Zeitschrift: Jahresbericht / Gesellschaft Pro Vindonissa
Herausgeber: Gesellschaft Pro Vindonissa
Band: - (1981)

Artikel: Pigmentanalyse römischer Wandmalereien aus Vindonissa
Autor: Kriens, Monika / Wessicken, Roland
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-277396

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 08.01.2026

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

Pigmentanalyse römischer Wandmalereien aus Vindonissa

Monika Kriens
Institut für Mineralogie und Petrographie, Universität Freiburg

Roland Wessicken
Laboratorium für Festkörperphysik, ETH Zürich

1. Einleitung

Anlässlich der grossen Thermengrabung von 1929/30 wurden in Vindonissa Überreste von Wandmalereien gefunden. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Malereien anhand mehrerer Proben auf das färbende Pigment hin zu untersuchen.

Aus der Literatur sind einige Arbeiten bekannt, die sich mit der Identifikation der farbgebenden Pigmente von Wandmalereien befassen (Tabellen 1 und 2). In der Schweiz war es, nur um ein Beispiel zu nennen, Prof. R. Giovanoli aus Bern, der die in Münsingen und Hölstein auftretenden Farben untersucht hat. Die dortigen Malereien stammen aus der 2. Hälfte bzw. Mitte bis 2. Hälfte des 2. Jahrhunderts [1] oder aus dem dritten Jahrhundert [2]. Die Malereien in Vindonissa hingegen konnten mit der 21. römischen Legion in Zusammenhang gebracht werden und gehören demnach in das dritte Viertel des 1. Jahrhunderts.

Die in dieser Arbeit untersuchten Malereifragmente sind reich an unterschiedlichen Farben. Es ist anzunehmen, dass sie aus dem Tepidarium stammen, da die Bemalung mit jener der in [2] abgebildeten und ebenfalls im Tepidarium gefundenen Fragmente übereinstimmt. Über die verwendeten Farben schreibt W. Drack in seinem Buch «Die römische Wandmalerei der Schweiz» [2]: «Rot, Gelb und Schwarz bildeten die Hauptfarben und zugleich die Farbtöne für die Flächengrundierungen, während Grün, Blau und Braun in verschiedenen Nuancen für die Ornamentierung verwendet worden sind. Anscheinend waren die Wandflächen in grosse, pompejanischrot und gelb grundierte Panneaux aufgeteilt, welche durch breite, schwarz grundierte Bänder mit Muschelkandelaber – und leichten Zweigmustern getrennt waren. Als oberer Abschluss dienten anscheinend ebenfalls schwarz grundierte Friesbänder mit einer reichen, architektonischen Malerei, bzw. mit einfachen, blauen Schleifen. Gelbe Panneaux trugen teils unter dem Friesband sehr naturalistisch gemalte Lorbeerblattgirlanden, teils waren sie mit einem einfachen, in bläulichem Ton gehaltenen Rankenwerk überzogen und mit einer Art Schuppensäulen aufgeteilt.»

Die vorliegende Arbeit ist eine Zusammenfassung einer Diplomarbeit [19], welche am mineralogisch-petrographischen Institut der Universität Freiburg unter der Leitung von Prof. Dr. M. Maggetti durchgeführt wurde. Für weiterführende Details sei auf diese verwiesen.

Tabelle 1 Von anderen Autoren untersuchte Pigmente nach Fundstellen geordnet

Objekt	Literatur	Farbe	farbgebende Komponente	Untersuchungsmethoden
Wandmalereien des römischen Köln aus dem 2. Jahrhundert nach Christus	W. Noll L. Born R. Holm (3)	rot braun gelb schwarz blau grün weiss	Hämatit Hämatit + Goethit Goethit Russ Ägyptisch Blau Seladonit Calcit Aragonit + Dolomit	Rasterelektronenmikroskop Energiedispersive Mikroanalyse Röntgenbeugung (IR) (ESCA)
Römische Wandmalereien aus Münsingen und Hölstein (CH), Mitte bis 2. Hälfte des 2. Jahrhunderts/3. Jahrhundert	R. Giovanoli (4, 5, 6)	rot gelb grün blau	Hämatit Goethit Glaukonit Ägyptisch Blau	Elektronenmikroskop Röntgendiffraktion RFA Elektronenmikrosonde
Farben und Freskoteile aus Carnuntum/Petronell (Niederösterreich), erste Hälfte des 2. Jahrhunderts nach Christus	G. Nauer E. Kny (7)	rot braun gelb schwarz grün blau	Rötel Limonit; Ocker Limonit + Kalk Graphit Malachit; Glaukonit Ägypt. Blau; Lazulith	Aktivierungsanalysen Röntgendiffraktion Elektronenmikroskopie Energiedispersive RFA
Pigmente aus dem Grab eines römischen Malers aus Nida-Heddernheim, Mitte 2. Jahrhundert nach Christus	H.-G. Bachmann W. Czysz (8)	eisenrot bleirot rosa braun hellblau blau weiss	roter Ocker Lithargit + Massicot Fe-Verbindungen Fe-Verbindungen Cu-Verbindungen Ägyptisch Blau Bleiweiss	Röntgenfluoreszenz Röntgendiffraktion
Pompeianische Wandmalereien	S. Augusti (9)	rot	Zinnober; Ocker; Realgar; Drachenblut	Mikroskopie Mikrochemische Analysen
Pompeianische Wandmalereien (Fortsetzung)	(9)	rot gelb	kalz. gelber Ocker; Cerussa usta; Sandyx; Syricum; Lithargit Goethit; Auripigment; Cretae; kalz. Ocker; Lack	Mineralogische Analysen Infrarotspektroskopie Röntgendiffraktion

Fortsetzung von Tabelle 1

Objekt	Literatur	Farbe	farbgebende Komponente	Untersuchungsmethoden
		grün	Grünerde; Glaukonit; Malachit; Kupfergrün; Mischgrün; Chrysokoll	
		grau	Graphit; Hämatit; Diatomit	
		schwarz	Russ	
		weiss	Bleiweiss; Diatomenerde; Mergel + Ton; Kreide; Kalk + Fossil	
		blau	Azurit; Lapislazuli; Azurit + Malachit; Indicum purpurissimum; Ägypt. Blau = Pompei. Bl.	
		violett	Purpurissimum	
Blaupigmente der griechischen Bronzezeit (Thera, Knossos, Mycenae, Pylos, Tiryns)	S. E. Filippakis B. Perdikatsis T. Paradellis (10)	blau	Ägyptisch Blau; Glaukophan; Mischungen der beiden	Röntgendiffraktion RFA Mineralogische Untersuchungen
Pigmente von Knossos, griechische Bronzezeit, 1700–1400 vor Christus	S. Profi L. Weier S. E. Filippakis (11)	rot	Hämatit	Röntgendiffraktion RFA Mineralogische Analysen
		rosa	roter + gelber Ocker	
		braun	Ägypt. Blau + Hämatit	
		orange	gelber + roter Ocker	
		beige	Ocker + Quarz	
		weiss	Calcit + Quarz + Ton	
		schwarz	Kohlenstoff (?)	
		blau	Ägypt. Blau; Glaukophan	
Attische Lekythos	W. Noll K. Hangst (12)	grün	IIβ-Kupferhydroxychlorid	Röntgenbeugung Energiedispersive Röntgenmikrospektroskopie
		blau	Ägyptisch Blau	
Grabmalerei in Theben (Ägypten), 18. Dynastie		grün	Cu-haltige Wollastonitphase	
Ägyptischer Sarkophag, 26.–27. Dynastie	Gourlay, Favier, Eloy, Diebolt, Dulac, Cornu, Bouchez, Aprahamian (13)	blau	Ägyptisch Blau	Neutronenaktivierung Röntgendiffraktion Massenspektroskopie Dünnschliffe IR
		grün	Gillespite	
		schwarz	Kupferoxid	

Fortsetzung von Tabelle 1

Objekt	Literatur	Farbe	farbgebende Komponente	Untersuchungsmethoden
Wandmalereien von Theben	J. Riederer (14)	grün	Atacamit; Chrysokoll; grüne Fritte	Röntgendiffraktion
Farberden aus persischen Ausgrabungen, 3500–1800 vor Christus	J. Reindell J. Riederer (15)	gelb rot	Natrojarosit; Limonit Hämatit	Infrarotspektroskopie
Fragmente von Wandmalereien aus Isfahan, 16./17. Jahrhundert	R. Cesareo F.V. Frazzoli C. Mancini S. Sciuti M. Marabelli P. Mora P. Rotondi G. Urbani (16)	rot rosa braun gelb weiss grün schwarzgrün azurgrün gold blau azur	Mennige; Zinnober; Zinnober + Bleiweiss Bleiweiss Ocker + Bleiweiss Ocker + Bleiweiss Bleiweiss Cu-Pigment + Bleiweiss Auripigment + Indigo Azurit + Bleiweiss + Malachit Bleiweiss + Gold Lapislazuli + Kobaltblau + Bleiweiss Lapislazuli + Bleiweiss	RFA Mikrochemische Analysen Mineralogische Untersuchungen
Pigmente der Fresken von Istrien (Jugoslawien), 11.–16. Jahrhundert	B. Kojić-Prodić A. Deanović N. Brničević (17)	rot braun violett gelb grün weiss	Hämatit Hämatit + Boehmit Pagonazzo; Hämatit Goethit + Boehmit; Lepidokrokit + Gips Glaukonit Gips + Calcit; Calcit	Röntgendiffraktion Lichtmikroskop Chemische Analysen
Poudres colorées de Lascaux	O. Ballet A. Bocquet R. Bouchez J.M.D. Coey A. Cornu (18)	braunrot gelb ocker schwarz weiss	Hämatit Goethit terre rouge Manganoxid; Kohlenstoff Calcit	Röntgendiffraktion Thermogravimetrie Mössbauer Absorptionsspektrometrie Atomabsorption

Tabelle 2 Von anderen Autoren untersuchte Pigmente nach farbgebender Komponente geordnet

Farbe	Pigment + Synonyme	Chemische Formel	Objekt und Literaturstelle
Rot	Cerussa usta	$Pb_3O_4 + As_2S_2$	Pompei (9)
Rot	Drachenblut	harziges Pigment von Bäumen	Pompei (9)
Rot	Hämatit	α-Fe_2O_3	Wandmal. röm. Köln, 2. Jh. (3)
	Roter Ocker		Röm. Wandmal. Müns., Hölst., 2./3. Jh. (4, 5, 6)
	Eisenrot		Röm. Wandmal. Carnuntum, 2. Jh. (7)
	Pompeianischrot		Röm. Malergrab, Nida-Heddernh., 2. Jh. (8)
	Rubrica		Pompei (9)
			Pigment griech. Bronzezeit (11)
			Farberden aus Persien, 3500–1800 v. Chr. (15)
			Fresken von Istrien, 11.–16. Jh. (17)
			Lascaux (18)
Rot	Lithargit	α-PbO	Röm. Malergrab, Nida-Heddernh., 2. Jh. (8)
			Pompei (9)
Rot	Massicot	β-PbO	Röm. Malergrab, Nida-Heddernh., 2. Jh. (8)
Rot	Mennige, Minium	Pb_3O_4	Wandmal. Isfahan, 16./17. Jh. (16)
Rot	Realgar	As_2S_2	Pompei (9)
Rot	Rötel	α-Fe_2O_3 verunreinigt	Röm. Wandmal. Carnuntum, 2. Jh. (7)
	Rubrica copiosa		
Rot	Sandyx	$Pb_3O_4 + \alpha$-Fe_2O_3	Pompei (9)
Rot	Sinopis	bester roter Ocker	Pompei (9)
Rot	Syricum	Sandyx + Sinopis	Pompei (9)
Rot	Zinnober	HgS	Pompei (9)
			Wandmal. Isfahan, 16./17. Jh. (16)
Orange	Gelber + roter Ocker	α-FeOOH + α-Fe_2O_3	Pigment griech. Bronzezeit (11)
Gelb	Auripigment	As_2S_3	Pompei (9)
Gelb	Cretae	Diatomit + tonige Substanzen	Pompei (9)
Gelb	Goethit	α-FeOOH	Wandmal. röm. Köln, 2. Jh. (3)
	Gelber Ocker		Röm. Wandmal. Müns., Hölst., 2./3. Jh. (4, 5, 6)
			Pompei (9)
			Wandmal. Isfahan, 16./17. Jh. (16)
			Fresken von Istrien, 11.–16. Jh. (17)
			Lascaux (18)

Fortsetzung von Tabelle 2

Farbe	Pigment + Synonyme	Chemische Formel	Objekt und Literaturstelle
Gelb	Lack	aus Blumen	Pompei (9)
Gelb	Lepidokrokit	γ-FeOOH	Fresken von Istrien, 11.–16. Jh. (17)
Gelb	Limonit	$Fe(OH)_3$	Röm. Wandmal. Carnuntum, 2. Jh. (7)
			Pompei (9)
			Farberden aus Persien, 3500–1800 v. Chr. (15)
Gelb	Natrojarosit	$NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	Farberden aus Persien, 3500–1800 v. Chr. (15)
Braun	Hämatit + Ägypt. Blau	α-Fe_2O_3 + $CaCuSi_4O_{10}$	Pigment griech. Bronzezeit (11)
Braun	Hämatit + Boehmit	α-Fe_2O_3 + γ-AlOOH	Fresken von Istrien, 11.–16. Jh. (17)
Braun	Hämatit + Goethit	α-Fe_2O_3 + α-FeOOH	Wandmal. röm. Köln, 2. Jh. (3)
Braun	Fe-Verbindung	?	Röm. Malergrab, Nida-Heddernh., 2. Jh. (8)
Braun	Limonit + Ocker	$Fe_2O_3 \cdot H_2O$ + Ocker	Röm. Wandmal. Carnuntum, 2. Jh. (7)
Braun	Ocker + Bleiweiss	Ocker + $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$	Wandmal. Isfahan, 16./17. Jh. (16)
Beige	Ocker + Quarz	Ocker + SiO_2	Pigment griech. Bronzezeit (11)
Gold	Gold + Bleiweiss	Au + $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$	Wandmal. Isfahan, 16./17. Jh. (16)
Grau	Diatomit	SiO_2	Pompei (9)
Grau	Graphit	C	Pompei (9)
Grau	Hämatit	α-Fe_2O_3	Pompei (9)
Blau	Ägyptisch Blau	$CaCuSi_4O_{10}$	Wandmal. röm. Köln, 2. Jh. (3)
	Cuprorivait		Röm. Wandmal. Müns., Hölst., 2./3. Jh. (4, 5, 6)
			Röm. Wandmal. Carnuntum, 2. Jh. (7)
			Röm. Malergrab, Nida-Heddernh., 2. Jh. (8)
			Pompei (9)
			Pigment griech. Bronzezeit (10, 11)
			Attische Lekythos (12)
			Ägypt. Sarkophag, ca. 600 v. Chr. (13)
Blau	Azurit	$Cu_3(OH/CO_3)_2$	Pompei (9)
Blau	Glaukophan	$Na_2(Mg, Fe^{2+})_3(Al, Fe^{3+})_2((OH)_2/Si_8O_{22})$	Pigment griech. Bronzezeit (10, 11)
Blau	Indicum purpuriss.	an sich violett, aus Blättern	Pompei (9)
Blau	Kobaltblau	$CoO \cdot Al_2O_3$	Wandmal. Isfahan, 16./17. Jh. (16)
Blau	Lapislazuli	$(Na, Ca)_8((SO_4, S, Cl)_2/(AlSiO_4)_6)$	Pompei (9)
			Wandmal. Isfahan, 16./17. Jh. (16)
Blau	Lazulith	$(Mg, Fe)Al_2(OH/PO_4)_2$	Röm. Wandmal. Carnuntum, 2. Jh. (7)

Fortsetzung von Tabelle 2

Farbe	Pigment + Synonyme	Chemische Formel	Objekt und Literaturstelle
Schwarz	Kohlenstoff, Russ	C	Wandmal. röm. Köln, 2. Jh. (3) Pompei (9) Pigment griech. Bronzezeit (11) (?) Lascaux (18)
Schwarz	Graphit	C	Röm. Wandmal. Carnuntum, 2. Jh. (7)
Schwarz	Kupferoxid	CuO	Ägypt. Sarkophag, ca. 600 v. Chr. (13)
Schwarz	Manganoxid	MnO_2	Lascaux (18)
Violett	Purpurissimum	aus Blättern	Pompei (9)
Violett	Pagonazzo	feine Hämatitkörner	Fresken von Istrien, 11.–16. Jh. (17)
Violett	Hämatit	α-Fe_2O_3	Fresken von Istrien, 11.–16. Jh. (17)
Rosa	Bleiweiss	$Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$	Wandmal. Isfahan, 16./17. Jh. (16)
Rosa	Fe-Verbindung	?	Röm. Malergrab, Nida-Heddernh., 2. Jh. (8)
Rosa	Roter + gelber Ocker	α-Fe_2O_3 + α-FeOOH	Pigment griech. Bronzezeit (11)
Grün	Atacamit	$Cu_7Cl_4(OH)_{10} \cdot H_2O$	Wandmal. Theben, 1580–1085 v. Chr. (14)
Grün	Auripig. + Indigo	As_2S_3 + Indigo	Wandmal. Isfahan, 16./17. Jh. (16)
Grün	Chrysokoll	$CuSiO_3 \cdot nH_2O$	Pompei (9) Wandmal. Theben, 1580–1085 v. Chr. (14)
Grün	Cu-haltige Wollastonitphase	β-$CaSiO_3$ + Cu	Grabmalerei Theben (12)
Grün	Gillespit	$BaFeSi_4O_{10}$	Ägypt. Sarkophag, ca. 600 v. Chr. (13)
Grün	Glaukonit	$(K,Na)(Al,Fe^{2+,3+},Mg)Si_4O_{10}(OH)_2$	Röm. Wandmal. Müns., Hölst., 2./3. Jh. (4, 5, 6)
	Grünerde		Röm. Wandmal. Carnuntum, 2. Jh. (7) Pompei (9) Fresken von Istrien, 11–16. Jh. (17)
Grün	Grüne Fritte	ähnlich dem Mineral Plancheit	Wandmal. Theben, 1580–1085 v. Chr. (14)
Grün	Kupfergrün	$Cu(CH_3COO)_2 \mp CuCO_3, Cu_2O, CuO, Cu(OH)_2$	Pompei (9)
Grün	Malachit	$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	Röm. Wandmal. Carnuntum, 2. Jh. (7) Pompei (9) Wandmal. Isfahan, 16./17. Jh. (16)
Grün	Seladonit	$K(Mg,Fe^{2+})(Fe^{3+},Al)Si_4O_{10}(OH)_2$	Wandmal. röm. Köln, 2. Jh. (3)

Fortsetzung von Tabelle 2

Farbe	Pigment + Synonyme	Chemische Formel	Objekt und Literaturstelle
Weiss	Aragonit	$CaCO_3$	Wandmal. röm. Köln, 2. Jh. (3)
Weiss	Calcit	$CaCO_3$	Wandmal. röm. Köln, 2. Jh. (3)
			Pigment griech. Bronzezeit (11)
			Fresken von Istrien, 11.–16. Jh. (17)
			Lascaux (18)
Weiss	Bleiweiss	$Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$	Röm. Malergrab, Nida-Heddernh., 2. Jh. (16)
			Pompei (9)
			Wandmal. Isfahan, 16./17. Jh. (16)
Weiss	Diatomenerde	SiO_2	Pompei (9)
Weiss	Dolomit	$(Ca,Mg)(CO_3)_2$	Wandmal. röm. Köln, 2. Jh. (3)
Weiss	Gips	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Fresken von Istrien, 11.–16. Jh. (17)

Tabelle 3 Resultate der röntgenfluoreszenzanalytischen Messungen (die in grösseren Mengen vorhandenen Elemente sind unterstrichen)

Vi	Farbe	Cu	Pb	Fe	Ni	Sr	Mn	Cr	Ti	Ba	Ca	K	Al	Si	S	Cl	Mg
1	blau	$\underline{\underline{\times}}$		×		×	(×)		×	(×)	$\underline{\underline{\underline{\times}}}$	×	×	×	(×)	(×)	
5	blau	$\underline{\underline{\times}}$		×		×	(×)		×		$\underline{\underline{\underline{\times}}}$	×	×	×	(×)	(×)	(×)
3	rot		(×)	$\underline{\underline{\times}}$		$\underline{\underline{\times}}$			×	×	$\underline{\underline{\underline{\times}}}$	×	×	×	(×)		×
18	rot		×	$\underline{\underline{\times}}$		×	(×)		×	×	$\underline{\underline{\underline{\times}}}$	×	×	×	(×)		
27	rot		×	$\underline{\underline{\times}}$		×			×	×	$\underline{\underline{\underline{\times}}}$	×	×	×	×		
9	gelb			×		(×)	(×)		×	×	$\underline{\underline{\underline{\times}}}$	×	×	$\underline{\underline{\times}}$	(×)		
16	gelb		(×)	$\underline{\underline{\times}}$		×	(×)		×		$\underline{\underline{\underline{\times}}}$	×	×	$\underline{\underline{\times}}$	×	(×)	
38	gelb			$\underline{\underline{\times}}$		×	(×)		×	×	$\underline{\underline{\underline{\times}}}$	×	×	$\underline{\underline{\times}}$	(×)	(×)	
19	grün		×	$\underline{\underline{\times}}$	(×)	×	(×)	×	×	×	$\underline{\underline{\underline{\times}}}$	×	×	×	(×)		×
37	grün		×	$\underline{\underline{\times}}$		×	(×)		×	×	$\underline{\underline{\underline{\times}}}$	×	×	×	$\underline{\underline{\times}}$		×
34	weiss			×		×			×	×	$\underline{\underline{\underline{\times}}}$	×	(×)	×	(×)		
41	weiss			×		×	(×)		×	×	$\underline{\underline{\underline{\times}}}$	×	(×)	×	×		P
22	schwarz		(×)	×		×	(×)		×	×	$\underline{\underline{\underline{\times}}}$	×	(×)	×	(×)	(×)	(×)
29	schwarz		(×)	×		×			×	(×)	$\underline{\underline{\underline{\times}}}$	×	×	×	×		(×)
31	schwarz			×		×			×	×	$\underline{\underline{\underline{\times}}}$	×	×	×	(×)	(×)	

Tabelle 4 Resultate der Röntgendiffraktometrie

Vi	Farbe	farbgeb. Kompon.	Calcit	Quarz	Gips	Dolomit	Chlorit	Kaol.	Plag.	KFS	Muscov.	Illit.
1	blau	Ägypt. Blau	×	×	?	?						
3	blau	Ägypt. Blau	×	×	×	×						
5	blau	Ägypt. Blau	×	×	?							
3	rot	Hämatit	×	×		×	×		×			×
18	rot	Hämatit	×	×			×		×	×	×	×
27	rot	Hämatit	×	×					×		×	×
9	gelb	Goethit	×	×				×				×
16	gelb	Goethit	×	×		?		×	×	×		
38	gelb	Goethit	×	×				×				
19	grün	Gl./Selad.	×	×					×			×
24	grün	Gl./Selad.	×	×					×			×
37	grün	Gl./Selad.	×	×	×							×
34	weiss		×	×		±						
41	weiss		×	×		±	×					
22	schwarz		×	×			×		×	×	×	×
29	schwarz		×	×			×		×	×	×	×
31	schwarz		×	×			×				×	×
Farbpulver: FK 270 und zu FK 95 (braunrot)		Hämatit		×					×	×		

Tabelle 5 Resultate der Gandolfi-Aufnahmen, m = mittel, sch = schwach, st = stark, sst = sehr stark

Vi	Proben-nummer	Ägypt. Blau	Hämatit	Selad. Glauk.	Quarz	Calcit	Dolomit	Gips	Farbe der Probe
1	1	st			sst	sst			blau
1	48.	st							
2	2	sst			sch	m		?	
2	49.	st							
3	3	sch			m	st		sch	
3	50.	st							
4	37	st				sst			
4	35.	st							
4	38.	sst				st			
5	9	m			sst			?	
5	43.	sst							
6	4.	st			?	st		?	
6	45.	st							
7	54.	sst							
24	20.	sch							
3	28				sch	m	m		rot
3	29.				m				
3	66.		m		m				
4	32				st	st			
4	67.		sch		st				
5	40.		sst		sch				
7	76.				st				
16	55		sch		m	st			
16	55.		sch						
17	52				m	sst			
17	56.								
18	25				m	st			
18	26				m	st			
18	27.				m				
18	65.		m		sch				
19	75.		m		sch				
23	60.		m		m				
24	58.		sch		m				
26	59.		m		m				
27	61.		sch						
28	63.		m		ssch				
30	62.		m		st				
39	57.		st		st				
42	64.		m		m				
FK 51	73.		st						
FK 95	68.		m		?				
zu FK 95	70.		st		st				
zu FK 95	71.		m		sch				
FK 219	72.		st		m				
FK 260	74.		st		sch				
FK 270	69.		st						
12	18.			st					grün
16	19.			m					
17	14			m	m	st			
17	15			m		st			

Fortsetzung von Tabelle 5

Vi	Proben-nummer	Ägypt. Blau	Hämatit	Selad. Glauk.	Quarz	Calcit	Dolomit	Gips	Farbe der Probe
17	16			m	st	sst			
19	13.			m	m	st			grün
23	17.			m					
24	6			m		st			
24	21.			m					
24	22.			st					
25	7			m	st	sst			
25	10					st			
37	8			sch		sst		st	
37	24.			m	st				
39	23.			m					
42	5			sch		st			
4	42				st	sst	st		weiss
5	41				m	sst	sst		
23	79				m	st		?	
19	77					st	st		

Tabelle 6 Resultate der Infrarotspektren. sh = shoulder; b = broad; vs = very strong

IR 1 + 2 Vi 38 (gelb)		IR 3 Vi 37 (grün)		IR 4 Vi 22 (schwarz)	
cm^{-1}	Identifik.	cm^{-1}	Identifik.	cm^{-1}	Identifik.
3695	Kaolinit				
		3650 sh	Seladonit		
		3630 sh	Seladonit		
3618	Kaolinit			3600–3200	ν(OH)
	ν(OH)				
		3600	Seladonit		
		3555	Seladonit		
		3530	Seladonit		
3500–3300	ν(OH)				
2920 sh } 2850 sh }	$\nu(CH_3, CH_2)$	2920 } 2850 (sh) }	$\nu(CH_3, CH_2)$	2920 sh } 2850 sh }	$\nu(CH_3, CH_2)$
1625 b	δ(OH)	1625 b	δ(OH)	1625 b	δ(OH)
1400 sh	δ(OH)	1400 sh	δ(OH)	1400 sh	δ(OH)
1155 sh	Quarz				
1110–1080 b,	vs Quarz	1110–1080 b,	vs Quarz	1220–1040 b,	vs Quarz
1080– 990	Kaolinit	1100– 940	Seladonit		
				980 sh	
910	Kaolinit	840	Seladonit		
798	Quarz	795	Quarz	795	Quarz
778	Quarz	775 sh	Quarz		
		742	Seladonit		
695	Quarz, Kaol.				
		680	(Quarz ?)		
			Seladonit		
535	Kaolinit				
		490	Seladonit		
465	Quarz	460	Quarz	465	Quarz
	Kaolinit		Seladonit		
430	Kaolinit	435	Seladonit		

2. Experimenteller Teil

2.1. Probenmaterial

43 Wandmalereifragmente unterschiedlicher Grösse (2,5 auf 5 cm bis 16 auf 17 cm) und Stärke (0,7–4,5 cm) wurden im Frühling 1980 mit Hilfe von Herrn Dr. M. Hartmann, Kantonsarchäologe des Kantons Aargau, ausgewählt. 6 Farbproben, welche erst 1980 ausgegraben worden waren, wurden uns später vom kantonalen archäologischen Dienst zugestellt. Eine genaue Probenliste findet sich in [19].

2.2. Methodik

Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA): Qualitative Analyse des Elementbestandes der Scherbenoberfläche mittels eines Siemens-SRS-Gerätes.

Energiedispersive Mikroanalyse (EDX): Mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM) Cambridge Stereoscan MKIIA, ausgerüstet mit einem energiedispersiven Röntgenstrahlanalysator EDAX 707, konnte eine qualitative Analyse des Elementbestandes der obersten Malschicht ausgeführt werden.

Röntgenphasenanalyse: Mittels eines Siemens-Röntgendiffraktometers (Cu-Kα, Ni) wurden dieselben Fragmente wie bei der RFA und die gemahlenen Farbknollen auf ihre kristallinen Phasen hin untersucht.

Zusätzlich wurden die reinen Pigmente mit dem Debye-Scherrer-Verfahren (Gandolfi-Kamera, Cu-Kα, Ni) bestimmt. Dazu wurde das Farbpigment möglichst sorgfältig von der Oberfläche des Fragments abgekratzt und ohne zusätzliches Reinigen auf den Probenhalter gebracht. In vielen Fällen aber wurde das vom Untergrund mitgekommene Calcit in 2n HCl gelöst, das Pigment anschliessend mit H_2O gespült und erst dann geröntgt.

Infrarotspektroskopie (IR): Probenvorbereitung wie bei der Phasenanalyse nach Gandolfi; zusätzliche Trocknung der Probe bei 120 °C. Es wurde ein Perkin Elmer Spektrophotometer 457 verwendet. Aufnahmeart: KBr-Pillen; Probenmenge: 1 bis 2 mg.

Differentialthermoanalyse (DTA): Probenvorbereitung wie für IR; Apparatur: Stanton Redcroft 673–4; Probenmenge: 40–90 mg. Genaue Untersuchungsbedingungen siehe [19].

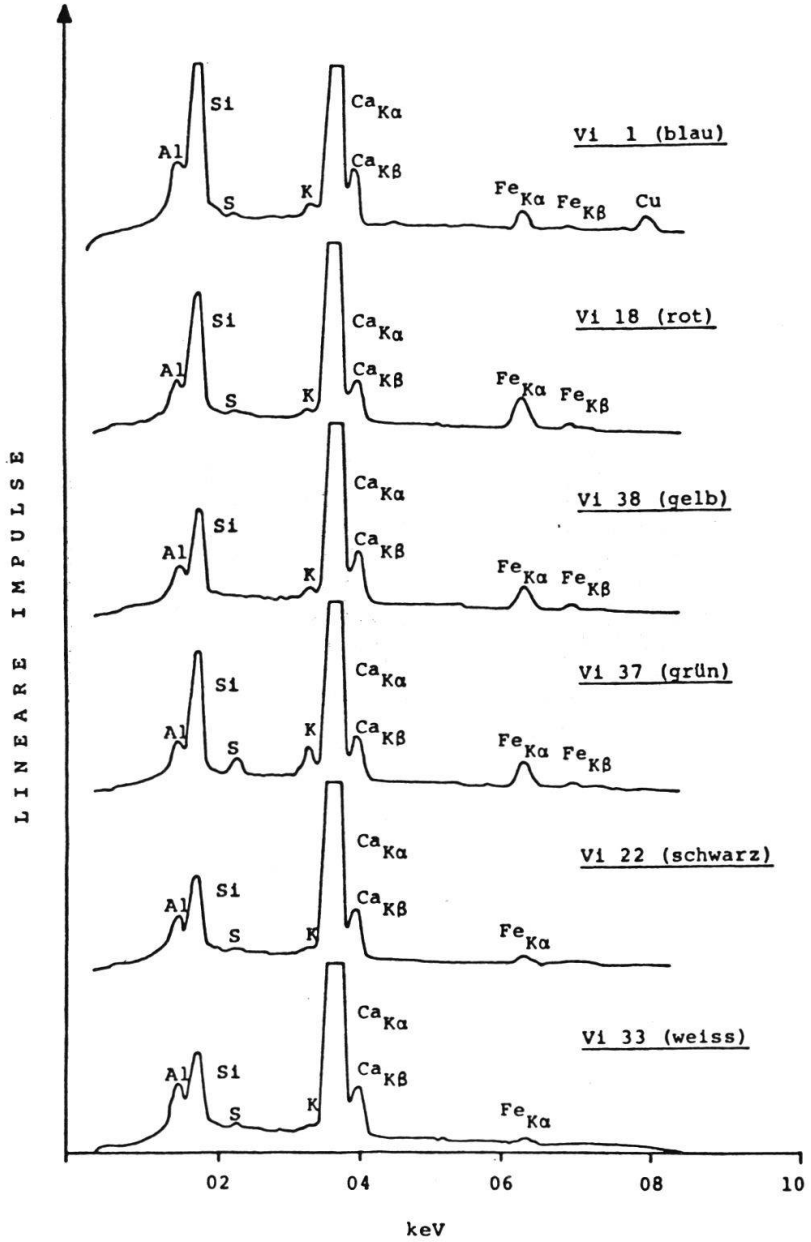
3. Resultate und Diskussion

3.1. Blaupigment

Die Tabelle 3 (Resultate der RFA) und die Figur 1 (Resultate der EDX) geben eine qualitative Übersicht über die in der Malschicht vorhandenen Elemente. Bei diesen Proben tritt, im Gegensatz zu den andersfarbigen Fragmenten, Cu stark hervor, welches bekanntlich in einigen Blaupigmenten farbgebendes Element ist [20]: Ägyptisch Blau; Azurit; Chrysokoll (grünblau); Türkis (blaugrün), $CuAl_6[(OH)_2/PO_4]_4 \cdot 2H_20$. Das letztgenannte Pigment ist im vorliegenden Fall auszuschliessen, da kein P gefunden wurde.

Das bei allen untersuchten Proben vorherrschende Ca stammt vom Kalkputz. Sr ist Begleitelement des Ca.

Mittels Röntgendiffraktometrie fanden sich in allen untersuchten Bruchstücken Calcit und Quarz, wie eine Zusammenstellung der Resultate (Tabelle 4) zeigt.

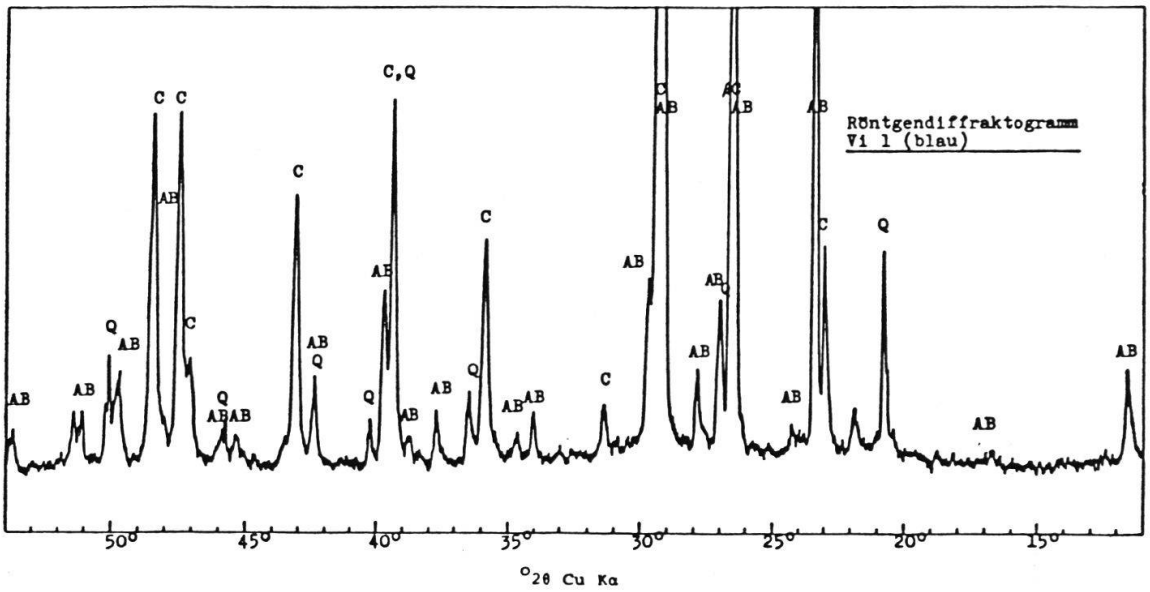


Figur 1 Qualitative Analyse des Elementbestandes der obersten Malschichten durch EDX.

Ägyptisches Blau ist dabei eindeutig als farbgebende Komponente identifizierbar (Figur 2).

Die beiden anderen Cu-haltigen Blaupigmente, Azurit und Chrysokoll, können ausgeschlossen werden, da ihre Reflexe nicht mit den gefundenen übereinstimmen. Wie weiter aus Figur 2 ersichtlich, ist Ägyptisch Blau frei von mineralischen «Verunreinigungen», da es ja als einziges der hier untersuchten Pigmente synthetisch hergestellt wurde.

Das Resultat der Pulveraufnahmen nach Gandolfi bekräftigt das oben beschriebene Ergebnis bezüglich Ägyptisch Blau (Tabelle 5).



Figur 2 Röntgendiffraktogramm einer blauen Oberfläche; AB = Ägyptisch Blau, C = Calcit, Q = Quarz.

3.2. Rotpigment

Das Rotpigment weist Fe in grossen Mengen auf (Tabelle 3, Figur 1), was auf ein Ockerpigment wie Hämatit hinweist. Andere Rotpigmente wie Zinnober und Realgar liegen nicht vor, da weder Hg noch As vorhanden sind, und auch S nur in einer Probe stark auftritt. Ob Pb-Verbindungen wie Mennige oder Lithargit verwendet wurden, ist auszuschliessen, da Pb manchmal nur in Spuren vorhanden ist.

Das Röntgendiffraktogramm (Figur 3) bestätigt die obgenannte Vermutung bezüglich Hämatit als Rotpigment. Die im vorigen Abschnitt erwähnten Rotpigmente auf der Basis von Pb (Mennige und Lithargit) sind nicht vorhanden.

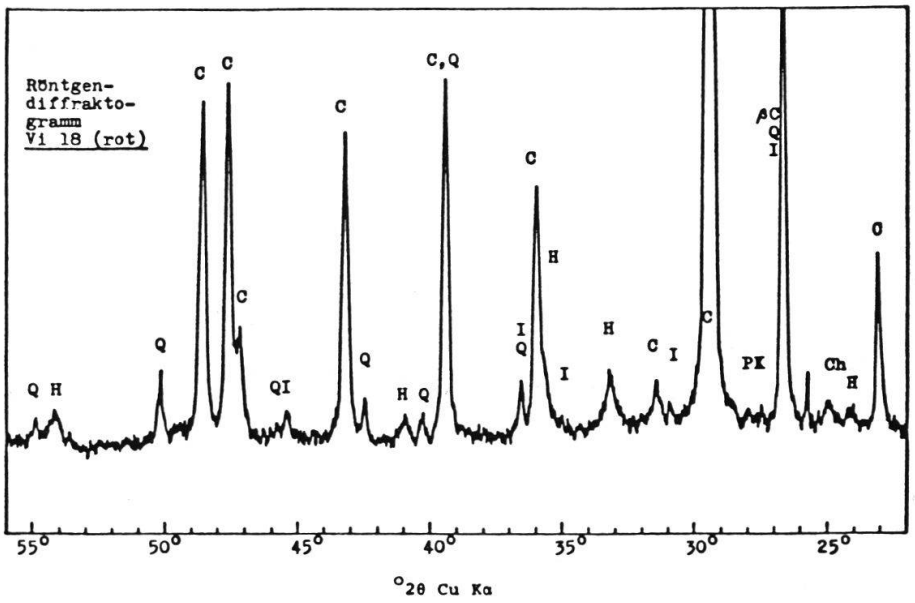
Die Gandolfimethode liefert das gleiche Ergebnis.

Die ebenfalls geröntgten Farbpulver erwiesen sich eindeutig als Hämatit (Figur 4) mit geringen Anteilen an Kalifeldspat und Plagioklas. Diese Beimengungen der Erdfarben sind genetisch bedingt und als Charakteristikum der Lagerstätte zu werten. Eine genaue qualitative und quantitative Bestimmung dieser Anteile könnte aufschlussreich für die Herkunftsbestimmung der Pigmente sein [21].

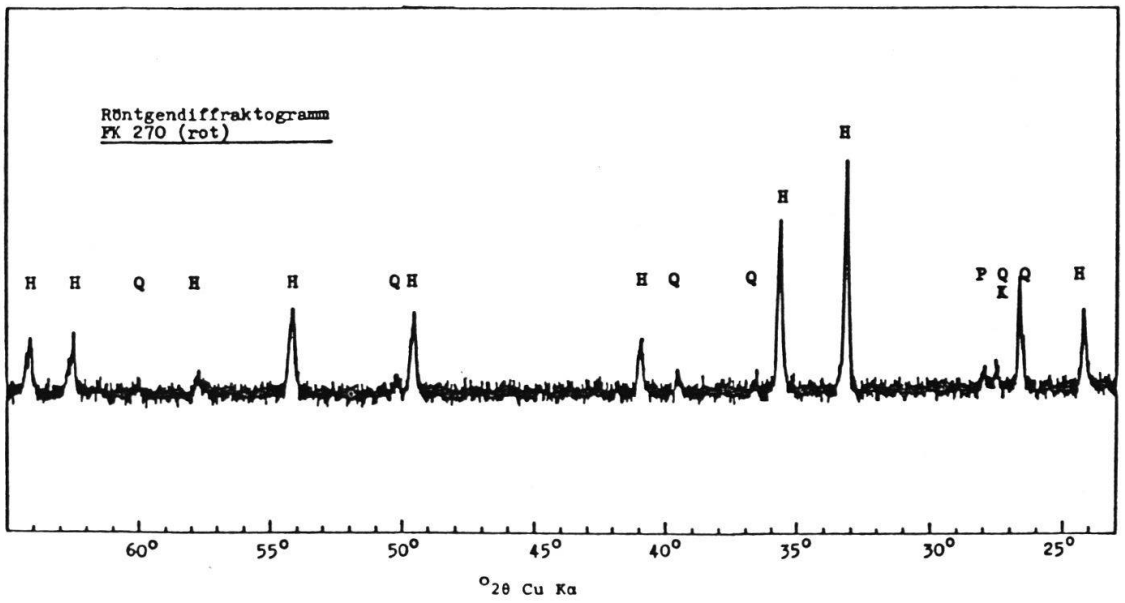
3.3. Gelbpigment

Wie beim Rotpigment tritt auch hier Fe in grossen Mengen auf (Tabelle 3, Figur 1), was wiederum auf ein Ockerpigment wie Eisenhydroxid hinweist. Die anderen gelben Farbstoffe wie Auripigment und Natrojarosit können jedenfalls mangels Vorhandensein von As und S bzw. Na und S ausgeschlossen werden.

Figur 5 zeigt das Röntgendiffraktogramm einer gelben Probe. Die Reflexe des Pigments sind schwach, stimmen aber mit jenen von Goethit überein, so dass die Annahme, ein Eisenhydroxid-haltiges Pigment liege vor, erhärtet wird. Lepidokrokit scheint es aber nicht zu sein. Si ist in den gelben Proben stärker vertreten als anderswo (Tabelle 3) und es fällt auf, dass sie als einzige der untersuchten Bruchstücke Kaolinit enthalten.

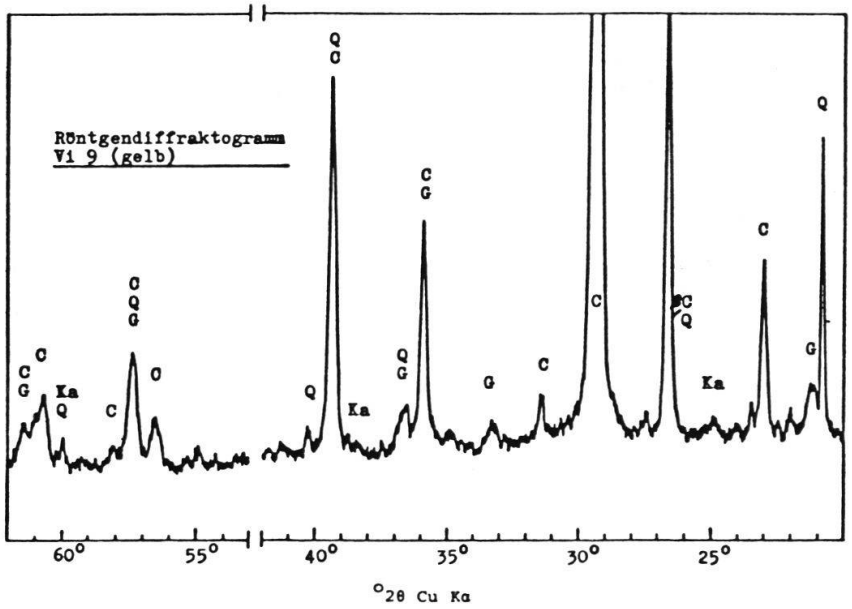


Figur 3 Röntgendiffraktogramm einer roten Oberfläche; Abkürzungen wie bei Figur 2, H = Hämatit, Ch = Chlorit, I = Illit, K = Kalifeldspat, P = Plagioklas.

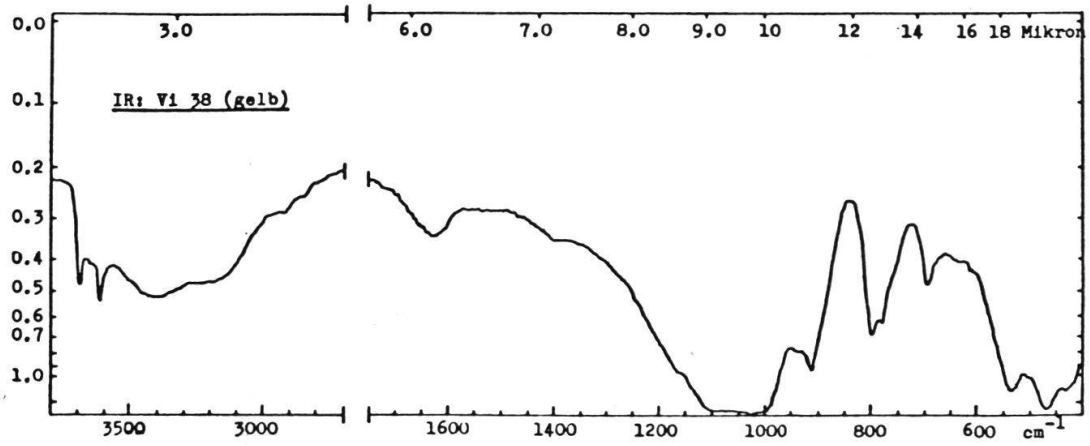


Figur 4 Röntgendiffraktogramm eines gemahlenen roten Farbknollens; Abkürzungen wie bei den vorgehenden Figuren.

Um die Resultate aus den Diffraktogrammen zu erhärten, und um die farbgebende Eisenverbindung doch noch zu identifizieren, wurde ein IR-Spektrum einer gelben Probe registriert (Tabelle 6, Figur 6). Aus den Diffraktogrammen zu schliessen, sollten goethitartige Verbindungen vorhanden sein. Es tritt aber keine Fe-Verbindung zu Tage, sondern es lassen sich nur Quarz, Kaolinit und OH-Banden finden.

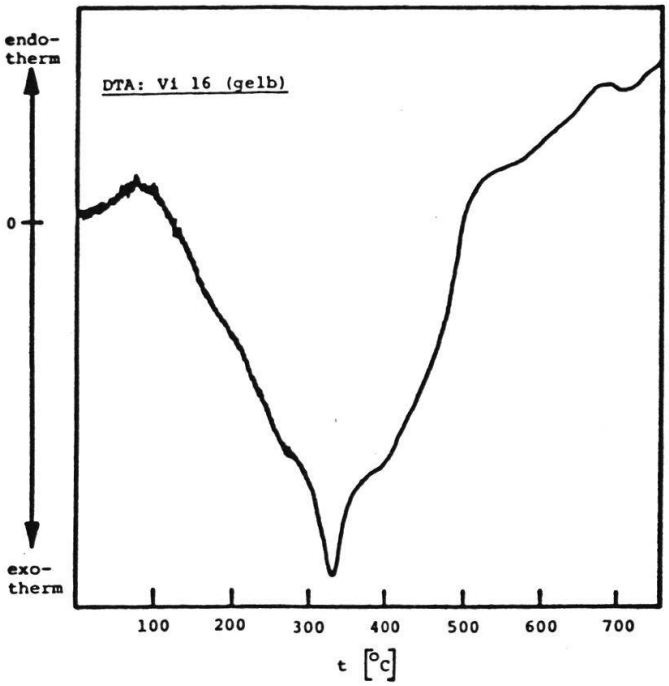


Figur 5 Röntgendiffraktogramm einer gelben Oberfläche; Abkürzungen wie bei Figur 2, G = Goethit, Ka = Kaolinit.



Figur 6 Infrarotspektrum des gelben Pigmentes.

Da die IR-Untersuchungen nicht zum Erfolg führten, wurden zusätzlich noch DTA-Kurven registriert (Figur 7), welche folgendes Resultat ergaben: einen stark exothermen Peak bei 325 °C und drei kleine Peaks bei 564 °C und 688 °C (endotherm) und bei 715 °C (exotherm).



Figur 7 DTA-Kurve einer gelben Probe.

Nach [22] zeigen Fe-Hydroxide und -Oxide folgende Reaktionen:

	endotherm	*exotherm*
Goethit	411 °C	470 °C
Lepidokrokit	345 °C	423 °C
Limonit	340 °C	423 °C, 475 °C
Hämatit	675 °C Curiepkt	
Magnetit	450–590 °C	300–450 °C sehr stark
		480–700 °C

Aus diesen Daten ist ersichtlich, dass es sich im vorliegenden Fall nicht um Eisenoxide oder Hydroxide handelt (der erste Oxidationsschritt von Magnetit zu Fe_2O_3 würde zwar der Temperatur und Intensität entsprechend gut passen, aber leider farblich nicht), obwohl das Signal der schwachen, endothermen Reaktion bei 688 °C dem Hämatit zugeschrieben werden könnte.

In den Identifikationsdiagrammen von [22] finden sich im gesuchten Temperaturbereich zwar Substanzen, welche gelb gefärbt sind, die aber aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung nicht mit den Resultaten aus der RFA übereinstimmen:

Struvit:	$NH_4Mg(PO_4) \cdot 6H_2O$,	da kein P vorhanden
Markasit:	FeS_2	da zu wenig S vorhanden
Boulangerit:	$5PbS \cdot Sb_2S_3$,	da kein Sb und zu wenig S vorhanden
Chalkopyrit:	$CuFeS_2$,	da kein Cu vorhanden
Astrakanit:	$Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	da kein S und Na gefunden

Kaolinit, welches sich ja in den gelben Proben fand, liegt der beobachteten Reaktion nicht zugrunde.

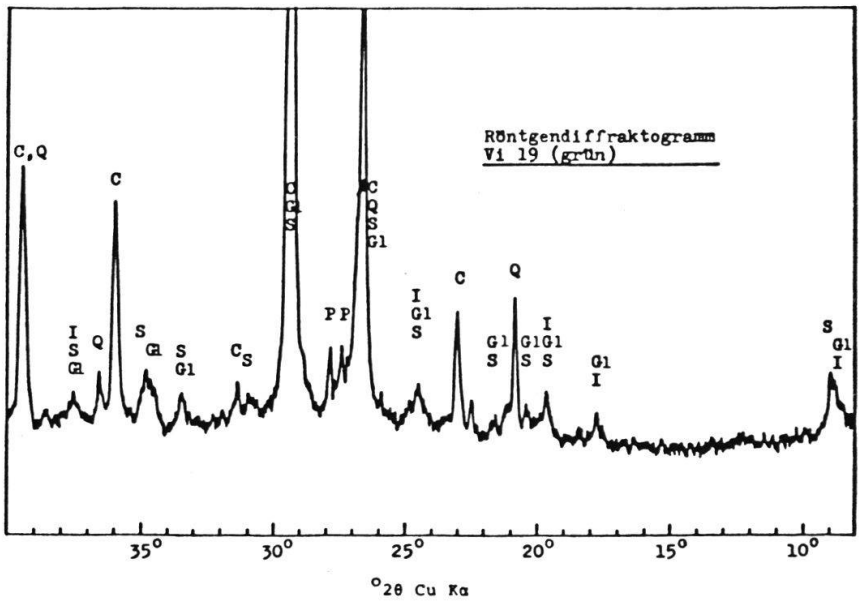
So ist abschliessend zu sagen, dass sich leider schlüssig nicht feststellen liess, welche Substanz für diese Reaktion verantwortlich ist.

3.4. Grünpigment

Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, weisen alle Proben des Grünpigments Mg auf. Fe liegt in grösseren Mengen vor und die Intensität des K (Figur 1) ist höher als jene bei den restlichen ausgemessenen Proben, was auf die bei [3] und [4] [5] [6] gefundenen kaliumhaltigen Tonminerale Seladonit und Glaukonit hinweist. Auf alle Fälle sind die Cu-haltigen Grünpigmente Malachit, Chrysokoll, Atacamit, IIβ-Kupferhydroxychlorid, Kupfergrün und die Cu-haltige Wollastonitphase auszuschliessen.

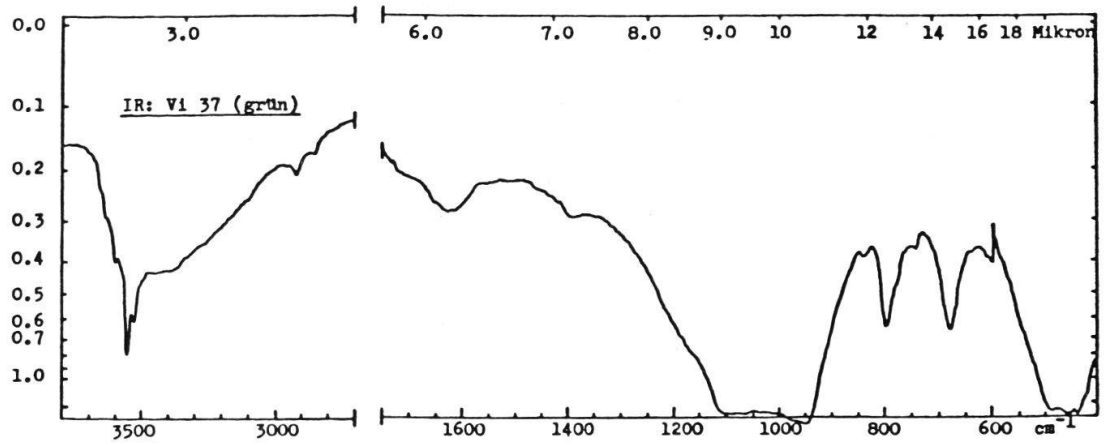
Das Röntgendiffraktogramm (Figur 8) und die Resultate der Gandolfiaufnahmen (Tabelle 5) deuten ebenfalls auf eines der obgenannten Tonminerale Seladonit oder Glaukonit hin. Da sich die beiden Minerale röntgenographisch nicht unterscheiden lassen, wurde ein IR-Spektrum aufgenommen, welches nach [3] die einzige Unterscheidungsmöglichkeit darstellt.

Das aufgenommene Spektrum (Figur 9) scheint jenem von Seladonit zu entsprechen. Die Banden zwischen 3700 cm^{-1} und 3500 cm^{-1} stimmen eindeutig mit jenen des Spektrums von Seladonit aus Norditalien [23] überein und nicht mit denjenigen von Glaukonit. Nach [3] sollten sich die Spektren der beiden Minerale in den Bereichen von 1110 cm^{-1} bis 900 cm^{-1} und 830 cm^{-1} bis 770 cm^{-1} unterscheiden. Es interferieren aber in diesen Regionen noch Absorptionsbanden anderer Minerale, da durch das Auswaschen mit HCl nur der Calcit eliminiert wurde. Zugunsten von Seladonit spricht aber doch, immer gemäss [23], dass in unserem Spektrum schon bei



Figur 8 Röntgendiffraktogramm einer grünen Oberfläche; Gl = Glaukonit, S = Seladonit, restliche Abkürzungen wie bei den vorgehenden Figuren.

950 cm^{-1} eine Bande auftritt, während die Absorption für Glaukonit erst bei 995 cm^{-1} beginnt. Die starke Absorption bei 680 cm^{-1} rührt wahrscheinlich von einer Überlagerung der Quarz- und Seladonitbanden her. Bestimmt nicht vorhanden sind die Minerale Kaolinit, Dolomit, Huntit und Gips. Aus obgenannten Gründen darf man schliessen, dass in Vindonissa Seladonit als Grünpigment verwendet wurde.



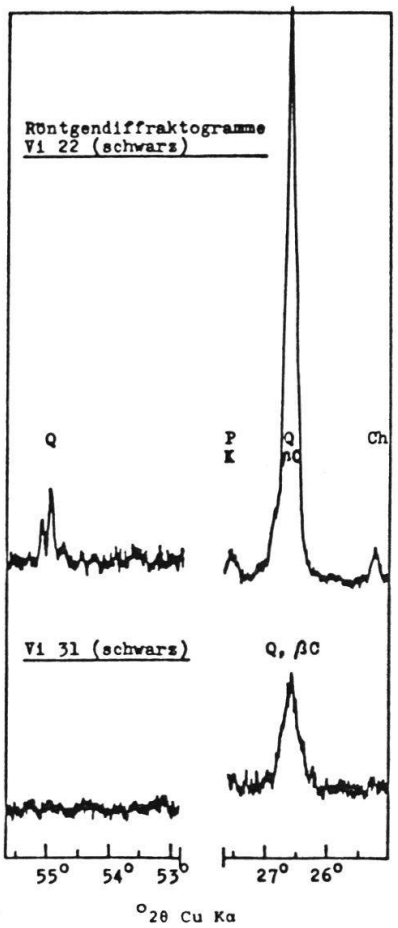
Figur 9 Infrarotspektrum des grünen Pigmentes.

3.5. Schwarzpigment

Zum Schwarzpigment lässt sich festhalten, dass es sich nicht um Kohlenstoff aus Verkohlungsprodukten von Knochen handelt, da P nur in geringen Spuren vorhanden ist (Tabelle 3), sondern eher um «vegetable black», welches kaliumhaltig ist [3] [12] oder um Russ. Das in [18] erwähnte Mangandioxid und das in [13] gefundene Kupferoxid kommen wegen Abwesenheit der Elemente Mn bzw. Cu nicht in Frage.

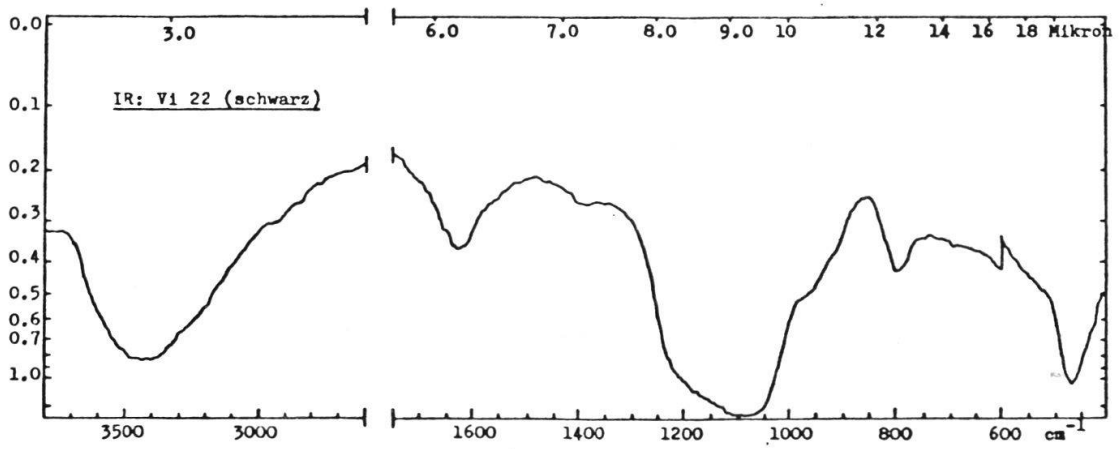
Wie aus den Tabellen 1 und 2 ersichtlich, wurde Kohlenstoff in verschiedenen Formen im Altertum häufig als Schwarzpigment verwendet. Der röntgenographische Nachweis von eventuell vorhandenem Graphit ist in unserem Fall erschwert, da die Proben reichlich Quarz enthalten, und die stärksten Interferenzen von Quarz (101) und Graphit (002) sich in ihren d-Werten nur um 0,007 Å unterscheiden [24]. In der Figur 10 sind die wichtigsten Bereiche der Diffraktogramme der schwarzen Proben aufgezeigt (d Å 3,36 = 100, 1,678 = 80). Es folgt, dass die farbgebende Komponente, sofern es sich um Graphit handelt, röntgenographisch (neben Quarz) mit den verfügbaren Apparaten und geringen Probenmengen nicht erfassbar ist. In [25] wird ein Anreicherungsverfahren für Kohlenstoff beschrieben, welches aber ausserordentlich zeitraubend ist und grosse Materialmengen erfordert.

IR-Spektren sind zur Identifizierung von Graphit ebenfalls nicht sehr geeignet, da nur wenige Banden auftreten [26], welche in unserem Spektrum, wenn überhaupt vorhanden, vom Quarz überdeckt werden. Es finden sich nur die Banden von OH-Deformations- und Valenzschwingungen (Figur 11).

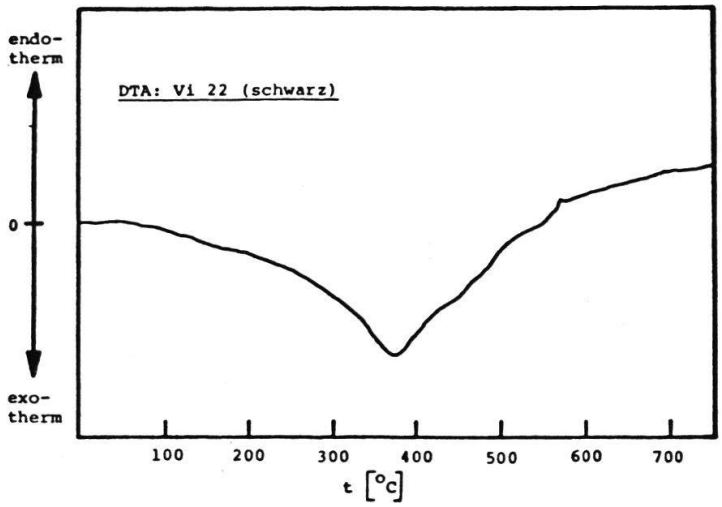


Figur 10 Rö-diffr. schwarzer Oberflächen; Abkürzungen wie bei den vorgehenden Figuren.

Zusätzlich wurde noch eine DTA ausgeführt (Figur 12), welche bei 380 °C eine stark exotherm verlaufende Reaktion anzeigt. Nach [22] liegt der exotherme Peak für die Oxidation des Graphits zwischen 400 °C und 600 °C, wobei die Reaktionstemperatur selten genau bestimmbar ist. Es wäre aber zu gewagt, zu behaupten, hier sei Graphit verwendet worden. Wir nehmen eher an, dass es sich um Russ handelt, da in der Antike und im Römischen Reich als kohlenstoffhaltiges Pigment vorwiegend Russ benutzt worden ist.



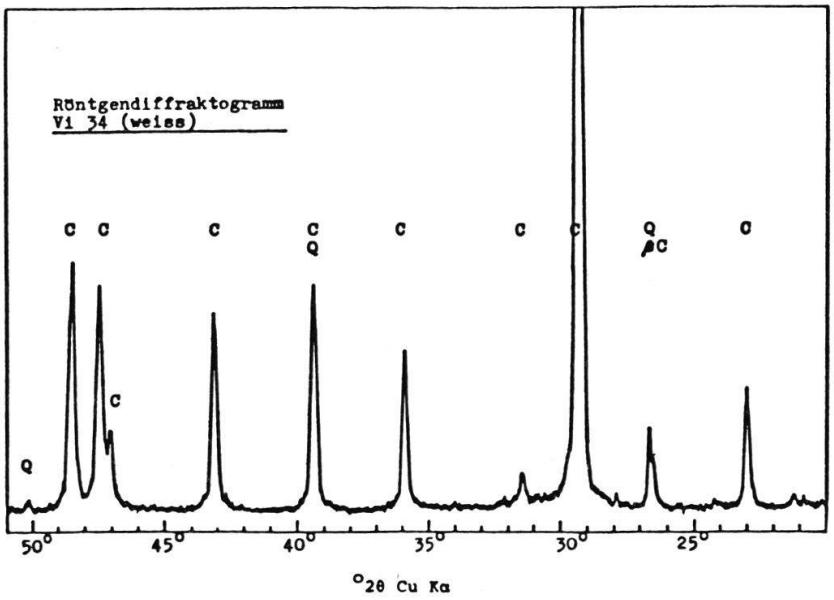
Figur 11 Infrarotspektrum einer schwarzen Probe.



Figur 12 DTA-Kurve einer schwarzen Probe.

3.6. Weisspigment

Im Weisspigment wurden röntgenographisch als kristalline Phasen Calcit und Quarz (Figur 13) und auf gewissen Stücken auch noch Dolomit (Tabelle 5) festgestellt. Das Pigment bestand also überwiegend aus Calcit und Dolomit, was auch im römischen Köln schon gefunden worden war [3].



Figur 13 Röntgendiffraktogramm einer weissen Oberfläche; Abkürzungen wie bei Figur 2.

4. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde in den blauen Partien Ägyptisch Blau, in den roten Hämatit, in den grünen Seladonit und in den weissen Flächen Calcit, Quarz und Dolomit als von den Römern in Vindonissa benutzte Pigmente identifiziert. Der gelbe Farbstoff konnte nicht eindeutig charakterisiert werden; es scheint aber naheliegend, dass es sich um verschieden hydratisierte Formen von Eisenoxid handelt, was durch die Diffraktogramme und die RFA bestätigt wurde, und auch dadurch, dass das gelbe Pigment nach der DTA braunrot erschien, also sein Hydratwasser verloren hatte und in roten Ocker umgewandelt worden war. Als Schwarzpigment verwendeten die Römer wahrscheinlich Kohlenstoff in Form von Russ.

Verdankung

Wir danken dem Herrn Kantonsarchäologen Dr. M. Hartmann ganz herzlich für seine Hilfsbereitschaft und das Zur-Verfügungstellen der Fragmente. Herrn Prof. M. Maggetti möchten wir für seine Geduld und die kritische Durchsicht des Manuskripts und Herrn Dr. G. Galetti für seine Unterstützung und seine Ratschläge bei den röntgenographischen Messungen danken.

Literaturverzeichnis

[1] *B. Karpossy:* Acta Bernensia IV, Römische Wandmalereien aus Münsingen und Hölstein, Verlag Stämpfli & Cie Bern, 1966.

[2] *W. Drack:* Die römische Wandmalerei der Schweiz, Monographien zur Ur- und Frühgeschichte der Schweiz, Band VIII, Verlag Birkhäuser Basel, 1950.

[3] *W. Noll, L. Born, R. Holm:* Chemie, Phasenbestand und Fertigungstechnik von Wandmalereien des römischen Köln, Kölner Jahrbuch für Vor- und Frühgeschichte *13,* 1972/73, 77–87.

[4] *R. Giovanoli:* Untersuchungen an Fragmenten von römischen Wandmalereien, Jahrbuch SGU *53,* 1966/67, 79–86.

[5] *R. Giovanoli:* Untersuchungen an römischen Wandmalereien, Chimia *22,* April 1968, 184–186.

[6] *R. Giovanoli:* Provincial roman wall painting investigated by electron microscopy, Archaeometry *11,* 1969, 53–60.

[7] *G. Nauer, E. Kny:* Untersuchung antiker Mineralfarben aus Carnuntum/Petronell (Niederösterreich), Mineralische Rohstoffe als kulturhistorische Informationsquelle, Verlag des Vereins Deutscher Emailfachleute, Hagen 1978, 206–217.

[8] *H. G. Bachmann, W. Czysz:* Das Grab eines römischen Malers aus Nida-Hedernheim, Germania *55,* 1977, 1.–2. Halbband, 85–107.

[9] *Selim Augusti:* I colori pompeiani, De Luca Editore, Roma 1967.

[10] *S. E. Filippakis, B. Perdikatsis, T. Paradellis:* An analysis of blue pigments from the greek bronze age, Studies in Conservation *21,* 1976, 143.

[11] *S. Profi, L. Weier, S. E. Filippakis:* X-ray analysis of greek bronze age pigments from Knossos, Studies in Conservation *21,* 1976, 34–39.

[12] *W. Noll, K. Hangst:* Grün- und Blaupigmente der Antike, N. Jb. Miner. Mh., Jg. 1975, H. 12, 529–540.

[13] *R. Bouchez, J. Aprahamian:* Etude technique de «Vert Egyptien» sur les sarcophages du Musée de Peinture de la Ville de Grenoble, 2ème Congrès Internat. des Egyptologues, Sept. 1979, Grenoble.

[14] *J. Riederer:* Recently identified egyptian pigments, Archaeometry 16, 1, 1974, 102–108.

[15] *J. Reindell, J. Riederer:* Infrarotspektralanalytische Untersuchungen von Farberden aus persischen Ausgrabungen, Berliner Beiträge zur Archäometrie *3,* 1978, 123–134.

[16] *R. Cesareo, F. V. Frazzoli, C. Mancini, S. Sciuti, M. Marabelli, P. Mora, P. Rotondi, G. Urbani:* Non-destructive analysis of chemical elements in paintings and enamels, Archaeometry *14,* 1, 1972, 65–78.

[17] *B. Kojić-Prodić, A. Deanović, N. Brnićević:* X-ray identification of some pigments on the Istra frescoes, J. Appl. Cryst. *9,* 1976, 485–490.

[18] *O. Ballet, A. Bocquet, R. Bouchez, J. M. D. Coey, A. Cornu:* Etude technique des poudres colorées de Lascaux, Lascaux inconnu, XIIe Supplément à Gallia Préhistoire, 1979, 171–174.

[19] *M. Kriens:* Pigmentanalyse römischer Wandmalereien aus Vindonissa, Diplomarbeit 1980, Inst. für Mineralogie und Petrographie, Universität Freiburg i. Ue.

[20] *G. Bayer, H.-G. Wiedemann:* Ägyptisch Blau, ein synthetisches Farbpigment des Altertums wissenschaftlich betrachtet, Sandoz Bulletin Nr. 40, 1976, 20–39.

[21] *B. Siesmayer, A. Giebelhausen, J. Zambelli, J. Riederer:* Beitrag zur Anwendung der Infrarotspektroskopie für die Untersuchungen von Farberden kulturhistorischer Objekte im Vergleich mit rezenten europäischen Lagerstätten, Z. Anal. Chem. *277,* 1975, 193–196.

[22] *W. Smykatz-Kloss:* Minerals and Rocks, Vol. 11, Differential Thermal Analysis, Springer-Verlag, 1974.

[23] *H. W. van der Marel, H. Beutelspacher:* Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1976.

[24] *J. Letsch, W. Noll:* Material und Herstellung antiker C-Schwarz-Keramik, Teil I, Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft *55,* 1978, Nr. 3, 163–168.

[25] *G. J. Neuerburg:* A method of mineral separation using hydrofluoric acid, Amer. Miner. *46,* 1961, 1498–1501.

[26] *J. A. Gadsden:* Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds, Butterworth & Co Ltd London, 1975.