

DBU - Projekt

Umweltbedingte Pigmentveränderungen der gotischen Ausmalungen in der Burg Ziesar und der Marienkirche Herzberg – Entwicklung eines Konzeptes zur nachhaltigen Konservierung

Das Projekt bietet die Möglichkeit, eine Vielzahl von Pigmentveränderungen an Wandmalereien unter besonderer Berücksichtigung schädigender Umwelteinflüsse und der Bauwerksgegebenheiten (Klima, Mikrobiologie, Salze) systematisch zu untersuchen. Es sind allgemeingültige Ergebnisse zu erwarten, die auf vergleichbare Phänomene an anderen Wandmalereien übertragen werden können. Der streng praxisorientierte Forschungsansatz dient der Klärung bisher nicht bekannter oder nicht ausreichend berücksichtigter Zusammenhänge zwischen Bauwerksgegebenheiten und Pigmentumwandlungen.

In diesem Thesenpapier wird eine Systematisierung der beobachteten Pigmentveränderungen und der vermuteten Schädigungsprozesse vorgestellt. Diese Einteilung basiert auf visuellen Gesichtspunkten sowie auf den Ergebnissen mikroskopischer und mikrochemischer Untersuchungen sowie der μ -RFA und der Raman-Spektroskopie. In weiterführenden restauratorischen und naturwissenschaftlichen Untersuchungen sollen die maßgeblichen physikalischen, chemischen und mineralogischen Abläufe unter Berücksichtigung der objektspezifischen Gegebenheiten ermittelt werden.

Thesen

1. Verbräunung/Verschwärzung von Bleizinngelb

Als Ursache von Verbräunungen bzw. Verschwärzungen an Bleizinngelb-Malereien konnte die Bildung von PbO_2 ermittelt werden. Mikroskopisch (PoMi, REM/EDX) waren die Veränderungen an den Pigmentkörnern und die Bildung einer Sekundärphase deutlich erkennbar. Der phasenanalytische Nachweis von Plattnerit (PbO_2) als schwarzes Umwandlungsprodukt gelang mittels Raman-Spektroskopie. Die Untersuchungen ergaben keine Hinweise auf Ausmischungen des Bleizinngelb mit Massikot. Mittels REM/EDX konnten inhomogene Pb-Sn-Verteilungen in einzelnen Pigmentkörnern festgestellt werden. Durch Mikrosondenuntersuchungen wurde nachgewiesen werden, dass nur ein relativ geringer Teil des Pb und des Sn als Bleizinngelb (PbSnO_4) vorliegt. Die Sn-Komponente bildet stellenweise Ausscheidung.

Die analytische Vorgehensweise ist im Anhang anhand von Abbildungen beispielhaft für die Verbräunung von Bleizinngelb dargestellt.

2. Verbräunung/Verschwärzung von Mennige

Analog zu den Veränderungen am Bleizinngelb sind Verbräunungen und Verschwärzungen an Mennige-pigmentierten roten Malereien auf die Bildung von Plattnerit (PbO_2) zurückzuführen. Der Nachweis erfolgte wiederum mittels Raman-Spektroskopie.

3. Violettfärbung von Rosa

An den ursprünglich rosa- bzw. altrosafarbenen Malereien (Ausmischung Mennige in Kalk) treten Farbveränderungen in Form von Violettfärbungen in unterschiedlichen Nuancen auf. In den Untersuchungen konnten bislang keine schwarz färbenden Mineralneubildungen nachgewiesen werden. Mittels REM/EDX wurde festgestellt, dass die Mennige-Körner häufig chlorhaltige Domänen aufweisen (möglicherweise eine Paragenese mit PbCl_2). Bleidichlorid ist jedoch farblos, so dass sich hieraus kein ursächlicher Zusammenhang mit den beobachteten Farbveränderungen ableiten lässt. Hinweise auf Verschmutzungen als mögliche Ursache der Violettfärbung liefern lichtmikroskopische Untersuchungen. Gips/Schmutz-Schichten auf den in sich unveränderten Malschichten führen möglicherweise zu einer Farbveränderung für den Betrachter. Weiterführende Untersuchungen (u.a. Raman-Spektroskopie) werden zurzeit durchgeführt.

4. Verblässen von Mennige

Eine Verblässung bzw. Entfärbung von Mennige-pigmentierten roten Malereien wird durch die Bildung von Bleidichlorid (PbCl_2) hervorgerufen. Bei Entfärbung ist die Mennige vollständig umgewandelt, während bei Verblässungen nur ein Teil der Pigmentkörner von diesem Umwandlungsprozess betroffen ist. Der analytische Nachweis des PbCl_2 erfolgte mittels REM/EDX über den Elementbestand sowie phasenanalytisch mittels Röntgendiffraktometer (XRD). Von grundlegender Bedeutung ist die bislang unbeantwortete Frage nach der Herkunft der Chloride. Stammen sie aus dem Pigment oder aus einer Salzbelastung der Wand? In weiterführenden Untersuchungen ist zu klären, unter welchen Umständen od. Bedingungen Chloride die Umwandlung von Mennige in Bleidichlorid verursachen oder fördern können.

5. Verschwärzung von Zinnober

Als Ursache für die Verschwärzung von Zinnober wird in der Mehrzahl der Literaturstellen eine Umwandlung der roten in die schwarze HgS-Modifikation (α - und γ -HgS) angenommen. Die im Rahmen des Projektes festgestellten und untersuchten Verschwärzungen traten nicht an reinen Zinnober-Malereien auf, sondern an Malschichten, in denen Mennige und Zinnober als Pigmente Verwendung fanden. Mikroskopisch waren stets auch aufliegende Schwärzungen durch Gips/Schmutz-Krusten nachweisbar. In den bisherigen Untersuchungen konnten weder mikroskopisch noch mit Hilfe der Raman-Spektroskopie Veränderungen der Zinnober-Pigmente nachgewiesen werden. Demgegenüber deuten die mikroskopischen Untersuchungen darauf hin, dass die Verschwärzungen an der Mennige-Komponente auftreten. Das Umwandlungsprodukt ist vermutlich Plattnerit (PbO_2), ein phasenanalytischer Nachweis mit der Raman-Spektroskopie steht aber noch aus.

6. Verschwärzung von Malachit

Ein schwarzes, aus dem ursprünglichen Cu-Pigment hervorgegangenes, Umwandlungsprodukt konnte in den bisherigen Untersuchungen weder mikroskopisch noch mit der Raman-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die Vermutung, dass die Schwärzung von Malachit auf die Bildung eines schwarzen Kupferoxides Cu-Oxides (CuO_2) zurückzuführen ist, ist analytisch noch zu bestätigen. Als „Nicht-Malachit“ wurde bislang nur ein Kupferchlorid über REM/EDX-Untersuchungen nachgewiesen. Wahrscheinlich handelt es sich um Atacamit, der phasenanalytische Nachweis steht noch aus. Als direkte Ursache der Schwärzung kommen Kupferchloride vermutlich nicht in Betracht, weil diese meist Grün sind. Auch der mögliche optische Einfluss von Gips/Schmutz-Krusten ist noch nicht ausreichend erfasst. Zum Themenkomplex „Malachitverschwärzung“ sind zusätzliche gezielte mikroskopische Untersuchungen (REM/EDX) sowie Raman-Messungen am vorhandenen Probenmaterial notwendig.

7. Vergrünung von Azurit

Im Ergebnis der durchgeführten Untersuchungen kann die Bildung grünen Kupferchlorids als Ursache der Vergrünung von Azurit als gesichert angesehen werden. Erste Hinweise liefern die mikroskopischen Untersuchungen. Grüne Körner sind im Gegensatz zu blauen Körnern stets chlorhaltig (EDX-Messung). Dabei wurde festgestellt, dass der Umwandlungsprozess offensichtlich auch an relativ großen Körnern stattfindet. Bemerkenswert ist vor allem, dass dieser „Mineralumbau“ im Gegensatz zur Bleidioxidbildung ohne erkennbare Formänderung stattfindet. Mit Hilfe der Raman-Spektroskopie gelang der Nachweis von Atacamit ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$).

Analog zur Verblässung von Mennige, wo ebenfalls Chlorid ursächlich beteiligt ist, muss auch für die Vergrünung von Azurit durch weiterführende Untersuchungen die Frage nach der Herkunft und Wirkungsweise der Chloride beantwortet werden.

8. Verblauung von grünen Cu-Pigmenten

Die bisherigen Untersuchungen deuten auf unterschiedliche Ursachen hin, die zu ähnlichen optischen Erscheinungen führen können. An den Malereien auf der Burg Ziesar war die Bildung von blauem Kupfersulfat (Langit, $\text{Cu}_3[(\text{OH})_4\text{SO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$) mittels REM/EDX über den Schwefel-Gehalt grüner und blauer Körner und über Raman-Spektroskopie als Mineralphase eindeutig nachweisbar. An den Malereien in Herzberg sind zwar optisch verblaute Pigmente vorhanden, eine Erklärung der Farbigkeit bzw. von Farbunterschieden ist bislang noch nicht gelungen. Hierzu sind gezielte mikroskopische Untersuchungen und Raman-Messungen am vorhandenen Probenmaterial notwendig.

Ausblick

Zunächst werden zur Klärung der offenen Fragen die in den einzelnen Thesen aufgeführten Nachuntersuchungen durchgeführt.

Als Grundlage von Überlegungen zu möglichen chemischen Reaktionen, die zu den nachgewiesenen Pigmentumwandlungen führen können, ist eine intensive Beschäftigung mit den Herstellungsbedingungen und der Verwendung der im Projekt betrachteten historischen Pigmente erforderlich (Literatur und Nachstellen):

- Herstellung von Mennige/Massicot
- Herstellung von Malachit, Azurit, Berggrün, Bergblau
- Herstellung von Bleizinngelb
- Verwendung von Mennige/Eisenoxidrot

Es ist vorgesehen, wichtige Teilaspekte, wie z.B. Herstellung oder Beständigkeit bestimmter Pigmente, in projektbegleitenden Arbeiten (Diplomarbeiten, Masterarbeiten) zu behandeln.

03.12.2007

Projektteam

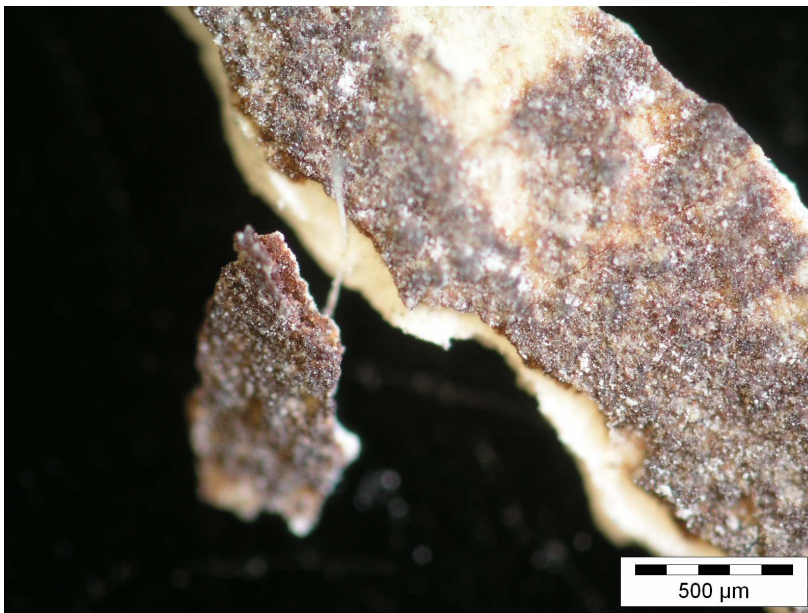
Anhang: Abbildungen zum Analysengang am Beispiel **Verbräunung von Bleizinngelb**



Verbräunung /
Verschwärzung einer
ehemals gelben Malerei
(Pigment: Bleizinngelb).

(Burg Ziesar, Kapelle,
Nordseite, Nische mit
„Wurzel Jesse“ Blüte mit
Dame.)

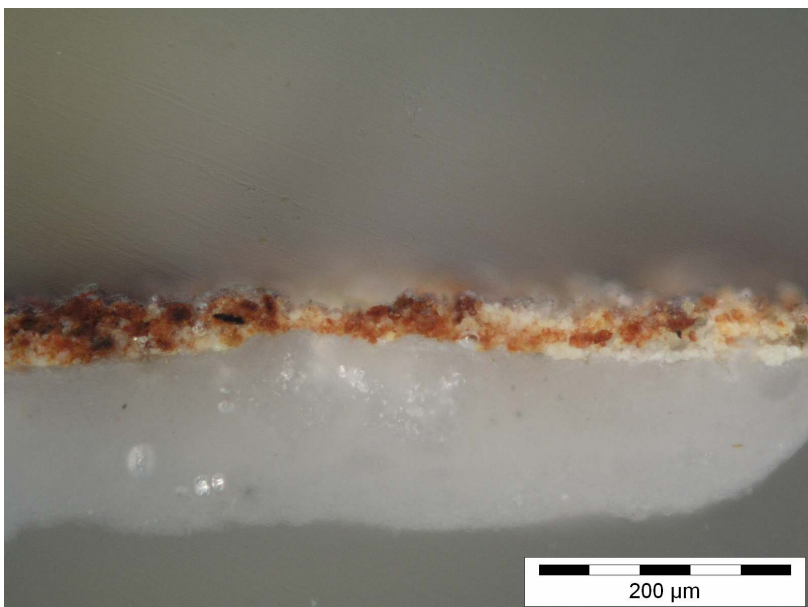
Foto: MPA Bremen



Zur Analytik entnommene
Probenstücke

[Auflicht-Dunkelfeld,
+ Polarisatoren]

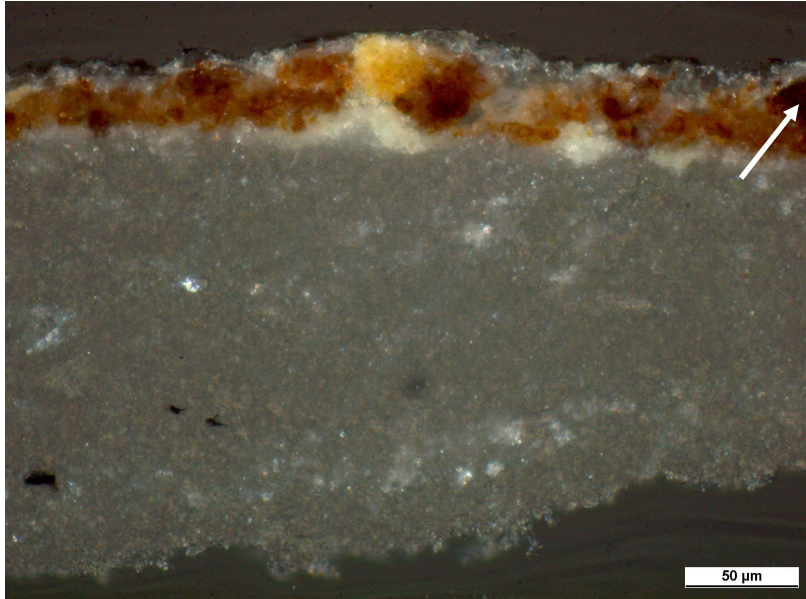
Foto: FH Potsdam



Querschliff der Wand-
malereiprobe.
Die Malschicht Gelbe sowie
hellbraune und dunkel-
braune Pigmentkörner
kennzeichnen die
Malschicht.

[Auflicht-Dunkelfeld,
+ Polarisatoren]

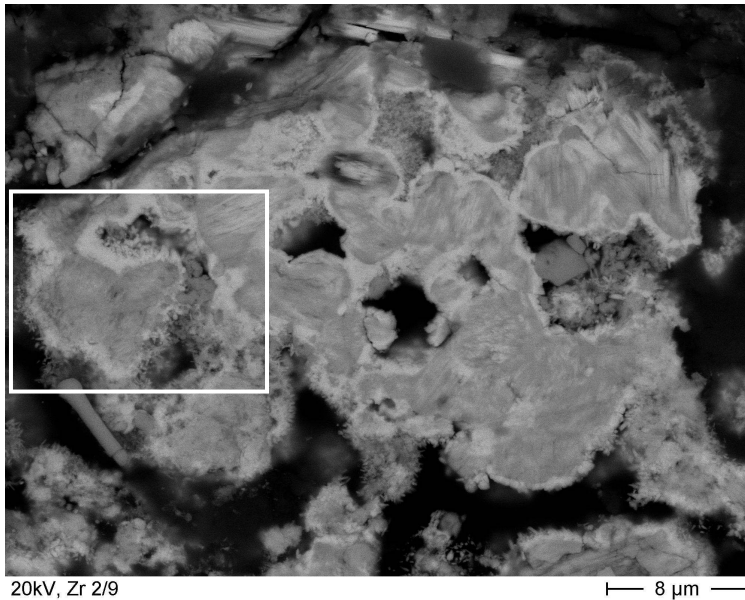
Foto: FH Potsdam



Polarisationsmikroskopische Aufnahme der Malschicht auf der darunterliegenden Kalktünche. Der Pfeil markiert ein intensiv braunes Korn, dessen Untersuchung in den folgenden Abbildungen detailliert dokumentiert ist.

[PolMi-Aufnahme am DS, + Polarisatoren]

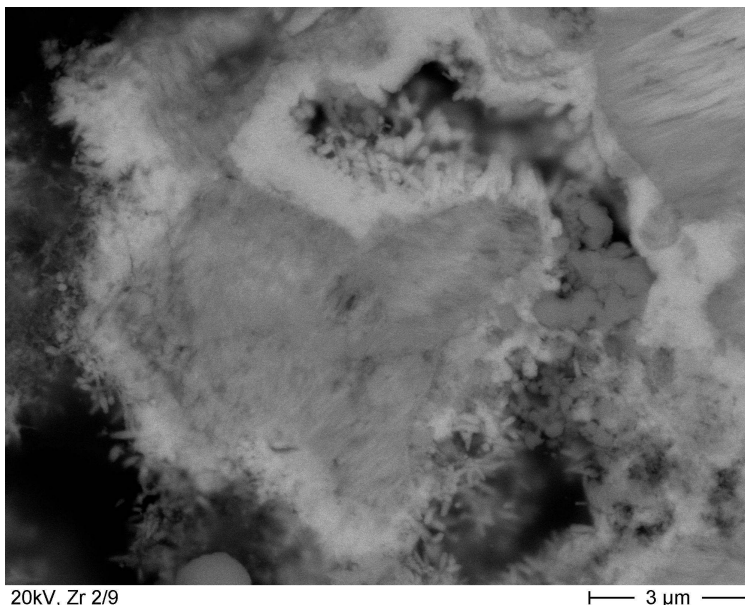
Foto: MPA Bremen



REM-RE-Aufnahme des markierten Pigmentkorns. Der Materialkontrast zeigt die Inhomogenität des Korns. Die weißen Domänen sind Pb-reich und Sn-arm bzw. Sn-frei. Die weißen Säume sind eine bleihaltige Sekundärbildung (wahrscheinlich PbO_2 (Plattnerit)).

[REM-RE-Aufnahme am Dünnschliff]

Foto: MPA Bremen

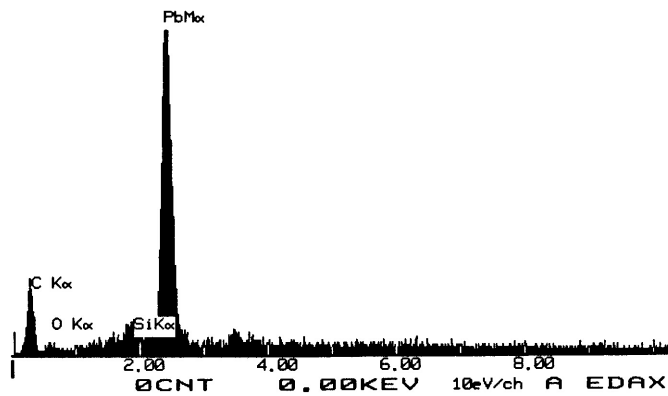


Detail (Rahmen) aus der darüber befindlichen Abbildung: Bleidioxid-Saum um inhomogenes Bleizinn-gelb-Korn.

[REM-RE-Aufnahme am Dünnschliff]

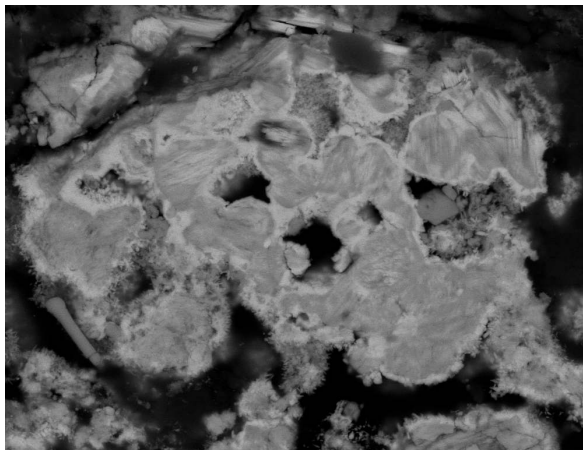
Foto: MPA Bremen

30-MAY-06 14:19:26 EDAX READY
 RATE= 1CPS TIME= 67LSEC
 FS= 772CNT PRST= OFF
 A =Zr2/9 Bleioxidsaum

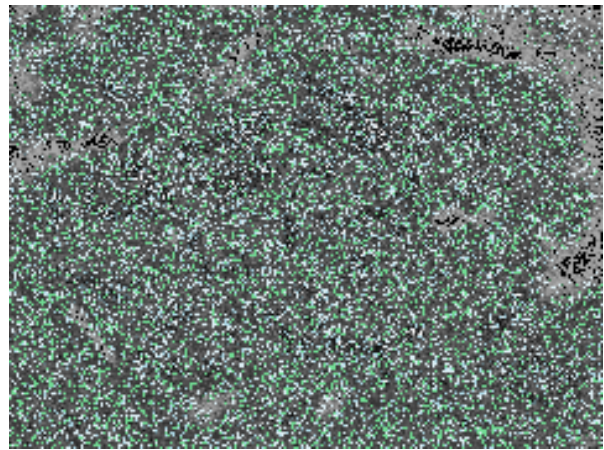


Elementspektrum des weißen Saumes. Es ist nur Pb nachweisbar. Sehr wahrscheinlich handelt es sich um Bleidioxid. Mit der Raman-Spektroskopie wurde PbO_2 (Plattnerit) nachgewiesen.

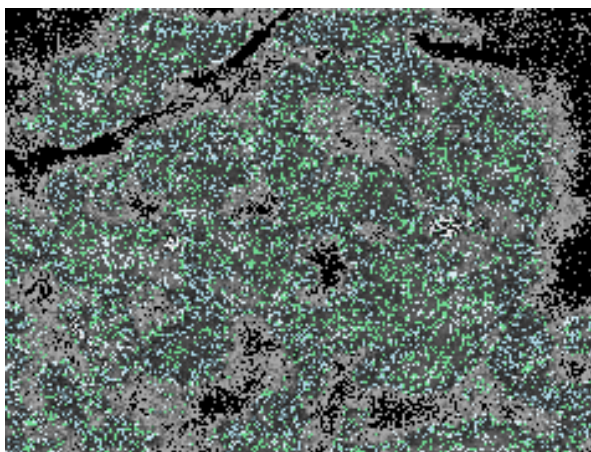
[EDX-Analyse]



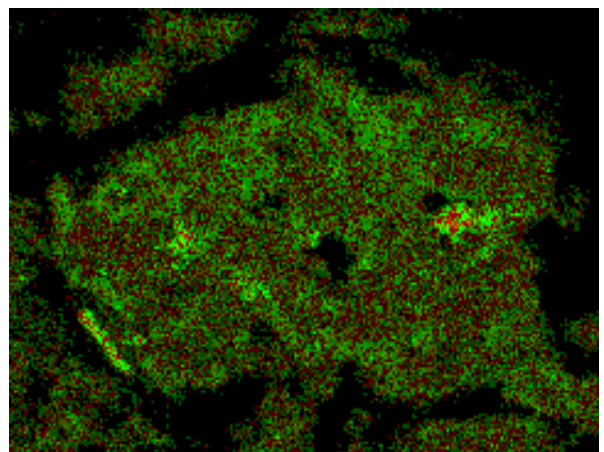
Verbräuntes Pigmentkorn (RE-Abbildung)



Verteilungsbild des Elementes **Pb**



Verteilungsbild des Elementes **Sn**



Falschfarbendarstellung und quantitative Auswertung:

Grün:	Pb	33,85
Rot:	Sn	3,45
Gelb:	PbSn	5,66