

Naturwissenschaftliche Untersuchung der Probeentnahmen

Auszug aus der naturwissenschaftlichen Untersuchung der Probeentnahmen von Hermann und Elisabeth Kühn, 1985–1990

DR. HERMANN KÜHN:

Untersuchungsbericht (12. September 1985)

Wallfahrtskirche Wies

Proben zur Untersuchung erhalten von Herrn Pursche, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, München.

Untersuchung des Schichtenaufbaus durch Abtragen einzelner Schichten unter dem Stereomikroskop sowie an Hand von Querschnitten (Mikroaufnahmen). Studium der charakteristischen Merkmale der Schichten und Pigmente an den Querschnitten. Analyse der in den einzelnen Schichten vorkommenden Pigmente, Füllstoffe, Bindemittel und Mörtelbestandteile mit Hilfe von physikalischen, mikrochemischen und mikroskopischen Verfahren.

Probe 2 – Brokat, Kapitell 4, Süd

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

- | | |
|--|--|
| a) weißer Untergrund, stellenweise halbtransparent und kristallin erscheinend | wie 1 a |
| b) dünne weiße, opake Schicht, ähnlich 1 b | wie 1 b |
| c) dünne Schicht mit wenig gelben, rundlichen, transparenten Pigmentkörnern; die Schicht ist stellenweise deutlich, stellenweise nur als «Anflug» auf dem darunterliegenden Weiß zu erkennen | Calciumcarbonat geringer Zusatz von gelbem, transparentem Eisenoxidpigment (Terra di Siena) |
| d) dickere weiße Schicht | Calciumcarbonat |
| e) kräftig gelbe Schicht mit Anreicherung des Gelbpigmentes an der Oberfläche | Calciumcarbonat gelbes Eisenoxidpigment (Terra di Siena und gewöhnlicher Ocker) wenig Proteine |

Bemerkung:

Es handelt sich um zwei durch eine Tüncheschicht getrennte Farbschichten, von denen die untere sehr dünn ist. Die Oberfläche der unteren Schicht läßt keine Schmutzablagerungen erkennen, doch läßt sich die darüberliegende Tüncheschicht leicht abspalten. Die obere Schicht enthält neben Kalk wenig Proteine als Bindemittelzusatz, sie enthält jedoch keine Bestandteile, die im 18. Jahrhundert noch nicht bekannt oder in Gebrauch waren.

Probe 5 – Kapitell, Süd, Flügel

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

- | | |
|---|--|
| a) weißer Untergrund | Calciumcarbonat (carbonisierter Kalk) Aluminiumsilicate |
| b) hellgelbe Schicht mit bräunlichgelben gerundeten, transparenten Pigmentkörnern. An der Oberfläche stellenweise Schmutzablagerungen | Calciumcarbonat transparentes gelbes Eisenoxidpigment (Terra di Siena) |

- | | |
|---|---|
| c) weiße, kristallin erscheinende Schicht | Calciumcarbonat wenig Gips |
| d) gelbe Schicht | Calciumcarbonat gelber und wenig roter Ocker Proteine |
| e) stellenweise halbtransparente gelbbraune Schicht | Calciumcarbonat Ocker wenig Gips Proteine |

Bemerkung:

Das gelbe Pigment (Terra di Siena) der unteren hellgelben Schicht b dieser Probe entspricht in der Zusammensetzung und Korngestalt dem Pigment in der unteren Schicht c von Probe 2. Die obere gelbe Schicht d der Probe 5 enthält eine andere Art Eisenoxidpigment (gewöhnlicher Ocker) als die Schicht 5 b. Auf der ersten, hellgelben Schicht b wurden stellenweise geringe Schmutzablagerungen festgestellt. Die oberen Farbschichten 5 d und 5 e enthalten deutlich Proteine.

Probe 7 – Kapitell 4, Schiffs., Süd (vermutlich originale Fassung)

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

- | | |
|--|--|
| a) weißer Untergrund, stellenweise halbtransparent erscheinend; an der Oberfläche opake weiße Zone (oder eigene Schicht) | Calciumsulfatdihydrat (Gips) Calciumcarbonat wenig Quarz, Aluminiumsilicate (Ton) und Eisenoxidverbindungen |
| b) stellenweise hellgelbe Schicht mit gelbbraunen, rundlichen, transparenten Körnern | Gips Calciumcarbonat gelbes transparentes Eisenoxidpigment (Terra di Siena) |
| c) blaugrüne Schicht mit blauen sowie einzelnen grünen und gelben transparenten Pigmentkörnern | Calciumcarbonat Gips Azurit mit Beimengungen oder Zusatz von Malachit (einzelne größere, rundliche Körner) geringe Mengen gelbes transparentes Eisenoxidpigment (Terra di Siena), übereinstimmend mit jenem in der darunterliegenden Schicht Spuren von Proteinen |

Bemerkung:

Die hellgelbe Schicht b entspricht in Bezug auf die Zusammensetzung und die Kornform der darin vorkommenden Siena-Erde den hellgelben Schicht 5 b und 2 c. Die im Querschnitt blaugrün bis blau erscheinende Schicht c zeigt große Ähnlichkeit mit Schicht 1 d. Dies betrifft sowohl die Art als auch die Korncharakteristik der Pigmente. Anzeichen für eine Umwandlung des Azurit in ein grünes Pigment (basische Kupferchloride oder Kupfersulfate) wurden nicht gefunden. In der blaugrünen Schicht kommen außerdem einzelne Körner Terra di Siena, die jener aus der darunterliegenden Schicht entsprechen, vor. Die in der obersten Schicht enthaltenen Spuren von Proteinen halte ich eher für zufällige Verunreinigungen als für einen Zusatz. Der Gipsgehalt in der obersten Schicht kann sowohl aus dem Untergrund stammen als auch Umwandlungsprodukt von Kalk sein.

Untersuchung der Schichtenabfolge unter dem Stereomikroskop sowie an Hand von Querschnitten (Mikroaufnahmen). Studium der charakteristischen Merkmale der Bestandteile der Schichten im Querschnitt. Auftrennung der Proben unter dem Stereomikroskop in einzelne Schichten für die Analyse. Bestimmung der in den verschiedenen Schichten vorkommenden Pigmente, Füllstoffe und Bindemittel mit Hilfe von physikalischen, mikrochemischen und mikroskopischen Verfahren.

CHORRAUM

Probe 1 - Chorumgang, Kartusche über rechter Tür

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

- a) gelblichweißer Untergrund mit einzelnen braunen und schwarzen Teilchen
Gips
Calciumcarbonat
wenig Quarz und tonhaltige Eisenoxidverbindungen
einzelne Kohleteilchen
- b) halbtransparente weiße oder sehr helle blaue Schicht mit einzelnen großen, glasartigen Splintern, ohne deutliche Schichtgrenze übergehend in eine
Gips
Calciumcarbonat
Smalte
- c) blaue Schicht mit sehr großen blauen und farblosen, glasartigen Splintern
Smalte
(mittlere Korngröße 50-60 µ; maximale Korngröße 100-120 µ)
viel farbloses Glas als Beimengung
geringe Mengen Proteine

Bemerkung:

Zwischen dem «Smalte-Strich» c und der darunterliegenden Schicht liegt keine weiße Schicht. Die Schichten b und c könnte man sogar als eine Schicht sehen, die im unteren Bereich nur wenig Smalte enthält und im oberen Bereich nahezu ausschließlich aus Smalte besteht. Das Fehlen einer deutlichen Schichtgrenze deutet darauf hin, daß c ohne größeren zeitlichen Abstand, vielleicht sogar auf die noch feuchte Schicht b aufgetragen wurde.

Probe 2 - Blattumschlag, linker Putto, Grün auf Stuck

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

- a) Reste des halbtransparent erscheinenden Untergrunds
vorwiegend Gips
Calciumcarbonat
- b) dicke, halbtransparente bräunlichweiße Schicht mit einzelnen gelblichbraunen und schwarzen Teilchen
Calciumcarbonat
Gips
geringe Mengen tonhaltiger Eisenoxidverbindungen und einzelne Holzkohleteilchen
- c) dünne, halbtransparente grauweiße Schicht
Calciumcarbonat
Gips
einzelne Holzkohleteilchen
- d) grüne, im Querschnitt blau erscheinende Schicht mit rundlichen, zum Teil größeren Pigmentkörnern; an der Oberfläche stellenweise sehr dünne dunkle Lage
chloridhaltiges Kupferpigment (die rundlichen Körner erscheinen unter dem Mikroskop eher blau als grün)
Calciumcarbonat
Gips
einzelne schwarze Teilchen
geringe Mengen Proteine

Bemerkung:

Bei dem Grünpigment handelt es sich um ein künstlich hergestelltes Pigment aus basischem Kupferchlorid, dessen genaue chemische Zusammensetzung ebenso wie seine Kristallstruktur bis jetzt noch nicht bekannt sind (ausgeschlossen werden können die bekannten basischen Chloride wie zum Beispiel Paratacamit und Atacamit). Für eine Herstellung vor dem 19. Jahrhundert spricht, daß das Pigment völlig arsenfrei ist. Bei der sehr dünnen, dunklen Lage auf der Oberfläche der grünen Schicht könnte es sich um Kupferoxid handeln, das als Zersetzungsprodukt des Grüns aufgetreten ist (vgl. auch Bemerkung zu Probe 31).

Probe 3 - Grün begleitend Blattranke - Anschluß blauer Pilaster

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

- a) gelblichweißer bis rein weißer, kristalliner Untergrund, an der Oberfläche halbtransparente Zone mit größeren, kristallinen Teilchen
Gips
Calciumcarbonat
- b) stellenweise blaue (blau-grüne?) Schicht mit tiefblauen, rundlichen Pigmentkörnern sowie wenig gelben, gelbbraunen und schwarzen Teilchen in weißer Matrix (von der Oberfläche betrachtet erscheint die Schicht graugrün bis blaugrün)
Lithopone (Zinksulfid/Bariumsulfat)
Calciumcarbonat
Ultramarin, synthetisch
Cobaltblau
geringe Mengen gelbes Eisenoxidpigment,
Chromgelb und
Schwarz
Proteine

Bemerkung:

Das jüngste unter den nachgewiesenen Pigmenten ist Lithopone, deren Herstellung in England um 1874 aufkam. Auch die anderen in der Schicht b vorkommenden Pigmente, synthetisches Ultramarin, Cobaltblau und Chromgelb, werden erst seit dem 19. Jahrhundert hergestellt.

Probe 21 - Muschel, Zentralkartusche Süd, oberhalb Hauptgesims, linke untere Hälfte ZR-II-M oder n

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

- a) bräunlichweißer Grund mit farblosen, mineralischen Bruchstücken und einzelnen gelbbraunen sowie schwarzen Teilchen
Calciumcarbonat
wenig Gips
tonhaltige Eisenoxidverbindungen
einzelne Holzkohleteilchen und Quarzkörner
- b) dicke, halbtransparente, grauweiße oder bräunlichweiße Schicht
ähnlich 21 a
- c) stellenweise eine graue oder graugrüne Schicht mit splittigem Schwarz sowie einzelnen blauen und gelbbraunen Teilchen
Calciumcarbonat
pulverisierte Holzkohle (Pflanzenschwarz)
wenig Smalte und Eisenoxidpigment (Ocker)
geringe Mengen Proteine
- d) weiße Schicht mit vereinzelt blauen und farblosen Splintern
Calciumcarbonat
geringe Mengen Gips und Smalte
- e) hellblaue Schicht mit blauen, glasartigen Splintern, von denen einzelne ziemlich groß sind; einzelne schwarze, kantige Teilchen; an der Oberfläche Schmutzablagerung
Calciumcarbonat
Smalte (mittlere Korngröße 20-30 µ, maximale Korngröße 60-70 µ)
geringe Mengen Gips und Holzkohleteilchen sowie Körner von Eisenoxidpigment
wenig Proteine und Polysaccharide

Bemerkung:

Die Smalte zeigt in der Zusammensetzung große Ähnlichkeit mit den Smaltesorten im Chorraum – zum Beispiel mit jener in Probe 1 oder Probe 8. Die Ähnlichkeit beruht auf der Verwendung gleichartiger Cobalterze (Gehalt an Arsen, Nickel, Wismut, Blei sowie Spurenelementverteilung von Kupfer und Silber). In der Korngröße entspricht die Smalte eher der in Probe 8 und Probe 20 als der größeren von Probe 1. Die graue oder graugrüne Schicht c besteht aus einer Mischung von pulverisierter Holzkohle, Smalte und gelbem Eisenoxidpigment. Schmutzablagerungen zwischen einzelnen Schichten wurden nicht festgestellt.

Probe 22 – Schwung unterhalb Volute, rechts der Muschel, mit ausgebessertem Riß (neuere Ausbesserung), knapp oder halb von ZR-II-32

| | |
|--|---|
| Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben: | |
| a) im Querschnitt nicht erfaßt: graue Schicht mit splittrigem Schwarz | Calciumcarbonat Gips pulverisierte Holzkohle geringe Mengen gelber Ocker |
| b) bräunlichweißer Untergrund mit farblosen Mineraltrümmern | in der Hauptsache Gips unter anderem Naturgips |
| c) bräunlichweiße Schicht mit Einlagerungen von länglichen, dünnen, braunen Teilchen; an der Oberfläche stellenweise | Gips Teile von Chitinpanzern von Insekten |
| d) bräunlichweiße Schicht mit kristallinen Bestandteilen | Gips geringe Mengen Eisenoxidverbindungen Polysaccharide |
| e) hellblaue oder graue Schicht mit vorwiegend feinteiligem, blauem Pigment | Calciumcarbonat Cobaltblau Phthalocyaninfarbstoff (Heliogenblau) geringe Mengen Gips Polysaccharide Proteine |

Bemerkung:

Bei dem Ausbesserungsmaterial handelt es sich in der Hauptsache um Gips, wobei der Gehalt an Polysaccharid auf Zusatz eines Cellulosederivates hindeutet. Die oberste, hellblaue oder hellgraue Schicht enthält als Bindemittel neben Proteinen ebenfalls ein Cellulosederivat und als Pigment Heliogenblau. Dieses findet erst in der Zeit nach dem 2. Weltkrieg Verwendung – die Schicht 22 e hat somit keine Ähnlichkeit mit der obersten blauen Schicht der Probe 20.

Probe 23 – KK-13-II-a, Stuckrahmen Durchgang zu KK12, rechts neben Probe KK-13-II-a-62 im Blattumschlag

| | |
|---|--|
| Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben: | |
| a) bräunlichweißer Untergrund an der Oberfläche opak weiße Zone | Gips Calciumcarbonat Quarkörner wenig tonhaltige Eisenoxidverbindungen |
| b) halbtransparente weiße Schicht, an der Oberfläche opak weiße Zone | vorwiegend Calciumcarbonat wenig Gips |
| c) halbtransparente rötliche oder rosafarbene Schicht, an der Oberfläche opake Zone | Calciumcarbonat rotes Eisenoxidpigment (zum Teil halbtransparente rote Körner) geringe Mengen Schwarz und Gips Proteine |

| | |
|---|--|
| d) hellblaue oder hellblaugraue Schicht mit splittrigem, blauen Pigment, einzelne rote und schwarze Teilchen; stellenweise zwei Lagen | Calciumcarbonat Smalte (mittlere Korngröße 30–50 µ, maximale Korngröße 100 µ, viel farbloses Glas) geringe Mengen Eisenoxidpigment und Schwarz Proteine |
| e) stellenweise bräunlichgelbe Schicht (im Querschnitt nicht erfaßt) | Eisenoxidpigment (zum Teil transparente Körner) Calciumcarbonat Gips Proteine |

Bemerkung:

Die Smalte zeigt in der chemischen Zusammensetzung sowohl Ähnlichkeit mit jener in Probe 1 als auch in Probe 21. Im Grobkorn entspricht die Smalte der Probe 23 jener von Probe 1. Schmutzablagerungen sind auf der rosafarbenen Schicht nicht zu erkennen, lediglich eine opake Sinterzone, die darauf hindeutet, daß das Blau erst aufgetragen wurde, nachdem die rosa Schicht völlig durchgetrocknet war. Über das Alter der Schicht e sind keine Angaben möglich.

Probe 24 – KK-13-II stuckiertes Wasser, gleicher Rahmen wie bei Probe 23, nördliche Seite unten

| | |
|---|--|
| Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben: | |
| a) bräunlichweißer Untergrund, an der Oberfläche zunächst halbtransparente und darauf folgend eine dünne opak weiße Zone | wie 23 a |
| b) halbtransparente weiße Schicht | vorwiegend Calciumcarbonat |
| c) dicke blaue Schicht mit blauem, splittrigem Pigment sowie mit größeren blauen und grünen Körnern; wahrscheinlich zwei Lagen; in der unteren Lage überwiegen die grünen Körner, in der oberen liegt vor allem das splittrige Blau vor | Azurit (blaue Körner) grüne Körner (wahrscheinlich basisches Kupferchlorid) Smalte (mittlere Korngröße 30–50 µ, maximale Korngröße 100 µ) Calciumcarbonat Proteine |

Bemerkung zu Probe 24:

Die grüne oder blaugrüne Lage gehört mit der darüberliegenden Smalteschicht zu einer Fassung, da zwischen beiden Lagen weder Schmutzablagerungen noch eine andere «Trennlinie» zu erkennen sind. Parallelen zu Probe 4 (Chorraum) sind nicht ersichtlich. Bei dem Kupferpigment in der unteren Lage von c handelt es sich um Azurit, der zum Teil in grünes, basisches Kupferchlorid (evtl. Paratacamit) übergegangen ist. Einzelne Körner befinden sich gerade in der Umwandlungsphase, d. h. diese sind stellenweise noch blau, stellenweise bereits grün. Die Smalte weist sowohl in der Korngrößenverteilung als auch in der Zusammensetzung große Ähnlichkeit zum Beispiel mit der in Probe 1 verwendeten Sorte auf.

Die Probe ist uneinheitlich; so gibt es Teilchen, auf denen nur die Kupferpigmente vorkommen und andere mit Smalte allein.

Probe 25 – KK-13-II-b, Stuckrahmen zum Deckenbild, Blatthöhung

| | |
|--|--|
| Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben: | |
| a) bräunlichweißer Untergrund | Gips Calciumcarbonat Quarkörner wenig tonhaltige Eisenoxidverbindungen |
| b) rote, halbtransparente Schicht mit feinteiligem Pigment | Calciumcarbonat rotes Eisenoxidpigment geringe Mengen Gips wenig Proteine |

- | | |
|---|---|
| c) grauweiße bis rötlichweiße, halbtransparente Schicht mit opaker Zone an der Oberfläche | Calciumcarbonat geringe Mengen Gips und rotes Eisenoxidpigment |
| c) dicke blaue Schicht mit splittrigem Blaupigment in einer halbtransparenten, schwach rötlichen, zur Oberfläche hin eher gräulichen Matrix | Smalte (mittlere Korngröße 30–50 μ , maximale Korngröße 100 μ) Calciumcarbonat geringe Mengen rotes Eisenoxidpigment, Schwarz und Gips geringe Mengen Proteine |
| d) dünne blaue oder graue Schicht mit feinteiligem blauem Pigment | Calciumcarbonat Phthalocyaninfarbstoff (Heliogenblau) geringe Mengen Gips |

Bemerkung zu Probe 25:

Die Smalte entspricht in der chemischen Zusammensetzung jener von den anderen Proben des Schiffes und des Chorraumes. In der Korngrößenverteilung zeigt diese Ähnlichkeit mit jener in Probe 24 oder auch Probe 1. Die graue Schicht an der Oberfläche enthält unter anderem Heliogenblau und entspricht damit der obersten Schicht von Probe 22.

Probe 34 – östlicher Gurtbogen KK-1, Stuckrosette Oberkante

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

- | | |
|--|--|
| a) bräunlichweißer Untergrund | Calciumcarbonat Gips geringe Mengen Quarz und tonhaltige Eisenoxidverbindungen |
| b) dicke, bräunlichweiße Schicht, ähnlich dem Untergrund | |
| c) opake gelbe Schicht | Eisenoxidpigment (gelber Ocker oder Poliment) wenig Calciumcarbonat einzelne Holzkohleteilchen Proteine |
| d) farblose oder gelbliche, transparente Schicht; UV-Fluoreszenz | Proteine in geringer Menge Öl |
| e) Metallaufgabe | Blattgold |

Bemerkung:

Das Anlegemittel für das Gold besteht in der Hauptsache aus Proteinen mit Beimengungen von Öl. Dies deutet auf eine Eiweiß/Öl-Tempera oder auf Eigelb hin.

Probe 43 – Goldabstrich im Deckenbereich über Orgel, sog. Leimvergoldung, feinteilig aufstehend und abblättern

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

- | | |
|---|--|
| a) stellenweise Reste einer gelben Schicht | gelbes Eisenoxidpigment (Ocker) Proteine |
| b) dicke, bräunlichweiße, mit Rissen durchzogene Schicht (von der Oberfläche her betrachtet weitgehend transparent); UV-Fluoreszenz | Proteine geringe Mengen Öl |
| c) Metallaufgabe, darüber und stellenweise auch darunter eine dünne schwärzliche Lage | Blattgold (Legierungsbestandteile: Silber, sehr wenig Kupfer; außerdem Quecksilberspuren) geringe Mengen Chromgelb |

Bemerkung:

An anderen Teilchen wurde bei der mikroskopischen Untersuchung festgestellt, daß die gelbe Ockerschicht a auf weißem Grund liegt, der

vorwiegend aus Gips besteht. Bei dem Anlegemittel b für das Gold handelt es sich mit größter Wahrscheinlichkeit um Hühnerei (Dotter oder Vollei). Einen Hinweis darauf, daß die Schicht große Spannungen aufweist (und sich deshalb ablöst oder abbröckelt) geben die zahlreichen, in der Querschnittaufnahme sichtbaren Risse.

Das Blattgold enthält als Legierungsbestandteil im wesentlichen Silber, Kupfer hingegen nur in sehr geringer Menge. Dies deutet auf einen kühlen Farbton hin. Bemerkenswert ist das Vorkommen von Quecksilberspuren, deren Ursprung nicht erklärt werden kann (Quecksilberspuren sind in der Regel nur bei Feuervergoldung nachweisbar, d. h. wenn Gold als Amalgam verarbeitet wurde. Sollte das Gold aus Abfällen über Amalgam hergestellt worden sein?)

Geringe Mengen Chromgelb rühren vielleicht von späteren Vergoldungen her (?), jedenfalls wurden Reste von neuem Blattgold in der Probe gefunden. Bei der schwarzen Lage auf dem Gold und stellenweise unter dem Gold könnte es sich um Verschmutzung handeln.

Probe 44 – Goldabstrich im Deckenbereich über der Orgel, Gold mit Verschwärzungen

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

- | | |
|--|---|
| a) bräunlichweißer bis weißer Grund; an der Oberfläche rötlichgelb bis rot angefärbt | vor allem Gips wenig Calciumcarbonat geringe Mengen rotes Eisenoxidpigment (vermutlich Poliment) Proteine, vor allem im oberen Bereich der Schicht |
| b) Metallaufgabe | Blattgold (Legierungsbestandteile: Silber, sehr wenig Kupfer; Quecksilberspuren) |

Bemerkung:

Das Gold stimmt in der Legierung mit jenem der vorhergehenden Probe überein; wie dieses enthält es auch Quecksilberspuren. Bei der Betrachtung der Oberfläche unter dem Stereomikroskop zeigt das Gold eine dunkle Anlauffarbe, für die keine Erklärung gegeben werden kann, denn der Silbergehalt ist dem Emissionsspektrum nach zu urteilen, nicht so hoch, daß er eine Dunkelfärbung bewirkt haben könnte. Die Goldauflage macht zum Teil einen löchrigen Eindruck, als ob sie sich stellenweise zersetzt bzw. aufgelöst hätte. An einigen Stellen liegt auf dem dunkel verfärbten Gold, wie auch über Fehlstellen, eine dicke Lackschicht.

Probe 45 – Goldabstrich im Deckenbereich über der Orgel; Goldausbesserungen in Mordanttechnik

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

- | | |
|---|---|
| a) halbtransparente bis transparente Schicht (vermutlich weiß, jedoch auf Grund von Tiefenlicht im Querschnitt bräunlich erscheinend) | vor allem Gips |
| b) gelbe Schicht | gelbes Eisenoxidpigment (Ocker) Proteine |
| c) sehr trübe, rötliche Schicht; starke UV-Fluoreszenz | Harz |
| d) dicke, bräunlichgelbe, halbtransparente bis transparente Schicht (Mordant) UV-Fluoreszenz | Wachs Harz (wahrscheinlich Kolophonium) |
| e) Metallaufgabe | Blattgold (Legierungsbestandteile: Silber und sehr wenig Kupfer) |

An anderen Probenteilchen wurde bei der Untersuchung mit dem Stereomikroskop folgende Schichtenabfolge festgestellt:

- | | |
|--|-------------------------------|
| a) weißer Grund | Gips |
| b) bräunlichgelbe bis beigefarbene Schicht | Eisenoxidpigmente Proteine |

- | | |
|--|---|
| c) stellenweise weiße Schicht mit kristallinen Bestandteilen | Gips |
| d) gelbe Schicht | gelbes Eisenoxidpigment Gips Proteine |
| e) bräunlichgelbe, transparente Schicht | Wachs Harz |
| f) Metallauflage | Blattgold |

Bemerkung:

Zwei Goldschichten sind nicht nachweisbar. Das Gold auf der Mordantschicht unterscheidet sich von den beiden vorhergehenden Proben durch höheren Silbergehalt und das Fehlen der Quecksilberspuren. Der geringe Kupfergehalt stimmt mit der Goldlegierung der beiden vorhergehenden Proben überein.

Untersuchungsbericht vom 6. Juni 1987:

Proben zur Untersuchung erhalten von Herrn Emmerling, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, München.

Untersuchung der Schichtenabfolge unter dem Stereomikroskop sowie an Hand von Querschnitten (Mikroaufnahmen). Studium der charakteristischen Merkmale der Bestandteile der Schichten im Querschnitt. Auftrennung der Proben unter dem Stereomikroskop in einzelne Schichten für die Analyse. Bestimmung der in den verschiedenen Schichten vorkommenden Pigmente, Füllstoffe und Bindemittel mit Hilfe von physikalischen, mikrochemischen und mikroskopischen Verfahren.

Probe 46 – Kapitell, westlich der Kanzel, rechter Flügel des Puttos; gelber Überzug auf Metall (Silber?), vermutlich Originalzustand

- | | |
|--|---|
| Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben: | |
| a) halbtransparente, weiße Schicht, an der Oberfläche opak weiße Zone oder Schicht | Calciumcarbonat Gips Proteine |
| b) halbtransparente, gelblichrote Schicht | tonhaltige Eisenoxidpigmente (Ocker oder Poliment) Calciumcarbonat Proteine |
| c) dicke weiße Schicht mit kristallinen Bestandteilen; zwei Lagen; untere Lage halbtransparent, schwache UV-Fluoreszenz; obere Lage weitgehend opak, starke UV-Fluoreszenz | Gips Proteine |
| d) dünne gelbe Schicht | tonhaltiges Eisenoxidpigment (wahrscheinlich Poliment) Proteine |
| e) Metallauflage | Blattsilber |
| f) gelbe bis rötlich-gelbbraune, halbtransparente bis transparente Schicht (Lüster); schwache UV-Fluoreszenz, an der Oberfläche etwas stärker; Schmutzablagerungen (?) | in der Hauptsache verseifbares, alkohollösliches Diterpenharz von Coniferen färbender Bestandteil in Schicht f: Gummigutt (Schichten für die Analyse mechanisch nicht trennbar) |
| g) gelblicher Überzug (im Querschnitt auf Grund der Transparenz dunkel erscheinend); schwache UV-Fluoreszenz; an der Oberfläche dünne, stark fluoreszierende Schicht | |

Bemerkung:

Der Überzug auf dem Silber läßt zwei Schichten erkennen, eine untere, die in höherer Konzentration Gummiguttharz enthält und eine obere, die vermutlich keinen Farbstoff enthält. Bei der unteren Schicht kann nicht ausgeschlossen werden, daß neben Gummigutt noch andere färbende Bestandteile enthalten sind wie zum Beispiel Drachenblutharz oder Aloe. Beide Überzüge sind Harzüberzüge, denen Diterpenharze von Coniferen zugrunde liegen. In Betracht kommen die Harze von Lärchen, Fichten, Tannen und Kiefern (Terpentinbalsam) wie auch Kolophonium. Zusätze von anderen Harzen lassen sich nicht ausschließen. Die obere Harzschicht dürfte später aufgebracht worden sein.

Untersuchungsbericht vom 11. Januar 1988:

Probenentnahme durch die Herren Klarner und Hundbiß am 22./23.9. sowie 1.10.1987.

Untersuchung der Schichtenabfolge unter dem Stereomikroskop sowie an Hand von Querschnitten (Mikroaufnahmen). Studium der charakteristischen Merkmale der Bestandteile der Schichten im Querschnitt. Auftrennung der Proben unter dem Stereomikroskop in einzelne Schichten für die Analyse. Bestimmung der in den verschiedenen Schichten vorkommenden Pigmente, Füllstoffe, Metalle und Bindemittel mit Hilfe von physikalischen, mikrochemischen und mikroskopischen Verfahren.

Probe 91 – CR-II-g, Brokatfeld, Deckengewölbe, Scheitelzone, helle Innenfelder, mit Weiß abgedeckte grüne Striche

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

- | | |
|---|--|
| a) weißer bis gelblichweißer, halbtransparenter Grund mit einer dünnen, opak weißen Zone an der Oberfläche | Calciumcarbonat (carbonisierter, magnesiahaltiger Kalk) geringe Mengen Gips, Ton Eisenoxidverbindungen und Quarz |
| b) dünne weiße, halbtransparente Schicht | Calciumcarbonat |
| c) halbtransparente, bläuliche oder grünliche Schicht mit splittigem blauen Pigment, das sich zum Teil braun verfärbt hat | Calciumcarbonat Smalte (wismuthaltig, Spuren von Arsen) Eisenoxidverbindungen (wahrscheinlich Ocker) evtl. zusätzlich Kupferpigment Proteine |

Bemerkung:

Spektralanalytisch wurde in der Probe zwar Kupfer nachgewiesen, doch konnte unter dem Mikroskop kein Kupferpigment festgestellt (und identifiziert) werden. Verändert hat sich die Smalte; neben noch blauen erkennt man im Querschnitt braun verfärbte Teilchen: An einem großen Splitter ist die in der Randzone beginnende Braunfärbung zu erkennen.

Bei einigen Teilchen liegt über der Farbschicht eine Calciumcarbonatschicht. Anzeichen von Verschmutzung wurden nicht beobachtet.

Probe 92 – CR-II-g, Brokatfeld, Deckengewölbe, Scheitelzone; hellgrauer Hintergrund um Brokatfeld

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

- | | |
|---|-----------------|
| a) bräunlichweißer, halbtransparenter Grund, zwei Lagen; dünne, opak weiße Zone an der Oberfläche der oberen Lage | wie 19 a |
| b) weiße, halbtransparente Schicht | Calciumcarbonat |

- c) bräunlichgraue, halbtransparente Schicht mit splittigen, braunen Pigmentteilen; zwei Lagen
- Calciumcarbonat
Smalte (wismuthaltig, wenig Arsen)
geringe Mengen Eisenoxidverbindungen
(vermutlich Ocker)
Proteine

Bemerkung:

Als wesentliches Farbpigment enthält die Probe Smalte, die sich braun verfärbt hat (ähnlich wie in der vorhergehenden Probe, jedoch bereits in stärkerem Maße). Es handelt sich wahrscheinlich um die gleiche Smaltesorte wie in 91 c. Andere Pigmente, die sich verändert haben könnten, kommen nicht vor. Anzeichen einer Verschmutzung wurden nicht gefunden.

Probe 93 – CR-II-a, Muschel um Öffnung zu CU I-II, rechte Hälfte der äußeren Muschel; grüne Abfassung zu innerer Muschel, links neben 6. Pfeife (v. links); Grün mit dunklen Verfärbungen

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

- a) bräunlichweißer, halbtransparenter Grund, mit einer dünnen, opak weißen Zone an der Oberfläche
- Calciumsulfatdihydrat (Gips)
Calciumcarbonat
geringe Mengen Quarz und Eisenoxidverbindungen
- b) weiße bis grünlichweiße, halbtransparente Schicht
- Calciumcarbonat
wenig Gips
- c) grüne Schicht, zwei Lagen; zum Teil größere, rundliche grüne bis blaugrüne Körner an der Oberfläche Schmutzablagerungen
- Calciumcarbonat
chloridhaltiges, grünes Kupferpigment
Proteine

Bemerkung:

Bei dem grünen Pigment handelt es sich um basisches Kupferchlorid; Rezepte zur Herstellung von Pigmenten auf der Basis von basischem Kupferchlorid gibt es bereits im Mittelalter. Seit dem 19. Jahrhundert werden solche Pigmente auch als Kuhlmann's Grün bezeichnet. Als Mineral natürlich vorkommende basische Kupferchloride heißen Atacamit und Paratacamit. In Gegenwart von Chloriden kann sich in Wandmalereien Azurit in Paratacamit umwandeln, was eine Grünfärbung ursprünglich blau gemalter Stellen zur Folge hat.

Das in Probe 93 nachgewiesene Kupferpigment enthält keine Bestandteile wie zum Beispiel Arsen, die auf ein Erzeugnis des ausgehenden 18. oder des 19. Jahrhunderts hinweisen würden. Anzeichen für eine Farbveränderung wurden nicht gefunden. Die Farbschicht c haftet nicht fest auf der darunterliegenden Schicht b.

Probe 94 – CR-II-a, Brokatfeld, Pitzbefall (?) auf rotem Strich der Brokatmalerei

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

- a) Reste einer bräunlichweißen Schicht
- vor allem Calciumcarbonat
wenig Gips
- b) dicke, halbtransparente, bräunlichweiße bis weiße Schicht
- Calciumcarbonat
- c) weitere weiße, halbtransparente Schicht
- Calciumcarbonat
einzelne Smaltekörner
- d) gelbe Schicht
- gelbes Eisenoxidpigment (Ocker)
Calciumcarbonat
wenig Gips
Proteine, Polysaccharide
- e) dünne, rote Schicht
- rotes Eisenoxidpigment (Ocker oder Poliment)
wenig Calciumcarbonat und Gips
Polysaccharide
wenig Proteine

Bemerkung:

An der Oberfläche des roten Striches wurden neben Calciumcarbonat/Gipssinter Pilze festgestellt, für die als Nährboden wohl vor allem Polysaccharide (vermutlich Pflanzengummi) in Betracht kommen.

Probe 95 – CR-II-a, Gurtbogen zu KK 9; unterstes grünes Feld an Gurtbogen

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

- a) bräunlichweißer bis hellbräunlichgelber Grund; an der Oberfläche opak weiße Zone
- Calciumcarbonat
Gips (weniger als Calciumcarbonat)
Quarz, Silicate,
Eisenoxidverbindungen
- b) weiße, halbtransparente Schicht
- Calciumcarbonat
- c) gelbe, halbtransparente Schicht, ohne scharfe Grenze übergehend in eine
- gelbes, manganhaltiges Eisenoxidpigment (leuchtend gelbe Ockersorte)
Calciumcarbonat
geringe Mengen Gips und Quarz
Proteine
- d) halbtransparente, grau- bis bläulichgrüne Schicht
- Calciumcarbonat
geringe Mengen Gips und chloridhaltiges Kupferpigment (zum Teil blaugrüne bis blaue Körner)
Proteine

Bemerkung:

Auf der gelben Schicht sind keine Schmutzablagerungen vorhanden; Das Grün der Schicht d wurde vermutlich unmittelbar nach dem Gelb (c) aufgetragen. Das chloridhaltige Kupferpigment zeigt eine blauere Farbe als jenes in Probe 93; es enthält jedoch ebenfalls keine Bestandteile, die auf ein späteres Erzeugnis hinweisen würden.

Probe 96 – CU I-II-b, Kartusche über Fenster, Rücklage; Grün auf gelbem Untergrund

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

- a) bräunlichweißer Grund mit opak weißer Zone an der Oberfläche
- Calciumcarbonat
Gipszusatz
Quarz, Silicate,
geringe Mengen Eisenoxidverbindungen
- b) weiße oder schwach grünliche, halbtransparente gelbe Schicht
- Calciumcarbonat
kupferhaltig (Kupferpigment ?)
Proteine
- c) halbtransparente gelbe Schicht
- gelbes, manganhaltiges Eisenoxidpigment (Ocker, ähnlich jenem in 95c)
Calciumcarbonat
Proteine
- d) blaugrüne Schicht mit einzelnen größeren, rundlichen Körnern in halbtransparenter Matrix
- Gips
Calciumcarbonat
chloridhaltiges Kupferpigment
Proteine
- e) blaugrüne Schicht mit zum Teil kantigen Pigmentteilchen
- Calciumcarbonat
Chromoxidhydratgrün
Bariumsulfat
Gips
Proteine

Bemerkung:

Die gelbe Schicht ist zwar, im Unterschied zur vorhergehenden Probe, an der Oberfläche durch eine Art Sinterzone begrenzt, doch sind darauf keine Schmutzablagerungen zu erkennen. Über dem Gelb folgt zunächst eine Schicht mit einem Pigment auf der Basis von Kupferchlorid

und darüber eine weitere grüne Schicht, die unter anderem Chromoxidhydratgrün enthält. Dieses wird in größerem Umfang erst seit etwa 1860 hergestellt.

Probe 97 – CU 3-II-b, Brokatfeld unter oberem Fenster, linke seitliche Rücklage; mehrere Grünschichten übereinander

| Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben: | |
|---|--|
| a) bräunlichweißer, halbtransparenter Grund | Calciumcarbonat Gipszusatz Quarz, Silicate, Eisenoxidverbindungen |
| b) halbtransparente, weiße Schicht | Calciumcarbonat Gips |
| c) dunkle bräunlichgraue bis bräunlichgrüne Schicht | Calciumcarbonat Gips Kupferoxide (Zersetzungsprodukt eines Kupferpigmentes) geringe Mengen Smalte Proteine |
| d) grüne Schicht mit zum Teil größeren Körnern | Calciumcarbonat chloridhaltiges Kupferpigment geringe Mengen Gips Proteine |
| e) grüne Schicht | Calciumcarbonat Chromoxidhydratgrün Bariumsulfat Gips Proteine |

Bemerkung:

Das Grün der Schicht c hat sich weitgehend in Kupferoxid zersetzt; Rückschlüsse auf die Art des Pigmentes sind deshalb nicht mehr möglich. Die darauffolgende grüne Schicht enthält wiederum ein Pigment auf der Basis von Kupferchlorid. Die oberste grüne Schicht gleicht in der Zusammensetzung der Schicht e der Probe 96; sie stammt wegen des darin vorkommenden Chromoxidhydratgrüns frühestens aus der 2. Hälfte des 19. Jahrhunderts.

Probe 98 – CU 1-II-d, Stuckrahmung CR um Öffnung zu CU 1, unterer Teil, nach unten hängende Überschlüge, Rückseite; Grün auf hellem, gelbem Grund

| Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben: | |
|--|---|
| a) bräunlichweißer, halbtransparenter Grund; an der Oberfläche opak weiße Zone | Calciumcarbonat Gipszusatz geringe Mengen Quarz, Silicate und Eisenoxidverbindungen |
| b) halbtransparente, weiße Schicht | Calciumcarbonat geringe Mengen Gips |
| c) halbtransparente, gelbe Schicht | gelbes, manganhaltiges Eisenoxidpigment (Ocker, ähnlich jenem in 95 c) Calciumcarbonat Proteine |
| d) grünblaue Schicht mit blauen Pigmentkörnern | Gips Calciumcarbonat blaues Kupferpigment geringe Mengen Smalte Proteine |

Bemerkung:

Die gelbe Schicht c enthält eine Ockersorte ähnlich jener in den Proben 95 und 96. Das blaue Kupferpigment in Schicht d ist auf der Basis von Kupferhydroxid oder/und basischem Kupfersulfat (unter anderem als Kalkblau oder Neuwiederblau bezeichnet), es enthält keine Bestandteile, die erst seit dem späten 18. Jahrhundert oder im 19. Jahrhundert Verwendung fanden.

Probe 99 – CU 1-III-a, Kapitell, rechts, oberes Viertel, dunkelgrüner Begleiter auf Rücklage zu vergoldeter Glockenblume

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

| | |
|--|--|
| a) bräunlichweißer, halbtransparenter Grund (im Querschnitt nicht erfaßt) | Gips geringer Zusatz von Calciumcarbonat (Kalkstein) geringe Mengen Quarz, Silicate und Eisenoxidverbindungen |
| b) weiße Schicht (im Querschnitt nicht erfaßt) | Calciumcarbonat geringe Mengen Gips |
| c) weiße Schicht (im Querschnitt nicht erfaßt) | |
| d) dicke, halbtransparente, bläulichgrüne Schicht mit großen, transparenten grünen, scharfkantigen Pigmentteilchen; an einem dieser Teilchen deutliche Zersetzungserscheinungen (Umwandlung in schwarzes Kupferoxid) | Calciumcarbonat Kupferpigment auf der Basis von Carbonat und Hydroxid wenig Gips einzelne Körner Neapelgelb Polysaccharide |
| e) dünnere dunklere, bläulichgrüne Schicht mit feinteiligem, grünen Pigment (ähnlich dem in der Schicht d); an der Oberfläche dünne dunkle Schicht oder Zone (vermutlich Zersetzungserscheinung und Schmutzablagerungserscheinung und Schmutzablagerungen); stellenweise Pilze | |

Bemerkung:

Bei dem grünen Pigment handelt es sich um ein künstlich hergestelltes auf der Basis von Kupfercarbonat und Kupferhydroxid, das vermutlich Malachit nachahmt. Das Pigment neigt zur Zersetzung in schwarzes Kupferoxid. Es enthält keine Bestandteile wie Arsen, die erst seit dem späten 18. Jahrhundert oder im 19. Jahrhundert in grünen Pigmenten auftreten. Als Bindemittel wurden Polysaccharide gefunden, die vermutlich auf einen Zusatz von Pflanzengummi zurückgehen.

Probe 100 – CU 1-V-a, Gurtbogen, linke Hälfte, ganz unten, grüne Rücklage

| Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben; | |
|---|---|
| a) halbtransparenter, bräunlichweißer Grund | Calciumcarbonat Zusatz von Gips wenig Quarz, Silicate und Eisenoxidverbindungen |
| b) halbtransparente, weiße Schicht | Calciumcarbonat |
| c) dicke blaugrüne Schicht mit großen, überwiegend runden, transparenten, grünen Körnern und (zum Teil scharfkantigen) tiefblauen Pigmentteilchen in halbtransparenter, grüner Matrix | Mischung von blauen und grünen Kupferpigmenten auf der Basis von Kupfersulfat, -hydroxid und -carbonat arsen- und zinkhaltig Calciumcarbonat Gips geringe Mengen Neapelgelb Polysaccharide |

Bemerkung:

Die dicke Malschicht enthält eine Mischung von überwiegend großen grünen und blauen Pigmentkörnern, die im Aussehen an Malachit und Azurit erinnern, jedoch in der Farbe intensiver sind. Es handelt sich um künstlich hergestellte Kupferpigmente auf der Basis von Kupfersulfat,

-carbonat und -hydroxid, die zusätzlich Arsen und Zink enthalten. Eine nähere Bestimmung dieses Pigmentgemisches im Hinblick auf die stöchiometrische Zusammensetzung der einzelnen Komponenten war mit Hilfe der Röntgenfeinstrukturanalyse (Debye-Scherrer Aufnahme) nicht möglich.

Beobachtungen an den folgenden Proben lassen vermuten, daß es sich ursprünglich um ein grünes Pigment gehandelt hat, das in Blau übergeht und sich zum Teil auch schwärzen kann (Zersetzung in Kupferoxid).

Die Bestandteile Arsen und Zink, die offensichtlich typisch für dieses Pigment oder Pigmentgemisch sind, deuten eher auf ein Erzeugnis des 19. Jahrhunderts als des 18. Jahrhunderts hin. Das erste arsenhaltige Kupferpigment stellte 1778 Carl Wilhelm Scheele her; in größerem Maße werden jedoch arsenhaltige Kupferpigmente erst seit dem Beginn des 19. Jahrhunderts erzeugt.

Probe 101 – CR-V-a, Bekrönung der Bogenöffnung, rechte Hälfte, grünlich-blaugrauer Punkt in kreisrunder Rücklage

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

- | | |
|--|---|
| a) gelblich- bis bräunlichweißer, halbtransparenter Grund (im Querschnitt nicht erfaßt) | Calciumcarbonat geringe Mengen Gips, Quarz, Silicate und Eisenoxidverbindungen |
| b) gelblichweiße, halbtransparente Schicht | Calciumcarbonat |
| c) blaue, im Oberflächenbereich halbtransparente Schicht mit splittrigem, glasartigem Pigment in weißer Matrix | Smalte (wismut- und arsenhaltig) Calciumcarbonat Gips geringe Mengen Eisenoxidverbindungen Polysaccharide wenig Proteine |
| d) helle, graublaue Schicht (im Querschnitt nicht erfaßt) mit größeren, braunschwarzen Körnern | Calciumcarbonat, Gips Kupferoxid (braunschwarze Körner) synthetisches Ultramarin Proteine |

Bemerkung:

Die Smalte der Schicht c enthält von den zur Herstellung verwendeten Cobalterzen herrührend Wismut und Arsen. Viele farblose Glassplitter in der Malschicht lassen vermuten, daß die Smalte zum Teil verblaßt ist. In der Schicht d kommt neben einem zersetzten Kupferpigment synthetisches Ultramarin vor, d. h. diese kann frühestens aus dem 2. Viertel des 19. Jahrhunderts stammen.

Probe 102 – KK 5-II-c, Gurtbogen zwischen KK 5 und ZR, rechte Hälfte, oberste Rücklage

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

- | | |
|---|--|
| a) bräunlichweißer, halbtransparenter Grund | Calciumcarbonat Quarz, Silicate wenig Eisenoxidverbindungen und Gips |
| b) halbtransparente, weiße Schicht | Calciumcarbonat |
| c) blaugüne oder grüne, halbtransparente Schicht mit blauen Körnern | Calciumcarbonat Gips Kupferpigment, ähnlich jenem in Schicht c der Probe 100 Proteine |

Bemerkung:

Die oberste Schicht enthält blaue und grüne Kupferpigmente, die im Aussehen jenen in Schicht c der Probe 100 ähneln, jedoch feinteiliger sind. Übereinstimmend ist auch der Zink- und Arsengehalt. Das Pigment neigt zur Dunkelfärbung (Zersetzung).

Probe 103 – KK-3-II, Gurtbogen, zwischen KK 3 und ZR, linke Hälfte, Rücklage unterhalb Volute, letzte untere Gabelung der Zweige

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

- | | |
|--|---|
| a) Reste einer gelben Schicht (im Querschnitt nicht erfaßt) | Eisenoxidpigment (gelber Ocker) Calciumcarbonat |
| b) halbtransparente, blaugüne bis blaue Schicht; einzelne rundliche, blaue Körner in blaugrün gefärbter, halbtransparenter Matrix; an der Oberfläche dünne Zone mit bräunlicher oder blaugrauer Verfärbung | Calciumcarbonat Gips blaue und grüne Kupferpigmente ähnlich jenen in Schicht c der Probe 100 geringe Mengen Ocker und Neapelgelb Proteine |

Bemerkung:

Beim Abtragen unter dem Stereomikroskop erscheint die Schicht in der Tiefe grün, während sie zur Oberfläche hin zunehmend blaue bis blaugraue Verfärbung zeigt. Die Mischung aus blauen und grünen Pigmentkörnern (im Querschnitt nicht zu erkennen) gleicht in den mikroskopischen Merkmalen den Pigmenten in Schicht c der Probe 100. Übereinstimmung besteht auch hinsichtlich des Gehaltes an Zink und Arsen. Das Pigment hat Tendenz zur Veränderung, vermutlich von grün über blau zu schwarz (Kupferoxid).

Probe 104 – KK 6-III-d, westliches Kapitell, Rückseite, blaue Rücklage, links neben oberem Brokatfeld, Reste von Grün der «Sparfassung»

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

- | | |
|--|---|
| a) heller bräunlichgelber Grund | Calciumcarbonat Zusatz von Gips, Quarz, Silicate und Eisenoxidverbindungen |
| b) halbtransparente, weiße Schicht | Calciumcarbonat |
| c) halbtransparente gelbe Schicht; an der Oberfläche evtl. geringe Schmutzablagerungen | gelbes Eisenoxidpigment (zum Teil große, transparente Körner, vermutlich Terra di Siena) Calciumcarbonat Proteine |
| d) halbtransparente blaue bis blaugüne Schicht | Kupferpigment (nicht genauer bestimmbar) Smalte Calciumcarbonat Proteine |
| e) grünlichweiße Schicht | vorwiegend Calciumcarbonat (Tüneschicht?) geringe Mengen Kupferpigment und Smalte Proteine |
| f) grüne Schicht | Kupferpigmente (ähnlich jenen in Schicht c von Probe 100, jedoch höherer Anteil an blauen Körnern) Gips Calciumcarbonat Proteine |

Probe 105 – KK 15-V-c, Orgelempore Brüstungsfeld Rücklage, grüner Begleiter zu Stuck, hellgrün überfaßt

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

- | | |
|--|---|
| a) hell-bräunlichgelber bis bräunlichgrauer Grund (Mörtel); an der Oberfläche dünne, opak weiße Zone | Calciumcarbonat Zusatz von Gips Quarz, Silicate und Eisenoxidverbindungen |
|--|---|

- | | |
|---|---|
| b) halbtransparente weiße Schicht, stellenweise sehr dünn | Calciumcarbonat |
| c) blaugrüne Schicht mit größeren, kantigen, blauen Pigmentkörnern und vorwiegend rundlichen grünen, weitgehend transparenten Körnern | Kupferpigment (ähnlich jenem in Schicht c der Probe 100) Calciumcarbonat Gips Proteine |
| d) hellere grüne, halbtransparente Schicht | Calciumcarbonat Chromoxidhydratgrün Bariumsulfat Gips wenig Schwarz Proteine |
| e) stellenweise gelbe Schicht | vor allem gelbes Eisenoxidpigment wenig Calciumcarbonat |

Bemerkung:

Auf der weißen Kalkschicht b liegt eine blaugrüne Schicht, deren Pigmente zwar an Azurit und Malachit erinnern, deren Begleitelemente Arsen und Zink sie jedoch mit dem Pigment in der Schicht c der Probe 100 gleichsetzen lassen. Darüber folgt eine grüne Schicht (Überfassung) mit Chromoxidhydratgrün, das erst ab etwa 1860 in größerem Umfang hergestellt wurde.

Probe 106 – KK 15-V-c, Orgelempore Brüstungsfeld, mittleres Brokatfeld, grüne Fassung unter gelber Brokatmalerei

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

- | | |
|--|---|
| a) Reste eines hellen Grundes | |
| b) halbtransparente weiße Schicht | Calciumcarbonat |
| c) blaugrüne Schicht mit grobkörnigen grünen und blauen Pigmentkörnern (die grünen überwiegend); einzelne Körner sind in Schwarz umgewandelt | Kupferpigmente wie in Schicht c der Probe 100 Gips Calciumcarbonat geringe Mengen Neapelgelb Proteine |
| d) gelbe Schicht mit einzelnen geschwärzten Körnern der Grün-/Blaupigmente der darunterliegenden Schicht | gelbes Eisenoxidpigment (Ocker) Calciumcarbonat Proteine Polysaccharide |

Bemerkung:

Das Pigment in der Schicht c weist sowohl in den mikroskopischen Merkmalen wie in seinem Gehalt an Arsen und Zink große Ähnlichkeit mit jenem in der Schicht c der Probe 100 auf. Auch hier ist die Neigung zu einer Farbveränderung zu erkennen, denn einige Körner haben sich zu schwarzem Kupferoxid zersetzt.

Probe 107 – KK 16-V-a, Orgelempore, Volutenkonsole an Säule, rauh strukturiertes, grün gefaßtes Zwickelfeld

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

- | | |
|--|--|
| a) halbtransparenter, hellbräunlichgelber Grund; an der Oberfläche dünne, opak weiße Zone | Calciumcarbonat Quarz, Silicate wenig Gips und Eisenoxidverbindungen |
| b) gelblichweiße, halbtransparente Schicht | Calciumcarbonat |
| c) halbtransparente blaugrüne Schicht mit grobkörnigen blauen und grünen Pigmentkörnern; an einigen Körnern Zersetzungserscheinungen (Schwarzfärbung); möglicherweise zwei Lagen | Kupferpigment ähnlich jenem in Schicht c der Probe 100 Gips Calciumcarbonat geringe Mengen Neapelgelb Proteine Polysaccharide |

Bemerkung:

Die Schicht c entspricht in der chemischen Zusammensetzung völlig der Schicht c der vorhergehenden Probe. Es handelt sich wiederum um die grünen und blauen Kupferpigmente, die bei Probe 100 beschrieben wurden. Bei dieser Probe erscheint der Anteil an blauen Körnern erhöht im Vergleich zu Schicht 106 c. Vermutlich handelte es sich ursprünglich um ein grünes Pigment, das sich zum blauen hin verändert und sich teilweise dann weiter in Kupferoxid zersetzt. Es hat den Anschein, als ob c aus zwei Lagen besteht, doch unterscheiden sich diese nicht in der Pigmentierung.

Probe 108 – CR-II-g, Brokatfeld, Deckengewölbe, violette Linien auf braunen Linien

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

- | | |
|---|---|
| a) bräunlichweißer, halbtransparenter Grund; an der Oberfläche opak weiße Zone | Calciumcarbonat Quarz, Silicate wenig Eisenoxidverbindungen |
| b) halbtransparente, weiße Schicht, an der Oberfläche gelblich verfärbt durch Pigmente der darüberliegenden Schicht | Calciumcarbonat |
| c) gelbe Schicht mit einzelnen größeren transparenten, gelbbraunen Körnern; an der Oberfläche zum Teil schwarze Teilchen und Metallfitter | Eisenoxidpigmente (gelber Ocker und Umbra) Calciumcarbonat Proteine Spuren von Öl Reste von Blattgold |

Bemerkung:

Eine violette Farbschicht wurde nicht gefunden. Ob die gelbe bis bräunlichgelbe Schicht eine eigenständige 1. Fassung darstellt, läßt sich an Hand der Probe nicht entscheiden; jedenfalls enthält die Schicht c keine Bestandteile, die erst seit dem 19. Jahrhundert bekannt sind oder verwendet werden. Bei den festgestellten Resten von Blattgold könnte es sich um zufällige «Verunreinigung» handeln.

Probe 109 – CR-II-a, Stuckrahmen um Öffnung zu CU-I-II, links hellgrüne Ranken mit Blättern 1. Fassung Grün auf Weiß

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

- | | |
|--|---|
| a) halbtransparenter, bräunlichweißer Grund mit einer opak weißen Zone an der Oberfläche | Calciumcarbonat Quarz, Silicate geringe Mengen Gips und Eisenoxidverbindungen |
| b) halbtransparente weiße Schicht | Calciumcarbonat |
| c) gelbgrüne, halbtransparente Schicht mit einzelnen größeren bläulichgrünen Körnern (vor allem im Oberflächenbereich) in einer gelben bis grünlichgelben Matrix | chloridhaltiges Kupferpigment Calciumcarbonat gelbes, manganhaltiges Eisenoxidpigment (Ocker) Proteine |

Bemerkung:

Die Farbschicht besteht aus einer Mischung von Ocker mit einem chloridhaltigen Kupferpigment, ähnlich jenem in Probe 93. Dieses Pigment enthält keine Bestandteile, die auf ein Erzeugnis des ausgehenden 18. oder des 19. Jahrhunderts hinweisen würden. Es hat nicht den Anschein, als ob die grünen Körner zufällig in die Farbe geraten wären. Obwohl keine zwei Lagen zu erkennen sind, könnte auf einen hellen (gelblichgrünen ?) Ton, noch bevor dieser abgetrocknet war, das Grünpigment aufgetragen worden sein.

Probe 110 – CR-II-a, Gurtbogen-Scheitel, Schneckenkonsole, daraus ins Brokatfeld überlappende Muschelkartusche; ursprüngliche Vergoldung

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

- | | |
|--|---|
| a) bräunlichweißer, halbtransparenter Grund | Calciumcarbonat Quarz, Silicate geringe Mengen Gips und Eisenoxidverbindungen |
| b) helle gelbliche, halbtransparente Schicht | Calciumcarbonat geringe Mengen gelbes Eisenoxidpigment |
| c) gelbe Schicht, deren Farbe «verlaufend» sowohl in der darunterliegenden als auch in der darüberliegenden Schicht vorkommt | gelbes, sehr feinteiliges Eisenoxidpigment (vermutlich Ocker) Calciumcarbonat Proteine |
| d) gelbliche Schicht mit grobkristallinen weißen und farblosen Bestandteilen | Gips evtl. Zusatz von Magnesiumsilicat (Talkum) geringe Mengen gelbes Eisenoxidpigment (vermutlich aus der unteren Schicht) Proteine |
| e) rötlichbraune, halbtransparente Schicht mit grobkristallinen weißen und farblosen Bestandteilen (evtl. mit der Schicht d identisch, lediglich von der oberen roten Schicht her angefärbt) | Gips evtl. Zusatz von Magnesiumsilicat (Talkum) geringe Mengen rotes Eisenoxidpigment (von der oberen Schicht ?) Proteine |
| f) rote Schicht | rotes Eisenoxidpigment (Ocker oder Poliment) Proteine Spuren von Öl |
| g) Metallauflage | Blattgold mit hohem Silberanteil |

Bemerkung:

Auf der überall vorhandenen Kalkschicht folgt zunächst eine leuchtend gelbe Schicht mit Ocker. Darauf folgt eine weitere (wohl weiße) Grundierung, die in der Hauptsache aus Gips besteht, möglicherweise aber einen Zusatz von Talkum enthält. Darauf liegt der rote Vergoldergrund. Das Blattgold weist einen hohen Silbergehalt auf, der wohl die Ursache für die Schwärzung ist.

Probe 111 – CR-II-a, Stuckrahmen um Öffnung zu CU-1-II; Übergang weiße Wandfläche zu hellgrauem Stuck

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

- | | |
|---|--|
| a) halbtransparenter, bräunlichweißer Grund mit opak weißer Zone an der Oberfläche | Gips Calciumcarbonat Quarz, Silicate wenig Eisenoxidverbindungen |
| b) halbtransparente, weiße Schicht | Calciumcarbonat |
| c) graue, halbtransparente Schicht mit kantigen oder splittrigen transparenten braunen Teilchen, evtl. zwei Lagen | Calciumcarbonat Smalte (wismuthaltig, geringe Mengen Arsen) Proteine |

Bemerkung:

Bei dem Pigment in der obersten Schicht c handelt es sich um Smalte, die sich verfärbt hat (braun geworden). Der Ton war deshalb ursprüng-

lich wohl blau bis blaugrau. Die Smalte stimmt in der Zusammensetzung (Beimengungen von Wismut und Arsen aus den zur Herstellung verwendeten Cobalterzen) mit jener der Proben 91 und 92 überein.

Probe 112 – CU-8-III-b, unter oberem Fenster, Südwand, grüne Rücklage; grüne Fassungsreste

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

- | | |
|--|---|
| a) bräunlichweißer, halbtransparenter Grund, an der Oberfläche opak weiße Zone | Calciumcarbonat Gips Quarz, Silicate wenig Eisenoxidverbindungen |
| b) weiße, halbtransparente Schicht | Calciumcarbonat |
| c) blaugüne Schicht mit blauen und blaugrünen Pigmentkörnern | Kupferpigment Calciumcarbonat wenig Gips Proteine |
| d) Reste einer grünen Schicht | Berliner Blau gelbes Eisenoxidpigment geringe Mengen Neapelgelb |

Bemerkung:

Das blaue bis blaugüne Pigment in Schicht c konnte nicht eindeutig identifiziert werden. Wahrscheinlich handelt es sich um ein Pigment auf der Basis von Kupferhydroxid oder/und basischem Kupfersulfat (Kalkblau, Neuwiederblau), ähnlich jenem in Probe 98. Die auf Schicht c liegenden Reste einer grünen Schicht enthalten Berliner Blau mit Gelbpigmenten vermischt. Ob diese Reste zur 1. Fassung gehören, ist fraglich; von der Zusammensetzung her spräche allerdings nichts dagegen.

Probe 113 – KK 7-V-c, Logenbrüstung außen, westlich, grünes Innenfeld, drei Grünfassungen

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben

- | | |
|---|---|
| a) bräunlichgrauer, teilweise transparent erscheinender Grund (Mörtel) | Calciumcarbonat Quarz, Silicate geringe Mengen Gips und Eisenoxidverbindungen |
| b) blaue oder grünlichblaue Schicht mit blauen (zum Teil tief blauen) und wenig grünen Körnern | Kupferpigment, ähnlich jenem in Schicht c der Probe 100 Calciumcarbonat Gips Proteine |
| c) blaue bis grünlichblaue, halbtransparente Schicht | Kupferpigment (nicht näher bestimmbar) Gips Calciumcarbonat Proteine |
| d) grüne, halbtransparente Schicht mit einzelnen größeren blaugrünen Körnern | Kupferpigment (nicht näher bestimmbar) Gips Calciumcarbonat Proteine |
| e) halbtransparente, bläulichgrüne Schicht | |
| f) hellgrüne oder blaugüne Schicht mit größeren grünen Körnern in weißer, stellenweise halbtransparenter Matrix | Calciumcarbonat Gips Berliner Blau Neapelgelb Eisenoxidpigmente Bariumsulfat Proteine |

Untersuchungsbericht vom 27. November 1990:
 Proben zur Untersuchung erhalten von Herrn Pursche, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, München.
 Untersuchung der Schichtenabfolge unter dem Stereomikroskop sowie an Hand von Querschnitten (Mikroaufnahmen). Studium der charakteristischen Merkmale der einzelnen Schichten und der darin enthaltenen Bestandteile im Querschnitt. Bestimmung der Pigmente, Füllstoffe und Bindemittel in den einzelnen Schichten mit physikalischen, mikrochemischen und mikroskopischen Verfahren.
 Probenentnahme am 22./23.9.1989

Probe 1 [1] – Chor, Südseite, gelbgrüne Fassung des Blattwerkes
 Der Querschnitt zeigt (zum Teil große) grünblaue bis blaue rundliche Körner in einer gelbgrünen Matrix; die gelbgrüne, vor allem aus Calciumcarbonat bestehende Matrix weist hohen Kupfergehalt auf; einzelne größere rundliche grüne sowie opak weiße Körner

Pigment auf der Basis von Kupfercarbonat (ähnlich Azurit/Malachit)
 Calciumcarbonat (magnesiumhaltig)
 Begleitelemente:
 Eisenoxidpigment (gelber Ocker)
 einzelne Pflanzenschwarzteilchen

Probe 1' – anderes Teilchen aus Probe 1
 Der Querschnitt zeigt grünlichblaue, blaugüne sowie opak weiße und einige dunkle Körner in einer gelbgrünen Matrix

übereinstimmend mit Probe 1

Probe 2 [2] wie 1, Schattierung
 Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:
 a) weißer, im Querschnitt halbtransparent erscheinender Grund
 b) blaugraue bis grünlichblaue Schicht mit grünen rundlichen Körnern und wenig schwarzen Teilchen, evtl. zwei Lagen

Calciumcarbonat (magnesiumhaltig)
 Pigment auf der Basis von Kupferchlorid (ähnlich Atacamit) in geringerer Menge
 Pigment auf der Basis von Kupfercarbonat (wie 1)
 Begleitelemente:
 Calciumcarbonat (magnesiumhaltig)
 Pflanzenschwarz (zum Teil größere Teilchen)

Probe 3 [3] – Muschel, Grün, über oberer Grünschicht

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:
 a) weißer Grund
 b) helle grüne Schicht, halbtransparent, vor allem in der Matrix gefärbt, kaum Pigmentkörner
 c) halbtransparente grüne Schicht mit zum Teil größeren rundlichen transparenten bläulichgrünen bis grünen Körnern; an der Oberfläche stellenweise Reste von Blattgold sowie Verschmutzung

Pigment auf der Basis von Kupferchlorid (ähnlich Atacamit usw.)
 Calciumcarbonat (magnesiumhaltig)
 Begleitelemente:
 Gips
 geringe Mengen Pflanzenschwarz,
 Eisenoxidpigment und Smalte

Probe 3' – anderes Teilchen der Probe 3
 dicke bläulichgrüne Schicht mit grünen und grünblauen, zum Teil größeren rundlichen Körnern
 Pigment auf der Basis von Kupferchlorid (wie Atacamit usw.)
 zusätzlich Pigment auf der Basis von Kupfercarbonat (ähnlich Azurit/Malachit)
 weitere Bestandteile wie bei Probe 3

Probenentnahme am 22./23.9.1989

Probe 17 [CU 2/6] – Brokat
 Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:
 a) grauweißer Grund
 b) halbtransparente weiße oder grauweiße Schicht
 c) dünne gelbe Schicht
 d) rote Schicht

Calciumcarbonat
 Gips
 Calciumcarbonat (magnesiumhaltig)
 gelbes Eisenoxidpigment (Ocker)
 Calciumcarbonat (magnesiumhaltig)
 rotes Eisenoxidpigment (Hämatit oder Ocker)
 geringe Mengen Calciumcarbonat und Schwarz

Probe 18 [CU 8/7] – Grün, geschwärzt

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:
 a) halbtransparenter grauweißer Grund
 b) halbtransparente hellgrünlichgelbe bis grünlichgelbgraue Schicht
 c) blaugüne Schicht mit rundlichen grünen und rötlichbraunschwarzen bis schwarzen Körnern (umgewandeltes Grünpigment)

Calciumcarbonat (magnesiumhaltig)
 hoher Kupfergehalt (vermutlich aus der darüberliegenden Schicht)
 Pigmente auf der Basis von Kupfersulfat (überwiegend) sowie Kupfercarbonat (ähnlich Azurit/Malachit) und Kupferchlorid
 Calciumcarbonat (magnesiumhaltig)
 geringe Mengen Gips
 Kupfer-I-/Kupfer-II-oxid (Umwandlungsprodukte)
 Begleitelemente: Na, Au, Ag (letztere können auch von Blattgoldresten herrühren; allerdings wurden solche bei der mikroskopischen Untersuchung nicht festgestellt)

Probe 19 [CU 8/8] – wie Probe 18 [CU 8/7], Grün jedoch unverändert (mit Übermalung ?)

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:
 a) grauweißer Grund
 b) dicke halbtransparente bräunlichweiße Schicht, mehrere Lagen

Calciumcarbonat (magnesiumhaltig)
 geringe Mengen Eisenoxidverbindungen Quarz, Silicate und Kohleteilchen kupferhaltig (vermutlich aus den darüberliegenden Schichten)

- | | |
|---|--|
| c) helle bräunlichgraue halbtransparente Schicht mit einer opak weißen Zone an der Oberfläche | ähnlich b, jedoch höherer Kupfergehalt |
| d) grüne bis blaugrüne Schicht mit rundlichen grünen Körnern | Pigment auf der Basis von Kupferchlorid (wie Atacamit usw.) in geringerer Menge Pigmente auf der Basis von Kupfersulfat und Kupfercarbonat Begleitelemente: Calciumcarbonat (magnesiumhaltig) geringe Mengen Gips |

Bemerkung:

Die Proben 18 [CU 8/7] und 19 [Cu 8/8] enthalten die gleichen künstlich hergestellten Kupferpigmente, jedoch in unterschiedlichen Mengenverhältnissen. Bei Probe 18 überwiegt Kupfersulfat, in Probe 19 hingegen Kupferchlorid, das wiederum in Probe 18 nur einen geringen Anteil ausmacht. Kupfercarbonate kommen in beiden Proben nur in geringerer Menge vor. Bei Probe 18 hat sich vermutlich das Pigment auf Kupfersulfatbasis in Kupferoxide zersetzt, ein Grund dafür kann nicht angegeben werden.

Der Querschnitt der Probe 19 läßt keine Übermalung erkennen.
Probenentnahmen ZR, 24.8.1989

Probe 40 [I, CU 1 - V] - Gurtbogen, westlicher und östlicher Bereich

- | | |
|--|---|
| dickere blaugrüne oder grünblaue Schicht mit großen blaugrünen und (weniger) blauen Körnern (zum Teil dunkelblaue Farbe) | blaue und grüne Pigmente auf der Basis von Kupfercarbonat (ähnlich Azurit/Malachit) Calciumcarbonat (magnesiumhaltig) Gips Begleitelemente: Pb, Zn, Sb, As |
|--|---|

Probe 41 [I a, CU I - V] - wie Probe 40

- | | |
|---|---|
| blaugrüne oder grünblaue Schicht mit großen blaugrünen und blauen (zum Teil dunkelblauen) Körnern | blaue und grüne Pigmente auf der Basis von Kupfercarbonat (ähnlich Azurit/Malachit) Calciumcarbonat (magnesiumhaltig) Gips Begleitelemente: Sb, As, Zn, Pb |
|---|---|

Probe 42 [2] - wie Probe 40, jedoch mit Überarbeitung

- | | |
|---|---|
| blaugrüne oder grünblaue Schicht mit großen blaugrünen und blauen (zum Teil dunkelblauen) Körnern, zwei Lagen. An der Oberfläche dünne schwarze Schicht | blaue und grüne Pigmente auf der Basis von Kupfercarbonat (ähnlich Azurit/Malachit) Calciumcarbonat (magnesiumhaltig) Gips Begleitelemente: Sb, As, Zn, Pb geringe Mengen Ruß und Kupferoxide |
|---|---|

Bemerkung:

Die Kupfercarbonat-Pigmente der Proben 40, 41 und 42 stimmen sowohl in Farbe, mikroskopischen Merkmalen, wie Korncharakteristik, als auch in der chemischen Zusammensetzung überein (vgl. u. a. die spektralanalytisch nachgewiesenen Begleitelemente).

Probe 43 [3, KK II/III] entfällt

Probe 44 [3 a, Kk II/III] - östlicher Gurtbogen (grüne Rücklage) zwischen den beiden linken nördlichen Blättern (nicht überfaßter Bereich)

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

- | | |
|--|--|
| a) weißer Grund | |
| b) halbtransparente weiße oder grauweiße Schicht | Calciumcarbonat (magnesiumhaltig) Schicht c außerdem kupferhaltig |
| c) halbtransparente weiße bis schwach grünliche Schicht | |
| d) dicke halbtransparente blaugrüne Schicht mit kantigen tiefblauen und rundlichen grünen bis blaugrünen Körnern sowie splittigen Teilchen | blaue und grüne Pigmente auf der Basis von Kupfercarbonat (ähnlich Azurit/Malachit) möglicherweise außerdem Pigment auf der Basis von Kupfersulfat Begleitelemente: Zn, Sb, As Calciumcarbonat (magnesiumhaltig) Gips Pflanzenschwarz (grobteilig) |

Probe 45 [3 b, KK II/III] - östlicher Gurtbogen; am Ansatz der beiden kleinen Blätter der linken (nördlichen) Ranke; nicht überfaßtes Grün, verfärbt

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

- | | |
|--|--|
| a) Reste einer grauweißen Schicht | Calciumcarbonat (magnesiumhaltig) |
| b) halbtransparente blaugrüne Schicht mit kantigen blauen und rundlichen grünen bis blaugrünen Körnern | blaue und grüne Pigmente auf der Basis von Kupfercarbonat (ähnlich Azurit/Malachit) möglicherweise außerdem auf der Basis von Kupfersulfat Begleitelemente: Zn, Sb, As Calciumcarbonat (magnesiumhaltig) |
| c) weiße Schicht | Calciumcarbonat |
| d) stellenweise Metallauflage | Gold mit höherem Silbergehalt (feine Blattgoldfitter, evtl. Pudergold) |

Probe 46 [3 c, KK II/III] - untere Randzone: Überfassung ohne darüberliegendes (originales) Grün

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

- | | |
|---|--|
| a) heller Mörtel, evtl. Tüncheschicht an der Oberfläche; ohne scharfe Grenze übergehend in eine | |
| b) helle grüne Schicht mit grünen Körnern in halbtransparenter Matrix | Calciumcarbonat (magnesiumhaltig) Chromoxidhydratgrün Bariumsulfat |

Bemerkung:

Die Proben 44 und 45 enthalten die gleichen künstlich hergestellten Kupferpigmente auf der Basis von Kupfercarbonat (evtl. zusätzlich Kupfersulfat). Die Übereinstimmung betrifft sowohl Farbe und Korncharakteristik als auch die Begleitelemente; eine Verfärbung des Grün wurde bei Probe 45 nicht festgestellt. In der Überfassung (Probe 46) kommt als Pigment Chromoxidhydratgrün vor.

Probe 47 [4, KK 11/II] – westlicher Gurtbogen, hinter der Maske, Spritzer vom originalen Grün im nicht mehr gefaßten Bereich

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

- a) heller Mörtel
 - b) dicke blaugrüne Schicht mit tiefblauen größeren, meist kantigen Teilchen und (weniger) rundlichen grünen bis blaugrünen Körnern; an der Oberfläche Schmutzablagerungen
- blaue und grüne Pigmente auf der Basis von Kupfercarbonat (ähnlich Azurit/Malachit) in geringerer Menge Pigmente auf der Basis von Kupfersulfat und Kupferchlorid
Begleitelemente: Zn, Sb, Na Calciumcarbonat (magnesiumhaltig)

und Kupferchlorid
Begleitelemente: Zn, Sb, As, Na Calciumcarbonat (magnesiumhaltig)
geringe Mengen Gips und Schwarz

Probe 48 [4 a, KK 11/II] – Entnahmestelle Zunhamer (12), nicht überfaßt

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

- a) heller Mörtel
 - b) halbtransparente weiße Schicht
 - c) blaugrüne Schicht mit tiefblauen größeren, meist kantigen Teilchen und rundlichen grünen bis blaugrünen Körnern
- Calciumcarbonat (magnesiumhaltig)
- blaue und grüne Pigmente auf der Basis von Kupfercarbonat (ähnlich Azurit/Malachit) in geringerer Menge Pigmente auf der Basis von Kupfersulfat und Kupferchlorid
Begleitelemente: Zn, Sb, As, Na Calciumcarbonat (magnesiumhaltig)
geringe Mengen Eisenoxidpigment

Probe 49 [4 b, KK 11/II] – Farbtropfen des Grüns am unteren Rand der Fasssung unterhalb Draht

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

- a) heller Mörtel
 - b) halbtransparente weiße Schicht mit einzelnen schwarzen Teilchen
 - c) dicke blaugrüne Schicht mit grünen rundlichen Körnern und weniger dunkelblauen überwiegend kantigen Teilchen; an der Oberfläche Schmutzablagerungen
- Calciumcarbonat (magnesiumhaltig)
einzelne Holzkohleteilchen
- blaue und grüne Pigmente auf der Basis von Kupfercarbonat (ähnlich Azurit/Malachit) in geringeren Mengen Pigmente auf der Basis von Kupfersulfat
Begleitelemente: Zn, Sb, As, Na Calciumcarbonat (magnesiumhaltig)
geringe Mengen Gips, Eisenoxidpigment und Holzkohleteilchen

Probe 50 [4 c, KK 11/II] – grüne Rücklage, nordwestlich am Scheitelornament, nicht überfaßtes originales Grün

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

- a) halbtransparente weiße Schicht
 - b) blaugrüne Schicht mit rundlichen grünen bis blaugrünen Körnern und (weniger) blauen, meist kantigen Teilchen
- Calciumcarbonat (magnesiumhaltig)
- grüne und blaue Pigmente auf der Basis von Kupfercarbonat (ähnlich Azurit/Malachit) in geringerer Menge Pigmente auf der Basis von Kupfersulfat

Probe 51 [4 d, KK 11/II] – westlicher Gurtbogen, oberhalb Volute (Mitte zwischen [4 b] und [4 c] schwarze Punkte

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

- a) heller Mörtel mit einzelnen dunklen Körnern
 - b) weiße Schicht
 - c) dünne halbtransparente weiße Schicht
 - d) blaugrüne Schicht mit rundlichen grünen bis blaugrünen Körnern und (weniger) blauen, meist kantigen Teilchen; größere schwarze Teilchen und einzelne rotbraune rundliche Körner; ohne deutliche Grenze übergehend in eine
 - e) halbtransparente schwach grünliche Schicht mit einzelnen schwarzen Körnern
- Calciumcarbonat (magnesiumhaltig)
Schicht c außerdem kupferhaltig
- grüne und blaue Pigmente auf der Basis von Kupfercarbonat (ähnlich Azurit/Malachit) in geringerem Maße Pigmente auf der Basis von Kupfersulfat und Kupferchlorid
Begleitelemente: Zn, Sb, Na Calciumcarbonat (magnesiumhaltig)
Pflanzenschwarz (grobtellig) rotbraune rundlichen Körner: Kupferoxid
- vorwiegend Calciumcarbonat, kupferhaltig
einzelne Holzkohleteilchen

Bemerkung:

Die Probe 51 enthält unter anderem dunkle, wie kleine Stein aussehende Körner, die aus zusammengeballten kleinen Pigmentteilchen bestehen. Die ursprünglich blauen und grünen Pigmentkörner haben sich zum Teil zersetzt; die dunkle Färbung ist auf Kupferoxide zurückzuführen.

Die grünen und blauen in Probe 51 vorkommenden Kupferpigmente stimmen sowohl in Form und Korncharakteristik als auch in der chemischen Zusammensetzung mit den Pigmenten der Proben 47, 48, 49 und 50 überein (die auch untereinander übereinstimmen, vgl. u. a. die Begleitelemente). Die künstlich hergestellten Pigmente bestehen in der Hauptsache aus Kupfercarbonat und wechselnden Beimengungen von Kupfersulfaten und (wenig) Kupferchloriden.

Aus der Zusammensetzung geht infolgedessen nicht hervor, warum nur im Fall der Probe 51 eine Zersetzung in Kupferoxide aufgetreten ist.

Probe 52 [4 e, KK 11/II] – westlicher Gurtbogen, hinter der Maske, weiße Überfassung

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

- a) heller Mörtel
 - b) stellenweise halbtransparente weiße bis schwach grünliche Schicht
 - c) blaugrüne Schicht mit rundlichen grünen bis blaugrünen Körnern sowie blauen, überwiegend kantigen Teilchen
- Calciumcarbonat (magnesiumhaltig)
höherer Kupfergehalt
- grüne und blaue Pigmente auf der Basis von Kupfercarbonat (ähnlich Azurit/Malachit) in geringerer Menge Pigmente auf der Basis von Kupfersulfat
Begleitelemente: Zn, Sb, As, Na Calciumcarbonat (magnesiumhaltig)
geringe Mengen Eisenoxidpigment und Schwarz

- d) halbtransparente weiße bis grünliche Schicht; an der Oberfläche Schmutzablagerungen
- Calciumcarbonat
höherer Kupfergehalt

Probe 53 [5, KK 1 a/III] – Volutenwalze (Nordost) unterhalb, grüne Fassung; Farbveränderung von Grün nach Grau

- dicke rötlichbraune Schicht mit einzelnen grünen Körnern; an einer Stelle im Bereich der Oberfläche unveränderte blaugrüne Farbe; ebenso an der Unterseite Rest einer blaugrünen Schicht
- vor allem rotes Kupfer-I-oxid, entstanden als Zersetzungsprodukt von Pigmenten auf der Basis von Kupfercarbonat (ähnlich Azurit/Malachit) in geringerer Menge Pigmente auf der Basis von Kupfersulfat
Begleitelemente: Zn, Sb, Na Calciumcarbonat (magnesiumhaltig)

Bemerkung:

Bei den Proben 52 und 53 liegen die gleichen künstlich hergestellten Pigmente auf der Basis von Kupfercarbonat (mit Beimengungen von Kupfersulfat) vor. Die Übereinstimmung erstreckt sich auch auf die Begleitelemente und die Korncharakteristik. Ein Grund für die Zersetzung der grünen Pigmente im Falle der Probe 53 ist aus der Zusammensetzung nicht ersichtlich.

Probe 54 [5 a, KK 1 Ia/II] – Volutenwalze (Nord-Ost) Unterseite, Abnahme eines «Stuckzapfens» mit Grünfassung und Farbveränderung

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

- a) heller Mörtel
- b) halbtransparente grünliche Schicht
- Calciumcarbonat (magnesiumhaltig)
höherer Kupfergehalt
- c) blaugrün halbtransparente Schicht; an der Oberfläche stellenweise Verschmutzung
- Calciumcarbonat (magnesiumhaltig)
hoher Kupfergehalt (wahrscheinlich bedingt durch ein Pigment auf der Basis von Kupfercarbonat)
geringe Mengen Kupfersulfat und Kupferchlorid
Begleitelemente: Zn, Sb, K, Na kaum Pigmentkörner zu erkennen,
grün gefärbte Matrix
geringe Mengen Gips
stellenweise Kupferoxide (Zersetzungsprodukt)

Probe 55 [5 b, KK 1 a/II] – Volutenwalze (Nordost) Unterseite, grüne Farbschicht ohne Farbveränderung (?)

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

- a) heller Mörtel
- b) weiße Schicht
- Calciumcarbonat (magnesiumhaltig)
- c) stellenweise graubraune bis rötlichbraune Schicht mit einzelnen roten Körnern
- vorwiegend Kupferoxid (Zersetzungsprodukt)
Calciumcarbonat (magnesiumhaltig)
- d) stellenweise graugrüne Schicht mit einzelnen roten Körnern
- Calciumcarbonat (magnesiumhaltig)
stark kupferhaltig
einzelne Körner rotes Kupferoxid

- e) dickere blaugrüne Schicht, halbtransparent; feinteiliges rundliches Pigmentkorn, vereinzelt zu größeren runden Körnern zusammengelagert; einzelnes größeres rotbraun verfärbtes (zersetztes) Korn aus kleinen Primärteilchen
- Pigment auf der Basis von Kupfercarbonat (ähnlich Azurit/Malachit)
geringe Beimengungen von Kupfersulfat und Kupferchlorid die einzelnen Pigmentteilchen sind im Querschnitt nur schwer zu erkennen; blaugrün gefärbte Matrix
Begleitelemente: Zn, Sb, Na Calciumcarbonat (magnesiumhaltig)

Bemerkung:

Die Proben 54 und 55 enthalten, ähnlich wie die vorhergehenden Proben, Pigmente auf der Basis von Kupfercarbonat mit geringen Beimengungen von Kupfersulfat und Kupferchlorid. Sie unterscheiden sich jedoch von den vorhergehenden Proben durch ein sehr feines Korn, das den Eindruck erweckt, als ob die Matrix blaugrün eingefärbt wäre. An Begleitelementen enthalten die Proben 54 und 55 zusätzlich Kalium. Bei beiden Proben wurden eine teilweise Zersetzung des Pigmentes in Kupferoxid beobachtet.

Erörterung der Analyseergebnisse:

Zur Charakterisierung der Kupferpigmente wurden mit Hilfe der Emissionsspektalanalyse typische Begleitelemente bestimmt und mikrochemisch an einzelnen herauspräparierten Körnern auf die Anionen Carbonat, Chlorid, Sulfat und Nitrat geprüft. Bei einigen Proben wurden Chlor (Chlorid) und Schwefel (Sulfat) zusätzlich mit der Mikrosonde nachgewiesen. Für Vergleiche wurden außerdem Farbe und Beschaffenheit der einzelnen Körner herangezogen. Versuche, mit Hilfe von Debye-Scherrer-Aufnahmen (Röntgenfeinstrukturanalyse) die grünen und blauen Pigmente zu identifizieren, schlugen fehl, da entweder die Kupferpigmente keine Interferenzen oder aber Diagramme ergaben, die über die ASTM-Kartei nicht zugeordnet werden konnten.

Indizien sprachen dafür, daß alle verwendeten Kupferpigmente künstlich hergestellt sind. Als solche sind das überwiegend rundliche Korn, die von natürlichem Azurit und Malachit abweichende Farbe der Pigmentkörner und die bei einer Reihe von Proben bestimmten Begleitelemente zu nennen.

So finden sich bei den grünen Pigmenten der Proben 40–55 die Begleitelemente Blei (Pb), Zink (Zn), Antimon (Sb), Arsen (As), Natrium (Na) und vereinzelt Kalium (K). Alle diese Kupferpigmente sind auf der Basis von Kupfercarbonat (ähnlich Azurit/Malachit) und enthalten zum Teil geringe und wechselnde Beimengungen von Kupfersulfaten und Kupferchloriden. Die Elemente Pb, Zn, Sb und As (die nicht in jeder Probe zusammen vorkommen) könnten ein Hinweis darauf sein, daß Abfälle von der Kupferverhüttung, Messingherstellung oder anderen metallurgischen Prozessen als Ausgangsmittel Verwendung fanden. Na und K sind vielleicht Rückstände vom Herstellungsprozeß: Verwendung von Natrium- und Kaliumcarbonat oder anderer Natrium- und Kaliumsalze.

Weniger geeignet zur Gruppenbildung sind wahrscheinlich die wechselnden Beimengungen von Kupfersulfat und Kupferchlorid, da sie womöglich auf Zufälligkeiten im Herstellungsprozeß zurückgehen. Außerdem muß man annehmen, daß sich die Pigmente durch ihre Verwendung in Kalk verändert haben und daß Gips und lösliche Salze im Mörtel und Kalk Veränderungen der Pigmente bewirkt haben können. Durch die alkalische Wirkung des Kalkes ist eine Farbtonverschiebung von Grün zu Blau hin wahrscheinlich, d. h. Grüntöne sind dadurch bläulicher, kühler und intensiver geworden als der Ton des ursprünglichen Pigmentes. Für die Verwendung der Pigmente mit Kalk spricht, daß Proteine (organische Bindemittel) in der Regel nur in Spuren gefunden wurden.

In den Proben 1–29 kommen neben Kupfercarbonat auch Pigmente auf der Basis von Kupferchlorid (ähnlich Atacamit) und vereinzelt auf der Basis von Kupfersulfat (ähnlich Brochantit, Posnjakit) vor. Kupfersulfate als Hauptbestandteil finden sich lediglich in drei Proben (13, 18 und 29).

Auf Grund der Korngestalt der Chlorid- und Sulfatpigmente kann man schließen, daß es sich ebenfalls um künstlich hergestellte Pigmente

handelt. Allerdings kann in Wandmalereien nicht ausgeschlossen werden, daß sich Kupfercarbonate in Gegenwart von Chloriden und Sulfaten zum Teil umgewandelt haben.

Ähnlich wie die Kupfercarbonatpigmente oft in geringerer bis geringer Menge Kupferchloride und Kupfersulfate enthalten, kommen in Chlorid- und Sulfatpigmenten als Beimengungen auch Kupfercarbonate vor.

Im Fall der Proben 1–27 konnten – bezogen auf die Kupferpigmente – weniger charakteristische Begleitelemente ermittelt werden als in den Proben 30–55. Dies liegt zum Teil daran, daß wegen zugleich vorhandener Smalte die Begleitelemente nicht eindeutig den Kupferpigmenten zugeordnet werden können, oder die Kupferpigment-Konzentration in der Probe zu gering war, zum Teil wohl auch an reineren Ausgangsmaterialien.

Die Analysen ergeben kaum Hinweise auf die Ursache von Farbveränderungen grüner Flächen. Festgestellt werden konnten lediglich die Zersetzungsprodukte in Form von Kupferoxiden, sowie, daß die Zersetzung nicht mit der Zusammensetzung des Pigmentes zusammenhängt. Für letzteres spricht, daß sich das gleiche Pigment an einer Stelle verfärbt (zersetzt) hat, an anderer Stelle jedoch unverändert geblieben ist. Für die Zersetzung an bestimmten Stellen gibt es nur Vermutungen, wie vielleicht zu rasches Trocknen der Farbe, wobei der gelöschte Kalk sich nicht sogleich in Calciumcarbonat umwandeln konnte; dadurch wäre das Pigment längere Zeit der stark alkalischen Wirkung des gelöschten Kalkes $[Ca(OH)_2]$ ausgesetzt gewesen. Einige in grünen Pigmenten beobachtete Verfärbungen gehen auf dünne Schichten bleiweißhaltiger Farbe an der Oberfläche zurück, deren Bleiweiß sich in braunschwarzes Bleidioxid umgewandelt hat.

Bei smalthehaltigen Farben wurden die Begleitelemente der Smalte bestimmt. Die nachgewiesenen Beimengungen von Nickel (Ni), Wismut (Bi), Arsen (As) und Blei (Pb) sind natürliche Begleiter der für die Smaltheherstellung verwendeten Cobalterze. Auf Grund der gefundenen Begleitelemente zeigt sich, daß in den untersuchten Proben die gleiche Smaltesorte verwendet wurde.

Bemerkenswert ist die Verwendung von Sorten Grüner Erde mit einer intensiven grünen bis bläulichgrünen Farbe.

Der hohe Magnesiumgehalt aller Proben deutet auf die Verwendung von stärker magnesiumhaltigen Kalksorten hin, die man aus dolomithaltigem Kalkgestein erhält. Mehrfach wurden in den Farbschichten auch Weißzusätze in Form von pulverisiertem dolomitischen Gestein gefunden.

Untersuchungsbericht vom 25. Juni 1990:
Proben von Vergoldungen, entnommen am 18.5.1990, zur Untersuchung erhalten von Frau Y. Erb.

Untersuchungen der Schichtenabfolge unter dem Stereomikroskop sowie an Hand von Querschnitten (Mikroaufnahmen). Studium der charakteristischen Merkmale der einzelnen Schichten und der darin enthaltenen Bestandteile im Querschnitt. Bestimmung der Pigmente, Füllstoffe und Bindemittel in den einzelnen Schichten mit physikalischen, mikrochemischen und mikroskopischen Verfahren.

Probe I – CU 5/III, nördliche Volute, Untersicht seitlich

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

- | | |
|-------------------------------------|--|
| a) bräunlichweißer bis weißer Grund | Gips |
| b) rote Schicht | rotes Eisenoxidpigment (Ocker oder Poliment) Proteine Spuren bis geringe Mengen Öl |

- | | |
|--|--|
| c) Metallauflage; an der Oberfläche ein geringer weißlicher Belag (jedoch kein Überzug) | Blattgold Belag: anorganische Substanz wahrscheinlich vor allem Gips |
|--|--|

Probe II – CU 5/III, grüner Spiegel, obere Mitte rechts, vergoldeter Rahmen

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

- | | |
|---|---|
| a) bräunlichweißer bis weißer Grund | Gips |
| b) dünne rote Schicht, stellenweise fehlend | rotes Eisenoxidpigment (Ocker oder Poliment) Proteine Spuren von Öl |
| c) Metallauflage | Blattgold |

Probe III – KK 1 a /IV, Kartusche an Empore; links der Ramis-Signatur

Schichtenfolge im Querschnitt von unten nach oben:

- | | |
|--|---|
| a) halbtransparente weiße Schicht mit einer opak weißen Zone an der Oberfläche | Calciumcarbonat (carbonisierter Kalk) |
| b) bräunlichgelbe bis rötlichgelbe Schicht | Ton, Eisenoxidverbindungen Quarz (Ziegelmehl oder grobkörnige Ockersorte) Calciumcarbonat Gips |
| c) grauweiße Schicht starke UV-Fluoreszenz | Gips Proteine |
| d) weiße Schicht; starke UV-Fluoreszenz | Gips Proteine |
| e) gelbe Schicht | gelbes Eisenoxidpigment (Ocker oder Poliment) Proteine geringe Mengen Öl |
| f) dünne rote Schicht | rotes Eisenoxidpigment (Ocker oder Poliment) Proteine geringe Mengen Öl |
| g) Metallauflage | Blattgold |

Erörterung der Analysenergebnisse:

Auf keiner der untersuchten Proben liegt ein Überzug vor.

Auf Probe I wurde ein äußerst dünner weißlicher Belag festgestellt, der aus anorganischer Substanz besteht. Es handelt sich dabei wahrscheinlich in der Hauptsache um Gips; evtl. andere Bestandteile sind auf Grund der äußerst geringen Substanzmenge nicht nachweisbar. Proteine oder andere organische Stoffe, die für Überzüge in Betracht kommen, können ausgeschlossen werden.

Unter dem Stereomikroskop läßt Probe I eine «körnige» Goldoberfläche erkennen, die bei bestimmtem Lichteinfall matt erscheint. Bei Probe II wechseln glatte, glänzende Stellen mit matten «körnigen» ab. Das Gold auf Probe II ist dünner und weist mehr «Fehlstellen» auf als bei den anderen beiden Proben.

Bei Probe I ist die rote Polimentschicht viel dicker als bei Probe II. Im Falle der Probe III wurden unter dem Gold zwei übereinanderliegende verschiedenfarbige Polimentschichten festgestellt, die geringe Mengen Öl (aus Eidotter ?) enthalten. Der Ölgehalt ist bei Probe III höher als in den Polimentschichten der Proben I und II.