, VII, V, 8, 337.
- 31 Mielsch 2001, 42–45.
- 32 Vitruv, VII, IX, 2, 343.
- 33 Frost 2002.
- 34 Plinius, *Naturalis historia* XXXV, 117.
- 35 Quelle: <http://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/Cinnabarit>.
- 36 Domergue/Piccottini 2004; G. Piccottini, E. Schroll, P. Spindler, Ein römerzeitlicher Bleibarren vom Magdalensberg. In: *Rudolfinum. Jahrb. Landesmus. Kärnten 2002 (Klagenfurt 2003)* 153–161.
- 37 Coarelli 1990.
- 38 Vitruv, VII, IX, 4, 345.
- 39 Vitruv, VII, V, 8, 337.
- 40 Flügel/Thiedig/Kuss/Dolenz 2005.
- 41 Piccottini 2001.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Rudolfinum- Jahrbuch des Landesmuseums für Kärnten](#)

Jahr/Year: 2007

Band/Volume: [2005](#)

Autor(en)/Author(s): Welter Nele, Flügel Christof, Kiefer Wolfgang

Artikel/Article: [Pigmentanalyse römischer Fresken vom Magdalensberg \(Kärnten\) mittels Mikro-Ramanspektroskopie. 131-142](#)