# Der ostasiatische Lack
# East Asian Lacquer

# 东亚漆

普拉舍

# 东方漆树 *Toxicodendron vernicifluum* (Stokes) Barkley

## 任务

此文论述东方漆树及漆树的种植，它首要的任务是，向不精通植物学的、秦始皇兵马俑的修复师介绍这一植物，兵马俑彩绘层中所使用的中国漆即来源于斯。因此，要是针对植物学圈子的读者，文中某些阐释则全然多余，而那些对外行读者显然过专的问题，它亦未涉及。本文参考的有关东方漆树的植物学文献并不求全，因为许多文献不能自圆其说，详述只会使读者感到迷惑。为澄清文中某些问题，当然也参考了这里所没有引用的文献。

## 论漆树的学名、本体和亲属关系

### 学名

东方漆树属有三种，其中两种如此相似，以至于长期以来，其学名和本体十分混乱，植物学家的意见不得统一。

此文不可能也不合适讨论科学命名的原则， 也不可能借助于此来论证，东方漆树的学名一改再改的原因所在。在早期文献中，漆树有不同的学名，然而这一事实不应使读者产生这样的印象，仿佛这里谈的是不同的植物。 为了便于理解早期文献中的这一点，下面先简单地介绍漆树使用的学名和当时的背景。

直到十八世纪，东方漆树才为东亚外围的人们所知。漆树当时获得的第一个学名是 *Rhus vernix* L.。瑞典自然科学家林奈 (Linné) 为它命名并做了描述，不过他认为北美和东亚的漆树一样，故把它们均归此名下 (GILLIS 1971, FRANKEL 1991)。可是，后来的植物学家却发现，这一学名包括两个完全不同的种。他们因此做了区别，北美种和东亚种。根据科学死板的规定，然而这里不能细述，林内的命名 *Rhus vernix* 以后只用于北美种。拉丁文“vernix”的意思是清漆和漆，却恰恰因此转到两种中不能割漆的那种。东方漆树，在文献中也常称作日本漆树 (如 MÖBIUS 1899)，如今作为独立种已被承认，得名为 *Rhus vernicifera* D. C.

Abb. 1. Stamm eines jungen Lackbaums im Botanischen Garten in Xi’an

*Fig. 1. Trunk of a young lacquer tree in the Botanical Garden at Xi’an*

图 1. 一棵年青的漆树树干，西安植物园

**Rüdiger Prasse**

# Der Orientalische Lackbaum *Toxicodendron vernicifluum* (Stokes) Barkley
# *The Oriental Lacquer Tree* Toxicodendron vernicifluum *(Stokes) Barkley*

## Aufgabenstellung

Die hier vorgelegte Beschreibung des Orientalischen Lackbaumes und seiner Kultur soll vor allem die Aufgabe erfüllen, einem botanisch nicht versierten Personenkreis, welcher mit der Restaurierung der Chinesischen Tonfigurenarmee befaßt ist, einen Eindruck von der Pflanze zu geben, die Ursprung des in der Fassung der Tonfiguren verwendeten Chinesischen Lackes ist. Im Folgenden finden sich daher auch Erläuterungen, die niederzuschreiben nicht notwendig wären, wenn sich dieser Artikel an einen botanisch versierten Leserkreis wenden würde, während andere Dinge ausgelassen sind, die als zu speziell für den angestrebten Leserkreis erachtet wurden. Auch ist nicht alle botanische Literatur zitiert, in welcher der Orientalische Lackbaum genannt wird, da zahlreiche sich widersprechende Angaben zu finden sind und ein Darstellen der vielen Aussagen nur zur Verwirrung des Lesers beitrüge. Bei der Klärung der hier niedergelegten Informationen wurde aber selbstverständlich auch die hier nicht zitierte Literatur zu Rate gezogen.

## Name, Identität und Verwandtschaft des Lackbaumes

### Der Name

Der Orientalische Lackbaum gehört zu einer Gruppe von drei Arten, von denen zwei einander so sehr ähneln, daß es unter den Botanikern lange Zeit Uneinigkeit und Verwirrung über die Namen und die Identität der Pflanzen gegeben hat.

Es ist nicht möglich und auch nicht sinnvoll, in diesem Artikel die Prinzipien der wissenschaftlichen Namensgebung darzustellen und mit Hilfe dieser zu begründen, weshalb der wissenschaftliche Name des Orientalischen Lackbaums mehreren Veränderungen unterlag. Die Tatsache aber, daß in der älteren Literatur verschiedene Namen für den Lackbaum verwendet wurden, soll den Leser nicht dazu verleiten, anzunehmen, daß auch von verschiedenen Pflanzen die Rede ist. Um das Verständnis der älteren Literatur in dieser Hinsicht zu erleichtern, werden nachfolgend die wissenschaftlichen Namen, die für den Lackbaum verwendet wurden, und Hinweise auf den zeitlichen Rahmen, in dem dies geschah, in aller Kürze wiedergegeben.

Der Orientalische Lackbaum wurde erst im 18. Jahrhundert außerhalb Ostasiens bekannt. Zu dieser Zeit erhielt er auch seinen ersten Namen *Rhus vernix* L. Der schwedische Naturwissenschaftler Linné, der die Beschreibung und Benennung vornahm, hatte sowohl nordamerikanische wie ostasiatische Pflanzen unter dieser Bezeichnung zusammengefaßt, da er sie für identisch hielt (GILLIS 1971, FRANKEL 1991). Spätere Generationen von Botanikern erkannten aber, daß sich unter diesem Namen zwei verschiedene Arten verbargen. Sie unterschieden zwischen einer Art aus Nordamerika und einer aus Ostasien. Auf Grund wissenschaftsbürokratischer Regelungen,

## Aim

The aim of this article is to characterize the Oriental Lacquer Tree and to describe its cultivation. This description of the source of the Chinese lacquer, which was used as a protective varnish for the Chinese clay-soldier army, is addressed to persons without botanical background, especially those who have been involved in the restoration of the clay soldiers. In order to enable these persons to understand this article, explanations are added which would not have been necessary if botanists would be the readers. On the other hand, topics that seemed to be too detailed and special for non-botanists were omitted. Also, not all the literature I found in which the lacquer tree is mentioned is cited in this article, because many of their contents contradict each other and it would have been too confusing to explain the variety of different statements. Nevertheless, also the literature which is not discussed in detail has been considered in sorting and clearing the informations about the lacquer tree.

## Name, Identity and Relatives of the Oriental Lacquer Tree

### Name

The Oriental Lacquer Tree belongs to a group of three similar species. Two of them look so much alike, that for a long time there were discussions and confusion among botanists about name and identity of the plants.

In the framework of this article it is neither possible nor reasonable to describe the principles of scientific nomenclature which explain the fact that the name of the Oriental Lacquer Tree was changed several times. However, the reader should be aware of the fact that in older literature different names are used for the lacquer tree, which does not mean that this literature deals with different plants. In order to enable the reader to understand the older literature, a short description of the history of the different scientific names of the tree shall be given.

It was only during the 18th century that the Oriental Lacquer tree got known outside Eastern Asia. At this time the tree was given its first scientific name *Rhus vernix* L. The Swedish scientist Linné, who described and named the plant, had considered plants of both North America and Eastern Asia to be identical and gave them one name (GILLIS 1971, FRANKEL 1991). Later generations of botanists realized, that two different species had been given the same name and they distinguished between one species of North America and one of East Asia. Because of reasons of ‘scientific bureaucracy’ which shall not be further explained, the North American species kept Linné’s name *Rhus vernix* L. This led to the remarkable situation, that the Latin suffix ‘vernix’ which stands for the varnish was given to the species which was never used for the production of lacquer. The species of the Oriental Lacquer Tree, which in literature was

(如 ENGLER 1881, 1883, MÖBIUS 1899)。在后来的发展中，漆树又得名 *Rhus verniciflua* Stokes 和 *Toxicodendron vernicifera* (如 BARKLEY 1957)。目前，美国专业人员在研究中，将漆树称作 *Toxicodendron vernicifluum* (Stokes) Barkley (如 GILLIS 1971, CRONQUIST 1981, FRANKEL 1991)。下文中使用这一学名，因为在 Flora Reipublicae Popularis Sinicae [<< 中国植物志 >> CHENG/MING 1980 ] 中，漆树亦是这样称呼的。

在文献中，漆树的俗名常用日文名称 Urushi (漆树液) 和 Urushi-no-ki (漆木，如 REIN 1886)，亦作 Sitz (漆器), Sitz dsju, Urus, Urus-no-ki (VOGTHERR/GÜRKE, 出版年月不详和 ENGLER 1883), tsuta urushi (藤漆，FRANKEL 1991) 和 Uro-no-ki 以及 Wuruzi (EBERHARDT 1888)。中文名称在 DUKE/AYENSU (1985) 处为"名称：拼音：qán qi."，在 FRANKEL 1991 和 REHDER/WILSON 1916 处为"che shu"，在 CHENG/MING 1980 (译成德文)处为"Qi"(漆)。昆明植物研究所 (Kunming Institute of Botany) 的吴肃功教授(见前)以 Qi-shu (漆树)作为东方漆树的中文名。

本体

尽管东方漆树和美洲漆树 [ *Toxicodendron vernix* (L.) Kuntze ] 曾被视为一种，可东方漆树为漆的来源这一点，在文献中则无大的分歧。虽然曾经有人对日本漆树和中国漆树本体相同的论点产生过怀疑 (HOOKER 1881)，但后来的文献再未提到不同的本体，也无人深究 Hooker 的观点。所有我知道的后来的作者都认为，今日被称作 *Toxicodendron vernicifluum* (Stokes) Barkley 的漆树即日本和中国漆的来源 (如 REIN 1882, REINHARDT 1911, GILLIS 1975, 和 FRANKEL 1991)。吴肃功教授(见前)证实了这一点，他虽称，中国也利用野漆树 (*Toxicodendron Succedaneum*)割漆 ("can be used in China")，但他同时指出，无论在数量上还是在质量上，野漆树产的漆均不及漆树 (*Toxicodendron vernicifluum*) 产的漆。因此，他称 *T. vernicifluum* (漆树) 为 "the most important source of the Chinese lacquer." ("中国生漆最重要的来源。")

亲属关系

东方漆树属于漆树科 (Anacardiaceae)、鹿角漆树属或漆树属。属于这一类的有引自北美的、在中欧花园里经常栽种的观赏植物如鹿角漆树 (*Rhus typhina*) 和臭椿树 (*Ailanthus altissima*)，还有芒果树 ( 如 *Mangifera indica*)，阿月浑子树 (*Pistacia vera*) 或者腰果树 (*Anacardium occidentale*)，它们皆产果，为人享用。尽管这一植物科的经济效益对人类总的来说并不那么突出，但是在人类历史中，没有它的许多成员也是不可思议的。Barkley 1957 十分详细地叙述了漆树科的几个成员的经济意义：如盐肤木属 (*Rhus*)在地中海区域本来唯一的代表，鞣革漆树 (*Rhus coriaria*)，在历史上便被希腊人当作名贵药材和重要的香料，从中提取的单宁在整个地中海地区曾经作为鞣制皮革的重要辅助材料。各种阿月浑子树过去在地中海地区是松节油、坚果和乳香的来源 (用后者可制的产品包括一种口香糖)。在美国西南部，土著居民曾把柠檬水 - 漆树 (*Schmaltzia trilobata*) 作为食物，并用它的果实制作一种清凉饮料。在热带地区，有一种从腰果树 (*Anacardium occidentale*) 中获取的油，可用来涂小船、木制日用品和渔网，使它耐用。

漆树科中的许多树有剧毒。这当中有东方漆树和已知与它关系亲近的气根毒藤 (Poison Ivy)、栎叶毒漆树(Poison Oak)和美国毒漆 (Poison Sumac)，以及漆树属中名声不佳的大多来自北美的种类。每年都有大批人中毒 (皮炎)，仅此一点，便可看出后者的经济意义。GILLIS 1971 举过一例："JONES (1955) estimates the economic loss due to poison oak dermatitis throughout California as $ 160,000 per annum." ("Jones 于 1955 年估计，每年整个加利福尼亚州因栎叶毒漆树皮炎造成的经济损失达 160 000 美元。") 即使漆树科中几种可作食物的树也有毒。腰果在享用之前，要加热去掉有毒的果肉，芒果皮也含毒，有些人会起反应 (BARKLEY 1957)。

以上对整个漆树科的观察显示，东方漆树集全科的所有于人类突出和重要的特性于一体：它含剧毒，有经济价值，曾(现在依然?)至少在中国，为大众和中医所用。

**漆树的外观**

在植物学家看来，详尽地描述漆树的形态特征对本文读者意义不大，所以下面只大概介绍一下漆树的外观，它依据的材料是 Rein 1886 基于他对日本种植漆树的认识所做的描述 (图 2)。按其说，漆树高 8-10 米，40 年后，树干周长可达 1 米以上。树心呈青黄色，幼材相反呈白色，树皮为浅灰色，随树龄增长发裂。树直，定期形成显眼的树冠。Rein 1886 认为，作为花园里的观赏树种，只有较为年轻的树才"有利"，因为老树分枝少，"叶太稀疏，

die hier nicht weiter erklärt werden sollen, galt der von Linné vergebene Namen *Rhus vernix* dann nur noch für die nordamerikanische Art. Die lateinische Bezeichnung vernix, welche den Firnis bzw. Lack bezeichnet, ging damit ausgerechnet auf jene der beiden Arten über, die nicht zur Lackgewinnung verwendet wurden. Der nun als eigenständige Art erkannte Orientalische Lackbaum, der in der Literatur vielfach auch als Japanischer Lackbaum bezeichnet wird (z. B. MÖBIUS 1899), erhielt die Bezeichnung *Rhus vernicifera* D. C. (z. B. ENGLER 1881, ENGLER 1883, MÖBIUS 1899). In der weiteren Entwicklung bekam die Pflanze dann auch noch die Bezeichnungen *Rhus verniciflua* Stokes und *Toxicodendron vernicifera* (z. B. BARKLEY 1957). Derzeit wird sie auf Grund von Untersuchungen amerikanischer Forscher als *Toxicodendron vernicifluum* (Stokes) Barkley bezeichnet (z. B. GILLIS 1971, CRONQUIST 1981, FRANKEL 1991). Dies ist der Name, der im weiteren Verlaufe dieses Artikels verwandt wird, da die Art auch in der Flora Reipublicae Popularis Sinicae (CHENG/MING 1980) so bezeichnet ist.

Als Volksnamen werden in der Literatur für den Lackbaum zumeist die japanischen Namen Urushi und Urushi-no-ki (z. B. REIN 1886) aber auch Sitz, Sitz dsju, Urus, Urus-no-ki (VOGTHERR/GÜRKE o. J., ENGLER 1883), tsuta urushi (FRANKEL 1991) und Uro-no-ki sowie Wuruzi (EBERHARDT 1888) angegeben. Als Hinweise auf chinesische Namen fand ich in DUKE/AYENSU 1985 die Bezeichnung „Names: Pinyin: qán qi.“, bei FRANKEL 1991 und bei REHDER/WILSON 1916 „che shu“ sowie bei CHENG/MING 1980 (Übersetzung in die deutsche Sprache) „Qi“. Prof. Wu Sugong (l. c.) vom Kunming Insitute of Botany, nennt Qi-shu als chinesischen Namen für den Orientalischen Lackbaum.

## Die Identität

Abgesehen davon, daß der Orientalische Lackbaum und der amerikanische *Toxicodendron vernix* (L.) Kuntze einst als nur eine Art betrachtet wurden, bestanden an der Identität des Orientalischen Lackbaumes als Quelle des Lacks in der Literatur nur wenig Ungewißheit. Zwar wurde einmal bezweifelt, das es sich bei dem Japanischen und dem Chinesischen Lackbaum um identische Arten handelt (HOOKER 1881), jedoch ohne daß sich in späterer Literatur noch ein Hinweis auf unterschiedliche Identitäten oder auch nur ein Eingehen auf den Hinweis von Hooker findet. Alle mir bekannten späteren Autoren gehen davon aus, daß die heutzutage als *Toxicodendron vernicifluum* (Stokes) Barkley bezeichnete Art der Ursprung des japanischen wie des chinesischen Lackes ist (z. B. REIN 1882, REINHARDT 1911, GILLIS 1975, FRANKEL 1991). Dies wird von Prof. Wu Sugong (l. c.) bestätigt, welcher zwar mitteilt, daß auch *Toxicodendron succedaneum* zur Lackgewinnung in China verwendet werden kann („can be used in China“), gleichzeitig aber daraufhinweist, daß die Menge des vom *T. succedaneum* gewonnenen Lackes geringer und die Qualität zudem schlechter ist, als die des vom *Toxicodendron vernicifluum* gewonnenen Materials. Er bezeichnet daher *T. vernicifluum* als „the most important source of the Chinese lacquer.“

## Die Verwandtschaft

Der Orientalische Lackbaum gehört zur Familie der Anacardiaceae, der Essigbaum- oder Sumachgewächse. Zu dieser gehören z. B. die aus Nordamerika stammenden und in den Gärten also often mentioned as Japanese Lacquer Tree (e. g. MÖBIUS 1899), was now named *Rhus vernicifera* D. C. (e. g. ENGLER 1881, MÖBIUS 1899). In younger times the plant was given other names like *Rhus verniciflua* Stokes and *Toxicodendron vernicifera* (e. g. BARKLEY 1957). Based on more recent studies of American scientists the tree is nowadays named *Toxicodendron vernicifluum* (Stokes) Barkley. Because this name is also used in the Flora Reipublicae Popularis Sinicae (CHENG/MING 1980) it shall be used also further in this article.

As vernacular names for the Oriental Lacquer Tree most authors mention the Japanese names Urushi and Urushi-no-ki (e. g. REIN 1886), but also other names like Sitz, Sitz dsju, Urus-no-ki (VOGTHERR/GÜRKE o. J., ENGLER 1883), tsuta urushi (FRANKEL 1991) and Uro-no-ki or Wuruzi (EBERHARDT 1888) are given. As Chinese names I found in DUKE/AYENSU 1985 ‘Names: Pinyin: qán qi’, in FRANKEL 1991 and in REHDER/WILSON 1916 ‘che shu’ and in CHENG/MING 1980 (German translation) ‘Qi’. Prof. Wu Sugong (l. c.) from the Kunming Institute of Botany indicated ‘Qi-shu’ as the Chinese name for the Oriental Lacquer Tree.

## Identity

Except for the fact that the Oriental Lacquer Tree and the American *Toxicodendron vernix* L. were once treated as one species, the identity of the Oriental Lacquer Tree as the source of the lacquer has not been seriously doubted. Only once it was suggested that the Chinese and the Japanese Lacquer Tree may be two different species (HOOKER 1881), but none of the more recent literature dealing with the lacquer tree rose this idea again or even mentioned the suggestion of Hooker. As to my knowledge, all authors after Hooker assume, that the species which is nowadays called *Toxicodendron vernicifluum* (Stokes) Barkley is the source of the Chinese and the Japanese lacquer as well (e. g. REIN 1882, REINHARDT 1911, GILLIS 1975, FRANKEL 1991). This was confirmed by Prof. Wu Sugong (l. c.), even though he mentioned that also *Toxicodendron succedaneum* ‘can be used in China’ for obtaining lacquer. However, Wu Sugong pointed to the fact that both amount and quality of the lacquer obtained from *T. succedaneum* is lower than that of the material produced from *Toxicodendron vernicifluum* and he designated *Toxicodendron vernicifluum* as ‘the most important source of the Chinese lacquer.’

## Relatives

The Oriental Lacquer Tree belongs to the family of the Anacardiaceae, the sumac family. Other members of this family are, for example, North American species like the Staghorn Sumac (*Rhus typhina*) and the ‘Tree of Heaven’ (*Ailanthus altissima*), which are common as ornamental plants in Central European gardens. Other well-known plants of this family are Mango (e. g. *Mangifera indica*), Pistacia (*Pistacia vera*) and the Cashew Tree (*Anacardium occidentale*). Even though the family of the Anacardiaceae is not of an outstanding economic importance, many of its members have played an important role in the history of man. Barkley, 1957, gives a detailed description of the economic importance of some of the members of the Anacardiaceae: For example, the only native member of the genus *Rhus* in the Mediterranean, *Rhus coriaria*, was considered by the early Greek as esteemed medicine and spice and the tannin furnished by the plant was used for tanning leather throughout the Mediterrane-

Mitteleuropas häufig kultivierten Zierpflanzen Essig- *(Rhus typhina)* und Götterbaum *(Ailanthus altissima)*, aber auch Pflanzen wie die Mango (z. B. *Mangifera indica*), die Pistazie (*Pistacia vera*) oder der Cashew-Nußbaum *(Anacardium occidentale)*, welche für den Menschen genießbare Früchte tragen. Auch wenn diese Pflanzenfamilie insgesamt nicht von herausragender ökonomischer Bedeutung für den Menschen ist, so sind doch viele ihrer Mitglieder aus der Menschheitsgeschichte nicht wegzudenken. Barkley, 1957, beschreibt die wirtschaftliche Bedeutung einiger Mitglieder der Anacardiaceae recht ausführlich: So galt z. B. der einzige ursprüngliche Vertreter der Gattung *Rhus* im Mittelmeerraum, *Rhus coriaria*, den Griechen in historischer Zeit als eine hochgeschätzte Medizin und als ein wichtiges Gewürz. Das aus ihm gewonnene Tannin war im gesamten Mittelmeerraum ein wichtiges Hilfsmittel zum Gerben von Leder. Die verschiedenen Pistazienarten waren im Mittelmeerraum Quelle von Öl, Terpentin, Nüssen und Mastix, woraus u. a. eine Art Kaugummi hergestellt wurde. Im Südwesten der USA nutzten die Ureinwohner den Limonaden-Sumach *(Schmaltzia trilobata)* als Nahrung und stellten ein Erfrischungsgetränk aus seinen Früchten her. In den Tropen wird ein vom Cashew-Nußbaum *(Anacardium occidentale)* gewonnenes Öl zum Teern von Booten, Versiegeln hölzerner Gebrauchswaren und Haltbarmachen von Fischnetzen verwendet.

Viele Vertreter der Anacardiaceae sind außerordentlich giftig. Zu diesen gehört z. B. der Orientalische Lackbaum und die eng mit ihm verwandten und als Gift-Efeu (Poison Ivy), Gift-Eiche (Poison Oak) und Gift-Sumach (Poison Sumac) bekannten und berüchtigten überwiegend nordamerikanischen Arten der Gattung Toxicodendron. Letztere sind schon allein auf Grund der großen Zahl der jährlich von Vergiftungen (Dermatitis) betroffenen Personen von wirtschaftlicher Bedeutung. Als ein Beispiel hierfür schreibt Gillis 1971: „Jones (1955) estimates the economic loss due to poison oak dermatitis throughout California as $ 160 000 per annum." Auch einige zur Nahrungsmittelproduktion geeignete Anacardiaceae sind giftig. So muß das giftige Fruchtfleisch der Cashew-Nuß durch Erhitzen entfernt werden, bevor die eigentliche Nuß genossen werden kann, und auch die Schale der Mangofrucht enthält ein Gift, auf das manche Menschen reagieren (BARKLEY 1957).

Die Betrachtung der gesamten Familie der Anacardiaceae zeigt somit, daß der Orientalische Lackbaum als eine Pflanze gelten kann, die sämtliche, für den Menschen auffälligen oder wichtigen Eigenschaften der ganzen Familie auf sich vereinigt: Er ist stark giftig, von kommerziellem Wert und wurde (wird ?), zumindest in China, auch in der Volksmedizin benötigt.

**Die äußere Erscheinung der Pflanze**

Da eine detaillierte Beschreibung der morphologischen Charakteristika aus Sicht eines Botanikers für den Leserkreis dieses Artikels kaum interessant sein dürfte, wird hier eine allgemeinere Darstellung des Aussehens der Pflanze gegeben, die sich auf eine Beschreibung stützt, die Rein 1886 auf Basis seiner Kenntnis über die japanische Lackbaumkultur gibt (Abb. 2). Danach handelt es sich um einen Baum, der 8-10 m Höhe und ab einem Alter von 40 Jahren einen Stammumfang von mehr als 1 m erreichen kann. Das Kernholz des Baumes ist grünlichgelb, das jüngere Holz dagegen weißlich, und der Stamm besitzt eine hellgraue Rinde, welche mit zunehmendem Alter rissig wird. Die Bäume zeigen einen geraden Wuchs und eine auffällig

an. The various species of *Pistacia* have been a source for oil, turpentine, nuts and mastiche (used for e. g. the production of some kind of chewing gum) in the Mediterranean region. In southwestern USA, native Indian tribes used the squaw bush or lemonade sumac (*Schmaltzia trilobata*) for food and produced a refreshing drink from its fruits. In tropical regions, oil from the Cashew Tree (*Anacardium occidentale*) has been used to tar boats, to seal household items against insects and to preserve fish nets.

Many members of the Anacardiaceae are very poisonous. Some examples are the Oriental Lacquer Tree and the closely related notorious north American species of the genus *Toxicodendron* which are known as Poison Ivy, Poison Oak and Poison Sumac. The latter are of economical importance just because of the high number of people which suffer from the poisoning (dermatitis). For example, Gillis, 1971, writes: 'Jones (1955) estimates the economic loss due to poison oak dermatitis throughout California as $ 160 000 per annum.' Also some of the Anacardiaceae which are used for food production are poisonous. The poisonous fruit covering of the cashew nut has to be removed by heating before the nut can be eaten, and also the fruit coat of the mango contains a poison to which some people react (BARKLEY 1957).

The overall consideration of the Anacardiaceae shows that the Oriental Lacquer Tree has all the (for man) most striking and important characteristics of the family: It is very poisonous, of economic value and, at least in China, has been used in popular medicine.

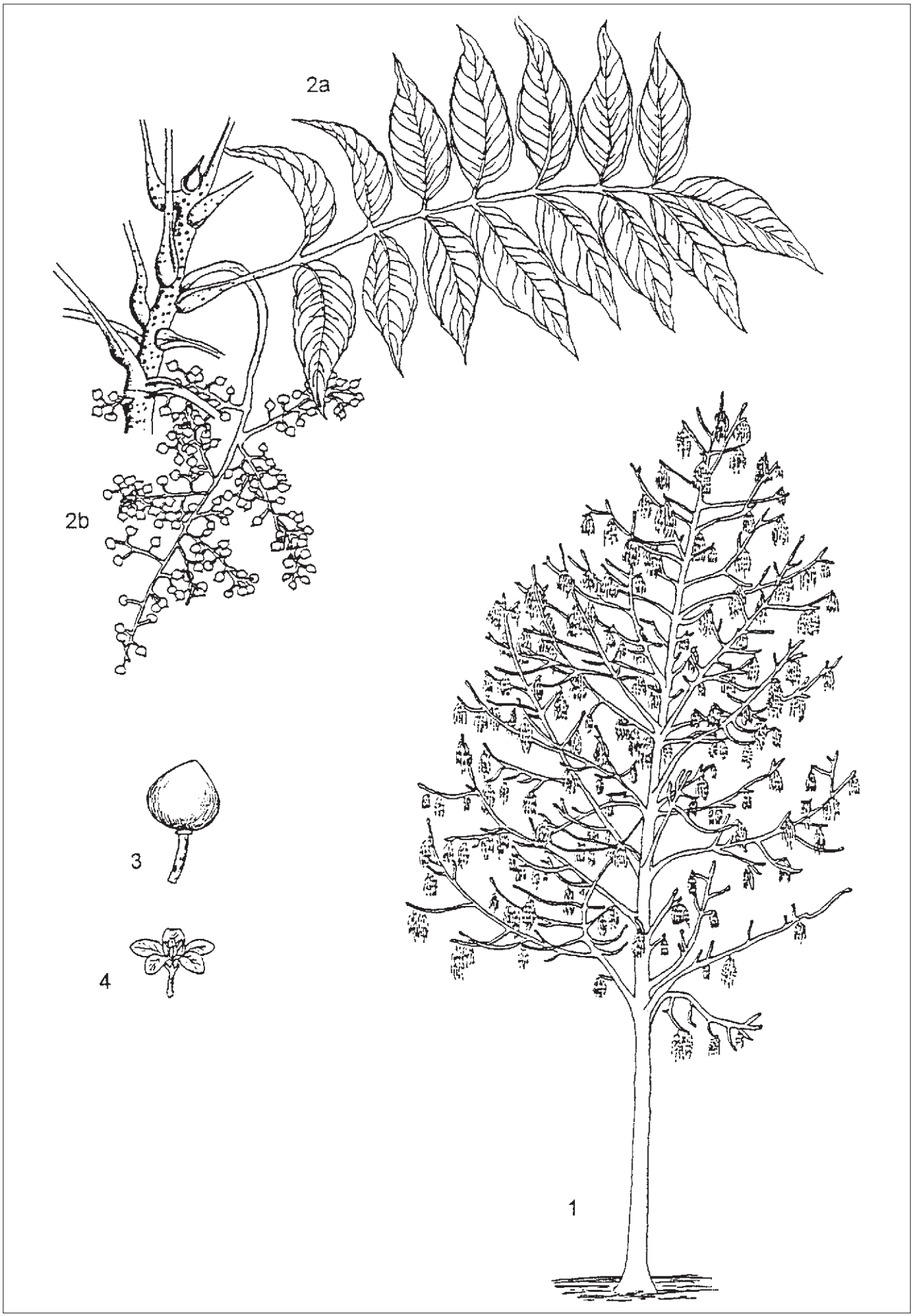
**The appearance of the plant**

A detailed scientific description of the morphological characteristics of the lacquer tree from the botanical point of view does not fit into the framework of this article. Therefore a more general description of the overall appearance of the plant shall be given which is based on the knowledge of Rein, 1886, about the cultivation of the Japanese Lacquer Tree (fig. 2). After Rein the tree grows to up to 8-10 m high and from an age of 40 years its trunk may reach a diameter of more than one meter. The heartwood of the tree is greenish-yellow whereas the sap-wood is whitish. The bark of the stem is of light gray color and at an older age gets fissured. The tree grows straight and its crown is very even. Rein, 1886, thinks that only young trees may be suitable as

Abb. 2. Zeichnung des Ostasiatischen Lackbaums *Toxicodendron vernicifluum* (Stokes) Barkley: 1. Weiblicher Baum im Winter mit Früchten; 2. Blatt (2 a) und Fruchtstand (2 b); 3. Frucht; 4. Männliche Blüte

*Fig. 2. Drawing of the Oriental Laquer Tree* Toxicodendron vernicifluum *(Stokes) Barkley: 1. Female tree in winter, fruiting; 2. Leaf (2 a) and panicle with fruits (2 b); 3. Fruit; 4. Male flower*

图 2. 东方漆树 **Toxicodendron vernicifluum** (*Stokes*) *Barkley* 图 1. 冬天开花的雌树; 2. 叶子 (2 a)和果序 (2 b); 3. 果实; 4. 雄花


2a
2b
3
4
1

不太美观"。 漆树叶呈奇数羽状复叶互生 (与榕树和臭椿树叶相似)，有 9-15 大卵形、前面急尖、全缘的叶片。 如生在沃土上，枝叶可长到一米多长。在日本，树叶变黄，或棕红色后于十月脱落，七月份，靠昆虫授粉的花开 (FRANKEL 1991)。 花黄绿色［ FRANKEL 1991 中作 "yellowish-white" (淡黄-白色")］，圆锥花序生在粗枝尖端的叶腋里。果实亦为淡黄-绿色［ FRANKEL 1991 中作 "yellowish" ("淡黄色")］,在十月中、下旬成熟，如果十一月不摘下取蜡，它们将整个冬天挂在树上。

漆树是雌雄异株的植物，也就是说，每一个体只具单性。为了结果，因此需要至少两个异性的个体长到一块。 根据 REIN 1886, 漆树第八年开始结果, 18-20 岁的漆树长得最旺盛。

## 漆树的起源和分布

东方漆树的原始分布和起源， 就象人类在历史长河中种植的许多植物的分布和起源一样， 已不得而知。 人类栽种漆树不断影响着漆树的分布，今天几乎已不可能推断其起源。 与此相应，关于东方漆树的分布，文献中也是众说纷纭，因此这里不做更多的论述。 昆明植物研究所的吴肃功教授(见前)告知，东方漆树今日在中国分布很广，大多数地区都有，分布区域已扩到日本、朝鲜和印度 (有关印度见 BRANDIS 1874 和 REHDER/WILSON 1916)。总览 Wilson 在中国收集的植物 (REHDER/WILSON 1916)，可见东方漆树的许多产地是在中国西部。同时，漆树也是湖北西部、 四川东部山区的最常见的树种之一。恩格勒 (ENGLER 1881 和 1883) 曾写过有关漆树科的专著，他提到西藏东部亦产漆树。漆树 (*Toxicodendron vernicifluum*) 在中国普遍为人工种植，但在湿润的森林、开阔的坡地、 1200 至 2800 米高的山丘上， 以及气候温暖潮湿的地区，不时也伴生野漆树 (SUGONG 1996 见前)。 日本有野生的东方漆树的观点很早就遭否定 (如 REIN 1882 和 1886)，那儿的漆树据认为是从中国引进的。在其它据吴肃功所称(见前)产漆树的国家，未见这类报导。 Ming 1980 的研究支持这一看法，即东方漆树主要在中国野生出现，出于经济原因被引进其它国家(首先是日本)，他认为，"The old montain regions of central and south-western China" ("中国中部和西南部的古老山") 极有可能 ("most probably") 便是 *Toxicodendron* (漆树属) 的诞生进化之地。

Abb. 3. Rinde eines jungen Lackbaums

*Fig. 3. Bark of a young lacquer tree*

图 3. 一棵年青漆树的树皮

regelmäßig ausgebildete Krone. Rein 1886 ist der Meinung, daß nur jüngere Bäume in Gärten als Zierpflanze „mit Vorteil“ Verwendung finden können, da die älteren eine nur noch spärliche Verästelung aufweisen und „die Belaubung zu hell und dünn (ist), um besonders schön zu erscheinen.“ Die Blätter der Pflanze sind unpaarig gefiedert mit 9 bis 15 großen, eiförmigen, vorn zugespitzten, ganzrandigen Fiederblättchen und ähneln damit jenen von Esche und Götterbaum. Wächst die Pflanze auf guten Böden, können die Blätter über einen Meter lang werden. In Japan werden sie im Oktober abgeworfen, nachdem sie sich zuvor gelb oder braunrot verfärbt haben. Die auf eine Bestäubung durch Insekten angewiesenen Blüten (FRANKEL 1991) erscheinen im Juni. Sie stehen in gelb-grünen (FRANKEL 1991, schreibt „yellowish-white“) Blütentrauben zusammen, welche sich in Blattwinkeln an der Spitze der dicken Zweige entwickeln. Die ebenfalls gelblich-grünen (FRANKEL 1991, schreibt „yellowish“) Früchte reifen in der zweiten Hälfte des Oktobers und bleiben über den gesamten Winter am Baume hängen, sofern sie nicht im November zur Gewinnung von Wachs geerntet werden.

Der Lackbaum ist eine zweihäusige Pflanze, d. h. jedes Individuum besitzt nur ein Geschlecht. Damit Früchte reifen können, ist es daher notwendig, daß zumindest zwei Individuen unterschiedlichen Geschlechts in ausreichender Nähe zueinander wachsen. Lackbäume fruchten laut Rein, 1886, ab dem achten Lebensjahr und im Alter von 18-20 Jahren sollen sie am kräftigsten entwickelt sein.

**Herkunft und Verbreitung des Lackbaumes**

Wie für viele Pflanzen, die vom Menschen schon in historischer Zeit in Kultur genommen wurden, ist es auch für den Orientalischen Lackbaum nicht mehr möglich, die ursprüngliche Verbreitung bzw. Herkunft anzugeben. Der Anbau und die damit verbundene Verbreitung des Lackbaums durch den Menschen haben das Verbreitungsbild der Art so beeinflußt, daß ein Rückschluß auf die Herkunft der Art nahezu unmöglich ist. Entsprechend verwirrend sind die in der Literatur vorhandenen Angaben zur Verbreitung des Orientalischen Lackbaumes und werden deshalb hier nicht näher referiert. Prof. Wu Sugong (l. c.) vom Kunming Institute of Botany teilt mit, daß der Orientalische Lackbaum heute in den meisten Regionen Chinas weit verbreitet sei, und daß sich sein Verbreitungsgebiet bis nach Japan, Korea und Indien (zu Indien siehe auch BRANDIS 1874, REHDER/WILSON 1916) erstreckt. In einer Zusammenstellung der von Wilson in China gesammelten Pflanzen (REHDER/WILSON 1916) ist eine Vielzahl von Fundorten des Orientalischen Lackbaumes im westlichen China verzeichnet. Hier findet sich auch der Hinweis, daß er einer der häufigsten Bäume in den Bergen von West-Hupeh und Ost-Szech‘uan ist. Engler, 1881 und 1883, der sich um eine monographische Darstellung der Anacardiaceae bemüht hat, erwähnt auch ein Vorkommen der Art im östlichen Tibet. Dabei kommt *Toxicodendron vernicifluum* in China üblicherweise kultiviert vor, tritt jedoch regelmäßig auch wild in feuchten Wäldern, an offenen Hängen und auf felsigen Hügeln in Höhen zwischen 1 200 und 2 800 m in Gebieten mit warmen und feuchten Klima auf (WU SUGONG 1996 l. c.). Für Japan wurden wilde Vorkommen des Orientalischen Lackbaums schon sehr früh bestritten (z. B. REIN 1882 und 1886) und eine Einführung aus China angenommen. Für die anderen Länder, in denen die Art laut Wu Sugong (l. c.) vorkommt, liegen solche Informationen nicht vor. Unterstützt wird die Annahme, daß

ornamental trees in gardens, because older ones are only sparsely branched and ‘their foliage is too light and thin to appear decorative.’ The leaves of the plant are pinnate with a final leaflet (similar to those of an Ash Tree or the Tree of Heaven) and consist of 9-15 large, egg-shaped and tipped entire leaflets. If the plant grows in good soil the leaves can reach a length of one meter. In Japan the leaves fall in October after their colour has changed to yellow or brownish-red. The flowers appear in June and are pollinated by insects (FRANKEL 1991). They form greenish-yellow (FRANKEL 1991, writes ‘yellowish-white’) panicles which develop at the apex of the thick branches. The greenish-yellow (FRANKEL 1991: ‘yellowish’) fruits ripen during the second half of October and stay at the tree throughout the winter, if they are not harvested in November for obtaining wax.

An individual of the lacquer tree is either male or female. Therefore, in order to produce fruits, it is necessary that at least two individuals of different gender grow close enough to each other. The lacquer tree produces fruits from the age of eight years (REIN 1886) and the peak of its physical development is reached at the age of 18-20 years.

**Origin and Distribution of the Lacquer Tree**

Similar to many plants which have been cultivated by man since historical times it is impossible to define the origin and original distribution of the lacquer tree. The ‘artificial’ distribution of the tree by cultivation has changed the distribution pattern of the plant to such an extent, that conclusions about its origin are nearly impossible to draw. Therefore the literature about the distribution of the lacquer tree is quite confusing and shall not be discussed in detail. Prof. Wu Sugong (l. c.) mentioned that the Oriental Lacquer Tree is nowadays common in most regions of China and that its distribution extends to Japan, Corea and India (for India see also BRANDIS 1874, REHDER/WILSON 1916). In a list of plants collected in China by Wilson (REHDER/WILSON 1916) many places in western China are indicated where the lacquer tree had been found. These authors say that it is one of the most common trees in the mountains of West-Hupeh and East-Szech‘uan. Engler, 1881 and 1883, who wrote a monographic study of the Anacardiaceae, also mentions the species for eastern Tibet. In China *Toxicodendron vernicifluum* is usually cultivated, but can also be found growing wild in ‘moist forests or on open slopes, rocky hills, (in an) altitude of 1 000-2 800 m, (in) warm and humid climate’ (WU SUGONG 1996, l. c.). Already very early it was stated, that the Oriental Lacquer Tree does not have any wild occurrence in Japan and that it has been imported to Japan from China (e. g. REIN 1882 and 1886). For other countries in which the tree can be found no such informations were available. The hypothesis, that the Oriental Lacquer Tree is growing wild mainly in China and has been imported into other countries (mainly Japan) for economical reasons is supported by investigations of Ming, 1980. The author suggests ‘The old montane regions of central and southwestern China’ as the most probable evolutionary birthplace of the genus *Toxicodendron*.

**Cultivation and Utilization of the Lacquer Tree**

No detailed informations about the cultivation of the lacquer tree in China were available, but Wu Sugong (l. c.) reported, that

Abb. 4. Fruchtstand des Lackbaums *Fig. 4. Panicle with fruits of the lacquer tree* 图 4. 漆树的果序

**漆树的种植和利用**

关于中国种植漆树的问题，我手头没有详细的资料。但吴肃功(见前)报导，为取生漆，中国今日还在种植漆树。在 WILSON, ***A naturalist in Western China***, II. 68 (1913)"［ <<威尔逊，一位博物学家在中国西部>>］(引自 REHDER/WILSON 1916 )中，当有对中国割取生漆的描述，然而在截稿前，没有可能再去查阅。 Rein 1882 和 1886 和 Quin 1882 详细地描述过漆树在日本的种植和利用，下面的论述即以他们的描述为基础。在本文中重述他们有关种植漆树和获取生漆的描述，在我看来是适宜的，因为 Rein 1886 写道，"该国(日本)使用(割漆)的方法和工具，与中国几百年来在生漆工业中所使用的并无二致"。假定这一说法无误，那我们则可从此观点出发，即中国漆树的种植和割漆，当如 Rein 1882 和 1886 和 Quin 1882 针对日本所述，现重述如下。

按照上述作者的观点，栽培漆树的土地，若用在种植其它的作物上，则太贫瘠。 漆树不高产，沃土也不致于使产量大增，使得种漆比种其它作物所获得的利润更大。 Rein 和 Quin 认为日本漆树的主要栽培地区在日本北部 (大阪以北)。这里漆树生长的气候为冬天多雪，气温常在-9° 至-12° C 。德国的培植试验 (REIN 1882 和 SIEBERT 1897) 说明，在气温更低 (-20° C 至-24° C) 的种植条件下，漆树也能生存。在日本，漆树栽在堤上、森林边和路边，但"也象我们的果树种在田里，甚至有个别的种在住宅旁。" (REIN 1882)。"这儿的某些地方象一个漆树林。在谷底边和山凹地，那儿不能种稻谷和其它农作物，可常见漆树。漆树很少象我们这栽种的果树那样，按一定的间距和行距排列；没见象给农作物那样给它们施肥" (REIN 1886)。 Rehder/Wilson 1916 的书中提到中国 "generally planted round the margins of fields." ("常绕着田边种植。")

基于漆树的经济价值，日本的统治者很早就不得不颁布有关种漆的法律。由下面重述 REIN 1886 举的例子，可见他们对漆树的重视："在 Aidzu 西南部，漆树是最重要的植物，它们在有些地方为道路遮阴，受到精心的护理。在大名的统治下，即使是每年每个地方至少要栽多少棵漆树，也都有明确的规定。损坏漆

der Orientalische Lackbaum vor allem in China wild vorkommt und aus wirtschaftlichen Gründen in andere Länder (in erster Linie Japan) eingeführt wurde, durch die Untersuchungen von Ming, 1980, welcher „The old montane regions of central and south-western China“ für den höchst wahrscheinlichen („most probably“) evolutionären Geburtsort der Gattung *Toxicodendron* hält.

**Anbau und Nutzung des Lackbaums**

Über den Anbau des Lackbaums in China liegen mir keine detaillierten Informationen vor, jedoch teilt Wu Sugong (l. c.) mit, daß die Art auch heute noch in China zum Zwecke der Lackgewinnung kultiviert wird. Eine Beschreibung der Lackgewinnung in China soll sich in WILSON, *A naturalist in Western China*, II, 68, 1913 (zitiert nach REHDER/WILSON 1916) befinden, konnte jedoch vor Redaktionsschluß nicht mehr eingesehen werden. Rein, 1882 und 1886, und Quin, 1882, haben eine ausführliche Beschreibung des Anbaus und der Nutzung des Lackbaums in Japan vorgelegt, auf die sich die nachfolgenden Ausführungen stützen. Eine Wiedergabe ihrer Beschreibungen der Lackbaumkultur und Lackgewinnung in diesem Artikel erscheint mir legitim, da Rein, 1886, schreibt, daß die „im Lande (Japan zur Lackgewinnung) gebrauchten Mittel und Werkzeuge mit denen völlig überein(stimmen), welche man seit Jahrhunderten in der Lackindustrie Chinas anwendet.“ Unter der Annahme, daß diese Aussage stimmt, darf davon ausgegangen werden, daß bei der Kultur des Lackbaums und der Lackgewinnung in China ähnlich vorgegangen wurde, wie Rein, 1882 und 1886, und Quin, 1882, für Japan beschrieben haben und es im folgenden wiedergegeben ist.

Laut oben genannter Autoren erfolgt der Anbau des Lackbaums auf Böden, die für die Nutzung mit anderen Kulturpflanzen zu arm sind. Der Baum ist nur wenig produktiv und die Produktion läßt sich auch auf reicheren Böden nicht so steigern, daß sie den Gewinn, den andere Kulturpflanzen auf diesen Böden erbringen würden, erreichen könnte. Den Hauptteil der Lackbaumpflanzungen Japans fanden Rein und Quin im nördlichen Japan (nördlich Osaka). Hier wächst der Lackbaum in einem Klima, in dem schneereiche Winter mit Temperaturen von -9° C bis -12° C nicht selten sind. Bei Kulturversuchen in Deutschland (u. a. REIN 1882, SIEBERT 1897) hat sich gezeigt, daß er unter Kulturbedingungen auch noch niedrigere Temperaturen (-20° C bis -24° C) ertragen kann. Pflanzungen findet man in Japan auf Dämmen, an Wald- und Wegrändern aber „auch unseren Obstbäumen gleich auf Feldern und sogar ausnahmsweise bei Wohnungen“ (REIN 1882). „Mancher Ort liegt hier wie in einem Hain von Lackbäumen. Am Rande der Thalsohlen und in kleinen Bergmulden, wo Reis und auch sonstige Feldfrüchte nicht gebaut werden können, sieht man Lackpflanzungen sehr häufig. Seltener trifft man Bäume in regelmässigen Reihen und Abständen von einander, wie bei uns die Obstbäume auf cultiviertem Felde; nirgends aber werden sie wie die gewöhnlichen Feldfrüchte gedüngt“ (REIN 1886). In Rehder/Wilson, 1916, findet sich für China der Hinweis „generally planted round the margins of fields.“

Auf Grund seines ökonomischen Wertes sahen sich die Regierenden in Japan schon sehr früh gezwungen, Gesetze für den Umgang mit dem Lackbaum zu erlassen. Ein Beispiel dieser Wertschätzung gibt die nachfolgend wiedergegebene Beschreibung von Rein, 1886: „Im südwestlichen Aidzu ist der Lackbaum

the species has been cultivated in China for the production of lacquer until nowadays. After Rehder/Wilson, 1916, a description of the production of the lacquer can be found in WILSON, *A naturalist in Western China*, II, 68, 1913, but this publication has not been available in time. The following description of the cultivation and use of the lacquer tree are based on Rein, 1882 and 1886, and Quin, 1882, who described the utilization of the tree for Japan. This seems to be legitimate as Rein, 1886, writes that ‘the tools which are used (for the winning of the lacquer) in Japan are identical with those being used since centuries in the lacquer industry in China.’ Based on this statement it can be assumed that the cultivation of the lacquer tree and the production of the lacquer in China is similar to the procedure described by Rein, 1882, and 1886, and Quin, 1882, which is as follows:

The Lacquer Tree is cultivated on soils which are too poor for growing other useful plants. The productivity of the tree is low and, by cultivating them on richer soils, cannot be enhanced enough to be economical in comparison with other useful plants cultivated on such good soils. The majority of the lacquer tree plantations was found by Rein and Quin in northern Japan (north of Osaka). The climate of this region is characterized by cold winters with a lot of snow and temperatures between -9° C and -12° C. Experiments in Germany (e. g. REIN 1882, SIEBERT 1897) showed, that under conditions of cultivation the tree can survive even lower temperatures (-20° C to -24° C). In Japan plantations can be found ‘on dams, on the edges of woods and along roadsides, but also on cultivated fields or seldomly close to housings’ (REIN 1882). In Japan, ‘some villages are located in small groves of lacquer trees. At the rim of the valleys and in small depressions in the mountains, where rice and other nutritious plants can not be cultivated, plantations of lacquer trees are frequently found. Rarely, similar to our fruit trees on cultivated fields, the lacquer tree can be found in rows with regular distances from each other, but never the trees are fertilized like other common field plants’ (REIN 1886). In Rehder/Wilson, 1916, can be found that in China the tree is ‘generally planted around the margins of fields.’

Due to its economical value the Japanese government regulated the cultivation and treatment of the lacquer tree already in early times. An example for the high esteem of the tree is the following description by Rein 1886: ‘In western Aidzu the lacquer tree is the most important plant, it shades the roads and is treated with great care. Under the reign of the Daimio there were detailed regulations, even about the minimum of trees that had to be planted by each town. The punishment for harming the plant was very strict. Careful tapping of female trees (Me-gi) was allowed only in autumn once every four years. It was believed that, like bloodletting, this promotes the well-being of the plant and therefore this treatment was named Yojo-gaki (Yojo = health care, gaki = kaki = incise). In this way, only little but excellent lacquer was won. Also the fruits were very big and the production of wax was considered most important. Only for male trees (Ô-gi) there were no restrictions for their treatment.’ The remarks of Rein about the ‘excellent lacquer’ which was obtained from female plants every fourth year in autumn, contradict other statements of his in which he says that lacquer obtained in autumn is of viscous and granular quality and that the highest quality is gained from collecting in summer (see below).

From the fact, which was also mentioned by Rein, that wax was obtained from the tree, too, two different ways to propagate young plants derive: Trees which were meant for the production

树将受严厉的惩罚。每隔四年，才允许在秋天，在雌树身上几处割漆。 人们相信， 象通过放血一样，这样可促进漆树的生长，并称之为 Yojo-gaki (Yojo = 保健， gaki = kaki = 割划)。因此可获少量的，但优质的生漆和强壮的果实；因为取蜡被视为主要目的。只有雄树可随意处理”。这儿的注释，每隔四年，于秋季从雌树中取“优质漆”，与 Rein 下面的说法相互矛盾，秋季漆黏稠，质量粗糙，而夏天割的漆质量最佳。

上面复述了 Rein 的报告，事实很清楚，漆树在日本亦被用来取蜡，因此有两种育苗法。用来取蜡的漆树苗由雌树分株，因为用这种方式只得雌树。它们结的果是植树取蜡人的资本。由于单棵或数棵雄树已足够给大量的雌树授粉，所以首先重视的是培育雌树。倘若植树相反是为了割漆，那么就用树种育苗，因为用这种方式获得的树苗健壮，生命力强 (REIN 1886 )。

按 REIN 1886 的说法，割漆“通常要待树长至 9-10 年，提前 4-5 年的只是例外”, Korschelt/Yoshida 1885 年谈到，“If the best lacquer is wanted, the trees are allowed to rest one year and are tapped only every second year.” (“若得最佳漆，树应休养一年，割漆只可隔年而为。”)

das wichtigste Gewächs, beschattet stellenweise die Wege und wird mit großer Sorgfalt gepflegt. Unter der Herrschaft des Daimio gab es genaue Vorschriften, selbst über die Minimalzahl der alljährlich von jedem Ort zu pflanzenden Bäume. Die Beschädigung derselben bestrafte man aufs strengste. Die weiblichen Bäume (Me-gi) durften nur jedes vierte Jahr im Herbst an einigen Stellen angezapft werden. Man glaubte dadurch, wie durch einen Aderlass das Gedeihen derselben zu fördern und nannte es dem entsprechend das Yojo-gaki (Yojo = Gesundheitspflege, gaki = kaki = ritzen). Dadurch erhielt man wenig, aber vortrefflichen Lack und kräftige Früchte; denn die Wachsgewinnung wurde als Hauptsache betrachtet. Nur mit männlichen Bäumen (Ô-gi) konnte jeder nach Gutdünken verfahren.“ Die Bemerkungen über den alle vier Jahre im Herbst von den weiblichen Pflanzen gewonnenen „vortrefflichen Lack“ widersprechen die etwas anderen Äußerungen Reins, in denen er sagt, daß im Herbst nur eine zähflüssige und körnige Qualität des Lacks gewonnen würde und die beste Qualität im Sommer zu erzielen wäre.

Aus der schon im oben wiedergegebenen Bericht Reins deutlich werdenden Tatsache, daß der Lackbaum in Japan auch zur Gewinnung von Wachs verwendet wurde, ergeben sich zwei verschiedenen Methoden der Jungpflanzengewinnung. Bäume, die der Wachsgewinnung dienen sollten, wurden aus Wurzelschößlingen weiblicher Bäume gezogen, da man auf diese Weise nur weibliche Pflanzen erhält. Diese bilden die Früchte und sind damit das eigentliche Kapital des Menschen, der die Pflanze mit dem Ziel der Wachsgewinnung anbaut. Da nur ein bzw. wenige männliche Exemplare zur Bestäubung einer großen Zahl weiblicher Pflanzen ausreichend sind, wurde also vor allem Wert auf die Erzielung von weiblichen Pflanzen gelegt. War das Ziel des Anbaus der Bäume hingegen die Lackgewinnung, so wurden sie aus Samen gezogen, da man auf diese Weise besser bewurzelte und lebenskräftigere Exemplare erhält (Rein 1886).

Die Lackgewinnung beginnt laut Rein, 1886, „in der Regel erst, wenn die Bäume ein Alter von 9-10 Jahren erreicht haben, und nur ausnahmsweise schon 4-5 Jahre früher.“ Korschelt/Yoshida, 1885, teilen mit, „If the best lacquer is wanted, the trees are allowed to rest one year and are tapped only every second year.“

In Japan erfolgte die Lackgewinnung durch das Anritzen der Baumstämme in horizontaler Richtung und wurde während des ganzen Sommers vorgenommen (April bis Oktober). Im Frühjahr gewonnener Lack soll sehr wässerig sein, während er im Herbst sehr dickflüssig und körnig ist. Die Zeit von Mitte Juli bis Mitte August wird laut Rein, 1882, „allgemein als die geeignetste für die Lackgewinnung gehalten“.

Abb. 5. Kalligraphie des chinesischen Zeichens *Qi* (Lack): links: Orakelschrift auf Schildkrötenpanzern und Knochen aus der Shang-Dynastie (16.-11. Jh. v. Chr.); rechts: Inschrift auf trommelförmigen Steinen aus der Zeit der Streitenden Reiche (475-221 v. Chr.)

*Fig. 5. Callygraphy of the Chinese character Qi (lacquer): left: Oracle Script on turtle shels and animal bones from the Shang Dynasty (16th-11th century BC); right: Inscription on drumshaped stones from the time of the Warring States (475-221 BC)*

图 5. 中文漆的字形

a) 商代甲骨文 (按汉 · 许慎《 说文解字 》)

b) 战国石鼓文

of wax were raised from cuttings of roots of female plants, because like this only female plants were obtained. These furnish the fruits and therefore, if focusing on wax production, are the real capital for man. As only few male trees are enough for pollinating many females, emphasis was laid on raising female plants. On the other hand, if the main aim was the production of lacquer, the trees were raised from seeds, because such plants were usually stronger and their root system better developed (Rein 1886).

After Rein, 1886, ‘only from an age of 9-10 years, in exceptional cases 4-5 years earlier,’ the trees were used for winning lacquer. Korschelt/Yoshida, 1885, write about this topic, ‘If the best lacquer is wanted, the trees are allowed to rest one year and are tapped only every second year.’

In Japan the lacquer was obtained throughout the summer (April-October) by incising the trunks of the trees horizontally. The early lacquer of spring is said to be very watery whereas in autumn it is highly viscous and grainy. The time between mid-July and mid-August ‘is considered to be the most suitable for obtaining the lacquer’ (Rein 1882).

After Rein, 1886, lacquer traders bought the trees from the peasants and gave them to workers paid by them. The lacquer was then obtained as follows: The tapster applies an iron tool, similar to a u-shaped knife, with its blade to the trunk, presses it down and quickly pulls it horizontally, incising a cut of 2 mm width into the outer and inner bark of the tree. In order to remove parts of the bark that may have fallen into the cut, he again runs along the incision with the tip of his tool. He starts at the bottom of the tree and, about 15-20 cm above the first incision but on the opposite side of the tree, inserts a second incision. Altogether he incises 6-10 cuts into one tree. After treating 10-15 trees in such a way (after Rein a skilled worker can make one incision per second), he returns to the first tree to collect the raw lacquer (Kiurushi = tree lacquer). For the collecting of the grayish-white, viscous sap, which in the air very fast turns yellowish-brown and later black, the worker uses a small iron spatula. With the tip of the spatula he collects the sap exuding from the incisions and transfers it to a small wooden vessel. Korschelt/Yoshida, 1885, supplement: ‘The iron or bamboo spatulas used in collecting the juice are well oiled, else it would be impossible to transfer the juice from them to the collecting vessel without great loss.’ In addition, Rein, 1886, stresses the fact, that ‘in contrast to the opinion of several people, neither the quantity nor the liquidity of the juice is high enough to be able to catch it simply with vessels.’ When the tapster has finished the work at one group of trees, he starts with another group. After three or four days he returns to the first group and incises new cuts in a distance of approximately 2 mm from the previous ones. The whole procedure is often repeated 10-20 times within 60-80 days (Rein 1882). Later the trunks are incised at formerly untouched places and also thick branches are treated. This procedure only describes the exhausting treatment of trees which were chosen to be killed for the sake of winning lacquer. If the trees shall furnish lacquer and wax for a longer time, fewer incisions are made and the trees are treated more carefully (see also quotation of Korschelt/Yoshida, 1885 in the beginning of this chapter). After Rein, 1886, the trees are strongest at an age of 18-20 years, furnish the maximum of lacquer and at the same age are finally killed for the winning of lacquer. From those trees, which are chosen to be exhausted, branches are removed in October or November and put upside down into warm water. The exposed parts of the branches are incised and the exuding juice

在日本，取漆采用的方法是在树干上割一水平方向的口子，这个工作持续整个夏天(四月至十月)。春天割的漆很稀薄，秋天的漆很浓稠粗糙。据 Rein 1882 一文，七月中旬至八月中旬“一般被视为割漆的黄金时节”。

据 Rein 1889 称，漆商从农民那买下漆树，将它们转交给被雇的工人。然后割漆，过程如下：

割漆工将一个小的铁制工具，象一只 U 形刀片，带沟槽，坚压树干，然后沿水平方向快速将树皮和树的韧皮划开一个 2 毫米宽的弧形口子。接着他再用刀尖在这个开口上划一遍，以便清除掉进去的树皮屑。他从树干的底部开始，在第一个开口上方的 15-20 厘米处，但是在树干的另一面，开第二个口。总共在一棵树上要划 6-10 个口子。他在以这种方式划完 10-15 棵树之后 (据 Rein 宣称，一位熟练的工人可一秒钟划一口子)，再回到第一棵树，在那儿接生漆。粘稠的漆汁呈灰白色，在空气中迅速变成黄褐色，以后变成黑色。接漆是这样进行的，割漆工用一把铁质小勺，勺尖稍许弯曲，伸入开口，将每次刮取的漆汁沿桶口抹入一个小木桶。 Korschelt/Yoshida 1885 对这一过程补充道：“The iron or bamboo spatulas used in collecting the juice are well oiled, else it would be impossible to transfer the juice from them to the collecting vessel without great loss”. (“取漆汁的铁刮铲或竹刮铲均上了油，否则将漆刮入容器内，一定会有很大的损失”。) Rein 1886 阐明：“不象许多人所说的那样，漆会轻易和大量地从开口往下流，只要用容器接就行了，从未如此”。 割漆工工作结束了，再去割另一组漆树。三至四天后，他返回第一组漆树，在第一批开口平行的下方，相隔 2 毫米处，再划口子，在 60-80 天内，经常要重复 15-20 次 (Rein 1882)。 此后，还要在树干尚未触及的部位以及粗枝上开口。这只是针对单纯用来割漆的漆树而言。 如果以后既要取蜡又要割漆，这样的漆树就会少开口子，通常的情况下，处理也会更小心些(见本章开始所引的 Korschelt/Yoshida 的话, 1885)。

按 Rein 1886 的说法，树龄 18-20 年的漆树最健壮，产漆量最大，而且也就在这个时候，为割漆要做彻底的牺牲。十月或十一月份，锯下要牺牲的漆树的枝，将树枝头朝里置入热水中。剪去由水中冒出的部分，得到流出之漆。然后将树枝倒过来，在另外一面重复这一过程。枝漆 (Shime-urushi) 为最劣的漆种，几乎只用于打底 (Rein 1886)。 相反，最佳之漆取自漆树的最下面，在最炎热的季节割取。经过耗竭性的即杀树取漆的处理，每棵树可获生漆 27-54 克不等 (Rein 1882 和 1886)。

基于漆树可能具有的经济价值，赖因 (Rein) 教授在美茵河畔的法兰克福的植物园里种植了日本的漆树，而且也割了漆 (Rein 1886, Bertkau 1893 和 Siebert 1897)。特罗伊曼 (Treumann 1888) 提到，根据日本漆不易损坏的事实，曾做过将漆作为防锈材料的试验，效果良好。工业漆的出现，也许是在欧洲种植漆树的商业兴趣最后消失的原因。

然而，漆树不仅用于割漆和(漆籽)取蜡。 Duke/Ayensu 1985 指出漆在中药方面的应用， Rein 1886 提到，漆木在日本用于造“ 木盒和橱柜的衬木” 。 Quin 1882 写道：“After the sap has been taken the exhausted tree, which remains the property of the seller, is cut down by him, and is used for firewood, for building purposes, or for making boxes.” (“漆割干后，为卖主带来收入的漆树便遭砍伐，漆木可作木柴、建材和制作木箱。”)

## 论漆树的毒性

象漆树属 (*Toxicodendron*) 中的大多数漆树一样，东方漆树的漆中亦含漆酚，一种可以引起皮肤刺激、红斑和小溃疡的酸。早在 1753 年，丁卡卫 (d'Incarville) 神父(引自 Rein 1886)就指出由此树造成的漆中毒，在日本称为 Urushi-kaburé (漆过敏, Rein 1886)。 Rein 1886 就此写道，它“既无生命危险，又不会产生巨疼，但不管怎样是一种非常讨厌的病，乍与漆打交道的新手，象割漆工、漆商或油漆工，通常会得此病。它的症状是轻微的红斑和肿大，发作在手背、面部、耳部、脐部和下身部，尤其是阴囊处。在所有这些部位，都有难忍的炙热、搔痒和烧灼感，夜里难寐, 2-3 天后达到高潮，之后肿渐消。恶性的也会形成化脓性小溃疡。这种漆病不仅通过直接接触，而且主要是通过漆散发的气味引起的” 涂漆干燥后，漆的毒性随着消失。 Rein 1882 写道：“不管冷的还是热的食品均可与它(干漆)接触，不会给进食者带来任何不良后果,众所周知，日本人整天用漆碗喝他们的味道很咸的热汤”。

北美长的漆树属的漆树， 引起很多问题，那儿也有不少文献，探讨漆酚造成的皮炎。 其中一文 (Frankel 1991) 在涉及东方漆树时，讲了一段轶事，这里权引它作为本文的结束。 Frankel 报导，第二次世界大战后，一批留驻日本的美国士兵用刚漆好的家具装备酒吧和安装厕所马桶盖，他的结束语写道：“Several were surprised when a Poison Ivy-like rash blossomed on various parts of their anatomy.” (“当气根毒藤引起的皮炎在有些人身上多处出现时，他们感到十分惊讶。”)

Laut Rein, 1886, kauften Lackhändler den Bauern die Bäume ab und übergaben diese an von ihnen beschäftigte Arbeiter. Die Lackgewinnung ging dann wie folgt vor sich: Der Lackzapfer setzt ein kleines eisernes Instrument, einer u-förmigen Messerklinge vergleichbar, mit der Scheide fest an den Stamm und zieht dann sehr schnell in horizontaler Richtung einen 2 mm breiten, bogenförmigen Schnitt durch Rinde und Bast des Baumes. Diesen Schnitt fährt er noch einmal mit der Spitze des Instrumentes nach, um hereingefallene Rindenteile zu beseitigen. Er beginnt am Grunde des Baumes und setzt 15-20 Zentimeter über dem ersten Schnitt, aber auf der gegenüberliegenden Seite des Stammes einen zweiten Schnitt. Insgesamt nimmt er 6-10 Einschnitte an einem Baum vor. Nachdem er auf diese Weise 10-15 Bäume angeritzt hat (ein geübter Arbeiter zieht laut Rein in jeder Sekunde einen Einschnitt), kehrt er zum ersten Baum zurück und sammelt dort den Rohlack (Ki-urushi = Baumlack) ein. Für das Einsammeln des grauweißen dickflüssigen Saftes, der an der Luft rasch gelbbraun und später schwarz wird, fährt der Lackzapfer mit der etwas gekrümmten Spitze eines kleinen, eisernen Löffels durch jeden Einschnitt und streicht jedesmal den hervorgeholten Saft auf den Rand eines kleinen Holzeimers. Korschelt/Yoshida, 1885, schreiben ergänzend zu diesem Vorgang: „The iron or bamboo spatulas used in collecting the juice are well oiled, else it would be impossible to transfer the juice from them to the collecting vessel without great loss“. Rein, 1886, stellt zudem klar: „Niemals aber fliesst der Saft so leicht und reichlich aus den Wunden, dass man ihn mit Gefässen auffangen könnte, wie von verschiedenen Seiten behauptet worden ist.“ Hat der Lackzapfer diese Arbeit beendet, dann wendet er sich einer neuen Baumgruppe zu. Nach drei bis vier Tagen kehrt er zur ersten Baumgruppe zurück und „macht nun in etwa 2 mm Abstand von den ersten Ritzen ihnen parallele darunter, in oft 15-20maliger Wiederholung und in einem Zeitraum von 60-80 Tagen“ (Rein 1882). Später werden auch an den noch unberührten Stellen des Stammes sowie an dicken Ästen Einschnitte vorgenommen. Diese Beschreibung bezieht sich jedoch nur auf den Umgang mit Bäumen, die der Lackgewinnung ganz geopfert werden sollen. Sollen die Bäume auch später noch Wachs und Lack liefern, so werden weniger Einschnitte vorgenommen und es ist eine sorgsamere Behandlung üblich (siehe das zu Beginn dieses Kapitels genannte Zitat von Korschelt/Yoshida, 1885). Laut Rein, 1886, sind die Bäume im Alter von 18-20 Jahren am kräftigsten, liefern den meisten Lack und werden in diesem Alter auch der Lackgewinnung vollständig geopfert. Jenen Bäumen, die geopfert werden sollen, werden im Oktober oder November die Äste abgenommen und diese mit dem Kopfende in warmes Wasser gestellt. Die aus dem Wasser herausragenden Teile werden angeschnitten und herausquellender Lack gewonnen. Später wird der Ast umgedreht und das Verfahren auf der anderen Seite wiederholt. Dieser Astlack (Shime-urushi) gilt als die schlechteste Sorte Lack und wird fast nur für Grundierungsarbeiten verwendet (Rein 1886). Der beste Lack dagegen stammt aus dem untersten Teil der Bäume und wird in der heißesten Jahreszeit gewonnen. Bei erschöpfender, d. h. zum Tode führender Behandlung, werden pro Baum zwischen 27-54 Gramm Rohlack gewonnen (Rein 1882 und 1886).

Auf Grund des möglichen wirtschaftlichen Wertes des Baumes hat Prof. Rein im Botanischen Garten von Frankfurt am Main die Art aus Samen japanischer Herkunft gezogen und auch Saft gewonnen (u. a. Rein 1886, Bertkau 1893, Siebert

collected. Later the branch is turned around and the treatment is repeated at the other end. The lacquer obtained from the branches (Shime-urushi) is considered to be of inferior quality and is usually only used as priming coat (Rein 1886). The highest-quality lacquer is obtained from the base of the tree and is harvested during the hottest season. During the exhausting treatment of the tree one individual furnishes between 27 and 54 g raw lacquer (Rein 1882 and 1886).

Due to the potential economic value of the tree Prof. Rein rose the species from seeds of Japanese origin at the Botanical garden of Frankfurt/Main. He also obtained sap (e. g. Rein 1886, Bertkau 1893, Siebert 1897) but its investigation in Japan and Berlin revealed, that it was of inferior quality (Siebert 1897). Treumann, 1888, mentions that because of the high resistance of the Japanese lacquer experiments were conducted to use it as anticorrosive agent and that it proved useful in that respect. The development of industrial varnish and lacquer is probably the reason for the decreasing interest in the lacquer tree in Europe.

Besides for furnishing wax and lacquer the lacquer tree has been used for other purposes as well. Duke/Ayensu, 1985, point to its medicinal use in China and Rein, 1886, mentions, that the wood of the tree is used for making ‘little boxes and for paneling the inside of cabinets’. Quin, 1882, writes: ‘After the sap has been taken the exhausted tree, which remains the property of the seller, is cut down by him, and is used for firewood, for building purposes, or for making boxes.’

**About the Toxicity of the Lacquer Tree**

Similar to most species of the genus *Toxicodendron*, the juice of the Oriental Lacquer Tree contains Urushic Acid, an acid which may cause irritations of the skin, reddening and small abscesses. Already in 1753 Pater d’Incarville (quoted by Rein 1886) pointed to the poisoning by the lacquer which in Japan is known as Urushikaburé (Rein 1886). Rein writes about the symptoms that ‘the illness is neither fatal nor very painful, but is a very unpleasant disease which is common for newcomers in the lacquer business like lacquer tapsters, dealers or painters. The symptoms are rashes on the back of the hands, in the face, on eyelids, ears and the belly button and on lower parts of the body, especially the scrotum. In all these parts one can feel a heat and a strong itching and burning, which cause several sleepless nights, reach their peak after 2-3 days and then the swelling eases like it came. In harder cases the reaction to the sap may lead to festering scores.’ The lacquer disease ‘is not only caused by direct contact but also and especially by the vapor of the lacquer’ (Rein 1886). After the lacquer has dried, it is not poisonous any more and Rein, 1882, states that ‘food, if warm or cold may touch the dry varnish, without doing any harm to the consumer, as it is known, that the Japanese slurps his hot and strongly salted soup daily from a varnished wooden bowl.’

Due to the big problems, which are caused by the North American species of the genus *Toxicodendron*, a lot of literature about the dermatitis caused by Urushic Acid is available there. One of these publications (Frankel 1991) contains an anecdote concerning the Oriental Lacquer Tree, which shall conclude this article. Frankel tells, that American soldiers who were stationed in Japan after the Second World War, equipped a bar with furniture and toilet seats which had been freshly painted with lacquer. Frankel concludes the story as follows: ‘Several were surprised when a Poison Ivy-like rash blossomed on various parts of their anatomy.’

有关东方漆树的文献编集之所以可能，是因为特别是霍尔茨阿普费尔博士 (Dr. Claus Holzapfel)、巴巴拉 (Santa Barbara, 美国) 和柏林的理斯托夫 (Michael Ristow) 帮我收集材料，这些文章多是很久以前发表并十分分散。另外，我还得到了中国昆明黑龙潭植物研究所的吴肃功教授的巨大帮助，他友好并详细地回答了有关东方漆树在中国的出现，分布和利用方面的问题。慕尼黑的蒂尔伯尔格(Katja Tielbörger) 按KAEMPFER 1712、MÖBIUS 1899的原图和一张吴教授留给我的素描图 (也许取自CHENG/MING 1980)，画出了本文附图，她还不辞辛苦地校读了此文并将它译成了英文。 经巴伐利亚文物保护局的艾默林先生的介绍， 我还从一位陌生者那得到一份很好的中国植物志的摘译， 原文系中文。

向所有各位，包括最后推动我撰写此文的慕尼黑的蒂美 (Cristina Thieme) 女士，对他们给予我的帮助，我想表示衷心的谢意。

(德译中：陈钢林；校阅：张继祖教授)

1897), dessen Untersuchung in Japan und Berlin aber eine mindere Qualität ergab (SIEBERT 1897). Treumann, 1888, erwähnt, daß auf Grund der Tatsache, daß der Japanische Lack nahezu unverwüstlich ist, Versuche gemacht wurden, ihn als Rostschutzmittel einzusetzen und er sich hierin auch gut bewährt habe. Das Aufkommen industrieller Lacke wird vermutlich der Grund dafür gewesen sein, daß das Interesse am kommerziellen Anbau des Lackbaumes in Europa eingeschlafen ist.

Doch der Lackbaum diente nicht nur der Lack- und Wachsgewinnung. Duke/Ayensu, 1985, weisen auf seinen Nutzen in der chinesischen Medizin hin und Rein, 1886, erwähnt, daß das Holz des Baumes in Japan zur Herstellung von „Kistchen und zu der inneren Auskleidung von Cabinetten und Commoden“ verwendet worden sei. Quin, 1882, schreibt: „After the sap has been taken the exhausted tree, which remains the property of the seller, is cut down by him, and is used for firewood, for building purposes, or for making boxes.“

**Über die Toxizität des Lackbaums**

Wie bei den meisten Arten der Gattung *Toxicodendron* enthält auch der Saft des Orientalischen Lackbaums die Substanz Urushiol, eine Säure, die Hautirritationen, Rötungen und kleinere Geschwüre hervorrufen kann. Schon 1753 hat Pater d'Incarville (zitiert nach REIN 1886) auf die von diesem Baum verursachte Lackvergiftung hingewiesen, welche in Japan als Urushi-kaburé (REIN 1886) bekannt ist. Rein schreibt dazu, es „ist eine weder lebensgefährliche, noch besonders schmerzhafte, immerhin aber sehr unangenehme Krankheit, von der Neulinge in der Beschäftigung mit Lack, seien es Lackzapfer, Lackhändler oder Lackierer, in der Regel befallen werden. Sie äussert sich in einer gelinden Röthung und Anschwellung der Handrücken, des Gesichts, der Augenlider, Ohren, Nabelgegend und tiefer gelegenen Körpertheile, insbesondere des Scrotums. In all diesen Theilen fühlt man eine grosse Hitze, ein heftiges Jucken und Brennen, das schlaflose Nächte macht, in 2-3 Tagen seinen Höhepunkt erreicht und dann gleich der Anschwellung wieder abnimmt. In bösartigeren Fällen sollen sich aber auch kleine eiternde Geschwüre bilden. Diese Lackkrankheit (...) wird nicht blos durch unmittelbare Berührung sondern auch und vornehmlich durch die Ausdünstung des Lackes hervorgerufen“ Mit dem Trocknen des Lackanstrichs verschwinden seine giftigen Eigenschaften und Rein, 1882, schreibt: „es kann die Speise, warm oder kalt mit ihm (dem trockenen Anstrich) in Berührung kommen, ohne dass der Geniessende irgendwelche nachteilige Folgen davon verspürt, wie denn der Japaner bekanntlich täglich seine warme, stark gesalzene Suppe aus lackirten Holznäpfchen schlürft.“

Auf Grund der großen Probleme, welche die in Nordamerika wachsenden Arten der Gattung *Toxicodendron* verursachen, gibt es dort auch sehr viel Literatur, die sich mit der durch Urushiol verursachten Dermatitis beschäftigt. In einer dieser Schriften (FRANKEL 1991) wird eine kleine Anekdote mit Bezug auf den Orientalischen Lackbaum erzählt, deren Wiedergabe diesen Artikel beschließen soll. Frankel, 1991, berichtet, daß amerikanische Soldaten, die nach dem Zweiten Weltkrieg in Japan stationiert waren, eine Bar mit frisch gelackten Möbeln und Toilettenbrillen ausrüsteten und er beendet diesen Bericht mit der Aussage: „Several were surprised when a Poison Ivy-like rash blossomed on various parts of their anatomy.“

**Danksagung**

Die Zusammenstellung der Literatur zum Orientalischen Lackbaum war nur möglich, da mir vor allem Dr. Claus Holzapfel, Santa Barbara (USA), und Michael Ristow, Berlin, bei der Beschaffung der oft sehr alten und weit zerstreuten Aufsätze geholfen haben. Eine andere sehr große Hilfe erhielt ich von Prof. Wu Sugong vom Kunming Institute of Botany, Heilongtan (V. R. China), welcher freundlicherweise Fragen über das Vorkommen, die Verbreitung und Verwendung des Orientalischen Lackbaumes in China detailliert klärte. Katja Tielbörger, München, hat die beigefügte Zeichnung des Orientalischen Lackbaumes nach Vorlagen von Kaempfert, 1712, Möbius, 1899 und einer Zeichnung (vermutlich aus CHENG/MING 1980), die mir Prof. Sugong überlassen hat, angefertigt, die mühevolle Arbeit des Gegenlesens des Manuskripts und die Übersetzung in die englische Sprache übernommen. Durch die Vermittlung von Herrn Erwin Emmerling vom Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege erhielt ich zudem eine sehr gute Übersetzung von Teilen der in chinesischer Sprache verfaßten Flora Reipublicae Popularis Sinicae durch eine mir unbekannte Person.

All diesen Personen und auch Cristina Thieme, München, welche letztlich den Anstoß zu dieser Arbeit gab, danke ich sehr herzlich für die mir zuteil gewordene Hilfe.

**Acknowledgements**

To obtain all the literature about the Oriental Lacquer Tree was only possible with the help of Dr. Claus Holzapfel, Santa Barbara (USA), and Michael Ristow, Berlin, who helped in getting hold of the often very old manuscripts, which were widely distributed. Prof. Wu Sugong from the Kunming Institute of Botany, Heilongtan (P. R. China), was very helpful, too, and kindly answered questions about occurrence, distribution and utilization of the Oriental Lacquer Tree in China. Katja Tielbörger, Munich, made the attached drawing of the Oriental Lacquer Tree after drawings of Kaempfert, 1712, Möbius, 1899, and another one (probably from CHENG/MING 1980) which was sent to me by Prof. Wu Sugong. She also gave valuable comments on the manuscript and translated it into English. Due to the efforts of Mr. Erwin Emmerling from the Bavarian State Department of Historical Monuments, I obtained a very good translation of relevant parts of the Flora Reipublicae Popularis Sinicae from Chinese into German by a person unknown to me. The help of all these persons is gratefully acknowledged and I finally want to thank Cristina Thieme, Munich, who has initiated the idea for this article.

(Translated from the German by Katja Tielbörger)

Qi-Lackbäume der Art Shaanxiense, spezielle triploide Züchtung des Autors, Kreis Pingli, Shaanxi, 1981

*Qi-lacquer trees of the kind Shaanxiense, special triploid variety grown by the author, Pingli district, Shaanxi Province, 1981*

陕西型漆树，系本文作者专门培育的三倍体漆树。1981 年摄于陕西省平利县

张继祖　尚宗燕　李汝娟

# 秦兵马俑所用生漆之我见*

**摘要**

本文引证史书的记载和考古的发现，说明中国应用生漆的历史悠久。漆树属 *Toxicodendron* (Tourn.) Miller 植物，全世界约 25 种，中国有 15 种之多，然而供采割生漆的仪漆树 *T. Vernicifluum* (Stokes) *F. A. Barkley* (*Rhus Verniciflua Stokes*) 和野漆树 *T. Succedaneum*，后者仅台湾用来割漆。中国漆树的分布大约在北纬 25°-41°46'，东经 95°30'-125°20'，涉及 21 个省(市、自治区)。秦朝时期，秦岭南北经济已很发达，而且是古代漆树的分布中心之一，笔者认为秦俑所用之生漆来源于秦岭，为秦地土产，绝非远处之贡品。

* 本文承蒙吴永琪先生及何帆同志提出宝贵修改意见，特致谢意！ 本文所有史书的记载均引自他人之作， 未查原作，特此说明。

* Dieser Aufsatz wurde von Herrn Wu Yongqi und Herrn He Fan gelesen. Für ihre wertvolle Kritik besten Dank! Zitate historischer Quellen sind der Sekundärliteratur entnommen und wurden nicht im Originaltext überprüft.

1 Xu shen, *Erklärung der Schriftzeichen.* [Dieses Werk von Xu Shen (ca. 58-147 n. Chr.), einem großen Gelehrten in der Han-Dynastie, ist das erste chinesische Wörterbuch, in dem die Herkunft und Form von über 9 000 Zeichen interpretiert und analysiert wird; Anm. d. Übersetzers]. Hier zitiert nach: Fakultät für Forstwissenschaften, Nordwestliches Institut für Landwirtschaft, *Historische Quellen über den chinesischen Rohlack*, in: Shaanxi shengqi/Journal of Shaanxi Lacquer, Nr. 2, 1977, S. 26.

*

* This paper was read by Wu Yongqi and He Fan; I owe them many thanks for their valuable criticism. Quotations of historical sources are taken from secondary literature and have not been checked in the original.

1 Xu Shen, *Interpretation of the Characters*. [This work by Xu Shen (c. 58-147 AD), one of the great scholars of the Han Dynasty, is the first consummate Chinese dictionary in which the origin and form of more than 9 000 characters are interpreted and analyzed; note by the translator of the Chinese text into German, hereafter referred to as the translator]. Quoted here from: Faculty for Forestry Sciences, Northwestern Institute for Agricultural Sciences: *Historical Sources on Chinese Raw Lacquer*, in: Shaanxi shengqi/Journal of Shaanxi Lacquer, no. 2, 1977, p. 26.

2 Han Feizi, *Ten Mistakes*. [Han Feizi (died 233 BC) was a theorist of Legalism and wrote 55 treatises; note by the translator].

*

**Zhang Jizu, Shang Zongyan, Li Rujan**

# Zur Herkunft des Lacks auf den Soldaten der Terrakottaarmee des ersten Kaisers Qin Shihuang*

# *On the Origin of the Lacquer on the Warriors of the Terracotta Army of the First Emperor Qin Shihuang**

## Einleitung

Voller Freude erfuhr ich, daß Lackschichten auf der Oberfläche der über 8 000 Tonsoldaten und -pferde in der Grabanlage des Kaisers Qin Shihuang nachzuweisen sind. Die Dimension der Anlage und die gewaltige Menge verbrauchten Lacks lenkt die Aufmerksamkeit der Welt auf dieses Denkmal. Noch ist keine Arbeit bekannt, die der Frage nachgeht, woher der Lack auf den Tonsoldaten bezogen wurde. Auf Einladung deutscher Freunde und durch Vermittlung von Herrn Wu Yongqi, dem Direktor des Museums der Terrakottaarmee des Kaisers Qin Shihuang, möchte ich deshalb mit diesem Aufsatz einen Beitrag zu dieser Fragestellung leisten.

Anhand historischer Überlieferungen und archäologischer Funde wird im folgenden die lange Geschichte der Lackverwendung in China dargestellt. Es existieren ca. 25 verschiedene Pflanzen auf der Welt, die zur Gattung des Lackbaumes *Toxicodendron* (Tourn.) Miller gehören; davon wachsen mehr als 15 in China. Es sind aber ausschließlich der Lackbaum *T. Vernicifluum* (Stokes) F. A. Barkley *(Rhus Verniciflua Stokes)* und der wilde Lackbaum *T. Succedaneum*, aus denen der Rohlack durch Anritzen der Rinde gewonnen wird. Aus letzterem wird Rohlack jedoch nur in Taiwan gewonnen.

In China wachsen die Lackbäume in 21 Provinzen, in einer Region, die etwa das Gebiet zwischen 25° bis 41°46´ nördlicher Breite und 95°30´ bis 125°20´ östlicher Länge umfaßt. Bereits während der Qin-Dynastie (221-207 v. Chr.) war die wirtschaftliche Entwicklung südlich und nördlich des Qinling-Gebirges hoch entwickelt. Hier lag eines der Verbreitungszentren von Lackbäumen im alten China. Der Autor ist der Meinung, daß der Rohlack auf den Figuren der Terrakottaarmee aus dem Qinling-Gebirge bezogen wurde, d. h. er entstammte heimischer Produktion und gelangte keinesfalls etwa in Form von Tributleistungen nach Lintong.

## Die lange Geschichte des chinesischen Lacks

Das chinesische Schriftzeichen für Lack wurde ursprünglich 漆 geschrieben und stellt vor, wie der Saft aus dem Baum heraustropft.[1] Man darf daraus schließen, daß schon vor der Erfindung der Piktographie, also vor über 4 000 Jahren, Lackbäume und Lack bekannt waren und verwendet wurden. Überliefert sind beispielsweise folgende Quellen: „Der Souverän Yao verzichtete zugunsten Shun freiwillig auf den Thron. Für Lebensmittelgefäße wurden Bäume im Gebirge geschlagen, fein poliert und dekoriert. Sie wurden als Gefäße für Lebensmittel mit flüssigem Lack schwarz überzogen und für den Gebrauch im Palast geliefert. (...) Shun verzichtete zugunsten von Yu freiwillig auf den Thron. Yu nahm sie als Opfergefäße, ließ sie jedoch außen mit

## Introduction

I was very pleased to learn that layers of lacquer were to be found on the surfaces of the clay soldiers and horses, which number more than 8 000, in the burial complex of Emperor Qin Shihuang. The dimensions of the complex and the immense amount of lacquer that was used draw attention from around the world to this monument. So far we know of no research into the question of where the lacquer for the clay soldiers was obtained. At the invitation of German friends and through the good offices of Wu Yongqi, director of the Museum of Emperor Qin Shihuang's Terracotta Army, I would like to offer a contribution to this particular question in the form of the following paper.

On the basis of historical traditions and archaeological findings, this paper discusses the long history of the use of lacquer in China. There are about 25 different plants in the world that belong to the lacquer tree genus *Toxicodendron* (Tourn.) Miller; of these more than 15 grow in China. However, crude lacquer, extracted by scarifying the bark, is taken from only two of these, the lacquer tree *T. Vernicifluum* (Stokes) F. A. Barkley *(Rhus Verniciflua* Stokes) and the wild lacquer tree *T. Succedaneum*. The latter is used to obtain lacquer only in Taiwan.

In China lacquer trees grow in 21 provinces in the region between 25° to 41°46' latitude north and 95°30' to 125°20' longitude east. The region to the south and north of the Qinling Mountains was highly developed economically already during the Qin Dynasty (221-207 BC); one of the propagation centers for the lacquer tree in ancient China was here. The author is of the opinion that the crude lacquer for the figures of the Terracotta Army was taken from the Qinling Mountains, i. e., that it came from local production and on no account was brought to Lintong in the form of tribute payments.

## The Long History of Chinese Lacquer

The Chinese character for lacquer was originally written 漆, suggesting how the sap drips from the tree.[1] It can thus be assumed that lacquer trees and lacquer were known and used already before the invention of pictography, or more than 4 000 years ago. The following sources are among those that have come down to us: 'The sovereign Yao relinquished the throne in favor of Shun. Trees in the mountains were cut for vessels for provisions, finely polished and decorated. They were painted black with liquid lacquer and delivered to the palace for use as vessels for foodstuffs. (...) Shun voluntarily relinquished the throne in favor of Yu. Yu took them as vessels for offerings, but had them coated with black lacquer on the outside and painted red on the inside.'[2] 'There are thorny elms in the mountains, there is the lacquer tree in the mountains, and there are chestnuts in the low and wet

Lackbäume im Botanischen Garten in Xi’an *Lacquer trees in the botanical garden in Xi’an* 西安植物园的漆树

△ Blätter der Lackbäume, Botanischer Garten Xi’an
*Leaves of lacquer trees, Botanical Garden Xi’an*
漆树叶，西安植物园

▽ Blütenstände der Lackbäume, Botanischer Garten Xi’an
*Blossoms of lacquer trees, Botanical Garden Xi’an*
漆树的花序，西安植物园

关键词　漆树；中国(生)漆

欣闻 8000 余尊秦兵马俑陶质表面均有生漆涂层，工程及用漆量之浩大为世人所注目。兵马俑所用之生漆来自何处，尚未见报导，应德国朋友和秦兵马俑博物馆吴永琪副馆长之邀，写成此文，以试探讨。

## 一、源远流长的中国生漆

漆本作𣏌，其字象汁自木出而滴下之形也。（许慎，东汉人）[1]依此推测，可能在象形文字之前，也就是大约远在 4000 年前，我们中华民族对漆树和生漆就有了一定的认识和应用。《 韩非子・十过 》：尧禅天下，虞舜受之，作为食器，斩山木而财之，削锯修其迹，流漆墨其上，输之于宫，以为食器。……舜禅天下，而传于禹，禹作为祭器，墨漆其外，而朱画其内。

《 诗经・唐风 》：山有枢、山有漆、隰有栗。

《 尚书・禹贡 》：兖州(今山东兖州)厥贡漆丝。豫州(今河南)厥贡漆、……

《 史记・庄子传 》：庄子者，蒙(即中牟，今河北邯郸附近，非今河南中牟)人也，名周，周尝为蒙漆园吏。

《 史记・货殖传 》：陈夏千亩漆，此其人与千户侯等。漆千斗(言满千斗，即今千桶也)，此亦比千乘之家，千乘之家，即千户之君也。

《 周礼 》：载师(官职名)掌任土之法，近郊十一，远郊廿而三，甸、县、都(井田制：四邱为甸，四甸为县，四县为都，四都为同)皆无过十二，惟漆林之征，廿而五。

曹金柱[2]引清人胡谓所著《 禹贡锥指 》的解释：其地有在畿内者。故漆林之征，载师掌之。古代把天子直接辖区的地方叫做畿内。在西周时代，对天子直接辖区，如陕西关中中部和秦岭的漆林，采用征税的方式，至少可以说明当时在畿内有相当规模的具有重要经济价值的漆树资源，如果只有少量零星的漆树，不可能由官方专门规定其征税数额，并指定重要官员掌管，亦足见生漆在西周的经济生活中之重要性。

以上文字材料足见中国古代对漆的认识和应用历史悠久，下面的考古发现更能说明我国应用漆的历史的辉煌：四川成都羊马山 172 号战国中期墓；陕西省长安县普渡村西周墓；河南省陕县上村岭虢国墓(西周晚期到东周早期)；河南省洛阳邙山庞家沟西周墓；江苏省吴江县梅堰的新石器时代遗址；山东省临淄郎家庄东周墓；湖北省江陵县望山、李家台、雨台山等地相继出土一批战国时代的漆器；河北省藁城县

1 西北农学院林学系：中国生漆历史资料，《 陕西生漆 》1977,第 2 期。

2 中国秦至清代漆树地理分布的史料考证(前篇)，《 中国生漆 》1982, 1 (1)。

2 Han Feizi, *Zehn Fehler*. [Han Feizi (gest. 233 v. Chr.) war Theoretiker des Legalismus und schrieb 55 Traktate; Anm. d. Übersetzers].

3 Tang Feng, *Shijing (Das Buch der Lieder)*. [Dieses Werk ist die erste chinesische Liedersammlung. Aufgenommen wurden 305 Lieder vom Anfang der Westlichen Zhou-Dynastie (11. Jh. v. Chr.) bis Mitte der Frühling- und Herbstperiode (6. Jh. v. Chr.); Anm. d. Übersetzers].

4 In: *Yugong.* [Yugong ist in der Zeit der Streitenden Reiche entstanden und das erste Werk über die chinesische Geographie. Es wurde in das *Shangshu (Das Klassische Buch der Urkunden)* aufgenommen. Überliefert sind in diesem Werk 58 Prosatexte und historische Dokumente, die teils vor der Han-Dynastie (206 v. Chr.-220 n. Chr.) entstanden; Anm. d. Übersetzers].

5 Der Ortsname Qiyuan bedeutet wörtlich Lackgarten [Anm. d. Übersetzers].

6 Sima Qian (ca. 145-86 v. Chr.) verfaßte das *Shijin (Die Historischen Annalen)*, die erste systematische Darstellung einer dynastischen Universalgeschichte Chinas. In diesen Annalen ist die Biographie des Zhuangzi enthalten [Anm. d. Übersetzers].

7 Chenxia, ein Ortsname der Han-Dynastie. Wo Chenxia einst lag, ist umstritten. Manche Forscher lokalisieren Chenxia in der heutigen Provinz Henan [Anm. d. Übersetzers].

8 Mu: Flächenmaß. 15 Mu = 1 Hektar [Anm. d. Übersetzers].

9 Zitiert nach *Huozhi zhuan*, in: Sima Qian, *Shiji* (wie Anm. 6). [Das *Huozhi zhuan* ist das erste Werk über die Wirtschaftsgeographie Chinas; Anm. d. Übersetzers].

10 Zhouli, *Die Riten der Zhou*. [Das Werk wurde wohl in der Zeit der Streitenden Reiche (475-221 v. Chr.) verfaßt; Anm. d. Übersetzers].

11 Cao Jinzhu, *Quellenforschungen zur topographischen Verteilung der Lackbäume in China von der Qin- bis zur Qing-Dynastie, Teil I*, in: Zhongguo shengqi/Journal of Chinese Lacquer, Vol. 1, No. 1, 1982, S. 38-41.

12 Ausführliches Kommentarwerk zu *Yugong* vgl. Anm. 4. [Anm. d. Übersetzers].

*

3 Tang Feng, *Shijing (The Book of Songs)*. [This work is the first Chinese song collection. It includes 305 songs ranging from the beginning of the Western Zhou Dynasty (11th c. BC) to the middle of the Spring and Autumn Period (6th c. BC); note by the translator].

4 In: *Yugong*. [Yugong, dating from the Age of the Warring States, is the first work about Chinese geography. It was included in *Shangshu* (*The Classic Book of Documents*) which records 58 prose texts and historical documents dating in part from before the Han Dynasty (206 BC-220 AD); note by the translator].

5 The place name Qiyuan literally means lacquer garden [note by the translator].

6 Sima Qian (c. 145-86 BC) wrote *Shiji (The Historical Annals)*, the first systematic treatment of an overall dynastic history of China. The biography of Zhuangzi is included in these annals [note by the translator].

7 Chenxia, a place name from the Han Dynasty. The location of Chenxia is disputed; some researchers locate it in present-day Henan Province [note by the translator].

8 Mu: a surface measurement; 15 mu = 1 hectare [note by the translator].

9 Quoted from *Huozhi zhuan*, in: Sima Qian, *Shiji* (see note 6). [*Huozhi zhuan* is the first work about economic geography in China; note by the translator].

10 Zhouli, *The Rites of the Zhou* [probably written during the Age of the Warring States (475-221 BC); note by the translator].

*

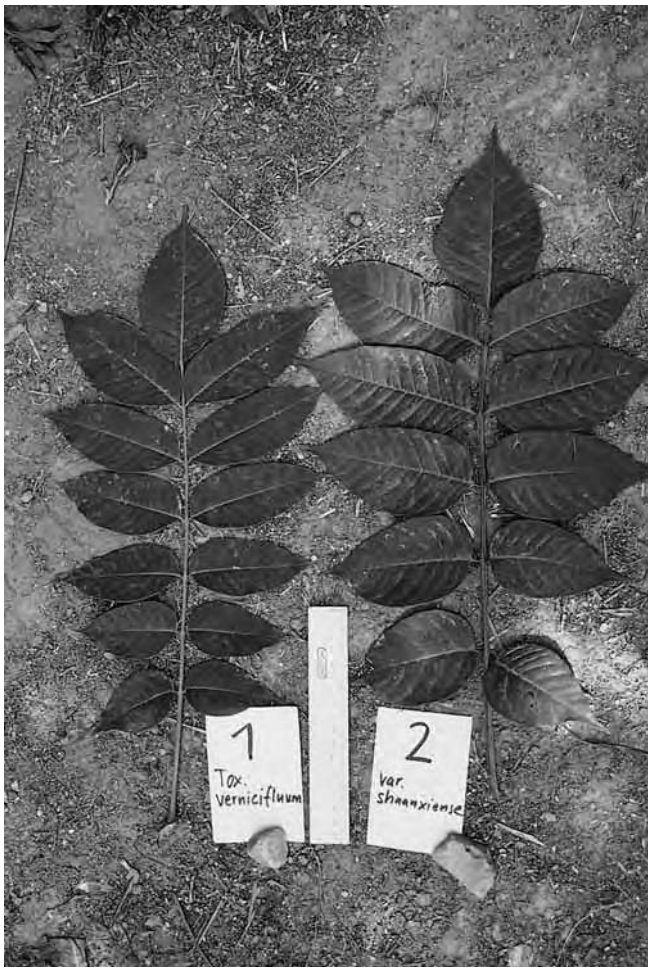
Lack schwarz anstreichen und innen rot bemalen.“[2] „Es gibt dornige Ulmen im Gebirge, es gibt den Lackbaum im Gebirge und es gibt die Weichkastanie im tiefen und feuchten Land.“[3] „Yanzhou (heutige Stadt Gunzhou in der Provinz Shandong) leistet Tribut mit Lack und Seide. Yuzhou (heutige Provinz Henan) leistet Tribut mit Lack (...)“[4]

Vom Shiji ist folgendes überliefert: „Zhuangzi, stammt von Meng (Meng = Zhongmu, in der Nähe der heutigen Stadt Handan in der Provinz Hebei gelegen; nicht zu verwechseln mit dem heutigen Zhongmu in der Provinz Henan), Zhou ist sein Vorname. Er war einst Beamter von Qiyuan[5] in Meng[6]“. In einer anderen Stelle heißt es: „Chenxia[7] hat tausend Mu[8] Lackbäume. Wer das besitzt, der verdient so viel wie ein Fürst, der tausend Familien beherrscht. Die Familie, die tausend Dou (gefüllt mit tausend Dou-Maß, d. h. mit tausend heutigen Eimern) Lack hat, ist auch zu vergleichen mit einer Familie mit tausend Vierspännern. Letztere ist auch Herrscher über tausend Familien.“[9]

„Zaishi (ein Amtstitel) ist für das Bodengesetz zuständig. Nach ihm wird in nahen Vororten ein Zehntel als Steuer erhoben; in fernen Vororten drei Zwanzigstel. Von Dian, Xian und Du (nach dem Neun-Felder-System sind vier Qiu ein Dian, vier Dian ein Xian, vier Xian ein Du und vier Du ein Tong) wird im allgemeinen nicht mehr als zwei Zehntel erhoben und nur die Steuern von Lackbäumen betragen fünf Zwanzigstel.“[10]

Cao Jinzhu[11] zitiert den Kommentar aus Hu Wei’s „Yugong zhuizhi“[12] aus der Qing-Dynastie (1644-1911): „(...) Darunter waren auch manch solche Orte, die sich innerhalb von Ji befinden. Deshalb war der Beamte Zaishi für die Besteuerung der Lackbäume verantwortlich. Im alten China wurden solche Gebiete Ji oder Jinei genannt, welche direkt der Verwaltung des Himmelssohns unterstanden. Während der Westlichen Zhou-Dynastie (ca. 11. Jh.-770 v. Chr.) wurden Lackbäume dort, wie z. B. in der mittleren Region der Pässe von Shaanxi und im Qinling-Gebirge besteuert; diese Gebiete unterstanden unmittelbar der Verwaltung des Himmelssohnes. Das belegt zumindest den Sachverhalt, daß es damals innerhalb von Jinei Lackbäume in ziemlich großer Zahl gab und diese eine wichtige wirtschaftliche Bedeutung hatten. Hätte es nur einige wenige Lackbäume gegeben, wäre es unnötig gewesen, einen Steuersatz für Lackbäume behördlich festzulegen und einen wichtigen Beamten mit deren Verwaltung zu beauftragen. Dies zeigt deutlich die wichtige Rolle, die Lackbäume in der Wirtschaft der Westlichen Zhou-Dynastie spielten.“ Diese zitierten Quellen beweisen die frühe Kenntnis von Lack und dessen lange Verwendung im alten China. Die nachfolgende Aufzählung einiger archäologischer Funde unterstreicht die Geschichte der Lackverwendung in China:

– Grab Nr. 172 von Yangmashan in Chengdu (Provinz Sichuan), Mitte der Zeit der Streitenden Reiche;
– Grab von Puducun im Kreis Changanxian (Provinz Shaanxi), Westliche Zhou-Dynastie;
– Guoguo Grab von Shangcunling im Kreis Shanxian (Provinz Henan), späte Westliche Zhou-Dynastie, frühe Östliche Zhou-Dynastie;
– Grab von Pangjiagou in Mangshan von Luoyang (Provinz Henan), Westliche Zhou-Dynastie;
– neolithische Ruine von Meiyan im Kreis Wujiangxian (Provinz Jiangsu);
– Grab von Langjiazhuang im Kreis Linzixian (Provinz Shandong), Östliche Zhou-Dynastie (770-256 v. Chr.);
– Lackwaren aus der Zeit der Streitenden Reiche (475-221 v. Chr.) von Wangshan, Lijiatai, Yutaishan u. a. im Kreis Jianglingxian (Provinz Hubei);




Blätter von Lackbäumen: Toxicodendron vernicifluum und Varietas Shaanxiense, BotanischerGarten Xi’an

*Trees of lacquer leaves: Toxicodendron vernicifluum and Varietas Shaanxiense, Botanical Garden Xi’an*

漆树叶：普通漆树和陕西型变体，西安植物园

lands.’[3] ‘Yanzhou (the present-day city of Gunzhou in Shandong Province) paid tribute with lacquer and silk. Yuzhou (Henan Province today) paid tribute with lacquer (...)’[4]

The following is recorded in the Shiji annals: ‘Zhuangzi comes from Meng (Meng = Zhongmu, close to the present-day city of Handan in Hebei Province, and not to be confused with present-day Zhongmu in Henan Province), Zhou is his first name. He was once a civil servant from Qiyuan[5] in Meng.’[6] Elsewhere: ‘Chenxia[7] has a thousand mu[8] of lacquer trees. The owner of such earns as much as a prince who rules over a thousand families. The family that has a thousand dou of lacquer (a thousand measures of dou, i. e. with a thousand present-day buckets) is to be compared to a family with a thousand teams of four horses. The latter is also ruler over a thousand families.’[9]

‘Zaishi (an official title) is responsible for laws regulating land. In accordance with him in nearby places a tax of one-tenth is collected; in distant places three-twentieths. In general from dian, xian and du (according to the nine-field-system four qiu are a dian, four dian are a xian, four xian a du, and four du a tong) not more than two-tenths are collected, and only the taxes from lacquer trees are five-twentieths.’[10]

Großer Lackbaum, Kreis Wu'an Hebei, 1985
*Big lacquer tree, Wu'an district, Hebei Province, 1985*
大漆树，河北省武安县

Anzapfen der Lackbäume, historische Aufnahme
*Tapping of lacquer trees, historical picture*
割漆，历史照片

Heutige Form der Lackgewinnung, Anzapfen der Bäume und Auffangen des Lacksaftes
*Actual form of lacquer production, tapping of the trees and collecting of the lacquer sap*
今日获漆的形式，割漆刀口和接漆

– Ruine der Shang-Dynastie (ca. 16. Jh.-11. Jh. v. Chr.) von Taixicun im Kreis Gaochengxian (Provinz Hebei);
– das 3 400-3 600 Jahre alte Grab von Dadianzi im Auhan-Banner[13] (Provinz Liaoning);
– Ruine von Taosi im Kreis Xiangfenxian (Provinz Shanxi);
– Liulihe im Kreis Fangshanxian bei Beijing;
– Tunxi (Provinz Anhui);
– Ruine des Dorfes Hemuducun im Kreis Yuyauxian (Provinz Zhejiang). Manche dort entdeckten Objekte wurden – wie die über 8 000 Tonsoldaten des Kaisers Qin Shihuang – mit Rohlack bestrichen.

Bei diesen archäologischen Ausgrabungen in mehr als zehn Provinzen aus der Zeit vor der Qin-Dynastie wurden immer wieder Grabbeigaben geborgen, die mit Lack in Verbindung zu bringen sind.

**Zur Verbreitung des chinesischen Lackbaums**

Der Lackbaum ist ein Laubbaum, der zur Gattung *Toxicodenddron* Tourn., Familie *Anacardiaceae* und Ordnung *Wuhuanzi* gehört. Ursprünglich gehörte der Lackbaum[14] zur Gattung *Rhus*. Im Jahre 1700 sonderte Tournefort ihn aus dieser Gattung aus. Die Frage, ob *Toxicodendron* Tourn. eine unabhängige Gattung bildet oder zu *Rhus* im weiteren Sinne gehört, ist bis heute in der Fachliteratur strittig. Weltweit existieren ca. 25 Sorten der Gattung *Rhus*. Verbreitet sind diese Sorten im Osten Asiens, in Nordamerika und in Mittelamerika. In China wachsen 15 Sorten, hauptsächlich in den verschiedenen Provinzen südlich des Yangtse. In China wird Rohlack nur aus dem Lackbaum und dem wilden Lackbaum gewonnen.

International wird derjenige chinesischer Lack genannt, der durch Anritzen der Rinde der Lackbäume gewonnen wird. Aus dem wilden Lackbaum (in der Literatur vereinzelt als *T. Succedaneum* Var. Dumoulieri bezeichnet) wird der Lack nur in Taiwan gewonnen. Die wilden Lackbäume wachsen in verschiedenen Provinzen südlich des Yangtse, werden in China aber nicht genutzt. Angepflanzt werden sie jedoch in Vietnam, Indien, Japan und Brasilien. Der daraus gewonnene Lack kann als Anstrichmittel verwendet werden und wird Annan Lack genannt.

In Kambodscha, Thailand und Burma wird der Lack ebenfalls durch Anritzen der Rinde gewonnen; die Bäume sind *Melanorrhoea laccifera* und *M. usitata*.

Aus der Fruchtschale von *Anacarcdium Occidentale*[15] wird ein Saft gewonnen, der nach Veredelung eine Verwendung als synthetischer Lacküberzug findet. In China wird dieses Produkt in Hainan und Guangdong für Anstrichzwecke verwendet.

Der Ursprung des Lackbaums ist China, er ist eine chinesische Spezies. Der Lackbaum ist nur in Ostasien zu finden und außer in China auch in Japan, Nord- und Südkorea verbreitet. In Europa ist er vereinzelt in manchen botanischen Gärten existent. Nach Xiao Yutan[16] wurden Fossilien der Blätter einer mit dem Lackbaum nah verwandten Sorte sowohl in der geologischen Schicht des Eozäns (Alttertiär) in Fushun (41°50' nördlicher Breite, 123°50' östlicher Länge) in China als auch im Miozän (Jungtertiär) im Dorf Shanwangcun im Kreis Linquxian (36°04' nördlicher Breite, 118°14' östlicher Länge; Provinz Shandong) entdeckt. Der Lackbaum *Rhus Fushunesis* und *R. miosuccedanea* des Miozäns ist den heutigen wilden Lackbäumen *T. succedaneum (R. Succedanea)* südlich des Yangtse relativ ähnlich. In Japan wurden am Strand bei Nagasaki (33° nördlicher Breite,

Cao Jinzhu[11] quotes the commentary in Hu Wei's 'Yugong zhuizhi'[12] from the Qing Dynasty (1644-1911): '(...) Also included were several places that were within Ji. Therefore the zaishi civil servant was responsible for taxing the lacquer trees.' In ancient China those areas that were under the direct control of the administration of the Son of Heaven were called Ji or Jinei. During the Western Zhou Dynasty (c. 11th c.-770 BC) there was a tax on the lacquer trees within the kingdom, for example in the central region of the Shaanxi passes and in the Qinling Mountains; these areas were under the direct control of the administration of the Son of Heaven. This at least substantiates the fact that at the time there was a rather large number of lacquer trees within Jinei and that these were of considerable economic significance. If there had been only a few lacquer trees it would have been unnecessary to establish an official tax rate for them and to commission an important civil servant for their administration. This clearly shows the important role played by the lacquer tree in the economy of the Western Zhou Dynasty.'

The sources quoted above document the early knowledge of lacquer and its long-time use in ancient China. The following list of several archaeological discoveries emphasizes the historical use of lacquer in China:
– grave no. 172 at Yangmashan in Chengdu (Sichuan Province), middle of the Age of the Warring States;
– grave at Puducun in the Changanxian district (Shaanxi Province), Western Zhou Dynasty;
– Guoguo grave at Shangcunling in the Shanxian district (Henan Province), late Western Zhou Dynasty, early Eastern Zhou Dynasty;
– grave at Pangjiagou in Mangshan at Luoyang (Henan Province), Western Zhou Dynasty;
– Neolithic ruins at Meiyan in the Wujiangxian district (Jiangsu Province);
– grave at Langjiazhuang in the Linzixian district (Shandong Province), Eastern Zhou Dynasty (770-256 BC);
– lacquerware from the Age of the Warring States (475-221 BC) at Wangshan, Lijiatai, Yutaishan and other places in the Jianglingxian district (Hubei Province);
– ruins from the Shang Dynasty (c. 16th c.-11th c. BC) at Taixicun in the Gaochengxian district (Hebei Province);
– the 3 400-3 600-year-old grave at Dadianzi in Auhan-Banner[13] (Liaoning Province);
– ruins at Taosi in the Xiangfenxian district (Shanxi Province);
– Liulihe in the Fangshanxian district near Beijing;
– Tunxi (Anhui Province);
– ruins from the village of Hemuducum in the Yuyauxian district (Zhejiang Province). Some of the objects discovered there were covered with crude lacquer, as were the more than 8 000 clay soldiers of Emperor Qin Shihuang.

Grave relics that have an association with lacquer have been found again and again at these archaeological excavations, all dating from the time before the Qin Dynasty, in more than ten provinces.

**On the Propagation of the Chinese Lacquer Tree**

The lacquer tree is deciduous, belonging to the genus *Toxicodendron* Tourn., the family *Anacardiaceae* and the order *Wuhuanzi*. The lacquer tree[14] was originally classsified in the genus *Rhus*, but in 1700 it was removed by Tournefort. The issue of whether *Toxicodendron* Tourn. forms an independent genus or

台西村商代遗址；辽宁省敖汉旗大甸子古墓，距今3400-3600 年；山西省襄汾县陶寺遗址；北京市房山县琉璃河；安徽省屯溪；浙江省余姚县河姆渡村遗址及秦兵马俑 8000 余尊均有生漆涂层等等，上述十余省(市)在对秦以前的考古发掘中均见有与漆有关的葬品。

## 二、中国漆树及其分布

漆树系无患子目、漆树科、漆树属的一种落叶乔木。漆树[3]原归属于盐肤木属 (*Rhus*), 1700 年 Tournefort 将它从盐肤木属中分出来。漆树属是独立为一个属，还是归于广义的盐肤木属，直到现在在文献中仍未统一起来。全世界漆树属植物约 25 种，分布于亚洲东部和北美到中美。中国产 15 种，主要分布于长江以南各省(区), 中国用来采割生漆的仅有漆树和野漆树两个种。漆树所采割下来的漆，国际上把它叫做中国漆;野漆树(有资料为 *T. Succedaneum* Var. Dumoulieri)仅见于台湾用来割漆；而长江以南各省有分布，为野生未利用，在越南、印度、日本、巴西有栽培，漆液也可作涂料，被称为安南漆类。在柬埔寨、泰国、缅甸也割漆，植物为柬埔寨树 *Melanorrhoea laccifera* 和缅甸漆树 M. usitata 。鸡腰果 *Anacarcdium Occidentale* 的果壳中提取的果液，用于合成漆涂料，中国海南、广东也把它用作涂料。

漆树原产中国，为我国之特产。在世界上的分布范围很窄，仅见于东亚，除中国有产外，在日本、朝鲜、韩国也有分布，欧洲有植物园引作活标本用。据肖育檀报道[4]，我国抚顺北纬 41°50′,东经 123°50′)老第三纪始新世地层中和山东临朐县(北纬 36°04′,东经 118°14′)山旺村新第三纪中都发现有漆树近缘种的叶子化石，抚顺漆树 *Rhus Fushunesis* 和中新世漆树 *R. miosuccedanea* 。与现代分布于长江以南的野漆树 *T. succedaneum (R. Succedanea)* 比较相似。日本长崎(北纬 33°,东经 130°) 附近海滨新第三纪上新世的粘土沉积物中，也发现与我国山旺村相同的漆树叶子的化石。第三纪古新世时期，日本岛屿是亚洲大陆向东的延续，在我国东北部通过朝鲜半岛与日本相连。现今的黄海和东海，在当时还突露在海平面中上，有时甚至高出海平面 1000 米，并与东亚大陆外围岛屿紧密相连接，只是到了第四纪初期，周围岛屿才下沉为浅海，于是日本与东亚大陆之间发生分离，成为一衣带水的邻邦，而与朝鲜半岛南部时分时连。从这一地理渊源关系上看，日本、朝鲜、韩国有漆树分布是毋庸置疑的事。

曹金柱[5]对中国漆树的分布研究表明：中国漆树的分布西起现在甘肃省的东部，向东南延伸到大巴山、巫山、跨越长江南岸的湖南与湖北接壤向东，经江西省北部、安徽省南部和浙江省中部以至沿海为南部界限；再从甘肃省东部向东北，经六盘山，穿过长城以南黄土高原的陕西省北部，山西中部的吕梁山和太行山，进入华北平原，经河北北部，过长城和燕山，到辽宁省西南的努鲁儿虎山为北部界限；大致在东经 104°-122°30′, 北纬 28°30′-41°31′ 的 120 多平方公里的范围之内，形成了中国原始社会末期的新石器时代至战国时期的漆树分布区(附图 1)。而在陕西省中、南部、湖北省北部、安徽省西北部、山东省西部、河北与山西省南部以及河南大部的元宝形地域，漆树资源尤为丰富，属于这一时期的漆树分布中心区。

13 Banner: Verwaltungseinheit auf Kreisebene im Autonomen Gebiet Nei Monggol [Anm. d. Übersetzers].
14 Zhang Jizu 1982, S. 13-18 und 24.
15 Cashew-Nuß [Anm. d. Übersetzers].
16 Xiao Yutan 1982, S. 22 ff.

*

11 Cao Jinzhu, *Research into sources on the topographical distribution of lacquer trees in China from the Qin to the Qing dynasties*, part I, in: Zhongguo shengqi/Journal of Chinese Lacquer, vol. 1, no. 1, 1982, pp. 38-41.
12 Detailed annotation of *Yugong*; compare note 4 [note by the translator].
13 Banner: administrative unit at the district level in the autonomous region Nei Monggol [note by the translator].
14 Zhang Jizu 1982, pp. 13-18, 24.
15 Cashew nut [note by the translator].
16 Xiao Yutan 1982, pp. 22 ff.
17 Cao Jinzhu 1979, pp. 10-16.

*

3 张继祖：漆树属和漆树学名的考证，《 中国生漆 》 1982, 1 卷增刊。
4 肖育檀：我国漆树的分布中心和可能的起源地，《 中国生漆 》 1982, 1 卷增刊。
5 曹金柱：中国生漆的历史：中国原始社会末期至战国时期的漆树地理分布，《 陕西生漆 》 1979, 第 3 期。

130° östlicher Länge) im Tonsediment des Pliozäns (Jungtertiär) ebenfalls fossile Lackbaumblätter gefunden, die jenen des Dorfes Shanwangcun gleichen. Im Paläozän (Alttertiär) bildeten die japanischen Inseln die östliche Begrenzung des asiatischen Kontinents. Über die koreanische Halbinsel war Japan einst mit dem Nordosten Chinas verbunden. Die Gebiete des heutigen gelben Meeres (Huang Hai) und das Ostchinesische Meer (Dong Hai) lagen damals noch über dem Meeresspiegel – teils bis über 1000 m – und waren mit den Inseln an der Peripherie des ostasiatischen Kontinents verbunden. Erst Anfang des Quartär waren die peripheren Inseln abgesunken und wurden zum Epikontinentalmeer. Dadurch wurde Japan vom ostasiatischen Kontinent durch einen Wasserstreifen getrennt. Japan

belongs to *Rhus* in a broader sense is still a matter of dispute in the professional literature. There are about 25 species of the genus *Rhus* worldwide, located in East Asia, North America and Central America. Fifteen species grow in China, mostly in the various provinces south of the Yangtze River. In China crude lacquer is obtained only from the lacquer tree and the wild lacquer tree. Internationally the lacquer that is obtained by scarifying the bark of the lacquer tree is called Chinese lacquer. Lacquer is taken from the wild lacquer tree (in the literature sometimes referred to as *T. Succedaneum* Var. Dumoulieri) only in Taiwan. Although wild lacquer trees are found in various provinces south of the Yangtze they are not used in China; in Vietnam, India, Japan and Brazil, however, these trees are cultivated. The lacquer obtained from them, called Annan lacquer, can be used as a coating compound.

In Cambodia, Thailand and Burma lacquer is also obtained by scarifying the bark of the trees *Melanorrhoea laccifera* and *M. usitata*.

From the fruit peel of the *Anacarcdium Occidentale*[15] a sap is obtained that is used as a synthetic lacquer coating. In China this product is used in Hainan and Guangdong as a coating product.

The lacquer tree comes from China and is a Chinese species. It is found only in Eastern Asia: outside of China only in Japan and North and South Korea. In Europe there are a few isolated trees in botanical gardens. According to Xiao Yutan[16] fossils of leaves of a type similar to those of the lacquer tree were found in the geological layer of the Eocene epoch (Ancient Tertiary) at Fushun (41°50’ latitude north, 123°50’ longitude east) in China as well as in the Miocene epoch (Recent Tertiary) in the village of Shanwangcun in the Linquxian district (36°04’ latitude north, 118°14’ longitude east; Shandong Province). The lacquer tree *Rhus Fushunesis* and *R. miosuccedanea* of the Miocene epoch is relatively similar to the present-day wild lacquer trees *T. succedaneum* (*R. Succedanea*) south of the Yangtze. On the beach near Nagasaki (33° latitude north, 130° longitude east) in Japan fossilized lacquer leaves were also found in the clay sediment of the Pliocene epoch (Recent Tertiary); they are similar to those from the village of Shanwangcun. In the Paleocene epoch (Ancient Tertiary) the Japanese islands formed the eastern edge of the Asian continent. Japan was once connected to northeastern China over the Korean peninsula. The areas of the present-day Yellow Sea (Huang Hai) and the East China Sea (Dong Hai) were at that time above sea level – in places as much as 1000 meters – and were joined to the islands on the periphery of the East Asian continent. The peripheral islands did not sink and become epicontinental sea until the beginning of the Quaternary period, thus separating Japan from the East Asian continent by a strip of water. At times Japan was connected to the southern part of the Korean peninsula, at times separated from it. These geographic conditions explain why the lacquer trees propagated in Japan and North and South Korea.

Studies by Cao Jinzhu[17] show that in ancient China lacquer trees were spread around a region of more than 1200000 km$^2$ (c. 104° to 122°30’ longitude east, 28°30’ to 41°31’ latitude north). This area encompassed the eastern part of Gansu Province in the west, reached in the southeast as far as the Dabashan and Wushan Mountains and over the Yangtze, and ran further along the Yangtze to the east bordering on Hunan and Hubei Provinces. The southern boundary was in northern Jiangxi Province, southern Anhui Province and in the center of Zhejiang Province as far as its coast. In the north the propagation zone ran from the east of Gansu Province to the northeast, over the Liu-

Lackbaumpflanzung an einer Straße ▷
*Lacquer trees growing a street*
路边种植漆树

17 Cao Jinzhu 1979, S. 10-16.
18 Xiao Yutan 1979, S. 17-24.

*

18 Xiao Yutan 1979, pp. 17-24.
19 One dan = 50 kilograms.
20 Statistics for lacquer production in China in 1977-78 from: Central Supply and Distribution Cooperative.

war mit dem Süden der koreanischen Halbinsel zeitweise verbunden, zeitweise getrennt. Diese geographischen Bedingungen erklären, warum Lackbäume sowohl in Japan als auch in Nord- und Südkorea verbreitet sind.

Studien von Cao Jinzhu[17] zeigen, daß im alten China Lackbäume auf einem Gebiet von über 1 200 000 km$^2$ (ca. 104° bis 122°30' östlicher Länge, 28°30' bis 41°31' nördlicher Breite) verbreitet waren. Dieses Verbreitungsgebiet umfaßte im Westen den östlichen Teil der Provinz Gansu, reichte im Südosten bis zum Dabashan- und Wushan-Gebirge bis über den Yangtse und verlief, angrenzend an die Provinzen Hunan und Hubei, entlang des Yangtse weiter nach Osten. Die südliche Begrenzung lag im Norden der Provinz Jiangxi, im Süden der Provinz Anhui und im Zentrum der Provinz Zhejiang bis zu deren Küste. Die Verbreitungszone im Norden verlief vom Osten der Provinz Gansu nach Nordosten, über das Liupanshan-Gebirge sowie durch den Norden der Provinz Shaanxi und die Löß-Hochebene südlich der Großen Mauer; dann über das Lüliangshan-Massiv und das Taihangshan-Gebirge in der Mitte der Provinz Shanxi; durch die Huabei-Ebene und den Norden der Provinz Hebei, über die Große Mauer und das Yanshan-Gebirge bis zum Berg Nuluerhushan im Südwesten der Provinz Liaoning. Die Karte in Abbildung 1 zeigt das Verbreitungsgebiet der Lackbäume im Neolithikum gegen Ende der Urgesellschaft bis zur Zeit der Streitenden Reiche. Das Zentrum der Verbreitung lag in der Mitte und im Süden der Provinz Shaanxi, im Norden der Provinz Hubei, im Nordwesten der Provinz Anhui, im Westen der Provinz Shandong, im Süden der Provinzen Hebei und Shanxi sowie in einem großen Teil der Provinz Henan.

In seiner Untersuchung der geographischen Verteilung der Lackbäume im heutigen China kommt Xiao Yutan[18] zum Ergebpanshan Mountains, through northern Shaanxi Province and the loess plateau south of the Great Wall; then over the Lüliangshan Massiv and the Taihangshan Mountains in the center of Shanxi Province; through the Huabei plain and northern Hebei Province, over the Great Wall and the Yanshan Mountains as far as Nuluerhushan Mountain in southwestern Liaoning Province. The map in Figure 1 shows the propagation of lacquer trees in the Neolithic period toward the end of primitive society up until the Age of the Warring States. The center of propagation was in central and southern Shaanxi Province, in northern Hubei Province, in northwestern Anhui Province, in western Shandong Province, in southern Hebei and Shanxi Provinces, as well as in a large part of Henan Province.

In his study of the geographic distribution of lacquer trees in present-day China Xiao Yutan[18] comes to the conclusion that the propagation area is basically located from the deciduous forest of the warm zone to the subtropical non-leaf-shedding forest. Figure 2 shows the propagation region: 25° to 41°46' latitude north and 95°30' to 125°20' longitude east. From east to west it stretches c. 1500 km; from south to north c. 900 km. In comparison with the occurrence of the tree in ancient China the propagation region has expanded clearly to the south and the west, an expansion that can be attributed to the economic activity of the human population over the last thousand years.

The current propagation region encompasses over 500 districts in 21 provinces and autonomous zones. The richest stocks are in the provinces of Shaanxi, Hubei, Sichuan, Guizhou, Yunnan, Gansu and Henan. The most important district cities with a lacquer production of more than 100 dan[19] are shown in Table 1.[20]

A total of 58 important production centers are known in the districts; a third of these centers are in Shaanxi Province. Of the

| Provinz<br>*Province*<br>省份 | Kreisstadt, Produktion (100-500 Dan)<br>*district town, production (100-500 dan)*<br>县名，产量 (100-500担) | Kreisstadt (501-1000 Dan)<br>*district town (501-1000 dan)*<br>县名，产量 (501-1000担) | Kreisstadt (über 1000 Dan)<br>*district town (more than 1000 dan)*<br>县名，产量 (1000担以上) |
|---|---|---|---|
| Shaanxi<br>陕西 | Liuba, Shangnan, Zhouzhi, Nanzhen, Fengxian, Taibai, Zuoshui, Ankang, Xunyang, Hanyin, Zhen'an<br>流坝、商南、周至、南郑、凤县、太白、柞水、安康、旬阳、汉阴、镇安 | Ziyang, Zhenba, Zhenping, Ningshan<br>紫阳、镇巴、镇坪、宁陕 | Langao, Pingli<br>岚皋、平利 |
| Hubei<br>湖北 | Fangxian, Zhushan, Badong, Xuan'en, Hefeng, Shennongjia<br>房县、竹山、巴东、宣恩、鹤峰、神农架 | Lichuan, Enshi, Jianshi, Xianfeng<br>利川、恩施、建始、咸丰 | Zhuxi<br>竹溪 |
| Sichuan<br>四川 | Youyang, Pingwu, Nanjiang, Pengshui, Wulong, Xuyong, Gulin, Kaixian<br>酉阳、平武、南江、彭水、武隆、叙永、古蔺、开县 | Wuxi, Beichuan<br>巫溪、北川 | Chengkou<br>城口 |
| Guizhou<br>贵州 | Hezhang, Nayong, Qianxi, Zhijin, Tongzi, Qingzhen, Dejiang, Wuchuan<br>赫章、纳雍、黔西、织金、桐梓、清镇、德江、务川 | Dafang, Bijie, Jinsha<br>大方、毕节、金沙 | |
| Yunnan<br>云南 | Yiliang, Daguan, Weixin<br>奕良、大关、威信 | Zhenxiong<br>镇雄 | |
| Gansu<br>甘肃 | Tianshui, Kangxian<br>天水、康县 | | |
| Henan<br>河南 | Xixia, Lushi<br>西峡、卢氏 | | |

Tab. 1. Wichtige Kreisstädte mit einer Lackproduktion über 100 Dan

*Tab. 1. Important district cities with a lacquer production more than 100 dan*

表 1. 全国产量在 100 担以上的主要产漆县

19 1 Dan = 50 kg.

20 Statistik der Lackproduktion in China 1977-1978, nach: Zentrale Versorgungs- und Absatzgenossenschaft.

21 Der Arzt Li Shizhen (1518-1593) verfaßte den berühmten *Abriß der Arzneimittelkunde/Bencao gangmu* [Anm. d. Übersetzers].

22 Tao Hongjing (456-536 n. Chr.), Mediziner und taoistischer Gelehrter, verfaßte u. a. einen *Kommentar zum Klassiker der Arzneimittelkunde/Bencaojing jizhu* [Anm. d. Übersetzers].

23 Nach Cao Jinzhu (wie Anm. 17), S. 12. Der Autor zitiert aus Tang Feng, *Shijing (Das Buch der Lieder), Da Ya.*

24 Siehe Anm. 4.

25 *Shanhaijing (Der Klassiker der Gebirge und der Meere)* ist die erste Sammlung der Mythen mit phantastischen Beschreibungen der Länder an den Rändern der Welt. Das Werk wurde von dem Gelehrten Guo Pu (276-324 n. Chr.) kommentiert [Anm. d. Übersetzers].

26 *Shuijing zhu (Kommentar zum Klassiker des Wassers);* ein wichtiges Werk zur historischen Geographie, verfaßt von dem Gelehrten Li Daoyuan (466 od. 472-527 n. Chr.). Neben über tausend Flüssen werden auch die regionalen Produkte ausführlich beschrieben [Anm. d. Übersetzers].

27 *Qianhanshu (Geschichte der Früheren Han-Dynastie)*; verfaßt vom Gelehrten Ban Gu (32-92 n. Chr.) und vollendet von seiner Schwester Ban Chao [Anm. d. Übersetzers].

21 The doctor Li Shizhen (1518-1593) wrote the famous *Outline of Pharmacology/Bencao gangmu* [note by the translator].

22 Tao Hongjing (456-536 AD), physician and Taoist scholar, wrote among other things a *Commentary on the Classic Work of Pharmacology/Bencaojing jizhu* [note by the translator].

23 According to Cao Jinzhu (see note 17), p. 12. The author quotes from Tang Feng, *Sijing (Book of Songs), Da Ya.*

24 See note 4.

25 *Shanhaijing (The Classic Work of the Mountains and the Seas)* is the first collection of myths with fantastic descriptions of the lands at the edges of the world. The work was annotated by the scholar Guo Po (276-324 AD) [note by the translator].

26 *Shuijing zhu (Commentary on the Classic Work of the Water)*; an important work on historical geography, written by the scholar Li Daoyuan (466 or 472-527 AD). Regional products are described in detail, as are more than a thousand rivers [note by the translator].

27 *Qianhanshu (History of the Earlier Han Dynasty)*; written by the scholar Ban Gu (32-92 AD) and completed by his sister Ban Chao [note by the translator].

28 *Kuodizhi (Summary Topography)* dates from the Tang Dynasty (618-907 AD). The original is lost; the copy dates from the Qing Dynasty (1644-1911) [note by the translator].

nis, daß im wesentlichen das Verbreitungsgebiet zwischen dem sommergrünen Laubwald der warmen Zone bis zum subtropischen immergrünen Laubwald lag. Die Abbildung 2 zeigt das Verbreitungsgebiet: 25° bis 41°46' nördlicher Breite und 95°30' bis 125°20' östlicher Länge. Ausdehnung von Ost nach West: ca. 1 500 km; von Süd nach Nord: ca. 900 km. Im Vergleich mit dem Vorkommen im alten China ist die Verbreitung deutlich weiter nach Süd und West ausgedehnt, eine Ausdehnung, die zurückzuführen ist auf die wirtschaftlichen Aktivitäten der Bevölkerung in den letzten tausend Jahren.

Das heutige Verbreitungsgebiet umfaßt über 500 Kreise in 21 Provinzen und autonomen Gebieten. Die Provinzen Shaanxi, Hubei, Sichuan, Guizhou, Yunnan, Gansu und Henan weisen dabei die reichsten Bestände auf. Die wichtigsten Kreisstädte mit einer Lackproduktion von über 100 Dan[19] sind in Tabelle 1 aufgelistet.[20]

Bekannt sind insgesamt 58 wichtige Produktionszentren in den Kreisen; ein Drittel dieser Zentren liegt in der Provinz Shaanxi. Von den vier Kreisen, die über 1000 Dan Lack produzieren, liegen zwei in Shaanxi. Dies erhellt die entscheidende Rolle der Provinz Shaanxi in der chinesischen Lackproduktion.

Die Nutzung des Lackbaums, also die Lackgewinnung durch Anschneiden der Rinde, führt zu einer ständigen Auslese der Bäume und trägt zur Entwicklung der hervorragenden Eigenschaften des Lackbaums bei. Der triploide Lackbaum, der sich bis heute als der einzige polyploide Lackbaum in China, ja sogar in der Welt darstellt, ist im Kreis Ankang (im Dabashan-Gebirge) entdeckt worden. Diese Entwicklung ist das Ergebnis einer langen Verwertung und Auswahl und belegt, daß die Lackgewinnung in Shaanxi nicht nur mengenmäßig, sondern auch qualitativ hochwertig ist. Li Shizhen berichtet: Lackbäume werden viele angepflanzt – der Lack von Jinzhou (das heutige Ankang) aber ist der beste; deshalb wird er allgemein Jinqi (goldener Lack) genannt.[21] Nach Tao Hongjing[22] wurde der Lack vor allem in Liangzhou (heutiges Hanzhong), aber auch in Yizhou (heutiges Sichuan) produziert. Der Lack von Guangzhou wirke rasch und trockne leicht.

„Einst lebten die Vorfahren dort, wo das Gebiet Ju und Qi (Lack) war. Sie zogen später über das Wasser und kamen zum Berg Qishan."[23] Ju und Qi sind Flußnamen. Die Vorfahren der Westlichen Zhou-Dynastie lebten ursprünglich an den Ufern des Ju und Qi im Gebiet Bin. Um den Überfällen des Di-Volkes im Norden auszuweichen, wanderten sie über den Berg Liangshan und den Fluß Qishui (Lackfluß) und ließen sich am Berg Qishan nieder. Das Gebiet Bin befindet sich in der Umgebung der heutigen Kreisstadt Binxian (Provinz Shaanxi). Der Berg Liangshan liegt im Nordwesten des heutigen Kreises Qianxian (Provinz Shaanxi); der Berg Qishan im Norden des heutigen Kreises Qishanxian (Provinz Shaanxi).

Im Buch „Shangshu, Yugong"[24] ist zu lesen: „Der Qi- und Ju-Fluß – beide fließen". Im Buch „Shanhaijing"[25] wird gesagt: „Dort, im Berg Yuci, entspringt der Fluß Qishui." Der Berg Yucishan wird auch Yushan genannt. Im „Shuijing zhu"[26] wird berichtet: „Der Fluß Qishui entspringt aus dem Nordosten des Berges Yushan im Kreis Duyangxian in Fufeng und fließt in den Wei Fluß". Im Buch „Qianhanshu"[27] heißt es: „Der Fluß Qishui entspringt im Kreis Qixian in Youfufeng". Die Kreisstadt Qixian befindet sich am Fluß Qishui. Im alten China war sie Youfufeng unterstellt und liegt im heutigen Kreis Binxian. Die zitierten Werke lassen zwei Interpretationen zur geographischen Lage des Flusses Qishui zu. Möglicherweise gab es in beiden Gegenden den Ortsnamen Qishui. Jedenfalls muß der Name Qishui sehr alt und spätestens schon anfangs der Westlichen Zhou-Dy-

four districts that produce more than 1000 dan of lacquer two are in Shaanxi. This clarifies the definitive role that Shaanxi Province has played in Chinese lacquer production.

The use of the lacquer tree (i. e. the extraction of sap by cutting the bark) leads to a constant selection of trees, contributing to the development of superior qualities. A triploid lacquer tree, which is the only polyploid lacquer tree known in China or even in the world so far, has been discovered in the Ankang district (in the Dabashan Mountains). This development is the result of long-time utilization and selection, proving that lacquer production in Shaanxi is not only superior in quantity but also in quality. Li Shizhen records that there is much cultivation of lacquer trees, but the lacquer from Jinzhou (present-day Ankang) is the best; therefore it is generally known as jinqi (golden lacquer).[21] According to Tao Hongjing[22] lacquer was produced above all in Liangzhou (present-day Hanzhong), but also in Yizhou (present-day Sichuan); the lacquer from Guangzhou works quickly and dries easily. 'The ancestors once lived where the regions Ju and Qi (lacquer) were. They later moved over the water and came to Qishan Mountain.'[23] Ju and Qi are names of rivers. The ancestors of the Western Zhou Dynasty originally lived on the banks of the Ju and Qi in the Bin region. In order to escape raids by the Di peoples in the north, they traveled over Liangshan Mountain and Qishui River (lacquer river) and settled on Qishan Mountain. The Bin region is around the present-day district city of Binxian (Shaanxi Province). Liangshan Mountain is in the northwestern part of the present-day Qianxian district (Shaanxi Province); Qishan Mountain is in the north of the present-day district of Qishanxian (Shaanxi Province).

The book 'Shangshu, Yugong'[24] says: 'The Qi and Ju Rivers – both flow.' In the book 'Shanhaijing'[25] it is said that 'The Qishui River has its source in Yuci Mountain.' Yucishan Mountain is also called Yushan. In 'Shuijing zhu'[26] it is reported that 'The Qishui River has its source in the northeast of Yushan Mountain in the Duyangxian district in Fufeng, and it flows into Wei River.' The book 'Qianhanshu'[27] says 'The Qishui River has its source in the Qixian district in Youfufeng.' The district city of Qixian is located on Qishui River. In ancient China it was under the charge of Youfefeng; it is located in the present-day district of Binxian. The works quoted here allow two interpretations of the geographical location of Qishui River. It is possible that the place name Qishui existed in both regions. In any case the name Qishui must be very old, arising at the latest already at the beginning of the Western Zhou Dynasty. The name has been used for over 3 000 years and thus enjoys so-called eternal fame. The Qishui River has its source in Liushuwan west of the community of Zhaoxianzhen in the Linyouxian district (Shaanxi Province), flows to the southeast through the districts of Yongshou, Qianxian and Wugongxian, and empties into the Wei.

The origin of the name Qishui in ancient China has so far not been discussed in the specialized literature. The book 'Shanhai jing' merely mentions that the Qishui River has its source at Yucishan Mountain, but it does not say if lacquer trees grow on the mountain. However, the climate in ancient China was favorable to their growth. Lacquer trees still grow today in the area around the district cities of Linyou and Binxian, and lacquer is produced there. It can be deduced from the historical sources that lacquer trees grew with certainty on both sides of the Qishui River. The origin of the name Qishui must have been directly connected with the lacquer production there.

In Kuodizhi[28] it says that Hu Hai had to build a (lacquer) canal in order to transport lacquer from Nanshan Mountain. Nanshan

肖育檀[7]对中国现代漆树的地理分布进行研究的结果认为大体符合于中国植被区划中的暖温带落叶阔叶林到中亚热带常绿阔叶林地区。这个分布范围相当于北纬25°-41°46′, 东经95°30′-125°20′, 东西约1500公里，南北约900公里(附图2), 这个分布范围与古代相比向南和向西扩展了很多，这是与几千年的人们经济活动的发展有直接关系，按我国行政区来说，包括了21个省(区)的500多个县。其中以陕西、湖北、四川、贵州、云南、甘肃、河南漆树资源最多。全国主要产漆县(产量在100担以上)见表1。[7]

上述重点产漆县共58个，陕西占近1/3，其中产1000担以上的县4个，陕西占2个。足见陕西在全国生漆生产中占有举足轻重的作用。漆树的利用(采割生漆), 促进了漆树的更新，更新中进行选择，人工选择又使漆树优良特性的分化得到发展。我们发现的三倍体漆树产自安康(大巴山), 这种分化是长期利用和选择的结果，它是中国乃至世界迄今为止发现的唯一一个多倍体漆树。足以说明陕西不但产漆多，而且质量优。李时珍云: 漆树人多种之，以金州(今安康)者为佳，故世称金漆。(《本草纲目》) 陶弘景说，今梁州(今陕西汉中)漆最甚、益州(今四川)亦有，广州漆性急，易燥(《本草经集注》)。

《诗经·大雅》: 民之初生, 自土沮漆。……古公亶父，来朝走马; 率西水浒，至于岐下。沮、漆都是水名。西周的祖先原来居住在豳地的沮、漆二水之侧; 为了避开当时北方"狄"人的侵扰，于是逾梁山，渡漆水，而迁居于岐山之下。豳即邠的古字，今陕西彬县一带。梁山在今陕西省乾县西北部。岐山在今陕西省岐山县北。此外，《尚书·禹贡》有漆沮既从之句; 《山海经》有"鲜次之山，漆水出焉"之说。鲜次山亦称俞山，即现在的岐山。《水经注》载:"漆水出扶风杜阳县俞山东北，入于渭"。《前汉书》:"漆水在右扶风漆县"。漆县在漆水之侧，古属右扶风，在今陕西省彬县。从上述引文看，漆水的地理位置有俞山和漆县两种说法，也可能两地都有漆水之名。但无论如何，漆水之得名，应该说是相当古老的，至迟也在西周初期。历经3000多年，直到现在仍然沿用这个名字，可谓流芳千古了。在现在的漆水河，发源于陕西省麟游县招贤镇以西之柳树湾，向东南经永寿、乾县、武功县入于渭河。古代漆水因何得名，尚未找到文献根据。《山海经》在提到鲜次山时，只说"漆水出焉", 并未提山上有漆。依古气候看，适宜漆树生长。至今麟游、彬县一带仍有漆树，而且产漆，可以推断，当时漆水两岸肯定有漆树生长，"漆水"之得名，与当地产漆有直接关系。

《括地志》: 胡亥将运南山之漆而开此(漆)渠。南山指今陕西长安县南之秦岭。清代人编的《长安县志》也有类似记载，抄条如下:

《括地志》: 胡亥将运南山之漆而开此渠，亦未知何据。一云胡亥筑阿房宫开此渠而运南山之漆。按"志"引《汉书》云: 汉穿渠通漆水，故曰漆渠。今《汉书》无此文。

"此渠在县西廿里，旧门县之坎河分水经县界廿里入漕河。今乾河镇东乾河，自香积寺经永安渠，西经楼子村、李家桥入沣(宋以前沣水在沣水之西)，至普济桥东岸复出，北经南北漆村，下流镐水。故道俱存，人犹呼为漆渠。志云下流入漕河，尤兴城堰水经阿城及鱼化之证。"

查陕西省民政局1974年10月版《西安市地图》仍有一条漆渠河，引门南山流入渭河的滈河水，经过秦代阿房宫遗址东侧折向西北，流入沣河。曹金柱1975年到长安县郭杜镇茅坡村附近调查，也发现有一条南北向的河床故道，表土1米以下有大量石沙。据当地老农说，这里正是过去的漆渠。此渠是否秦二世胡亥为运南山之漆而开，目前无更详实资料，但南山(即秦岭)有漆是确定无疑的，秦岭现在还有漆库的美名。

## 三、小结与讨论

中华民族植漆树、用生漆的历史源远流长，漆树起源于中国; 为中国特产，漆树和生漆均居世界第一; 而在国内，从古至今陕西的生漆均占有很重要的位置，为中心产区之一，秦俑工程浩大，用生漆多，生漆何处来? 在几千年前的古代，交通十分不便，就地取材是一捷径，笔者认为秦俑所用之生漆，近者取自秦岭北坡，远者通过古栈道由安康、汉中运来，生漆乃秦地之地道土产，绝非远处之贡品。

秦俑埋于地下，年代久远，现经挖掘，裸露于地面之上，由于环境的变化加之本身的老化，表层难免发生龟裂，重者甚至剥落，保存就成了当务之急。根据生漆的应用，在作为涂料时，往往与桐油掺和在一起使用，特别在古代，那时不可能有什么化学合成涂料，当时油漆器物，纯漆使用时有诸多不便，要掺桐油，油漆器物的油漆即桐油加生漆。现在要保存秦俑，特别是彩绘秦俑，可否用桐油涂于表面，直接涂刷可能破坏表层，如果将桐油喷成雾状，在俑的表面形成极薄的一层膜，既起到保护作用，又无损原物原貌。可较长期的保存，这个建议是一个设想，仅供参考。

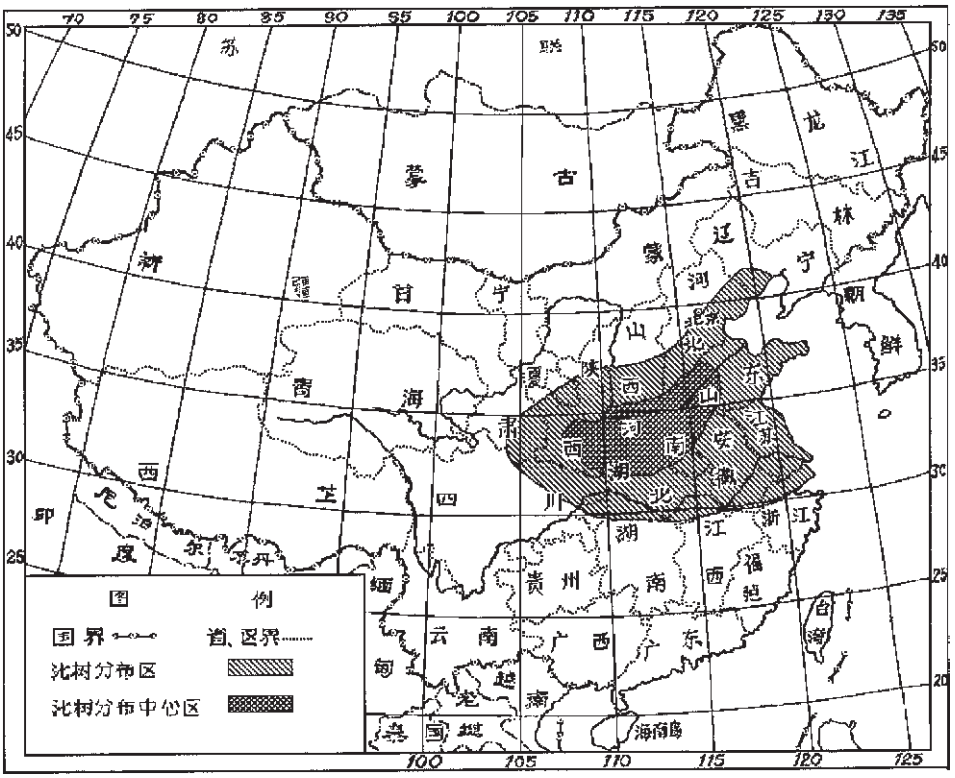



Abb. 1. Verteilung der Lackbäume im antiken China (nach Cao Jinzu)

*Fig. 1. Distribution of lacquer trees in Ancient China (according to Cao Jinzu)*

- Staatsgrenze / *modern state border*
- Grenze der Provinzen bzw. autonomer Gebiete / *borders of provinces or autonomous regions*
- Verteilungsgebiet der Lackbäume / *area with lacquer trees growing*
- Zentrales Verteilungsgebiet / *central area for lacquer trees*

图 1. 中国古代漆树分布示意图 (曹金柱)

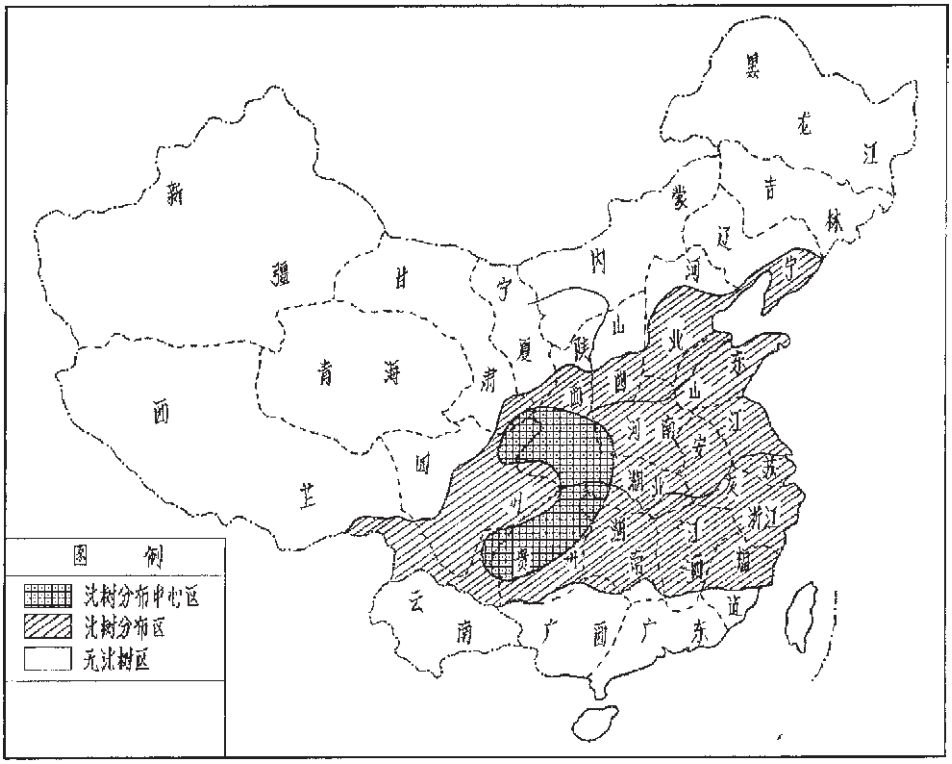



Abb. 2. Verteilung der Lackbäume im heutigen China

*Fig. 2. Distribution of lacquer trees in today's China*

- Zentrales Verteilungsgebiet der Lackbäume / *central area for lacquer trees*
- Verteilungsgebiet der Lackbäume / *area with lacquer trees growing*
- Keine Lackbäume / *no lacquer trees*

图 2. 中国现代漆树分布示意图 (肖育檀)

6 肖育檀: 中国漆树生态地理分布的初步研究,《陕西生漆》, 第 3 期。

7 全国供销总社: 全国生漆主产省产量统计表 (1977-1978)。

nastie entstanden sein. Der Name wird seit über 3 000 Jahren gebraucht und genießt sozusagen ewigen Ruhm. Der Fluß Qishui entspringt in Liushuwan westlich der Gemeinde Zhaoxianzhen im Kreis Linyouxian (Provinz Shaanxi), fließt in Richtung Südosten durch die Kreise Yongshou, Qianxian und Wugongxian und mündet in den Wei.

Woher aber der Name Qishui im alten China kommt, wurde bisher in der Literatur nicht diskutiert. Im „Shanhai jing“ wird nur erwähnt, daß der Fluß Qishui am Berg Yucishan entspringe, nicht jedoch, daß Lackbäume auf dem Berge wachsen. Das Klima im alten China war jedoch günstig für deren Wuchs. Auch heute wachsen noch immer Lackbäume in der Umgebung der Kreisstädte Linyou und Binxian und es wird dort Lack produziert. Aus den Quellen läßt sich schließen, daß Lackbäume sicher beiderseits des Flusses Qishui wuchsen. Die Herkunft des Namens Qishui muß unmittelbar mit der dortigen Lackproduktion zu tun gehabt haben.

In „Kuodizhi“[28] wird berichtet, daß Hu Hai einen (Lack-)Kanal anlegen ließ, um den Lack aus dem Berg Nanshan zu transportieren. Mit dem Berg Nanshan ist das heutige Qinling-Gebirge im Süden des Kreises Changanxian (Provinz Shaanxi) gemeint. In den „Kreisannalen von Changan“, verfaßt in der Qing-Dynastie, liest man: „Hu Hai legte diesen Kanal an, um den Lack aus dem Berg Nanshan zu transportieren.“ Der Anlaß dieses Berichtes ist unbekannt. Manche sagen, daß Hu Hai beim Bau des Palastes Efanggong den Kanal anlegte, um den Lack aus dem Berg Nanshan zu transportieren. Im „Hanshu“[29] wird überliefert: „In der Han-Dynastie wurde der Kanal angelegt, um die Verbindung mit dem Fluß Qishui zu schaffen. Deshalb wird er Lackkanal genannt“. In der Abschrift ist diese Stelle nicht überliefert.

Dieser Kanal befindet sich 10 km westlich der Kreisstadt. Früher floß er unabhängig vom Fluß Xuehe in der Stadt, und mündete 10 km nach der Stadtgrenze in den Cao-Fluß. Der Fluß Dongqian in der heutigen Gemeinde Qianhe fließt vom Tempel Xiangjisi über den Yongan Kanal, im Westen über die Dörfer Louzicun und Lijiaqao in den Fluß Fengshui. (Vor der Song-Dynastie lag das Bett das Fengshui westlich des heutigen Verlaufes). Er tritt am östlichen Ufer der Puji Brücke wieder hervor und fließt im Norden über das Dorf Nanbeiqicun in den Fluß Gaoshui. Das alte Flußbett ist heute noch nachzuweisen und man nennt es, wie früher, Lackkanal. Nach dem „Kuodizhi“ „floß der Kanal in den Cao-Fluß. Der Kanal Xingchengyan, der durch die Orte Echeng und Yuhua fließt, bezeugt diesen Verlauf.“

Auf dem Stadtplan von Xi’an vom Oktober 1974 (herausgegeben vom Amt für Zivilverwaltung der Provinz Shaanxi) ist noch ein Fluß mit dem Namen Lackkanal zu erkennen. Dieser Kanal führt das Wasser des in den Wei-Fluß mündenden Zhao vom Berg Nanshan heran. Der Kanal fließt östlich der Ruine des Qinzeitlichen Palastes Efanggong, biegt später nach Nordwesten ab und mündet in den Feng. 1975 entdeckte Cao Jingzhu im Dorf Maopocun (Gemeinde Guodu, Kreis Changan) ein von Süd nach Nord verlaufendes ehemaliges Flußbett mit einer Geröll- und Sandlage, die ein Meter tief lag. Den ortsansässigen Bauern zufolge verlief genau hier der ehemalige Lackkanal.

Ob der Kanal von Hu Hai, zweiter Kaiser der Qin-Dynastie, zum Transport des Lacks vom Berg Nanshan angelegt wurde, kann heute nicht endgültig belegt werden. Aber es steht zweifellos fest, daß Lack am Berg Nanshan (d. h. im Qinling-Gebirge) produziert wurde und bis heute hat das Qinling-Gebirge noch einen guten Ruf als Lackkammer.

**Zusammenfassung**

Seit langem pflanzt China Lackbäume an und verwendet den Rohlack. Der Lackbaum stammt aus China und das Land ist führend in der Kultivierung des Baumes und des Rohlacks. Shaanxi hat von alters her bei der Produktion des Lacks eine gewichtige Rolle, es ist das Zentrum der Lackproduktion. Die Terrakottaarmee des Kaisers Qin Shihuang ist riesig groß und benötigte eine Menge Lack. Woher kam der benötigte Rohlack? In alten Zeiten, vor ein paar tausend Jahren, waren die Verkehrswege beschwerlich. Die Versorgung mit Rohstoffen aus nächster Nähe war entscheidend. Nach Meinung des Autors stammte der Lack für die Terrakottaarmee von der nördlichen Seite des Qinling-Gebirges, hier war das nächste Vorkommen. Sollte er von ferner gelegenen Gebieten gekommen sein, wurde er von Ankang und Hanzhong auf einem an die Felswand gebauten Holzsteg transportiert. Der Rohlack war also ein heimisches Produkt des Qin-Gebiets und sicher kein Tribut ferner Regionen.

Die Terrakottaarmee war lange Zeit unter der Erde begraben. Heute wird sie ausgegraben und freigelegt. Alterung und Klimaeinflüße führen zu Rissen in der Oberfläche, in ungünstigen Fällen lösen sich die Farbschichten ab. Eine Konservierung ist die dringendste Aufgabe. Die Verwendung des reinen Lacks war in vieler Hinsicht kompliziert. Der Lack mußte daher mit Tungöl[30] vermischt werden, wenn Gegenstände mit Lack überzogen wurden. Der gebrauchsfertige Lack war meist eine Mischung von Tungöl mit Rohlack. Wäre es eine Idee, die Oberfläche der Terrakottasoldaten mit Tungöl einzulassen, um die Figuren bzw. die Malschichten zu konservieren? Ein direkter Auftrag von Tungöl könnte die Oberfläche schädigen. Wenn Tungöl zerstäubt aufgetragen würde, entstünde nur eine hauchdünne Oberflächenbenetzung der Tonfiguren, welche diese eine längere Zeit konservieren könnte, ohne sie zu schädigen. Dies ist ein Vorschlag zur Information und Anregung.

(Aus dem Chinesischen übersetzt von Chen Ganglin)

28 *Kuodizhi (Zusammenfassende Topographie)* entstand in der Tang-Dynastie (618-907 n. Chr.). Das Original ist verloren; die Abschrift datiert aus der Qing-Dynastie (1644-1911) [Anm. d. Übersetzers].

29 *Hanshu (Geschichte der Früheren Han-Dynastie);* auch Qianhanshu genannt. Vgl. Anm. 27 [Anm. d. Übersetzers].

30 Tungöl, synonym „chinesisches Holzöl“, wird aus den Früchten des Tungölbaums *Aleurites fordii* gewonnen [Anm. d. Übersetzers].

*

29 *Hanshu (History of the Han Dynasty)*, also known as Qianhanshu. Compare note 27 [note by the translator].

30 Tung oil, synonymous with Chinese wood oil, is extracted from the fruits of the tung tree *Aleurites fordii* [note by the translator].

Mountain refers to the present-day Qinling Mountains in the southern part of the Changanxian district (Shaanxi Province). The 'District Annals of Changan', recorded in the Qing Dynasty, say that 'Hu Hai built this canal in order to transport the lacquer from Nanshan Mountain.' The reason remains unknown. Some say that Hu Hai built the canal when the Efanggong palace was constructed, in order to transport the lacquer from Nanshan Mountain. In 'Hanshu'[29] it is recorded that 'The canal was built during the Han Dynasty to create a connection with the Qishui River. For this reason it is called the lacquer canal.' This passage is not recorded in the surviving copy of the lost original.

The canal is located 10 kilometers west of the district city. Previously it flowed into the city separately from the Xuehe River, emptying into the Cao River 10 kilometers beyond the city limits. The Dongqian River in the present-day community of Qianhe flows from the Xiangjisi Temple over the Yongan Canal, by the villages of Louzicun and Lijiaqao in the west, and into the Fengshui River. (Before the Song Dynasty the bed of Fengshui River was to the west of its present-day course). On the eastern bank of the Puji Bridge it reappears, flowing in the north by the village of Nanbeiqicun into the Gaoshui River. The old riverbed can still be documented today; as before, it is called lacquer canal. According to 'Kuodizhi' 'the canal flowed into the Cao River. The Xingchengyan Canal that flows through Echeng and Yuhua testifies to this course.'

On the city map of Xi'an from October 1974 (issued by the Shaanxi Province Office of Civil Administration) a river with the name Lacquer Canal can still be identified. This canal carries the water of the Zhao, which empties into the Wei River, from Nanshan Mountain. The canal flows east of the ruins of the Efanggong palace from the Qin period, later curves to the northwest, and empties into the Feng. In 1975 in the village of Maopocun (community of Guodu, Changan district) Cao Jingzhu discovered a former riverbed (running from south to north) with a layer of scree and sand one meter deep. According to the local farmers, this was exactly where the course of the former lacquer canal had run.

It is not possible today to determine definitively if Hu Hai, second emperor of the Qin Dynasty, built the canal in order to transport lacquer from Nanshan Mountain. But it is certain that lacquer was produced at Nanshan Mountain (i. e. in the Qinling Mountains) and that these mountains still have a good reputation today as a source for lacquer.

**Summary**

Lacquer trees have been cultivated and crude lacquer has been utilized in China for a long time. The lacquer tree originated in China, and the country leads in cultivation of the tree and extraction of crude lacquer. Shaanxi has played an important role in the output of lacquer since ancient times; it is the center of lacquer production. The terracotta army of Emperor Qin Shihuang is immense and necessitated a great amount of lacquer. Where did the necessary lacquer come from? In ancient times, a couple of thousand years ago, transportation routes were arduous. It was crucial to have a supply of raw materials from close by. The author's opinion is that the lacquer for the terracotta army came from the north side of the Qinling Mountains, the closest place that it existed. If it came from a region farther away, it would have been transported from Ankang and Hanzhong on a wooden bridge built onto the rock face. The crude lacquer was thus a local product of the Qin area and was certainly not a tribute paid from distant regions.

The terracotta army was buried in the earth for a lengthy period. Today it is being excavated and exposed. Aging and climatic influences are leading to cracks in the surface, in severe cases the pigment layers are detaching. Conservation is the most urgent task. The use of pure lacquer was complicated in many respects; for this reason if it was to be used to cover objects lacquer was mixed with tung oil[30]. The end product was mostly a mixture of tung oil with crude lacquer. How would it be to impregnate the surface of the terracotta warriors with tung oil in order to conserve the figures or their pigment layers? A direct application of tung oil might damage the surface layer. But tung oil could be sprayed on, resulting in a very slight moistening of the surfaces of the clay figures which might conserve them for a long period of time without damaging them. This proposal is intended to offer information and stimulation.

(Translated from the German by Margaret Thomas Will)

The reference 'note by the translator' in the footnotes refers to Chen Ganglin, translator of the Chinese text into German.

林春美

# 中国古代的漆与漆彩陶

从这世纪考古学上所发掘出的文物可以确定，中国人在石器时代已知道使用红色和黑色漆。当时的漆常被涂到木质和陶质的器皿上。河姆渡遗址出土一个涂了一层红色薄漆，仍泛微光的木碗 (图 1)。科学分析这件约有七至八千年历史的样品，和另一件从马王堆出土所取的、约有二千年历史的漆样品，测出这两件样品的红外光谱十分相似。[1]

相反的，论述漆工艺的书籍与无数出土的漆文物，相形之下少之又少。第十世纪才出现第一本有系统报导漆工艺的书，《 漆经 》，但此书已佚失。前代唯一传下有关漆的经典称《 髹饰录 》，作者为黄成 (约 1567-1572)。目前可及的漆著作均依据此艰涩难解的经典，加上本身操作漆的经验撰写成的。[2]

本篇论文将以上述参考书为根本，叙述中国漆的特性。然后，以考古发掘报告为辅，列述漆髹在陶器上的例子，陶器髹漆工艺可能因发现釉和改良了烧陶技术，便逐渐淘汰。加上残存下来的实物因漆的粘附性不良，保存好的就不多了。因此，增列入木质的彩绘漆器为例，以彰显漆的应用技术。

1 河姆渡遗址考古队，浙江河姆渡遗址第二期发掘的主要收获，于:《 文物 》, 5 (1980), 页 5 。刘上莪详细叙述发掘出的商代漆器风格的演变，见刘士莪， 商周时期的漆器，于:《 中国生漆 》, 3 (1985), 页 24-31 。沈福文综述漆的特性，并以图版解说石器时代以来，漆的使用范围和其工艺技术的发展， 见沈福文，《 中国漆艺美术史 》， 北京 1992 。 同样的 Klaus Joachim Brandt 在其图录《 中国漆器 》中也概论中国漆器史， Stuttgart 1988 。

2 1957 年，沈福文等以《 文物参考资料 》第七期为论述漆及其工艺的专刊。 沈福文也在其文「 漆器工艺技术资料简要 」中收集各种漆色的配方，见《 文物参考资料 》, 7 (1957)，页 33-40 。王世襄诠释黄成十六世纪所著的《 髹饰录 》，见王世襄，《 髹饰录解说 》，北京 1983 。

1 Hemudu Yizhi Kaogudui 1980, S. 5. Liu Shi'e gibt eine ausführliche chronologische und stilistische Entwicklung der ausgegrabenen Lackgegenstände der Shang-Zeit. Siehe Liu Shi'e 1985, S. 24-31. Shen Fuwen gibt einen Überblick über die Eigenschaften und erläutert anhand von Abbildungen die Verwendung des Lackes und seine technischen Entwicklungen von der Steinzeit bis heute; Shen Fuwen 1992. Die Geschichte der Lackarbeiten in China hat ebenfalls Brandt 1988 zusammengefaßt.

2 Shen Fuwen u. a. veröffentlichten 1957 eine Reihe von Abhandlungen über Lack in der Zeitschrift über Kulturgüter *Wenwu eankao ziliao,* als Sonderheft Nr. 7. Shen Fuwen hat in seinen Erläuterungen auch Lackrezepte gesammelt; siehe Shen Fuwen 1957, S. 33-40. Wang Shixiang kommentiert und erläutert die „Aufzeichnungen über Lackkunst" von Huang Cheng aus dem 16. Jahrhundert sehr ausführlich; siehe Wang Shixiang 1983.

3 Siehe *Shiji,* S. 2143.

4 Shen Fuwen 1992, S. 5.

*

1 Hemudu yizhi kaogudui 1980, p. 5. Liu Shi'e covers in detail the chronological and stylistic development of the excavated lacquer objects from the Shang Period; see Liu Shi'e 1985, pp. 24-31. Shen - Fuwen gives an overview of the characteristics of lacquer and provides illustrations to explain the use of lacquer and its technical developments from the Stone Age up to the present; see Shen Fuwen 1992. Brandt 1988 has also summarized the history of lacquer work in China.

2 In 1957 Shen Fuwen and others published a series of essays on lacquer in the journal on cultural relics *Wenwu cankao zilao;* no. 7 as a special issue. Shen Fuwen also collected laquer recipes, see Shen Fuwen 1957, pp. 33-40. Wang Shixiang has annotated and explained in great detail 'Records about the Art of Lacquering' by Huang Cheng from the 16th century, see Wang Shixiang 1983.

3 See *Shiji,* p. 2143.

4 Shen Fuwen 1992, p. 5.

5 See Shen Fuwen 1992, pp. 4-5. The information on the composition of lacquer in this revised edition differs from that given in his 1957 article on the technology of lacquer work; see Shen Fuwen 1957, p. 33.

6 Shen Fuwen 1957, p. 37.

7 The Second Divine Emperor of China (209-207 BC) wanted to have his city wall lacquered. The court dwarf, You Zhan, advised him against it: "... The enemy would have difficulty to climb a lacquered wall. It is easy to lacquer the wall. But it is dificult to build a chamber with high humidity (*yinshi,* for the drying of the lacquer)." Compare *Shiji,* p. 3203.

**Lin Chunmei**

# Lack und Lackverwendung auf Ton im frühen China

## *Lacquer and its Use on Clay in Early China*

Nach archäologischen Funden unseres Jahrhunderts läßt sich feststellen, daß roter und schwarzer Lack schon seit der Steinzeit in China bekannt war. Er wurde auf Gefäßen aus Holz und aus Ton angewandt. Nach der Analyse einer dünn rotlackierten Holzschale mit mattem Glanz (Abb. 1) aus der Ausgrabungsstätte Hemudu, ca. sieben- bis achttausend Jahre alt, ist deren Infrarotspektrum dem der ca. zweitausend Jahre alten Lackfilme aus den Grabfunden in Mawangdui sehr ähnlich.[1]

Im Gegensatz zu den zahlreichen Lackfunden ist kaum Literatur zur Technologie der Lackarbeiten erhalten. Erstmals wurde darüber systematisch im 10. Jahrhundert in „Qijing, Buch der Lacke“ berichtet, welches aber leider verlorengegangen ist. Das einzige noch erhaltene Werk vergangener Dynastien über den Lack, *Xiushi lu* (Aufzeichnungen über Lackkunst) stammt von Huang Cheng (ca. 1567-1572). Auf der Basis dieser schwer verständlichen Arbeit und aufgrund eigener Erfahrungen bei der Lackherstellung sind einige Abhandlungen über die Lacktechnologie entstanden.[2] In vorliegender Arbeit wird zunächst anhand der genannten Literatur auf die Eigenschaften des Lackes und dann auf seine Verwendung auf Ton – unter Berücksichtigung der Grabungsberichte – eingegangen. Die Lackverwendung auf Tongefäßen ist vermutlich durch die Entdeckung der Glasur und die verbesserte Brenntechnik verdrängt worden. Die erhalten gebliebenen, mit Lack bemalten Gegenstände sind wegen der schlechten Haftung des Lacks nicht zahlreich. Deshalb wird die Malerei mit Lack auf Holzträgern mitberücksichtigt, um die Lackverwendung darzustellen.

### Eigenschaften des Lacks

Der grauweiße Lacksaft für die Lackarbeiten in China entstammt dem Lackbaum (*Rhus vernicifera*), der zunächst wild in Zentralchina wuchs, jedoch spätestens im vierten Jahrhundert v. Chr. schon kultiviert wurde. Der berühmte Philosoph Zhuang Zhou, der zur Zeit Königs Liang Huiwang (370-335 v. Chr.) lebte, war ehemals Beamter einer Lackplantage.[3]

Der frische Saft wird Rohlack genannt. Er dunkelt durch Oxidation an der Luft schnell kastanienfarben nach und härtet allmählich schwarz aus. Zur Gewinnung des Rohlacks wird zwischen April und August die Rinde an einem fünf- bis zehnjährigen Stamm eingeschnitten; die beste Erntezeit fällt auf die dreißig Tage nach dem dritten Tag der Sommerwende.[4] Der Hauptbestandteil des Rohlacks ist Urushiol (*qifen*, 65-78 %), dessen Anteil auch die Qualität des Rohlacks bestimmt. Die restlichen Bestandteile sind Wasser (13-20 %), Gummen (7 %), Protein (Laccase, d. h. kupferhaltiges Glycoprotein 1,7 %) und Verunreinigungen (1-4 %). Das Protein katalysiert die Oxidation (Aushärtung), ohne Protein würde der Lack die Eigenschaft

Archaeological finds in this century have established that red and black lacquer was already known in the Stone Age in China and was used on vessels made of wood and clay. In an analysis of a wooden bowl (c. 7 000-8 000 years old, from the Hemudu excavation site) with a thin layer of red lacquer that has a dull lustre (fig. 1), the infra-red spectrum was found to be very similar to the lacquer films on grave relics in Mawangdui that are c. 2000 years old.[1] Although there have been numerous findings of lacquer objects, hardly any literature on the technology of lacquer work is preserved. The first systematic account, ‘Qijing, Book of Lacquers’ from the 10th century, is unfortunately lost. The only surviving work from historic dynasties about lacquer is *Xiushi lu* (Records about the Art of Lacquering) by Huang Cheng (c. 1567-1572). Using this difficult work and the experience gained in the production of lacquer, several discussions of lacquer technology have been published.[2] On the basis of this literature the following article will deal first with the properties of lacquer and with the application of lacquer to clay, taking into consideration excavation reports. The use of lacquer on clay vessels was presumably supplanted by the discovery of glazing and by improved firing techniques; because of poor adhesion of the lacquer only a few lacquer-painted clay objects have survived. Therefore lacquer painting on wooden supports will also be considered here in order to illustrate the uses of lacquer.

### Properties of Lacquer

The grayish white lacquer juice for the lacquer work in China comes from a tree *(Rhus vernicifera)* that originally grew wild in central China; its cultivation began at the latest in the 4th century B.C. The famous philosopher Zhuang Zhou who lived at the time of King Liang Huiwang (370-335 BC) was once an administrator on a lacquer plantation.[3]

The fresh juice is called raw lacquer. Exposed to air, it darkens quickly through oxidation to a chestnut color and gradually hardens to black. To extract the raw lacquer the bark on a trunk that is five to ten years old is cut between April and August; the best time for harvest is during the 30 days after the third day of summer solstice.[4] The main component of raw lacquer is urushiol (*qifen*, 65-78 %); its percentage also determines the quality of the raw lacquer. The remaining components are water (13-20 %), gums (7 %), protein (*laccase*, i. e. copper containing glycoprotein 1.7 %) and contaminants (1-4 %). The protein catalyzes the oxidation (hardening); without protein the lacquer loses its property of hardening naturally.[5] Natural hardening can only take place in a climate-controlled environment with a relative humidity of c. 75-85 % and a constant temperature of 25-30 degrees centigrad.[6] This property was already known in the third century BC.[7]

漆的特性

中国漆器所用的灰乳色漆汁采自漆树 (Rhusvernicifera)。这种漆树原来野生于中国中原各山区，但从活动於梁惠王 (公元前 370-335) 时期的名哲学家庄周曾任漆园吏[3]的史实，可以确定最晚在战国时期，公元前第四世纪已有人工栽培的漆树了。

新鲜的漆汁称为生漆。它易于空气中氧化成赭色，逐渐干硬后变成黑色。漆树长到五至十年之间适宜收割。收割季通常在四月至八月，以三伏天，即夏至第三天以后那三十天，割下的漆质最佳。[4]

生漆的主要成分是漆酚，约占 65 %-78 %，其含量越多漆质越佳。其余的成分有水 (13-20 %)，树胶质 (约 7 %)，含氮物质 (约 1.7 %) 和杂质 (1-4 %)。含氮物质是一种含有酵素的蛋白质，它能促进漆酚氧化。没有它，生漆就失去自然干燥的特性。[5] 这种自然干固的过程只能在特定的气候之下进行，处理干固漆环境的相对湿度得保持约 75-85 %，温度维持在摄氏 25° C 到 30° C 之间。[6] 漆的这种特性已在公元前第三世纪为人所知。[7] 在干燥过程中，盐、植物油和酸会妨凝漆的干燥和干固。漆只要一干固，就能耐酸，耐碱，耐热，埋藏在水土中，百年之后也不腐蚀，还能保有光泽。[8] 这种光泽也因处理工艺的不同而有所别。[9]

漆虽然有坚牢的特性，但用各种不同质料做成胎的漆器却会毁坏。为害最烈的是阳光直射，漆片失去一定的水分会翘卷而断裂。法朗克 (Frank) 认为："危害漆器最大的是相对湿度太低和气温不定。瓷器和金属器上漆皮的收缩度和其胎地的延展性不同，容易产生裂隙，促成漆皮脱落。尤其这种胎地的漆器因其胎平滑，漆皮附着性差，更易成块或成片脱失"。[10]

其实，漆皮只在其水份脱失时才敏感。重要的是：防止日晒和保持收藏处的正常相对湿度和温度。漆皮也可以用腊小心地薄涂一层。这样，不仅能滋润漆皮，还能隔绝空气，且附加以腴润的光泽。[11]

5 Siehe Shen Fuwen 1992, S. 4-5. Die Angaben zur Lackzusammensetzung in dieser verbesserten Ausgabe weichen von denen in seinem Artikel über die Technologie der Lackarbeiten 1957 ab; siehe Shen Fuwen 1957, S. 33.
6 Shen Fuwen 1957, S. 37.
7 Der zweite Gottkaiser von China (209-207 v. Chr.) wollte seine Stadtmauer lackieren lassen. Der Hofzwerg, You Zhan, riet ihm ab: „... Die Feinde können schwer auf die lackierte Mauer klettern. Es ist auch einfach, die Mauer zu lackieren. Aber es ist schwierig, eine Kammer mit hoher Luftfeuchtigkeit (*yinshi*, für die Trocknung des Lackes) zu bauen." Vgl. *Shiji*, S. 3203.
8 Shen Fuwen 1992, S. 5.
9 Vgl. Shen Fuwen 1957, S. 33-34; Wang Shixiang 1983, S. 46 ff.
10 Franke 1976, S. 5.
11 Wang Zhimin 1957, S. 45-47.
12 Ren Shinan 1984, S. 145.

*

8 Shen Fuwen 1992, p. 5.
9 Compare Shen Fuwen 1957, pp. 33-34; Wang Shixiang 1983, pp. 46 ff.
10 Franke 1976, p. 5.
11 Wang Zhimin 1957, pp. 45-47.
12 Ren Shinan 1984, p. 145.

*

3 见《 史记 》，卷 63，老子、韩非列传第三，页 2143 。
4 沈福文 1992，页 5 。
5 沈福文 1992，页 4-5 。新版中，漆成分的比例与 1957 年论漆工艺技术文中有所出入，见 1957，页 33 。
6 沈福文 1957，页 37 。
7 秦二世 (公元前 209-207) 想漆其城墙，优旃劝他说：「 … 漆城荡荡，寇来不敢上！即欲就之，易为漆耳，颜难为阴室。」见《 史记 》，卷 126，滑稽列传，页 3203 。
8 沈福文 1992，页 5 。
9 参见沈福文 1957，页 33-34 。王世襄 1983，页 66 起。
10 Franke 1976，页 5 。
11 王志敏 1957，页 45-47 。

Abb. 1. Ausgrabungsstätte Hemudu, rot lackierte Holzschale
*Fig. 1. A red lacquered wooden bowl from the Hemudu excavation*
图 1. 河姆渡遗址出土的髹红漆木碗

Abb. 2. Meiyan, Kreis Wuxian, Provinz Jiangsu, graues Tongefäß, goldbrauner Lackdekor mit Saiten- und Schnurmustern

*Fig. 2. Meiyan, Wuxian district, Jiangsu Province, grey clay vessel, decorated with lacquer in gold-brown card and string patterns*

图 2. 江苏省吴县梅堰出土的灰陶罐，以金黄色漆彩绘成弦文和丝绞文

verlieren natürlich zu trocknen.[5] Die natürliche Erhärtung kann nur in einer klimatisierten Umgebung stattfinden, bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 75-85 % und einer ständigen Temperatur von 25-30° C.[6] Diese Eigenschaft war schon im 3. Jahrhundert v. Chr. bekannt.[7] Während des Trocknungsvorgangs können Salz, Pflanzenöl und Säure Trocknung und Aushärtung des Lackes verhindern. Völlig erhärtet ist der Lack beständig gegen Säuren, Alkalien und Hitze, zersetzt sich auch nach jahrhundertelanger Lagerung im feuchten Boden nicht und bewahrt selbst noch den Glanz,[8] der von den verschiedenen Verarbeitungstechniken abhängig ist.[9]

Obwohl der Lack selbst fast „unzerstörbare“ Eigenschaften besitzt, sind Lackarbeiten auf den verschiedenen Trägern nicht unverwüstlich. Direkte Sonneneinstrahlung schadet ihnen am meisten und durch erheblichen Wasserverlust wölbt sich der Lackfilm und bricht. Nach Franke entstehen die „häufigsten Schäden an Lackgegenständen durch eine zu niedrige Luftfeuchtigkeit und durch zu schnelle Temperaturschwankungen. Bei einem Porzellan- oder Metallobjekt schwindet die Lackhaut aufgrund der sehr unterschiedlichen Ausdehnungkoeffizienten und es entstehen Risse und Sprünge im Lack. Besonders an diesen Stücken gehen oft große Lackschollen verloren, da sie auf dem glatten Untergrund schlecht haften.“[10]

Der Lackfilm an sich wird nur bei Verlust des Wasserbestandteils empfindlich. Wichtig sind der Schutz vor Sonneneinstrahlung und die Aufbewahrung der Lackarbeiten bei normaler Temperatur und Feuchtigkeit. Den Lackfilm kann man noch mit Wachs dünn und sorgfältig überziehen. So wird die Oberfläche des Lackfilms nicht nur gesättigt, sondern auch von der Luft isoliert; er bekommt darüber hinaus noch einen schimmernden Glanz.[1]

**Lackverwendung**

Seit 1955 wurden einige steinzeitliche Stätten an der Ostküste in den Provinzen Jiangsu und Zhejiang nach und nach ausgegraben. Sie wurden nach den ersten Fundorten und den verschiedenen repräsentativen Fundtypen in die Hemudu-Kultur (ca. 5005–3380 v. Chr.), die Majiabin-Kultur (ca. 4325-3230 v. Chr.) und die Liangzhu-Kultur (ca. 3100-2200 v. Chr.) eingeteilt.[12] Die ausgegrabenen Funde dieser Kulturen zeichnen sich durch ihre Lackwaren aus. In den ersten Kulturschichten der Hemudu-Kultur ragten neben realistischen Tier- und Pflanzendarstellungen die Lackwaren heraus. Außer der genannten rot lackierten Holzschale aus der dritten Kulturschicht wurden noch sieben lackierte Holzbehälter und drei mit Lack verzierte Tonfragmente aus der vierten Kulturschicht gefunden. Die tönernen Träger unter den braunen und schwarz-rötlichen Fassungen wurden aus

During the drying process salts, vegetable oils and acids can prevent drying and hardening of the lacquer. When fully hardened lacquer is resistant to acids, alkalis and heat; it does not decompose even after centuries in damp ground; and it even preserves the lustre[8] that results from various techniques of workmanship.[9]

Although the lacquer itself has an almost ‘indestructible’ character, lacquer work on various supports is not everlasting. Direct sunlight causes the most damage; significant loss of water causes the lacquer film to arch and break. According to Franke, the ‘most common damages on lacquer objects result from humidity that is too low and from rapid changes in temperature. On a porcelain or a metal object the lacquer film shrinks because of the very different expansion coefficients, and cracks and fissures arise in the lacquer. Particularly on these pieces large blocks of lacquer are often lost because they adhere poorly to the smooth underground.’[10]

The lacquer film itself is only sensitive to the loss of its water component. Protection from solar radiation is important as is the storage of lacquer work at normal temperatures and humidity. The lacquer film can be carefully and thinly coated with wax. The surface of the lacquer film is thus not only saturated but is also isolated from the air; moreover it takes on a shimmering lustre.[11]

**Use of Lacquer**

Since 1955 several Stone Age sites on the east coast in the provinces of Jiangsu and Zhejiang have gradually been excavated. They have been classified, in accordance with the initial place of discovery and the various representative types of findings, as belonging to the Hemudu Culture (c. 5005-3380 BC), the Majiabin Culture (c. 4325-3230 BC) and the Liangzhu Culture (c. 3100-2200 BC).[12] The findings excavated from these cultures

漆的应用

1955 年以来不断地在浙江和江苏两省发掘出石器时代的遗址。这些遗址因其发掘地与不同典型的出土文物而分别称为河姆渡文化 (约公元前 5005-3380)，马家浜文化 (约公元前 4325-3230) 和良渚文化 (约公元前 3100-2200)。[12] 这些原始文化区的出土文物中尤其以涂漆的器皿最为突出。

河姆渡最早的文化层中，除了发达的手工艺，如写实的动物和植物纹饰之外，以漆器最为突出，除了上面所提到的红漆木碗是出自第三文化层之外，从第四文化层还发掘出七件上漆的木筒和三片漆绘彩陶残片。这些漆上棕、黑两色的陶片是含有植物茎叶碎末的夹炭黑陶，在 800° C 至 850° C 度之间烧成。[13] 其咖啡色及黑褐色的「色彩浓厚，有光泽」[14]。

约晚一千年的良渚文化也出土了无数质地较坚硬、细致，又施了一层薄漆的黑陶，其烧成温度提高到约在 940° C ± 20° C 上下。良渚文化庙前遗址出土的几片黑陶残片，上面涂了一层薄薄的棕色漆，[15] 部分翘卷，无其它彩绘层。江苏省吴江新石器时代遗址也发现了两件漆陶器。[16] 出土于梅堰的是高和腹径各为 8.6 公分的灰陶罐 (图 2)，其颈、腹上所装饰的弦文和丝绞文呈金黄色。另一件出土于团结村的漆陶杯 (高 10.3 公分) (图 3) 纹饰由不掺颜料的棕色薄漆所绘成，其干缩、剥翘的情况与庙前遗址的漆陶相仿。两件漆彩绘陶均藏于南京博物院。[17]

商代 (约公元前 1650-1050 年) 已有很多上了漆的日常用品。这些漆器的胎本身多半已腐朽。但从其残存漆片的光泽和鲜艳色彩[18]还能认出其纹饰，它们与当时青铜器上的纹饰极为相似：饕餮纹、夔纹、雷纹、蕉叶纹等，甚至还有镶嵌以蓝宝石或蚌片的纹饰。有一件由四片残片粘对成的漆绘陶片也从其连云雷纹和残存的饕餮眼睛可以窥见其仿铜器花纹。[19] 河北省藁城县台西村商代遗址出土的漆器已具薄板胎 (图 4)，黑漆底上呈现出浮雕式的饕餮和雷纹。此外，还在雕绘的纹饰之间镶嵌了蓝宝石。这些「漆面乌黑发亮，很少杂质，朱地粉状颗粒细而难辨」。[20] 商代除漆彩日常用品之外，还漆木棺椁。按刘士莪，棺上一般涂红、黄色漆，有的涂漆数层。少数髹漆棺上还彩绘粉红、杏黄、黑和白等几何图纹。[21]

西周 (公元前 1050-771) 和春秋 (公元前 722-481) 时期除了上述的漆用品之外，还发现在木质的弓、车和皮盾上涂漆。丰镐地区的西周墓中出土不少镶嵌各形状的蚌饰漆器[22]。一件西周时期墓葬的木胎酒器用金箔装饰。[23] 漆的使用范围已增扩，且漆税也相当

Abb. 3. Tuanjie, Kreis Wuxian, Provinz Jiangsu, grauer Tonbecher mit hauchdünnem, rein braunem Lack, mit Mustern dekoriert

*Fig. 3. Tuanjie, Wuxian district, Jiangsu Province, grey clay cup with very thin brown lacquer decorated with patterns*

图 3. 江苏省吴县团结村出土的灰陶杯，以薄薄的棕色纯漆涂布，绘纹装饰

12 任式楠 1984, 页 145。
13 河姆渡遗址考古队 1980, 页 11。
14 浙江省文物管理委员会/浙江省博物馆 1978, 页 64。
15 资料于 1995 年 5 月实地考察浙江文物时取得。
16 江苏省文物工作队 1963, 页 313。此文第 317 页列表描述科学分析以及和其他样品比较的结果。
17 河姆渡遗址考古队 1980, 页 318。
18 河北省博物馆/河北省文管处台西发掘小组 1974, 图版壹。
19 1975 年安阳殷墟的新发现，于:《考古》, 4 (1976), 页 268。
20 如注 18。
21 刘士莪 1985, 页 25。
22 如上，页 26。
23 中国科学院考古研究所/北京市文物工作队 1984, 页 416。

mit Reisstroh gemischtem Lehm hergestellt und zwischen 800 und 850° C gebrannt.[13] Ihre „pigmentierte Schicht war intensiv, dick und glänzend“[14] (Abb. 2).

In der etwa eintausend Jahre späteren Liangzhu-Kultur wurden zahlreiche feinere, härtere, schwarze Tongefäße mit Lacküberzug ausgegraben, deren Brenntemperatur auf 940° C erhöht war.

Einige schwarze Tonbruchstücke, die bei der Grabung Miaoqian der Liangzhu-Kultur freigelegt wurden, waren mit einer dünnen braunen Lackschicht überzogen.[15] Diese ist teilweise aufgewölbt und weist keine zusätzliche Farbfassung auf. In der jungsteinzeitlichen Fundstätte im Kreis Wujiang (Provinz Jiangsu) wurden ebenfalls zwei lackierte Tonobjekte entdeckt (Abb. 3).[16] Abbildung 2 zeigt ein in Meiyan ausgegrabenes graues Tongefäß, dessen Höhe und größter Durchmesser 8,6 cm betragen. Es ist am Hals- und Bauchbereich mit Saiten- und Schnurmuster in goldbrauner Farbe dekoriert. Im Dorf Tuanjie wurde ein Tonbecher mit Lackgrundierung ausgegraben. Sein Muster wurde mit dem hauchdünnen braunen Lack gemalt, der keinerlei zusätzliche Pigmente enthält. Der Lack der Tonbecher blättert bei Austrocknung ab, ähnlich den Tonbruchstücken aus der Fundstätte Miaogian. Zwei mit Lack bemalte Tonstücke befinden sich heute im Nanjing Museum.[17]

In der Shang-Zeit (ca. 1650-1050 v. Chr.) wurden viele Alltagsgeräte lackiert. Die Trägermaterialien selbst sind heute meist zersetzt. Auf den „glänzenden und farbfrischen“[18] Überresten der Lackfilme sind die mit Lack gemalten Verzierungen noch gut erkennbar und gleichen den Mustern auf den ebenso alten Bronzegegenständen: *Taotie-*, Drachen-, Donner-, Bananenblatt-Muster und sogar Einlegearbeiten mit Türkis oder Muscheln. Ein Tonfragment, aus vier Bruchstücken bestehend, belegt durch das Donner- und *Taotie*muster die Nachahmung von Bronzegegenständen.[19] Funde aus der Grabungsstätte im Dorf Taixi beim Kreis Gaocheng in der Provinz Hebei (Abb. 4) zeigen mit rotem Lack gemalte Taotie- und Donner-Muster auf schwarz grundiertem dünnem Holzträger. Die Muster sollen vorab als Hochrelief herausgearbeitet worden sein. Außerdem sind noch eingelegte Türkise zwischen den gemalten bzw. geschnitzten Mustern zu sehen. Dieser Lack soll sehr wenig Verunreinigungen enthalten, die Korngröße des Rotpigments soll sehr fein und kaum erkennbar sein.[20]

Außer Alltagsgegenständen wurden in der Shang-Zeit auch Holzsärge lackiert. Nach Liu Shi’e wurden diese im allgemeinen rot oder gelb grundiert, manche zeigen mehrere Lackschichten. Auf wenigen Särgen waren noch geometrische Muster in Rosa, Aprikosengelb, Schwarz und Weiß auf den Lackgrund gezeichnet.[21]

are distinguished by their lacquer work. In the first cultural layer of the Hemudu sites in addition to realisitc depictions of animals and plants the lacquer work stood out. Besides the abovementioned red lacquered wooden bowl from the third cultural layer, there were seven lacquered wooden vessels and three clay fragments with lacquer decorations from the fourth cultural layer. The earthen supports under the brown and black-reddish lacquer layers consist of loam mixed with rice straw; they were fired between 800 and 850 degrees centigrad.[13] Their ‘pigmented layer was intensive, thick and lustrous’[14] (fig. 2).

Numerous thinner, harder black clay vessels with lacquer coatings were excavated from the Liangzhu Culture, which dates from about one thousand years later. The firing temperature for these had risen to 940 degrees centigrad.

Some black clay fragments with a thin brown lacquer layer from the Liangzhu Culture have been excavated at Miaoqian.[15] It is possible to see that the surviving primed layer has arched; painted layers are not extant. In Meiyan in the Wujiang district (Jiangsu Province) two clay objects with lacquer layers were discovered (fig. 3).[16] Figure 2 shows a grey terracotta vessel excavated at Meiyan of a size and maximum diameter of 8.6 cm. It is decorated in the upper part with cord and string patterns in a gold-brown colour. In the village Tuanjie a clay cup with a lacquer primer was excavated. A pattern was painted with a very thin layer of brown lacquer that does not contain any additional pigments. The lacquer layer flakes off because of drying out, comparable to the day fragments from the excavation site Miaogian. Two fragments of clay vessels painted whit lacquer today are in the Nanjing Museum.[17]

In the Shang Period (c. 1650-1050 BC) many everyday utensils were lacquered. The support materials themselves have mostly disintegrated by now. The decorations painted in lacquer are still easily discerned on the ‘lustrous and fresh-colored’[18] remnants of the lacquer films. They are similar to the patterns on bronze objects from the same period: *t’ao-t’ieh*, dragon, thunderbolt and banana-leaf patterns and even inlay work with turquoise or shells. A clay fragment that has been put together from four pieces also documents with its thunderbolt and *t’ao-t’ieh* pattern the imitation of bronze objects.[19] Findings from an excavation site in the village of Taixi in the Gaocheng district in Hebei Province (fig. 4) show *t’ao-t’ieh* and thunderbolt patterns painted with red lacquer on a thin wooden support primed in black. The patterns were supposedly first worked out as a high relief. In addition inlaid turquoise can be seen between the painted or carved patterns. This lacquer is said to have very few contaminants; the size of the grains of the red pigment is very fine and hardly discernible.[20]

13 Hemudu yizhi kaogudui 1980, S. 11.
14 Zhejiangsheng wenwu guanli weiyuanhui 1978, S. 64.
15 Feststellung bei einem Besuch des Archäologischen Instituts der Provinz Zhejiang im Mai 1995.
16 Jiangsusheng wenwu gongzuodui 1963, S. 313. Auf der Seite 317 sind die Untersuchungsmethoden, Vergleichsproben und die Ergebnisse tabellarisch aufgelistet.
17 Jiangsusheng wenwu gongzuodui 1963, S. 318, Anm. 3.
18 Hebeisheng bowuguan 1974, Abb. 1.
19 *1975 nian Anyang Yinxu de xin faxian* 1976, S. 268.
20 Vgl. Anm. 18.
21 Liu Shi’e 1985, S. 25.

13 Hemudu yizhi kaogudui 1980, p. 11.
14 Zhejiangsheng wenwu guanli weiyuanhui 1978, p. 64.
15 Determined during a visit to the Archaeological Institute of Zhejiang Province in May 1995.
16 Jiangsusheng wenwu gongzuodui 1963, p. 313. The methods of investigation, the comparative experiments and the results are tabulated on p. 317.
17 Jiangsusheng wenwu gongzuodui 1963, p. 318, note 3.
18 Hebeisheng bowuguan 1974, fig. 1.
19 *1975 nian Anyang Yinxu de xin faxian* 1976, p. 268.
20 See note 18.

Abb. 4. Taixi bei Gaocheng der Provinz Hebei, Fragmente einer 1973 ausgegrabenen Lackarbeit

*Fig. 4. Fragments of lacquer ware excavated in 1973 from the village of Taixi near Gaocheng in Hebei Province*

图 4. 1973 年河北藁城台西发掘出的漆残片

高，约占四分之一。[24] 它不只用来装饰和粘贴，还用来保护加固器物。这种功能在 1978 年出土的五件木质衣箱最能表现出来。衣箱因里外均髹了漆而木料被封密了，箱内物品均已朽烂，但髹漆木箱上面的彩绘保存得很好。其中有件衣箱盖上 (图 5) 以红漆在黑底漆衣上绘了北斗星，其周围依位置标写二十八星宿，两旁各绘象徵东、西方的青龙和白虎。[25] 尽管漆应用的范围广泛，但却在各发掘报告中找不到漆彩陶的例子。报告的重点放在报导商代发现的釉，分析西周以来釉的进展，以及高岭土的发现。这些早期的釉产品在考古学上被称为釉陶。[26]

战国时期 (公元前 453-221) 的生产力因社会变迁而突飞猛进。加上铁器普遍使用又促进手工业生产技术。从出土文物上来看，青铜礼器制作衰落，髹漆或漆彩绘的日用品大量增加。

按沈福文，信阳长关台二号墓除了许多精美漆器之外，还出土一些漆彩陶残片，其漆皮翘卷甚至脱落。[27] 那些保存良好的漆器不仅展现其应用广泛，还彰显了精湛的制作技巧和富于艺术的纹饰。除了上述各种漆器外，还在乐器和奁盒上髹漆。有些漆器胎已相当薄，有的用薄木片，有的用漆灰制成。在胎骨完成之后，漆糊裱上麻布，再刮漆灰。经过打磨平顺之后，髹漆彩绘。尤其，胎骨模型在完成刮漆灰后脱出，仅存麻布和漆灰。这种胎骨就叫夹绽胎，是一种崭新的漆胎技术。[28] 这时期漆器的纹饰与铜器纹饰类似，开始风行生活景象的描绘，画在漆底上的彩绘颜料自然增加。再加上漆绘的技术比雕刻和镶嵌更简单，生动的绘画更可能。

1957 年河南省信阳长关台出土战国中期漆彩乐器锦瑟 (图 6) 的漆皮。它们展现了漆器富丽的色彩，并

22 Liu Shi'e 1985, S. 26.
23 Zhongguo kexueyuan kaogu yanjiusuo 1984, S. 416.
24 Liu Shi'e 1985, S. 30.
25 Suixian leigudun yihaomu kaogu fajuedui 1979, S. 10.

*

21 Liu Shi'e 1985, p. 25.
22 Liu Shi'e 1985, p. 26.
23 Zhongguo kexueyuan kaogu yanjiusuo 1984, p. 416.
24 Liu Shi'e 1985, p. 30.

*

24 见刘士莪 1985，页 30。
25 随县擂鼓墩一号墓考古发掘队 1984，页 416。
26 张长寿 1984，页 328-332。
27 沈福文 1992，页 20。陈绍棣概述先秦漆器时提到陶胎，但没举例，见陈绍棣 1983，页 6。
28 沈福文 1992，页 24。也见王世襄 1983，页 165-167。Brandt 也详述此技术，1988。

Aus der Westlichen Zhou-Zeit (ca. 1050-771 v. Chr.) und der Zeit der Frühlings- und Herbstannalen (722-481 v. Chr.) sind zusätzlich zu den oben genannten Arten von Gegenständen noch lackierte Holzbögen, Holzwagen und Lederschilde erhalten. Viele Ziergegenstände mit Muschelschalen, ergänzt mit Lackzeichnungen auf der Lackgrundierung wurden ausgegraben.[22] Ein lackiertes Weingefäß aus Holz, gefunden in einem Grab aus der Westlichen Zhou-Zeit, ist mit Goldfolie verziert.[23]

Die Anwendungsbereiche des Lackes waren weit gefächert und schon früh wurde eine sehr hohe Lacksteuer, ca. ein Viertel des Gewinns, eingetrieben.[24] Der Lack diente nicht nur zur Dekoration und zur Verklebung, sondern auch zur Konservierung von Gegenständen. Dies wird z. B. an fünf 1978 ausgegrabenen hölzernen Kleidertruhen deutlich. Diese Holztruhen waren durch den Lack dicht abgeschlossen; die Kleider waren zersetzt, die Malerei auf den Truhendeckeln jedoch ziemlich gut erhalten: 28 mit dickflüssigem, rotem Lack auf den schwarzen Lackgrund gemalte Sternzeichen in ihrer korrekten Anordnung sind dargestellt (Abb. 5). Rechts auf der Abbildung steht ein Tiger für Westen, links ein Drache für Osten und in der Mitte finden sich 26 Schriftzeichen – die Namen der Sternbilder.[25]

In addition to everyday utensils, in the Shang Period wooden caskets were also lacquered. According to Liu Shier in general these were primed in red or yellow; some show several lacquer layers. On a few caskets geometric patterns in pink, apricot yellow, black and white were drawn on the lacquer ground.[21]

In addition to the types of objects mentioned above, lacquered wooden bows, wooden wagons and leather shields are also preserved from the Western Zhou Period (c. 1050-771 BC) and from the period of the Spring and Autumn Annals (722-481 BC). Many objects decorated with shells and lacquer drawings on a lacquer ground have been excavated.[22] A lacquered wine vessel made of wood, found in a grave from the Western Zhou Period, is decorated with a gold film.[23]

Lacquer was used in a broad range of fields. Already in early times a very high lacquer tax, approximately one quarter of profits, was collected.[24] The lacquer served not only for decoration and as an adhesive but also for the conservation of objects. This becomes clear in the case of five wooden trunks of clothes that were excavated in 1978. The wooden trunks were tightly closed because of the lacquer; the clothes were decomposed but the paintings on the trunk lids were rather well preserved: 28 astro-

Abb. 5. Grab des Marquis Yi von Zeng (5. Jh. v. Chr), 1978 entdeckter Truhendeckel mit 28 Sternzeichen

*Fig. 5. Twenty-eight zodiac signs on the lid of a trunk found in 1978 in the grave of Marquis Yi from Zeng (5th c. B.C.)*

图 5. 1978 年曾候乙墓出土彩黑漆衣箱的箱盖

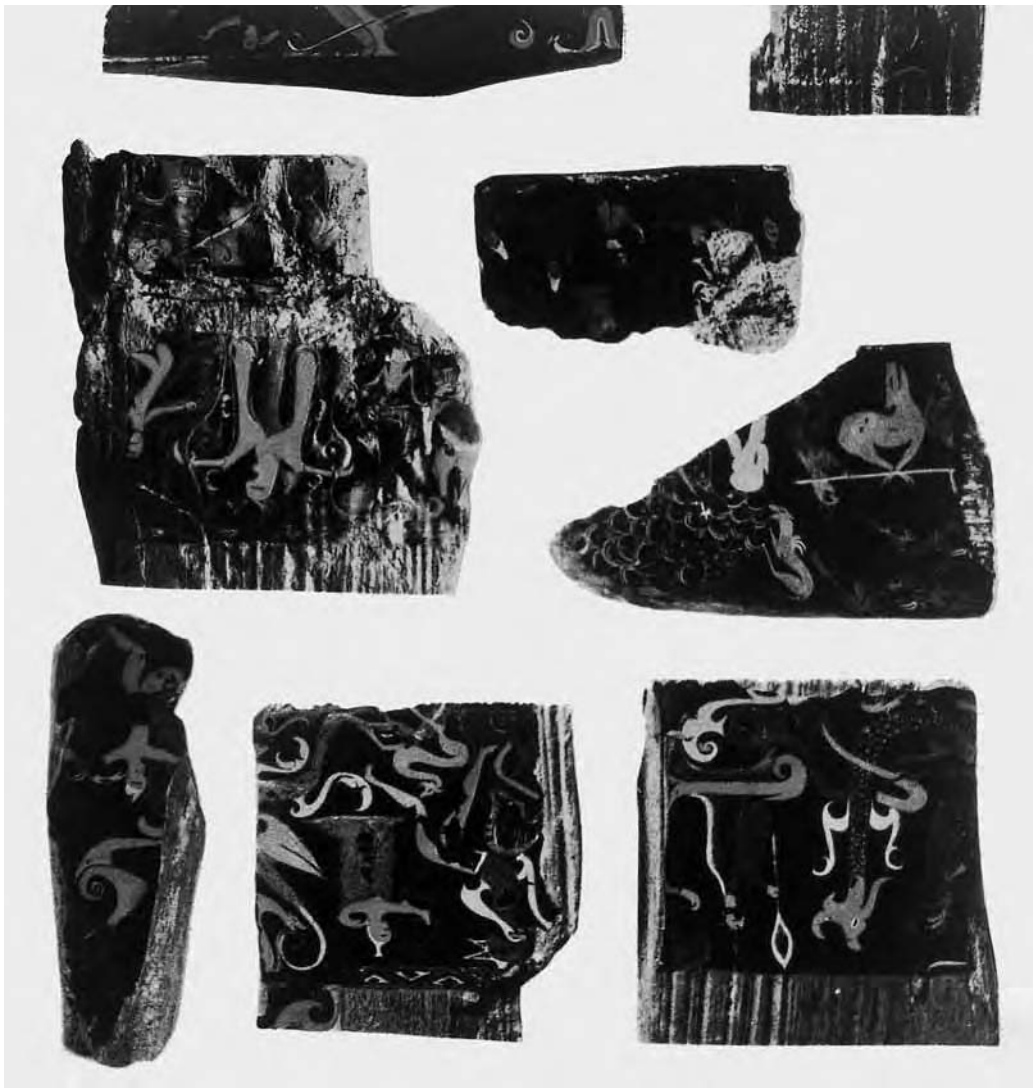


Abb. 6. Changguantai bei Xinyang, Provinz Henan, Fragmente einer 1956 entdeckten Zither

*Fig. 6. Fragments of a zither found in 1956 in Changguantai near Xinyang, Henan Province*

图 6. 1956 年从信阳长关台战国墓葬中出土的锦瑟漆残片

以龙，一些狩猎、歌舞和餐饮等景象来表现神话故事。故事中的形象用红、黄、绿、棕、金或灰色绘成。鱼鳞纹和云纹图案的纹饰中点有无数小如尘埃的金点，[29] 在阳光下仍闪出灿烂的光辉。

按复制上述锦瑟的报告，石黄和灰绿以油为粘接剂，而珠红和赭红则调漆。因此，保存恶劣的珠红和赭红色都是成片脱落，而石黄、灰绿则成粉状脱落。原因是油料不管是菜油，芝麻油或桐油[30]都好，埋藏久了被分解殆尽。

秦朝 (公元前 221-206) 的漆艺发展得更精进，已能用半透明漆罩在以漆为底的纹饰上形成暗花。[31] 这时期的漆器和其他工艺美术品一样，均勒上工师或作坊之名，成为极为普遍的日常用品。从报导秦墓葬的论文中，可见普遍使用漆器的现象反映在湖北云梦睡虎地墓葬的出土文物中。按报告，日常漆器占了出土文物

29 陈大章/贾峨 1958, 页 26-28 。参阅沈福文 1992, 页 19 。

30 陈大章/贾峨 1958, 页 28 。陈绍棣引元末杂记《 辍耕录 》说明: 生桐油炼热加密陀僧 (PBO) 催化，便为熟油。可以入漆和色。用熟桐油调的颜色鲜亮又灿丽。见陈绍棣 1983, 页 7 。 索予明报导仿制西汉 (第三世纪) 调色过程如下：纹饰用朱、黄、绿、白四色……，朱与黄是混合漆与桐油调制，绿与白纯用桐油，见索予明 1990, 页 310 。王世襄在解说《 髹饰录 》时引用古代资料说明用油调的情况，其结论如下: 「 商、周、战国时期调油色很可能用的是菜油，而魏晋南北朝以后，麻油核桃油也逐渐被使用，自宋代起则主要用桐油了 」。见王世襄 1983, 页 36 。

31 陈绍棣 1984, 页 10 。沈福文报导暗花的工序，见沈福文 1957, 页 40 。

Trotz der breiten Anwendung des Lacks ist Lackmalerei auf Gefäßen aus Ton in den Ausgrabungsberichten nicht erwähnt. Stattdessen werden die Weiterentwicklung der Glasur auf Tongefäßen aus der Shang-Zeit und die Entdeckung des Kaolins hervorgehoben. Die vorherigen Produkte mit Glasur werden in der Archäologie „glasierte Tongefäße“ genannt.[26]

In der Zeit der Streitenden Reiche (453-221 v. Chr.) war die Produktion durch gesellschaftliche Umwälzung enorm erhöht. Hinzu kam die Verbreitung von Eisenwerkzeugen, welche die Produktivität des Handwerks steigerten. Die bis dahin üblicherweise aus Bronze gefertigten Ritualgeräte waren nicht mehr so verbreitet, statt dessen verstärkte sich die Nachfrage nach Alltagsgegenständen, die mit Lack bemalt oder aus Lack gefertigt waren. Nach Shen Fuwen wurden in Changguantai bei Xinyang im Grab Nr. 2 neben prächtigen Lackarbeiten auch einige Tongefäße mit Lackmalerei aus dieser Zeit entdeckt. Ihre pigmentierten Schichten hafteten schlecht, sie wölbten sich auf und manche fielen ab.[27] Dagegen zeigen die gut erhaltenen Lackarbeiten nicht nur ein breites Verwendungsspektrum, sondern demonstrieren auch eine hervorragende Herstellungstechnik und kunstvolle Verzierungen. Weiterhin wurde auch bei Musikinstrumenten und Kosmetikbehältern Lack oft verwendet. Bei manchen Lackarbeiten war das Trägermaterial sehr dünn. Es bestand entweder aus dünnen Holzspänen oder aus Lackpasten. Nach Herstellung der Form wurde mit Lack bestrichenes Leinen schichtenweise aufgeklebt und getrocknet, anschließend wurde der Lack aufgestrichen und verschiedene Muster aufgemalt. Insbesondere der Träger aus Lackpaste war eine neu entwickelte Technik.[28]

Der Dekor auf den Lackwaren war noch immer den Bronzegegenständen entlehnt. Die zu dieser Zeit populär gewordenen szenischen Darstellungen wurden auf dem Lackgrund mit einer zunehmenden Zahl verschiedener Pigmente ausgeführt. Da diese Technik einfacher als die zuvor verwendete Gravierung und Einlegearbeit ist, wurden lebendige Darstellungen möglich.

Die Fragmente einer auf schwarzem Lackgrund bunt bemalten Zither *(se)* aus Changguantai bei Xinyang (Provinz Henan) aus der Zeit der Mitte der Streitenden Reiche (Abb. 6) zeigen eine große Farbenpracht und stellen u. a. eine mythologische Szene mit einem Drachen, einige Jagdszenen, Tanz- und Kochszenen dar. Die Figuren sind in Rot, Gelb, Grün, Braun, Gold oder Grau gemalt. Auf den dargestellten Schuppen und zwischen den Lücken der Wolken wurde mit staubfeiner Goldfarbe[29], die im Sonnenlicht noch immer glänzt, punktiert.

Nach einem Bericht über die Rekonstruktion dieser Zither sollen Auripigment und die graugrüne Farbe mit Öl, jedoch zinnober- bzw. erdrote Farben mit Lack gebunden worden sein. Die schlecht erhaltenen zinnober- und erdroten Farbschichten blätterten nach der Ausgrabung schollig ab, die gelben und grau-

logical signs in their correct order are depicted with viscous red lacquer on a black lacquer ground (fig. 5). On the right side of the illustration is a tiger that stands for the West, on the left is a dragon for the East, and in the middle are 26 characters signifying the names of the zodiac signs.[25]

Despite the broad uses for lacquer, no mention is made in the excavation reports of lacquer painting on vessels made of clay. Instead there is emphasis on the further development of glazing on clay vessels from the Shang Period and on the discovery of kaolin. Earlier products with glazing are called “glazed clay vessels“ in archaeological literature.[26]

In the period of the Warring States (453-221 BC) production rose enormously because of social upheavals. There was also a spread of iron tools, increasing the productivity of handwork. The ritual utensils which up to then had usually been made of bronze were produced less often; instead there was an increase in the demand for everyday objects painted with lacquer or made of lacquer. According to Shen Fuwen, in addition to some magnificent lacquer work several clay vessels with lacquer painting from this period were excavated in the grave no. 2 in Changguantai near Xinyang. Their pigmented layers adhered poorly; the layers were arching and some had fallen off.[27] By comparison the well-preserved works in lacquer show not only a wide spectrum of uses, but also demonstrate outstanding production techniques and artistic decoration. In addition to the above-mentioned objects lacquer was also often used on music instruments and cosmetic receptacles. With some lacquer work the support material was very thin, consisting either of thin wooden shavings or of lacquer pastes. After a form was made, lacquer-coated linen was glued on and dried in layers; subsequently the lacquer was applied and various patterns painted on. In particular the use of a support made of lacquer paste was a newly developed technique.[28]

The decoration on the lacquer work was still borrowed from that on bronze objects. When depictions of scenes became more popular, they were executed on a lacquer ground with an increasing number of different pigments. Because this technique is easier than the engraving and inlay work that was used before, lively depictions became possible.

The fragments of a colorfully painted zither (*se*) on a black lacquer ground (fig. 6) from Changguantai near the Xinyang district (Henan Province) from the middle of the period of the Warring States show a very rich polychromy. The depictions include a mythological scene with a dragon, several hunting scenes, and dancing and cooking scenes. The figures are painted in red, yellow, green, brown, gold and gray. Very fine gold pigment,[29] which still shines in sunlight, was stippled onto the scales and in the openings in the clouds.

According to a report on the reconstruction of the zither, the orpigment and the gray-green pigment were bound with oil,

26 Zhang Changshou 1984, S. 328-332.
27 Shen Fuwen 1992, S. 20. In seinem Artikel über die Lackarbeiten vor der Qin-Zeit berichtet Chen Shaoli von der Lackverwendung auf tönernen Trägern, nennt aber keine Beispiele. Siehe Chen Shaoli 1983, S. 6.
28 Shen Fuwen 1992, S. 24. Siehe auch Wang Shixiang 1983, Nr. 176, S. 165-167. Über diese Technik berichtet ausführlich Brandt 1988.
29 Chen/Jia 1958, S. 26-28; vgl. Shen Fuwen 1992, S. 19.

25 Suixian leigudun yihaomu kaogu fajuedui 1979, p. 10.
26 Zhang Changshou 1984, pp. 328-332.
27 Shen Fuwen 1992, p. 20. In his article about lacquer work before the Qin Period, Chen Shaoli describes the use of lacquer on clay supports but he does not give any examples. See Chen Shaoli 1983, p. 6.
28 Shen Fuwen 1992, p. 24. See also Wang Shixiang 1983, no. 176, pp. 165-167. Brandt 1988 describes this technique in detail.

的三分之二。[32] 此外，木或竹制的用具，如车、俑和六博器等均以漆来加固或纹饰。有些陶质礼器，如鼎和钫，「器表髹黑漆或褐漆，漆衣上还彩绘云气、变形鸟头纹等纹样」。[33] 这些陶礼器披上漆衣彩绘后，成了便宜的仿漆明器。这时候以漆来封密陶器的情况少了。制陶技术因烧陶温度提高，已达烧结，陶器的吸水率也十分微小。[34] 从釉陶演进成瓷器的最后一步已在此时迈出。[35] 陶质器皿上的漆衣彩绘技术便因为粘附力差而逐渐被陶汰。

秦始皇陵兵马俑的发现很轰动，真人大小的彩绘陶俑和其庞大数量所形成的气势震憾全世界。同样的，保存埋藏约有七千多件陶俑雄伟遗址的难度也出人意料之外。尤其要维护含有双重底层陶兵俑上面的彩绘更棘手 (参见本报告集中蒂美、张、周的彩绘加固论文)。[36] 陶兵俑的底层和上述石器时代陶器上的棕色簿漆层一样，翘卷起来和脱落。科学分析带到慕尼黑来实验加固的陶残片，得出结果是：陶在一千度以下烧成，[37] 且东亚漆均存在于陶片上的底层、彩绘层，以及附着在陶片上的泥土中。[38]从上述分析结果可以推测，这些大量制作，便宜又质软的陪葬俑，其陶质和新石器时代一样，需要靠涂漆封密来牢固，减低陶胎的吸水率。陶器上髹漆的传统就在快消逝时，又被大量应用来制作明器，施完彩绘后，又罩一层秦代已懂得使用的透明漆。

32 黄展岳 1984, 页 390 起。
33 如上，页 391 。
34 张长寿 1984, 页 330 。
35 中国硅酸盐学会 (编) 1982, 页 102-103 。
36 参看本集中彩绘保护论文。
37 Herm 1993 。
38 Herm 1993 。

30 Chen/Jia, 1958, S. 28. Chen Shaoli zitiert *Chuogen Lu, Aufzeichnungen über die aktuelle politische Situation am Ende der Yuan-Zeit* von Tao Zonyi aus dem 14. Jahrhundert und erläutert, daß abgekochtes Tungöl gemischt mit Bleioxid (PbO) als Katalysator „bearbeitetes Öl“ *(shouyou)* genannt worden sei. Dieses Öl sei als Bindemittel der helleren Pigmente für Lackmalerei verwendet worden. Die mit Öl gebundenen Farben seien frisch, glänzend und prächtig; siehe Chen Shaoli 1983, S. 7. Suo Yuming gibt die Rezepte der Rekonstruktion einer Kosmetikdose aus der Westlichen Han-Zeit (3. Jh.) wieder: „Die Verzierung ist mit Zinnoberrot, Gelb, Grün und Weiß hergestellt. (...) Rot und Gelb wurden mit Lack und Tungöl gebunden, Grün und Weiß nur mit Tungöl“; siehe Suo Yuming 1990, S. 310. Wang Shixiang hat in seinen Anmerkungen zu *Xiushi lu* (16. Jh.) einige frühere historische Quellen herangezogen und zieht daraus die Schlußfolgerung: „In der Shang- und Zhou-Zeit (17.-3. Jh. v. Chr.) wurde sehr wahrscheinlich Öl aus *Perilla frutescens* (renyou) als Bindemittel der Ölfarben verwendet, nach der Wei-Jin-Zeit (3.-5. Jh.) wurden allmählich auch Walnußöl und Sesamöl benutzt. Ab der Song-Zeit (10. Jh.) wurden die oben genannten Ölsorten durch Tungöl ersetzt“. Wang Shixiang 1983, S. 36.
31 Chen Shaoli 1984, S. 10. Shen Fuwen berichtet über den Arbeitsvorgang des Musterauftrags mit farbigem Lack und anschließendem transparentem Überzug. Siehe Shen Fuwen 1957, S. 40.
32 Huang Zhanyue 1984, S. 390 f.
33 Huang Zhanyue 1984, S. 391.
34 Zhang Changshou 1984, S. 330.
35 Zhongguo Gisuanyan Xuehui 1982, S. 102-103.
36 Siehe die Beiträge zur Konservierung der Farbfassung in diesem Arbeitsheft.
37 Herm 1993.
38 Herm 1993.

*

29 Chen/Jia 1958, pp. 26-28; compare Shen Fuwen 1992, p. 19.
30 Chen/Jia 1958, p. 28. Chen Shaoli cites *Chuogen lu, Notes on the Current Political Situation at the End of the Yuan Period* by Tao Zonyi from the 14th century boiled tung oil mixed with lead oxide (PbO) as catalyst and explains that had been called “treated oil“ (shouyou). This oil was used as a binding agent for the lighter pigments for lacquer painting. The colors bound with oil are fresh, shiny and magnificent; see Chen Shaoli 1983, p. 7. Suo Yuming gives the recipe for the reconstruction of a cosmetic box from the Western Han Period (3rd c.): “The decoration is made with vermillion, yellow, green and white. ... Red and yellow were bound with lacquer and tung oil; green and white with tung oil only”; see Suo Yuming 1990, p. 310. In his annotations to *Xiushi lu* (16th century) Wang Shixiang has referred to several early historical sources, drawing from them the following conclusion: ‘In the Shang and Zhou Periods (17th-3rd centuries BC) oil from *Perilla frutescens* (renyou) was very likely used as the binding agent for the oil pigments, after the Wei-Jin Period (3rd-5th centuries) walnut and sesame oil were gradually used. From the time of the Song Period (10th century) onwards the above-mentioned types of oil were replaced by tung oil.’ Wang Shixiang 1983, p. 36.
31 Chen Shaoli 1984, p. 10; Shen Fuwen describes the process for the application of a pattern with colored lacquer and the following covering with a transparent coating. See Shen Fuwen 1957, p. 40.
32 Huang Zhanyue 1984, pp. 390 f.
33 Huang 1984, p. 391.
34 Zhang Changshou 1984, p. 330.
35 Zhongguo guisuanyan xuehui 1982, pp. 102-103.
36 See the articles about conservation of the polychromy in this publication.
37 Herm 1993.
38 Herm 1993.

grünen Farbpartien pudern, da das Öl, sei es aus Perilla, aus Sesam oder aus Tung, sich mit der Zeit zersetzt hatte.[30]

In der Qin-Zeit (221-206 v. Chr.) war die Technik der Lackherstellung so weit entwickelt, daß ein halbdurchsichtiger Überzug aus Lack über gemalten Mustern aufgebracht werden konnte.[31] Die Lackwaren dieser Zeit waren, wie andere Kunstwerke, mit dem Namen der Manufaktur oder dem des Künstlers signiert und als Alltagsgegenstände weit verbreitet. Nach dem Bericht über die Qin-Gräber[32] spiegelte sich die Verbreitung in den Funden des berühmten Gräberfeldes von Shuihudi beim Kreis Yunmeng (Provinz Hubei) wieder. Danach umfaßten zwei Drittel der Grabfunde Lackarbeiten für den Alltag. Außerdem waren aus Holz und Bambus gefertigte Gegenstände wie z. B. Fahrzeuge und ein Schachspiel gleichfalls zur Konservierung und Verzierung mit Lack überzogen worden. Manche für Zeremonien gedachte Tongefäße, wie Kochgefäße vom Typ *ding* und Weinbehälter vom Typ *fang*, waren mit pigmentierten Wolken- und geometrischen Vogelkopfmustern auf schwarzem oder braunem Lackgrund[33] versehen: Durch ihren Lacküberzug waren dies preisgünstige Grabbeigaben als Imitationen der Lackwaren. Zu dieser Zeit spielte die Lackeigenschaft, die Verdichtung des Grundes keine Rolle mehr. Die Tongefäße waren durch höhere Brenntemperatur versintert und ihr Wasseraufnahmevermögen damit stark reduziert.[34] Der letzte Schritt vom glasierten Ton zur Herstellung des Porzellans war eingeleitet.[35] Die Technik der schlecht haftenden Lackmalerei auf Ton wurde allmählich obsolet.

Die Entdeckung der Grabbeigaben zusammen mit der Tonarmee des ersten Gottkaisers von China Qin Shihuang war sensationell; die ursprünglich polychromierten Tonfiguren in Lebensgröße und ihre massenhafte Anzahl überraschten die Welt. Ebenso unerwartet waren die Schwierigkeiten der Konservierung dieser grandiosen Anlage mit ihren schätzungsweise siebentausend Figuren. Auf den Tonsoldaten erschwert insbesondere die zweischichtige Grundierung die Festigung der Farbfassung.[36] Die Grundierung auf den Tonsoldaten wölbt sich wie die oben genannten Lackbemalungen auf den Tongefäßen der Steinzeit auf und fällt ab. Bei Analysen der nach München gebrachten Tonfragmente wurde eine Brenntemperatur unter 1000° C festgestellt[37] und ostasiatischer Lack als Bestandteil der Grundierung und pigmentierten Schicht sowie auch in der anliegenden Erde nachgewiesen werden konnte.[38] Diese Ergebnisse lassen vermuten, daß der in Massen preiswert hergestellte weiche Ton der Grabfiguren, wie schon in der Steinzeit, eine Verdichtung benötigte. Die fast schon abgeschaffte traditionelle Lackbemalung auf Ton wurde deswegen wieder aufgegriffen und als Überzug der zu dieser Zeit schon bekannte, halbtransparente Lack verwendet.

whereas the cinnabar and the earth-red colors were bound with lacquer. The badly preserved layers of cinnabar and earth-red pigment flaked off in blocks after excavation; the yellow and gray-green areas are powdering because the binder, which could be perilla, sesame or tung oil, has decomposed over time.[30]

In the Qin Period (221-206 BC) the technique of lacquer production was so far developed that a half-transparent coating of lacquer could be applied over painted patterns.[31] As with other works of art from this period, the lacquer ware was signed with the name of the manufactory or the artist and was widely disseminated for use as everyday objects. According to a report on the Qin graves,[32] this dissemination was reflected in findings from the famous burial site of Shuihudi in the Yunmeng district (Hubei Province), where two-thirds of the grave findings are lacquer ware intended for everyday use. In addition objects made of wood or bamboo, including for example vehicles and a chess game, were also coated with lacquer for purposes of conservation and decoration. Some clay vessels used for ceremonies, such as *ding*-type cooking vessels and *fang*-type wine receptacles, were covered with pigmented cloud patterns and geometric bird head patterns on a black or brown lacquer ground[33]: with their lacquer coatings they were economical funerary objects imitating lacquer ware. At this point in time it was no longer relevant that one property of lacquer was to strengthen the ground. The clay vessels were baked at a higher firing temperature, thus reducing their water absorption capacity.[34] The final step from glazed clay to the production of porcelain was initiated,[35] and the technique of lacquer painting on clay, with its poor adhesion quality, gradually became obsolete.

The discovery of the terracotta army as part of the grave goods of the First Emperor of China, Qin Shihuangdi, was sensational; the vast numbers of these life-sized, originally polychromed terracotta figures took the world by surprise. Just as unexpected were the difficulties encountered in the conservation of this grand complex with c. 7000 figures. In particular the two-layered ground on the terracotta soldiers complicates the adhesion of the polychrome layer.[36] The ground on the terracotta soldiers arches up and breaks off as does the above-mentioned lacquer painting on the clay vessels from the Stone Age. Analyses of terracotta fragments taken to Munich showed that the clay was fired under 1000 degrees centigrad[37]; east Asian lacquer could be documented as a component of the ground, of the pigment layer, and also of the surrounding earth.[38] These results suggest that the soft terracotta which was produced economically en masse for the grave figures needed a strenthening component, just as it did in the Stone Age. The traditional lacquer painting on clay, a technique that had almost been eliminated, was therefore taken up again here; subsequently a half-transparent lacquer already known at this time was used as a final coating.

(Translated from the German by Margaret Thomas Will)

蒂美

# 东亚漆 – 兵马俑彩绘的底色材料

兵马俑着色层系用东亚漆 (中文：漆) 打的底子，局部表现皮甲也使用了东亚漆。埋藏在湿润的泥土下达 2000 多年之久的漆层一经出土，便很快与兵马俑表面分离，面临剥落。图 1 可见底色层在干燥过程中的活动。失水导致漆层 (大约 10 %) 的极度收缩，因此造成巨大的裂隙和漆层碎片的翘起。双层涂漆的这种行为，对于东亚漆来说，并不典型。可能漆中掺兑了其它有机成份，这些添加物也许能够说明底色层明显强大的张力。

兵马俑彩绘所使用的绘画材料，或是可从自然资源中大量获取，或是可用简易方法人工制造。漆的生产和使用在秦代早已是不言而喻：很明确，“有几件有铭文的漆器为证，公元前一世纪处于高度繁荣的髹漆艺术，当时已有相当长的历史”。[1]《 史记 》记载一事，足以说明漆的利用：秦二世 (秦始皇之子) 欲用东亚漆涂刷他的城墙。该意图最后没有实现，问题并没出在生漆不足，而是环境湿度不够，不能使漆硬化。[2]

《 史记 》报导，汉代反复多次“在原生漆树之地，复栽漆树”。[3] 用木伐树可能造成这个时期漆树的减少。此外，无情地和一次性地尽量割取生漆的作法亦导致漆树的枯萎。若用这种方式满足对生漆的大量需求，可以设想，整片漆林将枯死殆尽。[4]《 史记 》中谈到，在一个漆树贫乏地区，很早便时行建漆园，使漆树受到保护。[5]

在专业文献中，常见对东亚漆中添加有机粘合剂的说明。为了稀释从而使宝贵的生漆数量增多，另外为了改善成千真人大陶俑的施彩效果，在兵马俑身上很可能使用了这种添加剂。估计涂刷一件陶俑大约需要 140 克生漆。[6] 根据威廉 (Jenyns/Watson) 的研究，“在中国，人们指望一千棵树平均产漆 20 磅”[7]，也就是说，每棵树产漆约 10 克。这样粗略估算一下，涂刷秦始皇的兵马俑，需要 15 万至 20 万棵漆树的产量。这样大量的需求，使人容易想象，漆是用有机粘合剂“稀释”过了。

有机添加剂又是如何影响漆的特性的呢？究竟使用了哪些有机添加剂？它们又是如何加工的？东亚漆

1 Jenyns/Watson 1963, S. 278.
2 Mänchen-Helfen 1937, S. 37. Vgl. Beitrag von Lin Chunmei, *Lack und Lackverwendung auf Ton im frühen China*, in diesem Arbeitsheft.
3 Mänchen-Helfen 1937, S. 37.
4 Ebd. 1937, S. 34: „Er [der Lackbaum] wird einmal dem schon früh einsetzenden Holzhunger zum Opfer gefallen sein, zum anderen dürfte ihn die alte, stellenweise heute noch geübte Form des Raubbaus vernichtet haben, jene rohe Form der Anzapfung, die auf einmal möglichst viel Saft gewinnen will und den Baum zerstört.“
5 Mänchen-Helfen 1937, S. 35.

*

1 Jenyns/Watson 1963, p. 278.
2 Mänchen-Helfen 1937, p. 37. Compare the article by Lin Chunmei, Lacquer and its Use on Clay in Early China, in this publication.
3 Mänchen-Helfen 1937, p. 37.
4 Ibid. 1937, p. 34: ‘On the one hand it (the lacquer tree) would have fallen victim to a hunger for wood, which already had commenced at an early date; on the other hand it must have been devastated by the old manner of ruinous exploitation (still practiced in some places today) in which the tree is crudely tapped to get as much sap as possible at one time but is thus destroyed.’
5 Mänchen-Helfen 1937, p. 35.
6 The surface of a terracotta warrior is about 2 $m^2$, the lacquer layer is c. 0.05 mm thick. This means that c. 100 g of hardened lacquer or c. 140 g of raw lacquer would have been applied to each figure.
7 Stephan 1927, p. 16.

*

1 Jenyns/Watson 1963, 278 页。
2 Mänchen-Helfen 1937, 37 页。参见本集林春美中国古代的漆与漆彩陶一文。
3 Mänchen-Helfen 1937, 37 页。
4 Mänchen-Helfen 1937, 34 页。“它 (漆树) 一是会毁于很早即流行的大兴土木，另外，古老的、在某些地方迄今可见的掠夺式开采，即那种原始的割漆方式，一次割漆，愈多愈善的作法，亦会将漆树残杀。”
5 Mänchen-Helfen 1937, 35 页。
6 一件陶俑的表层面积大约为 2 平方米，漆层厚约 0.05 毫米。这意味着，每件俑身上涂刷了大约 140 克生漆，相当于 100 克干漆。
7 Stephan 1927, 16 页。

**Cristina Thieme**

# Ostasiatischer Lack

## Das Grundierungsmaterial für die Farbfassung der Terrakottaarmee

# *East Asian Lacquer*

## *The Ground Layer for the Polychromy on the Terracotta Army*

Ostasiatischer Lack (chin. *qi*, jap. *urushi*) ist bei der Terrakottaarmee als Grundierung der pigmentierten Schichten und partiell für die Darstellung von Leder eingesetzt. Nach der Ausgrabung lösen sich die seit über 2 000 Jahren in feuchter Erde liegenden Lackschichten sehr schnell von der Terrakottaoberfläche und drohen abzufallen. In Abbildung 1 ist die Bewegung zu erkennen, die bei der Austrocknung der Grundierung entsteht. Der Wasserverlust verursacht eine extreme Schrumpfung der Lackschicht (ca. 10 %), die zu drastischen Rissen und zur Verwölbung der so entstandenen Lackschollen führt. Dieses Verhalten des zweischichtig aufgetragenen Lacks ist an sich untypisch für ostasiatischen Lack. Dem Lack wurden vermutlich weitere organische Bestandteile zugemischt. Eventuell erklären diese Zugaben die auffällig extremen Spannungen der Grundierung.

Die zur Fassung der Terrakottaarmee verwendeten Malmaterialien müssen in großen Mengen entweder aus natürlichen Resourcen zu gewinnen oder in einfachen Verfahren künstlich herzustellen gewesen sein. Verfügbarkeit und Verwendung von Lack waren in der Qin-Zeit bereits selbstverständlich: Es steht fest, „daß die Lackkunst, die nach Ausweis von Stücken mit Inschriften im 1. Jh. v. Chr. in hoher Blüte stand, damals bereits eine verhältnismäßig lange Geschichte hatte“.[1] Die Verfügbarkeit des Lacks mag folgende Geschichte im *Shiji* erhellen: Der Zweite Kaiser Er Shi Huangdi (Sohn des Ersten Kaisers) wollte seine Stadtmauer mit ostasiatischem Lack überziehen lassen. Die Schwierigkeiten bei der Realisierung dieses Vorhabens lagen nicht etwa in der geringen Menge des Rohmaterials, sondern im Mangel an einer ausreichend feuchten Atmosphäre zur Aushärtung des Lacks.[2]

Für die Han-Zeit überliefert das *Shiji*, daß es wiederholte Versuche gab, „den Lackbaum in Gegenden, in denen er früher einmal vorgekommen war, wieder einzuführen.“[3] Der Rückgang von Lackbäumen schon in dieser Zeit kann durch das Abholzen zur Holzgewinnung verursacht worden sein. Weiterhin verursacht eine rigorose und einmalige Ernte einer möglichst großen Menge von Lacksaft das Absterben des Baumes. Es ist anzunehmen, daß bei einem hohen Bedarf an Lack auf diese Weise ganze Wälder abstarben.[4] Im *Shiji* wird berichtet, daß Lackgärten als Schonpflanzung schon sehr früh in einem an Lackbäumen verarmten Gebiet angelegt wurden.[5]

Der Zusatz organischer Bindemittel zum ostasiatischen Lack ist in der Literatur häufig beschrieben worden. Im Falle der Terrakottaarmee könnten solche Zusätze zum einen zum Strecken des wertvollen Lacks eingesetzt worden sein, zum anderen zur Beeinflussung der maltechnischen Eigenschaften für die Fassung von tausenden lebensgroßer Figuren. Für die Fassung eines einzelnen Tonkriegers waren schätzungsweise 140 g Rohlack notwendig.[6] Nach Jenyns/Watson „rechnet man in China auf

East Asian Lacquer (Chinese: *qi;* Japanese: *urushi*) is used on the terracotta sculptures as the ground for the pigment layers; in some places it also serves to represent leather. The lacquer layers, which were covered with moist earth for more than 2 000 years, separate very quickly from the terracotta surface after excavation and threaten to drop off. Figure 1 shows the movement that takes place as the lacquer ground dries out. The loss of water causes an extreme shrinkage of the lacquer layer (c. 10 %), which leads to severe cracks and to buckling of the lacquer. This behavior is not typical for East Asian Lacquer. Presumably other organic components were mixed with the lacquer, which was applied in two coats, and these additives possibly explain the extreme tensions within the ground.

The materials used to paint the terracotta army had to have been obtainable in large quantities from natural resources or to have been man-made in simple processes. Lacquer was certainly available and in use by the time of the Qin era; it is known that ‘the art of lacquer, which was flourishing according to the evidence provided by pieces with inscriptions from the first century BC, at that time already had a relatively long history.’[1] The availability of lacquer is illustrated by the following story in the *Shiji:* The second emperor, Er Shi Huangdi (son of the First Emperor), wished to have his city walls coated with East Asian Lacquer. The difficulties in carrying out this plan did not involve problems in acquiring enough raw material, but rather were caused by a lack of sufficient moisture in the atmosphere for hardening the lacquer.[2]

The *Shiji* reports that in the Han era there were repeated attempts ‘to re-introduce the lacquer tree in regions in which it had formerly been present’.[3] The decline of the lacquer tree already at that time could have been caused by deforestation for acquisition of wood. Moreover, a single rigorous harvest of as much lacquer sap as possible also causes the death of the tree; where there was a great demand for lacquer, it can be assumed that entire forests died in this manner.[4] According to the *Shiji* already at an early date lacquer gardens were planted for beautification in a region that had lost its lacquer trees.[5]

The addition of organic binding media to East Asian Lacquer is frequently described in the literature. In the case of the terracotta army such additives could have been used to stretch the valuable lacquer or to influence its properties in regard to painting thousands of life-sized figures. An estimated 140 grams of raw lacquer were necessary to decorate a single clay warrior.[6] According to Jenyns/Watson ‘in China one can calculate an average of 20 pounds of lacquer for 1000 trees,’[7] or about 10 grams per lacquer tree. Thus a rough estimate indicates that the yield of 150 000-200 000 lacquer trees was necessary to paint the First Emperor’s terracotta army. These enormous

Ausgangssituation bei 100 % rF
*Starting point at 100 % rh*
初始状态, 100 %的相对湿度

Nach einer Minute
*After one minute*
一分钟之后状态

Nach zwei Minuten
*After two minutes*
二分钟之后状态

Nach zweieinhalb Minuten
*After two and a half minutes*
二分半钟之后状态

Nach vier Minuten
*After four minutes*
四分钟之后的状态

Abb. 1. Extreme Verformung einer originalen Lackscholle durch Wasserverlust: Die 12 mm lange Scholle wurde aus ca. 100 % rF in ein Raumklima von ca. 60 % rF verbracht; die sichtbare Reaktion erfolgte innerhalb von vier Minuten

*Fig. 1. Extreme deformation of a patch of the original lacquer during the loss of water: the patch, 12 mm in length, was moved from an environment of 100 % rh to the room environment of c. 60 % rh; the visible reaction occurred within four minutes*

图 1. 此组照片揭示了原始漆层碎块由于失水而极度变形。将 12 毫米长的漆层碎块由大约 100 %的相对湿度转到大约为 60 %的相对湿度的房间。4 分钟之内即见反应。

tausend Bäume im Durchschnitt 20 Pfund Lack“[7], d. h. ca. 10 g pro Lackbaum. Grob geschätzt war demnach der Ertrag von 150 000-200 000 Lackbäumen für die Bemalung der Terrakottaarmee des Ersten Kaisers notwendig. Dieser große Bedarf macht es gut vorstellbar, daß der Lack mit organischen Bindemitteln gestreckt worden ist.

Wie beeinflussen organische Zusätze die Eigenschaften des Lacks? Welche organischen Zugaben wurden verwendet? Wie wurden diese organischen Zusätze aufbereitet und welche Mengen an organischen Zusätzen und/oder Wasser kann der ostasiatische Lack aufnehmen? Organische Zusätze könnten bei der Verwendung auf den Figuren der Terrakottaarmee die Eigenschaften des Lacks in Hinblick auf Saugfähigkeit und Trocknung,[8] Applikationsmöglichkeiten oder Haftung der einzelnen Schichten[9] positiv beeinflussen.

In naturwissenschaftlichen Untersuchungen wurde als Material der Grundierung der Tonsoldaten nur ostasiatischer Lack (*Rhus vernicifluum*) nachgewiesen, organische Zusätze konnten bislang analytisch nicht bestimmt werden. Schwierigkeiten bei der Bestimmung resultieren zum einen aus den nur begrenzt vorhandenen Referenzproben und den technisch-analytischen Möglichkeiten, zum anderen daraus, daß altchinesische Malmaterialien bislang nur wenig erforscht sind. Kenntnisse über organische Bindemittel im frühen China, ihre Verarbeitungstechniken, Alterungserscheinungen etc. sind nur unzureichend vorhanden. Allein im Süden Asiens (Inselregion) sind z. B. hunderte Sorten von Harzen und Gummen verschiedener Pflanzen festgestellt und untersucht worden.[10] Ferner gibt es unterschiedliche Lackbaumsorten.[11]

Über das Verhalten und Aussehen gealterter Lackfilme, rein oder mit Zusätzen, liegen nur wenige Informationen vor. Es ist kaum bekannt, wie sie verspröden, craquelieren, auf Klimaschwankungen und Wassereinwirkung reagieren oder wie sich Volumen und Form ändern können. Bei antiken Lackwaren aus archäologischen Funden ist häufig die Lackschicht gut erhalten, die Konservierungsprobleme treten hauptsächlich am Trägermaterial (Holz oder Gewebe) auf. Da die Grundierung der Tonsoldaten empfindlich gegen dampfförmiges und flüssiges Wasser ist und auf Wasserentzug mit extremem Volumenschwund

requirements make it easily imaginable that the lacquer was extended with organic binding media.

How do organic additives affect the properties of the lacquer? What organic additives were used? How were these organic additives prepared and what amounts of organic additives and/or water can East Asian Lacquer absorb? Organic additives used in the lacquer on the terracotta army could have had a positive influence on the properties of the lacquer in regard to absorption and hardening,[8] application, or the adhesion of individual layers.[9]

In scientific experiments the only material identified so far in the ground on the terracotta figures was East Asian Lacquer (*Rhus vernicifluum*); no organic additives could be determined in analyses so far. Difficulties in identification arise from the limited number of available reference samples and from the analytical techniques that can be applied, as well as from that fact that there is very little research so far into ancient Chinese painting materials. Knowledge of organic binding media and their processing in early China, of aging characteristics, etc. is insufficient. In southern Asia alone (the island region), for example, hundreds of kinds of resins and gums from different plants have been identified and studied.[10] Moreover there are various types of lacquer trees.[11]

There is very little information on the behavior and appearance of aged lacquer films, whether pure or with additives. Hardly anything is known about how they become brittle and develop craquelure, how they react to variations in climate or to the effect of water, or how their volume and form can change. On ancient lacquerware from archaeological sites the lacquer layer is often well preserved; conservation problems mostly develop on the support material (wood or textile). Since the ground on the terracotta soldiers is sensitive to vaporous or liquid water and reacts to dehydration with an extreme decrease in volume, the question arises as to what extent added organic binding media could have changed the ‘super-durable’ property[12] of the lacquer. The behavior of the lacquer ground on the terracotta army during dehumidification is unique; no comparable examples are known so far.

The quality and processing of the raw lacquer used in the Qin era are also important factors regarding the properties of the

6 Die Oberfläche eines Tonkriegers beträgt ca. 2 $m^2$, die Lackschicht ist ca. 0,05 mm dick. Das bedeutet, daß ca. 100 g ausgehärteter Lack, bzw. ca. 140 g Rohlack auf jede Figur aufgetragen worden sind.

7 Stephan 1927, S. 16.

8 Edb. 1927, S. 34, schreibt, wenn der Anstrich nur wenig Lackzusatz enthalte, dürfe das Trocknen „an freier Luft oder im direkten Sonnenlicht erfolgen.“

9 Der reine Lack ist wasserabstoßend, zeigt eine dichte Oberfläche und schließt die Anwendung von wäßrigen Bindemittelsystemen für eine daraufliegende Schicht aus. Die originale pigmentierte Schicht ist heute wasserlöslich und war vermutlich wäßrig gebunden.

10 Gianno 1987.

11 Siehe hierzu Prasse, *Der Orientalische Lackbaum Toxicodendron vernicifluum (Stokes) Barkley,* und Zhang Jizu/Shang Zanggyan/Li rujan, *Zur Herkunft des Lackes auf den Soldaten der Terrakottaarmee des ersten Kaisers Qin Shihuang,* in diesem Arbeitsheft.

8 Stephan 1927, p. 34, writes that if the coating contains only a little lacquer then drying can occur ‘in the open air or in direct sunlight’.

9 Pure lacquer is water repellent, exhibits a dense surface and precludes the use of aqueous binding media for the layer over top it. The original pigmented layer is water soluble today and presumably was aqueously bound.

10 Gianno 1987.

11 Prasse, *The Oriental Lacquer Tree Toxicodendron vernicifluum,* and Zhang Jizu/Shang Zanggyan/Li Rujan, *On the Origin of the Lacquer on the Warriors of the Terracotta Army of the First Emperor Qin Shihuang,* in this volume.

12 Kumanotani 1978, p. 51.

reagiert, stellt sich die Frage, wieweit beigemischte organische Bindemittel die „superdurablen“[12] Eigenschaften des Lacks verändert haben könnten. Das Verhalten der Lackgrundierung der Terrakottaarmee bei der Entfeuchtung ist einzigartig; Vergleichsbeispiele sind uns bislang unbekannt.

Für die Eigenschaften der Lackgrundierung sind auch die Qualität des in der Qin-Zeit verwendeteten Rohlacks und dessen Verarbeitung wichtige Faktoren. Die Zusammensetzung[13] und damit die Qualität des ostasiatischen Lacks ist u. a. abhängig von den natürlichen Gegebenheiten wie Baumart, Anbaugebiet (Bodenverhältnisse, Klima), der Gewinnung von wild wachsenden oder in Plantagen kultivierten Bäumen, dem Alter des Lackbaums und davon, ob es sich um Ast- oder Stammlack handelt.[14] Lack von wild wachsenden und älteren Bäumen zeigt erhebliche Schwankungen in der Qualität. Mänchen-Helfen vermutet für den im Buch *(Riten der Zhou-Dynastie)* genannten „Waldlack“, daß dieser der „von wilden Lackbäumen [der Wälder] gewonnene Lacksaft sein könnte.“[15] Die Verwendung dieses Waldlacks ist auch in der Qin-Zeit denkbar. Bis zum Beginn der Han-Zeit sollen Lackbäume in der Provinz Henan und im südwestlichen Teil von Shandong wild gewachsen sein.[16]

Bonani schrieb 1720, in Japan müßten die Lackbäume sieben Jahre „bebauet und gewartet werden, ehe man Firnis daraus ziehen kann; anstatt den chinesischen alle Jahre sammelt, welche aus so groß als die Tannen und Fichten-Baeume in Europa seyn.“[17] Als Grundierungsmaterial fanden auch schlechtere Lacksorten Anwendung, z. B. Astlack, der mit Wasser gemischt aufgestrichen wurde; er blieb nach dem Trocknen schwarzbraun.[18]

Erntezeit[19], Lagerung, Reinigung, Entwässerung[20], organische und anorganische Zusätze, Aushärtungsprozeß[21], Applikationstechniken, Wechselwirkungen mit dem Trägermaterial u. a. sind weitere Faktoren für die Qualität des Lacks.[22] Kumanotani stellte fest, „daß sich die festen Filme aus Rohlack stark veränderten, während die aus Lack hergestellten sich nicht veränderten.“[23] Er gibt jedoch keine näheren Hinweise auf Art oder Ursachen dieser Veränderungen. Kenjo schreibt: „Indem der Wassergehalt abnimmt, wird der Lackfilm transparent, der Glanz nimmt zu und die Farbe wird heller.“[24]

Es ist nicht bekannt, ob für die Fassung der Tonkrieger der Rohlack entwässert worden ist. In der Qin-Zeit soll die Entwässerung von Rohlack bereits bekannt gewesen sein. Nach Hu Jigao war die Entwässerung von Rohlack bereits in der Periode der Frühlings- und Herbstannalen (8. Jh. v. Chr.) bekannt.[25] Auch darüber, ob in der Qin-Zeit dem Lack organische Zusätze zugegeben wurden, finden sich kaum Informationen. Im *Shiji* wird die Formulierung, wie „Leim und Lack zusammenhalten“ gebraucht und erklärt, daß sie eine „unzertrennliche Freundschaft“[26] bilden. Offen ist, was Leim hier genau bezeichnet, denn heute wird im Chinesischen der Begriff Leim auch für pflanzliche Gummen verwendet. Unklar ist auch, ob eine Mischung gemeint ist oder übereinanderliegende Schichten. Eine korrekte Interpretation der Begriffe ist schwierig. Nach Williams wurden schlechtere Lacksorten mit dem Saft anderer Bäume „oder mit Substanzen wie Schweineblut versetzt.“[27]

**Versuche mit ostasiatischem Lack**

Zum besseren Verständnis unserer Fragestellungen zum Verhalten der Grundierung wurde chinesischer, mit verschiedenen

12 Kumanotani 1978, S. 51.

13 Die Zusammensetzung und die prozentualen Verhältnisse der Bestandteile von ostasiatischem Lack werden in der Literatur unterschiedlich angegeben. Stephan 1927, S. 33: „1. Eine flüchtige Säure in sehr geringer Menge (...) 2. Wasser in veränderlichen Mengen von 10 bis 34 %, je nachdem ob der Rohlack von jungen oder alten Lackbäumen, Stämmen oder Ästen gewonnen wird (...) 3. Eine stickstoffhaltige Substanz, die nach Korschelts Meinung den Eiweißkörpern zuzuschreiben ist. Ihre Menge wechselt von 1,7 bis 3,5 %. (...) 4. Gummi, das in allen wesentlichen Merkmalen mit Gummi Arabicum übereinstimmt und 3 bis 6,5 % ausmacht (...) 5. Lacksäure oder Urushinsäure [Urushiol], der vorwiegende und wichtigste Bestandteil, dessen Menge in der Regel zwischen 60 und 80 % des Gesamtgewichtes beträgt“. Shen Fuwen 1957, S. 19 (Übersetzung von Lin Chunmei 1992, S. 2): „Der Rohlack besteht aus einem Säureanteil [Urushiol] (68,61 %), Protein (1,89 %), Gummen (6,78 %) und Wasser (22,72 %).“ Kumanotani 1979, S. 3: „Urushiol 65-70 %, Polysaccharide [Gummen] 5-7 %, Laccase 1 %, Wasser 20-25 %.“ Vgl. auch Beitrag von Ring, *Chemische Untersuchungen an ostasiatischem Lack (Qi-Lack)*, in diesem Arbeitsheft.
Die Abhängigkeit der Zusammensetzung von den natürlichen Gegebenheiten nennen Burmester/Brandt 1982, S. 223.

14 Astlack wird aus Ästen und oberen Stammteilen gewonnen, Stammlack aus dem unteren Teil des Stammes. Astlack gilt als die schlechtere, Stammlack als die bessere Sorte.

15 Mänchen-Helfen 1937, S. 35.

16 Ebd. 1937, S. 35. Jenyns/Watson 1963, S. 276: „Seine Wildform ist fast ganz auf Hügelgebiete zwischen 400 und 500 Meter Höhe beschränkt, doch dürfte sie ehemals ein viel größeres Verbreitungsgebiet bis in die Ebenen hinunter gehabt haben, aus denen sie längst verschwunden ist.“

17 Vietsch 1744, S. 55.

18 Stephan 1927, S. 38.

19 Ebd. 1927, S. 12: „Am geringsten geschätzt ist der im Frühjahr gewonnene Lack, weil er sehr wässerig ist. Viel dickflüssiger, zugleich aber körnig und schwer austretend ist das im Herbst gesammelte Produkt. Als beste Zeit der Lackernte gilt der Hochsommer, da in ihm Quantität und Qualität des Materials den Anforderungen am meisten entsprechen.“

20 Es gibt unterschiedliche Verfahren zur Entwässerung des Rohlacks. Nach Shen Fuwen 1957 (Übersetzung von Lin 1992, S. 2) „wird der gereinigte Lack in ein Holzfaß gefüllt und zum Trocknen in die Sonne gestellt. Gleichzeitig rührt man den Saft mit einem Holzstock, um den Wasseranteil freizusetzen. Nachdem etwa 30 % des Wasseranteils verdunstet sind, wird der graue milchige Rohlack halbdurchsichtig braun (...). Der Rohlack wird mit Feuer gekocht. Da aber durch das Kochen der Wasserverlust zu hoch ist, verliert der Rohlack seine Trocknungseigenschaft. Um diese wieder herzustellen „kann man jedoch 20-30 % Rohlack zugeben.“ Stephan 1927, S. 24: „Erwärmung über Kohlenfeuer“ (unter 60° C).

21 Im *Shiji* (zitiert nach Mänchen-Helfen 1937, S. 37) wird über die Trocknungsorte gelackter Waren berichtet: „Der Raum, in dem man frischgelackte Gegenstände tagsüber hielt, eine laubbedeckte Grube, hieß, ‘das Schattenhaus’.“ Es gibt unterschiedliche Methoden zur Härtung des Lackfilms: Shen Fuwen 1957 (Übersetzung von Lin 1992, S. 2): „a. Natürliche Trocknung: Nachdem ein Gegenstand gestrichen worden ist, wird er in eine klimatisierte Umgebung gebracht (74-85 % rF, 25-30° C). (...) b. Aushärten mit hoher Temperatur. (...) Der Lack wird bis 150° C erhitzt. Der Lack ist nach etwas mehr als 10 Minuten ausgehärtet. Wenn die Temperatur über 250° C steigt, verkohlt die Lackoberfläche. Diese Methode des Härtens ist leicht und schnell, aber der so entstandene Glanz ist nicht so schön wie der durch natürliches Trocknen erzielte.“ Nach Kenjo 1976, S. 2, unterscheiden sich die Trocknungszeiten von japanischen, taiwanesischen und burmesischen Lacken deutlich.

22 Kumanotani 1979, S. 5: „Aus der Erfahrung ist bekannt, daß Lack guter Qualität von der Kontrolle des Wassergehalts bei der Herstellung abhängig ist.“

23 Kumanotani 1979, S. 6: „Ein häufig gebrauchter Lack wird im Allgemeinen so hergestellt, daß man den Rohlack bei 30-40° C in einem Behälter, der mit einer besonderen Rührvorrichtung versehen ist, 7-8 Stunden rührt. Bei diesem Prozeß tritt ein Verdampfen des

13 The composition and proportions of the components of East Asian lacquer are differently specified in the literature. Stephan 1927, p. 33: '1. A volatile acid in very small amounts (...) 2. Water in different amounts from 10 to 34 %, depending on whether the raw lacquer has been extracted from young or old trees, from trunks or branches (...) 3. A nitrogenous substance, which in Korschelt's opinion is to be ascribed to the albumin. The amount ranges from 1.7 to 3.5 % (...) 4. Gum, which corresponds in all its important properties to gum arabic and amounts to 3 to 6.5 % (...) 5. Lacquer acid or urushin acid (urushiol), the predominant and most important component, the amount of which is usually between 60 and 80 % of the total weight.' Shen Fuwen 1957, p. 19 (German translation by Lin Chunmei 1992, p. 2): 'The raw lacquer consists of an acid component (urushiol) (68.61 %), protein (1.89 %), gums (6.78 %) and water (22.72 %).' Kumanotani 1979, p. 3: 'Urushiol 65-70 %, polysaccharides (gums) 5-7 %, laccase 1 %, water 20-25 %.' See also Ring, *Chemical Analysis of East Asian Lacquer (Qi-Lacquer)*, in this publication.
Burmester/Brandt 1982, p. 223, mention the dependence of the composition on natural conditions.
14 Branch lacquer is extracted from branches and upper parts of the trunk, trunk lacquer from the lower part of the trunk. Branch lacquer is considered the poorer, trunk lacquer the better type.
15 Mänchen-Helfen 1937, p. 35.
16 Ibid. 1937, p. 35. Jenyns/Watson 1963: p. 276: 'Its wild form is almost totally limited to hilly regions at elevations of between 400 and 500 meters, but it must have once had a much larger range reaching down to the plains, from which it has long disappeared.'
17 Vietsch 1744, p. 55.
18 Stephan 1927, p. 38.
19 Ibid. 1927, p. 12: 'The lacquer that is extracted in the spring is valued least because it is very watery. The product that is collected in the fall is much more viscous, but also grainy and hard to exude. Midsummer is considered the best time for harvesting lacquer because then the quantity and quality of the material best correspond to the demands made on it.'
20 There are various procedures for dehydrating taw lacquer. According to Shen Fuwen 1957 (German translation by Lin 1992, p. 2) the cleaned lacquer is put in a wooden barrel and placed in the sun to dry. At the same time the sap is stirred with a wooden stick in order to release the water components. After about 30 % of the water has evaporated the gray, milky raw lacquer becomes a translucent brown (...). The raw lacquer is boiled by fire. But since the loss of water from the boiling is too high the raw lacquer loses its hardening property. In order to reestablish this '20-30 % raw lacquer can be added.' Stephan 1927, p. 24: 'Heating over a coal fire' (below 60° C).
21 In the *Shiji* (quoted from Mänchen-Helfen 1937, p. 37) there is an account of where lacquered objects are dried: 'The place in which freshly lacquered objects are kept during the day, a leaf-covered pit, was called 'the shadow house." There are different methods for hardening the lacquer film. Shen Fuwen (German translation by Lin 1992, p. 2): 'a. Natural drying: after an object is painted it is placed in a climate-controlled environment (74-85 % rh, 25-30° C). (...) b. Hardening at a high temperature (...) The lacquer is heated to a temperature of up to 150° C. The lacquer is hardened after a little longer than 10 minutes. If the temperature goes over 250° C; the lacquer surface carbonizes. This method for hardening is easy and fast but the gloss that is achieved is not as beautiful as from natural drying.' According to Kenjo 1976, p. 2, there are definite differences in the drying times for Japanese, Taiwanese and Burmese lacquers.
22 Kumanotani 1979, p. 5: 'Experience has shown that lacquer of good quality depends on controlling the water content during processing.'
23 Kumanotani 1979, p. 6: 'A commonly used lacquer is generally prepared by stirring the raw lacquer for 7-8 hours at 30-40° C in a vessel that has a special stirring mechanism. During this process water evaporates, the urushiol polymerizes and there is a reaction between the urushiol and the plant gum. Lacquer that is prepared in this manner has a water content of about 3 %.'
24 Kenjo 1979, p. 11.

lacquer ground. The composition[13] and thus the quality of East Asian Lacquer depend among other things on natural conditions such as the type of tree, the area in which it was grown (soil conditions, climate), the age and year of the tree, and whether extraction was from wild or cultivated trees, from a branch or from the trunk.[14] Lacquer from trees growing in the wild and from older trees shows substantial deviations in quality. Mänchen-Helfen presumes that the 'forest lacquer' mentioned in the book *Chou li (Rites of the Zhou Dynasty)* could be 'lacquer sap extracted from wild lacquer trees (of the forest).'[15] The use of 'forest lacquer' is also possible in the Qin era. Up until the beginning of the Han era lacquer trees supposedly grew wild in the Henan Province and in the southwestern part of Shandong.[16]

Bonani wrote in 1720 that in Japan the lacquer trees had to be 'cultivated and maintained for seven years, before varnish can be taken from them; instead the Chinese collect (lacquer sap) every year from trees as big as firs and pines in Europe.'[17] Poorer quality lacquer was also used as the material for ground layers; for example lacquer extracted from a branch and mixed with water remained blackish-brown after a coating had dried.[18]

Additional factors affecting the quality of the lacquer include harvest time,[19] storage, cleaning, dehydration,[20] organic and inorganic additives, the hardening process,[21] techniques of application, interaction with the support material, etc.[22] Kumanotani established that 'the hard films made of raw lacquer changed considerably whereas films made out of processed lacquer did not change.'[23] However he gives no further details on the type or the cause of these changes. Kenjo notes that 'as the water content is reduced the lacquer film becomes transparent, the gloss increases and the color becomes lighter.'[24]

It is not known if the raw lacquer was dehydrated for use on the clay warriors, although the process of dehydrating would have been known in the Qin era. According to Hu Jigao, dehydration of raw lacquer was already known in the period of the Spring and Autumn Annals (8th century BC).[25] There is hardly any information as to whether organic additives were added to lacquer in the Qin period. The formulation 'glue and lacquer hold together' is used in the *Shiji*, where it is said that they form an 'inseparable friendship'.[26] But what 'glue' means in this context is an open question because in Chinese the term 'glue' is also used today for plant gums. It is also unclear if reference is to a mixture or to layers on top of one another. A correct interpretation of the terms is difficult. According to Williams poorer types of lacquer were mixed with the sap of other trees 'or with substances such as pig blood.'[27]

## Experiments Using East Asian Lacquer

To gain a better understanding of the problems concerning the behavior of the ground layer on the terracotta army, Chinese lacquer was mixed with various binding media, applied to different types of supports, and its behavior in various climatic cycles was studied. In this manner a collection of materials was produced that can be used for comparative purposes in identifying materials and in experiments[28]; it further offers information on the technological and painting properties of lacquer during processing and preparation and on reactions during hardening. The behavior of the lacquer coatings during absorption and release of moisture can be compared with the

Bindemitteln vermischter Lack auf unterschiedliche Träger aufgestrichen und ihr Verhalten in verschiedenen Klimazyklen untersucht. Auf diese Weise wurde eine Materialsammlung hergestellt, die als Vergleichsmaterial für naturwissenschaftliche Materialbestimmungen und Untersuchungen dient[28] und Informationen zu technologischen und maltechnischen Eigenschaften bei der Verarbeitung und Vorbereitung sowie zu Reaktionen während des Aushärtens des Lacks bietet. Das Verhalten der Aufstriche bei Feuchtigkeitsaufnahme und -abgabe kann mit dem Verhalten der originalen Grundierung verglichen werden; ferner ist eine Untersuchung der optischen Eigenschaften, der Farbigkeit, des Oberflächencharakters und der Sprödigkeit bzw. Elastizität der Lackfilme möglich. Die angefertigten Aufstriche beschränken sich auf wenige Mischungen. Andere Mischungsverhältnisse, Verarbeitungstechniken und Aushärtungsbedingungen können zu unterschiedlichen Ergebnissen führen.

Versuchsdurchführung

Für die Aufstriche wurde chinesischer Rohlack aus Qingling[29] (im Süden der Provinz Shaanxi gelegen), direkt vom Baum geerntet, verwendet, eine grauweiße, dickflüssige Emulsion, die sich an der Luft in wenigen Sekunden ockerbraun und später schwarz verfärbte. Nähere Charakteristika des benutzten Lacks, etwa ob Astlack oder Stammlack, die genaue Sorte und das Alter des Lackbaums sowie die Erntezeit waren unbekannt. Die Aufstriche wurden zusammen mit Frau Piert-Borges in Köln ausgeführt.[30]

Filtrierung: Der Lack wurde durch drei Schichten Japanpapier filtriert und gepreßt, um ihn von Verunreinigungen (Rindenteilchen u. a.) zu befreien.[31] Der filtrierte Rohlack wurde für die Versuche nicht entwässert.[32]

Zugemengte Bindemittel: Es wurden in der Literatur häufig genannte organische Zugaben ausgewählt: Stärke und Kleister (Weizenmehl, Reiskleister), Gummen (Gummi Arabicum, Kirschgummi), eiweißhaltige Stoffe (Hühnereiweiß, Schweineblut), Glutinleime (Hasenleim), trocknende Öle (Tungöl)[33], organische Verdünnungsmittel[34] und Campher[35].

Rezepturen: Die Mischungsverhältnisse resultierten aus praktischen Erfahrungen, abhängig von der Aufnahmefähigkeit des Rohlacks. Empirisch ermittelt wurden Mischbarkeit, Emulsionsbildung etc. Die Prozentangaben sind in Gewichtsteilen angegeben (Tab. 1).

Versuchsträger: Die Lackmischungen wurden auf drei unterschiedliche Träger aufgestrichen: Terrakottaplättchen[36], Objektträger aus Glas und Hostaphanfolie (Polyterephtalat-[PETP]-Folie). Die Verwendung dieser unterschiedlichen Trägermaterialien ermöglichte es, diverse Eigenschaften des Lacks während der Applikation und beim Aushärten zu beobachten, ebenso waren Versuche mit Wasserdampf und Wasser möglich.[37] Die Struktur der Aufstriche auf den Objektträgern ist im Durchlicht sichtbar. Auf der Folie konnten sich die Aufstriche während der Aushärtung entsprechend ihren Spannungen relativ „frei“ bewegen.

Werkzeuge: Der Lack und die jeweiligen Bindemittel wurden mit einem Holzspatel auf einer Glasplatte gemischt und mit einem breiten, dünnen und kurzhaarigen Pinsel (Menschenhaar) aufgestrichen.

Aushärtung: Die Lackaufstriche härteten bei einer Feuchte von über 70 % rF in einer entsprechend konditionierten Holzkiste innerhalb von 12 Stunden aus.

Wassers, die Polymerisation von Urushiol und die Reaktion zwischen Urushiol und dem Pflanzengummen ein. In dem auf diese Weise hergestellten Lack sind etwa 3 % Wasser enthalten.“

24 Kenjo 1979, S. 11.

25 Hu Jigao 1978, S. 111: „The prepared urushi was already in use (...) in the Period of Spring and Autumn and Warring States. (...) In making coloured lacquerwares, prepared urushi must be used. If raw urushi is used, it will become dark when dry.“

26 Mänchen-Helfen 1937, S. 36.

27 Williams 1963, S. 276.

28 Die naturwissenschaftlichen Untersuchungen wurden von Prof. Hans Langhals und von Dr. Ulrike Ring am Institut für Organische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München durchgeführt.

29 Der Rohlack wurde im September 1991 in China erworben.

30 Frau Barbara Piert-Borges, Köln, für deren Hilfe wir uns herzlich bedanken.

31 Wang Shixiang 1983, S. 50, nennt auch Leinen und Baumwollstoff.

32 Lediglich Probe 14 wurde mit entwässertem Lack durchgeführt.

33 Römpp 1983, Stichwort Holzöl: „Sammelbezeichnung für hellgelbe bis dunkelbraune, schweinefettartig riechende Öle, die aus den zerkleinerten Samenschalen und Kernen der in China, Japan und Indochina (...) verbreiteten baumartigen Aleurites-Arten (Wolfsmilchgewächse) kalt gepreßt oder extrahiert werden können. An der Luft erstarrt ein Anstrich mit Holzöl unter Sauerstoffaufnahme zu einer matten, rissigen Schicht; Holzöl gehört also zu den trocknenden Ölen. Durch Erhitzen mit Leinöl, durch Harzzusatz (...) erhält man aus dem Holzöl Öle und Firnisse, die harte, wasserbeständige Aufstriche geben.“

34 Stephan 1927, S. 20: „Andererseits ist neben Wärme der Campher oder Shono das einzige, den Japanern schon früher bekannte und von ihnen noch immer angewandte Verdünnungsmittel des Lacks. Derselbe wird in seinem gewöhnlichen kristallinischen Zustand mittels des Spatels mit dem Lack vermengt, zerdrückt und dadurch flüssig gemacht.“

35 Römpp 1983, Stichwort Campher: „Farblose oder weiße, weiche, charakteristisch riechende, flüchtige Stücke. [...] In China und Japan gewinnt man den Campher durch Wasserdampfdestillation des zerkleinerten Holzes von 40-50jährigen Campher-Bäumen (*Cinnamomum camphora*, bis 12 m hohes Lorbeergewächs) und anschließende, wiederholte Sublimation (...). In Wasser ist Campher wenig, in Alkohol, Ether, Aceton, Chloroform und Ölen leicht löslich.“

36 Bei der Vorbereitung der Terrakottaplättchen (ca. 0,5x5x7 cm) wurde die Oberfläche der mittelkörnigen Masse mit den Fingern verdichtet, um eine den originalen Fragmenten ähnliche Oberflächenstruktur zu erreichen. Die Brenntemperatur lag bei ca. 900° C. Physikalische Eigenschaften des Tonmaterials: Plastische keramische Masse S 4015, Trockenschwund: 4,5 %; Einsatztemperatur: 1000° C; Wasseraufnahme: 13 %; Brennschwund bei 1000° C: 1 %; Brennfarbe: dunkelbraun. Bezugsquelle: Fachhandel.

37 Bei der Polymerisation des Lacks ist der Wassergehalt wichtig. Je mehr Wasser enthalten ist, desto schneller trocknet der Film. Wenn zuviel Wasser enthalten ist, trocknet der Film unregelmäßig und matt. Der Wasseranteil beeinflußt die Eigenschaften der Aufstriche. Die poröse Terrakotta entzieht einen Teil des Wassers und beeinflußt die optischen Eigenschaften des Aufstrichs.

25 Hu Jigao 1978, p. 111: 'The prepared urushi was already in use (...) in the Period of Spring and Autumn and Warring States (...) In making coloured lacquerwares, prepared urushi must be used. If raw urushi is used, it will become dark when dry.'
26 Mänchen-Helfen 1937, p. 36.
27 Williams 1963, p. 276.
28 The scientific investigations were carried out by Prof. Langhals and Dr. Ring at the Institute for Organic Chemistry at the Ludwig Maximilian University in Munich.
29 The raw lacquer was obtained in China in September 1991.
30 Barbara Piert-Borges, Cologne, for whose help we are very grateful.
31 Wang Shixiang 1983, p. 50, also lists linen and cotton.
32 Only sample 14 used dehydrated lacquer.
33 Römpp 1983, wood oil: 'General term for light yellow to dark brown oils that smell like pig fat; they can be cold-pressed or extracted from the crushed seed coats and kernels of tree-like types of spurge plants found in China, Japan and Indochina. Through oxygen absorption on exposure to air a coating with wood oil hardens to a matt, cracked layer; wood oil thus is one of the drying oils. Oils and varnishes that yield a hard, water resistant coating can be obtained from wood oil by heating with linseed oil or by adding resin.'
34 Stephan 1927, p. 20: 'On the other hand, besides heat, camphor or shono is the only thinning agent for lacquer that was known to the Japanese at an early time and is still used. In its common crystalline state it is mixed with a spatula with the lacquer, crushed and thus liquefied."
35 Römpp 1983, camphor: 'Colorless or white, soft, volatile pieces with a characteristic odor (...). In China and Japan camphor is obtained by steam distillation of the crushed wood of 40-50 year old camphor trees (Cinnamomum camphora, a laurel plant of up to 12 meters), followed by repeated sublimation (...). Camphor is hardly soluble in water, readily soluble in alcohol, ether, acetone, chloroform and oils.'
36 In preparing the terracotta plates (c. 0.5 x 5 x 7 cm) the surface of the medium-grained mass was compressed with the fingers in order to achieve a surface structure similar to that of the original fragments. The firing temperature was c. 900° C. Physical properties of the clay material used (source: specialist trade): plastic ceramic mass S 4015, drying shrinkage 4.5 %; firing temperature: 1000° C; water absorption: 13 %; firing shrinkage at 1000° C: 1 %; firing color: dark brown.
37 The water content is important during polymerization of the lacquer. The higher the water content, the faster the film dries. If the water content is too high, the film dries irregularly and is matt. The water component influences the properties of the coating. The porous terracotta withdraws part of the water and influences the optical properties of the coating.
38 Herm 1992.
39 Ibid.: Two methods of IR spectroscopy were employed: micro-hydro-pyrolysis and a solution with hydrogen peroxide/ammonia.

behavior of the original ground on the terracotta figures; in addition it is possible to study the optical properties, the color, the character of the surface and the brittleness or elasticity of the lacquer film. The lacquer coatings that were produced are limited to a few mixtures. The use of other mixing ratios, processing techniques or conditions for hardening could lead to different results.

### Execution of the Experiments

Chinese raw lacquer from Qingling[29] (in southern Shaanxi Province), harvested directly from the tree, was used for the coatings; it is a grayish white, viscous emulsion that discolors to ochre brown and later to black within a few seconds upon exposure to air. More detailed characteristics of the lacquer that was used (for example whether it was branch lacquer or trunk lacquer, the exact sort and age of the lacquer tree, the time of harvesting) were not known. The coatings were made together with Ms. Piert-Borges in Cologne.[30]

Filtering: The lacquer was filtered and pressed through three layers of Japanese vellum in order to free it from pollutants (pieces of barks, etc.).[31] The filtered raw lacquer was not dehydrated for the experiments.[32]

Added binding media: Organic additives that are frequently mentioned in the literature were selected: starch and size (wheat flour, rice starch), gums (gum arabic, cherry gum), albuminous materials (chicken egg whites, pig blood), glutin glues (rabbit glue), drying oils (tung oil),[33] organic thinners[34] and camphor.[35]

Recipes: The mixing ratios resulted from practical experience, depending on the absorption capacity of the raw lacquer. Mixability, emulsion formation, etc. were empirically determined. The percentages are given in weights (tab. 1).

Supports: The lacquer mixtures were applied to three different supports: small terracotta plates,[36] glass slides and Hostaphan foil (polyterephthalate [PETP] foil). The use of these different support materials made it possible to observe diverse properties of the lacquer during application and hardening; moreover experiments with steam and water were possible.[37] The structure of the coatings is visible on the slides in transmitted light. On the foil the coatings could move relatively 'freely', in accordance with their tensions, during hardening.

Instruments: The lacquer and the binding medium were mixed on a glass plate using a wooden spatula and were applied with a broad, thin, short-haired brush (human hair).

Hardening: The lacquer coatings hardened within 12 hours at a humidity of over 70 % rh in an appropriately conditioned wooden box.

## Results

### Analyses of the Lacquer Coatings

FT-IR spectra were made of the prepared mixtures of East Asian Lacquer and organic binding media.[38] The spectra were compared with those of pure lacquer and with those from the ground layer on the terracotta army. It was not possible to identify the additives, even if they were present in high concentrations (for example gum arabic). This indicates that possible additives to the lacquer on the original samples from the terracotta army probably could not be revealed using IR spectroscopy.[39]

到底可以吸收多少有机添加剂和/或水呢？在兵马俑身上使用有机添加剂，可在吸性、干燥、[8] 涂刷性能或各层[9]的附着力方面使漆的特性得到改善。

在自然科学研究中，作为陶俑底色材料，只有东亚漆(Rhus Vernicifluum) 得到证实，迄今为止，有机添加剂尚未得到分析确认。鉴定的困难来自两方面，一是参照试样为数有限，分析技术有限，二是今日仍然缺乏对中国古代绘画材料的深入研究。至于中国以前的有机粘合剂，其加工技术，老化现象等等，这些方面人们所知甚少。辟如，只是在南亚 (岛屿区域)，有人确认和研究了不同植物的上百种树脂和树胶。[10] 此外存在不同类型的漆树 (参阅普拉舍和张继组之文)。[11] 不管是纯的还是放了添加剂的漆，有关老化漆膜的表现和外观这方面的资料颇少。几乎无人知晓，漆膜如何脆化、裂化，它们对气候变化和水的作用作何反应，而容量和形状又是如何发生改变的。对于考古发现的古代漆器来说，其漆层常常保存得较好，保护问题主要出现在载体材料上 (木材或织物)。由于陶俑底色对水蒸气和水反应敏感，失水后会产生体积的巨大收缩，所以提出了一个问题，即添加的有机粘合剂能在何种程度上改变漆的“最大耐久”[12]特性。兵马俑漆底色在脱水时表现甚为独特；就我们所知，目前还没有可以相比的例子。

秦代使用生漆的质量和其加工方式亦是影响漆底色特性的重要因素。东亚漆的组成[13]即漆的质量另外还取决于自然因素如树种、种置区 (土壤状态、气候)、取自野生的或在种植园内人工培栽的漆树、树龄、年份、树枝漆还是树干漆。[14] 野生和老龄漆树的漆，质量格外不稳定。曼兴-赫尔芬推测：《 周礼 》中所称的“林漆”，“可能就是从〔 森林中 〕野生漆树上获取的漆液”。[15] 秦代也使用了这种“林漆”，这是可以想象的。直到汉代初期，河南和山东西南部还有野生漆树。[16]

波那尼1720年写道，在日本，漆树要先通过七年的“种养，才能割漆；与中国不同，那儿每年都取，漆树与欧洲的冷杉和云杉一样高大。” [17] 作底色材料的还包括质量较差的漆类，如树枝漆，掺水再涂刷，干后呈黑褐色。[18]

其它因素如收割时间[19]、储藏、净化、脱水[20]、有机和无机添加剂、硬化过程[21]、涂刷技术、与载体材料的相互作用均能影响漆的质量。[22] 熊野谿從发现：“生漆的硬膜会起很大的变化，而由漆制出的膜却不起变化。”[23] 然而，他却没有进一步指明这些变化的方式或原因。兼仗写道：“随着水分的减少，漆膜转向透明，光泽增加，色彩变亮。” [24]

我们不知道，陶俑上底色时，生漆是否脱过了水。秦代对生漆脱水已不陌生。胡指出，春秋时代 (公元前8世纪)，人们已知给生漆脱水。[25] 秦代是否往漆中掺添加剂，这方面的资料也十分匮乏。《 史记 》有词：如“黏如胶漆”，构成“不可分割的友谊”[26]。 “胶”在这里具体指什么，不清楚，因为在今天的中文里，“胶”的概念亦用作植物树胶。同样，这里是指一种混合体还是指上下附着层，亦不明确。很难准确地解释这些概念。据威廉的说法，较差的漆类与其它树汁“或如猪血般的东西相混合。”[27]

## 东亚漆试验

为了更好地理解底色的面目，我们在中国漆中掺入不同的粘合剂，将它们分别地涂在不同的载体上，并在各异的气候条件下做了实验。通过这种方式收集到的材料，可供比较，用于自然科学方面的材料鉴定和研究[28]，并为解释加工和准备的工艺和涂刷技术特性以及漆在硬化时的反应提供了信息。涂的漆样在受潮和除湿时的反应可同原底色作比较；此外，还能作漆膜的外观特性、色泽、表面性质、脆性特别是弹性方面的研究。所涂漆样局限于少数混合漆。其它的混合比、加工技术和硬化条件均可导致不同的结果。

### 实验过程

所涂漆样使用的是取自秦岭 (陕西省南部) 的生漆[29]，生漆直接从树上割取，初为灰白色稠稠的乳液，见空气几秒钟之后呈赭褐色，以后变黑。漆的进一步情况，如是树枝漆还是树干漆、哪一类、树龄和收获时间均不详。漆样是与科隆的皮埃特-波格斯女士合作涂制的。[30]

过滤：用三层日本纸将漆过滤，挤压，目的是排除杂质 (小块树皮等等)。[31] 用于实验的生漆过了滤，但没有脱水。[32]

掺入的粘接剂：我们选择的是文献中经常提到的有机添加剂：淀粉和糨糊 (小麦粉、米糨糊)、树胶 (阿拉伯树胶、樱桃树胶)、含蛋白物资 (鸡蛋白、猪血)、明胶 (兔皮胶)、干性油 (桐油)[33]、有机稀释剂[34]和樟脑。[35]

配制：混合比例靠实践经验，取决于生漆的吸收能力。文献中查明混合的可能性和乳剂生成等等。百分数以重量单位标出 (表1)。

实验载体：将混合漆涂在三种不同的载体之上：小陶片[36]、由玻璃和 Hostaphan 薄膜 (PETP/对酞酸多乙烯醇酯-薄膜) 制成的载片。使用不同的载体材料，可以观察到漆在应用和硬化时的各种特性，同样，也能用水蒸气和水作实验。[37] 在透射光下，可见涂在载片上的漆的结构。在薄膜上，涂漆在硬化过程中可循应力作用相对“自由”活动。

8 Stephan 1927, 34 页上写道，如所刷之漆仅含少量的添加剂，“在通风或阳光直射的条件下”可自行干燥。

9 纯漆对水排斥，其表面密度大，故无法使用含水的粘和剂类来粘合上一层。原着色层今日可溶于水，当时可能是含水粘接的。

10 Gianno 1987 。

11 普拉舍：东方漆树 Toxicodendron vernicifluum；张继组等人：秦兵马俑所用生漆之我见，均见本集。

12 Kumanotani 1978, 51 页。

13 有关东亚漆的组成和其成分的百分比，文献记载有所出入。Stephan 1927, 33 页: “1. 一种微量的挥发性酸 [.....] 2. 10 % 至 34 %的水分，视生漆取自壮树还是老树，树干还是树枝而定 [.....]。 3.一种含氮物质， Korschelt 认为它是蛋白体。其量徘徊在 1.7 %至 3.5 %之间 [.....] 4. 树胶，在重要特征上与阿拉伯树胶一致，占 3 %至 6.5 % [.....] 5. 漆酚，主要的和最重要的成分，其份量一般占总重量的 60 %和 80 %之间”。沈福文 1957 ， 19 页 (林春美译， 1992, 2 页): “生漆由一种酸的成分 (漆酚) (68. 61 %), 蛋白 (1.89 %), 树胶 (6.87 %) 和水 (22.72 %) 组成。” Kumanotani 1979, 3 页: “漆酚 65-70 %, 多糖 (树胶) 5-7 %, 漆酶 1%, 水 20-25 %。” 参见本集林恩东亚大漆的化学分析一文。 Burmester/Brandt 1982, 223 页提到漆的组成与自然因素有关。

14 树枝漆取自漆树枝和树干上部，树干漆取自树干下部。树枝漆劣，树干漆优。

15 Mänchen-Helfen 1937, 35 页。

16 Mänchen-Helfen 1937, 35 页。 Jenyns/Watson 1963, 276 页: “它的野生形成几乎全都局限在 400 米到 500 米之间的丘陵地带，然而，它当时的分布区域会更广，延伸到了半原。今天，野生漆树早便从那里消失了。”

17 Ben Daniel Vietsch 1744, 55 页。

18 Stephan 1927, 38 页。

19 Stephan 1927, 12 页: “春季所得之漆价值最低，因为它水分太大。秋季收获的漆则过稠，同时显得粗糙，不易流出。漆的最佳收获季节是盛夏，这是因为此时漆的数量和质量最合乎要求。”

20 生漆的脱水法有多种。按沈福文 1957 年的说法 (德文译文见 Lin 1992, 2 页)，先将净化之漆倒入一个木桶，再置于太阳下干燥，同时用一根木棍搅动漆液，让水分释放出来。待 30 %的水分蒸发后，灰乳状的生漆便变成半透明的褐色[.....] 用火来煮生漆。但是由于这么一煮，水分损耗过高，生漆会失去其干燥特性。为了重新恢复这一特性“可以加入 20-30 %的生漆。” Stephan 1927, 24 页: “煤火上加热” (60 度以下)。

21 《 史记 》中 (引自 Mänchen-Helfen 1927, 37 页) 谈到干燥漆器的地方。“县置作漆器物之坑，为树叶所蔽，谓‘荫室’。” 使漆膜硬化的方法有多种：沈福文 1957 (林译，见 Lin 1992, 2 页) : “a. 自然干燥：一物上漆之后，放入安了空调之处 (74-85 %的相对湿度, 25-30 ° C)。[.....] b.高温硬化 [.....] 将漆加温至 150 ° C 。十多分钟之后，漆便硬化。当温度升到 250 ° C 以上，漆表面变焦。这种硬化法易行，生效快，但是这样形成的光泽不如自然干燥的光泽那么美观。” 按 Kenjo 1976, 2 页，日本漆、台湾漆和缅甸漆的干燥时间差别颇大。

22 Kumanotani 1979, 5 页 : “根据经验，众所周知，高质漆取决于生产时对水分的控制。”

23 Kumanotani 1979, 6 页 : “一种常用漆一般是这样来生产的，将生漆倒入一个配备特殊搅动装置的容器内，在 30-40° C 的温度下，搅动 7-8 小时。在这个过程中，水开始蒸发，漆酚开始聚合，漆酚和植物树胶之间开始起反应。用这种方式生产的漆大约含水 3 %。”

24 Kenjo 1979, 11 页。

25 Hu Jigao 1978, 111 页 : “春秋和战国时代，[.....] 配制漆已在使用 [.....] 在制作彩色漆器时，必然使用了配制漆。倘若使用了生漆，干后颜色会变黑。”

26 Mänchen-Helfen 1937, 36 页。

27 Jenyns/Watson 1963, 276 页。

28 朗哈尔斯教授和林恩博士在慕尼黑路德维希-马米希米连大学有机化学研究所作了自然科学方面的研究。

29 1991 年 9 月割取。

30 1993 年在科隆与芭芭拉·皮埃特-波格斯女士合作，我们对她的帮助表示衷心的感谢。

31 Wang Shixiang 1983, 50 页，还提及麻和棉布。

32 仅 14 号试样使用了脱水漆。

33 Römpp 1983 木油 : “浅黄到深褐色、有猪脂肪味的油的统称，从在中国、日本和印度支那常见的油桐属一种 (大戟属植物) 的打碎的种子外壳和子实冷榨或提炼出来。在空气中，木油涂刷后吸收氧气，凝固后表面龟裂，无光泽；木油因此属于干性油。通过用亚麻油加热，通过添加树脂 [.....] ，可从木油中获得油和清漆，涂刷后坚硬，能防水。”

34 Stephan 1927, 20 页 : “除了热能，樟脑在日本早已为人所知，现仍作为漆的稀释剂来使用。用刮刀将通常处于结晶状态的樟脑拌入漆中，压碎，樟脑便成液体。”

35 Römpp 1983 樟脑 : “无色或白色，柔软并有独特气味且能挥发的块 [.....] 在中国和日本，人们将有 40 到 50 年树龄的樟脑树 (Cinnamomum camphora, 直到 12 米高的月桂树)木头制成小块，进行水蒸气蒸馏，获得樟脑，接下来反复作纯化处理 [.....] 樟脑不太溶于水，但在酒精、乙醚、丙酮、氯仿和油中容易溶解。”

36 制成小陶片 (约 0.5 × 5 × 7 厘米) 时，为了获得与原残片相似的表面结构，用手将中等颗粒的陶土表面压紧。湿度在大约 900° C 。陶土材料的物理特性：可塑陶料 S4015 ，干燥收缩: 4.5 %; 温度: 1000° C; 吸水: 13 %; 1000° C 时烧制收缩: 1 %; 烧制颜色: 深褐色。货源: 专业商店。

37 漆在聚合时，含水量很重要。含的水分愈多，漆膜干得便愈快。倘若含水更多，漆膜则干得不均衡，而且也无光泽。水分会影响涂漆的特性。由于可渗透的陶体吸收部分水分，所以影响了涂漆样的外观。

**Tab. 1. Mischungsverhältnisse [ % ]**

**Tab. 1. *Proportions for the Mixtures [ % ]***

**表 1. 混合比例 [ % ]**

| Probe<br>*Sample*<br>试 样 | | Rohlack<br>*Raw Lacquer*<br>生漆 | Trockensubstanz<br>*Dry Substance*<br>干物质 | Wasseranteil<br>*Water Content*<br>水分 |
|---|---|---|---|---|
| Rohlack-Lack, filtriert<br>*Raw Lacquer, filtered*<br>生漆，过滤 | Probe<br>*Sample* 1<br>试样 | | | |
| Rohlack-Lack, filtriert, entwässert<br>*Raw Lacquer, filtered, dehydrated*<br>生漆，过滤并脱水 | Probe<br>*Sample* 14<br>试样 | 100 | – | – |
| Rohlack-Reiskleister[1]<br>*Raw lacquer-rice starch*[1]<br>生漆-米糨糊 [1] | Probe<br>*Sample* 2 a<br>试样 | 50 | 5 | 45* |
| | Probe<br>*Sample* 2 b<br>试样 | 30 | 7 | 63* |
| Rohlack-Weizenmehl[2]<br>*Raw lacquer-wheat flour*[2]<br>生漆-小麦粉 [2] | Probe<br>*Sample* 7<br>试样 | 90 | 5 | 5 |
| Rohlack-Kirschgummi[3]<br>*Raw lacquer-cherry gum*[3]<br>生漆-樱桃树胶 [3] | Probe<br>*Sample* 3<br>试样 | 50 | 5 | 45 |
| Rohlack-Gummi Arabicum[4]<br>*Raw lacquer-gum arabic*[4]<br>生漆-阿拉伯树胶 [4] | Probe<br>*Sample* 4<br>试样 | 50 | 15 | 35 |
| Rohlack-Eialbumin[5]<br>*Raw lacquer-egg albumin*[5]<br>生漆-白蛋白 [5] | Probe<br>*Sample* 6<br>试样 | 50 | 25 | 25 |
| | Probe<br>*Sample* 6 a<br>试样 | 70 | 15 | 15 |
| | Probe<br>*Sample* 6 b<br>试样 | 90 | 5 | 5 |
| Rohlack-Schweineblut[6]<br>*Raw lacquer-pig blood*[6]<br>生漆-猪血 [6] | Probe<br>*Sample* 11<br>试样 | 90 | 10 | - |
| | Probe<br>*Sample* 12<br>试样 | 70 | 30 | - |
| Rohlack-Hasenleim[7]<br>*Raw lacquer-rabbit glue*[7]<br>生漆-兔皮胶 [7] | Probe<br>*Sample* 10<br>试样 | 90 | 1 | 9 |
| Rohlack-Tungöl[8]<br>*Raw lacquer-tung oil*[8]<br>生漆-桐油 [8] | Probe<br>*Sample* 9<br>试样 | 95 | 5 | – |
| Rohlack-Campher[9]<br>*Raw lacquer-camphor*[9]<br>生漆-樟脑 [9] | Probe<br>*Sample* 13<br>试样 | 95 | 5 | – |

1 Reisstärke (6344-Kremer), 10 %ig in Wasser vorgequollen und durch Erwärmen verkleistert (Verkleisterungstemperatur 61° C); die entstandene Paste wurde kalt dem Rohlack zugemengt. *Mischungsverhältnisse vor der Verkleisterung
2 Weizenmehl 50 %ig in Wasser vorgequollen, kalt mit Rohlack gemischt.
3 Kirschgummi (6335-Kremer) wurde fein gerieben, 10 %ig in Wasser vorgequollen (ca. 24 h) und filtriert; kleine ungelöste Gummikörner sind noch vorhanden, die für die grobe Struktur des Filmes verantwortlich sind.
4 Gummi Arabicum (Cardofan) wurde fein gerieben, 30 %ig in Wasser vorgequollen und filtriert.
5 Albumin aus Hühnereiweiß (6325-Kremer) wurde in kaltem Wasser 50 %ig gelöst und mit Rohlack (50 %, 30 % und 10 %) gemischt.
6 Frisches Schweineblut wurde dem Rohlack beigemischt.
7 Glutinleim (Hasenleim 6302-Kremer) 10 %ig in Wasser gelöst.
8 Tungöl (7390-Kremer).
9 Campher (5 %) wurde in kristallinem Zustand mit dem Rohlack gemischt und mit dem Holzspachtel zerdrückt.

*

1 10 % rice starch (6344-Kremer), presoaked in water and warmed to a paste (at 61° C). The paste was mixed with the raw lacquer in a cold state. * Proportions before warming to a paste.
2 50 % wheat flour, presoaked in water, and mixed cold with the raw lacquer.
3 Cherry gum (6335-Kremer) was finely ground, presoaked (10 %) in water (c. 24 hours) and filtered. Small undissolved grains of gum are still present. They are responsible for the coarse structure of the film.
4 Gum arabic (cardofan) was finely ground, presoaked (30 %) in water and filtered.
5 Albumin from chicken egg whites (6325-Kremer) was dissolved (50 %) in water and mixed with raw lacquer (50 %, 30 % and 10 %).
6 Fresh pig blood was added to the raw lacquer.
7 Glutin glue (rabbit glue 6302-Kremer) was dissolved (10 %) in water.
8 Tung oil (7390-Kremer).
9 Camphor (5 %) was mixed in a crystalline state with raw lacquer and crushed with a wooden spatula.

*

1 预先将10 %的米淀粉 (6344-Kremer)在水中泡涨，然后加温熬成糨糊 (熬制温度61 °C)。制成后待完全冷却掺入生漆。* 熬成糨糊前的混合比例
2 预先将 50 %的小麦粉在水中泡涨，然后冷的和生漆混合。
3 将樱桃树胶 (6335-Kremer)先磨成细粉，再将 10 %的细粉在水中泡涨 (大约 24 小时)并过滤。尚有小的树胶颗粒没有溶解，它们使漆膜的结构显得出糙。
4 先将阿拉伯树胶 (Cardofan) 磨成细粉，再将30 %的细粉在水中泡涨并过滤。
5 先将鸡蛋白的白蛋白(6325-Kremer) 50 %的在冷水中溶解，然后和生漆 (50 %, 30 %和 10 %)混合。
6 将新鲜猪血与生漆混合。
7 将明胶 (兔皮胶 6302-Kremer) 10 %的在水中溶解。
8 桐油 (7390-Kremer)。
9 将结晶状态的樟脑 (5 %) 掺入生漆，再用木刮刀压碎。

工具：漆和各种粘合剂系用一把木刮刀在玻璃板上调和，再用一把又宽又薄的短毛刷 (人发)涂刷上去的。
硬化：在相对湿度控制在 70 %以上的木箱中，涂漆在 12 个小时之内达到硬化。

## 结果

### 涂漆的分析

东亚漆和有机粘合剂调和后，作了傅里叶变换红外光谱分析。[38] 该光谱与纯漆的和兵马俑底色的光谱进行了比较。结果无法识别添加剂，即使其浓度甚高也罢(如阿拉伯树胶)：这意谓着，用红外光谱分析不能发现原试样漆可能所含的添加剂。[39]

### 调和性和加工

未脱水的生漆只吸收少量的可溶于水的粘合剂。只有溶解的阿拉伯树胶可以较大量地掺入。假如水分过高，即超过大约 10 %，乳化的成分就会分离。加入少量的含水多的粘合剂，液态生漆会形成稀饭式的糊状。少量的这种糊漆即足以涂刷较大的面积。樟脑和桐油可以使生漆稀释，使得薄层涂刷成为可能。
所有的调和漆在吸收性强的陶体上，均比在玻璃或 PETP 薄膜上涂刷得更好。
直到 50 %左右的明胶般的*米糨糊*可以被生漆吸收。试样 2 b (生漆 30 %，米糨糊 70 %) 的成分后来分离。
在 50 %在水中泡涨的*小麦粉*中，可掺入的不到 10 %。
*树胶*容易和生漆调和。这样产生的粥状糊剂加工起来比米糨糊来调合漆要方便得多。在所有调和漆实验中，只有阿拉伯树胶调合漆溶于水。不清楚的是，溶解性是否取决于添加的粘合剂的种类或数量。
用白蛋白调和生漆：调和效果好的只有试样 6，其余的均离解。
用猪血调和生漆：生漆中最多可以掺入大约 10 %。

### 涂漆的特性

表 2 汇总了涂漆的特性。与所有其它调和漆不同，生漆和阿拉伯树胶调和的呈浅褐色。所有其它的调和漆呈褐色直至深褐色。
涂漆的亮度与其说是取决于添加剂的种类，毋宁说是取决于该添加剂的剂量。生漆的成分愈低，漆膜则愈不亮。如果调和漆乳化不佳，表面也同样缺乏光泽。涂在陶片上的漆比涂在玻璃或薄膜上的要亮。厚涂层起皱和结痂。
所有涂在陶片和玻璃上的调和漆均附着良好。
用蛋白质 (猪血、兔皮胶) 和树胶 (樱桃树胶、阿拉伯树胶) 调和的漆，干了后张力最大 (从薄膜上取下漆膜即发生卷曲[40])。使用糨糊和淀粉 (小麦粉，米糨糊) 的调和漆发生隆起，但不会完全卷曲。[41] 使用桐油和樟脑的调和漆以及纯生漆和漆的涂刷试样没有显示张力。
涂漆从薄膜上取下后，可感知其弹性，特别是脆性。用树胶的调和漆极脆，易折。桐油和生漆、樟脑和生漆的调和漆、纯生漆和脱水漆有明显的弹性。所有涂漆与陶片附着甚佳。涂漆向里渗入，将陶片染成褐色。

### 透射光下的漆膜结构

涂漆在透射光下呈示各种不同的结构，可以看出乳液生成和调和漆 (彩图 VIII-XIV)。生漆和蛋白质的调和漆很均质，类似脱水生漆的涂样。相反，生漆和米糨糊以及生漆和小麦粉的调和漆的结构却显得不均匀。

### 涂漆在吸湿和失水情况下的表现

为了比较自制试样和原始材料对湿度的反应，我们将它们放在空气湿度不断变化的环境中。使用米糨糊和小麦的调和漆在失水时反应迅速而强烈。所有涂漆(除脱水生漆和生漆与樟脑调和漆之外) 都对气候变化敏感，会变形。所有实验的试样对潮湿反应缓慢，而对失水反应极其迅速 (几分钟之内)。

38 Herm 1992.
39 Ebd. 1992: Es wurden zwei Präparationsmethoden der IR-Spektroskopie angewandt: Mikro-Hydro-Pyrolyse und Lösung mit Wasserstoffperoxid/Ammoniak.
40 Eine Woche nach Aushärtung ließen sich die Aufstriche von den Folien abziehen.
41 Eine Ausnahme war Probe 2 b mit hohem Reiskleisteranteil (70 %), die sich aufrollte.

*

40 The coatings could be removed from the foils one week after hardening.
41 An exception was sample 2 b, with a high amount of rice starch (70 %), which did roll up.

*

38 Herm 1992。
39 Herm 1992：使用了两种红外光谱分析试样的配制方法：微量-水-热解和带过氧化氢/氨的溶液。
40 硬化一周后，薄膜上的涂漆即可取下。
41 试样 2 b 调和米糨糊的成分高 (70 %)，发生卷曲系唯一的例外。

**Ergebnisse**

Analysen der Lackaufstriche

Von den hergestellten Gemischen aus ostasiatischem Lack mit organischen Bindemitteln wurden FT-IR-Spektren aufgenommen.[38] Die Spektren wurden mit denen von reinem Lack und von der Grundierung der Terrakottaarmee verglichen. Es war dabei nicht möglich, die Zusatzstoffe zu identifizieren, auch wenn sie in hoher Konzentration vorhanden waren (z. B. Gummi Arabicum): Dies bedeutet, daß mittels IR-Spektroskopie mögliche Zusätze zum Lack in den originalen Proben wohl nicht aufgedeckt werden können.[39]

Mischbarkeit und Verarbeitung

Nicht entwässerter Rohlack nimmt wasserlösliche Bindemittel nur in begrenzten Mengen auf. Nur gelöstes Gummi Arabicum konnte in größeren Anteilen beigemischt werden. War die Wassermenge zu hoch, d. h. über ca. 10 %, erfolgte eine Trennung der emulgierten Bestandteile. Bei geringer Zugabe wäßriger Bindemittel bildete der flüssige Rohlack eine breiartige Paste. Eine geringe Menge dieser Paste reicht aus, um große Flächen zu beschichten. Campher und Tungöl bewirken eine Verflüssigung des Rohlacks. So werden dünnschichtige Aufstriche möglich.

Alle Mischungen ließen sich besser auf der saugfähigen Terrakotta auftragen und verdichten als auf Glas oder PETP-Folie.

Der Rohlack kann bis ca. 50 % einer gallertartigen Reiskleistermasse aufnehmen. Bei Probe 2 b (Rohlack 30 %, Reiskleister 70 %) erfolgte eine Trennung der Bestandteile. Von dem Weizenmehl, 50 % in Wasser gequollen, konnten nicht mehr als 10 % beigemischt werden. Gummen ließen sich gut mit dem Rohlack mischen. Die entstandene breiartige Paste ließ sich leichter verarbeiten als die Reiskleister-Mischung. Als einzige Mischung der Versuchsreihe blieb diejenige mit Gummi Arabicum wasserlöslich. Unklar ist, ob die Löslichkeit von der Sorte oder der Menge des zugesetzten Bindemittels abhängig ist. Bei den Versuchen, dem Rohlack Albumin zuzusetzen, ließ sich nur die Probe 6 gut mischen, bei den anderen erfolgte eine Entmischung. Dem Rohlack konnten maximal ca. 10 % Schweineblut zugesetzt werden.

Charakteristika der Aufstriche

Die Charakteristika der Aufstriche sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Rohlack mit Gummi Arabicum zeigt – im Gegensatz zu allen anderen Mischungen – eine hellbraune Farbe. Alle anderen Mischungen sind braun bis dunkelbraun.

Der Glanzgrad der Aufstriche hängt mehr von der Menge der Zusätze ab als von deren Sorte. Je niedriger der Rohlackanteil, desto matter wird der Film. Die Oberfläche bleibt ebenfalls matt, wenn die Mischungen schlecht emulgieren. Auf Terrakotta stehen die Aufstriche glänzender als auf Glas oder Folie. Runzeln- und Borkenbildungen entstanden bei dickschichtigen Aufstrichen. Alle Mischungen zeigen eine gute Haftung auf Terrakotta und Glas.

Die stärksten Trocknungsspannungen (Aufrollen der Filme nach Abnahme von der Folie[40]) zeigten sich bei den Mischungen mit Proteinen (Schweineblut, Hasenleim) und Gummen (Kirschgummi, Gummi Arabicum). Mischungen mit Kleister und Stärke (Weizenmehl, Reiskleister) wölbten sich, rollten sich aber nicht vollständig auf.[41] Mischungen mit Tungöl und Campher

Mixability and Processing

Raw lacquer that has not been dehydrated only absorbs a limited amount of a water-soluble binding media. Only dissolved gum arabic could be added in greater amounts. If the amount of water was too high (more than c. 10 %), the emulsified components separated. With the slight addition of an aqueous binding medium the liquid raw lacquer formed a mushy paste. A small amount of this paste was sufficient to cover a large surface. Camphor and tung oil caused liquefaction of the raw lacquer, so thin coatings were possible.

All the mixtures could be applied more easily to the absorbent terracotta than on the glass or PETP foil.

The raw lacquer can absorb up to about 50 % of a gelatinous mass of rice starch. In sample 2 b (30 % raw lacquer, 70 % rice starch) the components separated.

No more than 10 % wheat flour, swollen in 50 % water, could be added. Gums could be mixed easily with raw lacquer. The resulting mushy paste was easier to handle than the mixture with rice starch. The mixture with gum arabic was the only one in the series of experiments that remained water soluble. It is not clear if the solubility depends on the type or the quantity of the added binding medium. Among the tests to add albumin to the raw lacquer, only sample 6 could be mixed well; the others separated. A maximum of 10 % of pig blood could be added to the raw lacquer.

Characteristics of the Coatings

The characteristics of the coatings are compiled in table 2. In contrast to all the other mixtures, raw lacquer with gum arabic exhibits a light brown color. All the other mixtures are brown to dark brown.The degree of gloss on the coatings depends more on the quantity of the additives than on the type. The lower the proportion of raw lacquer, the more matt the film appears. The surface likewise remains matt if the mixtures emulsify poorly. The coatings are more glossy on the terracotta than on the glass or the foil. Wrinkles and crusts appear on coatings that are applied thickly. All the mixtures exhibited good adhesion to the terracotta and the glass.

The most severe tension during drying (rolling up of the film after removal from the foil[40]) was exhibited in the mixtures with proteins (pig blood, rabbit glue) and gums (cherry gum, gum arabic). Mixtures with size and starch (wheat flour, rice starch) buckled, but did not roll up completely.[41] Mixtures with tung oil or camphor and coatings of pure raw lacquer or lacquer did not exhibit tension.

Elasticity and brittleness could be determined empirically after removal of the coatings from the foils. Mixtures with gums are extremely brittle and fragile. Mixtures of raw lacquer and tung oil or of raw lacquer and camphor, pure raw lacquer and dehydrated lacquer are strikingly elastic. All the coatings adhere quite well to the terracotta surface. The coatings penetrate and turn the terracotta a brownish color.

Structure of the Lacquer Films in Transmitted Light

In transmitted light the coatings exhibit different structures; the emulsion formation and mixtures can be identified (colour plates XIII-XIV). The mixtures of raw lacquer and proteins are very homogeneous and are similar to those of dehydrated raw lacquer. In contrast the coatings of raw lacquer with rice starch or wheat flour exhibit irregular structures.

**Tab. 2. Charakteristika der Lackfilme, gegliedert nach Bindemittelsystemen**

***Tab. 2. Characteristics of the lacquer films, arranged according to binding media systems***

**表 2. 漆膜的特性，以下表格系按照粘合剂系统编排**

(Träger: I = Terrakottaplättchen, II = Objektträger aus Glas, III = PETP-Folie)

*(Supports: I = terracotta plate, II – glass slide, III – PETP foil)*

(载体: I = 小陶片, II = 玻璃载片, III = PETP-薄膜)

I. Probe 1: Gereinigter Rohlack

*I. Sample 1: Purified raw lacquer*

I. 试样 1: 净化生漆

| | Farbe<br>*Colour*<br>颜色 | Glanzgrad<br>*Degree of Gloss*<br>亮度 | Oberfläche<br>*Surface*<br>表面 | Haftung<br>*Adhesion*<br>附着 | Trocknung<br>*Drying*<br>干燥 | Anmerkungen<br>*Remarks*<br>其它 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | dunkelbraun/schwarz<br>*dark brown/black*<br>深褐/黑 | glänzend<br>*shiny*<br>闪 光 | homogen<br>*homogeneous*<br>均 质 | sehr gut<br>*very good*<br>很 好 | – | – |
| II | dunkelbraun/schwarz<br>*dark brown/black*<br>深褐/黑 | seidenmatt<br>*silky matt*<br>闪暗光 | homogen<br>*homogeneous*<br>均 质 | sehr gut<br>*very good*<br>很 好 | – | – |
| III** | dunkelbraun/schwarz<br>*dark brown/black*<br>深褐/黑 | seidenmatt<br>*silky matt*<br>闪暗光 | einige Runzeln<br>*some wrinkles*<br>几个皱纹 | * | keine Deformation<br>*no deformation*<br>不变形 | elastisch<br>*elastic*<br>有弹性 |

* Der Film ließ sich gut von der Folie entfernen / *the film can be easily removed from the foil* / 漆膜易从薄膜上分离

** Elektrostatisch / *electrostatic* / 静电

II. Probe 14: Gereinigter, entwässerter Rohlack (Qi-Lack)

*II. Sample 14,: Purified, dehydrated raw lacquer (qi lacquer)*

II. 试样 14: 净化脱水生漆

| | Farbe<br>*Colour*<br>颜色 | Glanzgrad<br>*Degree of Gloss*<br>亮度 | Oberfläche<br>*Surface*<br>表面 | Haftung<br>*Adhesion*<br>附着 | Trocknung<br>*Drying*<br>干燥 | Anmerkungen<br>*Remarks*<br>其它 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| II | dunkelbraun/schwarz<br>*dark brown/black*<br>深褐/黑 | seidenmatt<br>*silky matt*<br>闪暗光 | homogen<br>*homogeneous*<br>均 质 | sehr gut<br>*very good*<br>很 好 | – | – |
| III** | dunkelbraun/schwarz<br>*dark brown/black*<br>深褐/黑 | seidenmatt<br>*silky matt*<br>闪暗光 | homogen<br>*homogeneous*<br>均 质 | * | keine Deformation<br>*no deformation*<br>不变形 | elastisch<br>*elastic*<br>有弹性 |

I Nicht vorhanden / *not available* / 不存在

* Der Film ließ sich schlecht von der Folie entfernen / *the film was difficult to remove from the foil* / 漆膜不易从薄膜上分离

** Elektrostatisch / *electrostatic* / 静电

III a. Probe 2 b: 30 % Rohlack, 70 % Reiskleister
*III a. Sample 2 b: 30 % raw lacquer, 70 % rice starch*
III a. 试样 2 b: 30 %生漆, 70 %米糇糊

| | Farbe<br>*Colour*<br>颜色 | Glanzgrad<br>*Degree of Gloss*<br>亮度 | Oberfläche<br>*Surface*<br>表面 | Haftung<br>*Adhesion*<br>附着 | Trocknung<br>*Drying*<br>干燥 | Anmerkungen<br>*Remarks*<br>其它 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | braun<br>*brown*<br>褐 | matt<br>*matt*<br>无 光 | unregelmäßig<br>*irregular*<br>不均匀 | sehr gut<br>*very good*<br>很 好 | – | – |
| II | braun<br>*brown*<br>褐 | matt<br>*matt*<br>无 光 | sehr unregelmäßig<br>*very irregular*<br>非常不均匀 | sehr gut<br>*very good*<br>很 好 | – | – |
| III** | braun<br>*brown*<br>褐 | matt<br>*matt*<br>无 光 | sehr unregelmäßig<br>*very irregular*<br>非常不均匀 | * | aufgerollt<br>*rolled up*<br>卷 曲 | spröde<br>*brittle*<br>发 脆 |

* Der Film ließ sich von der Folie entfernen, zerbrach aber / *the film could be removed from the foil but broke into pieces* / 漆膜可从薄膜上分离，取下即碎

** Elektrostatisch / *electrostatic* / 静电

IV. Probe 7: 90 % Rohlack, 10 % Weizenmehl (5 % Weizenmehl, 5 % Wasser)
*IV. Sample 7: 90 % raw lacquer, 10 % wheat flour (5 % wheat flour, 5 % water)*
IV. 试样 7: 90 %生漆, 10 %小麦粉 (5 %小麦粉, 5 %水)

| | Farbe<br>*Colour*<br>颜色 | Glanzgrad<br>*Degree of Gloss*<br>亮度 | Oberfläche<br>*Surface*<br>表面 | Haftung<br>*Adhesion*<br>附着 | Trocknung<br>*Drying*<br>干燥 | Anmerkungen<br>*Remarks*<br>其它 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | dunkelbraun/schwarz<br>*dark brown/black*<br>深褐/黑 | glänzend<br>*glossy*<br>闪 光 | homogen<br>*homogeneous*<br>均 质 | sehr gut<br>*very good*<br>很 好 | – | – |
| II | braun<br>*brown*<br>褐 | leicht glänzend<br>*slightly glossy*<br>轻微闪光 | leicht körnig,<br>Runzeln***<br>*slightly grainy,*<br>*wrinkles****<br>稍许颗粒<br>皱纹*** | sehr gut<br>*very good*<br>很 好 | – | – |
| III** | braun<br>*brown*<br>褐 | leicht glänzend<br>*slightly glossy*<br>轻微闪光 | leicht körnig,<br>Runzeln<br>*slightly grainy,*<br>*wrinkles*<br>稍许颗粒<br>皱纹 | * | keine Deformation<br>*no deformation*<br>不变形 | leicht spröde<br>*slightly brittle*<br>微 脆 |

* Der Film ließ sich gut von der Folie entfernen, danach entstand eine leichte Wölbung / *the film could be easily removed from the foil but buckled afterwards* / 漆膜易从薄膜上分离，之后形成轻度的拱形

** Elektrostatisch / *electrostatic* / 静电

*** Runzelbildung bei dickschichtigen Auftrag / *formation of wrinkles where the coating was thickest* / 厚涂层起皱纹

V. Probe 3: 50 % Rohlack, 50 % Kirschgummenlösung (5 % Kirschgummi, 45 % Wasser)
*V. Sample 3:, 50 % raw lacquer, 50 % cherry gum solution (5 % cherry gum, 45 % water)*
V. 试样 3: 50 %生漆, 50 %樱桃树胶溶液 (5 %樱桃树胶, 45 %水)

| | Farbe<br>*Colour*<br>颜色 | Glanzgrad<br>*Degree of Gloss*<br>亮度 | Oberfläche<br>*Surface*<br>表面 | Haftung<br>*Adhesion*<br>附着 | Trocknung<br>*Drying*<br>干燥 | Anmerkungen<br>*Remarks*<br>其它 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | braun<br>*brown*<br>褐 | leicht glänzend<br>*slightly glossy*<br>轻度闪光 | unregelmäßig, Körner**, Pinselstriche<br>*irregular, grains,** brush strokes*<br>不均匀，颗粒** 笔触 | sehr gut<br>*very good*<br>很 好 | – | – |
| II | braun<br>*brown*<br>褐 | matt<br>*matt*<br>无光 | unregelmäßig, Körner**, Pinselstriche<br>*irregular, grains,** brush strokes*<br>不均匀，颗粒** 笔触 | sehr gut<br>*very good*<br>很 好 | – | – |
| III | braun<br>*brown*<br>褐 | matt<br>*matt*<br>无光 | unregelmäßig, Körner**, Pinselstriche<br>*irregular, grains,** brush strokes*<br>不均匀，颗粒** 笔触 | * | aufgerollt<br>*rolled up*<br>卷 曲 | spröde<br>*brittle*<br>发 脆 |

* Der Film ließ sich von der Folie entfernen, brach aber in zwei Stücke / *the film could be removed from the foil but broke into two pieces* / 漆膜可从薄膜上分离，取下分为两块

** Die Körner sind ungelöste Kirschgummenteilchen / *the grains are non-dissolved bits of cherry gum* / 颗粒系未溶解的樱桃树胶微

VI. Probe 4: 50 % Rohlack, 50 % Gummi Arabicumlösung (15 % Gummi Arabicum, 35 % Wasser)
*VI. Sample 4: 50 % raw lacquer, 50 % gum arabic solution (15 % gum arabic, 35 % water)*
VI. 试样 4: 50 %生漆, 50 %阿拉伯树胶溶液 (15 %阿拉伯树胶, 35 %水)

| | Farbe<br>*Colour*<br>颜色 | Glanzgrad<br>*Degree of Gloss*<br>亮度 | Oberfläche<br>*Surface*<br>表面 | Haftung<br>*Adhesion*<br>附着 | Trocknung<br>*Drying*<br>干燥 | Anmerkungen<br>*Remarks*<br>其它 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | hellbraun<br>*light brown*<br>浅褐 | matt<br>*matt*<br>无光 | Pinselstriche<br>*brush strokes*<br>笔触 | sehr gut<br>*very good*<br>很 好 | – | – |
| II | hellbraun<br>*light brown*<br>浅褐 | matt<br>*matt*<br>无光 | Pinselstriche, homogen<br>*brush strokes, homogeneous*<br>笔触，均质 | sehr gut<br>*very good* | – | – |
| III | hellbraun<br>*light brown*<br>浅褐 | matt<br>*matt*<br>无光 | Pinselstriche, homogen<br>*brush strokes, homogenous*<br>笔触，均质 | * | stark aufgerollt<br>*severely rolled up*<br>剧烈卷曲 | spröde<br>*brittle*<br>发 脆 |

* Der Film ließ sich von der Folie entfernen. Er zeigt geringe Kohäsion und bricht sehr leicht in kleine Stücke / *the film could be removed from the foil but exhibited limited cohesion and broke easily into small pieces* / 漆膜可从薄膜上分离，但内聚力甚微，一触即成小碎块

VII. Probe 6: 50 % Rohlack, 50 % Albuminlösung (25 % Albumin, 25 % Wasser)
*VII. Sample 6: 50 % raw lacquer, 50 % albumin solution (25 % albumin, 25 % water)*
VII. 试样 6: 50 %生漆, 50 %白蛋白溶液 (25 %白蛋白, 25 %水)

| | Farbe<br>*Colour*<br>颜色 | Glanzgrad<br>*Degree of Gloss*<br>亮度 | Oberfläche<br>*Surface*<br>表面 | Haftung<br>*Adhesion*<br>附着 | Trocknung<br>*Drying*<br>干燥 | Anmerkungen<br>*Remarks*<br>其它 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | braun<br>*brown*<br>褐 | matt<br>*matt*<br>无光 | Pinselstriche, Borken<br>*brush strokes, crusts*<br>笔触，痂皮 | sehr gut<br>*very good*<br>很 好 | – | – |

II Nicht vorhanden: Die Emulsion hat sich auf dem nicht saugenden Träger getrennt / *not available: the emulsion separated on the non-absorbent support* / 不存在：乳液在无吸收性的载体上分离
III Nicht vorhanden / *not available* / 不存在

VII a. Probe 6 a: 70 % Rohlack, 30 % Albuminlösung (15 % Albumin, 15 % Wasser)
*VII a. Sample 6a: 70 % raw lacquer, 30 % albumin solution (15 % albumin, 15 % water)*
VII a. 试样 6 a: 70 %生漆, 30 %白蛋白溶液 (15 %白蛋白, 15 %水)

| | Farbe<br>*Colour*<br>颜色 | Glanzgrad<br>*Degree of Gloss*<br>亮度 | Oberfläche<br>*Surface*<br>表面 | Haftung<br>*Adhesion*<br>附着 | Trocknung<br>*Drying*<br>干燥 | Anmerkungen<br>*Remarks*<br>其它 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| II | dunkelbraun<br>*dark brown*<br>深褐 | glänzend<br>*glossy*<br>闪光 | Runzeln<br>*wrinkles*<br>起皱 | sehr gut<br>*very good*<br>很 好 | – | – |

I Nicht vorhanden / *not available* / 不存在
II Nicht vorhanden / *not available* / 不存在

VII b. Probe 6 b: 90 % Rohlack, 10 % Albuminlösung (5 % Albumin, 5 %Wasser)
*VII b. Sample 6 b: 90 % raw lacquer, 10 % albumin solution (5 % albumin, 5 % water)*
VII b. 试样 6 b: 90 %生漆, 10 %白蛋白溶液 (5 %白蛋白, 5 %水)

| | Farbe<br>*Colour*<br>颜色 | Glanzgrad<br>*Degree of Gloss*<br>亮度 | Oberfläche<br>*Surface*<br>表面 | Haftung<br>*Adhesion*<br>附着 | Trocknung<br>*Drying*<br>干燥 | Anmerkungen<br>*Remarks*<br>其它 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | dunkelbraun/schwarz<br>*dark brown/black*<br>深褐/黑 | glänzend<br>*glossy*<br>闪光 | Runzeln<br>*wrinkles*<br>起皱 | sehr gut<br>*very good*<br>很 好 | – | – |
| II | dunkelbraun<br>*dark brown*<br>深褐 | glänzend<br>*glossy*<br>闪光 | Runzeln<br>*wrinkles*<br>起皱 | sehr gut<br>*very good*<br>很 好 | – | – |

III Nicht vorhanden / *not available* / 不存在

VIII a. Probe 8: 70 % Rohlack, 30 % Schweineblut
*VIII a. Sample 8: 70 % raw lacquer, 30 % pig blood*
VIII a. 试样 8: 70 %生漆, 30 %猪血

| | Farbe<br>*Colour*<br>颜色 | Glanzgrad<br>*Degree of Gloss*<br>亮度 | Oberfläche<br>*Surface*<br>表面 | Haftung<br>*Adhesion*<br>附着 | Trocknung<br>*Drying*<br>干燥 | Anmerkungen<br>*Remarks*<br>其它 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | dunkelbraun<br>*dark brown*<br>深褐 | matt<br>*matt*<br>无光 | unregelmäßig<br>*irregular*<br>不规则 | sehr gut<br>*very good*<br>很 好 | – | – |

II Nicht vorhanden: Die Emulsion hat sich auf dem nicht saugenden Träger getrennt / *not available: the emulsion separated on the non-absorbent support* / 不存在：乳液在无吸收性的载体上分离
III Nicht vorhanden / *not available* / 不存在

VIII b. Probe 11: 90 % Rohlack, 10 % Schweineblut
*VIII b. Sample 11: 90 % raw lacquer, 10 % pig blood*
VIII b. 试样 11: 90 %生漆, 10 %猪血

| | Farbe<br>*Colour*<br>颜色 | Glanzgrad<br>*Degree of Gloss*<br>亮度 | Oberfläche<br>*Surface*<br>表面 | Haftung<br>*Adhesion*<br>附着 | Trocknung<br>*Drying*<br>干燥 | Anmerkungen<br>*Remarks*<br>其它 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | schwarz<br>*black* | glänzend<br>*glossy*<br>闪光 | Pinselstriche, homogen<br>*brush strokes, homogeneous*<br>笔触，均质 | sehr gut<br>*very good*<br>很 好 | – | – |
| II | dunkelbraun/schwarz<br>*dark brown/black* | glänzend<br>*glossy*<br>闪光 | Pinselstriche, homogen<br>*brush strokes, homogeneous*<br>笔触，均质 | sehr gut<br>*very good*<br>很 好 | – | – |
| III** | dunkelbraun/schwarz<br>*dark brown/black*<br>深褐/黑 | glänzend<br>*glossy*<br>闪光 | Pinselstriche, homogen<br>*brush strokes, homogeneous*<br>笔触，均质 | * | aufgerollt<br>*rolled up*<br>卷曲 | sehr elastisch<br>*very elastic*<br>很有弹性 |

* Der Film ließ sich gut von der Folie entfernen / *the film could be easily removed from the foil* / 漆膜易从薄膜上分离
** Elektrostatisch / *electrostatic* / 静电

IX. Probe 10: 90 % Rohlack, 10 % Hasenleimlösung (1 % Leim, 9 % Wasser)
*IX. Sample 10: 90 % raw lacquer, 10 % rabbit glue solution (1 % glue, 9 % water)*
IX. 试样 10: 90 %生漆, 10 %兔皮胶溶液 (1 %胶, 9 %水)

| | Farbe<br>*Colour*<br>颜色 | Glanzgrad<br>*Degree of Gloss*<br>亮度 | Oberfläche<br>*Surface*<br>表面 | Haftung<br>*Adhesion*<br>附着 | Trocknung<br>*Drying*<br>干燥 | Anmerkungen<br>*Remarks*<br>其它 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | dunkelbraun<br>*dark brown*<br>深褐 | glänzend<br>*glossy*<br>闪光 | homogen, Pinselstriche, Runzeln ***<br>*homogeneous, brush strokes, wrinkles****<br>均质，笔触，起皱*** | sehr gut<br>*very good*<br>很 好 | – | – |
| II | braun, leicht durchsichtig<br>*brown, slightly transparent*<br>褐， 轻度透明 | glänzend<br>*glossy*<br>闪光 | homogen, Pinselstriche<br>*homogeneous, brush strokes*<br>均质，笔触 | sehr gut<br>*very good*<br>很 好 | – | – |
| III** | braun, leicht durchsichtig<br>*brown, slightly transparent*<br>褐，轻度透明 | glänzend<br>*glossy*<br>闪光 | homogen, Pinselstriche<br>*homogeneous, brush strokes*<br>均质，笔触 | * | aufgerollt<br>*rolled up*<br>卷曲 | elastisch<br>*elastic*<br>有弹性 |

* Der Film ließ sich gut von der Folie entfernen / *the film could be easily removed from the foil* / 漆膜易从薄膜上分离
** Elektrostatisch / *electrostatic* / 静电
*** Runzelbildung bei dickschichtigem Auftrag / *formation of wrinkleswhere the coating was thickest* / 厚涂层起皱纹

X. Probe 9: 95 % Rohlack, 5 % Tungöl
*X. Sample 9: 95 % raw lacquer, 5 % tung oil*
X. 试样 9: 95 %生漆, 5 %桐油

| | Farbe<br>*Colour*<br>颜色 | Glanzgrad<br>*Degree of Gloss*<br>亮度 | Oberfläche<br>*Surface*<br>表面 | Haftung<br>*Adhesion*<br>附着 | Trocknung<br>*Drying*<br>干燥 | Anmerkungen<br>*Remarks*<br>其它 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | dunkelbraun<br>*dark brown*<br>深褐 | glänzend<br>*glossy*<br>闪光 | Pinselstriche, homogen<br>*brush strokes, homogeneous*<br>笔触，均质 | sehr gut<br>*very good*<br>很 好 | – | – |
| II | braun, leicht durchsichtig<br>*brown, slightly transparent*<br>褐， 轻度透明 | seidenmatt<br>*silky matt*<br>闪暗光 | Pinselstriche, homogen<br>*brush strokes, homogeneous*<br>笔触，均质 | sehr gut<br>*very good*<br>很 好 | – | – |
| III** | braun, leicht durchsichtig<br>*brown, slightly transparent*<br>褐， 轻度透明 | seidenmatt<br>*silky matt*<br>闪暗光 | Pinselstriche homogen<br>*brush strokes, homogeneous*<br>笔触，均质 | * | keine Deformation<br>*no deformation*<br>不变形 | elastisch<br>*elastic*<br>有弹性 |

* Der Film ließ sich gut von der Folie entfernen / *the film could be easily removed from the foil* / 漆膜易从薄膜上分离
** Elektrostatisch / *electrostatic* / 静电

XI. Probe 13: 95 % Rohlack, 5 % Campher
*XI. Sample 13: 95 % raw lacquer, 5 % camphor*
XI. 试样 13: 95 %生漆, 5 %樟脑

| | Farbe<br>*Colour*<br>颜色 | Glanzgrad<br>*Degree of Gloss*<br>亮度 | Oberfläche<br>*Surface*<br>表面 | Haftung<br>*Adhesion*<br>附着 | Trocknung<br>*Drying*<br>干燥 | Anmerkungen<br>*Remarks*<br>其它 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | dunkelbraun<br>*dark brown*<br>深褐 | seidenmatt<br>*silky matt*<br>闪暗光 | Pinselstriche, homogen<br>*brush stroke, homogeneous*<br>笔触，均质 | sehr gut<br>*very good*<br>很 好 | – | – |
| II | braun, leicht durchsichtig<br>*brown, slightly transparent*<br>褐，轻度透明 | glänzend<br>*glossy*<br>闪光 | Pinselstriche, homogen<br>*brush strokes, homogeneous*<br>笔触，均质 | sehr gut<br>*very good*<br>很 好 | – | – |
| III** | braun, leicht durchsichtig<br>*brown, slightly transparent*<br>褐，轻度透明 | glänzend<br>*glossy*<br>闪光 | Pinselstriche, homogen<br>*brush strokes, homogeneous*<br>笔触，均质 | * | keine Deformation<br>*no deformation*<br>不变形 | – |

* Der Film ließ sich gut von der Folie entfernen / *The film could be easily removed from the foil* / 漆膜易从薄膜上分离
** Elektrostatisch / *electrostatic* / 静电

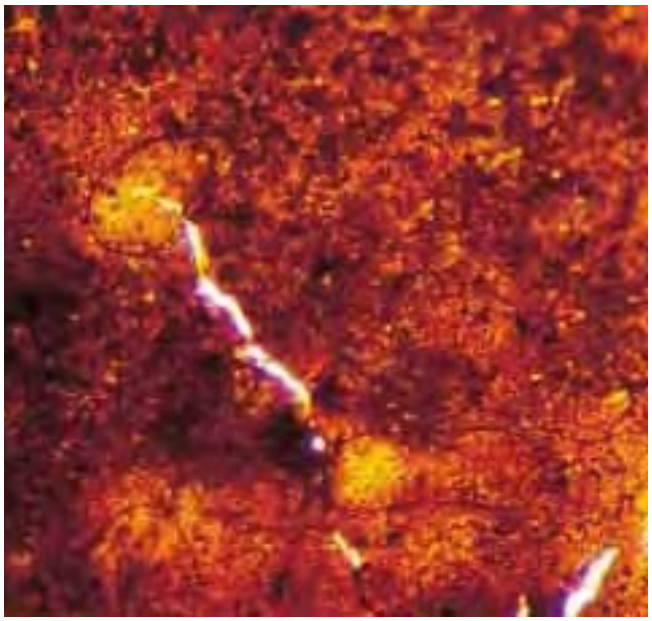
**Tab. 3. Verhalten der Aufstriche auf Glas**
***Tab. 3. Behavior of the coatings on glass***
**表 3. 涂刷在玻璃上的漆样**

a) Bei Wasserdampfaufnahme, Erhöhung der rF von ca. 60 % auf ca. 99 % , Dauer: 15 Tage
*a) During absorption of vapour, increase of the rh from c. 60 % to c. 99 %, duration 15 days*
a) 在吸收水蒸气，相对湿度从大约 60 %提高到大约 99 %时的反应，持续： 15 天

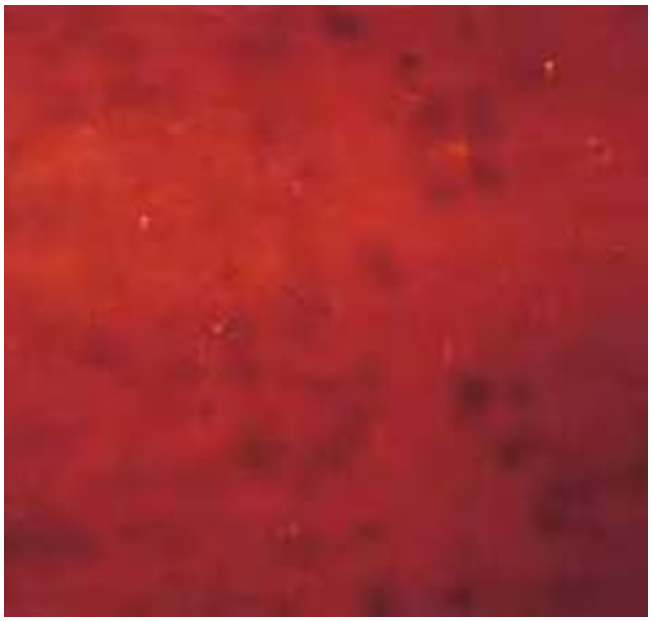
| | Probe<br>*Sample*<br>*试 样* | Reaktion auf Wasserdampfaufnahme (Quellung)<br>reaction<br>对吸收水蒸气的反应 (膨胀)<br>Formveränderung<br>*Change of Shape*<br>变形 | sichtbar nach<br>*visible after*<br>所需时间 | Haftung<br>*Adhesion*<br>附 着 | sonstige Beobachtungen<br>*Other Observations*<br>其它观察 |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Rohlack<br>*raw lacquer*<br>生漆 | keine sichtbare Veränderung<br>*no visible change*<br>未见改变 | | gut<br>*good*<br>良好 | – |
| 2 a (1) | Reiskleister<br>*rice starch*<br>米糨糊 | starke Wellenbildung<br>*severe formation of waves*<br>大波浪形 | ca. 1 Tag<br>*c. 1 day*<br>大约 1 天 | großflächige Trennung<br>*extensive separation*<br>大面积分离 | gummiartig<br>*gummy*<br>胶状 |
| 2 a (2) | Reiskleister<br>*rice starch*<br>米糨糊 | starke Wellenbildung<br>*severe formation of waves*<br>大波浪形 | ca. 1 Tag<br>*c. 1 day*<br>大约 1 天 | partielle Trennung<br>*partial separation*<br>局部分离 | gummiartig<br>*gummy*<br>胶状 |
| 2 b | Reiskleister<br>*rice starch*<br>米糨糊 | starke Wellenbildung<br>*severe formation of waves*<br>大波浪形 | ca. 1 Tag<br>*c. 1 day*<br>大约 1 天 | partielle Trennung<br>*partial separation*<br>局部分离 | gummiartig<br>*gummy*<br>胶状 |
| 7 | Weizenmehl<br>*wheat flour*<br>小麦粉 | einige Blasen im Randbereich<br>*some blisters at the edges*<br>边缘部位有数泡 | ca. 13 Tage<br>*c. 13 days*<br>大约 13 天 | gut (bis auf Blasen)<br>*good (except for the blisters)*<br>良好 (除了泡之外) | gummiartig<br>*gummy*<br>胶状 |
| 3 | Kirschgummi<br>*cherry gum*<br>樱桃树胶 | Wellenbildung<br>*formation of waves*<br>波浪形 | ca. 1 Tag<br>*c. 1 day*<br>大约 1 天 | partielle Trennung<br>*partial separation*<br>局部分离 | gummiartig<br>*gummy*<br>胶状 |
| 4 | Gummi Arabicum<br>*gum arabic*<br>阿拉伯树胶 | keine sichtbare Veränderung<br>*no visible change*<br>未见改变 | | gut<br>*good*<br>良好 | – |
| 6 a | Albumin<br>*albumin*<br>白蛋白 | starke Wellenbildung<br>*severe formation of waves*<br>大波浪形 | ca. 5 Tage<br>*c. 5 days*<br>大约 5 天 | partielle Trennung<br>*partial separation*<br>局部分离 | leicht gummiartig<br>*slightly gummy*<br>轻度胶状 |
| 6 b | Albumin<br>*albumin*<br>白蛋白 | einige Blasen im Randbereich<br>*some blisters at the edges*<br>边缘部位有数泡 | ca. 5 Tage<br>*c. 5 days*<br>大约 5 天 | gut (bis auf Blasen)<br>*good (except for the blisters)*<br>良好 (除了泡之外) | – |
| 9 | Tungöl<br>*tung oil*<br>桐油 | eine Blase im Randbereich<br>*one blister at the edge*<br>边缘部位有一个泡 | ca. 10 Tage<br>*c. 10 days*<br>大约 10 天 | gut<br>*good*<br>良好 | – |
| 10 | Hasenleim<br>*rabbit glue*<br>兔皮胶 | starke Wellenbildung<br>*severe formation of waves*<br>大波浪形 | ca. 1 Tag<br>*c. 1 day* | partielle Trennung<br>*partial separation*<br>局部分离 | gummiartig<br>*gummy*<br>胶状 |
| 11 | Schweineblut<br>*pig blood*<br>猪血 | einige Blasen im Randbereich<br>*some blisters at the edges*<br>边缘部位有数泡 | ca. 5 Tage<br>*c. 5 days*<br>大约 5 天 | gut (bis auf Blasen)<br>*good (except for the blisters)*<br>良好 (除了泡之外) | leicht gummiartig<br>*slightly gummy*<br>轻度胶状 |
| 13 | Campher<br>*camphor*<br>樟脑 | keine sichtbare Veränderung<br>*no visible change*<br>未见改变 | | gut<br>*good*<br>良好 | – |
| 14 | Lack<br>*lacquer*<br>漆 | keine sichtbare Veränderung<br>*no visible change*<br>未见改变 | | gut<br>*good*<br>良好 | – |

b) bei Wasserdampfabgabe, Absenkung der rF von ca. 99 % auf ca. 60 % (im Raumklima)
*b) during release of vapour, decrease of the rh from c.99 % to 60 % (in room ambience)*
b) 在排出水蒸气，相对湿度从大约 99 %降低到大约 60 %时的反应（在室内气候状况下）

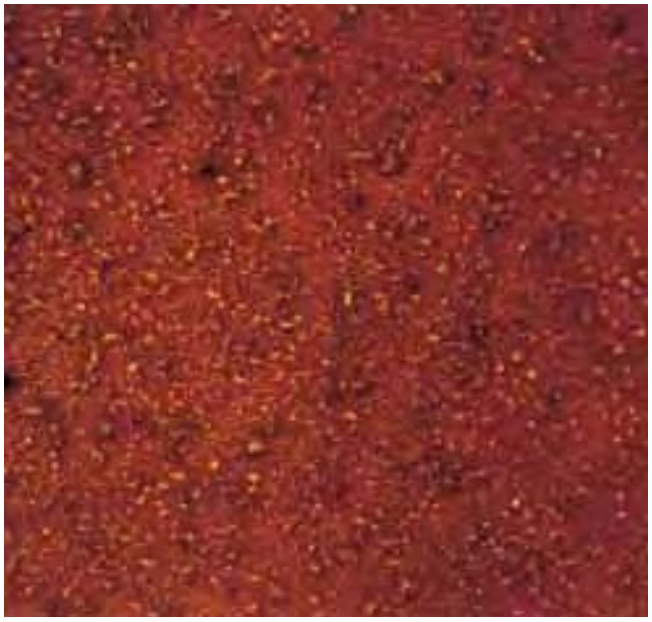
| Probe<br>*Sample*<br>*试 样* | Reaktion auf Wasserdampfabgabe (Trocknung)<br>*reaction*<br>对排出水蒸气的反应（干燥） | | |
|---|---|---|---|
| | Formveränderung<br>*Change of Shape*<br>变形 | sichtbar nach<br>*visible after*<br>所需时间 | Haftung<br>*Adhesion*<br>附 着 |
| Rohlack<br>1 *raw lacquer*<br>生漆 | keine sichtbare Veränderung<br>*no visible change*<br>未见改变 | – | gut<br>*good*<br>良好 |
| Reiskleister<br>2 a (1) *rice starch*<br>米糨糊 | starkes Aufrollen quer zu den Pinselstrichen<br>*severe rolling up crosswise to the brush strokes*<br>剧烈卷曲，横向笔触 | wenige Minuten<br>*a few minutes*<br>数分钟 | Trennung<br>*separation*<br>分离 |
| Reiskleister<br>2 a (2) *rice starch*<br>米糨糊 | leichter Rückgang der Wellen<br>*slight reduction of the waves*<br>波浪形稍退 | wenige Minuten<br>*a few minutes*<br>数分钟 | weitere Trennung<br>*further separation*<br>继续分离 |
| Reiskleister<br>2 b *rice starch*<br>米糨糊 | leichter Rückgang der Wellen<br>*slight reduction of the waves*<br>波浪形稍退 | wenige Minuten<br>*a few minutes*<br>数分钟 | weitere Trennung<br>*further separation*<br>继续分离 |
| Weizenmehl<br>7 *wheat flour*<br>小麦粉 | Aufrollen quer zu den Pinselstrichen<br>*rolling up crosswise to the brush strokes*<br>卷曲，横向笔触 | wenige Minuten<br>*a few minutes*<br>数分钟 | Trennung auf einer Seite<br>*separation on one side*<br>继续分离 |
| Kirschgummi<br>3 *cherry gum*<br>樱桃树胶 | leichter Rückgang der Wellen<br>*slight reduction of the waves*<br>波浪形稍退 | wenige Minuten<br>*a few minutes*<br>数分钟 | weitere Trennung<br>*further separation*<br>继续分离 |
| Gummi Arabicum<br>4 *gum arabic*<br>阿拉伯树胶 | keine sichtbare Veränderung<br>*no visible change*<br>未见改变 | – | gut<br>*good*<br>良好 |
| Albumin<br>6 a *albumin*<br>白蛋白 | leichter Rückgang der Wellen<br>*slight reduction of the waves*<br>波浪形稍退 | wenige Minuten<br>*a few minutes*<br>数分钟 | weitere Trennung<br>*further separation*<br>继续分离 |
| Albumin<br>6 b *albumin*<br>白蛋白 | Rückgang der Blasen<br>*reduction of the blisters*<br>泡退 | wenige Minuten<br>*a few minutes*<br>数分钟 | gut (bis auf Blasen)<br>*good (except for the blisters)*<br>良好（除了泡之外） |
| Tungöl<br>9 *tung oil*<br>桐油 | keine sichtbare Veränderung<br>*no visible change*<br>未见改变 | – | gut<br>*good*<br>良好 |
| Hasenleim<br>10 *rabbit glue*<br>兔皮胶 | leichter Rückgang der Wellen<br>*slight reduction of the waves*<br>波浪形稍退 | wenige Minuten<br>*a few minutes*<br>数分钟 | weitere Trennung<br>*further separation*<br>继续分离 |
| Schweineblut<br>11 *pig blood*<br>猪血 | Aufrollen parallel zu den Pinselstrichen<br>*rolling up parallel to the brush strokes*<br>卷曲，与笔触平行 | wenige Minuten<br>*a few minutes*<br>数分钟 | weitere Trennung<br>*further separation*<br>继续分离 |
| Campher<br>13 *camphor*<br>樟脑 | keine sichtbare Veränderung<br>*no visible change*<br>未见改变 | – | gut<br>*good*<br>良好 |
| Lack<br>14 *lacquer*<br>漆 | keine sichtbare Veränderung<br>*no visible change*<br>未见改变 | – | gut<br>*good*<br>良好 |



△ 1



△ 2



3 ▽

Farbtafeln XIII-XIV

Verschiedene Lackschichten im Durchlicht, 8fache Vergrößerung

1 Originale zweischichtige Grundierung (F-006/91)
2 Reiner, filtrierter Rohlack (Probe 1)
3 50 % Rohlack, 50 % Reiskleister (Probe 2 a)
4 90 % Rohlack, 10 % Weizenmehl (Probe 7)
5 50 % Rohlack, 50 % Gummi Arabicum-Lösung (Probe 4)
6 90 % Rohlack, 10 % Albuminlösung (Probe 6 b)
7 90 % Rohlack, 10 % Schweineblut (Probe 11)
8 90 % Rohlack, 10 % Hasenleimlösung (Probe 10)
9 95 % Rohlack, 5 % Campher (Probe 13)

*Colour Plates XIII-XIV*

*Various lacquer layers in transmitted light, 8 times magnified*

*1 Original two-layered ground (F-006/91)*
*2 Pure, filtered raw lacquer (sample 1)*
*3 50 % raw lacquer, 50 % rice starch (sample 2 a)*
*4 90 % raw lacquer, 10 % white flour (sample 7)*
*5 50 % raw lacquer, 50 % gum arabic solution (sample 4)*
*6 90 % raw lacquer, 10 % albumin solution (sample 6 b)*
*7 90 % raw lacquer, 10 % pig blood (sample 11)*
*8 90 % raw lacquer, 10 % rabbit glue solution (sample 10)*
*9 95 % raw lacquer, 5 % camphor (sample 13)*

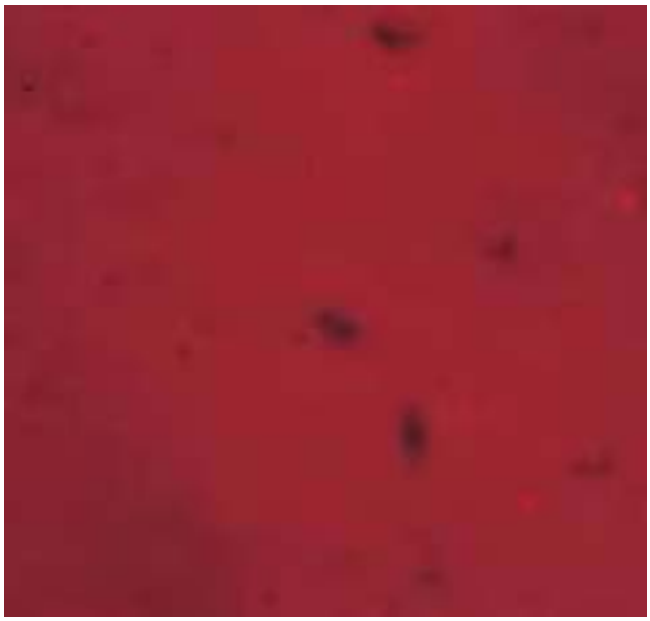
彩图 XIII-XIV

透射光下各漆层，放大 8 倍

1 原双层底色 (F-006/91)
2 纯、过滤生漆 (试样 1)
3 50 %生漆, 50 %米糨糊 (试样 2 a)
4 90 %生漆, 10 %小麦粉 (试样 7)
5 50 %生漆, 50 %阿拉伯树胶-溶液 (试样 4)
6 90 %生漆, 10 %白蛋白溶液 (试样 6 b)
7 90 %生漆, 10 %猪血 (试样 11)
8 90 %生漆, 10 %兔皮胶溶液 (试样 10)
9 95 %生漆, 5 %樟脑 (试样 13)

△ 4

7 △

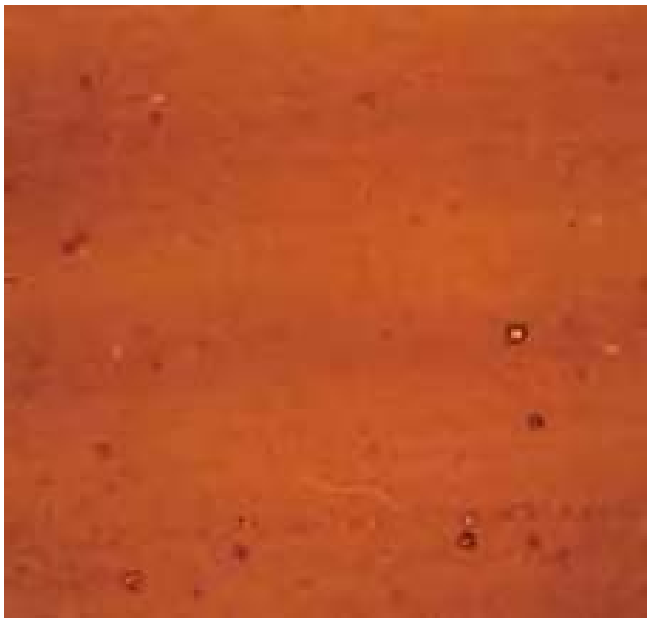


△ 5

6 ▽

▽ 9

8 △



**Tab. 4. Verhalten der Aufstriche ohne Träger (nach Abnahme von der Folie)**
***Tab. 4. Behaviour of the lacquer films without support (after removal from the foil)***
**表 4. 无载体的漆样（从薄膜上取下之后）**

a) bei Wasserdampfaufnahme, Erhöhung der rF von ca. 60 % auf ca. 99 %, Dauer: 15 Tage
*a) during absorption of vapour, increase of the rh from c. 60 % to c. 99 %, duration: 15 days*
a) 在吸收水蒸气，相对湿度从大约 60 %提高到大约 99 %时的反应，持续： 15 天

| | Probe<br>*Sample*<br>试 样 | Reaktion bei Wasserdampfaufnahme (Quellung)<br>*reaction*<br>对吸收水蒸气的反应 (膨胀) | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Formveränderung<br>*Change of Shape*<br>变形 | sichtbar nach<br>*visible after*<br>所需时间 | sonstige Beobachtungen<br>*Other Observations*<br>其它观察 |
| 1 | Rohlack<br>*raw lacquer*<br>生漆 | Aufrollen<br>*rolled up*<br>卷曲 | ca. 1 Tag<br>*c. 1 day*<br>大约 1 天 | – |
| 2 a (1) | Reiskleister<br>*rice starch*<br>米糊糊 | stark aufgerollt<br>*severly rolled up*<br>剧烈卷曲 | ca. 1 Tag<br>*c. 1 day*<br>大约 1 天 | – |
| 2 a (2) | Reiskleister<br>*rice starch*<br>米糊糊 | stark aufgerollt<br>*severly rolled up*<br>剧烈卷曲 | ca. 1 Tag<br>*c. 1 day*<br>大约 1 天 | gummiartig<br>*gummy*<br>胶状 |
| 3 | Kirschgummi<br>*cherry gum*<br>樱桃树胶 | stark aufgerollt<br>*severly rolled up*<br>剧烈卷曲 | ca. 1 Tag<br>*c. 1 day*<br>大约 1 天 | – |
| 4 | Gummi Arabicum<br>*gum arabic*<br>阿拉伯树胶 | Verformung<br>*distortion*<br>变形 | | klebrig und gummiartig<br>*sticky and gummy*<br>发粘呈胶状 |
| 7 | Weizenmehl<br>*wheat flour*<br>小麦粉 | stark aufgerollt<br>*severly rolled up*<br>剧烈卷曲 | ca. 1 Tag<br>*c. 1 day*<br>大约 1 天 | – |
| 9 | Tungöl<br>*tung oil*<br>桐油 | keine sichtbare Veränderung<br>*no visible change*<br>未见改变 | | – |
| 10 | Hasenleim<br>*rabbit glue*<br>兔皮胶 | keine sichtbare Veränderung<br>*no visible change*<br>未见改变 | | – |
| 11 | Schweineblut<br>*pig blood*<br>猪血 | keine sichtbare Veränderung<br>*no visible change*<br>未见改变 | | – |
| 13 | Campher<br>*camphor*<br>樟脑 | keine sichtbare Veränderung<br>*no visible change*<br>未见改变 | | – |
| 14 | Lack<br>*lacquer*<br>漆 | keine sichtbare Veränderung<br>*no visible change*<br>未见改变 | | – |

b) bei Wasserdampfabgabe, Absenkung der rF von ca. 99 % auf ca. 60 % , im Raumklima
*b) during release of vapour, decrease of the rh from c. 99 % to c. 60 %, in room ambience*
b) 在排出水蒸气，相对湿度从大约 99 %降低到大约 60 %时的反应，在室内气候状况下

| | Probe<br>*Sample*<br>试 样 | Reaktion bei Wasserdampfabgabe (Schrumpfung)<br>*reaction*<br>对排出水蒸气的反应（收缩）<br>Formveränderung<br>*Change of Shape*<br>变形 | sichtbar nach<br>*visible after*<br>所需时间 | sonstige Beobachtungen<br>*Other Observations*<br>其它观察 |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Rohlack<br>*raw lacquer*<br>生漆 | leichtes Ausrollen, bleibt verformt<br>*slightly flattening down, stays distorted*<br>稍展平，保持变形 | ca. 30 Minuten<br>*c. 30 minutes*<br>大约 30 分钟 | – |
| 2 a | Reiskleister<br>*rice starch*<br>米糨糊 | leichtes Ausrollen, bleibt verformt<br>*slightly flattening down, stays distorted*<br>稍展平，保持变形 | ca. 20 Minuten<br>*c. 20 minutes*<br>大约 20 分钟 | – |
| 2 b | Reiskleister<br>*rice starch*<br>米糨糊 | keine sichtbare Veränderung, bleibt verformt<br>*nor visible change, stays distorted*<br>未见改变，保持变形 | | gummiartig<br>*gummy*<br>胶状 |
| 3 | Kirschgummi<br>*cherry gum*<br>樱桃树胶 | leichtes Ausrollen, bleibt verformt<br>*slightly flattening down, stays distorted*<br>稍展平，保持变形 | ca. 30 Minuten<br>*c. 30 minutes*<br>大约 30 分钟 | – |
| 4 | Gummi Arabicum<br>*gum arabic*<br>阿拉伯树胶 | Verformung<br>*distortion*<br>变形 | | – |
| 7 | Weizenmehl<br>*wheat flour*<br>小麦粉 | zuerst Ausrollen, dann Aufrollen quer zu den Pinselstrichen<br>*first flattening down, then rolling up crosswise to the brush strokes*<br>起初展平，后横向笔触卷曲 | ca. 20 Minuten<br>*c. 20 minutes*<br>大约 20 分钟 | – |
| 9 | Tungöl<br>*tung oil*<br>桐油 | leichtes Aufrollen<br>*slightly rolling up*<br>稍展平 | ca. 30 Minuten<br>*c. 30 minutes*<br>大约 30 分钟 | – |
| 10 | Hasenleim<br>*rabbit glue*<br>兔皮胶 | Ausrollen<br>*flattening down*<br>展平 | ca. 20 Minuten<br>*c. 20 minutes*<br>大约 20 分钟 | – |
| 11 | Schweineblut<br>*pig blood*<br>猪血 | leichtes Ausrollen, bleibt verformt<br>*slightly flattening down, stays distorted*<br>稍展平，保持变形 | ca. 30 Minuten<br>*c. 30 minutes*<br>大约 30 分钟 | – |
| 13 | Campher<br>*camphor*<br>樟脑 | keine sichtbare Veränderung<br>*no visible change*<br>未见改变 | | – |
| 14 | Lack<br>*lacquer*<br>漆 | keine sichtbare Veränderung<br>*no visible change*<br>未见改变 | | – |

玻璃上的涂漆在气候变化时会变形，部分会与载体分离(表 3 a, b; 图 15)。薄膜上取下的漆膜卷曲又展开，显示出张力(表 4 a, b)。陶片上涂的试样没有变化。

使用米糨糊、树胶和蛋白质涂在薄膜上的调和漆，硬化后或多或少已开始卷曲，说明张力颇大。对这些在硬化过程中单面"被封的"漆膜而言，在从薄膜上取下之后，其朝向薄膜之面 (原底面) 的反应更剧烈。吸收水蒸气引起扩张，扩张导致漆膜的卷曲 (原底面朝外卷)，减少水蒸气产生收缩，收缩使漆膜展平。

生漆 (试样 1) 在载片上对气候变化不起反应 (图 2)。脱离的漆膜在 99 %的相对湿度下发生卷曲，失水时，部分开裂。脱水生漆 (试样 14) 无变化 (图 3)。使用米糨糊的调和漆 (试样 2 a) 吸湿时会扩大体积，在玻璃上会形成波形(图 4)，脱离的漆膜会继续卷曲[42]。除湿时产生强大的张力。一分钟之内，漆样会从玻璃载体上脱落并卷曲。润湿时，张力会稍许减弱。使用小麦粉 (试样 7; 图 6) 的调和漆对潮湿的反应，不如使用米糨糊的调和漆的反应那么强烈。除湿时可以发现极强的张力。无载体涂漆的表现走极端：潮湿时，漆膜与笔触平行卷曲，除湿时，漆膜松弛，随后又横向笔触卷曲。这一活动发生在几分钟之内。值得注意的是，与所有其它试样相反，除湿时，用米糨糊和小麦粉的调和漆是横向笔触卷曲。生漆和阿拉伯树胶 (试样 4; 图 12) 的涂刷表现不一：涂在玻璃上的生漆和阿拉伯树胶没有变化，无载体漆膜则发粘，象树胶。添加剂蛋白质的试样对气候变化反应强烈：吸湿造成体积扩大，除湿导致剧烈收缩。

加桐油的试样 9 在吸收水蒸气时不变形，除湿时会发生翘起。加樟脑的漆样(试样 13; 图 14) 变化甚微，这也只是在除湿时才能发现。

## 涂漆在水润湿情况下的表现

一般情况下，涂漆对水润湿不起反应。我们用一滴蒸馏水润湿了陶片上的涂漆表面。除了加阿拉伯树胶的涂漆之外，所有涂漆上的水滴保留长于一小时。[43] 只有加阿拉伯树胶的调和漆脱离，剩下一点褐色粉末。

## 总结和涂漆与原底色的比较

用东亚漆所进行的试验表明，由生漆和有机添加剂组成的调和漆在气候变化时会呈现明显的张力 (卷曲和展开)。它们和兵马俑的底色一样，均对湿度敏感。表现特别敏感的是由生漆-米糨糊、生漆-小麦粉和生漆-蛋白质组成的调和漆。象双层底色一样，涂漆在除湿时会发生造型的变形。由生漆-小麦粉和生漆-米糨糊组成的调和漆干燥后会迅速卷曲；它们的表现与兵马俑底色除湿时的表现一致。

透射光下，可以进行涂漆和原双层底色之间的结构比较。由漆-米淀粉和漆-小麦粉组成的调和漆最容易和兵马俑的底色作比较。这些调和漆显示出一种带洞眼的不规则结构，在兵马俑底色层的下层亦能发现这一结构。底色层上层的结构相反，是有规则的，它可与许多自制的涂漆相比较。

阿拉伯树胶-生漆涂漆能透水，毛细吸水通过涂漆是可能的。所有其余涂漆均对水排斥。

所作试验证明，由东亚漆和有机粘合剂组成的调和漆显示的特性，与在兵马俑底色上观察到的特性相符。

( 德译中：艾竹 )

42 Der abgelöste Aufstrich mit Reiskleister rollte sich schon beim Aushärten auf.

*

42 The detached coating with rice starch already rolled up during hardening.

*

42 使用米糨糊的调和漆，脱离载体后，硬化时便开始卷曲。

43 基于这一排斥水的特性，可以推断，漆上的含水粘合的彩绘层不可能附着。然而重制彩绘的尝试表明，底色层和含水粘合的颜色层之间能够附着。参见 Thieme 1993 。

sowie Aufstriche aus reinem Rohlack und Lack zeigten keine Spannungen.

Nach der Abnahme der Aufstriche von den Folien konnten Elastizität bzw. Sprödigkeit empirisch ermittelt werden. Mischungen mit Gummen sind extrem spröde und zerbrechlich. Mischungen aus Rohlack-Tungöl, Rohlack-Campher und reiner Rohlack sowie entwässerter Lack sind auffällig elastisch. Alle Aufstriche haften sehr gut auf der Terrakottaoberfläche. Die Aufstriche dringen ein und verfärben die Terrakotta bräunlich.

Struktur der Lackfilme im Durchlicht

Im Durchlicht zeigen die Aufstriche unterschiedliche Strukturen und lassen Emulsionsbildung und Mischungen erkennen (Farbtafeln XIII-XIV). Die Mischungen aus Rohlack mit Proteinen sind sehr homogen und ähneln denen des entwässerten Rohlacks. Im Gegensatz dazu zeigen die Aufstriche von Rohlack-Reisstärke und Rohlack-Weizenmehl unregelmäßige Strukturen.

Verhalten der Aufstriche bei Feuchtigkeitsaufnahme und -abgabe

Die hergestellten Proben wurden wechselnden Luftfeuchtewerten ausgesetzt, um ihre Reaktionen mit denen der Originalmaterialien zu vergleichen. Mischungen mit Reiskleister und Weizen zeigten bei der Entfeuchtung schnelle und heftige Reaktionen. Alle Aufstriche (außer entwässertem Rohlack und Rohlack-Campher-Mischungen) waren empfindlich gegenüber Klimaänderungen und blieben plastisch deformiert. Bei allen Proben der Versuchsreihe verliefen die Reaktionen während der Befeuchtung langsam, bei der Entfeuchtung extrem schnell (innerhalb weniger Minuten).

Bei Aufstrichen auf Glas bewirkten Klimawechsel Formveränderungen und partielle Trennungen vom Träger (Tab. 3 a, b; Abb. 15). Die Lackfilme, die von der Folie abgenommen wurden, zeigten Spannungen durch Auf- und Ausrollen (Tab. 4 a, b). Die Proben auf Terrakottaplättchen blieben unverändert.

Die Mischungen mit Reiskleister, Gummen und Proteinen auf Folie waren schon nach dem Aushärten mehr oder weniger stark aufgerollt, ein Hinweis auf erhebliche Spannungen. Nach der Abnahme von der Folie reagierte bei diesen während der Aushärtung einseitig „gesperrten“ Filmen die der Folie zugewandte Fläche (ehem. Unterseite) stärker. Die Ausdehnung bei Wasserdampfaufnahme führte zum Aufrollen der Filme (mit der ehem. Unterseite nach außen), das Zusammenziehen bei Wasserdampfabgabe zum Ausrollen und Glätten des Films.

Rohlack (Probe 1) zeigt auf dem Objektträger bei Klimawechseln keine Reaktion (Abb. 2). Der abgelöste Film rollt sich bei 99 % rF auf und öffnet sich teilweise bei der Entfeuchtung. Entwässerter Rohlack (Probe 14) blieb unverändert (Abb. 3). Die Mischung mit Reiskleister (Probe 2 a) zeigt bei Feuchtigkeitsaufnahme eine Volumenvergrößerung, Wellenbildung auf Glas (Abb. 4) und weiteres Aufrollen[42] des abgelösten Filmes. Starke Spannungen entstehen bei der Entfeuchtung. Das Ablösen vom Glasträger und Aufrollen erfolgte innerhalb einer Minute. Bei der Entfeuchtung erfolgt eine leichte Entspannung. Die Mischung mit Weizenmehl (Probe 7; Abb. 6) reagiert bei Befeuchtung nicht so stark wie die mit Reiskleister. Extrem starke Spannungen sind bei der Entfeuchtung zu beobachten. Das Verhalten des Aufstriches ohne Träger ist extrem: Bei Befeuchtung rollt sich der Film parallel zu den Pinselstrichen

Behavior of the Coatings During Absorption and Release of Moisture

The prepared samples were exposed to changing humidity values in order to compare their reactions to those of the original materials. Mixtures with rice starch and wheat exhibited rapid, severe reactions to dehumidification. All the coatings (except dehydrated raw lacquer and the raw lacquer/camphor mixtures) were sensitive to climatic changes and remained deformed. On all the samples in the experiments the reactions during moistening were slow, during dehumidification extremely fast (within a few minutes).

On the coatings on glass climatic alterations caused changes in form and partial detachment from the support (tab. 3 a, b; fig. 15). The lacquer films that were taken off foil showed tensions by rolling up and rolling out (tab. 4 a, b). The samples on the terracotta plates remained unchanged.

The mixtures with rice starch, gums and proteins on foil were more or less strongly rolled up already after hardening, an indication of substantial tensions. After removal from the foil, the surface that had been facing the foil (the former underside) during hardening of the one-sidedly ‘blocked’ film reacted more severely. Expansion during the absorption of steam led to rolling up of the films (with the former underside toward the outside), contraction during the release of steam to a rolling out and smoothing of the film.

On the glass slide raw lacquer (sample 1) shows no reaction to climatic changes (fig. 2). The detached film rolls up at 99 % rh and unfolds partially under dehumidification. Dehydrated raw lacquer (sample 14) remained unchanged (fig. 3). During moisture absorption the mixture with rice starch (sample 2 a) exhibits an increase in volume, formation of waves on the glass (fig. 4) and further rolling up[42] of the detached film. Severe tensions develop during dehumidifcation. Detachment from the glass support and rolling up occurred within one minute. During moistening the mixture with wheat flour (sample 7; fig. 6) does not react as strongly as the rice starch mixture. Extremely severe tensions can be observed during dehumidification. The behavior of the coating without a support is extreme: during moistening the film rolls up parallel to the brush strokes, during dehumidification the film experiences a decrease in tension and then rolls up again at right angles to the brush strokes. This movement occurs within a few minutes. It is striking that during dehumidification the mixtures with rice starch and wheat flour – in contrast to all the other samples – roll up crosswise to the brush strokes. Coatings of raw lacquer with gum arabic (sample 4; fig. 12) exhibited various behaviors: raw lacquer with gum arabic on glass remains unchanged; the film without a support became sticky and gum-like.

Samples with protein additives react severely to climatic changes: moisture absorption causes an increase in volume, dehumidifcation a severe contraction.

Sample 9 with tung oil exhibits no changes in form during the absorption of steam; it remains buckled from dehumidification. The coating with camphor (sample 13; fig. 14) exhibited minimal alterations, which were only visible during dehumidification.

Behavior of the Coatings When Moistened with Water

As a rule the coatings did not show a reaction to being moistened with water. The surface of the coatings on the terracotta plates

△ 2

3 △

Abb. 2. Probe 1: Rohlack; Aufstrich auf Objektträger aus Glas: keine sichtbaren Veränderungen bei Befeuchtung (99 % rF) und Entfeuchtung

Abb. 3. Probe 14: entwässerter Lack; Aufstrich auf Objektträger aus Glas: keine sichtbare Veränderungen bei Befeuchtung (99 % rF) und Entfeuchtung

*Fig. 2. Sample 1, raw lacquer; coating on a glass slide: no visible changes during moistening (99 % rh) and dehumidification*

*Fig. 3. Sample 14, dehydrated lacquer; coating on a glass slide: no visible changes during moistening (99 % rh) and dehumidification*

图 2. 试样 1: 生漆；涂刷在玻璃载片上。在潮湿 (99 %的相对湿度) 和除湿状态下没有明显的变化

图 3. 试样 14: 脱水漆；涂刷在玻璃载片上。在潮湿 (99 %的相对湿度) 和除湿状态下没有明显的变化

4 a 5 a ▽

▽ 5 b 4 b △

Abb. 4. Probe 2 a: 50 % Rohlack, 50 % Reiskleister; Aufstrich auf Objektträger aus Glas
a. Volumenzunahme bei Befeuchtung (ca. 99 % rF), Wellenbildung und Trennung vom Bildträger
b. Aufrollen des Aufstriches bei Entfeuchtung (ca. 60 % rF)

*Fig. 4. Sample 2 a, 50 % raw lacquer, 50 % rice starch; coating on a glass slide*
*a. increase in volume during moistening (c. 99 % rh), formation of waves and detachment from the support*
*b. rolling up of the coating during dehumidification (c. 60 % rh)*

图 4. 试样 2 a: 50 %生漆, 50 %米糊糊；涂刷在玻璃载片之上
a. 潮湿状态下 (约 99 %的相对湿度) 体积增长，成波浪形并与载体分离
b. 脱水状态下 (约 60 %的相对湿度) 的涂漆卷曲

Abb. 5. Probe 2 b: 30 % Rohlack, 70 % Reiskleister; Aufstrich auf Objektträger aus Glas
a. Volumenzunahme bei Befeuchtung (ca. 99 % rF), Wellenbildung und Trennung vom Bildträger
b. nach Entfeuchtung (ca. 60 % rF)

*Fig. 5. Sample 2 b, 30 % raw lacquer, 70 % rice starch; coating on a glass slide*
*a. increase in volume during moistening (c. 99 % rh), formation of waves and detachment from the support*
*b. after dehumidifcation (c. 60% rh)*

图 5. 试样 2 b: 30 %生漆, 70 %米糊糊；涂刷在玻璃载片之上
a. 潮湿状态下 (约 99 %的相对湿度) 体积增长，成波浪形并与载体分离
b. 除湿之后 (约 60 %的相对湿度)

auf, bei Entfeuchtung entspannt sich der Film und rollt sich anschließend quer zu den Pinselstrichen wieder auf. Diese Bewegung erfolgt in wenigen Minuten. Bemerkenswert ist, daß sich bei Entfeuchtung Mischungen mit Reiskleister und Weizenmehl – im Gegensatz zu allen anderen Proben – quer zu den Pinselstrichen aufrollen. Aufstriche von Rohlack-Gummi Arabicum (Probe 4; Abb. 12) zeigten unterschiedliches Verhalten: Rohlack-Gummi Arabicum auf Glas bleibt unverändert, der Film ohne Träger wurde klebrig und gummiartig.

Proben mit beigemischten Proteinen reagieren heftig auf Klimawechsel: Feuchtigkeitsaufnahme bewirkt eine Volumenvergrößerung, Entfeuchtung ein starkes Zusammenziehen.

Die Probe 9 mit Tungöl zeigt keine Formveränderung bei Wasserdampfaufnahme, entfeuchtet bleibt sie verwölbt. Der Anstrich mit Campher (Probe 13; Abb. 14) zeigte minimale Veränderungen, die nur bei der Entfeuchtung sichtbar wurden.

Verhalten der Aufstriche gegenüber Benetzen mit Wasser

Die Aufstriche zeigen in der Regel keine Reaktion gegenüber einer Benetzung mit Wasser. Die Oberfläche der Aufstriche auf den Terrakottaplättchen wurde mit einem Tropfen destillierten Wassers benetzt. Die Tropfen blieben bei allen Aufstrichen, außer denen mit Gummi Arabicum, länger als eine Stunde stehen.[43] Nur die Mischung mit Gummi Arabicum löste sich auf, ein braunes Pulver blieb übrig.

## Zusammenfassung und Vergleich der Aufstriche mit der originalen Grundierung

Die mit ostasiatischem Lack durchgeführten Versuche zeigen, daß Mischungen aus Rohlack mit organischen Zusätzen deutliche Spannungen (Aufrollen und Ausrollen) bei Klimaänderungen aufweisen. Sie sind wie die Grundierung der Tonsoldaten feuchtigkeitsempfindlich. Besonders empfindlich reagierten Mischungen von Rohlack-Reiskleister, Rohlack-Weizenmehl und Rohlack-Proteinen. Wie bei der zweischichtigen Grundierung bleiben die Aufstriche nach Entfeuchtung plastisch deformiert. Rasches Aufrollen bei Austrocknung zeigen Mischungen aus Rohlack-Weizenmehl und Rohlack-Reisstärke; sie verhalten sich wie die Grundierung der Tonkrieger bei der Entfeuchtung.

Im Durchlicht konnten Vergleiche der Struktur zwischen Aufstrichen und der originalen zweischichtigen Grundierung gezogen werden. Am ehesten vergleichbar mit der Grundierung der Terrakottafiguren sind die Mischungen aus Lack-Reisstärke und Lack-Weizenmehl. Die Mischungen zeigen eine unregelmäßige Struktur mit Löchern, wie sie auch in der unteren Schicht der Grundierungsschicht der Terrakottafiguren zu erkennen sind. Die obere Grundierungsschicht zeigt dagegen eine regelmäßige Struktur, die mit vielen der hergestellten Aufstriche verglichen werden kann.

Der Aufstrich Gummi Arabicum-Rohlack ist wasserdurchlässig, ein kapillarer Wassertransport durch den Aufstrich ist möglich. Alle anderen Aufstriche sind wasserabweisend.

Die durchgeführten Versuche belegen, daß Mischungen von ostasiatischem Lack und organischen Bindemitteln Eigenschaften aufweisen, die denen entsprechen, die bei der Grundierung der Terrakottasoldaten zu beobachten sind.

was sprinkled with a few drops of distilled water. On all the coatings except the one with gum arabic the drops remained standing longer than an hour.[43] Only the mixture with gum arabic dissolved, leaving a brown powder.

## Summary and Comparison of the Coatings with the Original Lacquer Ground

The experiments carried out with East Asian Lacquer show that mixtures of raw lacquer with organic additives exhibit obvious tensions (rolling up and rolling out) during climatic changes. They are sensitive to moisture, as is the lacquer ground on the terracotta warriors. Mixtures of raw lacquer with rice starch, wheat flour or proteins are particularly sensitive. The coatings remain deformed after dehumidification, as does the two-layered ground on the terracotta figures. Mixtures of raw lacquer with wheat flour or rice starch exhibit rapid rolling up during drying out; they behave the way the lacquer ground of the clay warriors does during dehumidification.

In transmitted light comparisons could be made between the structure of the prepared coatings and that of the original two-layered lacquer ground. The mixtures of lacquer with rice starch or wheat flour are the most comparable to the ground on the terracotta figures. These mixtures exhibit an irregular structure with holes, as also can be seen in the lower layer of the ground on the terracotta figures. In contrast the upper layer of the lacquer ground exhibits a regular structure which can be compared to many of those of the prepared coatings.

The coating with gum arabic and raw lacquer is permeable to water; a capillary movement of water through the coating is possible. All the other coatings are water repellent.

The experiments prove that mixtures of East Asian lacquer and organic binding media produce properties that correspond with those that can be observed in the lacquer ground on the terracotta warriors.

(Translated from the German by Margaret Thomas Will)

43 Aufgrund dieser wasserabweisenden Eigenschaft ist anzunehmen, daß wäßrig gebundene Malschichten auf Lack nicht haften können. Rekonstruktionsversuche zur Polychromie zeigten jedoch, daß eine Haftung zwischen Grundierung und wäßrig gebundener Farbschicht entstehen kann. Vgl. THIEME 1993.

*

43 On the basis of this property of water repellence it can be assumed that aqueously bound paint layers cannot adhere to lacquer. However, reconstruction experiments with the polychromy showed that an adhesion between a ground and an aqueously bound pigment layer can develop. See THIEME 1993.

△ 6 a

6 b △

Abb. 6. Probe 7: 90 % Rohlack, 10 % Weizenmehl; Aufstrich auf Objektträger aus Glas
a. geringe Volumenzunahme (Ränder) bei der Befeuchtung (ca. 99 % rF)
b. partielles Aufrollen nach der Entfeuchtung (ca. 60 % rF)

*Fig. 6. Sample 7, 90 % raw lacquer, 10 % wheat flour; coating on a glass slide*
*a. slight increase in volume (edges) during moistening (c. 99 % rh)*
*b. partial rolling up after dehumidification (c. 60 % rh)*

图 6. 试样 7: 90 %生漆、10 %小麦粉；涂刷在玻璃载片之上
a. 潮湿状态下 (约 99 %的相对湿度) 体积稍有增长 (边缘)
b. 除湿后 (约 60 %的相对湿度) 部分卷曲

△ 7 a

8 a ▽

Abb. 7. Probe 3: 50 % Rohlack, 50 % Kirschgummi-Lösung (5 % Kirschgummi, 45 % Wasser); Aufstrich auf Objektträger aus Glas
a. Volumenzunahme bei Befeuchtung (ca. 99 % rF), Wellenbildung und Trennung vom Bildträger
b. nach Entfeuchtung (ca. 60 % rF)

*Fig. 7. Sample 3, 50 % raw lacquer, 50 % cherry gum solution (5 % cherry gum, 45 % water); coating on a glass slide*
*a. increase in volume during moistening (c. 99 % rh), formation of waves and detachment from the support*
*b. after dehumidification ( c. 60 % rh)*

图 7. 试样 3: 50 %生漆, 50 %樱桃树胶-溶液 (5 %樱桃树胶; 45 %水)；涂刷在玻璃载体上
a. 潮湿状态下 (约 99 %的相对湿度) 体积增长，成波浪形并与载体分离
b. 除湿之后 (约 60 %的相对湿度)

▽ 8 b

7 b △

Abb. 8. Probe 6 a: 70 % Rohlack, 30 % Albuminlösung (15 % Albumin, 15 % Wasser); Aufstriche auf Objektträger aus Glas
a. Volumenzunahme bei Befeuchtung (ca. 99 % rF)
b. nach Entfeuchtung (ca. 60 % rF)

*Fig. 8. Sample 6 a, 70 % raw lacquer, 30 % albumin solution (15 % albumin, 15 % water); coating on a glass slide*
*a. increase in volume during moistening (c. 99 % rh)*
*b. after dehumidification (c. 60 % rh)*

图 8. 试样 6 a: 70 %生漆, 30 %白蛋白溶液 (15 %白蛋白, 15 %水)：涂刷在玻璃载片上
a. 潮湿状态下(约 99 %的相对湿度) 体积增长
b. 除湿之后 (约 60 %的相对湿度)

Abb. 9. Probe 6 b: 90 % Rohlack, 10 % Albuminlösung (5 % Albumin, 5 % Wasser); Aufstrich auf Objektträger aus Glas
a. an den Rändern Volumenzunahme bei Befeuchtung (ca. 99 % rF)
b. nach Entfeuchtung (ca. 60 % rF)

*Fig. 9. Sample 6 b, 90 % raw lacquer, 10 % albumin solution (5 % albumin, 5 % water); coating on a glass slide*
*a. increase in volume at the edges during moistening (c. 99 % rh)*
*b. after dehumidification (c. 60 % rh)*

图 9. 试样 6 b: 90 %生漆, 10 %白蛋白溶液 (5 %白蛋白, 5 %水)；涂刷在玻璃载片上
a. 潮湿状态下 (约 99 %的相对湿度) 边缘部分体积增长
b. 除湿之后 (约 60 %的相对湿度)

△ 9 a

9 b △

Abb. 10. Probe 11: 90 % Rohlack, 10 % Schweineblut; Aufstrich auf Objektträger aus Glas
a. geringe Volumenzunahme (Ränder) bei Befeuchtung (ca. 99 % rF)
b. partielles Aufrollen nach Entfeuchtung (ca. 60 % rF)

*Fig. 10. Sample 11, 90 % raw lacquer, 10 % pig blood; coating on a glass slide*
*a. slight increase in volume (edges) during moistening (c. 99 % rh)*
*b. partial rolling up after dehumidification (c. 60 %)*

图 10. 试样 11: 90 %生漆, 10 %猪血；涂刷在玻璃载片上
a. 潮湿状态下 (约 99 %的相对湿度) 体积稍有增长 (边缘 )
b. 除湿后 (约 60 %的相对湿度) 部分卷曲。

△ 10 a

11 a ▽

▽ 11 b

10 b △

Abb. 11. Probe 10:90 % Rohlack, 10 % Hasenleimlösung (1 % Leim, 9 % Wasser); Aufstrich auf Objektträger aus Glas
a. Volumenzunahme bei Befeuchtung (ca. 99 % rF), Wellenbildung und partielle Trennung vom Träger
b. nach Entfeuchtung (ca. 60 % rF)

*Fig. 11. Sample 10, 90 % raw lacquer, 10 % rabbit glue solution (1 % glue, 9 % water); coating on a glass slide*
*a. increase in volume during moistening (c. 99 % rh), formation of waves and partial detachment from the support*
*b. after dehumidification (c. 60 % rh)*

图 11. 试样 10: 90 %生漆, 10 %兔皮胶溶液 (1 %胶, 9 %水)；涂刷在玻璃载片上
a. 潮湿状态下 (约 99 %的相对湿度) 体积增长，成波浪形与载体分离
b. 除湿后 (约 60 %的相对湿度)

△ 12

14 a ▽

▽ 14 b

13 △

Abb. 12. Probe 4: 50 % Rohlack, 50 % Gummi Arabicum-Lösung (15 % Gummi Arabicum, 35 % Wasser); Aufstrich auf Objektträger aus Glas: keine sichtbaren Veränderungen bei Befeuchtung (99 % rF) und Entfeuchtung

Abb. 13. Probe 9: 95 % Rohlack, 5 % Tungöl; Aufstrich auf Objektträger aus Glas: keine sichtbaren Veränderungen bei Befeuchtung (99 % rF) und Entfeuchtung

*Fig. 12. Sample 4, 50 % raw lacquer, 50 % gum arabic solution (15 % gum arabic, 35 % water); coating on a glass slide: no visible changes during moistening (99 % rh) and dehumidification*

*Fig. 13. Sample 9, 95 % raw lacquer, 5 % tung oil; coating on a glass slide: no visible changes during moistening (99 % rh) and dehumidification*

图 12. 试样 4: 50 %生漆, 50 %阿拉伯树胶-溶液 (15 %阿拉伯树胶, 35 %水)；涂刷在玻璃载片上。潮湿 (99 %的相对湿度) 和除湿状态下没有明显变化

图 13. 试样 9: 95 %生漆, 5 %桐油；涂刷在玻璃载片上。潮湿 (99 %的相对湿度) 和除湿状态下无明显变化

Abb. 14. Probe 13: 95 % Rohlack, 5 % Campher; Aufstrich auf Objektträger aus Glas
a. Keine sichtbaren Veränderungen bei der Befeuchtung (99 % rF)
b. Bildung einer Blase nach der Entfeuchtung

*Fig. 14. Sample 13, 95 % raw lacquer, 5 % camphor; coating on a glass slide*
*a. no visible changes during moistening (99 % rh)*
*b. formation of a blister after dehumidification*

图 14. 试样 13: 95 %生漆, 5 %樟脑；涂刷在玻璃载片上
a. 潮湿状态下 (99 %的相对湿度) 没有明显变化
b. 除湿后鼓起一泡

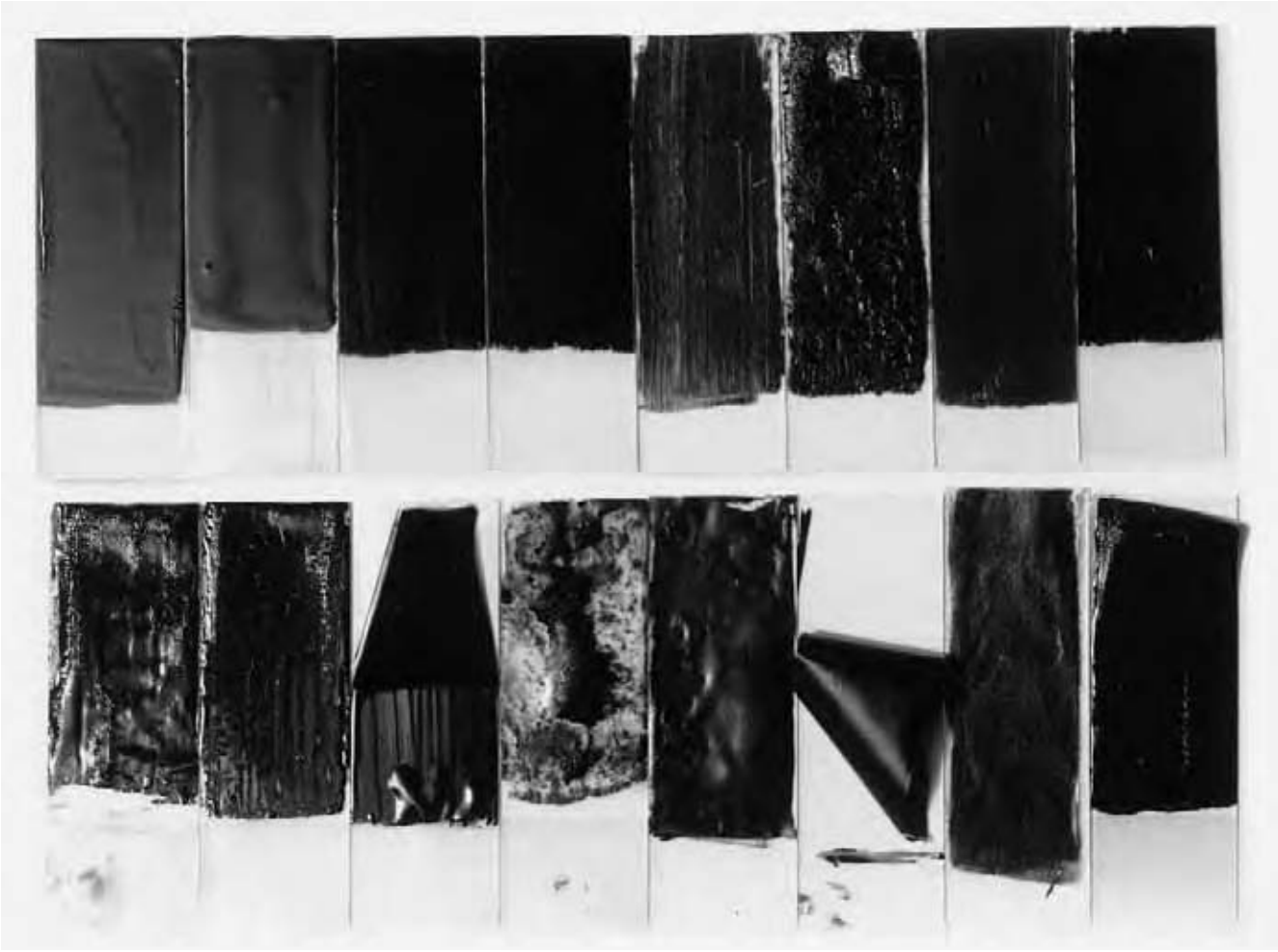


Abb. 15. Aufstriche aller Proben auf Glasträgern nach Befeuchtung und Trocknung

*Fig. 15. Coatings of all samples on glass plates after storage in high humidity and drying*

图 15. 所有涂刷在玻璃载片上的试样， 潮湿状态下和干燥后

a b c

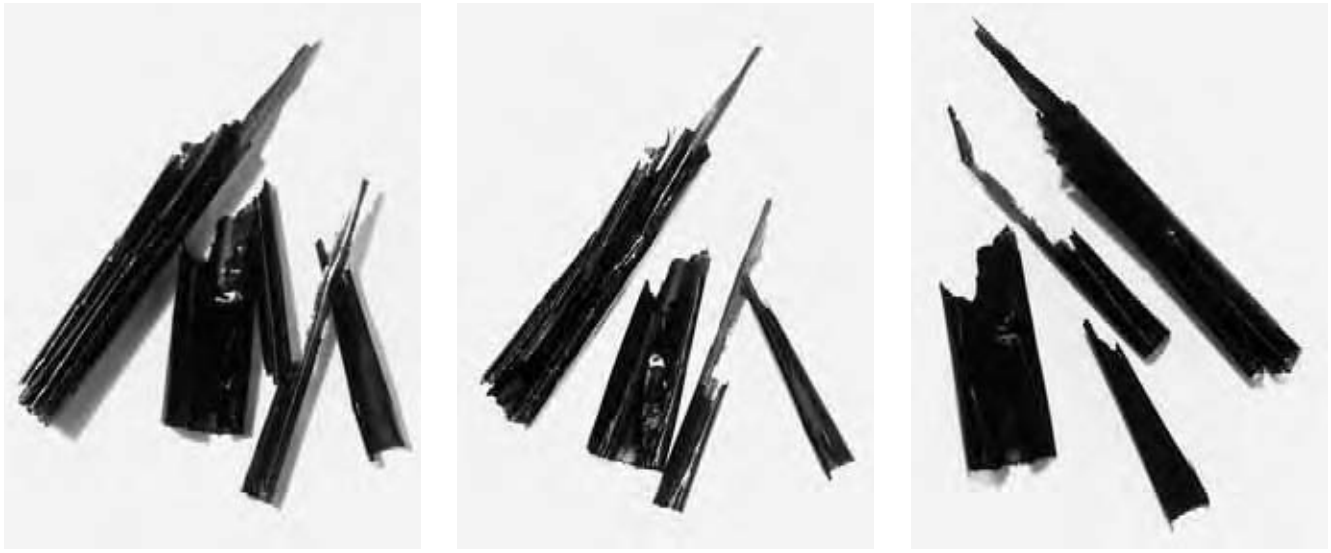
Abb. 16. Probe 1: Gereinigter Rohlack, freier Aufstrich
*Fig. 16. Sample 1: Purified row lacquer, free film*
图 16. 试样 1: 纯化生漆，自由涂刷

Abb. 16-20. Freie Aufstriche der Lackfilme
a. ausgehärtet (nach Abnahme von der Folie)
b. bei hoher Luftfeuchte (ca. 99 % rF)
c. nach Trocknung im Raumklima (ca. 60 % rF)
*Fig. 16-20. Free films of lacquer samples*
*a. hardened (after removal from the foil)*
*b. at high humidity (c. 99 % rh)*
*c. after drying in room ambience (c. 60 % rh)*
图 16-20. 自由涂刷的漆膜
a. 硬化 (从薄膜上取下后)
b. 在高湿度下 (大约 99 %的相对湿度)
c. 在室温下干燥后 (大约 60 %的相对湿度)

Abb. 19. Probe 7: 90 % Rohlack, 10 % Weizenmehl, freier Aufstrich ▷
*Fig. 19. Sample 7: 90 % row lacquer, 10 % wheat flour, free film*
图 19. 试样 7: 90 %生漆, 10 %小麦粉，自由涂刷

Abb. 17. Probe 2 a: 50 % Rohlack, 50 % Resikleister, freier Aufstrich
*Fig. 17. Sample 2 a: 50 % row lacquer, 50 % rice starch, free film*

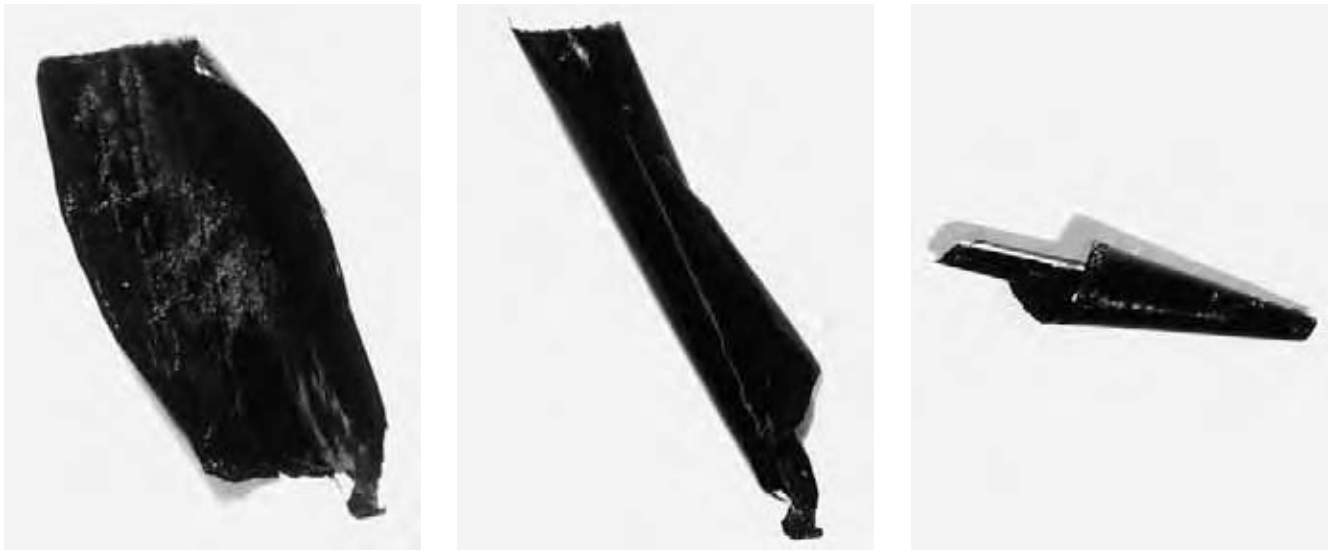
a b c



a b c

△ Abb.18. Probe 2 b: 30 % Rohlack, 70 % Resikleister, freier Aufstrich

图 18. 试样 2 b: 30 %生漆, 70 %米糊糊，自由涂刷



a b c

图 20. 试样 3: 50 %生漆, 50 %樱桃树胶-溶液，自由涂刷

▽ Abb. 20. Probe 3: 50 % Rohlack, 50 % Kirschgummi, freier Aufstrich

a b c

a b c

Abb. 21. Probe 4: 50 % Rohlack, 50 % Gummi arabicum, freier Aufstrich
a. ausgehärtet (nach Abnahme von der Folie)
b. bei hoher Luftfeuchte (ca. 99 % rF)
c. nach Trocknung im Raumklima (ca. 60 % rF)

*Fig. 21. Sample 4: 50 % row lacquer, 50 % arabic gum, free film*
*a. hardened (after removal from the foil)*
*b. at high humidity (c. 99 % rh)*
*c. after drying in room ambience (c. 60 % rh)*

图 21. 试样 4: 50 %生漆, 50 %阿拉伯树胶-溶液，自由涂刷
a. 硬化 (从薄膜上取下后)
b. 在高湿度下 (大约 99 %的相对湿度)
c. 在室温下干燥后 (大约 60 %的相对湿度)

Abb. 22. Probe 11: 90 % Rohlack, 10 % Schweineblut, freier Aufstrich

*Fig. 22. Sample 11: 90 % row lacquer, 10 % pig blood, free film*

图 22. 试样 11: 90 %生漆, 10 %猪血，自由涂刷

a b

a. ausgehärtet (nach Abnahme von der Folie)
*a. hardended (after removal from the foil)*
a. 硬化 (从薄膜上取下后)

b. nach Befeuchtung und Trocknung im Raumklima (ca. 60 % rF)
*b. after storage at high humidity (99 %) and*

b. 在潮湿和室温下干燥后 (大约 60 % 的相对湿度)
*drying in room ambience (c. 60 % rh)*

Abb. 23. Probe 10: 90 % Rohlack, 10 % Hasenleim, freier Aufstrich

*Fig. 23. Sample 10: 90 % row lacquer, 10 % rabbit glue, free film*

图 23. 试样 10: 90 %生漆、10 %兔皮胶溶液，自由涂刷

a. ausgehärtet (nach Abnahme von der Folie)

*a. hardened (after removal from the foil)*

a. 硬化 (从薄膜上取下后)

b. nach Befeuchtung und Trocknung im Raumklima (ca. 60 % rF)

*b. after storage at high humidity (99 %) and drying in room ambience (c. 60 % rh)*

b. 在潮湿和室温下干燥后 (大约 60 % 的相对湿度)

a

b

Abb. 24. Probe 9: 95 % Rohlack, 5 % Tungöl, freier Aufstrich

*Fig. 24. Sample 9: 95 % row lacquer, 5 % tung oil, free film*

图 24. 试样 9: 95 %生漆、5 %桐油，自由涂刷

a. ausgehärtet (nach Abnahme von der Folie)

*a. hardened (after removal from the foil)*

a. 硬化 (从薄膜上取下后)

b. nach Befeuchtung und Trocknung im Raumklima (ca. 60 % rF)

*b. after storage at high humidity (99 %) and drying in room ambience (c. 60 % rh)*

b. 在潮湿和室温下干燥后 (大约 60 % 的相对湿度)

a

b

Abb. 25. Probe 13: 95 % Rohlack, 5 % Campher, freier Aufstrich; ausgehärtet (nach Abnahme von der Folie) keine Veränderung während der Befeuchtung (ca. 99 % rF) und Trocknung im Raumklima (ca. 60 % rF) sichtbar

*Fig. 25. Sample 13: 95 % row lacquer, 5 % camphor, free film; hardened (after removal from the foil) no changes visible during storage at high humidity (99 %) and drying in room ambience (c. 60 % rh)*

图 25. 试样 13: 95 %生漆, 5 %樟脑，自由涂刷

(从薄膜上取下后)硬化，在高湿度 (大约 99 %的相对湿度)和室温 (大约 60 % 的相对湿度)下干燥后没有明显变化

林恩

# 东亚大漆[1]的化学分析

## 1. 引言

临潼位于中国陕西省省会西安市的近郊，中国的第一个皇帝秦始皇帝(BC 246-210 年)就埋葬在这里。巨大的皇帝墓冢形成了陵园的中心。迄今，对这座陵墓仅进行过钻探调查。 1974 年春及 1976 年夏，在这座小山一样的陵墓以东，三个埋藏着原大陶兵马俑的随葬遗址被首次发现。经测量，这些遗址距秦始皇陵约 1600 米，总面积逾 20000 平方米。这些遗址中有数千件绘以艳丽色彩、配有各种兵器的陶俑，最初它们按编队排列于棚木搭成的坑道之中。工程完成不久即遭劫掠；后来的漫漫岁月中又遭洪水冲袭，致使坑道毁坏、覆土塌陷，大部分陶俑破损，并深埋于 6-8 米的地下。 1974 年以来，对这三个遗址陆续进行了发掘，文物的保藏和保护问题也越来越多地呈现在科学家们面前。经试验，保存已出土陶俑表面的彩绘尤为棘手。彩绘由一层或两层底和其上的颜料层构成。底层采用了中国的髹漆工艺制作而成。陶俑一旦从潮湿的土壤中取出，彩绘颜料很快就会与底部涂层一起脱落。所以，在残片分析方面， C. Herm 不仅对颜料，而且还特别对颜料粘合材料及底层进行了细致地分析研究。[2] 具有漆的外观特征的有机底层的主要成分为东亚漆 (在中国称之为: 大漆 Qi-Lacquer)。这个结论是通过对底层所进行的粘合材料微量化学分析和傅立叶变换红外光谱 (FT-IR) 研究得出的。通常，这种漆是非常耐腐蚀的，而秦俑彩绘底层却缺乏耐久性，这很可能与该涂层曾发生过变化有关。几千年来，陶俑一直埋在潮湿的土壤中，水带着土壤中的某些成分浸入了漆层，并可能与之发生了化学反应，引起了漆层变化，使漆的聚合结构部分地遭到了破坏。

Begutachtung der Gefriertrocknung im Labor des Museums der Terrakottaarmee in Lintong durch Herrn Zhang Zhijun

*Examination of the freeze drying device at the laboratory of the museum of the Terracotta Warriors and Horses in Lintong by Mr. Zhang Zhijun*

在临潼秦俑博物馆实验室中观察冷冻干燥法的效果，图中人物为张志军

## 2. 分析和保护问题

由于底层在各种溶剂中几乎完全不溶，所以，便不可能采用常规的化学分析方法进行分析。为了解大漆的分解类型及分解程度所进行的底层曾经历过的变化过程的模拟试验，也只好用参照试样进行。为此，我们特制备了经过人工老化的漆膜，并用红外光谱与原始底层进行对比研究。为了找到与原始底层成分尽可能相似的混合物，所制备的漆样膜中还需加入不同

1 Ring 1995.
2 Herm1993.

**Ulrike Ring**

# Chemische Untersuchungen an ostasiatischem Lack (Qi-Lack)[1]

# *Chemical Analysis of East Asian Lacquer (Qi-Lacquer)*[1]

## 1. Einleitung

In Xi'an, in der chinesischen Provinz Shaanxi, liegt die Grabanlage des Ersten Gottkaisers von China, Qin Shihuang (246-210 v. Chr.). Ihr Zentrum bildet der Grabhügel mit dem Mausoleum des Kaisers, welches bisher nur mit Sonden untersucht wurde. Im Frühjahr 1974 und im Sommer 1976 wurden östlich von diesem Hügel erstmals drei Grabbeigabenanlagen mit lebensgroßen Tonkriegern und -pferden entdeckt. Das Ausmaß dieser Anlagen, die ca. 1,6 km vom Grabhügel entfernt liegen, beträgt mehr als 20 000 $m^2$. Sie enthalten Tausende von gebrannten, farbig bemalten und mit Waffen ausgestatteten Tonfiguren, die ursprünglich in aus Holzbalken gefertigten unterirdischen Laufgängen in Formation aufgestellt waren. Durch Brandschatzung der Anlage kurz nach ihrer Fertigstellung und Überschwemmungen einige Jahrhunderte später stürzten die Laufgänge ein und wurden mit Lehm überdeckt, wobei ein Großteil der Terrakottafiguren zusammenbrach und in einer Tiefe von 6-8 m begraben wurde. Bereits seit 1974 werden Ausgrabungen in den drei Grabungsfeldern vorgenommen, bei denen die Wissenschaftler zunehmend mit den Problemen der Erhaltung und Konservierung konfrontiert werden. Bei den ausgegrabenen Terrakottafiguren erwies es sich als besonders schwierig, die polychromen Fassungen zu erhalten. Diese Fassungen bestehen aus einer ein- oder zweischichtigen Grundierung und einer darüberliegenden Farbschicht, die beide in chinesischer Qi-Lacktechnik ausgeführt sind. Sobald die Figuren aus dem feuchten Erdreich entfernt waren, begann der Ton auszutrocknen und die Farbfassungen platzten zusammen mit der Grundierungsschicht ab. Im Rahmen der Untersuchungen der Fragmente wurden daher von C. Herm[2] neben den Pigmenten insbesondere die Bindemittel der Farb- und Grundierungsschicht einer eingehenden Analyse unterzogen. Dabei ergaben sich für die lackartige organische Grundierungsschicht gesicherte Hinweise darauf, daß sie zum größten Teil aus Japanlack (chinesisch: Qi-Lack) besteht. Die mikrochemischen Bindemittelanalysen und die FT-IR-spektroskopischen Untersuchungen, die mit der Grundierung durchgeführt wurden, belegen dieses Ergebnis. Es liegt nun nahe anzunehmen, daß die schlechte Haltbarkeit der Grundierung mit einer Veränderung des gewöhnlicherweise sehr resistenten Lackanstriches zusammenhängt. Durch die jahrhundertelange Lagerung der Tonkrieger im feuchten Erdreich kann es zwischen der gequollenen Lackschicht und den im Boden vorkommenden Stoffen zu chemischen Reaktionen gekommen sein, die eine Veränderung oder teilweise Zerstörung der polymeren Struktur des Lackes bewirkt haben.

## 2. Problemstellung

Aufgrund der fast vollständigen Unlöslichkeit der Grundierungsschicht in organischen Lösungsmitteln ist eine chemische

## 1. Introduction

In Lintong near the town Xi'an, capital of the Chinese province Shaanxi, lies the tomb of China's first god emperor Qin Shihuang (246-210 BC). Its centre is formed by the mound with the emperor's mausoleum, which up to now has only been investigated by probes. In spring 1974 and in summer 1976 east of this hill three tomb-related sites of life-sized clay warriors and horses were discovered for the first time. The dimensions of these sites, located about 1.6 km from the mound, are more than 20 000 $m^2$. They contain thousands of fired, colourfully painted clay figures, equipped with weapons, which originally were lined up in formation in subterranean corridors made of wooden beams. Shortly after completion the complex was pillaged; some centuries later floods destroyed the corridors and covered them with clay, breaking a large part of the terracotta figures and burying them in a depth of 6 to 8 m. Excavations have been underway in three sites since 1974, and scientists are increasingly confronted with problems of preservation and conservation. It has proved to be especially difficult to preserve the polychrome colourings on the excavated terracotta figures. These colourings are made up of a colour layer on top of a priming coat of one or two layers, all executed using Chinese Qi-lacquer technique. As soon as the figures were removed from the moist soil, the colourings flaked off together with the priming coat. Therefore, as part of the analysis of the fragments, not only the pigments but also in particular the binding media of the colouring and the priming coat were investigated in detail by C. Herm.[2] There were certain indications that the organic lacquer-like priming coat was mainly made up of Japanese lacquer (in Chinese: Qi-lacquer). This result was verified by microchemical analysis of the binding media and the FT-IR-spectroscopic investigations which were performed on the priming coat. Thus it seems likely that the poor durability of the priming coat is connected with a change in the lacquer painting, which normally is very resistant. During the centuries that the terracotta warriors were in the moist soil there might have been chemical reactions of the water-soaked lacquer layer with substances from the soil which have caused a change or partial destruction of the polymer structure of the lacquer.

## 2. Problems of analysis and conservation

Because of the almost entire insolubility of the priming coat in organic solvents, a chemical analysis by common methods is not possible. Therefore a simulation of the processes that took place in the priming layer had to be attempted using reference samples, in order to determine the kind and the extent of the lacquer decomposition. For that purpose specially prepared lacquer films had to be aged artificially and then compared to the original priming coat by IR-spectroscopy. In order to find a mixture of utmost similarity to the original priming coat, the lacquer

量、不同种类的粘合材料。对参照样成功地进行分解以后（老化以后），还需设法找出合适的化学药剂作为老化过的漆膜的稳定剂。为了稳定原始底层，增加底层与陶体的粘附力，用相同的处理方法（对原始底层）也作了类似的试验。此外，还开展了一项实验，旨在查明那些能够提高或降低聚合速率的化学添加剂会对漆层的硬化或干燥过程产生怎样的影响。鉴于原始底层从陶表面脱落均发生于干燥过程，我们用老化过的漆膜进行了冻干法和微波干燥法等特殊干燥法的试验。这些漆膜在干燥前都分别用不同的加固剂固定在陶片上。用此方法便可以检验干燥方式的改变是否会保持漆膜的稳定性以及在陶片上的粘附性。

## 3. 漆层的成分与硬化

关于生漆的化学成分和与其硬化相关的种种复杂的变化过程，已有许多详细的研究成果。天然出产的生漆是多种不同成分物质的混合物，为了确定这些物质的化学结构和成分，为数众多的致力于这方面研究的科学家们，曾经过了长期而又艰难的努力。[3-10] 生漆的主要组分为漆酚（65-70 %），这是一类 3 位上有取代基的邻苯二酚。漆酚就是由这类酚组成的混合物。取代基 R 为不同的直链烃基，不但链的长短不同，而且键的饱合度也不同。最常见的是带有 0-3 个双键的十五碳和十七碳的侧链。含有双键的十五碳侧链，双键位于 8, 11 位置，如果还有第三个双键，这个双键则位于 13 或 14 位置上。十七碳侧链的双键一般在 10, 13 及 15 或 16 位上。根据 R. Majima[3] 的广泛而细致的研究成果，W. F. Symes 和 C. R. Dawson[4] 等人于 1953 年成功地分离和鉴定了含于毒常春藤（Poison Ivy）中的漆酚的四种主要组分。毒常春藤漆酚和东亚漆酚的基本区别在于，占漆酚含量 50 % 的三烯组分的烯键位置不同。例如，东亚漆酚中的 3-[8',11',13'-三烯基]-邻苯二酚组分具有两个共轭双烯键。Y. Du, R. Oshima, J. Kumanotani[6-8] 及其合作者用高压液相色谱法（HPLC）从日本漆中成功地分离出多种邻苯二酚的衍生物。用反液相色谱法和熔凝硅毛细管气一液色谱法进行了二甲基漆酚的臭氧分解及漆酚的直接分离。

大漆中还含有水溶性多糖类物质（5-10 %），此外，还有不溶的含氮物 Cu-漆酶（约 1 %）。蓝蛋白的星状醌兰晶体（blue protein stellocyanine），以及一些微量元素，水分占 20-25 %，（大漆的）组成比例会因树种、产地、树龄以及采收季节等方面的不同而有较大差异。

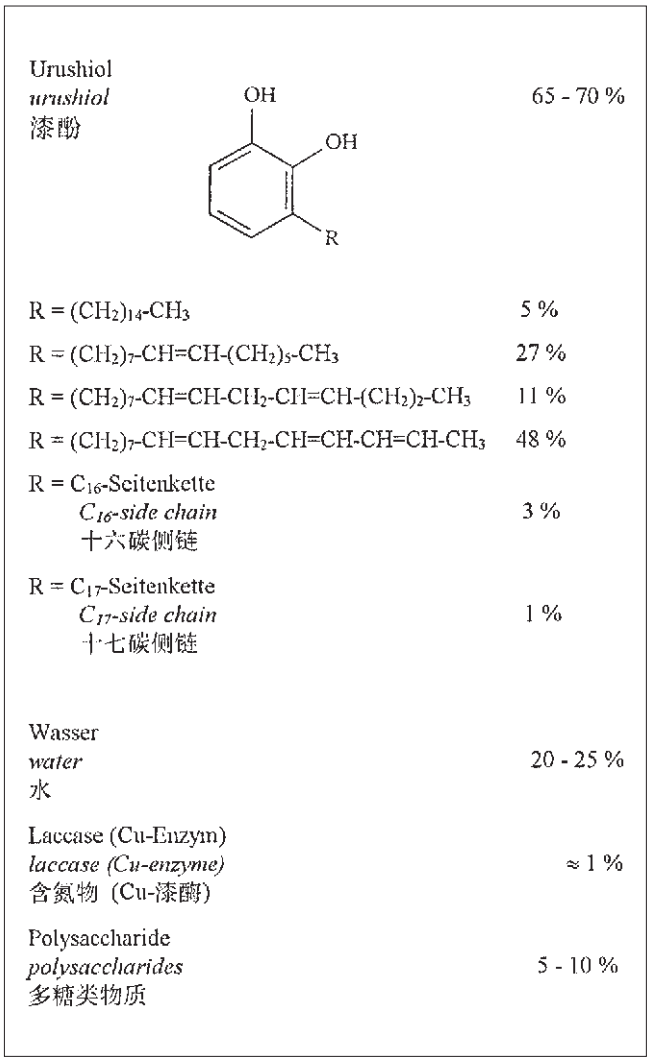



Abb. 1. Zusammensetzung von Rohlack (nach Lit. Anm. 10a, 10b)

*Fig. 1. Composition of raw lacquer (according to literature ref. 10a, 10b)*

图 1. 生漆的成分（按照文献注 10a,10b）

3 Majima 1909/1922.
4 Symes/Dawson 1954.
5 Sunthankar/Dawson 1954.
6 Yamauchi et al. 1982.
7 Du/Oshima/Kumanotani 1984.
8 Du et al. 1984.
9 Kumanotani et al. 1979.
10 a. Mills 1987, pp. 104-110.
10 b. Kumanotani 1979.

Analyse mit den üblichen Methoden nicht möglich. Es mußte daher versucht werden, an Referenzproben die Vorgänge in der Grundierungsschicht zu simulieren, um Art und Ausmaß des Lackabbaus bestimmen zu können. Dazu sollten speziell angefertigte Lackfilme mit verschiedenen Chemikalien künstlich gealtert und die veränderten Schichten mit Hilfe von IR-Spektroskopie mit der Originalgrundierung verglichen werden. Die Lackfilme sollten außerdem unterschiedliche Bindemittelbeimengungen in unterschiedlichen Anteilen enthalten, um so die der Originalgrundierung ähnlichste Mischung zu finden. Nachdem der künstliche Abbau gelungen ist, sollte versucht werden, durch Behandlung der gealterten Referenzproben mit geeigneten Chemikalien die angegriffenen Bereiche im Polymer wieder zu stabilisieren. Parallel dazu könnte es nun auch möglich sein, in der angegriffenen Grundierungsschicht eine Festigung durch die gleiche chemische Behandlung zu erwirken und somit die Haftung der Grundierung auf dem Tonuntergrund zu verbessern. Es sollte außerdem untersucht werden, inwiefern sich der Prozeß der Trocknung und Aushärtung von Lackschichten durch Zusatz von Chemikalien beeinflussen läßt, die die Polymerisation beschleunigen oder verlangsamen. Da sich die Originalgrundierung beim Trocknungsprozeß vom Terrakottauntergrund ablöst, sollten spezielle Trocknungsverfahren wie die Gefriertrocknung und die Mikrowellentrocknung an gealterten Lackfilmen durchgeführt werden. Dabei sollten die Lackschichten vor der Trocknung mit verschiedenen Festigungsmitteln auf der Terrakotta fixiert werden. Es sollte so festgestellt werden, ob durch eine Veränderung des Trocknungsvorganges die Stabilität und Haftung der Lackfilme erhöht werden kann.

## 3. Zusammensetzung und Aushärtung der Lackschichten

Sowohl über die chemische Zusammensetzung des Rohlackes als auch über die vielfältigen, komplexen Vorgänge bei der Aushärtung, Trocknung und Alterung von Lackschichten existieren zahlreiche, ausführliche Arbeiten. Rohlack ist als Naturprodukt ein Gemisch vieler verschiedener Komponenten (Abb. 1). Die Aufklärung seiner Bestandteile, ihrer chemischen Strukturen und prozentualen Anteile war eine langwierige und schwierige Aufgabe, der sich zahlreiche Wissenschaftler widmeten.[3-10] Der Hauptbestandteil des Lacks ist mit 65-70 % das Urushiol, ein in Position 3 substituiertes Brenzcatechin. Es ist seinerseits ein Gemisch, da der Substituent R eine unterschiedlich lange, mehr oder weniger ungesättigte oder gesättigte, unverzweigte Kohlenwasserstoffkette ist. Am häufigsten treten dabei C15- und C17-Seitenketten auf, die keine, eine, zwei oder drei Doppelbindungen besitzen. Bei der C15-Seitenkette befinden sich die Doppelbindungen an Position 8, 11 und, falls eine dritte Doppelbindung vorhanden ist, an Position 13 oder 14. Beim C17-Rest sitzen die Doppelbindungen an Position 10, 13 und 15 oder 16. Aufbauend auf den umfangreichen Arbeiten von R. Majima[3] gelang 1953 W. F. Symes und C. R. Dawson[4] die Trennung und Identifikation der vier Hauptkomponenten des Urushiols, das im Giftefeu enthalten ist. Der wesentliche Unterschied zwischen dem Giftefeu-Urushiol und dem Lack-Urushiol besteht in der Lage der Doppelbindungen der triolefinischen Komponente, welche mit fast 50 % der Hauptbestandteil ist.[5] So sind beim 3-[8',11',13'-Pentadecatrienyl]-Brenzcatechin aus dem Lack-Urushiol zwei olefinische Doppelbindungen konjugiert. Die Isolierung zahlreicher weiterer substituierter Brenzcatechine aus dem Japanlack gelang Y. Du, R. Oshima, J. Kumanotani und Mitarbeitern[6-8]

films needed to contain different admixtures of binding media in various amounts. After successful decomposition of the reference samples, stabilization of the affected areas with the appropriate chemicals had to be attempted. A parallel effort was made to stabilize the original priming coat and to improve its adhesion on the terracotta by the same treatment. Moreover an attempt was made to find out how the process of drying and hardening of lacquer layers can be influenced by the addition of chemicals which accelerate or lower the rate of polymerisation. As the original priming coat separates from the terracotta during the drying process, special drying procedures such as freeze-drying and microwave-drying were tried on the aged lacquer films. Also, before drying the lacquer layers were to be fixed on the terracotta by different consolidants. In this way it should be possible to verify whether a change in the drying procedure could increase the stability and adhesion of the lacquer films.

## 3. Composition and hardening of the lacquer layers

There are numerous detailed works on the chemical composition of raw lacquer as well as on the manifold and complex processes concerning its hardening. As a natural product raw lacquer is a mixture of many different components (fig. 1). The identification of their chemical structures and their composition has been a lengthy and difficult task to which numerous scientists have devoted themselves.[3-10] The main constituent (65-70 %) of the lacquer is urushiol, a catechol substituted in position 3. It is a mixture in itself, because the substituent R is a more or less unsaturated or saturated, non-branching hydrocarbon chain, varying in length. Most frequently there occur C15 and C17 side chains with between zero and three double bonds. The C15 side chain has its double bonds at positions 8, 11 and, if there is a third double bond, at position 13 or 14. The double bonds of the C17 chain are located at positions 10, 13 and 15 or 16. Based on the extensive work of R. Majima[3], in 1953 W. F. Symes and C. R. Dawson[4] succeeded in separating and identifying the four main constituents of the urushiol which is contained in poison ivy. The essential difference between the poison ivy urushiol and the oriental lacquer urushiol is the position of the double bonds of the triolefinic component, which with 50 % is the main constituent.[5] Thus, the 3-[8',11',13'-pentadecatrienyl]-catechol from lacquer urushiol has two conjugated olefinic double bonds. Y. Du, R. Oshima, J. Kumanotani and co-workers[6-8] succeeded in isolating numerous other substituted catechols from Japanese lacquer by high pressure liquid chromatography (HPLC), ozonolysis of dimethylurushiol and direct separation of urushiol by means of reversed-phase-liquid-chromatography or fused-silica capillary gas-liquid-chromatography.

Lacquer also contains water-soluble polysaccharides (5-10 %), in addition to insoluble nitrogenous substances, the Cu-enzyme laccase (about 1 %), the blue protein stellacyanine, and a number of trace elements. The water content ranks between 20 and 25 %. The percentages of the components may vary widely and depend on the kind of lacquer tree, its location, its age and the season of the lacquer harvest.

Variations in composition are one reason that the polymerisation of different lacquer layers varies. In addition, the polymerization processes are influenced by external conditions such as humidity of the air, temperature, and UV-radiation. In spite of these individual differences, a fundamentally valid system for the essential polymerization steps could be found through exten-

成分的差异是造成漆层聚合情况不一致的一个原因。此外， 聚合过程还会受到外部条件的影响，如空气湿度、 温度以及紫外线辐射等等。 虽然不同组成的漆的聚合过程都有一些具体的差别，但通过广泛地研究，可以发现适于基本聚合步骤的反应程序。[11-19] 第一步是在 Cu-酶的催化下，漆酚被氧化为相应的醌类[13,17]，接着醌类化合物可与漆酚分子中的不饱合侧链反应，生成漆酚的二聚物(图 2)。 根据键的类型会形成不同的二聚体， 这些二聚体既可以和其它单体，又可以与其它二聚体的侧链发生进一步聚合。T. Kenjo[15] 用红外光谱法 (IR-spectroscopy) 确定了在第二步反应中所发生的共轭三烯和对称的联二苯化合物。稍后又有如下报告,[18] Oshima 与其合作者用色谱法从漆样中成功地分离出了二十余种不同的二聚体，这些二聚体只是被部分地氧化过，并且还利用质谱法 (mass spectroscopy) 和核磁共振法 (NMR) 对它们成功地进行了鉴定。在这份报告中，还确证了酚的偶联和苯环支链的偶联就是 (大漆的) 二聚反应模式。 J. Kumanotani 和 T. Kato 等人，在此以前的研究中曾提出了这种反应模式的假说，并发现了部分偶联方式[12,14]。与前期的假说一苯环侧链偶联期间形成了 C-O 键偶联有所差异的是，只发现了 C-C 键的偶联。虽然在人工合成过程主要形成 C-O 偶联，但是这样的反应在天然漆液中并未发生。 Oshima 与其合作者推想，这种偶联位置的配向性与漆液的酸度 (pH 值) 有关。 Y. Du[8] 对苯环一侧链偶联机理提出了下述假设，即由侧链上的去氢离子对芳环发生亲电进攻，生成了 C-C 键的二聚物。由于在反应中间阶段形成的 1,7-十七碳三烯二取代的正电离子特别稳定， 所以 3-[8',11',13'-三烯基]-邻苯二酚就具有最高的氧化偶联趋势。 因而， 高比率的三烯漆酚将会通过高度的苯环一侧链偶联形成很好的聚合。引发大漆聚合反应的另一种可能性是漆酚不饱合侧链的自氧化作用[20]，这种引发机理也会在干性油的不饱合脂肪酸中发生。正是这种自氧化作用导致了自由基引发的链式反应。由于主要存在于漆酚侧链上的共轭双烯具有较高的聚合反应趋势，因此自氧化作用将首先起动于这个不饱合基团的中心。从而就生成了过氧化自由基，这些自由基若进攻芳香基团或羟基，就会与其它双键一起形成过氧化聚合物或苯环一侧链偶联聚合物。因为生漆汁中含有许多种不同的单体，所以，在聚合反应中就会有多种多样的键合方式。这样也就不难理解，人们不可能给出一个统一的硬化漆膜的聚合物结构。更何况即使漆层已经硬化后，其化学成分和结构仍在不断地变化着。大漆的聚合反应是一个漫长、持续的过程，经过数年、甚至数十年仍未结束，而且，该反应对外界条件的影响反映强烈[15,16]。外界条件的变化 (如湿度、温度、紫外线辐射) 能够导致分解变化过程在聚合反应尚未结束之前就同时出现。分解产物又会转而影响聚合反应，并可能生成新的、改变了的聚合物。就像临潼兵马俑的情况一样，埋藏于地下的漆膜由于受周围介质的影响，引起了其聚合物结构的改变。

## 4. 漆层的人工老化

比较秦俑彩绘原始的底层和新制大漆 (Qi-Lacquer) 漆膜试样的红外光谱，可明显看出位于 1650 $cm^{-1}$ 到 1750 $cm^{-1}$ 之间的吸收带有着明显的差异。在新制漆样的波谱中，有一个或多或少增强了的羰基吸收带出现于约 1720 $cm^{-1}$ 处。这是羧酸酯类、二酮以及环状单酮类基团的典型吸收带。然而，在原始底层的光谱中，却根本看不到这个吸收带。由此可以推测，在陶俑与潮湿土壤长时期的接触过程中，化学分解反应已经破坏了底层漆膜中原有的羰基基团。根据这一假说，通过用某些化学试剂处理新制漆膜的方法，进行了加速模拟分解过程的尝试。

### 4.1 漆膜试样的制备

漆膜是将滤过的生漆涂于载玻片上并在相同的条件下经过不同的硬化时限而制成的。这样就制得了几个不同的漆膜试样 (试样 A、B 和 C)。而后，将已硬化的漆膜(从玻片上)剥离，装入小玻璃瓶中在无光和室温下保存。在用化学试剂处理之前，采用了将漆膜试样夹入两个 KBr 片之间的方法，测试并记录了漆膜试样的红外光谱 (IR-spectrum)。

处理前的各试样:

试样 A： 在相对湿度 90 % rh 、室温及日光照射的条件下，硬化七周后，贮存三个月。

试样 B： 相对湿度 90 % rh 、室温、日光下，硬化一周，贮存四个月。

试样 C： 相对湿度 90 % rh 、室温、日光下，硬化一周，贮存十三个月。

11 KATO ET AL. 1969.
12 KATO/KUMANOTANI 1969 a.
13 KUMANOTANI ET AL. 1968.
14 KATO/KUMANOTANI 1969 b.
15 KENJO 1973.
16 KENJO 1978.
17 KUMANOTANI 1978.
18 OSHIMA ET AL. 1985.
19 TAKADA ET AL. 1988.
20 KERN/WILLERSINN 1955.

durch Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC) und Ozonolyse von Dimethylurushiol und durch direkte Auftrennung des Urushiols mittels Reversed-Phase-Flüssigkeits-Chromatographie oder Fused-Silica Capillary Gas-Flüssigkeits-Chromatographie.

Daneben sind im Lack 5-10 % wasserlösliche Polysaccharide neben unlöslichen stickstoffhaltigen Substanzen, etwa 1 % des Cu-Enzyms Laccase, das blaue Protein Stellacyanin und eine Anzahl von Spurenelementen enthalten. Der Wasseranteil beträgt 20-25 %. Die prozentualen Anteile der Komponenten können stark variieren und sind abhängig von der Sorte des Lackbaumes, seinem Standort, seinem Alter und der Jahreszeit der Lackernte.

Die unterschiedliche Zusammensetzung ist ein Grund, warum die Polymerisation verschiedener Lackschichten nicht gleich abläuft. Darüber hinaus werden die Polymerisationsprozesse von äußeren Bedingungen wie Luftfeuchtigkeit, Temperatur und UV-Strahlung beeinflußt. Trotz dieser individuellen Unterschiede konnte in umfangreichen Untersuchungen[11-19] ein prinzipiell gültiges Schema für die hauptsächlich stattfindenden Polymerisationsschritte gefunden werden. Darin ist der erste Schritt, die Oxidation des Urushiols durch das Cu-Enzym Laccase zum Urushiolchinon.[13, 17] Das Urushiolchinon kann nun die ungesättigte Seitenkette eines Urushiolmoleküls angreifen, was zur Bildung eines Dimeren des Urushiols führt (Abb. 2). Es können dabei je nach Verknüpfung verschiedene Dimere entstehen, die dann entweder mit weiteren Monomeren oder anderen Dimeren über die Seitenkette polymerisieren. Das im zweiten Schritt dieser Polymerisation entstehende, konjugierte Trien konnte von T. Kenjo[15] mittels IR-Spektroskopie ebenso nachgewiesen werden, wie das symmetrische Biphenyl. In einer späteren Arbeit[18] konnten Oshima und Mitarbeiter aus dem nur zum Teil oxidierten Lacksaft zwanzig verschiedene dimere Substanzen mittels chromatographischer Methoden isolieren und durch Massenspektroskopie und Kernresonanzspektroskopie nachweisen. In dieser Arbeit konnten sowohl die Phenolkupplung als auch die Kern-Seitenketten-Kupplung als Mechanismen für die Dimerisierung bestätigt werden, die schon von J. Kumanotani und T. Kato in früheren Untersuchungen angenommen und zum Teil auch gefunden wurden.[12, 14] Im Gegensatz zu der früher angenommenen Ausbildung einer C-O-Bindung bei der Kern-Seitenketten-Kupplung, wurden allerdings nur Kupplungen über C-C-Bindungen gefunden. Obwohl auf synthetischem Weg hauptsächlich eine C-O-Kupplung eintritt, findet sie im natürlichen Lacksaft nicht statt. Oshima und Mitarbeiter führen diese Regiospezifität auf den sauren pH-Wert im Lacksaft zurück. Y. Du[8] vermutet für die Kern-Seitenketten-Kupplung die durch Hydridabstraktion in der Seitenkette bewirkte Bildung eines konjugierten Carbeniumions als Zwischenstufe, das den aromatischen Ring elektrophil angreift, was zu einem C-C-verknüpften Dimeren führt. Da das intermediär entstehende 1,7-disubstituierte Heptatrienyl-Kation besonders stabil ist, hat das 3-[8',11',13'-Pentadecatrienyl]-Brenzcatechin die höchste Neigung zu dieser oxidativen Kupplungsreaktion. Ein besonders hoher Anteil an Trienyl-Urushiol führt daher auch zu einer guten Polymerisation mit einem hohen Grad an Kern-Seitenketten-Kupplungen. Eine weitere Möglichkeit für den Start der Polymerisation im Lack ist die auch bei den ungesättigten Fettsäuren der trocknenden Öle auftretende Autoxidation[20] der ungesättigten Seitenkette des Urushiols. Sie führt zu freien Radikalen, die eine Kettenreaktion in Gang setzen. Bei den besonders polymerisationsfreudigen konjugierten Doppelbindungen, wie sie in der Seitenkette des

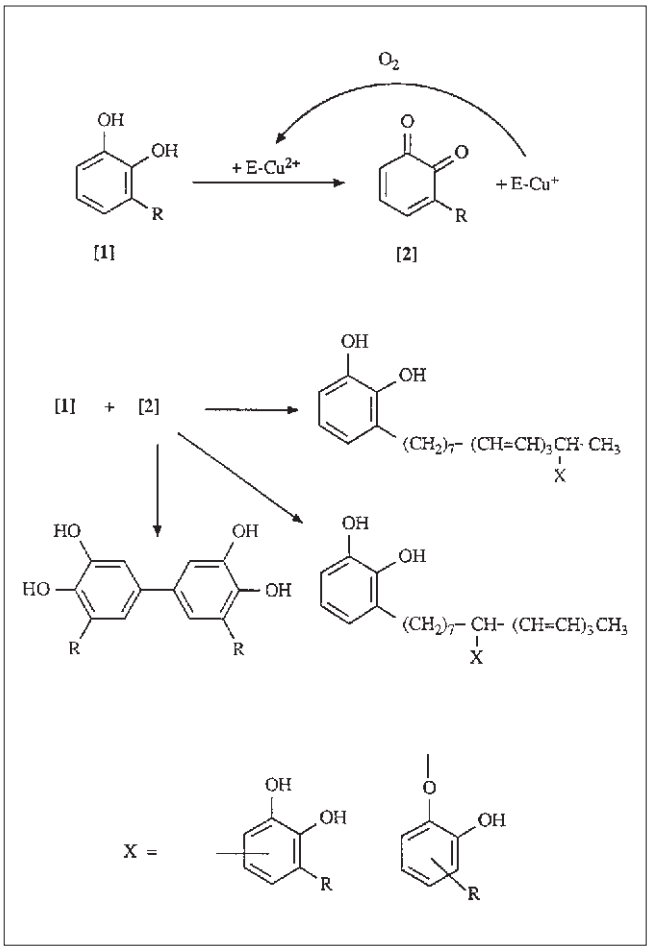



Abb. 2. Beginn der Polymerisation von Urushiol

*Fig. 2. Starting of the polymerization of urushiol*

图 2. 漆酚聚合的发生

sive investigations[11-19]. The first step is the oxidation of the urushiol by the Cu-enzyme laccase to urushiol-quinone.[13, 17] Then the urushiol-quinone can attack the unsaturated side chain of an urushiol molecule, which leads to the formation of a urushiol dimer (fig. 2). Depending on the type of bond, various dimers can be formed which subsequently either polymerize with other monomers or with other dimers via the side chain. Using IR-spectroscopy T. Kenjo[15] could identify the conjugated triene, formed in the second reaction step, as well as the symmetric biphenyl. In a later work[18] using chromatographic methods Oshima and his co-workers succeeded in isolating twenty different dimer substances from the lacquer sap, which was only partly oxidized, and in identifying them by means of mass spectroscopy and nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR). In this work the phenol coupling as well as the nucleus-side chain-coupling could be confirmed as mechanisms of the dimerization, as had already been assumed and also partly found by J. Kumanotani and T. Kato in earlier investigations.[12, 14] In contrast to the previously assumed formation of a C-O-bond during the nucleus-side chain-coupling, only C-C-bond couplings were found. Although in synthetic procedures a C-O-coupling is mainly formed, this reaction does not occur in natural lacquer sap.

4.2 在不同的酸度 (pH值) 下用过氧化氢溶液对漆样的处理

过氧化氢既有氧化性又有还原性，氧化作用为其基本的特性，而还原作用则是很次要的。然而，如果反应对象是一个强氧化剂，即对其还原的标准电极电位若比使过氧化氢氧化的电位高(正)出一些的话，这个反应对象就有可能被还原。反之，它就有可能被氧化。图3展示了过氧化氢分别在酸性和碱性溶液中的氧化还原反应情况，以及与之相应的标准电极电位。[21]

用过氧化氢对东亚大漆进行处理，可以使羰基还原或使羟基氧化，这将取决于反应体系的 pH 值。此外，在靠近由烯类双键和醚基通过 Michael 反应所形成的二酚或二醇部位，还可能发生环氧化反应。

至于 1,2-苯醌基团，也就是在漆膜中曾由漆酚氧化而成的漆酚醌，在碱性 (pH 14) 液中，它可能被还原。这是因为 1,2-苯醌的标准电极电位为 -0.044V，它比过氧化氢型标准电位 -0.076V[22-24] 更高 (更正)。但是，逆反应，即邻苯酚氧化为 1,2-苯醌的反应，也可能发生。这是由于邻苯二酚的氧化-还原电位为 +0.782V (pH 14)，而过氧化氢在碱性溶液中的还原电势为+0.878V 。过氧化氢氧化邻苯二酚时的电势差比其还原 1, 2 苯醌的电势差要大得多 (图 4)，过氧化氢的这两种差额较大的电势会更有利于氧化反应并抑制还原反应，因此，(在整个反应中) 不大可能生成邻苯二酚。总之，实际的反应过程并不完全取决于反应物的标准电极电势，它还与反应动力学和热力学因素有很大关系。

漆膜试样经过过氧化氢和氨水溶液处理后，其红外光谱中羰基吸收带消失了。对此，可以有下述几种推论: 其一，反应体系受动力学因素支配，或者说这些反应物的相对电极电势能够引发还原反应。而在其它条件下 (如: 只用过氧化氢或用过氧化氢和碳酸钠溶液处理) 这种还原反应就不会发生。其二。或许还有一种完全不同的的反应机理导致羰基分解。其三，可能这里所提到的羰基团并不是 1,2-苯醌的羰基，而是酯类基团的。这类酯类物质由 1,2-苯醌变化而成，此反应是按照 H. Tomioka 及其合作者所描述的反应机理进行的。[25] 即 1,2-苯醌通过光辐射脱羰作用变化为环戊二烯酮。此反应要经过一个生成二烯酮的中间状态，在醇类物质存在时，二烯酮又进一步转变为二酯 (图 5)。 H. Bettermann 及其合作者 [26] 跟踪测定了该反应的红外 (IR) 和紫外 (UV) 光谱，也能证明在碱性基团中有二酯基团生成。这个反应也可以解释在漆膜的红外光谱中未能发现二酮基团所特有的双吸收带 (1696 $cm^{-1}$ 和 1667 $cm^{-1}$ 处) 的原因。 T. Kenjo[15] 认为

Urushiols großenteils vorliegen, greift die Autoxidation an den ungesättigten Zentren an. Dabei entstehen Peroxoradikale, die mit weiteren Doppelbindungen polymere Peroxide, oder bei Angriff am Aromaten oder der Hydroxylgruppe, Kern-Seitenketten-Kupplung ergeben können. Aufgrund der vielen unterschiedlichen Monomeren im Lacksaft und der daraus resultierenden zahlreichen Verknüpfungsmöglichkeiten bei der Polymerisation ist es verständlicherweise nicht möglich, eine einheitliche polymere Struktur von ausgehärteten Lackfilmen anzugeben. Darüber hinaus unterliegen die Lackschichten bei der Aushärtung und Alterung einer ständigen chemischen und damit strukturellen Veränderung, da die Polymerisation ein sehr lange dauernder Prozeß ist, der auch nach Jahren oder Jahrzehnten noch nicht abgeschlossen ist und stark von äußeren Einflüssen abhängt.[15, 16] Veränderungen der äußeren Einflüsse (Luftfeuchtigkeit, Temperatur, UV-Strahlung) während der Aushärtung können bereits vor Beendigung der Polymerisation zu gleichzeitigen Abbauprozessen führen, deren Abbauprodukte wiederum die Polymerisation beeinflussen und die Entstehung neuer, veränderter Polymere möglich machen. Auch bei einer Lagerung von Lackfilmen im Erdreich, wie es bei den Tonkriegern der Fall ist, kann eine Veränderung der polymeren Strukturen durch den Einfluß des sie umgebenden Mediums stattgefunden haben.

**4. Künstliche Alterung von Lackschichten**

Vergleicht man IR-Spektren der originalen Grundierungsschicht der Terrakotta-Krieger mit IR-Spektren von jungen, ausgehärteten Qi-Lackproben, so stellt man zwischen 1650 $cm^{-1}$ und 1750 $cm^{-1}$ eine sehr unterschiedliche Form der Absorptionsbanden fest. Im Spektrum der jungen Lackprobe tritt bei etwa 1720 $cm^{-1}$ eine mehr oder minder starke Carbonylbande auf, die für Carbonsäureester, α-Diketone oder cyclische Monoketone charakteristisch ist. Diese Bande fehlt im Spektrum der Originalgrundierung völlig. Es ist daher anzunehmen, daß während des jahrhundertelangen Kontakts der Tonkrieger mit dem feuchten Erdreich eine chemische Abbaureaktion die vorhandenen Carbonylgruppen zerstört hat. Aufgrund dieser Annahme wurde versucht, durch Behandlung junger Lackproben mit bestimmten Chemikalien diesen Abbauprozeß beschleunigt zu simulieren.

Vorbereitung der Lackproben

Aus filtriertem Rohlacksaft wurden auf Glas-Objektträgern Lackfilme hergestellt und unter gleichen Bedingungen unterschiedlich lange Zeit ausgehärtet. Man erhielt somit drei verschiedene Lackproben (Probe A, B und C):

Probe A: 7 Wochen bei 90 % rF, Raumtemperatur und Tageslicht ausgehärtet, 3 Monate aufbewahrt bis zur Behandlung

Probe B: 1 Woche bei 90 % rF, Raumtemperatur und Tageslicht ausgehärtet, 4 Monate aufbewahrt bis zur Behandlung

Probe C: 1 Woche bei 90 % rF, Raumtemperatur und Tageslicht ausgehärtet, 13 Monate aufbewahrt bis zur Behandlung

21 Hollemann/Wiberg 1985, p. 468.

Die abgelösten und getrockneten Lackfilme wurden in Präparategläsern im Dunkeln bei Raumtemperatur aufbewahrt. Vor der chemischen Behandlung wurden von den Proben IR-Spektren als Film zwischen Kaliumbromidfenstern aufgenommen.

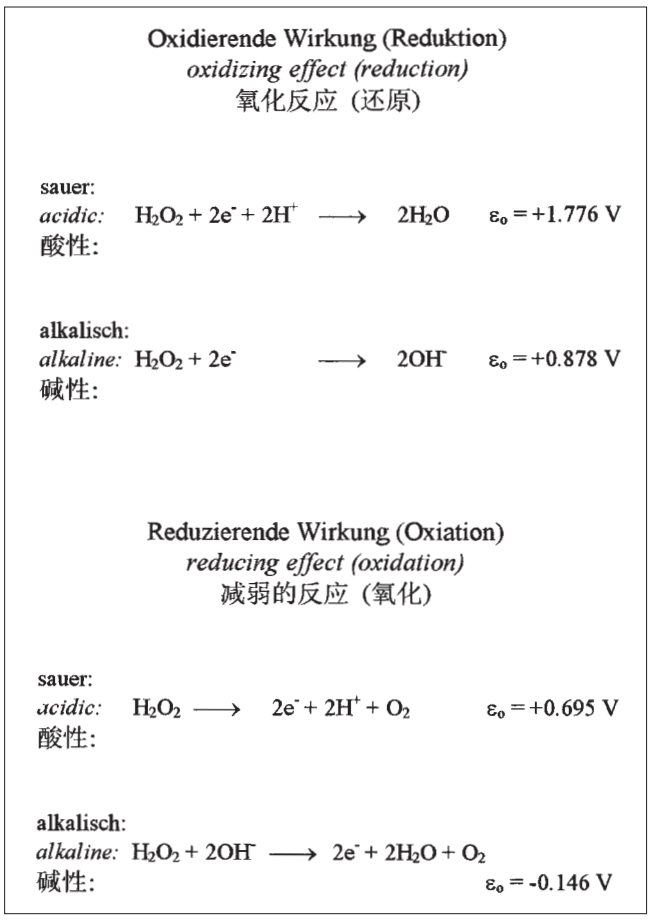
4.2 Behandlung der Lackproben mit Wasserstoffperoxidlösung bei verschiedenen pH-Werten

Wasserstoffperoxid kann abhängig vom pH-Wert und vom Reaktionspartner sowohl oxidierend als auch reduzierend wirken. Dabei ist seine charakteristische Eigenschaft die oxidierende Wirkung, während seine reduzierenden Eigenschaften weit weniger ausgeprägt sind. Ist jedoch der Reaktionspartner ein ausgesprochenes Oxidationsmittel, d. h. hat er ein deutlich positiveres Normalpotential $E_0$ für seine Reduktion als das Wasserstoffperoxid für seine Oxidation, so kann er reduziert werden; ist sein Normalpotential negativer, so wird er oxidiert. Abbildung 3 zeigt die Oxidation und die Reduktion von Wasserstoffperoxid in saurer und in alkalischer Lösung und die dazugehörigen Normalpotentiale $E_0$.[21] Bei der Behandlung von Japanlack mit Wasserstoffperoxid können somit abhängig vom pH-Wert Carbonyl-

Abb. 3. Oxidation und Reduktion von Wasserstoffperoxid

*Fig. 3. Oxidation and reduction of hydrogen peroxide*

图 3. 过氧化氢的氧化和还原




Oshima and his collaborators supposed that this regiospecivity is caused by the acidic pH-value in lacquer sap. Y. Du[8] assumes for the nucleus-side chain-coupling the formation of a conjugated carbenium ion as an intermediate by hydride abstraction in the side chain, which electrophilically attacks the aromatic ring leading to a C-C-linked dimer. As the intermediately formed 1,7-disubstituted heptatrienyl-cation is especially stable, the 3-[8‘,11‘,13‘-pentadecatrienyl]-catechol has the highest tendency towards this oxidative coupling reaction. Therefore, an especially high percentage of trienyl-urushiol also leads to a good polymerization with a high degree of nucleus-side chain-coupling. Another possibility for the start of the polymerization in the lacquer is the autoxidation[20] of the unsaturated side chain of the urushiol, which also occurs within the unsaturated fatty acids of drying oils. This leads to free radicals starting a chain reaction. For the conjugated double bonds with a high tendency to polymerize, as mainly found in the side chain of the urushiol, the autoxidation starts at the unsaturated centres. Thus, peroxoradicals are formed, which together with other double bonds form polymer peroxides or nucleus-side chain-coupling, if they attack the aromate or the hydroxyl-group. Because of the multitude of different monomers in the lacquer sap, there are numerous ways of bonding during polymerization, and understandably one cannot give a uniform polymer structure of hardened lacquer films. Furthermore lacquer layers are subject to constant chemical and structural change when hardening, as the polymerization is a very long lasting process, not even finished after years or decades, and is strongly dependant on external influences.[15, 16] Changes in the external influences (e. g. humidity, temperature, UV-radiation) during the hardening can lead to simultaneous decomposition processes already before the end of the polymerization is reached. The decomposition products in turn influence the polymerization and enable the formation of new, changed polymers. A change of the polymer structures of lacquer films that are buried in the ground, as is the case with the Lintong terracotta warriors, can also be caused by the surrounding medium.

## 4. Artificial ageing of lacquer layers

In comparing IR-spectra of the original priming coat of the terracotta warriors to the IR-spectra of young, hardened Qi-lacquer samples, a very different shape of the absorption bands between 1650 $cm^{-1}$ and 1750 $cm^{-1}$ is ascertained. In the spectrum of the young lacquer sample, a more or less intensive carbonyl band appears at about 1720 $cm^{-1}$, which is typical for carboxylic acid esters, α-diketones and cyclic monoketones. This band is entirely missing in the spectrum of the original priming coat. It can thus be assumed that a chemical decomposition reaction has destroyed the existing carbonyl groups during the contact of the clay warriors with the moist soil over the centuries. On the basis of this assumption an attempt was made to simulate an accelerated decomposition process by treating young lacquer samples with certain chemicals.

4.1 Preparation of the lacquer samples

Lacquer films were prepared on glass slides from filtered raw lacquer sap and hardened for different periods of time under the same conditions. Thus various lacquer samples were obtained (samples A, B, and C). The detached and dried lacquer films were kept in glass tubes in the dark at room temperature. IR-

1715 $cm^{-1}$ 处的吸收就是 1,2-苯醌的吸收带。 该处的吸收也有可能被看成是位于 1712 $cm^{-1}$ 处环状单酮的特征吸收带。环戊二酮在室温下会按照 Diels-Alder 反应模式发生二聚反应。由此而生成的二聚物，其红外光谱中有两个 CO 伸缩振动的吸收带分别位于 1769 $cm^{-1}$ 和 1700 $cm^{-1}$ 处，这便是该二聚物的特征吸收带。另外，酚类的羟基基团与天然的、很可能在漆汁中本身就含有的羧酸反应，也能产生酯类。

在强碱性溶液中，由于受碱性的影响，过氧化氢能使羧酸酯转变为羧酸。 这个反应首先是由过氧化氢生成过氧化离子，这种阴离子进攻酯的羰基碳原子，在无醇类存在的情况下，就会生成过氧酸。接着过氧化氢又会与过氧酸反应使后者分解，生成羧酸和氧 (图 6)。该反应机理和羧酸酯与羟胺或联氨在碱性溶液中的反应机理相同。在这类反应中，受碱性影响而生成的阴离子显示出了很强的效力。羧酸酯与羟胺的反应，将在本文的第 5 部分“异羟肟酸试验”中详细讨论。因而，如果东亚大漆中含有酯类基团，当用过氧化氢的碱性溶液处理时，它们也会转变为羧酸。

### *4.2.1 用氨水/过氧化氢溶液处理*

将已硬化的漆层放入比例为 1:1 的浓氨和 30 % 过氧化氢溶液的混合液中，保持数天，就会有大量气体产生。此现象可被认作是过氧化氢还原作用的表征。同时漆样也慢慢开始溶解，溶液变为黄色。对于随后的研究来说，掌握从处理液中取出漆样的确切时间是很重要的。这个确切的时间就是漆样已被处理液完全浸满，但看起来漆层仍然完整之时。到达了这一准确时刻，试样的红外光谱就会与原始底层的光谱形成最佳对照。此时，漆试样已变得脆弱、易损以致于用镊子轻轻地一碰就会碎裂。为了使反应终止，漆样要用水精心清洗，并置于载玻片上在 120° C 的干燥箱中干燥。需要进一步处理的试样则继续留在水中。

### *4.2.2 用 30 % 的双氧水溶液处理*

这一小节的漆膜处理是用过氧化氢在中性酸度下进行的。将已硬化的漆膜放入 30 % 的过氧化氢溶液中，放置约两周，直至轻微冒泡停止后取出。 此时,虽不能确认漆膜是否已溶,但深棕色的漆膜已被溶胀，而且颜色变浅。 接着用去离子水清洗，并在干燥箱中 120° C 下干燥 1 小时。 然后测定其红外光谱。

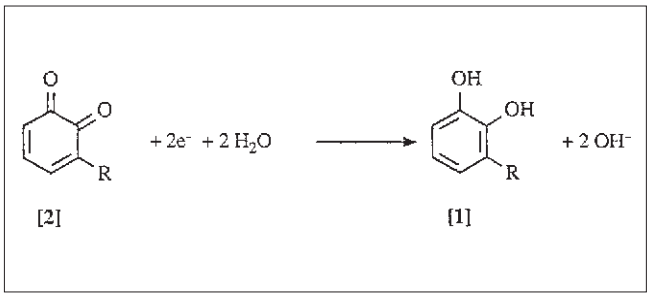



Abb. 4. Reduktion von 1,2-Bonzochinon (Urushiolchinon) im Alkalischen

*Fig. 4. Reduction of 1,2-benzoquinone (urushio-quinone) in alkaline solution*

图 4. 1,2-苯醌（漆酚醌）在碱性液中的还原

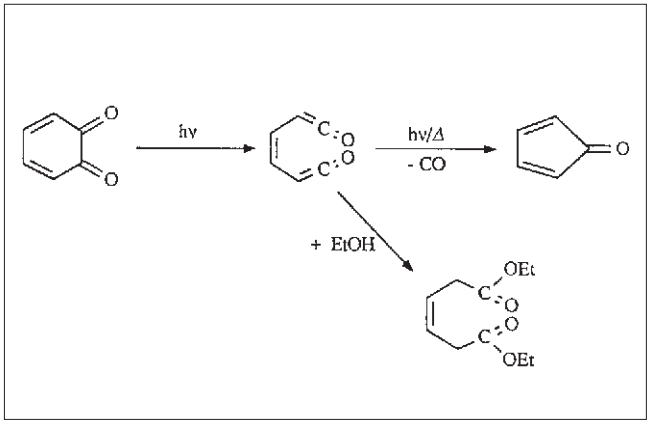



Abb. 5. Photodecarbonylierung von 1,2-Benzochinon

*Fig. 5. Photodecarbonylation of 1,2-benzoquinone*

图 5. 1,2-苯醌通过光辐射脱碳

22 Beilstein, Vol. 7/III, p. 3352.
23 Streitwieser/Heathcock 1980, p. 1204.
24 Fieser/Peters 1931.
25 Tomioka et al. 1978.
26 Bettermann et al. 1992.

gruppen reduziert werden oder Hydroxylgruppen oxidiert werden. Außerdem ist eine Epoxidation möglich, die bei olefinischen Doppelbindungen zu Diolen und bei Michael-Systemen zu Ethergruppierungen führt.

Im Falle der 1,2-Benzochinon-Gruppe, die im Lackfilm durch die Oxidation von Urushiol zu Urushiolchinon entstanden ist, könnte eine Reduktion des 1,2-Benzochinons im Alkalischen (pH 14) eintreten, da hier das Normal-Redoxpotential von 1,2-Benzochinon -0,044 V beträgt, und somit positiver ist als das Normalpotential für die Oxidation von Wasserstoffperoxid mit -0,076 V.[22-24] Die Rückreaktion, d. h. die Oxidation von Brenzcatechin zu 1,2-Benzochinon ist allerdings auch möglich, da das Redoxpotential von Brenzcatechin bei +0,782 V (pH 14) liegt, gegenüber einem Potential von +0,878 V für die Reduktion von Wasserstoffperoxid im Alkalischen. Da die Potentialdifferenz für die Oxidation von Brenzcatechin mit Wasserstoffperoxid größer ist als für die Reduktion von 1,2-Benzochinon mit Wasserstoffperoxid (Abb. 4), besteht die Gefahr, daß bei einem großen Überschuß an Wasserstoffperoxid die Oxidation die Reduktion zurückdrängt, und somit kein Brenzcatechin entstehen kann. Allerdings hängt der Ablauf der Reaktion nicht nur von den Normalpotentialen der Reaktionspartner ab, sondern auch sehr stark von kinetischen und thermodynamischen Faktoren.

Daß die Carbonylbande im IR-Spektrum des Lackes nach Behandlung mit Wasserstoffperoxid und Ammoniaklösung aber dennoch verschwindet, läßt zwei Vermutungen zu. Es könnte sein, daß bei dieser Reaktion eine kinetische Kontrolle oder Potentialverhältnisse vorliegen, die eine Reduktion möglich machen, die unter anderen Bedingungen (nur Wasserstoffperoxid oder Wasserstoffperoxid mit Natriumcarbonatlösung) nicht eintritt, oder aber, es handelt sich um einen völlig anderen Mechanismus beim Abbau der Carbonylgruppe. Eine dritte Möglichkeit wäre, daß es sich bei den vorliegenden Carbonylgruppen nicht um 1,2-Benzochinon handelt, sondern beispielsweise um Estergruppen. Diese Ester können einerseits aus 1,2-Benzochinon entstehen, durch einen Mechanismus der von H. Tomioka[25] und Mitarbeitern beschrieben wurde. Es handelt sich um die Photodecarbonylierung von 1,2-Benzochinon zu Cyclopentadienon. Die Reaktion verläuft über ein Bisketen als Zwischenstufe, welches bei Anwesenheit von Alkohol, z. B. Ethanol, zu einem Diester umgesetzt wird (Abb. 5). H. Bettermann und Mitarbeiter[26] verfolgten diese Reaktion IR- und UV-spektroskopisch und konnten ebenfalls die Entstehung eines Diesters in alkoholischer Lösung nachweisen. Diese Reaktion würde auch erklären, warum die für α-Diketone typische Doppelbande (1690 und 1667 $cm^{-1}$) in den IR-Spektren von Lackfilmen nicht zu finden war. T. Kenjo[15] schreibt dem 1,2-Benzochinon eine Absorption bei 1715 $cm^{-1}$ zu, die aber auch der für cyclische Monoketone typischen Bande bei 1712 $cm^{-1}$ gleichgesetzt werden kann. Allerdings kann das Cyclopentadienon bei Raumtemperatur in einer Diels-Alder-Reaktion dimerisieren. Für das dabei entstehende Dimer wären im IR-Spektrum zwei CO-Streckschwingungen bei 1769 $cm^{-1}$ und 1700 $cm^{-1}$ charakteristisch. Darüber hinaus können Ester auch durch die Reaktion der phenolischen Hydroxylgruppen mit möglicherweise im Lacksaft enthaltenen, natürlichen Carbonsäuren entstehen.

Wasserstoffperoxid kann im Alkalischen aufgrund seines α-Effekts Carbonsäureester in Carbonsäuren überführen. Dabei entsteht aus dem Wasserstoffperoxid ein Peroxidanion, das am Carbonylkohlenstoffatom des Esters angreift und unter Abspaltung des Alkohols zur Bildung einer Peroxosäure führt. Diese zerfällt dann in Anwesenheit von weiterem Wasserstoff-

spectra were recorded from the samples before the chemical treatment, using films between potassium bromide windows.

Sample A: hardened for 7 weeks at 90 % rh, room temperature, and daylight, stored for 3 months until treatment

Sample B: hardened for 1 week at 90 % rh, room temperature, and daylight, stored for 4 months until treatment

Sample C: hardened for 1 week at 90 % rh, room temperature, and daylight, stored for 13 months until treatment

### 4.2 Treatment of the lacquer samples with hydrogen peroxide solution at various pH-values

Hydrogen peroxide can have an oxidizing as well as a reducing effect. The oxidizing property is characteristic, whereas the reducing properties are far less dominant. However, if the reaction partner is a pronounced oxidant, i. e. if it clearly has a more positive standard potential $E_0$ for its reduction than the hydrogen peroxide for its oxidation, it can be reduced. If its standard potential is more negative, it will be oxidized. Figure 3 shows the oxidation and the reduction of hydrogen peroxide in acid and in alkaline solutions, respectively, and the standard potentials $E_0$ connected to them.[21]

By treating Japanese lacquer with hydrogen peroxide, carbonyl groups can be reduced or hydroxyl groups can be oxidized depending on the pH-value. Furthermore, an epoxidation is possible, whereby diols are formed from olefinic double bonds and ether groups from Michael systems.

In the case of the 1,2-benzoquinone-group, which has been formed in the lacquer film by the oxidation of urushiol to urushiol-quinone, there might be a reduction of the 1,2-benzoquinone in an alkaline solution (pH 14), as the standard potential of 1,2-benzoquinone is -0.044 V, which is more positive than the standard potential for the oxidation of hydrogen peroxide at -0.076 V.[22-24] However, the reverse reaction, i. e. the oxidation of catechol to 1,2-benzoquinone, is also possible because the oxidation-reduction potential of catechol is +0.782 V (pH 14), compared to a potential of +0.878 V for the reduction of hydrogen peroxide in alkaline solution. As the potential difference for the oxidation of catechol by hydrogen peroxide is greater than for the reduction of 1,2-benzoquinone (fig. 4) by hydrogen peroxide, it might happen that a great excess of hydrogen peroxide favours the oxidation and suppresses the reduction, and thus no catechol can be formed. However, the course of the reaction depends not only on the standard potentials of the reaction components, but also very largely on kinetic and thermodynamic factors.

The disappearance of the carbonyl band in the IR-spectrum after treatment with hydrogen peroxide and ammonia solution permits two assumptions: It might be that there is a kinetic control or a relation of potentials for these reactions enabling a reduction, which does not take place under other conditions (only hydrogen peroxide or hydrogen peroxide with sodium carbonate solution), or else there is an entirely different mechanism for the decomposition of the carbonyl group. A third possibility might be that the carbonyl groups in the present case are not 1,2-benzoquinone, but for instance ester groups. These esters may be formed from 1,2-benzoquinone by a mechanism described by H. Tomioka[25] and collaborators. It is the photodecarbonylation of 1,2-benzoquinone to cyclopentadienone. The reaction runs via a bis-ketene as intermediate, which in the presence of alcohol (e. g. ethanol) is converted to a diester (fig. 5). H. Betterman and collaborators[26] traced this reaction IR- and UV-spectroscopical-

*4.2.3 用碳酸钠/过氧化氢溶液处理*

用于处理的老化剂由 1 份 30 % 的过氧化氢和 1 份 10 % 的碳酸钠溶液组成， pH 值为 12 。漆样碎片放入上述混合液中，保持 3-4 个月。期间，漆层没有发生溶解，漆膜颜色也无变化。接着用去离子水清洗,并在干燥箱中 120° C 干燥后，测定其红外光谱。

4.3 红外谱图的综评

因为用过氧化氢/氨水溶液处理过的漆膜所发生的变化最大、溶解程度也较大，因此，不难预料经过这种方法处理的漆样与未经过处理的漆样相比，红外光谱的变化也最大。事实的确如此，除非漆层还没有被广泛的溶解。已经过处理，但仍然稳定、 仍旧较厚的漆层，其红外光谱与未经处理的漆样的光谱基本相似。但此时，已可以看出羰基吸收范围有轻微的变化，经更长时间处理后，这种变化也就更加明显。因而，只有用促进溶解的方法，才能使漆样的光谱发生较大的变化，最终达到与原始的陶俑底层的光谱相似。用过氧化氢 / 碳酸钠以及单独用过氧化氢处理过的漆膜，其红外光谱呈现出了明显的变化，尤其是在 1500 $cm^{-1}$ 和 1750 $cm^{-1}$ 区间。由此可以得出以下推论: 根据反应体系的 pH 值，过氧化氢溶液将与漆的聚合物结构中的不同基团起化学反应，或者说将有不同的反应机理。

*4.3.1 用过氧化氢/氨水溶液处理过的试样的红外光谱*

上文已提过，用过氧化氢/氨水溶液处理过的漆样的光谱与未处理漆样的光谱相比，显出了很大的变化。在 OH 伸缩振动范围，原来宽而光滑的吸收带变得更强、更窄，谱图中的 3430-3444 $cm^{-1}$ 范围显现出一个醒目的吸收峰。此外，在 3250 $cm^{-1}$ 处还产生了一个弱的肩峰，这在试样 A 的光谱中最为明显。 $CH_2$-和 $CH_3$-基团的 CH 伸缩振动在 2927 $cm^{-1}$ 和 2855 $cm^{-1}$ 两处的吸收与 OH 吸收相比，显得更弱了。特别的是试样 B 的光谱，在 2500 $cm^{-1}$ 以上范围，与原始底层的光谱完全相同。在 C=0 伸缩振动的吸收范围，位于 1722 $cm^{-1}$ 处（α-二酮或不饱合酯类)和 1678 $cm^{-1}$ 处（α,β-不饱合酮类)的吸收带，随着漆样的不断溶解而逐渐消失。造成这些吸收带消失的那些反应在本文 4.2 部分已讨论过了。需要进一步说明的是，酮类吸收带消失这一现象，可被看成是还原反应的表征。然而，试样 A 和 C 的羰基吸收带尚未完全消失，还可以透过在 1610-1660 $cm^{-1}$ 范围 (芳香基团或烯基) C=C 伸缩振动吸收的宽宽的肩峰辨认出来。但是试样 B 却完全老化了，在相应的范围只存在着 C=C 伸缩振动的吸收，显现出与原始底层相同的三角形吸收带。至于 1500 $cm^{-1}$ 以下范围，只是吸收强度有所增加，吸收位置几乎未变。在处理过的试样 A 和试样 B 的光谱中，只有 1371 $cm^{-1}$ 处 (CH-或 OH-的弯曲振动吸收) 的吸收带不复存在，只留下一个宽肩峰。在充分老化了的试样 B 的光谱中， 1390 $cm^{-1}$ 处出现了一个新的弱吸收， 它可能是源于自由羟基 (OH-)。

总之，处理过的试样 B 和原始底层 B8 的红外光谱形成了最佳对照，两者几乎完全相同。试样 A 和试样 C 的光谱与原始底层的差异仅仅是由于试样没有充分地老化。

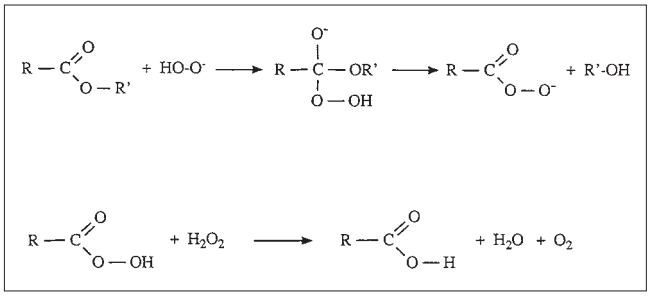


Abb. 6. Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Ester

*Fig. 6. Reaction of hydrogen peroxide with ester*

图 6. 过氧化氢与酯的反应

*4.3.2 用过氧化氢处理的试样的红外光谱*

经用过氧化氢处理过的试样的光谱与未处理过的试样的光谱相比，最主要的差异是位于 1718-1724 $cm^{-1}$ 之间的羰基吸收增强了。由此，可以推论：在中性条件下过氧化氢溶液，对漆起氧化作用，并且强有力地促进了业已开始的氧化反应。分别位于 1674 $cm^{-1}$ (试样 A) 和 1678 $cm^{-1}$ (试样 B) 两个吸收带的消失，表明α,β-不饱合酮已被氧化为α-二酮。不饱合侧链的氧化反应，还可以由大约位于 1625 $cm^{-1}$ 处的 C=C 伸缩振动吸收的减弱而得到印证。在低于 1500 $cm^{-1}$ 和高于 1750 $cm^{-1}$ 的范围，吸收带的位置和强度均看不出有什么变化。

peroxid unter Sauerstoffabgabe zur Carbonsäure (Abb. 6). Sollten also im Japanlack Estergruppen vorhanden sein, so würden diese bei einer Behandlung mit Wasserstoffperoxid im Alkalischen in Carbonsäuren überführt werden. Der Mechanismus dieser Reaktion ist der gleiche wie bei der Reaktion von Carbonsäureestern mit Hydroxylamin oder Hydrazin im Alkalischen. Auch bei diesen Reaktionen entstehen unter dem Einfluß der Base Anionen, die einen starken a-Effekt aufweisen. Die umsetzung von Carbonsäureestern mit Hydroxylamin wird unter Punkt 5 unter dem Stichwort Hydroxamsäuretest ausführlich beschrieben.

*4.2.1 Behandlung mit Ammoniaklösung/Wasserstoffperoxidlösung*

Die ausgehärteten Lackschichten wurden für mehrere Tage in einer Mischung aus konzentrierter Ammoniaklösung und 30-prozentiger Wasserstoffperoxidlösung (1:1) aufbewahrt. Dabei trat eine starke Schaumentwicklung auf, die als Hinweis auf eine reduzierende Wirkung des Wasserstoffperoxids gesehen werden kann. Die Lackstücke begannen sich dabei langsam aufzulösen, wodurch sich die Lösung gelb färbte. Für die folgenden Untersuchungen war es nun wichtig, die Lackproben genau zu dem Zeitpunkt aus der Lösung zu entfernen, in dem sie schon vollkommen von der Reaktionslösung durchdrungen waren, aber noch als zusammenhängender Film zu erkennen waren. Es war dann genau der Punkt erreicht, zu dem das IR-Spektrum der Probe die größte Übereinstimmung mit dem der Originalgrundierung aufweist. Die Lackproben waren dann allerdings schon so dünn und empfindlich, daß sie bei der geringsten Berührung z. B. mit einer Pinzette zerrissen. Um die Reaktion abzubrechen, wurden die Lackproben vorsichtig mit Wasser gewaschen und für die Aufnahme von IR-Spektren auf einem Objektträger bei 120°C getrocknet. Lackproben, die noch weiterbehandelt werden sollten, verblieben im Wasser.

*4.2.2 Behandlung mit Wasserstoffperoxidlösung*

Hierbei erfolgte die Behandlung der Lackfilme mit Wasserstoffperoxid in neutralem Medium. Die ausgehärteten Lackfilme wurden in 30-prozentiger Wasserstoffperoxidlösung ca. zwei Wochen aufbewahrt, bis die anfängliche geringe Blasenbildung

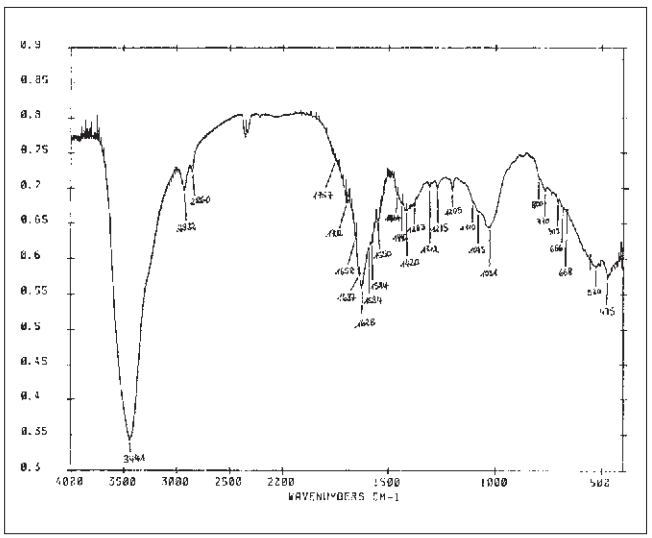



Abb. 7. IR-Spektrum der Originalgrundierung

*Fig. 7. IR-spectrum of the original priming coat*

图 7. 原始底层的红外光谱

ly and could also prove the formation of a diester in alkaline solution. This reaction would also explain why the double band, typical for α-diketones (1690 and 1667 $cm^{-1}$), could not be found in the IR-spectrum of lacquer films. T. Kenjo[15] attributes an absorption at 1715 $cm^{-1}$ to 1,2-benzoquinone, which can also be interpreted as the typical band at 1712 $cm^{-1}$ of cyclic monoketones. However, the cyclopentadienone can dimerize at room temperature in a Diels-Alder-reaction. For the dimer formed this way, two CO-stretching vibrations in the IR-spectrum at 1769 $cm^{-1}$ and 1700 $cm^{-1}$ would be characteristic. Furthermore, esters can also be formed by the reaction of phenolic hydroxyl groups with natural carboxylic acids, which perhaps are contained in the lacquer sap.

Hydrogen peroxide can convert carboxylic esters to carboxylic acids in alkaline solution due to its α-effect. This reaction begins with the formation of a peroxide anion from hydrogen peroxide, which attacks the carbonyl carbon atom of the ester and leads to the formation of a peroxy-acid after separating the alcohol. In the presence of hydrogen peroxide the peroxy-acid then decomposes forming a carboxylic acid and oxygen (fig. 6). The mechanism of this reaction is the same as for the reaction of carboxylic esters with hydroxylamine or hydrazine in alkaline solutions. In these reactions, anions showing a strong α-effect are also formed under the influence of the base. The reaction of carboxylic esters with hydroxylamine will be discussed in detail in section 5 'hydroxamic acid test'. So if there were ester groups in the Japanese lacquer, they would be transformed into carboxylic acids when treated with hydrogen peroxide in alkaline solutions.

*4.2.1 Treatment with ammonia/hydrogen peroxide solution*

The hardened lacquer layers were kept in a mixture of concentrated ammonia solution and 30 % hydrogen peroxide solution (1:1) for several days. There was intensive production of gas, which can be seen as an indication of a reducing effect of the hydrogen peroxide. The lacquer samples slowly began to dissolve, turning the solution yellow. For the following investigations it was important to take the lacquer samples out of the solution exactly at the moment that they were already completely filled with the reaction solution, but still could by recognized as intact layers. Thus the exact point was reached when the IR-spectrum of the sample showed the best comparison with the spectrum of the original priming coat. At this stage, the lacquer samples were already so flimsy and sensitive that they were destroyed by the slightest touch, e. g. with tweezers. In order to stop the reaction, the lacquer samples were carefully washed with water and dried on slides at 120° C in a drying box. Lacquer samples which were still to be treated remained in the water.

*4.2.2 Treatment with 30 % hydrogen peroxide solution*

Here the lacquer films were treated with hydrogen peroxide at neutral pH. The hardened lacquer films were kept in 30 % hydrogen peroxide for about two weeks, until the slight bubbling had stopped. At that point a dissolution of the films could not yet

Die Herren Zhon Tie, Zhang Zhijun, He Fan und Frau Ulrike Ring bei Dokumentationsarbeiten in Lintong

*Mr. Zhon Tie, Mr. Zhang Zhijun, Mr. He Fan and Mrs. Ulrike Ring at documentation works in Lintong*

周铁、张志军、何帆三位先生和乌丽克·林恩女士在临潼进行观察记录

*4.3.3 用过氧化氢/碳酸钠溶液处理过的试样的红外光谱*

用过氧化氢/碳酸钠溶液处理过的漆层的红外光谱所产生的变化，基本上都小于过氧化氢/氨水溶液处理过的漆层光谱，但变化趋势是一致的。从谱图的基本情况来看，它们具有本质上相同的反应。但随着 pH 值的降低，这些反应的速率也降了下来。有所不同的是，大约在 1078-1080 $cm^{-1}$ 范围的吸收带更弱，以及在 1024 $cm^{-1}$ 处 (试样 A) 和 1011 $cm^{-1}$ 处( 试样 B)分别出现了新的吸收。

**5. 异羟肟酸试验** [27]

在所有的日本漆膜的红外光谱中，根据漆膜成膜后的时限，在 1715 $cm^{-1}$ 和 1725 $cm^{-1}$ 区间存在着不同强度的羟基吸收带。即使在新漆层的光谱中，就已出现了位于 1715 $cm^{-1}$处的漆酚的 O-苯醌基团特征吸收。 T. Kenjo[15]在一份关于漆膜硬化的详细报告中所道。硬化约 16 天以后， 1725 $cm^{-1}$ 处的吸收带出现了，随着漆膜的不断老化，该吸收带变得更强、更宽。Kenjo 认为，这是由于漆酚不饱合侧链的氧化而生成的 α，β -二酮和醛基或者其它基团的羰基所致。可是，通常苯醌的吸收带和羰基的吸收带都很宽，这样一来就很难区分彼此。为了得到有关羟基吸收带的属源方面的信息，通过异羟肟酸试验方法，进行了鉴定漆中羧酸衍生物的尝试。这种试验方法的基本原理是：羧酸衍生物发生氨解反应，可生成异羟肟酸，然后，异羟肟酸与三氯化铁中的 $Fe^{3+}$ 离子生成络合物，该络合物具有特殊的红紫色。虽然这种色彩很淡，但是它可以通过紫外光测量仪来测定。

27 ORGANIKUM 1984, p. 733.

aufgehört hatte. Eine Auflösung der Filme war zu diesem Zeitpunkt noch nicht zu erkennen, jedoch waren die dunkelbraunen Lackfilme gequollen und weißlich verfärbt. Sie wurden gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 120°C im Trockenschrank eine Stunde getrocknet. Anschließend wurden IR-Spektren aufgenommen.

*4.2.3 Behandlung mit Natriumcarbonatlösung/Wasserstoffperoxidlösung*

Bei der Behandlung diente eine Mischung aus je einem Teil 30-prozentiger Wasserstoffperoxidlösung und 10-prozentiger Natriumcarbonatlösung, in der ein pH-Wert von 12 vorliegt, als Alterungsreagenz. Die Lackstücke verblieben 3-4 Monate in der Mischung, wobei keine Auflösung der Schichten eintrat. Auch die Farbe der Lackfilme veränderte sich nicht. Nachdem sie mit destilliertem Wasser gewaschen und eine Stunde bei 120°C getrocknet worden waren, wurden von den Lackstücken IR-Spektren aufgenommen.

4.3 Auswertung der IR-Spektren

Da sich die Lackfilme bei der Behandlung mit Wasserstoffperoxidlösung/Ammoniaklösung am stärksten auflösten und veränderten, war auch zu erwarten, daß die IR-Spektren von unbehandeltem (Abb. 8 a) und behandeltem Lack (Abb. 8 b) am stärksten voneinander abwichen. Das war auch der Fall; allerdings nur, wenn die Auflösung der Lackschicht sehr weit fortgeschritten war. Bei einem Lackfilm, der noch relativ dick und stabil war, entsprach das Spektrum noch weitgehend dem der unbehandelten Probe. Es ließen sich jedoch schon geringe Veränderungen im Bereich der Carbonylabsorption erkennen, die bei andauernder Behandlung der Probe immer deutlicher wurden. Erst mit fortschreitender Auflösung traten massive Veränderungen im Spektrum auf, bis es schließlich mit dem IR-Spektrum der Originalgrundierung (Abb. 7) der Tonkrieger nahezu übereinstimmte. Die Filme, die mit Wasserstoffperoxidlösung/Natriumcarbonatlösung und nur mit Wasserstoffperoxidlösung behandelt wurden, zeigten auch ohne Auflösung in ihren Spektren deutliche, unterschiedliche Veränderungen, besonders im Bereich zwischen 1550 $cm^{-1}$ und 1750 $cm^{-1}$. Dies läßt den Schluß zu, daß die Wasserstoffperoxidlösung abhängig vom pH-Wert an unterschiedlichen Stellen der polymeren Struktur angreifen konnte bzw. unterschiedliche Mechanismen des Angriffs vorlagen.

*4.3.1 IR-Spektren der mit Wasserstoffperoxidlösung/ Ammoniaklösung behandelten Proben*

Wie bereits erwähnt, war die Veränderung der Spektren der mit Wasserstoffperoxidlösung/Ammoniaklösung behandelten Lackproben besonders massiv. Im Bereich der OH-Streckschwingung wurde die ursprünglich breite und abgerundete Absorptionsbande viel stärker und schmaler und zeigte eine deutliche Spitze bei 3430-3444 $cm^{-1}$. Außerdem bildete sich eine schwache Schulter im Bereich von ca. 3250 $cm^{-1}$ aus, die bei Probe A am auffälligsten war. Die CH-Streckschwingungen der $CH_2$- und $CH_3$-Gruppen bei 2927 $cm^{-1}$ und 2855 $cm^{-1}$ traten relativ zur OH-Absorption schwächer auf. Die Lage und die Form der Absorptionen im Bereich über 2500 $cm^{-1}$ war insbesondere beim Spektrum der Probe B identisch mit denen der Orginalgrundierung. Im Bereich der C=O-Streckschwingungen verschwanden mit zunehmender Auflösung des Lackes die Banden

be determined, but the dark brown lacquer films were swollen and changed to a whitish colour. Then they were thoroughly washed with deionized water and dried for one hour at 120° C in a drying box. After that IR-spectra were recorded.

*4.2.3 Treatment with sodium carbonate/hydrogen peroxide solution*

For the treatment an ageing reagent was used consisting of one part of 30 % hydrogen peroxide and one part of 10 % sodium carbonate solution at a pH-value of 12. The lacquer fragments remained in the mixture for 3-4 months, during which time no dissolution of the layers took place. Also the colour of the lacquer films did not change. After washing with deionized water and drying at 120° C in a drying box, IR-spectra were recorded from the lacquer fragments.

4.3 Evaluation of the IR-spectra

Since the biggest changes and most extensive dissolution of the lacquer films happened when treated with hydrogen peroxide/ammonia solution, one could expect the biggest change in the spectra of the lacquer treated by that method as compared to the untreated lacquer. Indeed, this was the case, but only when the dissolution of the lacquer layer had progressed extensively. The spectrum of a lacquer film which was still thick and stable was almost similar to that of an untreated sample. However, one could already recognize slight changes in the region of the carbonyl-absorption, which became more clear after a longer treatment. Only with advanced dissolution did the spectra change severely until finally they were almost equal to the IR-spectrum of the original priming coat of the terracotta warriors. The films which were treated with hydrogen peroxide/sodium carbonate and with hydrogen peroxide only showed clear changes in their spectra, especially in the region between 1550 $cm^{-1}$ and 1750 $cm^{-1}$. This permits the conclusion that, depending on the pH-value, the hydrogen peroxide solution could attack various regions of the polymer structure or that there were different mechanisms of attack.

*4.3.1 IR-spectra of the samples treated with hydrogen peroxide/ammonia solution*

As already mentioned, the spectra of the samples treated with hydrogen peroxide/ammonia solution showed large changes as compared to the spectra of untreated lacquer. In the region of the OH-stretching vibration, the originally broad and round absorption band became much stronger and more narrow, showing a clear peak at 3430-3444 $cm^{-1}$. In addition, a weak shoulder was formed in the region of 3250 $cm^{-1}$, which was most conspicuous for sample A. The CH-stretching vibrations of the $CH_2$- and $CH_3$-groups at 2927 $cm^{-1}$ and 2855 $cm^{-1}$ were weaker compared to the OH-absorption. The position and the shape of the absorption in the region above 2500 $cm^{-1}$, especially for the spectrum of sample B, was identical with the original priming coat. In the region of the C=O-stretching vibration the bands at 1722 $cm^{-1}$ ($\alpha$, $\beta$-diketone or unsaturated esters) and 1678 $cm^{-1}$ ($\alpha$, $\beta$-unsaturated ketone) disappeared progressively, when the dissolution of the lacquer continued. The reactions which might be responsible for the disappearance were discussed in section 4.2. The fact that the ketone band also disappeared can be seen as an in-

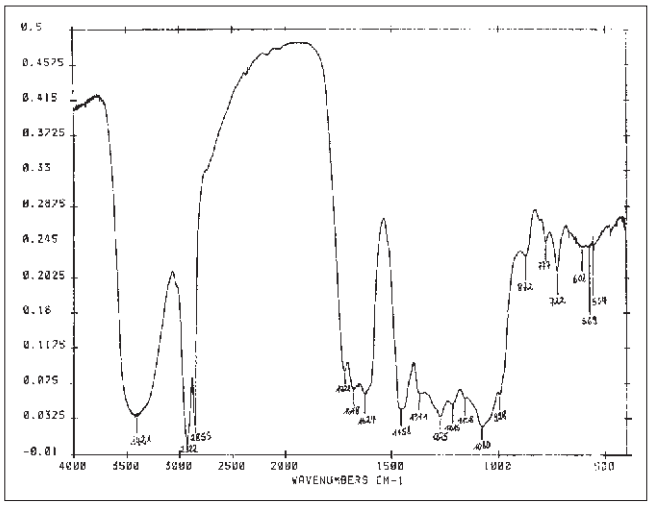


Abb. 8 a. IR-Spektrum der unbehandelten Probe B

*Fig. 8 a. Ir-spectrum of the untreated sample B*

图 8 a. 未处理的试样 B 的红外光谱

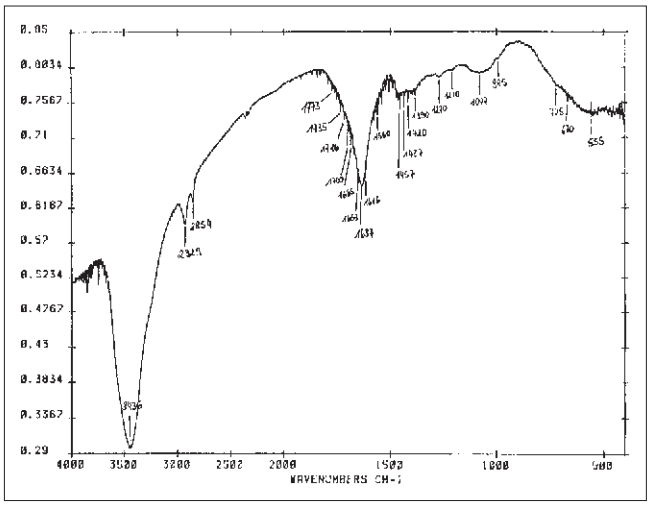


Abb. 8 b. IR-Spektrum der mit Wasserstoffperoxid-/Ammoniaklösung behandelten Probe B

*Fig. 8 b. IR-spectrum of sample B after treatment with hydrogen peroxide solution/ammonia solution*

图 8 b. 用过氧化氢溶液/氨水溶液处理过的试样 B 的红外光谱

### 5.1 漆样制备

试样 1. 过滤生漆汁，加热至 100° C 。在 80 % rh 、约 20° C 、日光条件下硬化三天。

试样 2. 过滤，用甲醛处理；在 80 % rh 、约 20° C 、日光条件下硬化 24 小时。

试样 3. 过滤，脱水，用甲醛处理；在 80 % rh 、约 20 °C 、日光条件下硬化 24 小时。

试样 4. 过滤，在 80 % rh 、约 25° C 、日光条件下硬化 7 周。

试样 5. 过滤，在 80 % rh 、约 25° C 、黑暗条件下硬化 7 周。

试样 6. 过滤，在 80 % rh 、约 25° C 、日光条件下硬化 7 周。

### 5.2 紫外光度测定

异羟肟酸试验分两组进行，试样 1, 2 及试样 3 为一组，同时处理。然后再处理试样 4, 5, 6 。两组中都增加了一个空白试验。空白样的紫红光谱用作试样光谱的参照。加入氯化铁 ($Fe^{3+}$) 溶液后，试样 1 显出浅的红—棕色，试样 3 则显出很有特点的红色，试样 2 为肉眼观察不出的红色。对于样品 4 和 5 ，测试溶液显然是淡红色的，但对于样品 6 ，仅能看到棕色。对照空白检测得到的光谱，样品溶液的红颜色能从样品光谱最大吸收的长波区域被观察到。此峰值越

bei 1722 $cm^{-1}$ (α,β-Diketon oder ungesättigte Ester) und bei 1678 $cm^{-1}$ (α,β-ungesättigtes Keton). Die dazu führenden, möglichen Reaktionen wurden unter Punkt 4.2 erläutert. Daß auch die Keton-Bande verschwand, könnte als Indiz für eine Reduktion gesehen werden. Während bei den Proben A und C die Carbonylbanden noch nicht völlig verschwunden waren, sondern noch als verbreiternde Schulter an der Bande der C=C-Streckschwingung bei 1610-1660 $cm^{-1}$ (Aromat und Alken) zu erkennen waren, war die Alterung bei Probe B vollständig. Hier war nur noch die Absorption der C=C-Streckschwingung zu finden, die als Bande mit dreieckiger Form, wie im Spektrum der Originalgrundierung, auftrat. Bei Absorptionen unterhalb von 1500 $cm^{-1}$ nahmen nur die Intensitäten der Banden ab, die Lage blieb weitgehend unverändert. Lediglich die Absorptionsbande bei ca. 1371 $cm^{-1}$ (CH- oder OH-Deformationsschwingung) war in den Spektren der behandelten Proben A und C nicht mehr zu finden, sondern nur noch eine breite Schulter. Im Spektrum der vollständig gealterten Probe B trat wieder eine schwache Absorption bei 1390 $cm^{-1}$ auf, die ein Hinweis auf freie OH-Gruppen sein kann.

Insgesamt bestand zwischen den Spektren der behandelten Probe B und der Originalgrundierung (Probe B8) die größte Übereinstimmung. Sie waren annähernd identisch. Die Abweichungen, die die Spektren der Proben A und C gegenüber dem Spektrum der Originalgrundierung aufwiesen, lagen ausschließlich an der nicht vollständigen Alterung der Proben.

#### *4.3.2 IR-Spektren der mit Wasserstoffperoxidlösung behandelten Proben*

Der auffälligste Unterschied zwischen den Spektren der mit Wasserstoffperoxidlösung behandelten Proben und den Spektren der unbehandelten Lackfilme war eine deutliche Verstärkung der bei 1718-1724 $cm^{-1}$ liegenden Carbonylbande. Das läßt

den Schluß zu, daß die Wasserstoffperoxidlösung in neutralem Medium oxidierend auf den Lack wirkte und bereits vorliegende Oxidationsreaktionen stark beschleunigte. Daß die Bande bei 1674 $cm^{-1}$ (Probe A) bzw. 1678 $cm^{-1}$ (Probe B) verschwand, deutet darauf hin, daß die α,β-ungesättigten Ketone zu α,β-Diketonen oxidiert wurden. Eine Oxidation der ungesättigten Seitenkette zeigte sich auch in einer Abschwächung der Absorption der C=C-Streckschwingung bei ca. 1625 $cm^{-1}$. In den Bereichen unter 1550 $cm^{-1}$ und über 1750 $cm^{-1}$ waren keine Veränderungen der Lage und der Intensität der Absorptionsbanden zu erkennen.

*4.3.3 IR-Spektren der mit Wasserstoffperoxidlösung/ Natriumcarbonatlösung behandelten Proben*

Insgesamt waren die Veränderungen in den Spektren nach Behandlung der Lackfilme mit Wasserstoffperoxidlösung/Natriumcarbonatlösung zwar wesentlich geringer als nach Behandlung mit Wasserstoffperoxidlösung/Ammoniaklösung, doch war die Tendenz die gleiche. Es schienen weitgehend die gleichen Reaktionen abzulaufen, die jedoch durch den niedrigeren pH-Wert verlangsamt wurden. Einzige Abweichungen waren die Abschwächung der Banden bei ca. 1078-1080 $cm^{-1}$ und das Auftreten einer neuen Absorptionsbande bei 1024 $cm^{-1}$ (Probe A) bzw. 1011 $cm^{-1}$ (Probe B)

**5. Hydroxamsäuretest**[27]

In allen IR-Spektren von Japanlackfilmen tritt je nach Alter der Lackschicht eine mehr oder minder starke Carbonylbande zwischen 1715 und 1725 $cm^{-1}$ auf. Die Absorption bei 1715 $cm^{-1}$ erscheint bereits bei sehr jungen Lackschichten und ist charakteristisch für eine o-Benzochinon-Gruppe, die im Urushiolchinon auftritt. Wie T. Kenjo[15] in einer ausführlichen Arbeit über die Aushärtung von Lackfilmen beschreibt, tritt etwa nach dem 16. Tag der Aushärtung eine Absorption im Bereich von 1725 $cm^{-1}$ auf, die mit zunehmendem Alter des Lackes stärker und breiter wird. Kenjo schreibt sie der Entstehung von α,β-Diketon-, Aldehyd- und anderer Carbonylgruppen durch Oxidation der ungesättigten Seitenketten des Urushiol zu. In den meisten Fällen treten die Benzochinonbande und die Carbonylbande jedoch verbreitert auf und sind somit schlecht voneinander zu unterscheiden. Um nun genauere Aussagen über die Herkunft der Carbonylbande machen zu können, wurde der Versuch unternommen, mit Hilfe des Hydroxamsäuretests eventuell vorhandene Carbonsäurederivate, z. B. Ester, nachzuweisen. Hierbei wird eine Aminolyse des Carbonsäurederivates durchgeführt, wobei eine Hydroxamsäure entsteht, die mit Eisen(III)chloridlösung einen Komplex bildet, der durch eine rote bis violette Färbung zu erkennen ist (Abb. 70). Auch wenn diese Färbung sehr schwach ist, kann sie mit Hilfe einer UV-Messung nachgewiesen werden.

5.1 Vorbereitung der Lackproben

Probe 1: filtrierter Rohlack, auf 100°C erhitzt, bei 80 % rF, ca. 20°C und Tageslicht drei Tage ausgehärtet

Probe 2: filtrierter Rohlack, mit Formaldehyd behandelt, bei 80 % rF, ca. 20°C und Tageslicht 24 Stunden ausgehärtet

Probe 3: filtrierter, entwässerter Rohlack, mit Formaldehyd behandelt, bei 80 % rF, ca. 20°C und Tageslicht 24 Stunden ausgehärtet

dication for a reduction. Whereas the carbonyl bands of the samples A and C had not yet disappeared completely but still could be recognized as broad shoulders of the bands of the C=C-stretching vibration at 1610-1660 $cm^{-1}$ (aromate and alkene), the ageing of sample B was complete. Here only the absorption of the C=C-stretching vibration was still present, which appeared as a triangular shaped band as in the spectrum of the original priming coat. For absorptions below 1500 $cm^{-1}$ only the intensities of the bands increased but the positions remained almost unchanged. Only the absorption band at 1371 $cm^{-1}$ (CH- or OH-deformation vibration) could no longer be found in the spectra of the treated samples A and C, rather there was only a broad shoulder. In the spectrum of the fully aged sample B a weak absorption at 1390 $cm^{-1}$ appeared, which can be a reference for free OH-groups.

Generally, the best comparison was between the spectra of the treated sample B and the original priming coat B8. They were nearly identical. The deviations of the spectra of samples A and C from the spectrum of the original priming coat were only due to the incomplete ageing of the samples.

*4.3.2 IR-spectra of the samples treated with hydrogen peroxide*

The most dominating difference between the spectra of the samples treated with hydrogen peroxide and the spectra of the untreated lacquer films was an increased intensity of the carbonyl band at 1718-1724 $cm^{-1}$. It can be concluded therefore that the hydrogen peroxide solution worked as an oxidant on the lacquer at neutral conditions and strongly accelerated the oxidation reactions which had already begun. The disappearance of the band at 1674 $cm^{-1}$ (sample A) and 1678 $cm^{-1}$ (sample B) respectively indicates that the α, β-unsaturated ketones were oxidized to α, β-diketones. An oxidation of the unsaturated side chain was also indicated by a decrease of the absorption of the C=C-stretching vibration at about 1625 $cm^{-1}$. In the regions below 1550 $cm^{-1}$ and above 1750 $cm^{-1}$, no changes of the positions and the intensities of the absorption bands could be observed.

*4.3.3 IR-spectra of the samples treated with hydrogen peroxide/sodium carbonate solution*

The changes of the spectra after the treatment of the lacquer layers with hydrogen peroxide/sodium carbonate solution were basically less than after the treatment with hydrogen peroxide solution/ammonia solution, but the tendency was the same. Fundamentally there seemed to be essentially the same reactions, but they were slowed down by the low pH-value. The only deviations were the weaker bands at about 1078-1080 $cm^{-1}$ and the appearance of a new absorption band at 1024 $cm^{-1}$ (sample A) and 1011 $cm^{-1}$ (sample B).

**5. Hydroxamic acid test**[27]

In all IR-spectra of Japanese lacquer films there is a more or less strong carbonyl band between 1715 $cm^{-1}$ and 1725 $cm^{-1}$, depending on the age of the lacquer layer. The absorption at 1715 $cm^{-1}$ already appears for new lacquer layers and is characteristic for an o-benzoquinone-group of the urushiol. As T. Kenjo[15] describes in a detailed work on the hardening of lacquer films, after about 16 days of hardening an absorption in the region of 1725 $cm^{-1}$ appears, which becomes stronger and broader with

| Probe<br><br>*sample*<br><br>标本号 | Zusatz<br><br>*additive*<br><br>添加剂 | An-teil<br><br>*per-cen-tage*<br>成分 | Farbveränderung<br><br>*colour change*<br><br>颜色的变化 | Konsistenzveränderung beim Aufstreichen im Vergleich zum Verhalten von reinem Rohlack<br><br>*change of consistency during spreading as compared to the behaviour of pure raw lacquer*<br>涂抹时稠度的变化，<br>与纯生漆相比 | Geschwindig-keit der Aushärtung 48-60 h, 90 % rF<br>*speed of hardening 48-60 h, 90 % rh*<br>硬化速度<br>48-60 h, 90 % rh |
|---|---|---|---|---|---|
| 01 | Natriumhydrogencarbonat<br>*sodium hydrogencarbonate*<br>碳酸氢钠 | 1 % | rötlicher<br>*more reddish*<br>更红 | sehr schnell zäher<br>*very quickly more viscous*<br>很快变韧 | +++ |
| 02 | Natriumhydrogencarbonat/ Wasser<br>*sodium hydrogencarbonate/ water*<br>碳酸氢钠 / 水 | 1 %/ 9 % | rötlicher<br>*more reddish*<br>更红 | geschmeidiger<br>*more flexible*<br>更柔软 | -- |
| 03 | Azobisisobutyronitril (AIBN)<br>*azobisisobutyronitril e(AIBN)*<br>偶氮异丁腈 | 1 % | dunkler, rötlicher<br>*darker, more reddish*<br>更暗、更红 | sehr schnell zäher<br>*very quickly more viscous*<br>很快变韧 | +++ |
| 04 | Rohlack ohne Zusatz<br>*raw lacquer without additive*<br>生漆无添加剂 | --- | hellbeige, gelblich<br>*bright beige, yellowish*<br>浅米色，浅黄 | geschmeidig, viskos (wie Honig)<br>*flexible, viscous (like honey)*<br>柔软，粘稠，如蜂蜜 | |
| 05 | Ammoniak 25 %<br>*ammonia 25 %*<br>氨溶液 25 % | 10 % | weißlich, grau<br>*whitish, grey*<br>发白、灰色 | sehr langsam zäher<br>*very slowly more viscous*<br>很慢变韧 | --- |
| 06 | Resorcin<br>*resorcinol*<br>间苯二酚 | 1 % | heller<br>*brighter*<br>更明亮 | schnell zäher<br>*quickly more viscous*<br>较快变韧 | ++ |
| 07 | Ascorbinsäure<br>*ascorbic acid*<br>抗坏血酸 | 1 % | --- | --- | / |
| 08 | Natriumhydrogensulfat<br>*sodium hydrogensulfate*<br>硫酸氢纳 | 1 % | --- | --- | / |
| 09 | Piperidin<br>*piperidine*<br>胺氮杂环 | 5 % | sehr dunkel, grauer<br>*very dark, more grey*<br>很暗、更灰 | zunehmend zäher<br>*more and more viscous*<br>韧性递加 | + |
| 10 | Ameisensäure<br>*formic acid*<br>蚁酸 | 5 % | gelblicher, trüber<br>*yellowish and cloudy*<br>更黄、更浊 | flüssiger<br>*more liquid*<br>更呈液态 | - |
| 11 | Natriumcarbonat<br>*sodium carbonate*<br>碳酸钠 | 1 % | --- | --- | / |
| 12 | β-Picolin<br>*β-picoline*<br>甲基吡啶 | 3 % | gelber, heller, trüber<br>*more yellow, brighter, more cloudy*<br>更黄、更明亮、更浊 | zunehmend zäher<br>*more and more viscous*<br>韧性递加 | / |
| 13 | Nicotinsäure<br>*nicotinic acid*<br>烟碱性酸 | 1 % | rötlicher, grauer<br>*more reddish and grey*<br>更红、更灰 | schnell zäher<br>*quickly more viscous*<br>较快变韧 | - |
| 14 | Essigsäure<br>*acetic acid*<br>醋酸 | 5 % | heller, gelber, trüber<br>*brighter, more yellow, more cloudy*<br>更明亮、更黄、更浊 | flüssiger<br>*more liquid*<br>更呈液态 | -- |

Tab. 1. Zugesetzte Chemikalien und Veränderungen

*Tab. 1. Additives and changes in lacquer*

表 1. 化学添加剂和变化

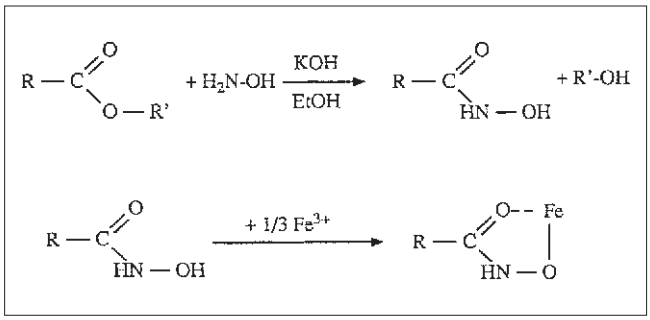



Abb. 9. Hydroxamsäuretest

*Fig. 9. Hydroxamic acid test*

图 9. 异羟肟酸试验

Probe 4: filtrierter Rohlack, bei 80 % rF, ca. 25°C und im Sonnenlicht sieben Wochen ausgehärtet
Probe 5: filtrierter Rohlack, bei 80 % rF, ca. 25°C und im Dunkeln sieben Wochen ausgehärtet
Probe 6: filtrierter Rohlack, bei 80 % rF, ca. 25°C und Tageslicht sieben Wochen ausgehärtet

5.2 UV-Messung

Der Hydroxamsäuretest wurde in zwei Gruppen durchgeführt, wobei die Proben 1, 2 und 3 gleichzeitig behandelt wurden und die Proben 4, 5 und 6 ebenso. Für beide Gruppen wurde ein eigener Blindversuch durchgeführt, dessen UV-Spektrum als Vergleich für die dazugehörigen UV-Spektren der Proben diente. Die Probelösungen waren nach Zugabe von Eisen(III)chloridlösung bei Probe 1 schwach rötlich-braun und bei Probe 3 deutlich rötlich gefärbt. Probe 2 zeigte keine erkennbare Rotfärbung. Bei den Proben 4 und 5 färbte sich die Probelösung erkennbar rötlich, während bei Probe 6 nur eine bräunliche Verfärbung festgestellt werden konnte.

Aus einer langwelligen Verschiebung des Absorptionsmaximums im Spektrum der Probe gegenüber dem Absorptionsmaximum im Spektrum des Blindversuches, ist eine Rotfärbung der Probelösung zu erkennen. Je weiter das Maximum zu höheren Wellenlängen verschoben ist, um so größer ist der Rotanteil in der Farbe der Lösung. Mit Ausnahme von Probe 2, bei der keine Rotfärbung auftrat, sind bei allen anderen Proben die Absorptionsmaxima zwischen 7 nm und 17 nm rotverschoben. Daraus läßt sich schließen, daß in allen diesen Proben beim Hydroxamsäuretest eine Hydroxamsäure entstanden ist, die mit der Eisen(III)chloridlösung einen rötlichen Komplex bildete. Dies wiederum ist nur möglich, wenn in den Lackfilmen Carbonsäurederivate vorhanden sind. Wie bereits erwähnt, kann es sich bei den Carbonsäurederivaten um Ester handeln, die sich aus Brenzcatechin (Urushiol) und eventuell vorhandenen Carbonsäuren gebildet haben. Außerdem ist die Entstehung von Diestern nach dem von H. Tomioka[25] und von H. Bettermann[26] beschriebenen Mechanismus möglich. Diese Reaktion ist unter Punkt 4.2 (Abb. 5) genauer beschrieben. Um welche Art von Carbonsäurederivaten es sich letztendlich handelte, konnte anhand dieser Ergebnisse nicht festgestellt werden.

increasing age of the lacquer. Kenjo assigns it to the formation of α, β-diketone- and aldehyde-groups or other carbonyl groups by oxidation of the unsaturated side chains of the urushiol. However, in most of the cases, the benzoquinone bands and the carbonyl bands are very broad, and thus they are hardly distinguishable from each other. In order to get information about the origin of the carbonyl band, an attempt was made to identify possible existing carboxylic acid derivatives by the hydroxamic acid test. The test is based upon an aminolysis of the carboxylic acid derivative, where a hydroxamic acid is formed. The hydroxamic acid then gives a complex with iron(III)chloride solution which can be recognized by a red to violet colour. Although this colour is very weak, it can be registered by a UV-measurement.

5.1 Preparation of the lacquer samples

Sample 1: filtered raw lacquer, heated to 100° C, hardened for three days at 80 % rh, about 20° C, in daylight
Sample 2: filtered raw lacquer, treated with formaldehyde, hardened for 24 hours at 80 % rh, about 20° C in daylight
Sample 3: filtered, dehydrated raw lacquer, treated with formaldehyde, hardened for 24 hours at 80 % rh, about 20° C in daylight
Sample 4: filtered raw lacquer, hardened for seven weeks at 80 % rh, about 25° C, in sunlight
Sample 5: filtered raw lacquer, hardened for seven weeks at 80 % rh, about 25° C, in darkness
Sample 6: filtered raw lacquer, hardened for seven weeks at 80 % rh, about 25° C, in daylight

5.2 UV-measurement

The hydroxamic acid test was performed in two groups with samples 1, 2, and 3 treated together at one time and then samples 4, 5, and 6. For both groups an extra zero test was performed, the UV-spectrum of which served as a reference for the UV-spectra of the samples. After adding iron(III)chloride solution, there was a weak reddish-brown colouring for sample 1 and a distinctly reddish colouring for sample 3. Sample 2 showed no visible red colouring. For samples 4 and 5, the test solution was distinctly reddish, whereas for sample 6 only a brownish colouring could be noticed.

A red colouring of the sample solution can also be seen from a longwave shift of the absorption maximum in the spectrum of the sample compared to the spectrum of the zero test. The more the maximum is shifted to higher wavelengths, the greater is the part of red in the colour of the solution.

With the exception of sample 2, where no red colouring occurred, all the other samples showed a red-shift of the absorption-maxima between 7 nm and 17 nm. One may conclude from this that a hydroxamic acid was formed during the hydroxamic acid test, forming a reddish complex with the iron(III)chloride solution. This was only possible when there were carboxylic acid derivatives in the lacquer films. As already mentioned, the carboxylic acid derivatives could be esters, which have been formed from catechol (urushiol) and possibly existing carboxylic acids. The formation of diesters was possible according to the mechanism described by H. Tomioka[25] and H. Bettermann.[26] This reaction is described in more detail in section 4.2. (fig. 5). However, the exact kind of carboxylic acid derivatives could not be identified by these results.

| Probe<br>*sample*<br>标本号 | | Bindemittel<br>*binding medium*<br>粘合剂 | Wasser-gehalt<br>*water content*<br>水分 | Farbe<br>*colour*<br>颜色 | Glanz<br>*gloss*<br>光泽 | Oberfläche<br>*surface*<br>表面 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Rohlack I<br>*raw lacquer I*<br>生漆 I | | | | | |
| 2/I | 50 % | 25 % Reiskleister<br>*rice starch*<br>米浆 | 25.0 % | hellbraun-marmoriert<br>*light-brown marbled*<br>淡棕色-大理石花纹 | seidenmatt<br>*silky, dull*<br>黯淡 | glatt-marmoriert<br>*smooth, marbled*<br>光滑-大理石 花纹 |
| 2/Ia | 86 % | 7 % Reiskleister<br>*rice starch*<br>米浆 | 7.0 % | dunkelbraun<br>*dark-brown*<br>深棕色 | glänzend<br>*shiny*<br>发光 | runzelig<br>*wrinkled*<br>有皱纹 |
| 6/I | 94 % | 3 % Eialbumin<br>*egg-albumin*<br>鸡蛋白蛋白 | 3.0 % | dunkelbraun<br>*dark-brown*<br>深棕色 | seidenmatt<br>*silky, dull*<br>黯淡 | homogen<br>*homogeneous*<br>均匀 |
| 7/Ia | 95 % | 2.5 % Weizenmehl<br>*wheat flour*<br>麦面糊 | 2.5 % | hellbraun-marmoriert<br>*light-brown marbled*<br>淡棕色-大理石花纹 | seidenmatt<br>*silky, dull*<br>黯淡 | glatt-marmoriert<br>*smooth, marbled*<br>光滑-大理石 花纹 |
| 10/I | 90 % | 1 % Hasenleim<br>*rabbit glue*<br>兔胶 | 9.0 % | hellbraun<br>*light-brown*<br>淡棕色 | seidenmatt<br>*silky, dull*<br>黯淡 | glatt-marmoriert<br>*smooth, marbled*<br>光滑-大理石 花纹 |
| | Rohlack VI<br>*raw lacquer VI*<br>生漆 VI | | | | | |
| 2/VI | 63 % | 31 % Reiskleister<br>*rice starch*<br>米浆 | 6.0 % | hellbraun<br>*light-brown*<br>淡棕色 | matt<br>*dull*<br>无光 | homogen<br>*homogeneous*<br>均匀 |
| 2/VIa | 59 % | 25 % Reiskleister<br>*rice starch*<br>米浆 | 25.0 % | mittelbraun<br>*brown*<br>中等棕色 | seidenmatt<br>*silky, dull*<br>黯淡 | homogen<br>*homogeneous*<br>均匀 |
| 6/VI | 90 % | 5 % Eialbumin<br>*egg-albumin*<br>鸡蛋白蛋白 | 5.0 % | schwarz-braun<br>*black-brown*<br>黑棕色 | stark glänzend<br>*very shiny*<br>很亮 | runzelig<br>*wrinkled*<br>有皱纹 |
| 7/VI | 95 % | 2.5 % Weizenmehl<br>*wheat flour*<br>麦面糊 | 2.5 % | dunkelbraun<br>*dark-brown*<br>深棕色 | glänzend<br>*shiny*<br>发亮 | homogen<br>*homogeneous*<br>均匀 |
| 10/VI | 90 % | 1 % Hasenleim<br>*rabbit glue*<br>兔胶 | 9.0 % | beige<br>*beige*<br>米色 | glänzend<br>*shiny*<br>发亮 | homogen<br>*homogeneous*<br>均匀 |

Tab. 2. Lackaufstriche der Charge 1

*Tab. 2. Lacquer spreads of batch 1*

表 2. 第一批生漆涂刷样品

向较高波长处移动，溶液颜色中红色的成分就越大。除了样品 2 没有产生红颜色，所有其它样品都在波长 7 nm 到 17 nm 之间表现出最大吸收值的红移。因此可以得出一条结论：在羟氨酸测试过程中，羟氨酸形成，并与氯化铁 (III) 形成淡红色的络合物。这只有当羧酸衍生物存在于漆膜中时才是可能的。如上所述，羧酸衍生物可能是酯类，它们或许由邻苯二酚(漆酚)和现存的羧酸形成。 按照 H. Tomioka[25] 和 H. Bettermann[26] 的机理描述，双酯的形成也是可能的。这个反应在 4.2 章有更详细的描述。但是，上述的结果无法确定羧酸衍生物的确切种类。

## 6. Untersuchung von Lackschichten mit Zusätzen

### 6.1 Zusatz von Bindemitteln

Durch die Untersuchung der Originalgrundierung der Terrakottafiguren konnte nicht einwandfrei festgestellt werden, ob und welche Bindemittelbeimengungen bei der Herstellung der Grundierungsschichten dem Rohlack zugesetzt worden sind. Es wurden daher Vergleichsproben von Lackaufstrichen mit verschiedenen Bindemittelbeimengungen hergestellt. Es wurden jeweils 10 % der folgenden Bindemittel dem Rohlack zugesetzt: Reiskleister, Kirschgummi, Weizen, Tungöl, Hasenleim, Schweineblut und Campher.

Die Lackaufstriche wurden, wie bereits beschrieben, auf Glas-Objektträgern hergestellt und bei Raumtemperatur und ca. 90 % rF ausgehärtet. Von diesen ausgehärteten Lackschichten wurden IR-Spektren aufgezeichnet und auf Abweichungen zum IR-Spektrum des reinen Lacks untersucht. Für die Aufnahme der IR-Spektren wurden die trockenen Lackfilme zwischen zwei Kaliumbromid-Fenster gepreßt.

Beim Vergleich der IR-Spektren der Lackgemische mit dem IR-Spektrum des reinen Lacks konnte festgestellt werden, daß durch die Zusätze keine oder nur geringe Veränderungen hervorgerufen wurden. So bewirkten die Zusätze Hasenleim, Schweineblut und Campher weder in der Lage noch in der Intensität der Absorptionsbanden eine bemerkenswerte Veränderung.

Durch den Zusatz von Reiskleister wurde die mittelstarke Absorption bei 1274 $cm^{-1}$ im Verhältnis zu den Absorptionen bei 1370 $cm^{-1}$ und 1205 $cm^{-1}$ deutlich abgeschwächt, während die Banden bei 1078 $cm^{-1}$ und 993 $cm^{-1}$ verschwanden und eine neue Bande bei 1030 $cm^{-1}$ auftrat. Ebenso neu war eine breite Schulter zwischen 910 $cm^{-1}$ und 950 $cm^{-1}$.

Ähnliche Veränderungen wie durch Reiskleister wurden durch Kirschgummi und Weizen hervorgerufen. In beiden Spektren war die Bande bei 1274 $cm^{-1}$ abgeschwächt und die Bande bei 1205 $cm^{-1}$ deutlich verstärkt. Auch die Absorptionen bei 1078 $cm^{-1}$ und 993 $cm^{-1}$ waren nur noch schwach zu erkennen, während eine neue Bande bei 1058 $cm^{-1}$ deutlich hervortrat.

Der Zusatz von Kohlenhydraten erhöhte in erster Linie den Anteil an primären und sekundären OH-Gruppen, was an der neuen Bande der C-O-Streckschwingung bei 1030 $cm^{-1}$ bzw. 1058 $cm^{-1}$ zu erkennen war. Die Zunahme der Bande bei 1205 $cm^{-1}$ deutet auf die Zunahme aromatischer Etherbindungen hin.

Tungöl als Zusatz zu Lack veränderte ausschließlich die Bande der C=O-Streckschwingung bei ca. 1725 $cm^{-1}$. Diese Bande wurde extrem verstärkt und gegenüber dem reinen Lack um 12 $cm^{-1}$ zu höheren Wellenzahlen verschoben. Da Tungöl ein trocknendes Öl ist, nahm der Anteil an C=O-Gruppen bei der Aushärtung merklich zu. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß durch den Zusatz eines Bindemittels das IR-Spektrum von Qi-Lack nur geringfügig verändert wird. Da sich darüber hinaus die Intensität der Absorptionsbanden während der Aushärtung von Lack ständig verändert, kann anhand eines IR-Spektrums keine verläßliche Aussage über Zusätze im Lackfilm gemacht werden.

### 6.2 Beschleunigung oder Hemmung der Aushärtung durch chemische Zusätze

Um die Vorgänge bei der Trocknung und Aushärtung von Urushi-Lack besser beurteilen zu können, wurden dem Rohlack unterschiedliche chemische Zusätze beigemengt, die möglicherweise einen Einfluß auf die Polymerisation haben können.

## 6. Investigation of lacquer layers with additives

### 6.1 Binding media as additive

During investigation of the original priming coat of the terracotta figures, it could not be clearly determined whether additives had been mixed with the raw lacquer in making the priming layers, and if so, which kind of additive. Therefore lacquer spreads were produced as standard samples. From these hardened lacquer layers IR-spectra were recorded and analyzed for deviations from the IR-spectrum of the pure lacquer.

In each case 10 % of one of the following binding media was added: rice starch, cherry gum, wheat flour, tung oil, rabbit glue, pig blood, camphor.

As already described, the lacquer spreads were made on slides and hardened at room temperature and approximately 90 % rh. For the recording of the IR-spectra the dry lacquer films were pressed in between two potassium-bromide windows. Comparing the IR-spectra of the lacquer mixtures with the IR-spectrum of the pure lacquer, one realized that additions caused no or only slight changes. Thus the additives rabbitglue, pig blood and camphor caused a change neither in the position nor in the intensity of the absorption bands.

With addition of rice starch, the intermediate intensive absorption at 1274 $cm^{-1}$ was distinctly weakened as compared to the absorptions at 1370 $cm^{-1}$ and 1205 $cm^{-1}$, whereas the bands at 1078 $cm^{-1}$ and 993 $cm^{-1}$ disappeared and a new band appeared at 1030 $cm^{-1}$.

In the case of cherry gum and wheat flour similar changes were caused as with rice starch. In both spectra the band at 1274 $cm^{-1}$ was weakened but the band at 1205 $cm^{-1}$ was distinctly stronger. Also the absorptions at 1078 $cm^{-1}$ and 993 $cm^{-1}$ could only be seen weakly, whereas a new band at 1058 $cm^{-1}$ stood out clearly.

The addition of carbohydrates especially increased the part of primary and secondary OH-groups, which could be seen from the new band of the C-O-stretching vibration at 1030 $cm^{-1}$ and 1058 $cm^{-1}$ respectively. The increase of the band at 1205 $cm^{-1}$ showed an increase of aromatic ether bonds.

Tung oil as an additive changed only the band of the C=O-stretching vibration at about 1725 $cm^{-1}$. This band was very much increased and there was a shift of 12 $cm^{-1}$ towards higher wavenumbers, compared to the pure lacquer. As tung oil is a drying oil, the amount of C=O-groups considerably increased during hardening. To sum up it can be said that the IR-spectrum of Qi-lacquer is only slightly changed by adding a bonding agent. As the intensities of the absorption bands are changing continuously during hardening, it is not possible to make a reliable statement about additives in the lacquer film.

### 6.2 Acceleration or retardation of the hardening by chemical additives

In order to investigate the processes of the urushiol lacquer hardening, the raw lacquer was mixed with different chemical additives which might have an influence on the polimerization.

#### *6.2.1 Additives and changes (see Table 1)*

For the production of the lacquer mixture raw lacquer, which was filtered but not dehydrated, was stirred with different chemical additives. In most cases a change of the colour and the con-

## 6. 掺有添加剂的漆层的调查

### 6.1 作为胶结介质的添加剂

在调查秦俑表面的第一道原始涂层期间，尚不能清楚地确定添加剂是否曾被混入原始生漆。假如是这样，应当是何种添加剂呢？因此生漆涂层被制成标准样品。对这些已硬化的漆层进行红外光谱分析，会发现其与纯漆的红外光谱不一致。

在每个样本中，各加入 10 % 的下列胶结介质: 米浆、樱桃胶、面粉、桐油、兔胶、猪血、樟脑。

如上所述，大漆涂层被制作在载玻片上，然后在普通室温和 90 % 的相对湿度下硬化。为了获得红外光谱的记录，干的漆膜被压在两个溴化钾观察窗之间。对比混有胶结介质的大漆与纯漆二者之间的红外光谱，可以认为胶结物质要么不引起变化，要么仅仅是轻微的变化。像兔胶、猪血、樟脑，既不在应有的位置引起变化，也不在吸收峰密集的地方引起变化。

与 1370 $cm^{-1}$ 和 1205 $cm^{-1}$ 处的吸收相比，加入米浆的样本在 1274 $cm^{-1}$ 处的中间强吸收被显著削弱，同时在 1078 $cm^{-1}$ 和 993 $cm^{-1}$ 处的吸收谱消失，然后一个新的吸收谱出现在 1030 $cm^{-1}$。

在樱桃胶和面粉的样本中，产生了与加入米浆的样本类似的变化。在两者的光谱中，1274 $cm^{-1}$ 处的谱带被削弱，但是 1205 $cm^{-1}$ 处的谱带被显著增强。在 1078 $cm^{-1}$ 和 993 $cm^{-1}$ 处的吸收带表现不明显，而在 1058 $cm^{-1}$ 处的新的吸收峰明显地突出来。

碳水化合物类的添加剂特别增加了基层部分和二级 OH 官能团，这一点可以从新的 C-O 弹性震动在 1030 $cm^{-1}$ 和 1058 $cm^{-1}$ 处的谱带分别观察到。在 1205 $cm^{-1}$ 处谱带的增加表明芳香醚键的增加。

以桐油作为添加剂的样本仅在约 1725 $cm^{-1}$ 处改变了 C=O 的弹性震动光谱。相对纯漆而言，这个谱形被大大增强，并且在朝较高波数移动时有一个 12 $cm^{-1}$ 的偏移。因为桐油是一种干性油，所以 C=O 官能团的数量在硬化时增加地相当大。概括起来说，秦漆的红外光谱在加入胶结剂后只是被轻微地改变了。由于吸收光谱在漆硬化期间持续变化，因而不可能对漆膜中的添加剂作出可靠的结论。

### 6.2 加入化学添加剂之后生漆硬化的加速和减缓

为了调查生漆漆酚的硬化过程，生漆被混入可能对聚合有影响的不同种的化学添加剂。

#### *6.2.1. 添加剂及其变化 (见表 1)*

为了制得所需要的生漆混合物，在经过过滤而非脱水的生漆汁中加入不同化学添加剂，然后搅拌。在大多数情况下，马上可以观察到颜色和稠度的变化。如此所得的混合物被铺展在玻璃片上，其干燥和硬化的速度可被观察，而且可与纯漆进行比较.干燥过程在约 30 °C 且在一个潮湿环境中得以完成。

#### *6.2.2. 关于秦漆聚合机理的结论*

可以看到不同化学物质的加入对于生漆的干燥和硬化有着显著的影响。含水溶液的加入全都延长了干燥时间，这主要是由生漆被稀释造成的。至于溶液是否含有甲酸那样的原子团受体或是像氨水那样的液体或是碳酸氢钠溶液，在效果上没有分别。原子团抑制剂对于固化时间的影响相当小。烟酸和甲酸致使硬化时间最长延长 20% - 25%，而抗坏血酸和甲基吡啶不引起丝毫变化。可是, AIBN 添加剂大大加速了硬化。正如 J. Kumanotani[32] 及其合作者所述，对于漆酚经半醌基团转化到漆酚苯醌的酶氧化机理以及随后的聚合反应怎样进行仍是个有争议的问题。 通过加入弱碱性的碳酸氢钠提高 pH 值也致使硬化过程急剧加速。碱性更强的碳酸氢钠没有起作用，这很可能是因为其在生漆中的溶解性很差。但是强碱仲胺氮杂环乙烷不及碳酸氢钠那样加速了硬化。或许在生漆液的较高 pH 值时, 原子核间的链式耦合不但可能借助 C-C 键产生，而且可借助于 C-O 键。根据 Oshima[18] 的研究，这种现象在 pH 值呈酸性时是不可能产生的。但是，如果 pH 值升得太高，C-C 偶极将可能被完全抑制，并且仅有 C-O 偶极产生，这样使得聚合速度降低。像抗坏血酸或硫酸氢钠不会引起聚合变化，因为生漆得 pH 值已经呈酸性。甲酸和烟酸引起的硬化速度的微弱减缓可能是因为原子团的抑制效果，而不是酸性。间苯二酚加入后显著加速硬化的事实很可能是因为对聚合过程被其影响，因为它可与漆酚 (邻苯二酚) 和聚合介质结合起来。

28 Thieme 1993.
29 Thieme 1993, p. 20.
30 *Grundlagen der Gefriertrocknung*.
31 *Instructions for use for the freeze-drying*.
32 Kumanotani et al. 1988.

*6.2.1 Zugesetzte Chemikalien und beobachtete Veränderungen (siehe Tabelle 1)*

Für die Herstellung der Lackmischungen wurde filtrierter, nicht entwässerter Rohlack mit verschiedenen chemischen Zusätzen verrührt. Dabei waren in den meisten Fällen bereits Veränderungen in Farbe und Konsistenz zu beobachten. Die Lackmischungen wurden auf Glas-Objektträger aufgestrichen und die Geschwindigkeit der Trocknung und Aushärtung gegenüber reinem Rohlack beobachtet. Die Aushärtung erfolgte in feuchter Atmosphäre bei ca. 30° C. Die gefundenen Veränderungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

*6.2.2 Rückschlüsse auf den Mechanismus der Polymerisation von Qi-Lack*

Es war festzustellen, daß durch die Zugabe unterschiedlicher Chemikalien die Trocknung und Aushärtung des Rohlackes deutlich beeinflußt werden kann. Die Zugabe wäßriger Lösungen bewirkte in allen Fällen eine Verlängerung der Trocknungszeit, was in erster Linie auf die Verdünnung des Rohlackes zurückzuführen ist, unabhängig davon, ob es sich um die Lösung eines Radikalfängers wie Ameisensäure handelt, oder um Ammoniaklösung oder Natriumhydrogencarbonatlösung.

Der Einfluß von Radikalfängern auf die Aushärtungsdauer war eher gering. Nicotinsäure und Ameisensäure verursachten eine Verlängerung der Aushärtungszeit von maximal 20-25 %, während Ascorbinsäure und β-Picolin keine Veränderung bewirkten. Demgegenüber wurde durch den Zusatz des Radikalstarters Azoisobuttersäurenitril (AIBN) die Aushärtung erheblich beschleunigt, was für einen radikalischen Mechanismus bei der enzymatischen Oxidation des Urushiols über das Semichinon-Radikal zum Urushiolchinon und bei der anschließenden Polymerisation spricht, wie er von J. Kumanotani und Mitarbeitern beschrieben wird.[32] Die Erhöhung des sauren pH-Wertes von Rohlack durch Zugabe der schwachen Base Natriumhydrogencarbonat führte ebenfalls zu einer starken Beschleunigung der Aushärtung. Daß das wesentlich basischere Natriumcarbonat keinen Einfluß zeigte, lag vermutlich an seiner sehr schlechten Löslichkeit im Rohlack. Allerdings beschleunigte auch das stärker basische sekundäre Amin Piperidin die Aushärtung nicht so stark wie Natriumhydrogencarbonat.

Möglicherweise kann bei höherem pH-Wert im Lacksaft die Kern-Seitenketten-Kupplung nicht nur über eine C-C-Bindung, sondern auch über eine C-O-Bindung stattfinden, die nach Oshima[18] bei einem sauren pH-Wert nicht möglich ist. Wird der pH-Wert jedoch zu hoch, so wird wahrscheinlich die C-C-Verknüpfung ganz verhindert, und es findet nur noch C-O-Verknüpfung statt. Dadurch nimmt die Polymerisationsgeschwindigkeit wieder ab. Die Beimengung schwach saurer Verbindungen wie Ascorbinsäure oder Natriumhydrogensulfat bewirkte keine Veränderung der Polymerisation, da der pH-Wert im Rohlack bereits sauer ist. Die geringfügige Verzögerung der Aushärtung durch Ameisensäure und Nicotinsäure ist vermutlich auf die Wirkung als Radikalfänger zurückzuführen, und nicht auf die Säurewirkung. Eine deutliche Beschleunigung der Aushärtung bei Zugabe von Resorcin lag möglicherweise an der Beteiligung von Resorcin am Polymerisationsprozeß, da Dihydrohybenzol-Derivat wie Urushiol mit Polymerisations-Zwischenstufen verknüpft werden kann.

sistency could be observed immediately. The lacquer mixtures were spread on glass slides and the speed of drying and hardening was observed and compared to that of pure lacquer. The hardening was carried out in a moist atmosphere at approximately 30° C.

*6.2.2 Conclusions concerning the mechanism of the Qi-lacquer polimerization*

It could be seen that the addition of different chemicals had a distinct influence on the drying and hardening of the raw lacquer. The addition of aqueous solutions in all cases prolonged the drying time, which mainly was caused by the dilution of the raw lacquer. Whether the solution contained a radical scavenger like formic acid or was an ammonia solution or a sodium bicarbonate solution made no difference. The influence of radical inhibitors on the hardening time was rather small. Nicotinic acid and formic acid caused a prolongation of the hardening time for a maximum of 20-25 %, whereas ascorbic acid and β-picoline did not cause any changes. However, the addition of azobis (isobutyronitrile; AIBN) considerably accelerated the hardening, which is an argument for a radical mechanism in the enzymatic oxidation of the urushiol via the semichinon-radical to urushiolquinone and for the subsequent polymerization, as it was described by J. Kumanotani and co-workers.[32] Raising the pH-value of raw lacquer by the addition of the weak base sodium bicarbonate also resulted in a strong acceleration of the hardening. The essentially more basic sodium carbonate had no influence, which was probably due to its very bad solubility in raw lacquer. However, the stronger basic secondary amine piperidine did not accelerate the hardening as much as sodium bicarbonate. Perhaps at a higher pH-value of the lacquer sap, the nucleusside chaincoupling could not only take place via a C-C-bonding, but also via a C-O-bonding, which according to Oshima[18] was not possible at an acidic pH-value.

However, if the pH-value rose too high, the C-C-coupling would probably be completely prevented, and only the C-O-coupling would take place, which would decrease the polymerization speed. The addition of weak acidic compounds such as ascorbic acid or sodium hydrogensulfate did not cause a change of the polymerization because the pH-value of the raw lacquer was already acidic. The slight retardation of the hardening by formic acid and nicotinic acid was probably due to the radical trapping effect, and not to the acidity. A distinct acceleration of the hardening by the addition of resorcin was possibly due to an effect of that substance on the polymerization process, as it could be linked with urushiol and with polymerization intermediates.

## 7. Investigation of different drying methods with aged lacquer samples

The fixing- and drying-experiments carried out by C. Thieme[28, 29] on the original priming coat of the terracotta warriors repeatedly showed that the adhesion of the layers to the terracotta ground was insufficient. The priming coats, fixed under moist conditions, always detached from the terracotta when moisture was removed under controlled conditions. In contrast to this a freeze-drying experiment with an original ground layer sample gave a much better result. For a more detailed study and in order to find the most suitable consolidant, different artificially aged lacquer

## 7. 老化漆样的不同干燥方法的调查

C. Thieme[28, 29] 完成的对原始彩绘底层的加固和干燥实验反复地表明彩绘底层对陶质的粘附力是不够的。在潮湿环境中加固的底层总是在环境调节装置丧失水分后脱离陶质表面。与此实验相比，以原始底层作样品的冻干实验获得了好得多的结果。为了更具体地研究并且去找到最合适的加固剂，不同的人工老化的漆涂层被制作出来然后在不同状态下冻干。
此外，实验采用微波进行操作。为了达到上述目的，人工老化的生漆膜被放置在微波装置中，然后在不同状态下处理。

### 7.1 为干燥实验制作的漆涂层 (第一批)

为了老化和干燥实验， 加入不同胶结剂添加剂的漆涂层被制作出来，使用的两种生漆来自陕西省(中国)，它们被过滤但不脱水。生漆“I”采自漆树枝，非常粘滞，呈现浅棕色，并且几乎没有气味。生漆“VI”采自漆树干，也非常粘滞，有一种讨厌的气味，颜色呈现出浅棕色。 在涂刷漆混合物之前，陶板被封上 10 %明胶溶液。用刷子将生漆混合物涂刷到干的陶板上。进而在 90 % rh 和 20-25 °C 的状态下进行硬化。 用每种生漆混合物涂制四个陶板。

### 7.2 第一批生漆涂刷样品的老化

30 % 过氧化氢 (双氧水) 溶液和 25 % 氨水溶液的 1:1 混合液中进行为期四天的生漆涂层的老化。在这期间，用于反应的混合液被更换了一次。老化之后，样品从混合液中取出，用去离子水漂洗几次，然后将之保存于去离子水中，直到用于干燥。在老化期间，漆层被部分地溶解了，这样使得漆层产生了泡沫，并且在某些部位脱离陶质表面。老化期间漆层的变化和老化的速度超乎寻常地取决于添加的胶结物质和使用的浓度百分比。
老化后漆层的外观和特性:

2/I: 淡棕色，有光泽，漆层有很多小泡并且与陶质粘附得很好。属中等范围的老化。
2/Ia: 棕色，有光泽，牢固。漆层有很多小气泡并且仍与陶表面粘附得很好。老化的迹象可以辨认。
6/I: 淡棕色，粗糙，仍很牢固且厚实。有很多小气泡，但仍与陶表面形成很好粘附，轻微老化。
7/Ia: 棕色，有光泽且很牢固。虽然有一些大气泡,但漆层几乎不脱离陶质表面。几乎没有老化迹象。
10/I: 淡棕色，有光泽且很牢固。漆层有大的气泡形成，但是仍与陶质粘附的很好。处于中等老化状态。
2/VI: 棕灰色，无光泽，多孔，且柔软。漆层已经在很大程度上被溶解并且有很多小气泡。几乎失去与陶质的粘附力。严重老化。
2/VIa: 淡棕色，发亮，牢固但是柔软。漆层对陶质表面附着得很差，并有很多小气泡。过度地老化。
6/VI: 深棕色，粘稠，很牢固，粗糙，并且依然很厚，有一些大气泡，无明显老化迹象。
7/VI: 棕色，光滑，薄，部分部位多孔，其它部位仍然牢固。漆层有很多小气泡并且仍然与陶质表面附着得很好。呈全面老化状态。
10/VI: 棕色，有光泽，薄，且多孔。漆层有很多小气泡，但仍与陶质附着得很好。呈全面老化状态。

根据上述漆层在老化期间的列表，可得出下列结论:

1. 不管何种添加剂，生漆“VI”组比生漆“I”组老化程度更高。
2. 作为胶结物质的鸡蛋蛋白阻止了渐进的老化。
3. 面粉的加入可以引起相当全面的老化，但是它与生漆不能很好混合，这一点可从生漆膜的颗粒形状看出来。
4. 米浆和兔胶两类添加剂的胶结物质似乎加速了漆层的老化。它们加入得越多，老化过程就越快。

### 7.3 进行干燥实验的生漆涂刷样品 (第二批)

由于米浆和兔胶的加入显然很适于漆膜的人工老化，其它的生漆涂刷样品也都采用米浆或明胶 (由兔胶、骨胶和鱼胶组成的混合物，见表 3) 制成。过滤后的生漆被分成“V”和“VI”两种类型 (“V”: 很稀，淡棕灰色，几乎无味，采自漆树枝; “VI”: 粘稠，淡褐绿色，有讨厌的气味，采自漆树干)。采用下列物质作为添加剂: 明胶 (10 % 的水溶液) 和米浆 (50 % 水溶液)。将所得的混合物用刷子涂于 5 × 10 $cm^2$ 的经火烧过的陶板上，这些陶板已用胶封护过然后在 90%rh 和 25-30 °C 的环境中进行两周的固化。每一生漆混合物制成五个涂刷样品。

### 7.4 第二批生漆涂刷样品的老化

生漆涂制样品的老化用 25 % 的氨水和 30 % 的双氧水的 1:1 混合物得以实现，处理过程持续了二到五天。
依据老化的程度，在这段时间内，不得不更新老化溶液一至三次，目的是为了漆层与陶质表面尽可能彻底地分离，以便判断加固和冻干的质量。

## 7. Untersuchung verschiedener Trocknungsmethoden an gealterten Lackproben

Bei den von C. Thieme[28, 29] durchgeführten Festigungs- und Trocknungsversuchen an Originalgrundierungen der Tonkrieger zeigte sich immer wieder, daß die Haftung der Schollen am Terrakotta-Untergrund nur unzureichend war. Stets lösten sich die in feuchtem Zustand gefestigten Grundierungsschichten beim kontollierten Entfeuchten wieder von der Terrakotta ab. Im Gegensatz dazu ergab ein Gefriertrocknungs-Versuch an einer gefestigten Originalscholle bedeutend bessere Ergebnisse. Um diese Methode der Trocknung genauer zu untersuchen und das am besten geeignete Festigungsmittel zu ermitteln, wurden verschiedene, künstlich gealterte Lackaufstriche hergestellt und unterschiedlichen Bedingungen bei der Gefriertrocknung unterworfen. Als weitere Trocknungsmethode wurden Versuche mit Mikrowellentechnik durchgeführt. Dabei wurden ebenfalls künstlich gealterte und gefestigte Lackfilme in einem steuerbaren Mikrowellengerät unter unterschiedlichen Bedingungen behandelt.

### 7.1 Lackaufstriche für Trocknungsversuche (Charge 1)

Für die durchzuführenden Alterungs- und Trocknungsversuche wurden Lackaufstriche mit unterschiedlichen Bindemittelbeimengungen auf gebrannten Terrakottaplättchen hergestellt (Tab. 2). Die verwendeten Rohlacksorten stammten aus der Provinz Xi'an (China) und wurden filtriert und nicht entwässert. Rohlack I war ein Kleinholz-Lack, der als Lacksaft sehr zähflüssig und von grünlich-beiger Farbe war, jedoch kaum Geruch aufwies. Rohlack VI war ein Großholz-Lack und als Lacksaft ebenfalls sehr zähflüssig, stark übelriechend und von grünlichbrauner Farbe. Vor dem Aufstreichen der Lackmischungen wurden die Terrakottaplättchen mit einer 10-prozentigen Gelatine-Lösung versiegelt. Die Lackmischungen wurden mit einem Pinsel auf die getrockneten Terrakottaplättchen aufgetragen. Die Aushärtung erfolgte bei ca. 90 % rF und 20-25° C. Mit jeder Mischung wurden vier Terrakottaplättchen beschichtet.

### 7.2 Alterung der Lackaufstriche aus Charge 1

Die Alterung der Lackschichten erfolgte in einer 1:1 Mischung aus 30-prozentiger Wasserstoffperoxidlösung und 25-prozentiger Ammoniaklösung innerhalb von vier Tagen. Während dieser Zeit wurde die Reaktionslösung einmal erneuert. Nach Beendigung der Alterung wurden die Proben aus der Lösung entfernt, mehrmals gut mit destilliertem Wasser gespült und bis zur Trocknung in destilliertem Wasser aufbewahrt. Während der Alterung kam es zu einer teilweisen Auflösung der Lackschichten, die dazu führte, daß der Lack Blasen warf und sich an einigen Stellen von der Terrakotta-Oberfläche ablöste. Die Veränderung der Lackschichten während der Alterung und die Alterungsgeschwindigkeit waren in hohem Maße abhängig von den beigemengten Bindemitteln und deren Anteil.
Aussehen und Eigenschaften der Lackschichten nach der Alterung:

2/I: Hellbraun, glänzend und noch stabil. Es zeigten sich wenige größere Blasen, wobei ein Teil der Schicht noch gut auf der Terrakotta haftete. Mäßig gute Alterung.

2/Ia: Mittelbraun, glänzend und stabil. Die Lackschicht warf viele kleine Blasen und haftete noch gut am Untergrund. Alterung erkennbar.

spreads were produced and freeze-dried under various conditions.

Furthermore, experiments were performed using microwaves. For this purpose, artificially aged lacquer films were treated in a microwave device under various conditions.

### 7.1 Lacquer spreads for drying experiments (Batch 1; Table 2)

For the ageing and drying experiments, lacquer spreads with different additions of binding media were produced. The two sorts of raw lacquer used came from the province Xi'an (China); they were filtered and not dehydrated. Raw lacquer I made of branches, was very viscous, of a greenish-beige colour, and almost odourless. Raw lacquer VI, made of stems, was also very viscous, had an offensive odour, and was greenish-brown in colour. Before spreading the lacquer mixtures, the terracotta tiles were sealed with a 10 % gelatine solution. The lacquer mixtures were spread on to dried terracotta tiles using a brush. The hardening was performed at approximately 90 % relative humidity and 20-25° C. Four terracotta tiles were coated with each mixture.

### 7.2 Ageing of the lacquer spreads from batch 1

The ageing of the lacquer layers was performed in a 1:1 mixture of 30 % hydrogen peroxide solution and 25 % ammonia solution within four days. During this time the reaction solution was renewed once. After the ageing, the samples were removed from the solution, rinsed well with deionized water several times and kept in deionized water until drying for use. During ageing, the lacquer layers partially dissolved, which caused the lacquer to form bubbles and to detach from the terracotta-surface in some places. The changes of the lacquer layers during ageing and the speed of ageing were highly dependent on the binding media added and the percentage used.
Appearance and properties of the lacquer layers after ageing:

2/I: Lightbrown, shiny and still stable. There were few large bubbles and part of the layer still adhered well to the terracotta. Moderately extensive aging.

2/Ia: Brown, shiny, and stable. The lacquer layer had many small bubbles and still adhered well to the surface. Ageing recognizable.

6/I: Lightbrown, rough, still very stable and thick. Many small bubbles, but still very well adhered to the terracotta. Little ageing.

7/Ia: Brown, shiny and very stable. In spite of some big bubbles, the layer was hardly separated from the surface. Hardly any ageing.

10/I: Lightbrown, shiny and stable. There were large bubbles, but still well adhered areas in between. Moderate ageing.

2/VI: Beige, dull, porous, and soft. The lacquer layer had largely dissolved and had many small bubbles. Almost no adherence. Severe ageing.

2/VIa: Lightbrown, silky, stable but soft. The layer adhered badly and had many bubbles. Extensive ageing.

6/VI: Darkbrown, striny, very stable, rough, and still very thick. Some large bubbles. No recognizable ageing.

7/VI: Brown, silky, thin, partly porous, otherwise stable. The lacquer layer had many small bubbles and still adhered well. Extensive ageing.

10/VI: Brown, shiny, thin, and porous. The layer had many small bubbles, but still adhered well. Extensive ageing.

| Probe<br>*sample*<br>标本号 | Lacksorte<br>*lacquer type*<br>生漆 | Zusatz<br>*additive*<br>添加剂 | Anteil<br>*percen-tage*<br>成分 | Aussehen der Lackschicht<br>*appearence of the lacquer layer*<br>漆层外观 |
|---|---|---|---|---|
| GL-05-10 | V | Gelatine<br>*gelatine*<br>明胶 | 10 % | dunkelbraun, glänzend, feine Risse, Aufstrich streifig<br>*dark-brown, shiny, fine cracks, stripy spread*<br>深棕色、发光、有细纹、涂层有花道 |
| GL-05-20 | V | Gelatine<br>*gelatine*<br>明胶 | 20 % | dunkelbraun, matt glänzend, feine Risse, Aufstrich streifig<br>*dark-brown, shiny, fine cracks, stripy spread*<br>深棕色、发暗光、有细纹、涂层有花道 |
| GR-05-10 | V | Reiskleister<br>*rice starch*<br>米浆 | 10 % | dukelbraun, matt, etwas runzelig, streifiger Aufstrich<br>*dark-brown, dull shiny, fine cracks, stripy spread*<br>深棕色、无光、有皱纹、涂层有花道 |
| GR-05-20 | V | Reiskleister<br>*rice starch*<br>米浆 | 20 % | dunkelbraun, matt, streifiger Aufstrich<br>*dark-brown, slightly wrinkled, stripy spread*<br>深棕色、无光、有皱纹、涂层有花道 |
| GL-06-10 | VI | Gelatine<br>*gelatine*<br>明胶 | 10 % | dunkelbraun, glänzend, stellenweise Runzeln, Pinselstriche sichtbar<br>*dark-brown, shiny, wrinkled in places, brush strokes visible*<br>深棕色、发光、局部有皱纹、能见涂刷痕迹 |
| GL-06-20 | VI | Gelatine<br>*gelatine*<br>明胶 | 20 % | dunkelbraun, glänzend, stellenweise Runzeln, Pinselstriche sichtbar<br>*dark-brown, shiny, wrinkled in places, brush strokes visible*<br>深棕色、发光、局部有皱纹、能见涂刷痕迹 |
| GR-06-10 | VI | Reiskleister<br>*rice starch*<br>米浆 | 10 % | dunkelbraun, glänzend, feine Runzeln<br>*dark-brown, shiny, fine wrinkles*<br>深棕色、发光、有细纹 |
| GR-06-20 | VI | Reiskleister<br>*rice starch*<br>米浆 | 20 % | dunkelbraun, glänzend, feine Runzeln<br>*dark-brown, shiny, fine wrinkles*<br>深棕色、发光、有细纹 |
| 06-RK-10 | VI | Reiskleister<br>*rice starch*<br>米浆 | 10 % | dunkelbraun, glänzend, etwas runzelig<br>*dark-brown, shiny, slightly wrinkled*<br>深棕色、发光、有些皱纹 |
| 06-RK-20 | VI | Reiskleister<br>*rice starch*<br>米浆 | 20 % | dunkelbraun, glänzend<br>*dark-brown, shiny*<br>深棕色、发光 |

Tab. 3 Lackaufstriche der Charge 2

*Tab. 3. Lacquer spreads of batch 2*

表 3. 第二批生漆涂层样品

所有以米浆作添加剂的漆层颜色随着老化显著地变淡了，但是加有骨胶的漆层颜色只是稍稍有所变化。样品 GL-05-10 的颜色一点都不变化。样品 GR-05-20 在一天的处理之后即表现了溶蚀的 迹象，并且变得柔软，颜色呈现淡褐色，老化速率最高。样品 GL-05-10, GL-06-10, 和 GL-06-20 的老化速率也相当高。两到三天后，它们几乎完全脱离了陶质表面。老化后的漆层呈条状且紧密，与刷子划过的方向成放大的平行关系。样品 GL-06-10 和 GL-06-20 是棕色的，样品 GL-05-10 保持着深棕色。

GK-05-10 和 GL-05-20 两个样品至少用去四天时间。在此之后样品依然很牢固，成带状和棕色。样品 GL-05-20 表现出与刷子涂刷方向非常强烈的平行关系，样品 GR-05-10 轻微地放大了与涂刷方向垂直的关系。对 GR-06-10 和 GR-06-20 来讲，老化是最不见效的。既使在处理一周之后它们仍然是深褐色，坚硬而粗糙。

样品 06-RK-10 和 06-RK-20 与样品 GR-06-10 和 GR-06-20 组成是一样的，但它们被刷在有些粗糙的陶面上，涂刷厚度也比上述样品薄，因此 3 天的老化使得漆层多孔且有气泡。

### 7.5 冻干法 [30, 31]

在潮湿状态下，老化漆层都显示出或大或小的与陶质表面的脱离现象。当这些样品被放在室温和通常压力下干燥时，它们几乎从陶质上完全脱离了。漆层的边缘翘起，性质变得脆而易碎。对于未作加固的漆样而

6/I: Hellbraun, spröde, noch sehr stabil und dick. Die Lackschicht zeigte vielen Blasen, haftete aber noch sehr fest auf der Terrakotta. Kaum Alterung.

7/Ia: Mittelbraun, glänzend und sehr stabil. Trotz einiger großer Blasen, war die Schicht kaum vom Untergrund getrennt. Schlechte Alterung.

10/I: Hellbraun, glänzend und stabil. Es waren sehr große Blasen entstanden, zwischen denen die Lackschicht noch gut haftete. Mäßige Alterung.

2/VI: Beige, matt, porös und weich. Die Lackschicht war sehr stark aufgelöst und warf viele kleine Blasen. Haftung war kaum noch vorhanden. Sehr starke Alterung.

2/VIa: Hellbraun, seidenmatt, stabil aber weich. Die Schicht haftete nur noch schlecht und hatte viele Blasen. Gute Alterung.

6/VI: Dunkelbraun, glänzend, sehr stabil, spröde und noch sehr dick. Einige große Blasen. Keine erkennbare Alterung.

7/VI: Mittelbraun, seidenmatt und dünn, teilweise porös, sonst stabil. Die Lackschicht zeigte viele kleine Blasen und haftete noch gut. Gute Alterung.

10/VI: Mittelbraun, glänzend, dünn und porös. Die Schicht wirft viele kleine Blasen, haftet aber noch gut. Gute Alterung.

Anhand der aufgeführten Veränderungen der Lackschichten während der Alterung lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Rohlack VI ist, unabhängig von den Beimengungen, besser zu altern als Rohlack I.
2. Eialbumin als Bindemittel verhindert eine rasche und vollständige Alterung.
3. Mit Weizenmehl als Zusatz ist zwar eine einigermaßen gute Alterung zu erreichen, jedoch läßt es sich mit dem Rohlack nicht gut vermischen, was auch an der „Marmorierung“ der Aufstriche zu erkennen ist.
4. Die Bindemittel Reiskleister und Hasenleim scheinen der Alterung der Lackschichten förderlich zu sein. Dabei altern die Lackschichten um so schneller, je mehr Bindemittel zugesetzt ist.

7.3 Lackaufstriche für Trocknungsversuche (Charge 2)

Da sich bei den vorangegangenen künstlichen Alterungen von Lackfilmen die Bindemittelzusätze Reiskleister und Hasenleim als besonders geeignet zeigten, wurden alle weiteren Lackaufstriche ebenfalls mit Reiskleister oder mit Gelatine (Mischung aus Hasenleim, Knochenleim und Fischleim) als Zusätze hergestellt (Tab. 3). Verwendet wurden die filtrierten, nicht entwässerten Rohlacksorten V (Kleinholz-Lack, sehr dünnflüssig, hellbeige, kaum Geruch) und VI (Großholz-Lack, zähflüssig, grünlich-hellbraun, übelriechend). Als Zusätze wurden verwendet: 50-prozentige Lösung von Reiskleister in Wasser und 10-prozentige Lösung von Gelatine in Wasser. Die Lackmischungen wurden auf 5 x 10 $cm^2$ große, gebrannte, mit Leimlösung versiegelte Terrakottaplättchen aufgetragen und bei ca. 90 % rF und 25-30°C zwei Wochen ausgehärtet. Von jeder Lackmischung wurden mit einem Pinsel fünf Aufstriche hergestellt.

7.4 Alterung der Lackaufstriche aus Charge 2

Die Alterung der Lackaufstriche erfolgte mit einer 1:1 Mischung aus 25-prozentiger Ammoniaklösung und 30-prozenti-

From the list of changes in the lacquer layers during ageing, the following conclusions can be made:

1. Irrespective of additives, raw lacquer VI can be aged better than raw lacquer I.
2. Egg-albumin added as a binder prevents progressive ageing.
3. With the addition of wheat flour, a fairly extensive ageing is reached; however, it cannot be mixed well with the raw lacquer, as can be seen on the grained pattern of the spreads.
4. The added binding media rice starch and rabbit glue seem to accelerate the ageing of the lacquer layers. The more bonding agent added, the faster the ageing process.

7.3 Lacquer spreads for drying experiments (Batch 2)

As the added binding media rice starch and rabbit glue proved to be very suitable for the artificial ageing of lacquer films, all other lacquer spreads were also produced with additives of rice starch or gelatine (mixture from rabbit glue, bone glue, and fish glue; tab. 3). The filtered raw lacquer types V and VI were selected (V: very liquid, light-beige, almost no smell, made from branches; VI: viscous, greenish light brown, offensive odour, made from stems). The following additives were used: gelatine (10 % solution in water) and rice starch (50 % solution in water). The lacquer mixtures were applied with a brush on fired 5 x 10 $cm^2$ terracotta tiles which had been sealed with glue-solution and hardened at 90 % rh and 25-30° C for two weeks. Five spreads were made with each lacquer mixture.

7.4 Ageing of the lacquer spreads from batch 2

The ageing of the lacquer spreads was achieved using a 1:1 mixture of 25 % ammonia solution and 30 % hydrogen peroxide solution. The treatment lasted between two and five days, depending on the degree of ageing. During this time, the ageing solution had to be renewed between one and three times. The aim was to separate the lacquer layers from the terracotta surface as thoroughly as possible, in order to determine the quality of fixing and freeze-drying.

The colours of all lacquer layers containing rice starch as an additive lightened considerably with ageing, whereas the lacquer layers with bone glue additive lightened only slightly. Sample GL-05-10 did not change colour at all. Sample GR-05-20, which already showed signs of dissolution after one day of treatment and was soft and lightbrown, aged at the greatest rate. The samples GL-05-10, GL-06-10, and GL-06-20 also aged at rather high rates. After two to three days they almost completely detached from the terracotta. The aged layers were striped, tight, and showed an enlargement parallel to the direction of the brush strokes. Samples GL-06-10 and GL-06-20 were brown, sample GL-05-10 remained darkbrown.

It took at least four days to reach a suitable ageing of the samples GR-05-10 and GL-05-20. After this period the samples were still very stable, striped and brown. Sample GL-05-20 showed a strong enlargement parallel to the direction of the brush strokes, sample GR-05-10 slightly enlarged perpendicular to the brush strokes. Ageing was most ineffective for samples GR-06-10 and GR-06-20. Even after one week of treatment they still were very firm, rough and darkbrown.

Samples 06-RK-10 and 06-RK-20 had been spread on a somewhat rougher terracotta surface and in a thinner layer than the samples described above. Therefore their ageing resulted within

| Nr.<br>*no.*<br>编号 | Proben<br>*samples*<br>标本号 | Vorbehandlung<br>*pretreatment*<br>预处理 | Druck<br>*pressure*<br>压力<br>[mbar] | Eis-temp.<br>*ice-temp.*<br>冰温<br>[°C] | Dauer<br>*duration*<br>持续时间<br>[h] |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2/Ia, 2/VI, 6/I, 6/VI, 7/VI, 10/I | ungefestigt, gefroren<br>*not stabilized, frozen*<br>未加固、冷冻 | $3.0 \cdot 10^{-1}$ | -33 | 24 |
| 2 | 2/I, 2/Ia, 2/VIa, 7/VI, 10/I, 10/VI | gefestigt, gefroren<br>*stabilized, frozen*<br>加固、冷冻 | $1.0 \cdot 10^{-1}$ | -42 | 24 |
| 3 | 6/I, 6/VI, 10/VI, 06-RK-10 | gefestigt, gefroren<br>*stabilized, frozen*<br>加固、冷冻 | $1.0 \cdot 10^{-1}$ | -42 | 24 |
| 3a | 6/VI, 06-RK-10, 7/VI | ungefestigt, gefroren<br>*not stabilized, frozen*<br>未加固、冷冻 | $1.0 \cdot 10^{-1}$ | -42 | 24 |
| 4 | 6/I-2, 10/VI, 7/VI | gefestigt, gefroren<br>*stabilized, frozen*<br>加固、冷冻 | $2.7 \cdot 10^{-1}$ | -33 | 20 |
| 5 | 06-RK-10, 06-RK-20 | ungefestigt, gefroren<br>*not stabilized, frozen*<br>未加固、冷冻 | $5.0 \cdot 10^{-1}$ | -27 | 24 |
| 5a | 06-RK-10, 06-RK-20 | gefestigt, gefroren<br>*stabilized, frozen*<br>加固、冷冻 | $5.0 \cdot 10^{-1}$ | -27 | 24 |
| 7 | GL-06-10, GL-06-20, GR-06-10, GR-06-20, GL-05-10, GL-05-20, GR-05-10, GR-05-20 | ungefestigt vorgetrocknet, gefestigt, gefroren<br>*pre-dried not stabilized, stabilized, frozen*<br>未加固预先冷冻、加固、冷冻 | $2.0 \cdot 10^{-1}$ | -36 | 21 |
| 8 | GL-06-10, GL-06-20, GR-06-10, GR-06-20, GL-05-10, GL-05-20, GR-05-10, GR-05-20 | gefestigt, gefroren<br>*stabilized, frozen*<br>加固、冷冻 | $1.0 \cdot 10^{-1}$ | -42 | 24 |
| 9 | GL-06-10, GL-06-20, GR-06-10, GR-06-20, GL-05-10, GL-05-20, GR-05-10, GR-05-20 | gefestigt, gefroren<br>*stabilized, frozen*<br>加固、冷冻 | $2.0 \cdot 10^{-1}$ | -36 | 23 |
| 10 | GL-06-10, GL-06-20, GL-05-10, GL-05-20, GR-05-20 | gefestigt, ungefroren<br>*stabilized, not frozen*<br>加固、未冷冻 | $2.0 \cdot 10^{-1}$ | -36 | 1 |
| 11 | GL-06-10, GL-06-20, GL-05-10, GL-05-20, GR-05-20, 06-RK-10, 06-RK-20 | gefestigt, gefroren<br>*stabilized, frozen*<br>加固、冷冻 | 1.0 | -20 | 24 |

Tab. 4. Durchgeführte Gefriertrocknungen

*Tab. 4. Freeze-drying experiments*

表 4. 冻干试验

言，这种情况多半是典型的，但对加固过的漆样有时也显示出来。结果，干燥后的漆层对陶质没有丝毫粘合力，从而极易剥落，在通常状态下无法保存。类似的变化在彩绘底层的早期实验研究中曾被观察到。

由于以上情况的存在，运用某种干燥程序以防止干燥漆层脱离本体便很重要。在很大程度上，采用冻干法的实验取得了令人满意的结果（图 10）。用这种干燥方法，样品中所含水分的失去不是经过蒸发（液态>气态），而是经过升华（固态>气态）。因此，在生漆层下水体积的急剧增加得以避免，否则漆层早已脱离本体。生漆层失水过程中出现的微裂隙对于漆层粘附力的丧失也有相当切实的影响，这有助于减少张力，要不然漆层将会卷曲。为了找到最优的失水条件，大量的实验被开展。

如 7.1 和 7.3 两节所描述的那样，对以米浆、兔胶、面粉和鸡蛋蛋白为添加剂的漆样品进行了冻干处理。在此之前，曾用双氧水和氨水溶液将之老化

ger Wasserstoffperoxidlösung. Die Dauer der Behandlung variierte zwischen zwei und fünf Tagen, abhängig vom Grad der Alterung. Während dieser Zeit mußte die Alterungslösung ein- bis dreimal erneuert werden. Ziel war, eine möglichst weitgehende Ablösung der Lackschichten vom Terrakotta-Untergrund zu erreichen, um die Qualität der jeweiligen Festigung und Gefriertrocknung am besten beurteilen zu können.

Bei allen Lackschichten, die als Beimengung Reiskleister enthielten, führte die Alterung zu einer starken Aufhellung der Farbe, während die Lackschichten mit Leimzusatz nur geringfügig heller wurden. Probe GL-05-10 veränderte die Farbe nicht.

Am schnellsten alterte die Probe GR-05-20, die bereits nach eintägiger Behandlung deutliche Auflösungserscheinungen zeigte und weich und hellbraun war. Ebenfalls eine ziemlich schnelle Alterung trat bei den Proben Gl-05-10, GL-06-10 und GL-06-20 ein. Nach 2-3 Tagen lösten sie sich weitgehend von der Terrakotta ab. Die gealterten Schichten waren streifig, fest und zeigten eine Verlängerung in Richtung der Pinselstriche. Probe GL-06-10 und GL-06-20 waren mittelbraun, Probe GL-05-10 blieb dunkelbraun.

Mindestens vier Tage waren nötig, um bei den Proben GR-05-10 und GL-05-20 eine brauchbare Alterung zu erzielen. Die Proben waren danach immer noch sehr stabil, streifig und mittelbraun. Probe GL-05-20 zeigte eine starke Ausdehnung in Richtung der Pinselstriche, Probe GR-05-10 dehnte sich quer zu den Pinselstrichen ein wenig aus. Am schwersten waren die Proben GR-06-10 und GR-06-20 zu altern. Sie waren auch nach einwöchiger Behandlung noch sehr fest, spröde und dunkelbraun.

Die Proben 06-RK-10 und 06-RK-20 waren auf einem etwas spröderen Terrakotta-Untergrund und in einer etwas dünneren Schicht aufgetragen als die bisher beschriebenen Proben. Daher führte bei ihnen die Alterung bereits in drei Tagen zu einer porösen und blasigen Schicht, obwohl sie die gleiche Zusammensetzung hatten wie die Proben GR-06-10 und GR-06-20.

### 7.5 Gefriertrocknung[30, 31]

Die gealterten Lackschichten zeigten alle bereits in feuchtem Zustand eine mehr oder weniger starke Ablösung vom Terrakotta-Untergrund. Ließ man diese Proben bei Raumtemperatur und Normaldruck trocknen, so lösten sie sich fast vollständig vom Ton ab. Die Ränder der Lackschichten wölbten sich dabei auf und bogen sich vom Terrakotta-Untergrund weg, der Lack wurde spröde und leicht zerbrechlich. Dieses Verhalten zeigte sich besonders stark bei nicht gefestigten Lackproben, trat aber auch bei gefestigten Lackschichten noch deutlich auf. Die Folge war, daß die trockenen Lackfilme, die keine Haftung mehr auf der Terrakotta besaßen, extrem leicht abblätterten und in diesem Zustand nicht erhalten werden konnten. Ein ähnliches Verhalten trat in früheren Versuchen bei der Trocknung von Originalgrundierungen auf.

Aufgrund dieser Umstände war es nun wichtig, ein Trocknungsverfahren anzuwenden, durch das die Ablösung der trockenen Schichten verhindert werden konnte. Die Versuche mit der Gefriertrocknung zeigten größtenteils befriedigende Ergebnisse (Abb. 10 a-c). Bei dieser Form der Trocknung wird das in den Proben enthaltene Wasser nicht durch Verdampfen oder Verdunsten (flüssig > gasförmig) entfernt, sondern durch Sublimieren (fest > gasförmig). Dadurch konnte eine starke Volumenvergrößerung des Wassers unter den Lackschichten vermieden werden, welche ein Ablösen gefördert hätte. Ein weiterer,

three days in a porous layer with bubbles, although they had the same composition as samples GR-06-10 and GR-06-20.

### 7.5 Freeze-drying[30, 31]

Allready in a moist state the aged lacquer layers all demonstrated a greater or lesser degree of seperation from the terracotta surface. When these samples were allowed to dry at room temperature and normal pressure, they almost completely seperated from the ceramic. The edges of the lacquer layers curled away from the terracotta surface, the lacquer became brittle and easily breakable. This behaviour was mostly typical on non-fixed lacquer samples, but it sometimes appeared on fixed lacquer samples, too. The consequence was that the dry lacquer layers without any adhesion to the terracotta flaked off extremely easily and could not be preserved in this state. A similar behaviour was observed in earlier experiments concerning the drying of original priming coats.

Due to these circumstances it was important to apply a drying procedure which would prevent separation of the dried layers. To a great extent there were satisfactory results from the experiments with freeze-drying (fig. 10 a-c). With this drying method the water content in the samples was not removed by evaporation (liquid > gaseous) but by sublimation (solid > gaseous). Thus, a great increase of the water volume under the lacquer layers could be avoided, which would have caused their detachment. The formation of micro cracks in the lacquer layers during the drying process was another very positive influence on the adhesion of the layers. This helped to decrease tension, which would otherwise have caused curling of the layers. Numerous drying experiments were performed to find the optimum drying conditions.

The lacquer samples with the additives rice starch, rabbit glue, wheat flour, and egg albumin, described in sections 7.1 and 7.3, were treated after being ageid with hydrogen peroxide/ammonia solution as described in sections 7.2 and 7.4. The initial drying experiment without stabilization of the lacquer layer resulted in badly adhered layers similar to those achieved from drying at room climate. After that, all other samples were stabilized in a moizt state with 10 % gelatine solution before freeze-drying. In most of the experiments they were frozen at -30° C before drying and then put into the vacuum chamber of the freeze-drying equipment. The freezing temperature of the samples during drying was regulated by adjusting the pressure. In order to find the ideal freezing temperature for drying, attempts were made at different pressures corresponding to different freezing temperatures (tab. 4). For the drying experiments the freeze-drying equipment Lyovac GT 2 from AMSCO Finn Aqua was used.

### 7.6 Summary of the drying results

The results gained from the drying experiments can be summarized as follows:

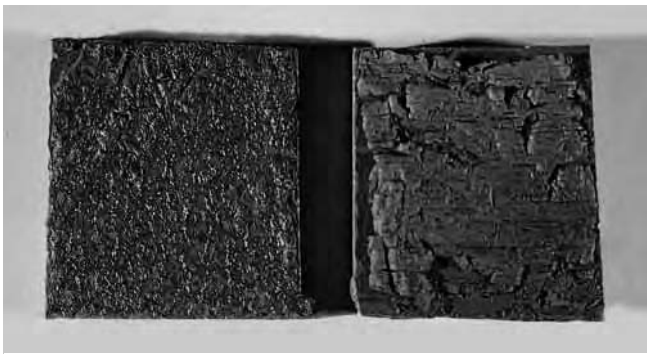
1. Lacquer layers with additives of rice starch, rabbit glue or gelatine, are especially suitable for ageing and freeze-drying. Additives of wheat flour or egg albumin prevent a suitable ageing reaction and thus gave no usable layers for drying.
2. Freeze-drying should only be applied to layers that have been aged to a state at which they are no longer too thick and too stable. The tension within the layers has to be destroyed to a great extent by ageing before freeze-drying is applied.

这一点在 7.2 和 7.4 两节中叙述过。最初的失水实验没有预先稳定漆层，致使其与陶质的粘附力很差，这种现象与室内环境中漆层的失水结果是相似的。自此以后，所有其它样品干燥之前都用 10％ 的明胶溶液在潮湿状态中进行稳定。在大多数实验里，样品在干燥之前先冻至 -30° C 。然后再将之防于冻干设备的真空容器中，干燥期间样品冷冻温度通过调节容器压力进行控制。为了找到干燥时所应有的理想冷冻温度，又针对不同温度尝试了不同的压力。冻干实验所使用的装备是来自 AMSCO Finn Aqua 的 Lyovac GT2 型冻干机。

### 7.6 对干燥结果的概括

干燥实验获得的结果可概括如下:

1. 以米浆、兔胶或明胶为添加剂制得的漆层特别适合老化和冻干。面粉或鸡蛋蛋白两种添加剂阻碍了老化反应，并因此获得对干燥无用的漆层。
2. 冻干法仅用于那些已老化到了不再是太厚和太牢固状态的漆层。也就是说，在冻干之前，漆层间的张力已在很大程度上受到破坏。
3. 冻干前对漆层的加固是必不可少的。没得到加固的漆层冻干时的恶劣效果类似于室温时的效果。
4. 到现在为止，明胶溶液被用作加固剂，实验表明它很宜于这个目的。但是，应当用其它加固剂例如米浆、丙烯酸树脂，或者聚乙烯醇进一步实验。
5. 冻干之前预先在标准压力 (约-20 °C 到-30 °C)下冷冻加固之后的潮湿漆层是绝对必要的。这个冷冻过程不应太长 (20-30 分钟)，否则将形成过大的冰晶。样品的整体必须被全部冻结，如果未冻结样品被放入真空容器，水分的蒸发将在冻干之前开始，这再次破坏了附着于陶质上漆层的稳定性。
6. 对单纯干燥而言，最佳压力在 0.2 到 0.5 mbar 之间 (冰温-36° C 到-27° C)。 少于 0.1 mbar 的压力 (冰温 -42° C) 是不适宜的， 因为它增加了不必要的干燥时间和使得退吸 (化学结合水的迁移) 的危险性存在。在稍微较高的压力 (1 mbar, -20° C) 时，干燥也是可能的，但那样以来就得要两轮干燥循环。
7. 干燥的持续时间特别取决于样品的水含量。由于技术原因， 20-24 小时曾被选定。在这一时间内，一个彻底的干燥过程得以保证，但很可能在一个较短的时间内完成干燥。在将样品与真空泵分离后干燥的完成可以由真空容器中压力变化的程度所决定。
8. 冻干法也成功地应用于陶俑原始底层碎片的加固。



a. nicht gefestigt, Raumklima
*a. without stabilization, normal pressure*
a. 标准压力，未能加固

b. nicht gefestigt, gefriergetrocknet
*b. without stabilization, freeze-drying*
b. 冻干，未能加固

c. gefestigt, gefriergetrocknet
*c. with stabilization, freeze-drying*
c. 冻干，得到加固

Abb. 10 a-c. Proben aus Charge 2 nach Gefriertrocknung
*Fig. 10 a-c. Samples from batch 2 after drying*
图 10 a-c. 冻干后的第 2 批试样

### 7.7 微波干燥

在微波干燥中，包含在所要干燥材料中的水分子被微波辐射的特殊能量激发于振动状态，这样使得热量有了增加。这种热量在样品中的所有部分都是均匀而且强度相同。因此，不会产生温度的差别。从样品的所有部位都有水分的蒸发。根据我们的安排, MIPRO 公司热心地设置了微波装置。该装置允许微波辐射持续

für die Haftung der Schichten sehr förderlicher Effekt war das Entstehen von Mikrorissen in den Lackschichten während des Trocknungsprozesses. Durch sie wurde die Spannung verringert, die sonst das Aufwölben der Schichten bewirkt hätte. Um die optimalen Trocknungsbedingungen zu ermitteln, wurden zahlreiche Trocknungsversuche durchgeführt.

Behandelt wurden die unter 7.1 und 7.3 aufgeführten Lackproben mit den Beimengungen Reiskleister, Hasenleim, Weizenmehl und Eialbumin, nachdem sie, wie unter 7.2 und 7.4 beschrieben, mit Wasserstoffperoxidlöung/Ammoniaklösung gealtert worden waren. Ein erster Trocknungsversuch ohne Festigung der Lackschicht ergab ebenso schlecht haftende Schichten wie eine Trocknung bei Raumklima. Daraufhin wurden alle weiteren Proben vor der Gefriertrocknung in feuchtem Zustand mit 10-prozentiger Gelatinelösung gefestigt. Bei den meisten Versuchen wurden sie vor der Trocknung bei -30°C eingefroren und in gefrorenem Zustand in die Evakuierungskammer der Gefriertrocknungsanlage verbracht. Die Einstellung der Eistemperatur auf den Proben während der Trocknung erfolgte über die Regulierung des Druckes. Um die ideale Eistemperatur für die Trocknung zu ermitteln, wurden Trocknungen bei unterschiedlichen Drücken (entspricht unterschiedlichen Eistemperaturen) durchgeführt (Tabelle 4). Für die Trocknungsversuche wurde die Gefriertrocknungsanlage Lyovac GT 2 der Firma AMSCO Finn Aqua eingesetzt.

### 7.6 Zusammenfassung der Tocknungsergebnisse

Anhand der Ergebnisse, die bei den Trocknungsversuchen erzielt wurden, können folgende Aussagen über die Gefriertrocknung von Qi-Lack-Schichten gemacht werden:

1. Lackschichten mit Beimengungen von Reiskleister oder Hasenleim bzw. Gelatine eignen sich bevorzugt zur Alterung und Gefriertrocknung. Beimengungen von Weizenmehl oder Eialbumin verhindern ein günstiges Alterungsverhalten und somit brauchbare Schichten für die Trocknung.
2. Für die Gefriertrocknung eignen sich nur Schichten, die so weit gealtert sind, daß sie nicht mehr zu dick und zu stabil sind. Die Spannung in den Schichten muß durch die Alterung bereits weitgehend zerstört sein.
3. Eine Festigung der Lackschichten vor der Gefriertrocknung ist unverzichtbar. Nicht gefestigte Schichten zeigen ein ähnlich unbrauchbares Verhalten wie nicht gefestigte Schichten, die bei Raumklima getrocknet wurden.
4. Als Festigungsmittel wurde bisher Gelatine-Lösung verwendet, die sich für diesen Zweck auch sehr gut eignete. Es sollten allerdings noch Versuche mit anderen Festigungsmitteln wie Stärke, Acrylharz oder Polyvinylalkohol unternommen werden.
5. Es ist unbedingt nötig, die gefestigten, feuchten Lackschichten vor der Gefriertrocknung bei Normaldruck einzufrieren (ca. -20°C bis -30°C). Der Einfriervorgang sollte nicht zu langsam ablaufen (20-30 Minuten), um keine zu großen Eiskristalle zu erhalten. Die Proben müssen vollständig durchgefroren sein. Werden nicht eingefrorene Proben unter Vakuum gebracht, setzt vor dem Einfrieren eine Verdampfung des Wassers ein, die die Fixierung der Schichten auf der Terrakotta wieder zerstört.
6. Der für eine einmalige Trocknung am besten geeignete Druck liegt zwischen 0,2 und 0,5 mbar (Eistemperatur -36°C bis -27°C). Ein Druck von weniger als 0.1 mbar (Eistemperatur -42°C) ist ungeeignet, da er die Trocknungszeit unnötig ver-

3. A fixing of the lacquer layers before freeze-drying is indispensable. Non-stabilized layers show an unsuitable reaction similar to that of non-stabilized layers which were dried at room temperature.
4. Until now a gelatine solution was used as a consolidant agent; it proved very suitable for this purpose. However, experiments should still be done using other consolidants such as starch, acrylic resin, or polyvinyl alcohol.
5. It is absolutely necessary to freeze the fixed, moist lacquer layers at normal pressure (about -20° C to -30° C) before freezing-drying. The process of freezing should not be too long (20-30 minutes), otherwise too large ice crystals are obtained. The whole volume of the samples has to be frozen thoroughly. If non-frozen samples are put into vacuum, an evaporation of the water begins before freezing, which again destroys the stabilization of the layers on the terracotta.
6. The optimum pressure for a single drying is between 0.2 and 0.5 mbar (ice temperature: -36° C to -27° C). A pressure of less than 0.1 mbar (ice temperature -42° C) is unsuitable, because it increases the drying time unnecessarily and harbors the danger of desorption (removal of chemically bound water). It is also possible to dry at a slightly higher pressure (1 mbar, -20° C), but then two drying cycles are necessary with newed fixing between them.
7. The duration of drying depends especially on the water content of the samples. For technical reasons 20-24 hours were chosen. Within this time, a complete drying is assured, but probably it is already achieved within a shorter period. The completion of drying can be determined from the degree of pressure change in the sample chamber after separating it from the vacuum pump.
8. The freeze-drying method was also successfully applied for the fixing of fragments of the original priming coat of the clay warriors.

### 7.7 Microwave drying

In microwave drying, the water molecules contained in the drying material are set in oscillation by microwave radiation of a particular energy, which causes an increase in heat. This heat is uniform and equally intense in all parts of the sample. Thus, no temperature differences occur. There is an even evaporation of the water from all parts of the sample. The microwave device, which was kindly put at our disposal by MIPRO, allowed the continuous control of duration and energy (temperature) of the microwave radiation. Thus it was possible to achieve low degrees of heating and mild drying. However, this method was not suitable for drying of aged lacquer layers. No satisfactory fixation of the layers on the terracotta could be achieved independently from a fixation of the samples by gelatine solution. The main reason for this was that the heating caused an evaporation of the water, resulting in an extreme increase of volume. The fact that all parts of the sample were heated at the same time and no temperature differences occurred as with external heating did not reduce this problem. Even when the equipment was controlled very carefully the drying results were as unsatisfactory as those from drying at room climate.

## 8. Summary of the investigation results

Qi-lacquer layers were successfully aged by treatment with a mixture of ammonia solution and hydrogen peroxide solution in

时间和能量(温度)的持续控制，因此借助于它可以获得较低的加热程度和柔和的干燥。从用明胶溶液加固的样品来看，对于陶质上漆层的加固没有获得任何令人满意的效果。究其主要原因是加热致使水分蒸发，导致水体积的剧增。样品所有部分都被同时加热并且与外表的加热不产生温差这一事实并没有减少这一问题。即使设备被很好地控制，干燥结果仍与在室内气候中干燥的结果一样不令人满意。

## 8. 调查结果总述

经过氨水和双氧水的处理，样品漆层变得与 2000 年前陶俑上附着的漆层具有相似性。这种老化办法是成功的，人工老化漆层与原始彩绘底层的红外光谱相似，这可视作陶俑底层由生漆构成的一个依据。

针对酯类官能团的含氧酸实验是调查老化漆层官能团的另一方法。羟氨酸铁(III)络合物的红颜色可用紫外线测量进行探测。这一结果表明老化漆层中存在羰基酯。

用不同胶结物质掺入生漆涂层，目的是为了记录混合漆层与纯生漆相对照的红外光谱的变化。实验表明，既使 10 %的胶结物质也不会引起红外光谱大的变化，以至从有关胶结物质添加剂的红外光谱几乎得不出什么结论。

为了详细地调查日本漆的聚合机理，不同的化学物质被加入生漆之中。这些添加剂被认为加速或减缓了原子团的聚合，或者改变了生漆汁的 pH 值。原子团激发剂引起的硬化的大大加速和原子团阻聚剂引起的硬化的轻微减缓因此被观察到。同样，较高或较低的 pH 值也改变了生漆的聚合速率。这些变化表明，对于日本漆的聚合，原子团和离子的两方面的作用机理都是同时存在的。

调查的另一目的是为了找到对于陶俑表面附着的老化漆层的脱水程序，按照这种方法可使得漆膜与陶体产生最佳的粘结力。为此，大量加有胶结添加剂的生漆混合物被涂刷于陶板上，再进行硬化、老化，有些作稳定处理，有些则不，然后在标准大气压下放入冻干设备或微波装置中进行干燥。冻干法看来是最好的方法。特别是，用米浆或兔胶作为添加剂并加固的漆层在冻干之后显示出与陶质表面的很好的粘接力。这种方法也成功地用于陶俑体表原始底层碎片的加固。

参考文献：诸见附于书末的 Literaturverzeichnis 。

(英译汉：周铁 (1. - 5.1.)；何帆 (5.2. - 8.))

längert und die Gefahr von Desorption (Entfernung chemisch gebundenen Wassers aus den Proben) birgt. Es ist auch möglich, bei etwas höherem Druck zu trocknen (1 mbar, Eistemperatur -20° C), dann sind aber zwei Trockengänge mit dazwischenliegender Nachfestigung nötig.

7. Die Dauer der Trocknung hängt in erster Linie vom Wassergehalt der Proben ab. Es wurden aus arbeitstechnischen Gründen bisher 20-24 Stunden gewählt. In dieser Zeit ist eine vollständige Trocknung gesichert. Sie tritt aber wahrscheinlich schon nach kürzerer Zeit ein. Der Endpunkt der Trocknung kann anhand des Druckanstieges in der Probenkammer nach Abtrennen der Vakuumpumpe bestimmt werden.
8. Das Gefriertrocknungsverfahren wurde auch mit Erfolg bei der Festigung von Fragmenten der Originalgrundierung der Tonkrieger angewendet.

### 7.7 Mikrowellentrocknung

Bei der Mikrowellentrocknung werden die Wassermoleküle, die im Trockengut enthalten sind, durch Mikrowellenstrahlung bestimmter Energie in Schwingungen versetzt, durch die eine Erwärmung hervorgerufen wird. Diese Erwärmung ist an allen Stellen der Probe gleichzeitig gleich stark. Somit treten keine Temperaturdifferenzen auf. Es findet eine gleichmäßige Verdampfung des Wassers aus allen Bereichen der Probe statt. Mit dem Mikrowellengerät, das von der Firma MIPRO für die Versuche zur Verfügung gestellt wurde, konnten Dauer und Energie (Temperatur) der auf das Trockengut einwirkenden Mikrowellenstrahlung stufenlos reguliert werden. Dadurch war es möglich, nur eine geringe Erwärmung des Wassers zu erreichen, was eine schonende Trocknung ermöglichen sollte.

Für die Trocknung von gealterten Lackschichten war diese Methode jedoch nicht geeignet. Unabhängig von einer Festigung der Proben mit Gelatine-Lösung konnte keine befriedigende Fixierung der Schichten auf der Terrakotta erreicht werden. Der Grund dafür liegt hauptsächlich darin, daß durch die Erwärmung eine Verdampfung des Wassers stattfindet, was eine extreme Volumenvergrößerung zur Folge hat. Daran ändert auch die Tatsache nichts, daß sich bei der Behandlung mit Mikrowellen die Probe an allen Stellen gleich schnell erwärmt, so daß keine Temperaturdifferenzen auftreten wie bei einer Erhitzung von außen. Die Trocknungsergebnisse waren auch bei sehr behutsamer Steuerung des Gerätes genauso unbefriedigend wie bei einer Trocknung im Raumklima.

## 8. Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse

Es ist gelungen, neue, ausgehärtete Qi-Lack-Schichten durch Behandlung mit einer Mischung aus Ammoniaklösung und Wasserstoffperoxidlösung derart künstlich zu altern, daß sie der Qi-Lack-Grundierung der mehr als 2 000 Jahre alten Terrakotta-Krieger ähnlich wurden. Die Übereinstimmung der IR-Spektren der künstlich gealterten Lackschichten mit den IR-Spektren der Originalgrundierung kann als Nachweis angesehen werden, daß es sich bei der Grundierung der Tonfiguren um Qi-Lack handelt.

Zum Nachweis funktioneller Gruppen im gealterten Lack wurde der Hydroxamsäure-Test angewandt, mit dem die Anwesenheit von Ester-Gruppen bestätigt werden kann. Die Rotfärbung durch einen Hydroxamsäure-Eisen(III)-Komplex konnte mittels UV-Messung nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß im gealterten Lack Carbonsäureester vorhanden sind.

Es wurden Lackaufstriche mit unterschiedlichen Bindemittelbeimengungen hergestellt, und die Veränderung ihrer IR-Spektren gegenüber dem von reinem Rohlack dokumentiert. Es zeigte sich, daß selbst Bindemittelbeimengungen von 10 % im IR-Spektrum keine wesentliche Veränderung hervorrufen, so daß anhand von IR-Spektren Rückschlüsse auf Bindemittelzusätze kaum möglich sind.

Um den Mechanismus der Polymerisation im Japanlack näher zu untersuchen, wurden dem Rohlack verschiedene chemische Verbindungen zugesetzt, durch die eine radikalische Polymerisation beschleunigt oder gehemmt werden kann, oder die den pH-Wert des Lackes stark verändern. Dabei konnte eine starke Beschleunigung der Aushärtung durch Radikalstarter und eine schwache Verlangsamung durch Radikalfänger festgestellt werden. Ebenso verändert ein höherer oder niedrigerer pH-Wert die Polymerisationsgeschwindigkeit. Die Betrachtung der einzelnen Veränderungen läßt den Schluß zu, daß bei der Polymerisation von Japanlack (Qi-Lack) ein radikalischer Mechanismus neben einem ionischen Mechanismus vorliegt.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit war es, für gealterte Lackschichten auf Terrakotta-Untergrund eine Trocknungsmethode zu finden, durch die die größtmögliche Haftung der trockenen Lackfilme auf der Terrakotta erreicht werden konnte. Dafür wurden zahlreiche Lackmischungen mit unterschiedlichen Bindemittelbeimengungen auf Terrakottaplättchen aufgestrichen, ausgehärtet, gealtert, gefestigt oder nicht gefestigt, und bei Normaldruck, in der Gefriertrocknungsanlage oder im Mikrowellengerät getrocknet. Dabei stellte sich die Gefriertrocknung als die beste Methode heraus. Besonders gefestigte Lackfilme mit Reiskleister oder Hasenleim als Beimengung zeigten nach der Gefriertrocknung eine sehr gute Fixierung auf dem Terrakottaträger. Dieses Verfahren wurde auch mit Erfolg bei der Festigung der Grundierung von Fragmenten der originalen Tonkrieger angewendet.

a way that they became similar to the Qi-lacquer primer on the more than 2 000 year old terracotta warriors. The similarity of the IR-spectra of the artificially aged lacquer layers and the IR-spectra of the original primer can be seen as a proof that the priming of the clay figures consists of Qi-lacquer.

The hydroxamic acid test for ester groups was another method for the detection of functional groups in aged lacquer. The red colour of a hydroxamic acid-iron(III)-complex could be detected by means of UV-measurement. This result showed that there were carboxylic esters in the aged lacquer.

Lacquer spreads with different admixtures of binding media were produced to document the changes of their IR-spectra compared to the spectra of pure raw lacquer. It was shown that even 10 % admixtures of binding media did not cause an essential change of the IR-spectrum, so that conclusions from the IR-spectra about bonding agent additives were hardly possible.

In order to investigate the mechanism of the polymerization of Japanese lacquer in detail, various chemicals were added to the raw lacquer. The additives were supposed to accelerate or to inhibit a radical polymerization, or to change the pH-value of the lacquer. Great acceleration of the hardening by radical initiators and a small retardation by radical inhibitors were thereby observed. Likewise, a higher or lower pH-value changed the polymerization rate. These changes prove that for the polymerization of Japanese lacquer (Qi-lacquer) it is possible that both a radical and an ionic mechanism exist simultaneously.

Another aim of the investigation was to find a drying procedure for aged lacquer layers on a terracotta surface which should result in an optimum adhesion of the dry lacquer films on the terracotta. To achieve this, numerous lacquer mixtures with different bonding agent additives were spread on terracotta tiles, hardened, aged, stabilized or not stabilized, and dried at normal pressure in freeze-drying equipment or in a microwave device. Freeze-drying was found to be the best method. In particular fixed lacquer films with rice starch or rabbit glue as additives showed a very good adherence on the terracotta surface after freeze-drying. This method was also successfully applied for the fixing of fragments of the original priming coat of the clay warriors.

(Translated from the German by Bruno Stöckle)

西蒙　张志军　周铁　赫尔姆

# 秦俑底层的自然科学研究

General der Terrakottaarmee des Ersten Chinesischen Kaisers Qin Shihuang

*General from the terracotta army of the First Chinese Emperor Qin Shihuang*

秦始皇帝兵马俑军阵中的将军俑


## 摘要

秦俑彩绘尤其是彩绘底层对湿度变化非常敏感，在出土后的失水过程中，残存于陶俑表面的彩绘层会受到严重危害而脱落。为了找到恰当的方法以妥善地保护秦俑彩绘，对陶俑的发掘进度已于几年前减缓，并且在陕西省文物局与巴伐利亚州文物保护局合作研究项目中，将秦俑彩绘保护及与其相关的底层，颜料以及陶质的结构和成份列为重点研究课题。

可溶性试验表明，底色层对溶剂保持高度的稳定，因此，我们首先排除了需要溶解样品的分析方法，重点考虑并选定了下列一些最有可能解决问题的方法：傅立叶变换红外光谱法（FT-IR），固态核磁共振波谱（$^{13}C$ CP/MAS），热解气相色谱法（pyrolysis-gas chromatography）等等。就红外光谱来讲，我们试用了不同的技术，对用下列几项技术测得的三种图谱进行了相互对比研究。其一为常规的溴化钾-压片技术；另外一项是在 FT-IR 显微镜下，分别通过氯化钠-视窗及微型金刚石砧槽这两种手段而实现的薄膜透射技术。气相色谱--质谱联用分析法（GC/MS），一般需要将试样转化为易挥发物，为了确定底层中可能使用过的作为粘合材料的添加物，我们用这种方法进行了初步实验。利用扫描电镜（SEM）的一些方法，圆满地完成了底层表面的观察及水蒸汽吸收等温线的测量。


## 前期研究

从项目的一开始，秦俑的底层结构成份就被列为研究的重点。在中国的发掘报告中，根据 FT-IR 光谱，认定底层为“金合欢胶”，即一种阿拉伯树胶。[1] 主要的吸收峰位于 1570，1400 以及 1010 $cm^{-1}$ 处，这的确与树胶类物质的光谱相似。有人在文献中[2]指出，长期以来，或许由于误译，用于描述底层成份的术语是不明确的，不能准确地区分“胶”，“树脂”以及“树胶”等词的含义。最初的 FT-IR 光谱与日本漆的参照光谱非常相似。[3] 在确定东亚漆的结构和成分方面，湿化学分析法证明是无效的。[4] 因此也得不出最终的结论。此外，底层中是否还可能

1 *Qin Shihuangling* 1988.
2 THIEME 1993.
3 CHRISTOPH HERM, *Analyse der Malmaterialien,* in diesem Arbeitsheft. Vgl. auch HERM U. A. 1995.

*

1 *Qin Shihuangling* 1988.
2 THIEME 1993.
3 CHRISTOPH HERM, *Analysis of Painting Materials,* in this publication. See also HERM ET AL. 1995.
4 RING 1995.

*

1 秦始皇陵兵马俑坑一号坑发掘报告 1974~1984, 1988 年。
2 THIEME 1993 。
3 赫尔姆，彩绘材料分析，本报告集；另请参见 HERM ET AL. 1995 。
4 RING 1995 。

**Stefan Simon, Zhang Zhijun, Zhou Tie, Christoph Herm**

# Naturwissenschaftliche Untersuchungen an der Grundierung der Tonfigurenarmee

## *Scientific Investigations of the Ground Layer of the Terracotta Figures*

### Einleitung

Die Farbfassung und insbesondere die Grundierung der Tonfiguren aus dem Grab des Ersten Kaisers Qin Shihuang sind extrem empfindlich gegenüber Luftfeuchtigkeitsschwankungen. Die Austrocknung unmittelbar nach dem Ausgraben gefährdet die Reste der Farbfassung. Damit geeignete Konservierungsmethoden entwickelt werden können, wurden die Ausgrabungsarbeiten vor einigen Jahren verlangsamt. Die Aufklärung von Struktur und Zusammensetzung der Grundierung und der Malschichten, aber auch des Terracottaträgers bildet einen Schwerpunkt im Rahmen des gemeinsamen Forschungsprogramms des Ministeriums für Kulturgüter der Provinz Shaanxi und dem Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege.

Löslichkeitstests wiesen die hohe Beständigkeit der Grundierungsschicht gegen Lösungsmittel nach und schlossen Analysemethoden aus, die das Auflösen der Probe erfordern. Daraufhin wurden Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR), Festkörper-Kernresonanzspektroskopie ($^{13}$C-CP/MAS) und Pyrolyse-Gaschromatographie eingesetzt. Im Bereich der Infrarotspektroskopie wurden verschiedene Verfahren erprobt. Spektren, welche mit der traditionellen Präparation als Kaliumbromid-Preßtablette gewonnen wurden, konnten mit Transmissionsspektren von Filmen unter dem FT-IR-Mikroskop, zwischen Natriumchlorid-Fenstern oder in der Miniatur-Diamantzelle, verglichen werden. Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS), die eine Umsetzung der Probe in flüchtige Produkte voraussetzt, wurde als Vortest auf eventuelle Bindemittelzusätze zur Grundierung eingesetzt. Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Messungen der Wasserdampfadsorptionsisothermen ergänzten die Untersuchungen.

### Erste Untersuchungen

Die Zusammensetzung der Grundierungsschichten auf den Terracottafiguren stand von Beginn des Projekts an im Mittelpunkt des Interesses. Im chinesischen Grabungsbericht wurden IR-Spektren der Grundierung als „Acacia Senegal“, d. h. Gummi Arabicum, interpretiert.[1] Breite Absorptionsbanden bei 1 570, 1 400 und 1 010 cm$^{-1}$ ähneln tatsächlich Spektren von Pflanzengummen. Literaturstudien[2] ergaben dann, daß möglicherweise durch Übersetzungsfehler die Bezeichnungen der Bestandteile der Grundierung lange Zeit unklar blieben. Begriffe wie Leim, Harz und Gummen konnten nicht sicher gegeneinander abgegrenzt werden. Die ersten FT-IR-Spektren zeigten deutliche Ähnlichkeit zu Vergleichsspektren von Japanlack.[3] Naßchemische Analysen erwiesen sich für die Bestimmung der Struktur und Zusammensetzung von asiatischem Lack als nicht erfolgreich.[4] Somit konnte kein abschließendes Ergebnis gefunden werden. Weiterhin war unklar, ob möglicherweise weitere Bin-

### Introduction

The polychromy and especially the primer of the terracotta army figures of the First Emperor Qin Shihuang are extremely sensitive to humidity changes. The excavation leads to the drying out of the figures. The remnants of the paint layers are then extremely endangered and detach easily. In order to develop suitable methods of conservation, the excavation work on the figures was slowed down several years ago. Consequently, within the framework of the joint research programme between the Ministry of Cultural Properties of Shaanxi Province and the Bavarian State Conservation Office, the structure and the composition of the primer and painted layers as well as of the underlying terracotta were focus of interest.

Solubility tests showed the high resistance of the primer towards solvents and ruled out further analytical methods which require dissolution of the sample. It was decided to focus on Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), solid state nuclear magnetic resonance spectroscopy ($^{13}$C CP/MAS), and pyrolysis-gas chromatography (PyGC) as the most promising methods. In the field of infrared spectroscopy different measuring techniques were tested. Results obtained by the traditional KBr-pellet-technique were compared to spectra obtained by transmission of films in the FT-IR microscope, between sodium chloride-windows as well as in the miniature diamond anvil cell. Gas chromatography/mass spectrosmetry (GC/-MS), which requires the transformation of the substrate to volatile compounds, was used in a preliminary test to determine eventual additives in the binding medium of the ground layer. The investigations were completed by observations in the scanning electron microscope (SEM) and measurements of water vapour adsorption isotherms.

### Previous Investigations

The structural composition of the ground layer covering the terracotta figures has been in the focus of interest from the very start of the project. In the Chinese excavation report FT-IR spectra of the primer have been interpreted as ‘Acacia Senegal’, which means Arabic gum.[1] The absorption peaks at 1 570, 1 400 and 1 010 cm$^{-1}$ in fact are similar to those shown by vegetable gums. Literature studies[2] revealed that probably due to translation difficulties the terminology for the ground layer components was unclear for a long time: The use of the terms glue, resin and gum cannot be differentiated reliably. FT-IR-spectra recorded at the beginning of the investigations at the Bavarian State Conservation Office showed a similarity in comparison to the spectra of Japanese lacquer.[3] Trials with liquid chemical methods failed in the determination of the lacquer structure and compounds.[4]

存在其它的粘合剂添加物，也不清楚。利用红外光谱法，甚至从未能将人工漆中的添加物测定出来，尽管这些漆样完全是按照传统的规程制作的。[4]

## 东亚漆的成份

东亚漆是由一种遍布于远东地区的漆树的浆液制成的，漆树原汁一般要经过下述预处理，在良好地接触空气及 30-45° C 条件下搅拌数小时。在中国，将其用作生活用具及艺术品的装饰、保护涂层已有七千多年的历史。[5] 这类漆是通过氧化引起的聚合作用而固化的。漆树汁为(淡土黄色)乳液，其中含有水份(20-25 %), 漆酚(65-70 %), 树胶质、含氮物 (3-8 %)以及含铜漆酶(不超过 1 %)。[6] 漆酚主要由下列四种 3--十五烷基邻苯二酚的混合物构成(见图 2)。[7] 干燥初期，在漆酶的作用下漆酚被氧化成相应的醌类。接着形成的醌经过非酶交联反应生成二聚体，该反应也许是受到水的催化。在一个醌分子与芳环或与一个漆酚分子的不饱合侧键之间，进行了 C-C 或 C-O 的偶联。[8] 反应机理摘自熊野溪从 [6]，如图 1 所示。或许由于漆汁的低 pH 值的原因，主导着这种综合单体反应的 C-O 键在天然生漆中似乎受到了抑制。[4] 漆的树胶质组分中的碳水化合物结构可能充担了这些聚合链的交联构架，从而增强了漆固化后的优良耐久性。[9]

## 漆胶的制备

这些组分在不同的溶剂中溶解度各异，因而可以从生漆中分离出来。“树胶质”则可分为 80 % 水溶性物质和 20 % 的水不溶物。[6] 为了得到其中的水溶性组分，以试验其加固秦俑底层的可能性，我们做了从生漆汁中萃取树胶质的实验。生漆中这种水溶性组分(多糖类)在下文中统一称之为“漆胶”。

## 实验

采用了下述两种不同的方法从生漆汁中提取漆胶。全部过程应在通风橱内进行，以免发生过敏。

*内酮和水的分离根据文献规程*[6]

1. 脱水：将盛有生漆的蒸发皿在沙浴上加热脱水，温度应不超过 105° C，直至失重约 20 %。此时生漆开始氧化而变为深棕色。

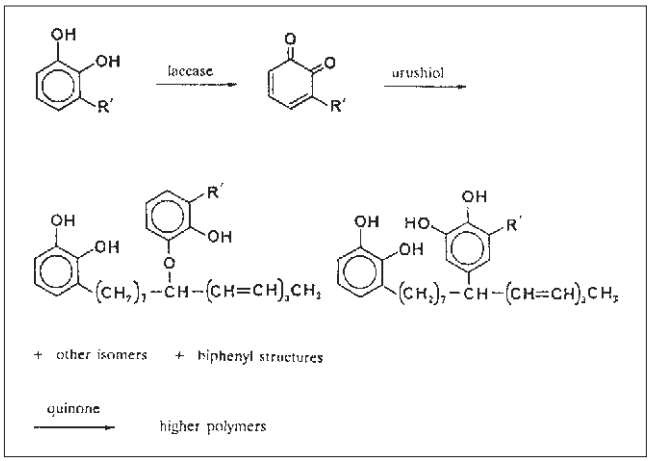



Abb. 1. Polymerisationsreaktionen von Urushiol in asiatischem Lack (nach LAMBERT U. A. 1991)

*Fig. 1. Polymerisation reactions of urushiol in East Asian lacquer (according to LAMBERT ET AL. 1991)*

图 1. 东亚漆中漆酚的聚合反应(根据 LAMBERT ET AL. 1991)

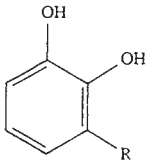
4 RING 1995.
5 Vgl. LIN CHUNMEI, *Geschichte der Lackverwendung in China,* in diesem Arbeitsheft.
6 KUMANOTANI U. A. 1978.
7 SUNTHANKAR/DAWSON 1954.
8 TAKADA U. A. 1988.
9 LAMBERT U. A. 1991.

*

5 See LIN CHUNMEI, *The History of the Use of Lacquer in China,* in this publication.
6 KUMANOTANI ET AL. 1978.
7 SUNTHANKAR/DAWSON 1954.
8 TAKADA ET AL. 1988.
9 LAMBERT ET AL. 1991.

*

5 参见林春美，中国古代的漆与漆彩陶，本报告集。
6 KUMANOTANI ET AL. 1978。
7 SUNTHANKAR/DAWSON 1954。
8 TAKADA ET AL. 1988。
9 LAMBERT ET AL. 1991。




| | |
|---|---|
| $R = (CH_2)_{14}\text{-}CH_3$ | 5% |
| $R = (CH_2)_7\text{-}CH{=}CH\text{-}(CH_2)_5\text{-}CH_3$ | 27% |
| $R = (CH_2)_7\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}(CH_2)_2\text{-}CH_3$ | 11% |
| $R = (CH_2)_7\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_3$ | 48% |
| R = $C_{16}$-Seitenkette / *$C_{16}$-side chain* / 十六碳侧链 | 3% |
| R = $C_{17}$-Seitenkette / *$C_{17}$-side chain* / 十七碳侧链 | 1% |

Abb. 2. Strukturformel von Urushiol (nach RING 1995)

*Fig. 2. Structure formula of urushiol (according to RING 1995)*

图 2. 漆酚结构(根据 RING 1995)

demittelzusätze in der Grundierungsschicht vorlagen. Es gelang jedoch nicht einmal, mit Hilfe der IR-Spektroskopie Zusätze in künstlichen Lackgemischen wiederzufinden, die nach traditionellen Vorschriften hergestellt worden waren.[4]

## Zusammensetzung des asiatischen Lackes

Asiatischer Lack wird aus dem Milchsaft des in Ostasien verbreiteten Lackbaumes (*Rhus vernicifera* D. C. oder *Toxicodendron verniciflua*) durch Erwärmen auf 30-45° C und mehrstündiges Rühren an der Luft hergestellt. Seit mehr als 7 000 Jahren wird Lack in China als schützende und dekorative Beschichtung für Gebrauchs- und Schmuckgegenstände verwendet.[5] Die Härtung der Lackschicht geschieht durch oxidativ gestartete Polymerisation. Der Milchsaft des Lackbaumes ist eine Emulsion aus 20-25 % Wasser, 65-70 % Brenzkatechinderivaten (Urushiol), 3-8 % Polysacchariden (Gummen) und Stickstoffverbindungen, darunter das kupferhaltige Enzym Laccase (unter 1 %).[6] Urushiol stellt hauptsächlich eine Mischung der in Abbildung 2 wiedergegebenen 3-Pentadecyl-Brenzkatechine dar.[7]

Im Frühstadium der Lufttrocknung wird Urushiol in Gegenwart von Laccase zu den korrespondierenden ortho-Chinonen oxidiert. Daran schließen sich nichtenzymatische Kopplungsreaktionen der Chinone an, die vielleicht durch Wasser katalysiert werden. Es werden C-C- und C-O-Bindungen zwischen einem Chinonmolekül und dem aromatischen Ring oder der ungesättigten Seitenkette eines Urushiolmoleküls geknüpft.[8] Zum Reaktionsmechanismus nach Kumanotani[6] siehe die Abbildung 1. Die in der Reaktion synthetischer Monomere dominierende CO-Kopplung ist im natürlichen Lack unterdrückt, vermutlich wegen des niedrigen pH-Werts im Lacksaft.[4] Kohlenhydrate aus den gummenartigen Bestandteilen des Lacksafts können als Verzweigungskomponenten im polymeren Gerüst fungieren und damit die vorzügliche Beständigkeit des ausgehärteten Lackfilms erhöhen.[9]

## Gewinnung von Lackgummen

Die Bestandteile des rohen Lacksafts unterscheiden sich in der Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln und können daher aus dem Lacksaft abgetrennt werden. Die gummenartigen Stoffe teilen sich ihrerseits in 80 % wasserlösliche und 20 % unlösliche Anteile auf.[6] Es wurde versucht, die gummenartigen Substanzen aus dem Lacksaft zu isolieren, um ein wasserlösliches Mittel zur

However, until then no final evidence for this assumption could be obtained.

Besides this, further attention was paid to the eventual presence of additives in the primer. However, even in reference samples prepared by using traditional recipes[2] it was not possible to relocate the different additives by means of infrared spectroscopy.[4]

## The Composition of East Asian Lacquer

East Asian lacquer is made from the sap of trees (*Rhus vernicifera* D. C. or *Toxicodendron verniciflua*) growing throughout the Far East. The lacquer is produced by heating the sap to 30-45° C and stirring for several hours. It has been used in China for more than 7 000 years as a decorative and protective coating for both normal commodities and jewellery.[5] The hardening of oriental lacquer occurs by oxidation-induced polymerisation. The sap of the lacquer tree is a latex containing 20-25 % water, 65-70 % catechols (Urushiol), 3-8 % polysaccharides (gummy substances), and nitrogenous substances like the copper containing enzyme laccase (less than 1 %).[6] Urushiol consists mainly of a mixture of four different 3-pentadecylcatechols as presented in Figure 2.[7]

In an early stage of drying in the air, urushiol is oxidised to the corresponding chinones in the presence of laccase. A quinone which is then formed subsequently undergoes the non-enzymic coupling reaction that might be promoted in the presence of water, leading to dimers. The reaction mechanism according to Kumanotani[6] is presented in Figure 1. Two modes of coupling are shown, either by C-O or by C-C bond formation between a chinone molecule and another aromatic ring or an unsaturated urushiol side chain.[8] C-O bond formation, dominating the synthetic reaction, seems to be suppressed in natural raw lacquer, probably due to the low pH-value of lacquer sap.[4] Carbohydrates from the gum component of lacquer sap can serve as building blocks for cross linking of these polymeric chains and enhance the famous durability of the hardened lacquer.[9]

## The Preparation of Lacquer Gum

The components of raw lacquer sap vary in solubility in different solvents and thus can be separated. The polysaccharides can be distinguished in 80 % water soluble and 20 % water insoluble matter.[6] In order to gain a water soluble agent that might consolidate the ground layers on the terracotta fragments, experiments were made to extract the water soluble gummy substances from raw lacquer sap. This water soluble fraction of the lacquer sap (polysaccharides) is called lacquer gum in the following.

### Experimental Procedures

Two different procedures were tried to gain the lacquer gum from raw lacquer sap. It is recommended that all processes are carried out in a ventilated hood to avoid allergic reactions.

*Separation with acetone and water (in general following the literature[6])*

1. Dewatering: Raw lacquer sap is concentrated by heating in an evaporation dish on a sand bath until the weight loss is about 20 %. The temperature of the sap may not exceed 105° C. Al-

2. 分离：将脱水的生漆溶入丙酮(5 倍生漆的量)，用吸滤器抽滤，再用丙酮反复清洗滤渣，直至其颜色变为灰白为止(LGD 组分)；滤液为深棕色(LGA 组分)。将滤渣在水中加热溶解并抽滤；再将滤渣用水清洗 4-5 次，得到浅黄色滤液。
3. 干燥：将滤液在烧杯中加热至 105° C 蒸发，最后用蒸发皿在沙浴上加热(105° C)蒸发，直至变为固体并恒重。得到的浅棕黄色固体即所谓漆胶(LGW 组分)；产率：3.9 %。

*一步分离法*

虽然这种漆胶分离方法只是作为备用，但为了简化文献中的方法，我们用水和非极性溶剂同步法进行了试验。

1. 用水和与水不混溶的有机溶剂(如乙醚)，各以 10 倍于生漆的量与生漆一起在分液漏斗中混合。震荡后分成三相：有机相，乳液，水相。
2. 将乳液用水洗两遍。从乳液中分出清亮的水相，并将此水相与从 1 中得到的水相并在一起。然后再将乳液与半量的丙酮相混，分出上层的棕色液，并将其与由 1 得到的有机相合在一起。

蒸发三个相后得到下列产物：

合并在一起的有机相：棕色、粘液状(54 %)，可能为漆酚(LSE)。

合并的水相：浅棕色固体(6 %)，漆胶(LG)；

从 2 而得的分散相：深棕色固体(15 %)，可能为混合物 (LSD)。

总得率为 75 %，符合漆汁的含固量(75-80 %)。用这种方法可以直接从漆汁中分离出约 6 % 的水溶性成份(LG)。根据 FT-IR 光谱不难断定，水溶性物质主要由漆汁中的碳水化合物组成，有机相则提供了漆酚。

红外光谱法

为了测定由上述方法分离出的生漆的各种组分，我们对每个组分都作了 FT-IR 光谱分析(用 KBr 压片技术)。将溶液状态的组分滴在 KBr(溴化钾)上，蒸发后制成薄片试样；固体状态的(LGD 和 LG)直接作成 KBr-压片。为了观察、对比方便，所有试样的光谱合印在一起(参看图 3)。单个光谱复制在附录中。它们可分为下述两种谱图类型：

1. 有相对尖锐谱带的不连续谱图，烃链含量高(高强度吸收：$\nu_{CH}$ =2925/2852 $cm^{-1}$，$\delta_{C-H}$=1455 $cm^{-1}$)，以及 1710-1600 $cm^{-1}$ 区间的附加吸收带：组份 LGD，LGA。

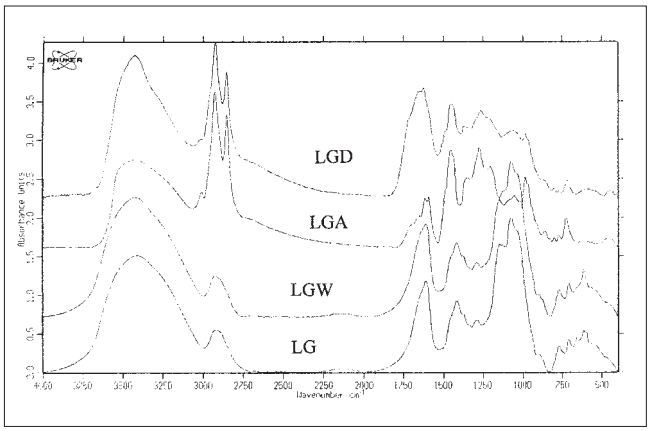



Abb. 3. FT-IR-Spektren der abgetrennten Lackbestandteile (LG = Lackgummen aus der einstufigen Trennung; LGW = Lackgummen aus der Literaturvorschrift mit Aceton/Wasser; LGD = wasserunlösliche Fraktion aus der Literaturvorschrift; LGA = Aceton-lösliche Fraktion aus der Literaturvorschrift)

*Fig. 3. FT-IR-spectra of the separation products from lacquer sap (LG = lacquer gum from the one-step-separation; LGW = lacquer gum from acetone/water separation according to the literature; LGD = water-dissoluble fraction from acetone/water separation; LGA = acetone-soluble fraction from acetone/water separation)*

图 3. 生漆汁的分离产物的 FT-IR 光谱 (LG:一级分离的漆胶； LGW:水溶性组分，靠丙酮/水的分离途径得到的漆胶；LGD:由丙酮/水分离法得到的非水溶性组份； LGA:源于丙酮/水分离法的酮溶性组份。)

möglichen Festigung der Grundierungsschichten auf den Terracottafiguren zu erhalten. Diese wasserlöslichen Anteile des Lacksaftes (Polysaccharide) werden im folgenden Lackgummen genannt.

Experimentelles

Zur Gewinnung der Lackgummen aus rohem Lacksaft wurden zwei verschiedene Vorschriften erprobt. Alle Verrichtungen sollten wegen der allergenen Wirkung des Lacksaftes unter dem Abzug durchgeführt werden.

*Trennung mit Aceton und Wasser in Anlehnung an die Literaturvorschrift*[6]

1. Entwässerung: Der Lacksaft wird durch Erhitzen in einer Abdampfschale auf dem Sandbad entwässert, bis ein Gewichtsverlust von 20 % eingetreten ist. Die Temperatur des Lacksafts darf dabei 105° C nicht überschreiten. Bereits hier beginnt der Lacksaft zu oxidieren; seine Farbe ändert sich nach tiefbraun.
2. Abtrennung: Der entwässerte Lacksaft wird in der fünffachen Menge Aceton digeriert. Die Lösung wird durch eine Nutsche filtriert und der Rückstand mit Aceton gewaschen, bis er hellgrau wird. Das Filtrat ist dunkelbraun (Fraktion LGA). Der Rückstand wird in Wasser unter Erwärmen gelöst und filtriert. Der Rückstand wird vier- bis fünfmal mit Wasser gewaschen (Fraktion LGD). Man erhält ein hellgelbes Filtrat.
3. Trocknung: Das Filtrat wird in einer Abdampfschale eingeengt und zuletzt auf dem Sandbad bei 105° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der erhaltene braune Feststoff besteht aus Lackgummen (Fraktion LGW); Ausbeute: 3,9 %.

*Einstufige Trennung*

Da die Lackgummen nur für präparative Zwecke gewonnen werden sollten, wurde versucht, die Literaturvorschrift durch die Trennung mittels Wasser und eines unpolaren Lösungsmittels in einem Ansatz zu vereinfachen. Als vereinfachte Vorschrift sei im folgenden vorgeschlagen:

1. Der Lacksaft wird in einem Scheidetrichter mit jeweils der zehnfachen Menge an Wasser und einem nicht mischbaren organischen Lösungsmittel (z. B. Diethylether) gemischt. Nach der Auftrennung können drei Phasen abgetrennt werden: organische Phase, Emulsion und wäßrige Phase.
2. Die Emulsion wird zweimal mit Wasser gewaschen. Die abgetrennten klaren, wäßrigen Phasen werden mit der wäßrigen Phase aus 1. vereinigt. Danach wird die Emulsion noch mit etwa der halben Menge Aceton ausgeschüttelt und abgetrennt. Die überstehende klare, braune Lösung wird mit der organischen Phase aus 1. vereinigt.

Nach dem Eindampfen der drei Phasen erhält man folgende Produkte:
Kombinierte organische Phasen: braune, zähe Flüssigkeit (Ausbeute: 54 %), vermutlich Urushiol (Fraktion LSE);
kombinierte wäßrige Phasen: hellbrauner Feststoff (Ausbeute: 6 %), Lackgummen (Fraktion LG);
Dispersion aus 2: dunkelbrauner Feststoff (Ausbeute: 15 %), vermutlich ein Gemisch (Fraktion LSD).

Die totale Ausbeute (75 %) stimmt mit den Angaben über den Feststoffgehalt im Lacksaft (75-80 %) überein. Mit der beschriebenen Methode können also ca. 6 % wasserlöslicher Beready at that point raw lacquer starts to oxidise and becomes brown in colour.
2. Separation: The dewatered raw lacquer is dissolved in acetone (five times the quantity of raw lacquer). The solution is filtered; the residue is washed with acetone until its colour becomes light greyish-white. The filtrate is dark brown in colour (fraction LGA). The filter residue is heated with water to dissolve. Then this solution is filtered and the residue is washed with water four or five times (fraction LGD). A light yellow filtrate is obtained.
3. Drying: The filtrate is heated to 105° C in a crystallisation dish to evaporate and dried at the end of the procedure on a sand bath at 105° C until it becomes solid at constant weight. The brown-yellow solid obtained is called lacquer gum (fraction LGW); yield: 3.9 %.

*One-Step-Separation*

As the separation of lacquer gum was for preparative use only, it was attempted to simplify the literature procedure by using water and a non-polar liquid in one step:

1. The lacquer sap is mixed in a separating funnel with water and an immiscible organic solvent (e. g. diethyl ether), each ten times the quantity of raw lacquer. After shaking three phases can be separated: organic phase, emulsion, water phase.
2. The emulsion is washed twice with water. The clear aqueous phases are separated from the emulsion and combined with the aqueous phase from 1. Then the emulsion is mixed with half the quantity of acetone. The supernatant brown solution is separated and combined with the organic phase from 1.

Evaporation of the three phases yields the following products:
Combined organic phases: brown, viscous liquid (yield: 54 %), probably urushiol (fraction LSE);
Combined water phases: light brown solid (yield: 6 %), lacquer gum (fraction LG);
Dispersion from 2: dark brown solid (yield: 15 %), probably mixture (fraction LSD).

The total yield (75 %) fits with the solid content (75-80 %) in lacquer sap. By the described method c. 6 % of water soluble component (LG) can be separated directly from lacquer sap. It can be seen from the FT-IR spectra that this substance mainly consists of the carbohydrates in the lacquer sap, whereas urushiol is gained from the organic phases.

FT-IR-Spectroscopy

In order to identify the different fractions of the lacquer sap prepared by one of the methods described above, FT-IR-spectra (KBr-technique) of each component were made. The solutions were dropped on KBr and, after evaporation, prepared as pellets; the solids (LGD and LG ) were prepared directly as KBr-pellets. A combined print of all spectra can be seen in Figure 3. Two types of spectra can be distinguished:

1. Clear spectra with relatively sharp bands, high content of hydrocarbon chains (high intensity of $\nu_{CH}$ = 2 925/2 852 $cm^{-1}$, $\delta$ = 1 455 $cm^{-1}$), and additional bands in the region of 1 710-1 600 $cm^{-1}$: fractions LGD, LGA.
2. Relatively broad bands, lower content of hydrocarbon chains, higher content of C-O single bonds $\nu_{C\text{-}OH}$ = 1 150/1 078 $cm^{-1}$): fractions LGW, LG.

The spectra suggest the composition of the fractions: The group 1 spectra fall together with the fractions that are soluble in orga-

2. 吸收带较宽，烃链含量低， C-O 单键含量较高（$\nu_{C\text{-}OH}$ = 1150/1078 $cm^{-1}$）：组份 LGW, LG 。

光谱还提示了这些组份的化学成份：第 1 组光谱属于有机溶剂（丙酮，乙醚）中的可溶组份及不溶性组分。它们应主要是生漆中漆酚的成份及其衍生物（氧化物醌）。芳香族和烯烃的 C-H 键引发的吸收带位于 $\nu_{C\text{-}H}$ =3013 $cm^{-1}$ 处。 1750 和 1600 $cm^{-1}$ 的区间显示了好几个偶合吸收带，它们一方面可归于芳香环（$\nu_{arC\text{-}C}$ =1620 $cm^{-1}$），另一方面可归于羰基化合物（$\nu_{C=O}$ = 1720 $cm^{-1}$ 处的二酮，$\nu_{C=O}$ = 1652 $cm^{-1}$ 处的醌）以及烯烃（$\nu_{C=C}$ = 1690-1635 $cm^{-1}$）。亚甲基吸收带（$\delta_{C\text{-}H}$）大致位于 1455 $cm^{-1}$ 处。 LGA 的谱图中，位于 $\nu_{arC\text{-}O}$ = 1280 $cm^{-1}$ 处的一个强大的吸收带提示了酚式羟基键的存在。由于 LGA 和 LSE 的光谱（未附图）非常相似，所以用一级的乙醚萃取来分离漆酚的方法当为可行。不溶性组分（LGD）的主要成分则可能是聚合了的漆酚。第 2 组光谱在 1620 $cm^{-1}$ 处显示出一个又宽又强的吸收带，它可以归于水（$\delta_{O\text{-}H}$）。$\delta_{C\text{-}H}$ 的吸收带大约位于 1421 $cm^{-1}$ 处。另外还有强吸收带在 C-O-键区（$\nu_{C\text{-}O}$ = 1150/1078 $cm^{-1}$，特别是芳香族－脂肪族的乙醚结构），这就证实了那些水溶性试样（LGW, LG）含有生漆汁中的碳水化合物组份。大约在 3300 $cm^{-1}$ 处出现了一个弱的肩峰，如果将其解释为酰胺的吸收带（$\nu_{NH}$），该吸收就可能源于生漆中的含氮组份。

## 试样（描述）

下文所涉及的试样汇集于表 1 。试样 CL1-CL14 是修复师克里斯蒂娜·蒂美（Thieme）大约在三年半前制备的。[2] 用于粉末试样的秦俑底层（16）是标本 Q-013/95 和 Q-014/95 的一部分。这两个标本均于 1995 年 4 月 20 日出土于秦俑 2 号坑 T17 方。试样分别为该方 1 号和 3 号陶俑袍部底层的一系列残片。用于 FT-IR 光谱的微型金刚石钻槽技术分析的秦俑底层碎片，取自标本 003/93 。该标本在 1993 年 5 月 15 日出土于一号坑 11 方 6 过洞（Pit No. 1/T11/G6），属于该方暂编 43 号俑的袍部底层碎片。汉漆标本（15, 17）为一副汉代漆棺上的涂层残片，1995 年 4 月出土于江苏省徐州市的一座汉代墓葬，这些涂层残片均由多层漆和夹苎构成。

## 红外光谱法 (FT-IR)

对秦俑底层试样（18）和汉漆试样（17）用 KBr-压片技术进行了 FT-IR 分析。首先对只用机械法精心

| Nr.<br>*no.*<br>编号 | Probe<br>*sample*<br>标本号 |
|---|---|
| CL1 | **Rohlack, gereinigt**<br>***raw lacquer purified***<br>**纯生漆** |
| CL2a | **50 % Rohlack + 50 % Reisstärke (8 %)**<br>***50 % raw lacquer + 50 % rice starch (8 %)***<br>**50 % 生漆 + 50 % 米浆 (8 %)** |
| CL3 | **50 % Rohlack + 50 % Kirschgummi (10 %)**<br>***50 % raw lacquer + 50 % cherry gum (10 %)***<br>**50 % 生漆 + 50 % 樱桃树胶溶液 (10 %)** |
| CL4 | **50 % Rohlack + 50 % Gummi Arabicum (30 %)**<br>***50 % raw lacquer + 50 %Arabic gum (30 %)***<br>**50 % 生漆 + 50% 阿拉伯树胶溶液 (30 %)** |
| CL7 | **90 % Rohlack + 10 % Weizenmehl (50 %)**<br>***90 % raw lacquer + 10 % wheat flour (50 %)***<br>**90 % 生漆 + 10 % 麦面糊 (50%)** |
| CL9 | **85 % Rohlack + 15 % Tung 1**<br>***85 % raw lacquer + 15 % tung oil***<br>**85 % 生漆 + 15 % 桐油** |
| CL10 | **90 % Rohlack + 10 % Hasenleim (10 %)**<br>***90 % raw lacquer + 10 % rabbit glue (10 %)***<br>**90 % 生漆 + 10 % 兔胶 (10 %)** |
| CL11 | **90 % Rohlack + 10 % Schweineblut**<br>***90 % raw lacquer + 10 % pig blood***<br>**90 % 生漆 + 10 % 猪血** |
| CL13 | **85 % Rohlack + 15 % Kampfer**<br>***85 % raw lacquer + 15 % camphor***<br>**85 % 生漆 + 15 % 樟脑** |
| CL14 | **Rohlack, gereinigt, erhitzt**<br>***raw lacquer purified (boiled)***<br>**纯生漆（煮沸过的）** |
| 15 | **Han-zeitlicher Lack, gewaschen, gemahlen**<br>***Han-lacquer layer, cleaned***<br>**汉代漆层** |
| 16 | **Qin-Grundierung (Lintong), gewaschen, gemahlen**<br>***Qin-lacquer layer (ground layer) cleaned***<br>**清洗过的 秦俑漆层(底层)** |
| 17 | **Han-zeitlicher Lack, mechanisch gereinigt**<br>**Han-lacquer layer (cleaned mechanically)**<br>**汉漆层 (机械方法清洗)** |
| 18 | **Qin-Grundierung (Lintong), mechanisch gereinigt**<br>**Qin-lacquer layer (cleaned mechanically)**<br>**秦漆层(机械方法清理)** |

Tab. 1. Untersuchte künstliche und originale Lackproben

*Tab. 1. Investigated samples of artificial and original lacquer*

表 1. 试验过的人工和原始漆样

standteile (Fraktion LG) direkt vom Lacksaft abgetrennt werden. Aus dem FT-IR-Spektren kann geschlossen werden, daß diese hauptsächlich aus den Kohlenhydraten des Lacksaftes bestehen, während aus den organischen Phasen Urushiol gewonnen wird.

FT-IR-Spektroskopie

Zur Charakterisierung aller oben beschriebenen Produkte aus Lacksaft wurden FT-IR-Spektren in KBr-Technik aufgenommen. Dazu wurden die Lösungen auf KBr getropft, eingedampft und zur Herstellung der Preßtabletten verwendet. Die Feststoffe (LGD und LG) wurden direkt mit KBr präpariert. Eine Zusammenstellung aller Spektren ist in Abbildung 3 wiedergegeben. Es können zwei Typen von Spektren unterschieden werden:

1. Diskrete Spektren mit scharfen Banden; hoher Anteil an Alkylketten (hohe Intensität von $\nu_{CH}$ = 2 925/2 852 $cm^{-1}$, $\delta$ = 1 455 $cm^{-1}$), und zusätzliche Banden in der Region 1 710-1 600 $cm^{-1}$: Fraktionen LGD, LGA.
2. Ziemlich breite Banden, geringere Intensität von Alkylschwingungen, höherer Anteil an C-O-Einfachbindungen ($\nu_{C\text{-}OH}$ = 1 150/1 078 $cm^{-1}$): Fraktionen LGW, LG.

Die Spektren deuten auf die Zusammensetzung der Fraktionen hin: Die Spektren der Gruppe 1 gehören zu den in organischen Lösungsmitteln (Aceton, Diethylether) löslichen bzw. unlöslichen Fraktionen. Diese bestehen wahrscheinlich hauptsächlich aus Urushiol und seinen Derivaten (z. B. das o-Chinon) aus dem Lacksaft. Aromatische und olefinische C-H-Bindungen erzeugen eine Bande bei $\nu_{C\text{-}H}$ = 3 013 $cm^{-1}$. Die Region zwischen 1 750 und 1 600 $cm^{-1}$ weist mehrere Banden auf, die einerseits dem aromatischen Ring ($\nu_{arC\text{-}C}$ = 1 620 $cm^{-1}$) zugeordnet werden können, andererseits Carbonylverbindungen ($\nu_{C=O}$ = 1 720 $cm^{-1}$, Diketon und $\nu_{C=O}$ = 1 652 $cm^{-1}$, Chinon) sowie Alkene ($\nu_{C=C}$ = 1 690-1 635 $cm^{-1}$). Die Methylenbanden erscheinen bei $\delta_{C\text{-}H}$ = ca. 1 455 $cm^{-1}$. Eine sehr starke Bande bei $\nu_{arC\text{-}O}$ = 1 280 $cm^{-1}$ im Spektrum von LGA deutet auf phenolische Hydroxylgruppen hin. Aus der großen Ähnlichkeit des nicht abgebildeten Spektrums von LSE mit dem von LGA kann man schließen, daß die Urushiolkomponente auch mit der einstufigen Etherextraktion abgetrennt werden konnte. Auch die unlösliche Fraktion (LGD) besteht hauptsächlich aus – vermutlich polymerisiertem – Urushiol.

Die Spektren der Gruppe 2 weisen zunächst eine breite, starke Bande bei 1 620 $cm^{-1}$ auf, der hier Wasser zugeordnet werden kann ($\delta_{OH}$). Die $\delta_{C\text{-}H}$-Bande erscheint bei ca. 1 421 $cm^{-1}$. Starke Banden in der C-O-Region ($\nu_{C\text{-}O}$ = 1 150/1 078 $cm^{-1}$ neben weiteren aromatisch-aliphatischen Esterstrukturen) weisen nach, daß die wasserlöslichen Proben (LGW, LG) die Kohlenhydratanteile des Lacksafts enthalten. Eine schwache Schulter bei ca. 3 300 $cm^{-1}$ könnte den stickstoffhaltigen Bestandteilen zugeordnet werden, wenn man sie als Amidbande ($\nu_{NH}$) interpretiert.

## Probenbeschreibung

Die Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung der untersuchten Proben. Die Proben Nr. CL1-CL14 wurden etwa dreieinhalb Jahre zuvor von Dipl.-Rest. Cristina Thieme hergestellt.[2] Die als Pulver präparierte Qin-Grundierung (Nr. 16) stammte von den Fragmenten Q-013/95 und Q-014/95, ausgegraben am 20. April 1995 aus Grube 2/Korridor T17. Das Probenmaterial setzte sich aus einer Vielzahl von Schollen von den Gewändern der Figuren Nr. 1 und 3 zusammen. Die mit FT-IR in der Miniatur-Diamant-

nic solvents (acetone, ether) or insoluble fractions. These are supposed to be mainly the urushiol component and its derivatives (e. g. o-chinone) of the lacquer sap. Aromatic and olefinic C-H-bonds lead to a $\nu_{C\text{-}H}$-band at 3 013 $cm^{-1}$. The region between 1 750 and 1 600 $cm^{-1}$ shows a couple of bands, which can be attributed not only to the aromatic ring ($\nu_{arC\text{-}C}$ = 1 620 $cm^{-1}$) but also to carbonyl compounds ($\nu_{C=O}$ = 1 720 $cm^{-1}$, diketone and $\nu_{C=O}$ = 1 652 $cm^{-1}$, chinone) and alkenes ($\nu_{C=C}$ = 1 690-1 635 $cm^{-1}$). The methylene-bands ($\delta_{C\text{-}H}$) appear at c. 1 455 $cm^{-1}$. Very strong bands in the spectrum of LGA at 1280 $cm^{-1}$ $\nu_{arC\text{-}O}$ suggest phenolic hydroxyl bonds. As the spectrum (not shown) of the one-step ether extract from raw lacquer sap (LSE) is very similar to that of the fraction LGA, it can be concluded that the urushiol components also can be separated by extraction. The insoluble fraction (LGD) consists mainly of – perhaps polymerised – urushiol as well.

The group 2 spectra exhibit a broad, strong band at 1 620 $cm^{-1}$, which in this case can be attributed to water ($\delta_{OH}$). The $\delta_{C\text{-}H}$-bands lie at c. 1 421 $cm^{-1}$. Strong bands in the C-O-region ($\nu_{C\text{-}O}$ = 1 150/1 078 $cm^{-1}$, among others aromatic-aliphatic ester structures) prove that the water soluble samples (LGW, LG) contain the carbohydrate fraction of the lacquer sap. A weak shoulder at c. 3 300 $cm^{-1}$ may come from a content of the nitrogenous fraction, when interpreted as amide band ($\nu_{NH}$).

## Sample Description

A compilation of the samples under investigation in 1995 is given in Table 1. The samples no. CL 1-14 were prepared around three and a half years earlier by Cristina Thieme.[2] The Qin ground layer for the powder sample (no. 16) originates from the specimens Q-013/95 and Q-014/95 unearthed from pit 2/sector T17 on April 20, 1995. These specimens were composed of many ground layer pieces and belong to the robe parts of figures no. 1 and no. 3, respectively. The piece of Qin ground layer for FT-IR-spectroscopy with the diamond anvil cell was taken from specimen no. 003/93 unearthed from pit 1/sector T11/corridor G6 on May 15, 1993. It is the ground layer of a robe part of Figure no. 43. The Han-lacquer samples (no. 15 and 17) consisted of some pieces of the painted layer on a lacquer coffin unearthed from a Han Dynasty tomb in Xuzhou city, Jangsu Province, in April 1995. The specimen was composed of multiple layers of painted lacquer and cloth.

## Infrared Spectroscopy (FT-IR)

Samples of Qin ground layer (no. 18) and Han lacquer (no. 17) were subjected to FT-IR analysis in KBr-pellet technique. For this purpose, the samples were cleaned carefully, first only mechanically. The obtained spectra are presented in Figure 4 and Figure 5. They are almost identical, differing only in the content of quartz (1 080 $cm^{-1}$, decisive double band at 798 and 780 $cm^{-1}$, 460 $cm^{-1}$). The main absorptions were recorded at 1 625, 1 407 and 1 033 $cm^{-1}$ (for Qin lacquer). Both spectra have in common that the carbonyl band at 1 720 $cm^{-1}$, typical for polymerised Japanese lacquer,[10] is not present. It has been shown that hardened films of e. g. Taiwanese lacquer do not show this carbonyl peak either.[11] Depending on the conditions during and after drying the development of the carbonyl band can be different. Under conditions of low humidity, the growth of the carbonyl bond is reduced and retarded. In lacquer samples of late Jomon times

清理过的试样进行了测试，测出的光谱见图 4 和图 5 。两者的光谱几乎完全一致，差异仅在于石英含量不同(1080 $cm^{-1}$, 798 和 780 $cm^{-1}$ 处明显的双吸收带， 460 $cm^{-1}$)。最重要的吸收位于 1625, 1470 以及 1033 $cm^{-1}$ 处(秦底层)。作为聚合了的亚洲漆的一个特征吸收，位于 1720 $cm^{-1}$ 处的羰基伸缩振动吸收带，在秦底层和汉漆的光谱中均未出现。[10] 曾有人报导：有些硬化的漆膜光谱如福摩萨漆，也没有羰基的吸收峰。[11] 羰基伸缩振动的吸收带会随着漆膜干燥期间及其后的条件变化而不同。在低湿度条件下，羰基伸缩振动的吸收减弱并滞后(移向低波数一端)。在取自日本 Jomon 时代晚期(约公元前 1500 年)出土物的漆样中，约在 1700 $cm^{-1}$ 处，发现了一个弱的羰基伸缩振动吸收带，它与图 4, 图 5 中光谱的肩峰相符。[12] 在秦试样和汉漆试样中，几乎找不到酚类 C-O 在 1280 及 1215 $cm^{-1}$ 处的特征吸收带。在 1407 $cm^{-1}$ 处出现的 $CH_2$ 伸缩振动的低波数吸收带，其形状与树胶光谱明显相似，但吸收强度却较小。树胶类物质都属于单糖的长链聚合物(聚糖)，其中连接于碳链上的 OH 基比率较高。测试多糖类化合物，会得到很有特点的谱图，图中具有两个强度相当的吸收带：一个是由 C-O-H 引起的 1080 $cm^{-1}$ 处的吸收，另一个是由 $\nu_{OH}$ 引起的 3300 $cm^{-1}$ 处的吸收带。尤为典型的是这两个吸收的强度也大致相等。与此相反， C-H 伸缩振动的吸收却微弱得很难找到。[13] 所有多糖类化合物的光谱在 1620 $cm^{-1}$ 处还有一个中等强度的吸收带，这个吸收带的形成既与分子内的结合水有关，也与羰基的存在有关。

另外几个秦底层和汉漆试样的光谱也被测出。这几个试样的预处理与前述试样稍有不同，即经机械方法清理后，再用水洗至在体视显微镜下观察不到沙子和颜料为止。 漆底层的光谱比较请见图 6 。水洗试样的光谱与文献中的光谱有着本质差异：1625 $cm^{-1}$ 处的吸收带向低波数一端推移，并在 1580 $cm^{-1}$ (秦底层)和 1590 $cm^{-1}$ (汉漆)两处出现。与仅用机械方法清理的同类试样的光谱相比，2920-2850 $cm^{-1}$ 之间的 $\nu_{C-H}$ 伸缩振动的吸收强度似乎有所增加。其它吸收带的位置和强度均未变化。位于 1580-1590 $cm^{-1}$ 处的吸收带是酯类或羧酸盐的特征吸收。事实上，仅使用机械法清理的试样也含有这个吸收峰，只是水洗后其强度大大增高了。老化过程中的氧化作用会引起亚洲漆的红外光谱发生变化。[6] 因此，羧基便会在漆膜中产生。这一推论与 CP/MAS-NMR 光谱分析测试结果[13] 也相吻合，测试结果表明：原始漆样中碳骨架上的含氧量

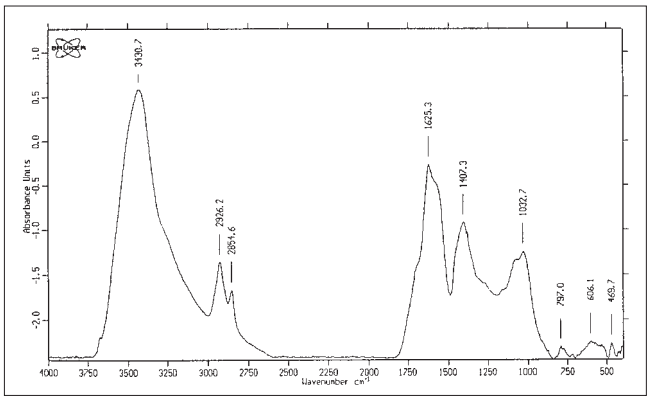



Abb. 4 FT-IR-Spektrum der Qin-Grundierung, mechanisch gereinigt (Probe Nr. 18)

*Fig. 4. FT-IR-spectrum of Qin ground layer, cleaned mechanically (sample no. 18)*

图 4. 秦底层 FT-IR 光谱，试样 (18) 用机械法清理

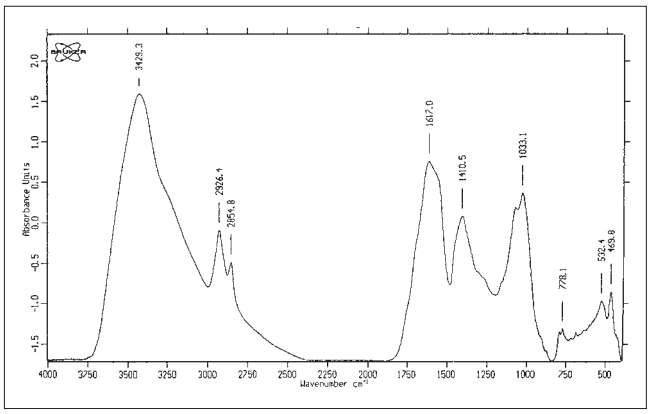



Abb. 5. FT-IR-Spektrum der Han Lackprobe, mechanisch gereinigt (Probe Nr. 17)

*Fig. 5. FT-IR-spectrum of Han lacquer, cleaned mechanically (sample no. 17)*

图 5. 汉漆样 FT-IR 光谱，试样 (17) 用机械法清理

10 Hummel/Scholl 1978, Spektren Nr. 2584, 2585.
11 Kenjo 1976.
12 Kenjo 1979.
13 Derrick u. a. 1991.

*

10 Hummel/Scholl 1978, spectra no. 2584, 2585.
11 Kenjo 1976.
12 Kenjo 1979.
13 Derrick et al. 1991.

*

10 Hummel/Scholl 1978，光谱第 2584, 2585 号。
11 Kenjo 1976 。
12 Kenjo 1979 。
13 Derrick et al. 1991 。

zelle untersuchte Qin-Grundierungsscholle stammt von Probe 003/93, ausgegraben am 15. Mai 1993 aus Grube 1/Korridor T11/Sektor G6 (Mantel Figur Nr. 43). Die Han-Lackproben (Nr. 15 und 17) entstammen dem Lacküberzug eines Sarges aus der Han-Dynastie (206 v. Chr.-9 n. Chr.), Ausgrabungen in Xuzhou, Provinz Jangsu, im April 1995. Dieser Überzug ist vielschichtig aus Lack und Gewebe aufgebaut.

**Infrarotspektroskopie**

Proben der originalen Grundierungsschicht aus dem Qin-Grab (Nr. 18) sowie eine Lackprobe aus einem Han-zeitlichen Grab (Nr. 17) wurden mit der FT-IR-Spektroskopie in KBr-Technik untersucht. Zu diesem Zweck wurden die Schichten sorgfältig gereinigt, zuerst nur mechanisch. Die danach erhaltenen Spektren sind in den Abbildungen 4 und 5 wiedergegeben. Sie sind fast identisch, unterschiedlich nur im Quarzgehalt (1 080 $cm^{-1}$, charakteristische Doppelbande bei 798/780 $cm^{-1}$, 460 $cm^{-1}$). Die Hauptabsorptionen liegen bei 1 625/1 407/1 033 $cm^{-1}$ (für asiatischen Lack). Beiden Spektren ist gemeinsam, daß die für polymerisierten asiatischen Lack typische Carbonylbande bei 1 720 $cm^{-1}$ fehlt.[10] Für manche ausgehärtete Lackfilme (z. B. Lack aus Taiwan) wurde jedoch auch das Fehlen diese Carbonylbande beschrieben.[11] Je nach den Bedingungen während und nach der Trocknung ist die Ausbildung der Carbonylbande unterschiedlich. Bei niedriger Luftfeuchte ist das Anwachsen dieser Bande unterdrückt und verlangsamt. In Lackproben von japanischen Ausgrabungen der späten Jomon-Zeit (ca. 1500 v. Chr.) wurde eine schwache Carbonylbande bei ca. 1 700 $cm^{-1}$ gefunden, die den Schultern in den Spektren der Abbildungen 4 und 5 entspricht.[12] Phenolische C-O-Banden bei 1 280 und 1 215 $cm^{-1}$ fehlen fast vollständig in den Spektren der originalen Qin- und Han-Lacke. Die niedrige Wellenzahl der $CH_2$-Streckschwingung bei 1 407 $cm^{-1}$ ist den Spektren von Gummen ähnlich; jedoch stimmen die Intensitäten nicht überein. Gummen besitzen als langkettige Polysaccharide einen hohen Anteil an C-Atome gebundene Hydroxyl-(OH-)Gruppen. Diese bewirken ein für Polysaccharide sehr charakteristisches Muster aus zwei starken Banden etwa gleicher Intensität: C-O-H-Gruppen bei 1 080 $cm^{-1}$ und $\nu_{OH}$ bei 3 300 $cm^{-1}$. Andererseits sind die C-H-Valenzbanden schwach und schlecht aufgelöst.[13] Alle Polysaccharide zeigen darüber hinaus eine mittelstarke Bande bei 1 620 $cm^{-1}$, die zum einen von intramolekular gebundenem Wasser und zum anderen von Carboxylgruppen stammt.

Zusätzlich wurden Spektren von Qin- und Han-Lackproben aufgenommen, die nach der mechanischen Reinigung mit Wasser gewaschen wurden, bis unter dem Mikroskop keine Sandkörnchen mehr zu erkennen waren. Eine ausschnittsweise Gegenüberstellung der Spektren der Qin-Grundierung ist in der Abbildung 6 zu sehen. Die Spektren der gewaschenen Proben unterscheiden sich wesentlich von den Spektren in der Literatur: Die Bande bei 1 625 $cm^{-1}$ ist zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben und erscheint bei Werten zwischen 1 580 (Qin) und 1 590 (Han) $cm^{-1}$. Im Vergleich zu den gleichen, nur mechanisch gereinigten Lackproben scheint sich auch die Intensität der $\nu_{C-H}$-Banden bei 2 920-2 850 $cm^{-1}$ verstärkt zu haben. Die Lage und Intensitäten der anderen Banden blieben unverändert. Die Absorption bei 1 580-1 590 $cm^{-1}$ ist für Carboxylate (Salze der Carbonsäuren) charakteristisch. Diese Bande zeigen zwar auch die nur mechanisch gereinigten Proben, doch ist ihre Intensität nach der wäßrigen Behandlung viel höher. Oxidationsprozesse

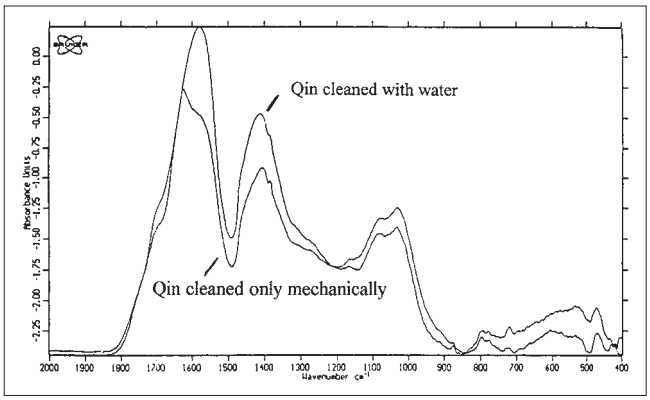



Abb. 6. FT-IR-Spektren der Qin-Grundierung, mechanisch gereinigt und gewaschen im Vergleich (Probe Nr. 18 bzw. 16)

*Fig. 6. FT-IR-spectra of Qin ground layer, comparison of mechanical cleaning and cleaning with water (sample no. 18 and 16, resp.)*

图 6. 机械清理+水洗试样的秦底层 FT-IR 光谱比较 (试样 18 尤其是试样 16)

(c. 1 500 BC) from excavations in Japan a carbonyl band at approx. 1 700 $cm^{-1}$, similar to the shoulders in Figure 4 and Figure 5 and of low intensity, could be recorded.[12] Phenolic C-O-bonds at 1 280 and 1 215 $cm^{-1}$ are almost not-existent. The low wave number of the $CH_2$-stretch vibration at 1 407 $cm^{-1}$ is obviously similar to gum spectra, but the intensities do not match. Gums, long-chain polysaccharides, have a high proportion of OH-groups bound to carbons. This produces a very characteristic IR-pattern for the polysaccharides, which has two strong broad bands: one at 1 080 $cm^{-1}$ due to C-O-H and the other at 3 300 $cm^{-1}$ due to the OH groups. These bands are typically about equal in intensity. On the other hand, the C-H stretches are weak and poorly resolved.[13] All polysaccharides also contain a moderate band at 1 620 $cm^{-1}$ that is partially associated with intramolecularly bound water and partially due to the presence of a carboxyl group.

Additional spectra were recorded for Qin and Han painted samples which were mechanically cleaned and also washed with water until no more sand or pigments could be observed under the microscope. A detailed comparison of the spectra of the Qin-ground layer is given in Figure 6. The spectra of the washed samples differ significantly from those published in literature: The band at 1 625 $cm^{-1}$ was shifted to lower wave numbers and appeared between 1 580 (Qin) and 1 590 (Han) $cm^{-1}$. Compared to the similar samples cleaned only mechanically, also the intensity of the C-H stretching vibrations between 2 920 and 2 850 $cm^{-1}$ seemed increased. The other absorptions remained unchanged in position and intensity. The absorption at 1 580-1 590 $cm^{-1}$ is characteristic for carboxylates, i. e. salts of carboxylic acids. In fact, this IR-band is contained already in the spectrum of the comparison sample, which has been cleaned only mechanically, but its intensity after washing is much higher. Oxidation processes during ageing can change the infrared spectrum of East Asian lacquer.[6] In this manner, carboxylic groups are introduced to the lacquer films. This corresponds to the results obtained by $^{13}C$ CP/MAS NMR, which have shown a higher content of oxygen bearing carbons and also of ester and keto groups in the original sample as compared to the reference sample (see below). This seems to be the reason why the Qin lacquer was de-

以及酯和酮基均高于新制漆样(见上文)。这可能就是素底层有时被认作某种"树胶"的原因。
另一种解释的可能性是，漆膜中的漆酚基质优先发生降解，后来只剩下了树胶类物质的骨架。[6] 然而，通过 $^{13}$C CP/MAS NMR，证实了在原底层中存在芳香结构的碳，它支持的乃是第一种推论。既然位于 1580-1590 cm$^{-1}$ 区间的羰基在水洗前后均会出现，那么看来水的作用只改变了原有组分的比率而没有造成的新的反应产物。

## 添加剂对红外吸收光谱的影响

只有在理想的情况下，而且也只有几种添加剂可通过红外光谱分析的手段来确认。新制的参照漆样 CL1, 2a, 4, 7, 9, 13 以及 14 (请参照表 1)的光谱表明，在几乎所有吸收频率区它们的特征都非常相似。其极少的差异之一便是 CL4 (添加物为阿拉伯树胶)光谱中的一个小吸收峰：树胶的亚甲基 $\delta_{CH}$ 弯曲振动的吸收，与纯漆试样的光谱比较，其吸收位置的波数较低，出现在 1415 cm$^{-1}$ 处。在这些加入漆中的添加物中，桐油(试样 CL9)和樟脑(试样 CL13)产生的影响最大。与其它的试样相比，这两个试样中的 1725 cm$^{-1}$ 处的羰基吸收带(最初被认作二酮的吸收)的强度更大。
最近，在中国有一项谓之"裂解"的新技术被用于东亚漆及其中的添加物的分析，有希望得到更好的结果。用这种方法使试样受热分解，然后再由 FT-IR 光谱法分析分解后的漆结构的碎片。[14]

## 固态核磁共振光谱法 ($^{13}$C CP/MAS)

### 实验

几乎在所有的溶剂中，东亚漆的溶解度都非常低，除非用破坏方法 - 用强酸处理，因此，那些需要液体试样的分析方法大多不能利用。一种有用的澄清不溶性固体有机物成份结构的方法是附加了自旋幻角和交叉偏振的固态核磁共振光谱分析技术 ($^{13}$C CP/MAS)。这种技术已用于亚洲漆的测试。[9] 该测试原理在这里是以碳的同位素 $^{13}$C 的核磁特性为根据的。由于 $^{13}$C 同位素的天然丰度约仅为 1 %，因而试样需用量就要相对地多一些。在这个实验中，100 mg 左右的实际用量便已足够。出于同一原因，共振波谱记录也需要较长的信号捕获期(大约 24 小时)。通常，核磁共振 (NMR) 谱提供的信息只能用以化合物的定性，而不能用来定量。由于 $^{1}$H

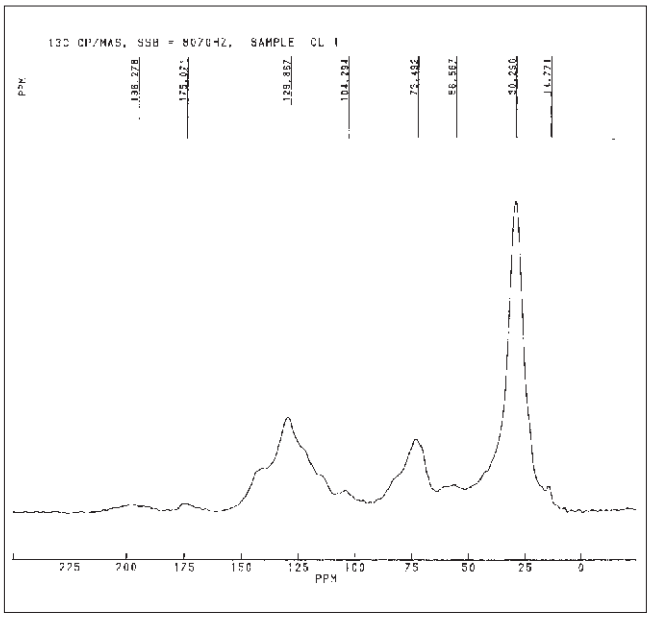



Abb. 7. $^{13}$C CP/MAS NMR-Spektrum der Probe CL1 (Rohlack, gereinigt)

*Fig. 7. $^{13}$C CP/MAS NMR-spectrum of sample CL1 (raw lacquer, purified)*

图 7. 试样 CL1 的 $^{13}$C CP/MAS 核磁共振谱(生漆，清理过)

14 He Keliang u. a. 1993.

*

14 He Keliang et al. 1993.

*

14 He Keliang et al. 1993。

verändern das Infrarotspektrum von asiatischem Lack während der Alterung.[6] Dadurch können Carboxylgruppen im Lackfilm entstehen. Dies steht auch im Einklang mit den Ergebnissen der $^{13}C$ CP/MAS-NMR-Spektroskopie, wonach die originalen Proben einen höheren Anteil an Sauerstoff gebundener C-Atome sowie Ether- und Ketogruppen aufweisen als die neue Lack-Referenzprobe (siehe unten). Dies könnte der Grund dafür sein, daß der Qin-Lack manchmal als „Gummen" beschrieben wurde.

Eine weitere Interpretationsmöglichkeit ist, daß das Urushiol-Netzwerk im Lackfilm bevorzugt abgebaut wird und ein Gerüst aus gummenartigen Substanzen zurückbleibt.[6] Die mittels $^{13}C$ CP/MAS-NMR nachgewiesenen aromatischen Kohlenstoffatome in den originalen Grundierungsschichten unterstützen jedoch eher die erstere Schlußfolgerung. Da jedoch die beschriebene Carboxylbande bei 1 580-1 590 $cm^{-1}$ sowohl vor als auch nach Wasserbehandlung auftaucht, scheinen sich durch die Einwirkung von Wasser nur die Mengenverhältnisse der vorhandenen funktionellen Gruppen zu ändern, nicht jedoch neue Reaktionsprodukte gebildet zu werden.

Einfluß von Zusätzen auf die Infrarotspektren

Nur unter idealen Bedingungen und nur für einige Zusätze ist eine Identifizierung mittels der IR-Spektroskopie möglich. Die Spektren der künstlichen Mischungen CL1, 2 a, 4, 7, 9, 10, 11, 13 und 14 (vgl. Tab. 1) weisen äußerst ähnliche Spektren über den gesamten Frequenzbereich auf. Eine der wenigen Abweichungen ist eine kleine Bande im Spektrum der Probe CL4 (Zusatz von Gummi Arabicum): die Methylen-Deformationsschwingung $\delta_{CH}$ der Gummen erscheint mit 1 415 $cm^{-1}$ bei niedrigeren Wellenzahlen als im reinen Lack. Die deutlichsten Änderungen in den Spektren bewirken Zusätze von Tungöl (Probe CL9) und Kampfer (Probe CL13). Bei diesen beiden Proben hat die Carbonylgruppe mit 1 725 $cm^{-1}$, die auch dem gebildeten Diketon zugewiesen wurde, eine höhere Intensität als bei den anderen Proben.

Die neue Technik der „splitting decomposition", wie sie kürzlich in China zur Analyse von ostasiatischem Lack und Zusätzen angewendet wurde, läßt vielleicht bessere Ergebnisse erwarten. Hierbei werden die Bruchstücke der thermisch zersetzten Proben mittels FT-IR-Spektroskopie nachgewiesen.[14]

**Festkörper-Kernresonanzspektroskopie ($^{13}C$ CP/MAS)**

Experimentelles

Da asiatischer Lack in fast allen Lösungsmitteln schwer löslich ist außer – unter Zersetzung – in starken Säuren, sind analytische Methoden in Lösung weitgehend ausgeschlossen. Eine nützliche Methode zur Aufklärung der Struktur von unlöslichen organischen Feststoffen ist die Festkörper-Kernresonanzspektroskopie (NMR) mit „magic angle spinning" und Kreuzpolarisation ($^{13}C$ CP/MAS). Diese Technik wurde bereits auf asiatischen Lack angewendet.[9] Das Meßprinzip beruht auf den magnetischen Eigenschaften der Atomkerne, hier des Kohlenstoffisotops $^{13}C$. Die natürliche Häufigkeit dieses Isotops von nur ca. 1 % bedingt einen vergleichsweise hohen Probenbedarf. In dieser Untersuchung erwies sich eine Menge von ca. 100 mg als ausreichend. Aus demselben Grund ist eine lange Meßdauer (ca. 24 h) erforderlich. Im allgemeinen liefert ein solches NMR-Spektrum qualitative Informationen über die Zusammensetzung

scribed sometimes as a gum. Another possibility for interpreting the spectra is the idea that the urushiol matrix in the film has been degraded preferentially, leaving behind a skeleton of gum substances.[6] The significant presence of aromatic carbon, proved by $^{13}C$ CP/MAS NMR in the original ground layer, nevertheless leads rather to the first conclusion mentioned above. However, as the described carboxyl bands at 1 580-1 590 $cm^{-1}$ both appeared before and after the water treatment it seems to influence only the ratio of present functional groups and not to form a new reaction product.

The Influence of Additives on the Infrared Absorption Spectra

Concerning the question of eventual additives it could be proved that a determination by IR-spectroscopy is possible only under ideal circumstances and for selected additives. The spectra of the artificial mixtures CL 1, 2 a, 4, 7, 9, 10, 11, 13 and 14 (see Table 1) exhibit very similar features over most of the frequency range. One of the few differences is a small peak in the spectrum of CL4 (addition of Arabic gum): The methylen deformation vibrations $\delta_{CH}$ of the mixture are situated at lower wave numbers than that of the pure lacquer and appear at 1 415 $cm^{-1}$. The most significant influence on the spectrum is caused by the addition of tung oil (CL9) and camphor (CL13) to the lacquer. Here the carbonyl function 1 725 $cm^{-1}$ (also attributed to the formed diketone) is of greater intensity than in the other samples.

A new technique called splitting decomposition, used recently in China for the analysis of East Asian lacquer and its additives, promises better results. By this method the sample is decomposed thermally and the fractionated pieces are analysed by FT-IR spectrometry.[14]

**Solid State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy ($^{13}C$ CP/MAS)**

Experimental Procedures

Since oriental lacquer has a very low solubility in almost all solvents except – in a destructive way – in strong acids, analytical procedures in solutions are largely made impossible. A very useful instrumental method to improve the clarification of the structural composition of insoluble organic solids is solid state nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy with magic angle spinning and cross polarisation ($^{13}C$ CP/MAS). This technique already has been applied on oriental lacquers.[9] The measurement is based on the magnetic properties of the atomic nucleus, in this case of the carbon isotope $^{13}C$. As the natural occurrence of this isotope is only c. 1 %, a relatively high sample amount is necessary. In this experiment an amount of 100 mg proved to be sufficient. For the same reason, a longer recording period was required (approx. 24 h). Generally, it has to be considered that this special type of NMR spectra delivers qualitative but not quantitative information about the chemical composition of the sample. Due to the $^{1}H$ high-power-decoupling – where $^{1}H$-magnetisation is transferred to $^{13}C$ at different degrees of efficiency for different chemical types of carbon – only rough estimates can result. Since the intensities of the peaks depend on technical parameters, only identical peaks in different spectra recorded under the same measurement conditions can be compared to each other.

的高裂分能力，$^{1}H$ 的磁矩会向 $^{13}C$ 转移，对于不同化学类型的碳原子来讲，这种位移也会不同，因此，对试样组成成分的判断只能是粗略的判断。因为吸收峰的强度将随测试条件而定，那么只有当两个谱图在相同条件下测出时，这两个谱图中的相同顶峰才能相互比较。

就测量方法而言，样品振子是由锆瓷制成的、直径为 4 mm 的小管。测量时必须用磨得均匀的粉末试样将其填满，否则，试样振子在由铷/锡合金磁芯产生的磁场中就可能达不到所需的很高的振荡频率(约为 8 kHz)。用 200 兆赫仪器，试样的振荡频率选 8 千赫，即可达到阻止振荡边带的目的，而这一振荡边带本来是有可能与真正的 $^{13}C$ 共振谱发生重叠的。相反，文献 9 所报导的测量则因振荡频率的不足而受到影响。[9] 另外，还必须注意顺磁性杂质如含铁化合物也会干扰波谱，对其周围的欲检物质产生掩蔽效应。

自 80 年代初以来，除了这种带 $^{1}H$ 的裂分能力、附加了自旋幻角和交叉偏振的固态核磁共振光谱分析技术之外，又括展了偶极位移的的方法 ($^{13}C$ dipolar dephasing CP/MAS)。这种过滤是这样起作用的：只有甲基-($CH_3$-)的和四价的 C-原子(如没有直接结合的 H-原子 - -$CH_3$ 除外)的 $^{13}C$ 共振才在光谱中显现。典型的共振位置是：[15]

≈ 15 ppm: $CH_3$ 端链甲基
≈ 0-40 ppm: 脂肪族碳、邻接其它脂肪或烯烃碳
≈ 50-80 ppm: 脂肪族碳，与氧邻接的碳如-O-$CH_2$
≈ 105 ppm: 异头碳(半缩醛) O-CH-O(对碳水化合物来说典型)
≈ 110-160 ppm: 芳香碳，140-160 ppm：为与氧邻接的芳香碳(芳香醚、酚等)
≈ 165-185 ppm: 酯、酸或羧基中的 C=O 碳
≈ 190-210 ppm: 酮类或醛类中的 C=O 碳

在拜罗伊特大学巴伐利亚地理研究所，对两个试样做了固态核磁共振光谱分析：原始秦底层(16 号)和新制漆样 CL1(请见表 1)。

测试条件：波谱仪：Bruker MSL 200, 4 mm CP/MAS 试样管(振子)，$^{13}C$ 频率：50.35 MHz，转动速率：$\nu_{rot}$ = 8070 Hz(全部过程)，π/2-脉冲: 3 μs，接触时间: 3 ms，循环延迟：3 s，场位移延迟: 40 μs。

## 测试结果

总的来讲，两个试样的核磁共振波谱很相似。但新制漆样 CL1 的信噪比要比秦底层好得多。这并不意外，因为自然试样，尤其是那些已在地下埋了多

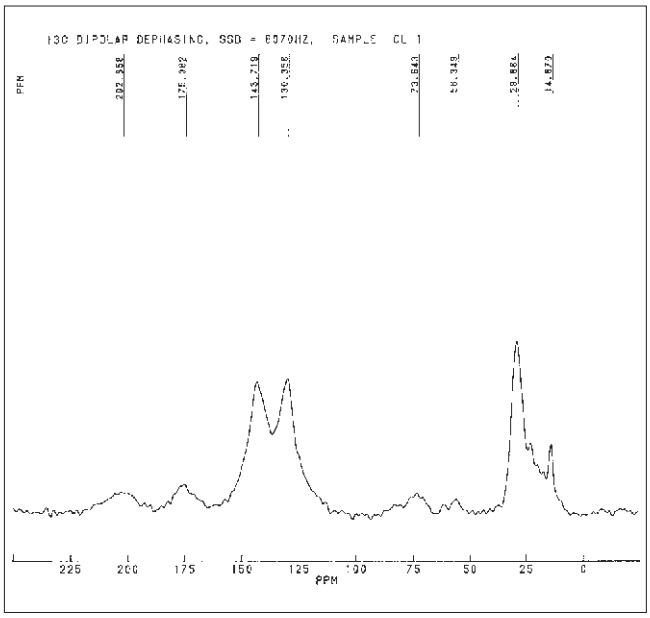



Abb. 8. $^{13}C$ Dipolar Dephasing CP/MAS NMR-Spektrum der Probe CL1 (Rohlack, gereinigt)

*Fig. 8. $^{13}C$ dipolar dephasing CP/MAS NMR-spectrum of sample CL1 (raw lacquer, purified)*

图 8. 试样 CL1 的 $^{13}C$ 偶极位移 CP/MAS 核磁共振谱(生漆，清理过)

15 PRETSCH U. A. 1981.

*

15 PRETSCH ET AL. 1981.

*

15 PRETSCH ET AL. 1981。

der Probe, jedoch keine quantitativen Angaben. Wegen der angewendeten $^{1}$H-high-power-Entkopplung, durch die $^{1}$H-Magnetisierung mit unterschiedlichem Wirkungsgrad für unterschiedlich gebundene C-Atome auf $^{13}$C übertragen wird, können nur grobe Abschätzungen erfolgen. Da die Peakintensitäten auch von den Meßbedingungen abhängen, können nur identische Peaks zweier Spektren, die unter denselben Bedingungen aufgenommen wurden, verglichen werden.

Für die Messung muß der Probenhalter aus Zirkoniumkeramik mit 4 mm Durchmesser mit einer gleichmäßig vermahlenen Probe gefüllt werden. Ansonsten kann die erforderliche hohe Umdrehungszahl des Probenhalters (ca. 8 kHz) im Magnetfeld, das durch eine Nb/Sn-Supraleiterspule erzeugt wird, nicht erreicht werden. Im 200 MHz-Gerät genügte eine Rotationsfrequenz der Probe von ca. 8 kHz, um Rotationsseitenbanden zu unterdrücken, die mit eigentlichen $^{13}$C-Banden überlappen könnten – im Gegensatz zur Literatur,[9] wo die Messungen durch ungenügende Rotationsgeschwindigkeit beeinträchtigt waren. Paramagnetische Verunreinigungen wie z. B. Eisenverbindungen stören das NMR-Spektrum, indem sie ihre direkte chemische Umgebung maskieren.

Neben der $^{13}$C CP/MAS NMR-Spektroskopie mit $^{1}$H-Entkopplung erfuhr die Methode seit Anfang der achtziger Jahre eine Erweiterung durch die $^{13}$C dipolar dephasing CP/MAS. Diese Art Filterung wirkt folgendermaßen: Nur $^{13}$C-Resonanzen von Methyl-($CH_3$-)Gruppen und quartären C-Atomen (z. B. ohne direkt gebundene H-Atome – ausgenommen -$CH_3$) erscheinen im Spektrum.

Typische $^{13}$C-Resonanzen sind:[15]

≈ 15 ppm: endständige $CH_3$-Gruppen
≈ 0-40 ppm: aliphatischer Kohlenstoff, benachbart zu weiteren aliphatischen oder Alken-C
≈ 50-80 ppm: aliphatischer Kohlenstoff, benachbart zu O, z. B. O-$CH_2$-Gruppe
≈ 105 ppm: anomerer Kohlenstoff in -O-CH-O (typisch für Kohlenhydrate)
≈ 110-160 ppm: aromatischer Kohlenstoff, 140-160 ppm: benachbart zu O (aromatische Ether, Phenole)
≈ 165-185 ppm: C=O in Estern, Säure- oder Carboxylatgruppen
≈ 190-210 ppm: C=O in Keto- oder Aldehyd-Gruppen

Zwei Proben wurden der $^{13}$C-NMR-Spektroskopie im Bayerischen Geo-Institut an der Universität Bayreuth unterzogen: originale Qin-Grundierungsschicht (Nr. 16) und künstliche Lackprobe CL1 (siehe Tab. 1). Meßbedingungen: Spektrometer Bruker MSL 200, CP/MAS Probenhalter 4 mm, $^{13}$C-Frequenz 50,325 MHz; $\nu_{rot}$ = 8 070 (in allen Fällen), $\pi$/2-Puls = 3 µs, Kontaktzeit 3 ms, Wiederholungsverzögerung 3 s, dipolar dephasing-Verzögerung 40 µs.

## Ergebnisse

Die Form der beiden erhaltenen Spektren ist grundsätzlich gleich. Das Signal-Rausch-Verhältnis ist bei der künstlichen Lackprobe CL1 besser. Dies überrascht nicht, da natürliche Proben, insbesondere solche aus langer Bodenlagerung, stets durch paramagnetische und andere Verunreinigungen beeinträchtigt werden. Die Spektren der Lackproben sollen im Hinblick auf die dimere Struktur in Abbildung 1 interpretiert werden, da höhere Polymere vermutlich identische Spektren ergeben. Übereinstimmend mit Literaturangaben[9] sind die Spektren von einem scharfen Singulett bei 30 ppm geprägt (vgl. Abb. 7-10). Dieser Peak kann aliphatischen Methylen-($CH_2$-)Gruppen, die anderen ali-

For the measurement, the sample container made of zirconia-ceramic with a diameter of 4 mm must be filled with a homogeneously ground sample. Otherwise, the very high rotation velocities of the sample (approx. 8 kHz) in the magnetic field created by a small spool of Nb/Sn alloy would not be reached. On a 200 MHz-instrument a rotation frequency $\nu_{rot}$ of 8 kHz is sufficient to warrant the absence of so-called spinning sidebands which could overlap with genuine $^{13}$C resonances. In contrast to this the measurements reported in the literature[9] suffer from insufficient rotational frequency. It has to be added that paramagnetic impurities, e. g. iron compounds, disturb the spectrum as they are able to 'mesh' their direct chemical environment.

Besides $^{13}$C CP/MAS-NMR spectroscopy with $^{1}$H high power decoupling additional capacities have been developed since c. 1980 using $^{13}$C dipolar dephasing CP/MAS. This type of filtering works as follows: only $^{13}$C resonances from methyl groups ($CH_3$) and from quaternary carbon atoms, i. e. carbon atoms with no protons (H) bonded directly (others than -$CH_3$) appear in the resulting spectrum. Therefore, the dipolar dephasing spectra only show $^{13}$C-resonances for -$CH_3$ groups and for 'H-free' carbons.

Typical resonance regions are:[15]

≈ 15 ppm: -$CH_3$ end groups
≈ 0-40 ppm: aliphatic carbons, neighbouring other aliphatic or alkene carbons
≈ 50-80 ppm: aliphatic carbons, neighbouring oxygen, e. g. O-$CH_2$-group
≈ 105 ppm: anomeric carbon O-CH-O (typical for carbohydrates)
≈ 110-160 ppm: aromatic carbons, 140-160 ppm are aromatic carbons neighboured to oxygen (aromatic ethers, phenols)
≈ 165-185 ppm: C=O carbons in ester or acid/carboxylate groups
≈ 190-210 ppm: C=O carbons in keto or aldehyde groups

Two samples, presented in Table 1, were subjected to $^{13}$C-NMR-measurement at the Bayerisches Geo-Institut at Bayreuth University: artificial lacquer CL1 and original Qin ground layer (no. 16, cleaned mechanically and with water). The measurement conditions were as follows: Spectrometer Bruker MSL 200; 4 mm CP/MAS sample container; $^{13}$C frequency 50.325 MHz; $\nu_{rot}$ = 8 070 Hz in all cases; $\pi$/2-pulse = 3µs, contact time = 3 ms, recycle delay 3 s, dipolar dephasing delay 40 µs.

## Results

The general shapes of the spectra of both samples are quite similar. The signal-to-noise ratio is much better for the artificial lacquer CL1, which is not surprising because natural samples, especially those covered by earth for 2 000 years, always suffer from minor paramagnetic and other impurities. The lacquer spectra can be interpreted referring to the dimeric structures presented in Figure 1. Higher polymers should give similar spectra. In accordance with the literature[9] the spectra are dominated by a sharp singlet at 30 ppm (fig. 7-10). This peak can be attributed to aliphatic methylene ($CH_2$) groups adjacent to other aliphatic or alkene carbons. The small sharp resonance in both $^{13}$C CP/MAS sample spectra (fig. 7, 9) at 15 ppm can be attributed to methyl groups ($CH_3$), probably end groups of chains. As can be seen in the dipolar dephasing experiments (fig. 8, 10), the new lacquer CL1 seems to have a much higher content of aliphatic carbon groups than the original lacquer, since the 30 ppm resonance is suppressed more effectively in comparison with the methyl resonance at 15 ppm.

年的试样，其波谱必然会受到其中少量的顺磁性杂质及其它混杂物的干扰和影响。 由于高聚物也许放出一致的波谱，所以，应考虑图 1 所示的二聚物结构来解释漆样的波谱。 与文献的数据[9]一致，这些波谱 30 ppm 处有一个尖耸的单峰(参见图 7-图 10)。 此峰可归于脂肪族的亚甲基-($CH_2$-)，它与其它脂肪碳邻接。在两个试样的 $^{13}C$ CP/MAS 波谱中(图 7 和图 9)，都有一个小而尖的共振峰，位于 15 ppm 处。此峰为甲基-($CH_3$)、很可能就是烷基链端的共振。由偶极位移实验结果(参看图 8 和图 10)可以看出：新漆样 CL1 似乎比秦底层试样含有更多的脂肪碳，因为与 15 ppm 甲基共振相比，秦漆的 30 ppm 共振显得更弱。

在未过滤(试样未过滤)的实验中，波谱显示表明，与 130 ppm 处饱合 C-H 碳的共振相比，原始试样比新制漆 CL1 含有更多的与氧相连的、不饱合或芳香碳 (145 ppm 处的共振)。再参照 130 ppm 处不饱合 C-H 键的相似共振，原始试样中羰基 - 既有酮 / 醛类(200 ppm)，也有酯/羧酸(175 ppm) - 的含量似乎也大大高于参照漆样 CL1 。此外，这两个共振的关系也有差异：与新制漆相比，原始试样中酯和羧酸对酮和醛的比率要高得多。这一测试结果与文献 10 所提到的一致，即用 XPS 和 FT-IR-(ATR-)方法测试揭示，漆膜在老化期间其表面含氧率会明显增加。也有人把已老化漆样的红外光谱吸收带的增宽归咎于氧化反应。[6] 总体上看，秦俑底层的共振峰均宽于新制漆样 CL1 的共振峰。其原因除了有机试样含有顺磁性杂质之外，还有它的有序度太小，即它较强的非晶态所致。

偶极位移实验表明：两个试样只含有少量甲氧基(O-$CH_3$)。 75 ppm 处的共振受到颇大的抑制。在 110-150 ppm 区间， CL1 试样与氧直接相连的芳香碳对四级芳香碳的比率约为 1:1 (图 8)， 而原始试样中直接连有氧的芳香碳的含量又要高一些(图 10)。由 $^{13}C$ CP/MAS 实验所掌握的酮 / 醛类和酯 / 羧酸的比率，通过过滤实验得到了证实。

特别引人注目的是 75ppm 处的共振，这里显示出的结果与以前的文献[4]相反，偶联于侧链上的 C-O 基或者是不饱合碳键曾发生过一定程度的氧化。产生 CH-O 共振的另一起因可能是碳水化合物(如漆胶)。最能证明碳水化合物存在的是 105 ppm 处，源于半缩醛化合物(O-CH-O)的共振峰。此峰在 CL1 试样(图 7)的波谱中很小，在秦俑底层的试样中以一个几乎分辨不出的肩峰出现(图 9)。由此可以推断，侧链 C-O 键发生偶联是极有可能的。也许在老化过程中，这种键的降解导致产生半缩醛结构。

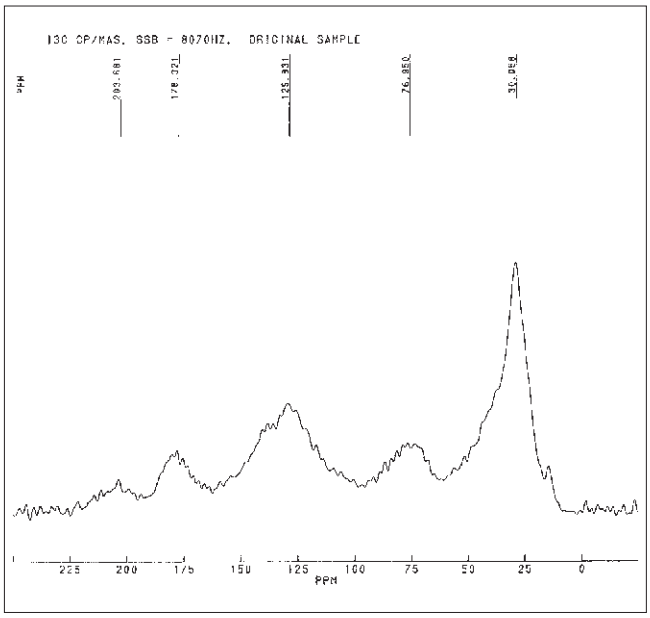



Abb. 9. $^{13}C$ CP/MAS NMR-Spektrum der Qin-Grundierungsprobe (Nr. 16)

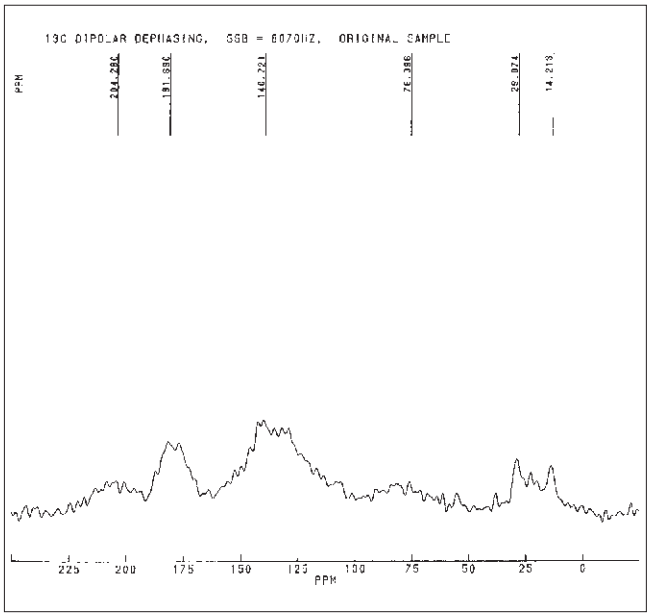
*Fig. 9. $^{13}C$ CP/MAS NMR-spectrum of sample Qin ground layer (no. 16)*

图 9. 秦底层试样 (16) 的 $^{13}C$ CP/MAS 核磁共振谱

Abb. 10. $^{13}C$ Dipolar Dephasing CP/MAS NMR-Spektrum der Qin-Grundierungsprobe (Nr. 16)

*Fig. 10. $^{13}C$ dipolar dephasing CP/MAS NMR-spectrum of sample Qin ground layer (no. 16)*

图 10. 秦底层试样 (16) 的 $^{13}C$ 偶极位移 CP/MAS 核磁共振谱



phatischen Kohlenstoffatomen benachbart sind, zugeordnet werden. Die kleine scharfe Resonanz bei 15 ppm in beiden $^{13}C$ CP/MAS-Spektren (vgl. Abb. 7, 9) stammt von Methyl-($CH_3$-) Gruppen, möglicherweise Endgruppen von Alkylketten. Wie an den dipolar-dephasing-Versuchen zu erkennen ist (vgl. Abb. 8, 10), scheint der neue Lack CL1 einen höheren Gehalt an aliphatischem Kohlenstoff zu haben als der originale Qin-Lack, da bei letzterem die 30 ppm Resonanz im Vergleich zur 15 ppm-Methyl-Resonanz schwächer ist.

Die Spektren aus den nicht gefilterten Versuchen zeigen für die originale Probe einen höheren Gehalt an Sauerstoff-gebundenem, ungesättigtem oder aromatischem Kohlenstoff (145 ppm) als der neue Lack CL1, gemessen an der 130 ppm-Resonanz des gesättigten C-H-Kohlenstoffs. Auch der Gehalt an Carbonylgruppen – sowohl Keto-/Aldehyd (200 ppm) als auch Ester/Carboxyl (175 ppm) – scheint in der originalen Probe viel höher zu sein als im Vergleichslack CL1. Weiterhin ist das Verhältnis dieser beiden Resonanzen unterschiedlich: Die Originalprobe hat ein höheres Verhältnis Ester/Carboxyl zu Keto/Aldehyd als die neue Lackprobe CL1. Dies stimmt mit der Beobachtung in der Literatur[10] überein, wo mittels XPS und FT-IR-(ATR)-Messungen gezeigt wurde, daß der Sauerstoffgehalt in der Oberfläche während der Alterung von Lackfilmen deutlich zunimmt. Auch die Verbreiterung der Absorptionsbanden in IR-Spektren von gealterten Lackproben wurde auf Oxidationsprozesse zurückgeführt.[6] Grundsätzlich sind die Resonanzen der originalen Qin-Grundierung breiter als die der Probe CL1. Neben dem Gehalt an paramagnetischen Verunreinigungen kann auch ein geringerer Ordnungsgrad, also ein stärker amorpher Charakter der originalen Probe dafür die Ursache sein.

Aus den dipolar dephasing-Versuchen kann man schließen, daß beide Proben nur geringe Anteile an Methoxy-(O-$CH_3$) Gruppen enthalten. Die Resonanz bei 75 ppm wird weitgehend unterdrückt. Im dipolar dephasing-Versuch zeigt die Probe CL1 in der Region 110-150 ppm ein Verhältnis von Sauerstoffgebundenen zu quartären aromatischen C-Atomen von etwa 1:1 (Abb. 8), während der Gehalt an Sauerstoffgebundenen aromatischen C-Atomen in der originalen Probe wiederum höher liegt (Abb. 10). Die Beobachtungen zum Verhältnis Keto/Aldehyd zu Ester/Carboxyl-Gruppen aus den $^{13}C$ CP/MAS-Versuchen werden durch die gefilterten Versuche bestätigt.

Besonders interessant ist die Resonanz bei 75 ppm, die im Gegensatz zu früheren Untersuchungen[4] darauf hindeutet, daß in den Seitengruppen ein gewisses Maß an C-O-Kopplung oder Oxidation ungesättigter Bindungen stattgefunden hat. Eine weitere Ursache der CH-O-Resonanz können Kohlenhydrate sein (z. B. gummenartige Lackbestandteile – „Lackgummen“). Am deutlichsten weist die Resonanz von anomerem Kohlenstoff (O-CH-O-Gruppe) bei 105 ppm auf das Vorliegen von Kohlenhydraten hin. Dieser Peak ist bei der Probe CL1 (Abb. 7) sehr klein und bei der originalen Probe nur eine kaum unterscheidbare Schulter (Abb. 9). Damit ist das Vorliegen von C-O-Kopplungen der Seitenketten sehr wahrscheinlich. Vielleicht führt der Abbau dieser Bindung während der Alterung zur Bildung von Carboxylgruppen.

Schlußfolgerungen aus den $^{13}C$ CP/MAS-NMR-Messungen

Die $^{13}C$ CP/MAS-NMR-Spektren sind für beide Proben, neuer Vergleichslack CL1 und originale Qin-Grundierung, sehr ähnlich. Dies unterstützt die Vermutung, daß die Grundierungsschicht der Terracottafiguren aus asiatischem (Qi-) Lack be-

In the non-filtered experiment, the spectra show that the original Qin-lacquer (fig. 9) contains more oxygen-bearing unsaturated or aromatic carbons (145 ppm) as compared to the similar resonance for unsaturated C-H at 130 ppm than does the new lacquer CL1 (fig. 7). The content of carbonyl groups C=O in the original sample also seems to be much higher than in CL1, both keto/aldehyde (200 ppm) and ester/carboxylate (175 ppm) C=O. Furthermore the relation between both these resonances is different: The original sample has a much higher ester/carboxylate to keto/aldehyde ratio than the new lacquer CL1. This observation is in accordance with the literature,[10] where it is shown by XPS and FT-IR-(ATR-)measurements that the oxygen content in the surface increases considerably during ageing of the lacquer films. Also the broadening of the absorption bands in the infrared spectra of aged lacquer samples where attributed to oxidation processes.[6] Generally, the resonances in the original sample of Qin ground layer are broader than in CL1. Besides the content of paramagnetic impurities, a more amorphous character of the original sample also can be responsible for this phenomenon.

From the dipolar dephasing experiments it can be concluded that both samples under investigation contain only small amounts of methoxy groups (O-$CH_3$). The resonance at 75 ppm is suppressed extensively. In the region between 110-150 ppm in the dipolar dephasing experiments, CL1 (fig. 8) shows an approximative 1:1 ratio of oxygen bearing aromatic carbons to quarternary aromatic carbons, while the ratio in the original sample (fig. 10) is higher again. The observations in the normal $^{13}C$ CP/MAS experiments concerning the keto/aldehyde to ester/carboxyle ratios were confirmed by the filtered experiments (dipolar dephasing). Particularly interesting is the resonance at 75 ppm, which shows in contrast to previous investigations[4] that C-O-coupling in the side chain or oxidation of unsaturated carbon bonds has taken place to a certain extent. Another source of this C-H-O resonance can be carbohydrates, e. g. the lacquer gum. Most decisive for the presence of carbohydrates is the resonance at 105 ppm from anomeric carbons (O-CH-O). This peak is very small in the CL1 sample (fig. 7) and present in the original sample (fig. 9) only as a hardly distinguishable shoulder. Thus the probability of C-O coupling in the side chain is considered rather high in comparison to the presence of carbohydrates. Perhaps degradation of this bond during ageing leads to the formation of carboxylate groups.

Conclusions from the $^{13}C$ CP/MAS-NMR Experiments

The $^{13}C$ CP/MAS measurements of both samples, new laquer CL1 and the original Qin ground layer, led to almost similar results. This strongly supports the assumption that the ground layer of the Lintong terracotta warriors consists of Qi lacquer. Differences between the samples can be seen especially in the content of oxygen-bearing groups. This is attributed to an oxidative weathering of the original lacquer. For further experiments, lacquer samples of different age and ageing conditions should be submitted to the same method of analysis (e. g. comparison of excavated objects to objects never covered by soil, or recording a spectrum of Han lacquer). As a non-destructive method the $^{13}C$ CP/MAS measurement technique has strong capacities for the analysis of lacquer samples.

**Gas Chromatography**

For further proof of origin of the ground layer on the pottery fragments it was appropriate to employ an alternative method.

## $^{13}$C CP/MAS 固态核磁共振光谱法的结论

用 $^{13}$C CP/MAS 固态核磁共振光谱法对两个试样的测试结果表明：新制漆样 CL1 和秦俑底层的结构十分相似。这个结果为临潼秦兵马俑底层主要由生漆组成的这一假说提供了有力证据。最明显的差异在于氧的支撑基团的含量不同。这可能是原始漆层氧化风化的结果。在进一步的实验中，应采用相同的分析方法对经历过不同的时效、不同老化条件的漆样进行测定，如将发掘出的漆样、与从未埋入土中的漆样或已测定的汉漆波谱进行综合比较。作为一种无损分析方法，$^{13}$C CP/MAS 固态核磁共振光谱法尤其适用于漆样的分析。

## 气相色谱分析

气相色谱法 (GC) 已广泛地用于粘合材料的分析研究。通常利用萃取或溶解作用使样品以其衍生物的形式进入固定液 (甲基醚或三甲硅醚等)。起初，对两个原始试样 (Han, No. 15 和 Qin, No. 16 见表 1) 进行了分析。这项工作是在布鲁塞尔的比利时皇家艺术遗产研究所完成的。(IRPA: Institut Royal du Patrimoine Artistique Brussels Belgium)。通过气相色谱法进行了下列常规衍生物的分析。(1) 油/树脂/腊的鉴定; (2) 树胶/蛋白质的鉴定。两个样品经过这两种反应途径几乎完全不溶，仅有微量组分进入了溶剂。在汉漆样 (No. 15) 的溶解物中，只发现了痕量的油脂类化合物和痕量的糖组份，进一步的鉴别毫无可能。在秦底层试样的溶解物中只测出了痕量的油类物质。对于不溶或无挥发性的有机物如树脂等，可以采用一种所谓热解气相色谱法 (PyGC) 进行分析。即加热试样使其裂解后，立即注入气相色谱柱中进行检测。该方法经过进一步的研究和开发，已成为检测艺术品所含树脂的一种有效手段。通常对于不同的物质可利用色谱的“指纹”图谱来鉴别。应用非极性色谱柱 SE-54 得到的色谱图，比用极性色谱柱 Carbowax-20M 得到的更易解析。[16] 另据报导，一项同时利用甲基化作用 [用$(CH_3)_4NOH$] 和热解技术的方法，已成功地用于动物胶、酪蛋白、蛋白 (清) 或蛋黄以及干性油的检测。[17] 后来，为了鉴定原始试样的主要成分，我们又采用热解气相色谱法 (PyGC) 对上述两个原始试样 (汉漆样：No. 15; 秦底层试样 No. 16) 及作为参照试样的新制漆样 CL1 进行了分析。为了试验热解气相色谱法 (PyGC) 能否用来检测东亚髹漆常用的添加剂，还对一些新制模拟漆样进行了测试。

## 实验

该项实验工作是在柏林的拉特根研究实验室 (Rathgen Forschungslabor) 利用下列仪器完成的：在居里点热解仪 (Curie-Point-Pyrolyzer, 水平色谱仪 Heathfield, East Sussex, UK) 中，靠铁磁线的电磁感应产生热能，而该铁磁线系与试样 (m<1mg) 一起，安置在一个石英毛细管之中。最终热解湿度限制在 ≤ 610° C 之下；热解时间为 1.5 s 。气相色谱仪：Hewlett-Packard HP 5890 Ser. II; 分离模式：1:8; 毛细色谱柱 HP 5 (50 m x 0.32 mm x 1.05 μm); 载气：He (0.5), 流速：1.6 ml/min ; 柱前压力：63 kPa ; 传递压力：85 kPa ; 温度程序：0-1 min: 50° C; 1-32.25 min: 加热比率：8 °C/min; 32.25-40 min: 300° C; 检测器：FID (300° C)。

由于 GC 没有和其它分析仪器联用 (如质谱仪或红外光谱仪)，因而不能识别所显示的峰系何化合物。保留时间 (保留值) 在 $t_r$<10 min 之前给出的峰，对于几乎所有的有机粘合材料都是相似的。$t_r$ = 10-30 min 范围的峰对于不同物质显示了不同的特征图谱，从而成为较好的指纹区。为了使色谱图更直观，我们在 $t_r$<10 min 的区段选定了六个最高峰，而在 $t_r$=10-40 min 区间只选定了 20 个最高峰，绘出了这些“简化的色谱图”。[18]

16 Shedrinsky u. a. 1988.
17 Chiavari u. a. 1992.

*

16 Shedrinsky et al. 1988.
17 Chiavari et al. 1992.
18 Heck 1996.

*

17 Chiavari et al. 1992 。

18 Heck 1996 。

steht. Unterschiede bestehen vor allem im Gehalt an sauerstoffhaltigen Gruppen, was auf oxidativen Abbau der originalen Lackschicht zurückgeführt werden kann. Für weitere Versuche sollten Lackproben verschiedenen Alters oder Alterungsbedingungen ein und derselben Analysemethode unterzogen werden; beispielsweise ein Vergleich zwischen ausgegrabenen und nicht verschütteten Objekten oder ein Spektrum der Han-Lackprobe. Die $^{13}C$ CP/MAS-NMR-Spektroskopie ist als zerstörungsfreie Methode sehr gut zur Untersuchung von Lackproben geeignet.

**Gaschromatographie**

Die Gaschromatographie (GC) ist eine weit verbreitete Methode zur Untersuchung von Bindemitteln. Üblicherweise wird die Probe als Extrakt oder Lösung mit nachfolgender Derivatisierung (als Methylester oder Trimethylsilylester) eingesetzt. Als erster Schritt wurden zwei originale Lackproben (Han, Nr. 15 und Qin, Nr. 16; vgl. Tab. 1) vom Institut Royal du Patrimoine Artistique (IRPA) in Brüssel untersucht. Die GC-Analysen wurden nach üblicher Derivatisierung durchgeführt, sowohl zum Nachweis von Öl/Harz/Wachs als auch zum Nachweis für Gummen/Proteine. Beide Proben erwiesen sich als fast unlöslich in beiden Ansätzen. In der Han-Probe (Nr. 15) konnten nur Spuren von fetten Ölen und Spuren von Polysacchariden ohne genauere Identifizierung gefunden werden. In der Qin-Probe (Nr. 16) wurden nur Spuren von fetten Ölen entdeckt. Wenn unlösliche oder nicht flüchtige organische Stoffe wie z. B. Harze vorliegen, kann die Probe unmittelbar vor den Eintritt in die GC-Säule durch Erhitzen (Pyrolyse) aufgeschlossen werden. Die Pyrolyse-Gaschromatographie (PyGC) wurde inzwischen zu einer empfindlichen Methode zur Identifizierung von Harzen weiterentwickelt. Die verschiedenen Stoffe werden üblicherweise anhand von „finger print"-Mustern in ihren Chromatogrammen identifiziert. Der Einsatz einer nicht polaren SE-54-Säule erbrachte beispielsweise besser aufgelöste Chromatogramme als eine polare Carbowax-20M-Säule.[16] Mittels simultaner Methylierung mit Tetramethylammoniumhydroxid [$(CH_3)_4NOH$] und PyGC gelang es, auch Leim, Casein, Eiweiß oder -gelb und trocknende Öle zu identifizieren.[17] In einem zweiten Schritt unserer Untersuchungen wurde die PyGC eingesetzt, um die Hauptbestandteile der originalen Proben (Han-Lack, Nr. 15 und Qin-Lack, Nr. 16) zu identifizieren. Daneben wurde die Lackprobe Nr. CL1 als Referenzmaterial eingesetzt. Um die PyGC auf ihre Möglichkeit zur Auffindung von Zusätzen zum Asiatischen Lack zu testen, wurden darüber hinaus modifizierte Lackproben untersucht.

Experimentelles

Die Versuche wurden am Rathgen Forschungslabor Berlin mit folgender Anlage durchgeführt: Die Wärmeenergie wird im Curie-Point-Pyrolyser (Horizon Instruments) mittels elektromagnetischer Induktion in einem ferromagnetischen Draht erzeugt, der sich zusammen mit der Probe (m < 1 mg) in einer Quarzkapillare befindet. Damit wird die Pyrolysetemperatur auf maximal 610° C begrenzt; Pyrolysedauer 1,5 s. Gaschromatograph: Hewlett-Packard HP5890 Ser. II; Split mode 1:8; Kapillarsäule HP 5 (50 m x 0,32 mm x 1,05 µm); Trägergas He (0,5), 1,6 ml/min; Eingangsdruck 63 kPa; Transferdruck 85 kPa;

Gas chromatography (GC) is a widely used method of investigating binding media from objects of art. Usually the sample is prepared as an extract or a solution with subsequent derivatization (to methyl esters or trimethylsilyl esters). In a first step two original lacquer samples (Han, no. 15 and Qin, no. 16, see Table 1) were investigated in the Institut Royal du Patrimoine Artistique (IRPA) in Brussels. The analyses were carried out by GC after conventional derivatization, both for oil/resin/wax identification and gum/protein identification. Both samples remained almost completely insoluble on both reaction pathways, thus only minor portions went into solution. From the Han sample (no. 15) traces of fatty material and of polysaccharides were found without possibility of further identification. From the Qin sample (no. 16) only traces of fatty material were detected. In the case of insoluble or non-volatile organic structures such as resin the sample can be degraded by heat (pyrolysis) immediately before injection into the GC column. Pyrolysis gas chromatography (Py-GC) has been developed as a sensitive method of identifying resins in objects of art. The different materials usually are distinguished by 'finger print' patterns in the chromatograms. Use of a non-polar SE-54 column gave more resolved chromatograms than use of a polar Carbowax-20M-column.[16] By simultaneous methylation with tetramethylammoniumhydroxide [$(CH_3)_4NOH$] and pyrolysis, followed by GC, success was reported also in identifying glue, casein, egg white or yolk, and drying oils.[17] In a second step of analysing the original samples mentioned above (Han sample no. 15 and Qin sample no. 16) PyGC was applied in order to identify the main component. Lacquer sample no. CL1 was used as reference material. In order to test whether the PyGC method is generally capable of detecting additives in oriental lacquer, modified lacquer samples were investigated, too.

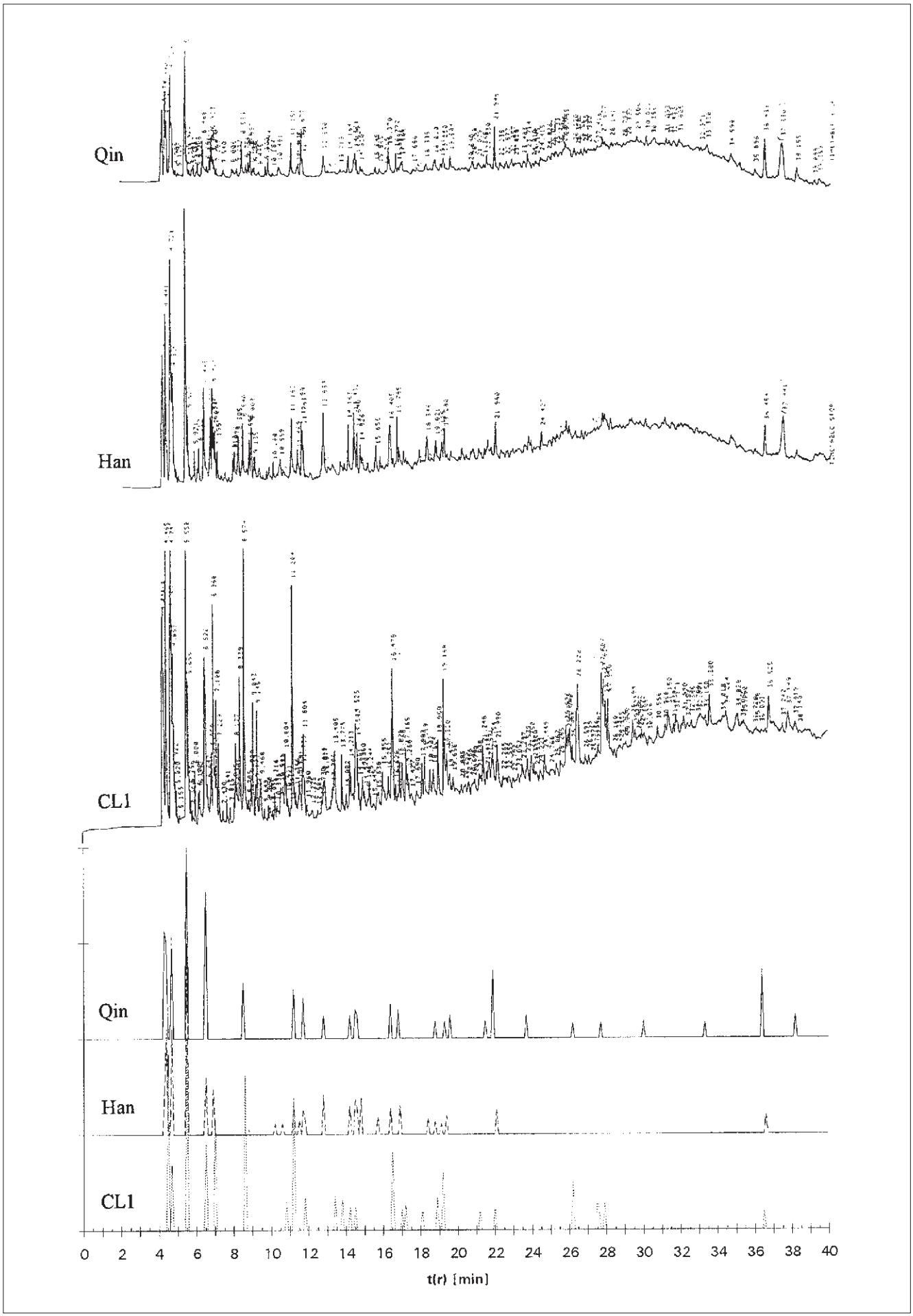
Experimental Procedures

The experiments were carried out at the Rathgen Forschungslabor in Berlin with the following instrumentation: In the Curie-point-pyrolyser (Horizon Instruments) the heating energy is transmitted by electric induction to a ferromagnetic wire placed in a quartz capillary, carrying the sample (m < 1 mg). The pyrolysis temperature is kept at T ≤ 610° C, pyrolysis time 1.5 s. Gas chromatograph: Hewlett-Packard HP5890 Ser. II; Split mode 1:8; capillary column HP 5 (50 m x 0.32 mm x 1.05 µm); carrier gas: He (0.5), 1.6 ml/min; entrance pressure 63 kPa; transfer pressure 85 kPa; temperature program: 0-1 min: 50° C; 1-32.25 min: 8° C/min heating; 32.25-40 min: 300° C; detector: FID (300° C).

Since the GC was not connected to an analysing device (e. g. mass spectrometer or IR-spectrometer), the peaks could not be identified. The peaks with retention times $t_r$ < 10 min proved to be similar for almost all organic binding media. Thus, the region of $t_r$ = 10-30 min is considered as a fingerprint region showing distinct patterns for the different materials analysed. In order to reduce the complexity of chromatograms, in the range of $t_r$ < 10 min the six highest peaks have been selected and in the range of $t_r$ = 10-40 min the twenty highest peaks.[18]

Results

Figure 11 shows the simplified PyGC chromatograms of the original lacquer samples and reference sample CL1. The chromatograms of both original samples show a high degree of simi-


Qin
Han
CL1
Qin
Han
CL1
0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40
t(r) [min]

◁ Abb. 11. Pyrolyse-Gaschromatogramme originaler Qin- und Han-Lackproben sowie der Referenzprobe (CL1)

*Fig. 11. Pyrolysis gas chromatograms of original Qin and Han lacquer samples and lacquer reference sample (CL1)*

图 11. 原始的秦、汉试样及参照样(CL1)的热解气相色谱

Temperaturprogramm: 0-1 min: 50° C; 1-32,25 min: Heizrate 8° C/min; 32,25-40 min: 300° C; Detektor: FID (300 C).

Da der Gaschromatograph nicht mit einer Analyseapparatur (z. B. Massenspektrometer oder IR-Spektrometer) gekoppelt war, konnten die Peaks nicht identifiziert werden. Die Peaks mit Retentionszeiten $t_r < 10$ min erwiesen sich bei fast allen organischen Bindemitteln als ähnlich. Die Region mit $t_r = 10$-30 min erwies sich als finger-print-Region geeigneter, da hier unterschiedliche Muster von den untersuchten Stoffen erzeugt wurden. Um die Chromatogramme übersichtlicher zu gestalten, wurden im Bereich $t_r < 10$ min die sechs intensivsten und im Bereich $t_r = 10$-40 min nur die zwanzig intensivsten Peaks ausgewählt und als vereinfachte Chromatogramme dargestellt.[18]

Ergebnisse

Die Abbildung 11 zeigt die originalen und die vereinfachten Py-GC-Chromatogramme der originalen Lackproben und der Refenzprobe CL1. Die Chromatogramme der beiden originalen Proben sind einander sehr ähnlich. Dies beweist, daß diese Proben überwiegend aus demselben Material bestehen. Die Chromatogramme dieser Proben stimmen aber auch mit dem von künstlichem Lack (Probe CL1) überein – ein weiterer Beweis für asiatischen Lack. Die unveränderten Chromatogramme der originalen Proben weisen weniger und schwächere Peaks auf, vor allem im Bereich höherer $t_r$-Werte. Demnach erzeugt die Pyrolyse aus den originalen Proben weniger Fragmente mit hoher Molekülmasse (mit hohen $t_r$-Werten) als aus der neuen Lackprobe CL1. Dies kann bedeuten, daß während der Bodenlagerung das Netzwerk des ausgehärteten Lacks abgebaut wurde oder Bestandteile herausgelöst worden sind.

Es wurde erwartet, daß die PyGC auch weitere Aufschlüsse in der Suche nach Zusätzen zum asiatischen Lack bringen könnte. Da jedoch die Chromatogramme der originalen Proben (Qin, Nr. 16 und Han, Nr. 15) schon weniger Peaks aufwiesen als das des reinen Referenzmaterials (CL1), konnten in den originalen Proben keine Zusätze nachgewiesen werden.

Darüber hinaus wurden künstliche Lackproben mit Zusätzen (Nr. CL1, 2a, 4, 9, 10, 13; vgl. Tab. 1) mit PyGC analysiert. Die erhaltenen Chromatogramme wurden untereinander und mit denjenigen von Vergleichsproben (Roggenmehl, Gummi Arabicum, Hasenleim und Kampfer) verglichen. Die modifizierten Lackproben wiesen überwiegend die Chromatogramme des reinen Lacks (CL1) auf. In einigen Fällen konnten die Zusätze anhand von zwei oder drei kleinen zusätzlichen Peaks identifiziert werden, die den Chromatogrammen der reinen Zusatzmittel entsprachen (Proben Nr. CL2a: Reiskleister, CL4: Gummi Arabicum; CL13: Kampfer). In einem Fall (Probe CL4) tauchten auch

18 Heck 1996.

larity to each other. This is proof that both samples mainly consist of the same material. These original samples produce chromatograms which are also in accordance to that of artificial lacquer (sample CL1). Thus it can be concluded that the original samples have been produced from oriental lacquer. In the complete chromatograms the original samples showed fewer peaks with lower intensity, particularly at higher retention times $t_r$. This means that less fragments of high molecular mass (with high $t_r$) are formed in pyrolysis as compared to the artificial sample (CL1). This suggests that the complex network of hardened lacquer has been degraded or perhaps some components have been leached out during the ageing process in the ground.

PyGC was supposed to bring more detailed information into the search for additives of minor concentration in oriental lacquer samples. However, because the chromatograms of the original samples (Qin and Han) show fewer peaks even than the pure reference material (no. CL1), no additives could be identified in those samples.

Furthermore, artificial lacquer samples with additives (CL 1, 2a, 4, 9, 10, 13, see tab. 1) were analysed in the same way as the original samples. The resulting chromatograms were compared qualitatively to each other and to chromatograms of reference samples (rye flour, Arabic gum, rabbit glue, and camphor). The lacquer samples with additives showed mainly the Py-GC pattern of pure lacquer (no. CL 1). In some cases additives to oriental lacquer could be identified, because two or three additional small peaks fell together with the PyGC pattern of the pure additive (samples CL2a: rice starch; CL4: Arabic gum; CL13: camphor). In one case (sample CL4) new peaks appeared that were not present in the chromatograms of both components.

From the experiments it can be concluded that Pyrolysis-Gas Chromatography (Py-GC) is as a suitable method for identifying oriental lacquer as well as additives to the lacquer in the case of non-decomposed samples. The sensitivity of detecting additives to oriental lacquer by PyGC seems to be dependent not only on the concentration of the additive but also on its chemical nature.

**Observations in the Scanning Electron Microscope (SEM)**

To obtain further information about the microstructure of the ground layer, three samples of artificial lacquer CL1 as well as samples of Qin and Han lacquer were investigated under the scanning electron microscope (SEM) by two techniques: While the back scattered electron (BSE-)technique emphasises the topographic features of the surface, the secondary electron pictures (SEP) sometimes allow conclusions on the chemical composition of the sample.

The Qin and Han lacquer samples were of the same origin as the samples used for FT-IR spectrometry. The samples were cleaned mechanically and washed, until no more sand or pigments were visible under the stereo microscope, then dried on the open air. The sample CL1 had not been exposed voluntarily to ultraviolet radiation since its production from raw, purified lacquer sap three years before. It has been shown in the literature that lacquer films exposed to UV radiation suffered from decomposition, leaving behind a film in heterogeneous condition as well as volatile products. Black spots surrounded by lighter regions appeared in the secondary electron picture.[19]

19 Kenjo 1985.

结果

图 11 给出了秦底层试样、汉漆试样以及新制的(1993.1) 参比试样(CL1)的原始和简化热解气相色谱。两个原始试样的色谱显示出高度的相似性。这便是两个试样主要成份为同一物质的又一证据。这两个原始试样的色谱也与新制漆样(CL1)的色谱相一致，由此可知，原始试样当初都是用东亚漆制作的。特别在高保留值($t_r$-values)区段，原始试样没有改变的色谱显示的峰较少，强度也较弱。这就意味着原始试样在热解时形成的高分子量(具有高保留值 $t_r$)的碎片少于新制漆样(CL1)。这可能意味着，在埋在地下的过程中，硬化的漆所具有的复杂网状结构已被降解，或者说一些组份业已遗失。

原本希望热解气相色谱法会给寻觅原始漆样中的微量添加剂带来其它的信息。然而，原始试样(秦和汉)的色谱所显示出的峰甚至比纯漆参照样(CL1)还少，所以在这两个原始漆样中，未能找出任何添加剂的踪迹。

另外，还用热解气相色谱法分析了掺有添加剂的新制漆样(CL1, 2a, 4, 9, 10 和 13，见表 1)。对测得的色谱，彼此做了比较，并将它们与一些参照样(黑麦料、阿拉伯树胶、兔胶及樟脑)的色谱做了对比。混有添加物的漆样的色谱与纯漆(CL1)的主要特征一致。由于有两、三个新增的小峰和相应的纯添加物(CL2a: 米粉; CL4: 阿拉伯树胶; CL13: 樟脑)的色谱对在了一起，所以，有时加入东亚漆的添加剂也可以检测出来。有时还会出现在两个纯组分的色谱中都不存在的新峰(试样 CL4)。

此项实验结果表明：热解气相色谱既适于识别原始东亚漆，又适于确定尚未老化的东亚漆中的添加物。检测的灵敏度不仅取决于添加物的浓度，而且还与其化学性质有关。

## 扫描电子显微镜(SEM)

为了获得更多的有关底层微观结构的信息，我们采用了扫描电镜的两项不同的技术，对新制漆样，秦俑底层及汉漆等三个试样进行了观察研究。其中反向散射电子技术(BSE)重在描绘试样表面的形貌特征，而二次电子成像(SEP)技术则常常用于推断试样的化学组成。

原始的秦、汉底层试样与用于 FT-IR 光谱分析的试样相同。通过机械净化和水洗，直至用立体显微镜在上面看不见砂砾和颜料为止，然后将它们风干。CL1 试样自从 1993 年 1 月由净化的生漆制成以来，从未刻意地暴露于紫外线中。文献中有报导，漆膜经紫外线照射后会分解，部分已聚合的漆酚会被氧化而挥发，剩下不均匀状态的膜。从而一些黑点就会出现在二次电子成像的照片上，其周围为较亮区域。[19] 液态生漆在一干燥成固态漆膜之时，便含有大量的小的球状透明晶粒或颗粒，其直径最大为 10 μm。然而漆膜的情况却完全不同：已老化 17 年的漆，其表面结构还相当均匀和坚韧。作者断言，漆膜中的漆酚骨架在老化过程中被优先降解，剩下了树胶质的骨架。[6] 这种理论一部分与 FT-IR 光谱分析的结果一致(见上文)。

另外，最近的研究结果表明，在日光下曝露 62 小时后，漆表面有一些直径约 0.8 μm 的小孔。这些小孔的形成应是水溶性的碳水化合物(树胶质)溶入水中所致。漆膜的 10 %是由这类物质组成的，而这些小孔所覆盖的面积恰好就是漆表面的 10%。此文作者还描述了形貌的变化局限在表层的 2-3μm 之内。红外分析(Infrared)和 X 射线电子光谱法(XPS)的研究也表明，在这一表层中，氧的比率大幅度增加，而随着时间的推移，C-H 和酚的 OH 基将日益减少。[20] 此结论与我们用 $^{13}$CP/MAS 固态核磁共振谱法测得的结果一致(见上文)。

SEM 图像的种类及可观察得到的小孔、黑点及其大小列于表 13。照片 13a (SEP) 显示了制出大约 3 年之久的新制漆样 CL1。由于无法区别漆膜的上、下面，因而只能说其中一面的黑点不如另一面丰富。这些黑点，用 SEP 技术看起来就像孔洞，用 BSE 技术也可以说成是简单的亮度变化区别。这些黑点(或小孔)的直径在 4-74 μm 之间不等。有时，笔触似乎还依稀可见。较大的孔均分布于较浅、也许较厚的部位上，而较小的孔则集中在颜色较深的条纹上。髹漆工艺对这一现象的影响，应该得到进一步的研究，并验证这种情况是否对胶画颜料来说很典型。

19 KENJO 1985.
20 OGAWA U. A. 1993.

*

20 OGAWA ET AL. 1993.
21 Personal communication Per Hoffmann (1995).

*

19 KENJO 1985。
20 OGAWA ET AL. 1993。

neue Peaks auf, die in keinem der Chromatogramme der reinen Komponenten zu finden waren.

Aus den dargestellten Versuchen kann geschlossen werden, daß die Pyrolyse-Gaschromatographie (PyGC) sowohl geeignet ist, originalen asiatischen Lack zu identifizieren als auch Zusätze in nicht gealtertem asiatischem Lack zu bestimmen. Die Empfindlichkeit der Methode im Nachweis von Zusätzen in Lackproben scheint dabei nicht nur von der Konzentration, sondern auch von der Art des Zusatzes abzuhängen.

**Rasterelektronenmikroskopie (REM)**

Zur Aufklärung der Mikrostruktur der Grundierungsschichten wurden drei Proben künstlicher Referenzlack CL1 sowie originale Qin- und Han-Grundierungen im Rasterelektronenmikroskop (REM) mit zwei verschiedenen Techniken untersucht: Während das Rückstreuelektronenbild (BSE) die Topographie der Oberfläche betont, erlaubt das Sekundärelektronenbild (SEP) manchmal Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung der Probe.

Die originalen Qin- und Han-Grundierungsproben waren mit den in den FT-IR-Untersuchungen verwendeten Proben identisch. Sie wurden mechanisch gereinigt und mit Wasser gewaschen, bis kein Sand oder Pigment mehr unter dem Stereomikroskop erkennbar war, und anschließend an der Luft getrocknet. Die Probe CL1 aus gereinigtem Rohlack war seit ihrer Herstellung im Januar 1993 nicht absichtlich einer UV-Strahlung ausgesetzt. In der Literatur wird berichtet, daß sich Lackfilme unter UV-Bestrahlung zersetzten und neben flüchtigen Produkten ein heterogener Film zurückblieb. Schon bald erscheinen im SEP-Bild schwarze Flecken, die von helleren Regionen umgeben sind.[19]

Schon der frische Rohlack enthält eine Vielzahl kleiner kugeliger Kristalle oder Körner mit höchstens 10 µm Durchmesser, sobald er zu einem Film eintrocknet. In Lackfilmen sind die Verhältnisse jedoch völlig anders: 17 Jahre gealterter Lack wies eine ziemlich homogene und zähe Textur an der Oberfläche auf. Die Autoren behaupteten, daß während der Alterung das Urushiolgerüst im Film bevorzugt abgebaut würde und ein Gerüst aus gummenartigen Stoffen zurückbliebe.[6] Diese Theorie stimmt teilweise mit den Beobachtungen der FT-IR-Spektroskopie überein (siehe oben).

Andererseits deckten neuere Untersuchungen kleine Löcher mit einem Durchmesser von 0,8 µm in der Lackoberfläche nach 62 Tagen Bestrahlung durch Tageslicht auf. Die Bildung dieser Löcher wurde dem Herauslösen wasserlöslicher Kohlenhydrate (Gummen) zugeschrieben. Der Rohlack besteht zu 10 % aus diesen Stoffen, und die Löcher bedeckten ebenfalls 10 % der Lackoberfläche. Die Autoren beschreiben auch Veränderungen in der Topographie in den ersten 2-3 µm der Oberfläche. IR- und XPS-Untersuchungen wiesen auch einen deutlichen Anstieg des Sauerstoffgehalts in dieser Oberfläche nach, während C-H- und phenolische OH-Gruppen im Lauf der Zeit weniger wurden.[20] Dies steht im Einklang mit unseren Ergebnissen der $^{13}$C CP/MAS Festkörper-Kernresonanzspektroskopie (siehe oben).

In der Abbildung 13 sind die im folgenden beschriebenen REM-Bilder und die Größe der beobachteten Löcher und Flecken wiedergegeben. Abbildung13 a (SEP) zeigt den etwa drei Jahre alten künstlichen Lack CL1. Da die Oberseite nicht mehr von der Unterseite zu unterscheiden war, kann nur festgestellt werden, daß eine Seite mehr schwarze Flecken aufweist.

It is known that soon after drying to a solid film, raw lacquer already contains a great number of spherical crystals or grains with a maximum size of 10 µm. However, aged lacquer films (17 years old) showed a rather homogenous and viscous texture at the surface. The authors stated further that during ageing the urushiol matrix in the films seems to be degraded preferentially, leaving a skeleton of gum substances.[6] This theory is in partial accordance with the results of FT-IR spectroscopy (see above).

On the other hand, more recent studies showed the appearance of pinholes with a diameter of 0.8 µm in the lacquer surface after exposure to daylight for 62 h. The occurrence of these holes was attributed to the dissolving of water soluble carbohydrates. Ten percent of the lacquer film consisted of 10 % of these substances, and the area of pinholes also covered of the surface. The authors also describe the topographic changes to the first 2-3 µm in the surface. Infrared and XPS-investigations showed a considerable increase of the oxygen ratio in this surface layer in contrast to the decrease of C-H and phenolic OH groups during exposure time.[20] These findings are in accordance with results obtained by $^{13}$C-CP/MAS solid state NMR spectroscopy in this investigation.

The SEM pictures together with the dimensions of the observed pinholes and spots are presented in Figure 13. Figure 13 a (SEP) shows the approximately three-year-old artificial lacquer CL1. Since it was impossible to determine the upper and lower surface of the film, it can only be observed that one side has more black spots than the other. The black spots, which appear as holes in the SEP-technique, can be described also as a simple discoloration when observed in the BSE-technique. The diameter of these marks or pinholes ranges from 4 to 74 µm. Sometimes, the lines of the brush seem to be visible. The bigger holes are located in the lighter, probably thicker stripes, the smaller holes are concentrated in the darker stripes. The influence of the painting technique on this phenomenon should be investigated more deeply, as should the question of whether this behaviour is characteristic for painting with tempera.

The Qin lacquer samples show a stronger developed porosity pattern. The surface in contact with the terracotta shows a more heterogeneous structure. Holes ranging from 0.7 to 30 µm cover the surface. Some of the bigger holes are filled with material (e. g. fig. 13 d). The alveolar or honey-comb character of the lacquer surface is more obvious in the case of the Han lacquer sample. Similar to Qin lacquer, the side facing the terracotta has significantly more pinholes than the top surface. In Figures 13 b (where biological contamination is also visible) and 13 c, small holes (diameter 0.4 µm) are located next to bigger holes with a diameter over 10 µm. The bigger holes in the range of 0.5-100 µm are considered not to be responsible for hygroscopic dilatation – i. e. the dilatation phenomena due to a simple change of air humidity – but rather for the weight gain by liquid water saturation. At diameters below 0.5 µm (500 nm), however, capillary condensation has considerable influence. With respect to the hygric dilatation phenomena, the porosity in the mesoporous region (< 100 nm) is considered more important than the macroporosity (> 100 nm), corresponding to experiments with the conservation of waterlogged wood. [21]

**Capillary Water Uptake and Water Vapour Adsorption**

The movements of the Qin ground layer due to changing humidity are very strong. Lateral shrinking during drying, extending

Diese schwarzen Flecken, die in der SEP-Technik wie Löcher aussehen, können in der BSE-Technik auch als einfache Helligkeitsunterschiede beschrieben werden. Der Durchmesser dieser Flecken (oder Löcher) liegt zwischen 4 und 74 µm. Manchmal scheint es, als ob der Pinselstrich zu erkennen wäre. Die größeren Löcher liegen nun bevorzugt in den helleren, wahrscheinlich dickeren Stellen und die kleineren Löcher in den dunkleren Streifen. Ein Einfluß der Maltechnik auf dieses Phänomen sollte noch näher untersucht werden; unter anderem, ob dieses Verhalten für Temperafarben typisch ist.

Die Qin-Grundierungsprobe weist eine stärker ausgebildete Porenstruktur auf. Die Unterseite (auf der Terrakotta) zeigt eine heterogenere Struktur. Sie ist mit Löchern im Durchmesser von 0,7-30 µm bedeckt. Einige der größeren Löcher sind mit Substanz gefüllt (vgl. Abb. 13 d). Der alveolar-wabenartige Charakter der Lackoberfläche ist bei der Han-Grundierungsprobe noch deutlicher zu sehen. Wie bei der Qin-Grundierung hat die der Terrakotta zugewandte Unterseite mehr Löcher als die Oberseite. In den Abbildungen 13 b (hier auch mikrobiologische Besiedelung) und 13 c liegen kleine (Durchmesser 0,4 µm) neben größeren Löchern mit über 10 µm Durchmesser.

Die größeren Löcher dürften nicht für die hygroskopische Dilatation der Grundierung, d. h. die Längenänderung infolge Schwankungen in der Luftfeuchtigkeit, verantwortlich sein, sondern eher für die Gewichtszunahme bei Wassersättigung. Bei Porendurchmessern unter 0,5 µm (500 nm) spielt dann jedoch die Kapillarkondensation eine Rolle. Im Hinblick auf die hygrische Dilatation wird der Mesoporosität (< 100 nm) mehr Bedeutung zugemessen als der Makroporosität (> 100 nm) – in Übereinstimmung mit Konservierungsversuchen an Naßholz.[21]

**Kapillare Wasseraufnahme und Wasserdampfadsorption**

Die Qin-Grundierung zeigt sehr große Formänderungen, wenn sich die relative Luftfeuchte ändert. Die oberflächenparallele Schrumpfung mit unterschiedlichem Maß an der Ober- und Unterseite bei der Trocknung führt zu den Problemen bei der Fixierung der Malschichten auf den Terrakottafiguren. Die ersten videoholographischen Versuche zeigten, daß nasse Qin-Grundierungsschollen schon schrumpfen, wenn sie einer Luftfeuchte von 98 % rF ausgesetzt werden.[22] Solche Vorgänge sind zwangsläufig mit Änderungen im Feuchtegehalt verbunden. Folglich müssen Grundierungsschollen, die einerseits bei ca. 100 % rF gelagert wurden oder andererseits durch Kapillarkräfte Feuchte aufgenommen haben, nicht denselben Feuchtegehalt haben. Die Feuchtespeichereigenschaften und die davon abhängigen Formänderungen stellten daher einen wichtigen Untersuchungsgegenstand dar.

Mittels der videoholographischen Messungen wurden die Bewegungen einer Grundierungsscholle vom Fragment 5-001/95 im Bereich 94-76 % rF aufgezeichnet.[22] Die Bewegung einer Blase konnte als Änderung des elliptischen Querschnitts beschrieben werden, da der Rand der Blase auf der Unterlage haftete, während das Innere der Blase unbehandelt war und auf die Feuchteänderung reagieren konnte. Die gemessene Gesamtänderung des Blasenquerschnitts ist in Abbildung 12 dargestellt. Unter Annahme einer elliptischen Form wurde aus den Ellipsenradien und der Höhenänderung die Längenänderung der Grundierungsscholle mittels einer Näherungsgleichung berechnet.[23] Daraus folgt ein hygroskopischer Längenänderungskoeffizient in der Größenordnung von 200 µm/(m · % rF). Einen Ein-

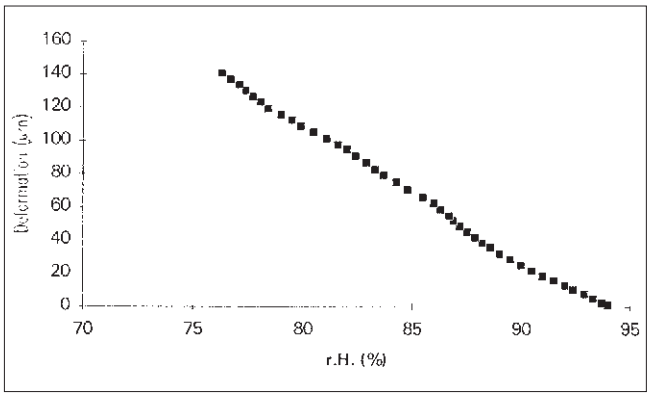



Abb. 12. Videoholografisch bestimmte Änderung des Blasenquerschnitts einer Grundierungsscholle (gefestigt)

*Fig. 12. Cumulative deformation of a consolidated piece of ground layer as measured by video-holography*

图 12. 全息摄像技术测得的底层碎片的空泡横截面的变化(加固过)

differently on the top and on the bottom of the ground layer, can be considered responsible for the immense problems that the restorers are facing during the conservation of the coloured layers on the terracotta figures. The first video-holographic experiments have shown that previously dampened Qin ground layer particles already shrink when exposed even at 98 % rh.[22] It can be stated that such movements are accompanied by a change in water content.Thus samples conditioned at c. 100 % rh and samples dampened previously by capillary force do not necessarily have the same water content. The water transport characteristics and the depending dilatation phenomena represented an important topic of research.

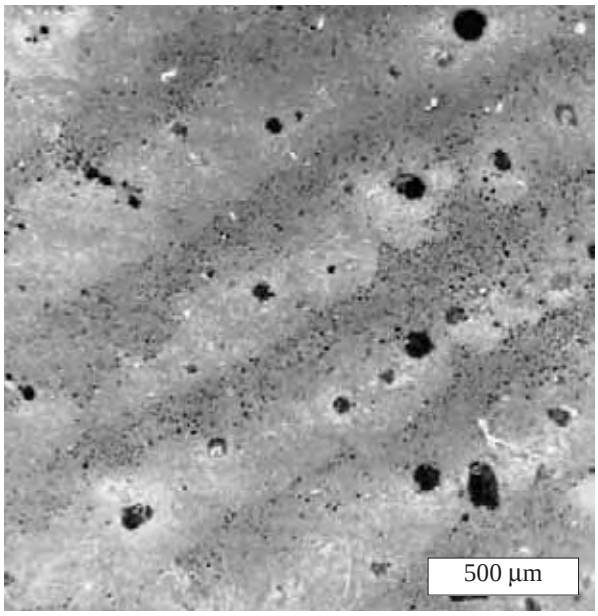
During the video-holographic measurements the movement of the ground layer particles on fragment 5-001/95 were monitored between 94 and 76 % rh. The movement of a blister proceeded in an almost elliptical form, because the treated rim of the flake could not move, but the untreated interior could respond to the changing humidity conditions. The measured cumulative height deformation is presented in Figure 12. Assuming an elliptical form, from the radius and the height deformation the hygroscopic dilatation of the ground layer could be calculated using an approximate equation.[23] By this means a coefficient of dilatation was determined in the range of 200 µm/(m · % rh).

An impression of the difference between the amount of water which can be adsorbed by the primer layer from water on one hand and by vapour absorption on the other hand is given by Fi-

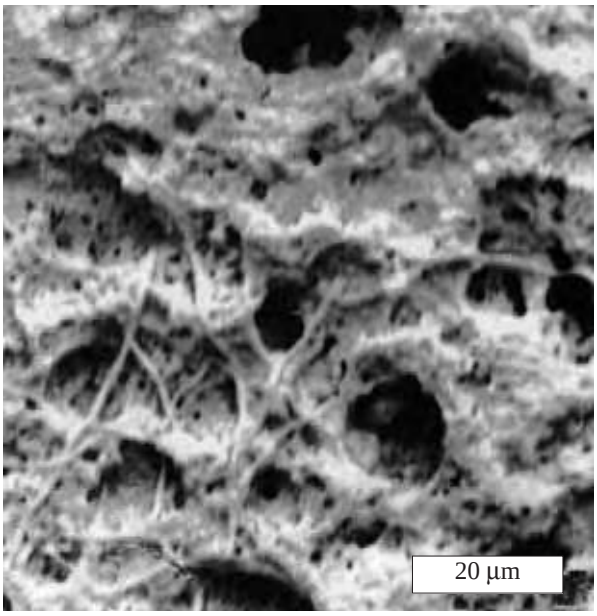
21 Persönliche Mitteilung Per Hoffmann (1995).
22 Vgl. SIMON/ZHANG/ZHOU, *Konservierung 1995 – Testreihen und Erfolgskontrolle*, in diesem Arbeitsheft.
23 WENDEHORST 1994, S. 95.

*

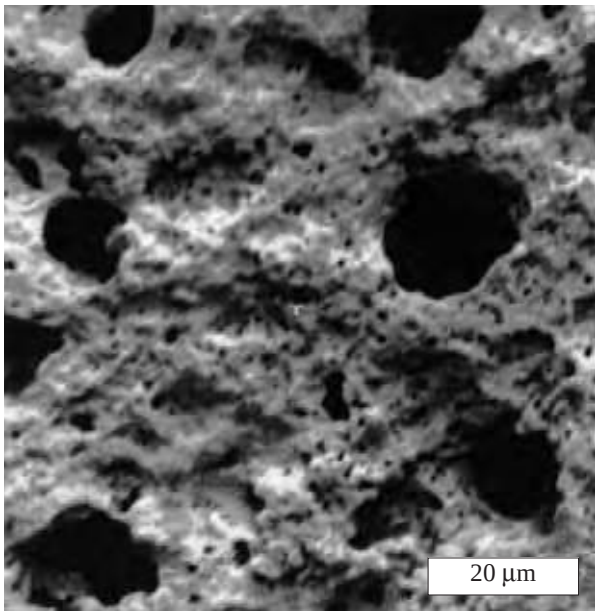
22 See SIMON/ZHANG/ZHOU, *Conservation 1995 – Test Series and Quality Control*, in this publication.
23 WENDEHORST 1994, p. 95.



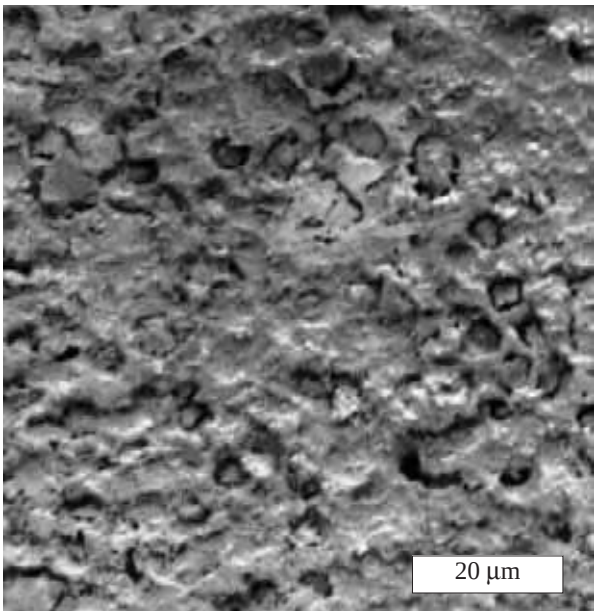

a




b




c




d

| Bild<br>*picture*<br>编号 | Probe<br>*sample*<br>试样 | Seite<br>*side*<br>表面 | Technik<br>*mode*<br>技术类型 | Bildbreite<br>*picture width*<br>照片广度<br>[µm] | Durchmesser der Löcher/Flecken<br>*diameter of holes/spots*<br>直径(孔/黑斑)<br>[µm] |
|---|---|---|---|---|---|
| a | CL1 | Seite B<br>*side B*<br>B面 | Sekundärelektronenbild<br>*secondary electron picture* | 2100 | 4-74 |
| b | 15<br>(Han)<br>汉漆 | unten<br>*bottom*<br>底面 | Rückstreuelektronenbild<br>*back scattered electron picture* | 69 | 0.8-10 |
| c | 15<br>(Han)<br>汉漆 | unten<br>*bottom*<br>底面 | Rückstreuelektronenbild<br>*back scattered electron picture* | 69 | 0.4-14 |
| d | 16<br>(Qin)<br>秦底层 | oben<br>*top*<br>顶面 | Rückstreuelektronenbild<br>*back scattered electron picture* | 112 | 5 |

Abb. 13. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM)

*Fig. 13. Scanning electron microscope (SEM) photographs*

图 13. 扫描电镜微区分析照片

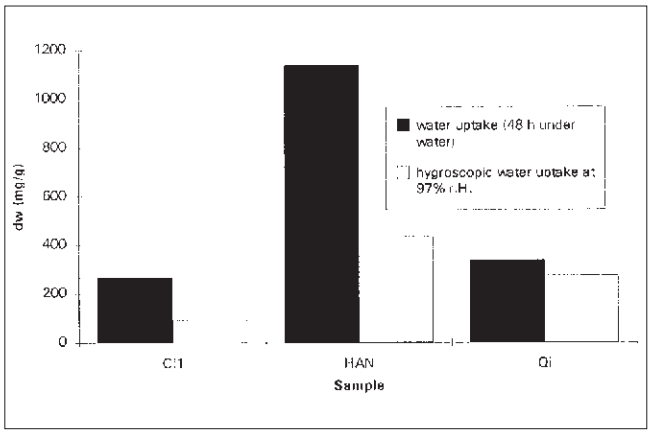



Abb. 14. Unterschiedliche Feuchtigkeitsaufnahme der Grundierungen durch kapillare Wasseraufnahme und Wasserdampfadsorption

*Fig. 14. Difference between water uptake of ground layer by capillarity and by water vapour adsorption*

图 14. 底层通过毛细作用汲取的水量与通过吸收水蒸气所得水量之间的差异

秦底层试样显现出较为发达的多孔性结构，与陶接触的表面则显出更不均匀的结构。直径为 0.7-30 μm 的孔遍布其上。有些较大的孔被一些物质充填（见照片 13d）。对于汉底层试样来说，漆表面的多孔性或蜂窝状特征更为显著。与秦底层一样，对着陶的下面的孔洞比表面的要多。照片 13b（微生物的菌丝清晰可见）和照片 13c 上，可见直径大于 10μm 的较大孔洞旁的小孔（直径 0.4 μm）。

造成底层的吸湿膨胀，即因相对湿度变化所引起的长度变化，并非这些较大的孔洞，但它们在水饱和时会引起重量的增加。在孔直径小于 0.5 μm (500 nm) 的情况下，毛细凝缩才起作用。关于多孔性材料的吸湿气膨胀现象，有人认为中孔区 (<100 nm) 的影响比大孔区 (>100 nm) 更为重要。这与饱水木材的保护实验结果一致。[21]

## 毛细吸水和水蒸汽的吸收

湿度的变化会引起秦俑底层非常剧烈地运动。在失水过程中，底层上面与底面收缩率的不同导致了所谓的非均向收缩－卷曲。这是保护秦俑彩绘的难题。初步的全息摄像实验表明：预先润湿的秦俑底层碎片，即使在相对湿度 98 % 的条件下，也会发生卷曲。[22] 这种运动势必随着含水量的变化而发生。因而，在相对湿度 100 % rh 的条件下，通过毛细作用吸水的试样与预先被润湿的试样，含水量未必相同。所以水的传递特征和依此而定的膨胀（收缩）现象，构成了重要的研究课题。

通过全息摄像测量，记录了 5-001/95 号残片底层在相对湿度为 94-76 % rh 之间时的运动情况。[22] 气泡的运动可以当作椭圆形横截面的变化，这是因为气泡的边缘与基体附着，而它的内部未经处理，故会对湿度的变化作出反应。气泡横截面的整个变化如图 12 所示。假定变形区为椭圆形，使用一个近似的方程，即可由椭圆半径和高度变化算出底层碎块的长度变化。[23] 用此法求得吸湿长度变化系数为 200 μm/(m · % rh)。

图 14 直观地显示了底层碎片经润湿和通过水蒸气的吸收在吸收水分方面的差异。根据 RILEM 标准，获取了 48 小时的毛细吸水的数据。将秦底层碎片从水中取出后，用棉签精心除去表面的水，再行测量便得出其吸水量。由于 CL1 试样有少量不能除去的粘附水，因而测得的数据可能会有一定的偏差。与汉漆样相比，秦底层的毛细吸水率较低。秦底层试样可能曾受过火的影响（俑坑曾遭焚毁），这或许就是秦底层中毛细活动分布区的大孔（孔径在 10-100 μm 之间）含量较低的原因。相反，就吸湿变形而言，汉底层不如秦底层那么敏感。[22] 由此可见，影响漆层吸湿膨胀的主要因素不是大孔含量，而是孔径在 100 nm 以下的中孔含量。

图 16 显示了，中孔是如何随着空气湿度的增加（分压 $p/p_0$），按照 Kelvin 方程式，通过毛细凝缩而被水充满的。将底层试样逐级置于不同值的相对湿度条件中，直至恒重。由此得出的水蒸气吸附等温线（解吸分支）见图 15 。已测得的秦、汉试样的等温吸附线与国际纯粹化学和应用化学联合会 (IUPAC) 介绍的 H3-滞后相符，新制漆样 (CL1) 的等温吸附线则更象表征微孔（孔半径小于 2 nm）的 H4-滞后。尽管等温线的数据不全，而且水也不是用来确定孔径大小的理想吸附剂，但按照 Roberts 测算园形孔的方法，还是求出了中孔区的孔径分布。[24] 为了便于比较，图 17 汇集了求得的孔径分布曲线。不难看出，三个试样的孔径分布曲线基本一致，直径为 2 nm (=20 Å) 的孔的分布率最高。原始试样在中孔区毛细孔的拥有量明显高于参照样 (CL1)。

24 GREGG/SING 1982.

*

21 Hoffmann 本人告知 (1995)。

22 参见西蒙 张志军 周铁，1995 年度的保护，本报告集。

23 WENDEHORST 1994, p. 95 。

24 GREGG/SING 1982 。

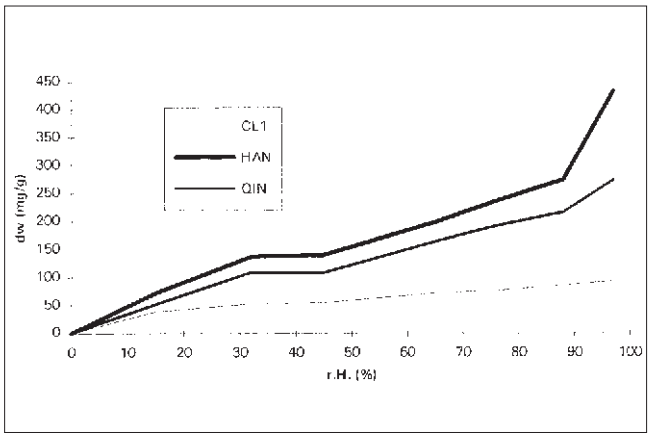



Abb. 15. Wasserdampfadsorption von Lack- bzw. Grundierungsproben

*Fig. 15. Water vapour adsorption isotherms of lacquer and ground layer samples*

图 15. 漆样尤其是底层试样的水蒸气吸附

druck des Unterschiedes in der Feuchtigkeitsaufnahme der Grundierungen einerseits durch Befeuchtung und andererseits durch Wasserdampfadsorption vermittelt Abbildung 14. Der 48-Stunden-Wert der kapillaren Wasseraufnahme wurde in Anlehnung an die RILEM-Norm ermittelt. Die auf der Oberfläche der Lackstücke anhaftende Feuchtigkeit wurde vor der Wägung sorgfältig mit Zellstoff entfernt. Bei der Probe CL1 kann ein gewisser Fehler durch nicht zu entfernende Wassertröpfchen angenommen werden. Die Qin-Grundierung zeigt eine geringere kapillare Wasseraufnahme als die Han-Probe. Die untersuchte Qin-Grundierung war vermutlich einem Feuer in der Grube ausgesetzt, wodurch sich der geringere Gehalt an Makroporen im kapillaraktiven Bereich des Durchmessers von 10-100 µm erklären ließe. Dagegen ist die durch Luftfeuchte induzierte Formänderung der Han-Grundierung kleiner als die der Qin-Grundierung.[22] Daraus kann geschlossen werden, daß für die Formänderung bei Luftfeuchtewechsel nicht die Makroporosität, sondern die Mesoporosität im Bereich unter 100 nm Durchmesser entscheidend ist.

Wie mit steigender Luftfeuchte (Partialdruck $p/p_o$) die Mesoporen durch Kapillarkondensation entsprechend der Kelvin-Gleichung aufgefüllt werden, zeigt Abbildung 16. Die Grundierungsproben wurden bei unterschiedlichen konstanten Luftfeuchten bis zur Gewichtskonstanz gelagert. Die erhaltenen Wasserdampfadsorptionsisothermen (Desorptionszweige) sind in Abbildung 15 dargestellt. Die Kurven der Qin- und Han-Grundierungen entsprechen der H3-Hysterese nach IUPAC, während die Kurve des neuen Lacks (CL1) eher H4-Hysterese zeigt. Letzteres deutet auf Mikroporosität hin (Porenradius unter 2 nm). Obwohl keine vollständigen Isothermen vorlagen und Wasser kein ideales Adsorptiv zur Porengrößenbestimmung ist, wurden die Porengrößenverteilungen im Mesoporenbereich nach der Roberts-Methode für Zylinderporen bestimmt.[24] Die erhaltenen Porengrößenverteilungen sind in Abbildung 17 zu Vergleichszwecken dargestellt. Es liegt wohl für alle Proben eine gleichförmige Porengrößenverteilung vor mit einem Maximum bei Durchmessern von 20 Å = 2 nm. Die Porenvolumina der originalen Proben sind im dargestellten Bereich deutlich größer als das der künstlichen Vergleichsprobe CL1.

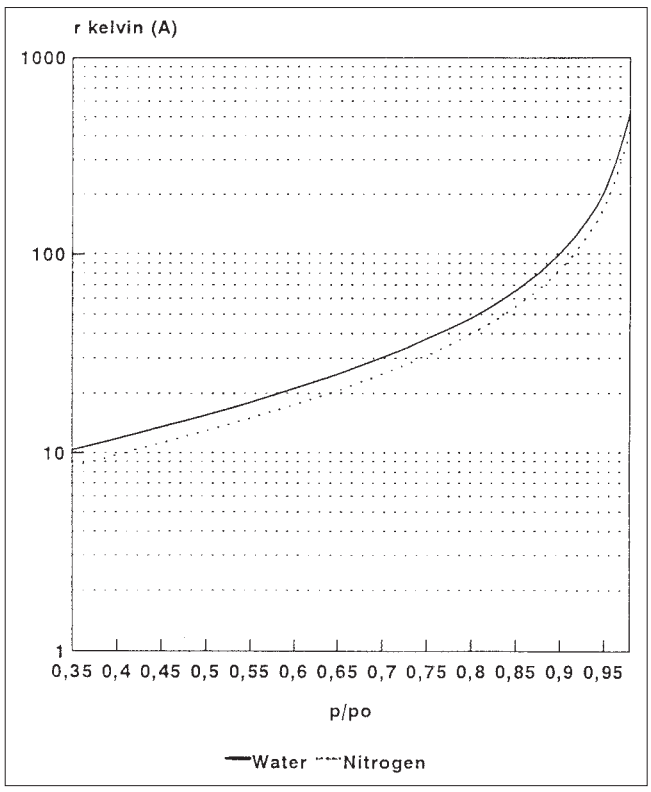
gure 14. The 48 h value of water uptake under atmospheric pressure was determined according to RILEM norms. The ground layer pieces were taken out of the water and cleaned carefully of surface water with a cotton tissue. Due to adherent drops on the artificial lacquer sample CL1, the corresponding value might be too high. The Qin lacquer sample is characterised by a low capillary water uptake as compared to the Han sample. The Qin ground layer sample consisted of pieces which probably had been affected by fire. This could explain the low content of macropores in the capillary active range between 10 and 100 µm. On the other hand, the dilatation sensibility of Han lacquer is not as high as for Qin ground layer.[22] This leads to the conclusion that not the content of macropores but the mesoporosity below 100 nm is mainly responsible for the dilatation phenomena.

The proceeding capillary condensation of water vapour in the mesoporous region is governed by the Kelvin equation as shown in Figure 16. The diagram shows the radius of a pore which is going to be filled with liquid water at a certain relative humidity ($p/p_o$). The ground layer samples were conditioned at different values of relative humidity until weight constancy was achieved. The resulting water vapour adsorption isotherms (desorption branch) are presented in Figure 15. The isotherms for the Qin and Han samples are similar to H3 loops according to IUPAC. The isotherm for the new lacquer (CL1) is more similar to H4

Abb. 16. Kapillarkondensation im Bereich der Mesoporen für Wasser und Stickstoff als Adsorptive

*Fig. 16. Capillary condensation in the mesoporous region for water and nitrogen as adsorptive*

图 16. 中孔区对作为吸附剂的水和氮的毛细凝缩



## 致谢

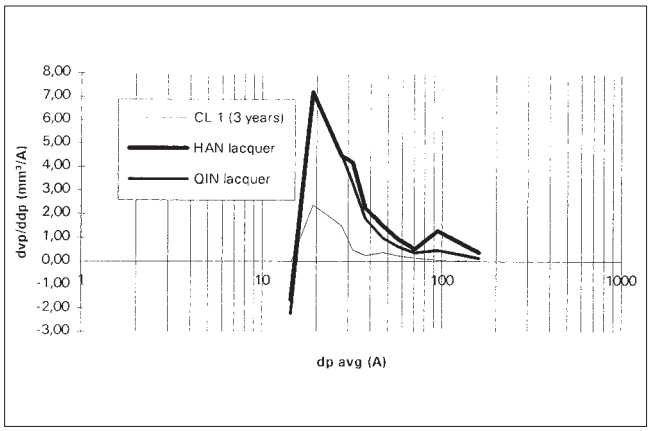
作者尤其想对克里斯蒂娜·蒂美女士和林春美博士的大力帮助表示感谢。也感谢中心实验室的全体工作人员，尤其是克里斯蒂安·格鲁伯先生、付基斯拉夫·杜吉先生、马丁·马赫先生和罗尔夫·史奈特拉格教授先生的大方支持。我们也要感谢在这个课题中我们有幸与之合作的所有专家和科学家们：奥登堡大学应用物理研究所的格尔德·盖而克博士先生进行了视频一全息摄影测量，他将微小底层的特性告知于我们；柏林拉特根研究所的伯赫尔女士和格哈尔德·海克工程师俩位专家在红外光谱和热解气质分析中给予了热情友好地支持和帮助；拜罗伊特巴伐利亚州地理研究所的安格利卡·泽巴尔德博士采用 $^{13}C$ CP/MAS 光谱对底层内部结构的分析使我们眼界大开；布鲁赛尔 IRPA 的马丽娜·凡·薄斯博士勇于接受我们的样品；汉堡木材生物研究所的里希特博士进行了树种鉴定以及慕尼黑地质研究所的苏珊娜·格蕾德女士制备了极高质量的薄切片。对柏林拉特根研究所的格迪克博士、布鲁赛尔 IRPA 的艾蒂·德·维特博士、马克·凡·斯特利东克博士和 L. 科凯特先生将他们的时间奉献于我们的问题及展示新前景的富有成效的讨论也表示感谢。我们特别要感谢布来梅港德国航海博物馆的佩尔·霍夫曼博士，他为我们的问题牺牲了不少时间并对我们其它的合作提了许多建议。

（英译中：周铁）

Abb. 17. Porengrößenverteilung (Mesoporenbereich) der Lackproben, berechnet aus der Wasserdampfadsorption (Roberts-Methode) ▷

*Fig. 17. Pore size distribution in the mesoporous range calculated from the water vapor adsorption by the Robert's method*

图 17. 用 Roberts 方法测算出的漆样的孔径大小的分布(中孔区)




**Danksagung**

Die Autoren bedanken sich vor allem bei Cristina Thieme und Dr. Lin Chunmei für ihre Hilfsbereitschaft, ferner bei allen Mitgliedern des Zentrallabors, besonders bei Christian Gruber, Vojislaw Tucic, Martin Mach und Prof. Dr. Rolf Snethlage. Weiter danken wir all den Wissenschaftlern, mit denen wir Gelegenheit hatten, im Rahmen des Projekts zusammenzuarbeiten: Dr. Gerd Gülker vom ITAP Oldenburg, Frau Bocher und Herrn Gerhard Heck vom Rathgen-Institut Berlin, Dr. Angelika Sebald vom Bayerischen Geo-Institut in Bayreuth, Dr. Marina van Bos vom IRPA Brüssel, Dr. Richter vom Institut für Holzbiologie in Hamburg und Susanne Graedel vom Geologischen Institut der Universität München. Die Autoren bedanken sich auch bei Dr. Christian Goedicke vom Rathgen-Institut Berlin, Dr. Eddy de Witte, Dr. Mark van Strijdonck und Dr. L. Kockaert vom IRPA, Brüssel, sowie ganz besonders bei Dr. Per Hoffmann vom Deutschen Schiffahrtsmuseum in Bremerhaven für die unseren Problemen gewidmete Zeit und unzählige Anregungen für unsere weitere gemeinsame Arbeit.

loops, which is indicative of microporosity. Although the desorption branch was not measured completely and water is no ideal adsorptive for pore size determination, a pore size distribution in the mesoporous range was calculated from the desorption isotherms following the Roberts method for cylindrical pores.[24] The resulting pore size distribution is given in Figure 17 for comparative purposes. There seem to be similar pore size distributions for all three samples with a single maximum at a diameter of 2 nm (= 20 Å). The pore volume of the original samples (Qin, Han) is distinctly higher as in comparison to the reference sample (CL1).

**Acknowledgements**

The authors would like to thank especially: Cristina Thieme and Dr. Lin Chunmei for their helpfulness as well as all the staff members of the Central Laboratory, especially Christian Gruber and Vojislaw Tucic, Martin Mach and Prof. Dr. Rolf Snethlage. We also want to thank all those experts and scientists with whom we had the happy occasion to collaborate within the project: Dr. Gerd Gülker of ITAP (Oldenburg), Mrs. Bocher and Gerhard Heck of the Rathgen-Institute (Berlin), Dr. Angelika Sebald at the Bavarian Geo-Institut (Bayreuth), Dr. Marina van Bos of the IRPA (Brussels), Dr. Richter of the Institute for Wood Biology (Hamburg) and Susanne Graedel of the Geological Institute (Munich). We are also thankful to Dr. Goedicke of the Rathgen Institute (Berlin), Dr. Eddy de Witte, Dr. Mark van Strijdonck and Dr. L. Kockaert of the IRPA (Brussels) and especially Dr. Per Hoffmann of the Deutsches Schiffahrtmuseum (Bremerhaven) for their time devoted to our problems and for fruitful discussions that produced new perspectives.

(Translated from the German by Christoph Herm)

24 GREGG/SING 1982.

尤林

# 中国陕西省临潼秦俑漆层的电子显微镜研究

## 导言

多年对保护中国临潼秦始皇彩绘兵马俑的研究证实，彩绘的破坏的主要原因在于彩绘层缺乏附着力。彩绘层的结构在一般情况下分为两层，下面一层为底色层，它对干燥极其敏感，变干后会极度收缩。与此伴随而至的是变形，上层彩绘分片卷曲。

本文试图依据电子显微镜研究，来解释这一破坏发生的过程。

以往已有过众多保护处理陶俑的试验，这些试验的目的，主要在于用挥发性溶剂置换漆层里的水分，通过渗透物的聚合实现粘合尤其是加固。

在这里，我们也对原始残片中选出的试样做了显微镜研究，现介绍如下。

## 研究方法

对所有试样的研究，都是通过一台场致发射-扫描电子显微镜 (HITACH S-4004) 进行的。经过使用一个场致发射负极，能得到可放大至 4 万倍的高清晰度图像。

未经处理的试样不耐真空，在高真空状态下将会立即变形走样。对这些试样进行检验，要先采取冷冻制作。[1]

在冷冻制作时，将试样固定在合适的试样夹上，放在液态氮中 (–210 ° C) 速冻。这种冷冻处理的冷却速度快，使试样中的水分无暇结成冰晶，否则这些冰晶将会破坏试样的内部结构。液体水分凝固为似非晶形的固态。在用电子显微镜观察时，这些试样的温度保持在 –130 ° C 。

试样送入高真空箱后产生了新的断裂面，随即用场致发射电子显微镜对新的断裂面进行了观察研究。处理过的试样无须冷冻制作，因为这些试样足以耐真空，而且也没有发现变过形。

## 检验的试样

这里所指的试样都是从原始残片上脱落下来的漆层碎块。

检验的步骤主要分为两个方面：

首先对未作处理的试样进行检验，它们存放在潮湿的环境里，以防干燥。这里展示的是对二号坑 17 号试掘方出土的 A 俑的两个试样的检验结果：

1. 试样 F009/96 (背部残块)，未处理，存放在水里。
2. 试样 F003/96 (胸部残块)，未处理，存放在水池上面的饱和空气中。

借助于冷冻制作对两个试样作了检验。

在检验的第二阶段，为防止干燥收缩和进行加固，所选的试样事先已经过处理。

3. 试样 F004/96 (腰部残块，同样出自二号坑 17 号试掘方的 A 俑)，用聚乙二醇 PEG 200 / 水 (50/80/100 %) 处理，在最后一道浸渍工序中，部分加用 3 %的鱼鳔胶。
4. 试样 F012/98 ，用聚乙二醇 PEG 200 / 水 (50/80/100 %) 加聚氨酯乳液处理。

使用 PEG 处理的首要目的是，用挥发性不大的溶剂来置换漆层中的水分，以防止漆层干燥时收缩。补用聚氨酯，为的是通过聚合反应达到加固。

1 Langenfeld/Kaiser/Juling/Blaschke 1994, Langenfeld/Juling/Blaschke 1994, Schlütter/Juling/Blaschke 1994, Kaiser/Langenfeld/Blaschke/Heling 1994, Juling/ Schlütter/Langenfeld/Blaschke 1996, Schlütter/Juling/ Blaschke 1997, Schlütter/Langenfeld/Juling/ Blaschke 1997 。

**Herbert Juling**

# Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Lackschichten der Terrakotta-Armee in Lintong, Provinz Shaanxi/VR China

## *Electron Microscopic Investigations on the Lacquer Layers of the Terracotta Army in Lintong, Shaanxi Province*

### Einleitung

Nach langjähriger Erforschung zur Erhaltung und Konservierung der Terrakottaarmee des Kaisers Qin Shihuang in Lintong steht fest, daß die Hauptursache der Schäden an den Farbfassungen auf mangelnde Haftung der Grundierungsschichten zurückzuführen ist. Die Farbschichten sind in der Regel zweischichtig aufgebaut, wobei die Grundierungsschicht sehr empfindlich auf Austrocknung reagiert und dabei extrem schrumpft. Damit verbunden ist eine Verformung in der Weise, daß sich die Schicht schollenartig abrollt. Dieser Bericht versucht anhand elektronenmikroskopischer Untersuchungen einen Beitrag zur Erklärung dieses Schadensvorganges zu liefern.

Es sind bereits umfangreiche Experimente zur Behandlung der Terrakottafiguren durchgeführt worden, die insbesondere darauf abzielten, das in der Lackschicht befindliche Wasser durch schwer flüchtige Lösungsmittel auszutauschen und durch Einbringen von Polymeren eine Anklebung bzw. Festigung zu erreichen.

Auch hierzu wurden an ausgewählten Proben von Originalfragmenten mikroskopische Untersuchungen durchgeführt, die im folgenden ebenfalls präsentiert werden.

### Untersuchungsmethoden

Alle Proben wurden in einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (FEM; HITACHI S-4004) untersucht. Durch den Einsatz einer Feldemissionskathode waren hochauflösende Abbildungen bis zu einer 40 000fachen Vergrößerung möglich.

Für die Untersuchung der unbehandelten Proben mußte auf den Einsatz der Kryo-Präparation zurückgegriffen werden, da diese Proben nicht vakuumbeständig waren, sondern im Hochvakuum sofort verfälscht worden wären.[1]

Bei der Kryo-Präparation werden die Proben auf geeignete Probenhalter montiert und in schmelzendem Stickstoff (< -210° C) schockgefroren. Die Abkühlgeschwindigkeit bei einer derartigen Gefrierbehandlung ist so hoch, daß dem in der Probe befindlichen Wasser keine Zeit verbleibt, Eiskristalle zu bilden, die dann zu einer inneren Zerstörung der Probenstruktur führen

1 Langenfeld/Kaiser/Juling/Blaschke 1994, Langenfeld/Juling/Blaschke 1994, Schlütter/Julnig/Blaschke 1994, Kaiser/Langenfeld/Blaschke/Heling 1994, Juling/Schlütter/Langenfeld/Blaschke 1996, Schlütter/Juling/Blaschke 1997, Schlütter/Langenfeld/Juling/Blaschke 1997.

### Introduction

After many years of research on the preservation and conservation of the terracotta army of Emperor Qin Shihuang in Lintong, it has been established that the main cause of the damage to the polychromy can be traced to inadequate adhesion by the ground layers. In general the ground is built up in two layers; the ground layer reacts very severely to drying through extreme shrinkage. This is accompanied by deformation, with the layer rolling up in patches. Based on electron microscopic investigations, this article attempts to provide a contribution to the explanation of this damage process.

Extensive experiments on the treatment of the terracotta figures have already been carried out, in particular with the goal of exchanging the water found in the lacquer layer with slightly volatile solvents and to achieving adhesion or stabilization through the introduction of polymers.

Here, too, microscopic investigations have been carried out on selected original fragments; this work is also presented below.

### Investigative Methods

All samples were examined in a field emission scanning electron microscope (HITACHI S-4004). Through the use of a field emission filament it was possible to make high lateral resolution photographs with a 40 000-fold magnification.

For investigations on the untreated samples it was necessary to use a cryo preparation, these samples were not vacuum-proof and would have immediately become distorted in the high vacuum.[1]

For the cryo preparation the samples were mounted on suitable sample holders and were shock frozen in slush nitrogen (< -210° C). The cooling down velocity by such a cryo fixation is so high that the water in the sample has no time to form ice crystals which would have led to an inner destruction of the structure of the sample. The liquid water freezes quasi-amorphously in a solid state. During the microscopic investigation the samples are kept at a temperature of -130° C.

1 Langenfeld/Kaiser/Juling/Blaschke 1994, Langenfeld/Juling/Blaschke 1994, Schlütter/Juling/Blaschke 1994, Kaiser/Langenfeld/Blaschke/Heling 1994, Juling/Schlütter/Langenfeld/Blaschke 1996, Schlütter/Juling/Blaschke 1997, Schlütter/Langenfeld/Juling/Blaschke 1997

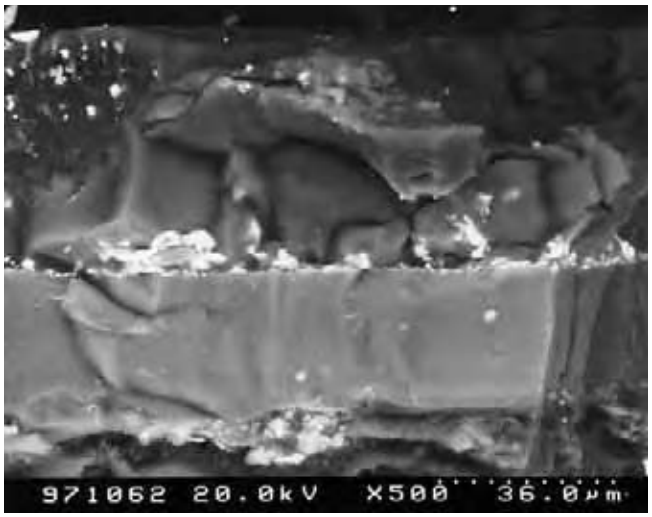



Abb. 1. Probe von F–009/96, REM-Aufnahme (Kryo), 500fache Vergrößerung, RE-Abbildung: Kryo-Bruch durch den zweischichtigen Lack; die hellen Stellen zwischen den Einzelschichten sind auf Elemente höherer Ordnungszahl zurückzuführen (Pigmente, Schmutz)

*Fig. 1. Sample from F–009/96, scanning electron microscope (SEM) photo (cryo), 500-fold magnification, backscatter electron (BSE) image: cryo fracture through the two-layered lacquer; the light-colored places between the individual layers can be traced back to elements of a higher atomic number (pigments, dirt)*

图 1. 试样 F009/96，扫描电镜照片 (低温)，500 倍，扫描电子图像；双层漆经冷冻折断，两层之间的亮处系更高系数的元素造成的 (颜料，污垢)

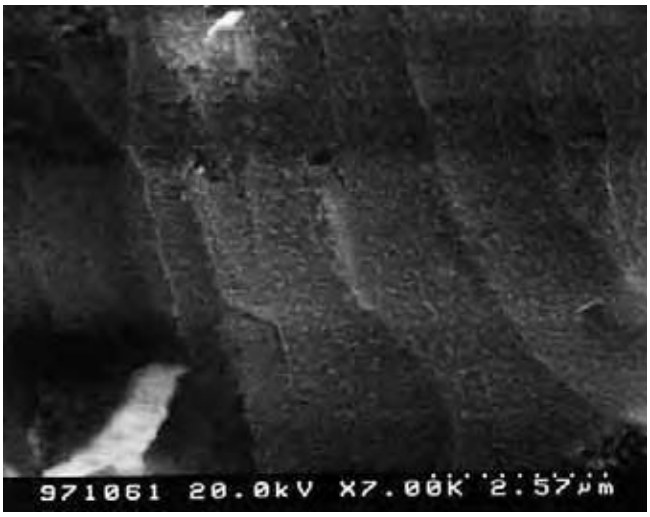



Abb. 2. Probe von F–009/96, REM-Aufnahme (Kryo), 7000fache Vergrößerung, SE-Abbildung: Ausschnitt aus Abb. 1 (untere Schicht); in der Sprödbruchfläche sieht man Mikroporen < 100 nm, die z. T. runde Schwächezonen bilden

*Fig. 2. Sample from F–009/96, SEM photo (cryo), 7000-fold magnification, secondary electron (SE) image: detail from fig. 1 (lower layer); in the brittle fracture surface micro-pores of less than 100 nm are visible; to some extent they form round zones of weakness*

图 2. 试样 F009/96，扫描电镜照片 (低温)，7 000 倍，两次电子成像；图 1 局部 (底层)。龟裂面上可见微孔，<100 毫微米，部分构成圆形暗点

## 结果

试样 F009/96 (背部残块)，未处理，水下保存，试样取来后，直接保存在液态水中，检验时，试样被固定在一个支夹上，置液态氮中冷冻。当试样被送入扫描电子的传送箱之后，产生了新的横向断裂，图 1 为拍摄下来的脆化的断裂面。

漆层由两层组成，总厚度约为 80 微米，其中上层约为 50 微米。能看出冷冻漆的脆断面，各层之内先还辨认不出细微结构，但可以看到两层之间有薄薄一层更高系数的元素 (在反漫射中，这个区域看起来较亮)。这可能是不同工序中间带到表面上的颜料或污垢层 (图 1)。把图像放得更大，各层十分微小的细孔结构才显示出来，这一点尤其在下层看得更清楚 (图 2)。这些微孔的直径明显地小于 0.1 微米，有几处造成这种现象，好象这些合成了圆形的区。在反向散射图，辨认不出液态水原则上也不指望能辨认出，因为有机漆与水之间的系数差太小。

用显微镜观察这些试样，可发现干燥时，漆样会严重变形，发生卷曲。若用水重新湿润，该效应自然是可逆的。

为模仿这一效应，曾将试样放在扫描是镜里在室温下过夜，试样变暖，使得其孔隙中的水分得以蒸发，试样变干。这里试样完全变了样，漆的双层结构几乎无法再辨认。更确切的说，底层漆完全萎陷 (图 3)。留下的上层漆露出干燥前并不存在的大量粗孔 (图 4)，但这一层的厚度保持未变。这一层次可以与图 2 中假设的暗点相符一致。这些地方可能与图 2 中推测的虚弱区一致。

试样 F003/96，(胸部残块)，未处理，存放在水池上面，相对湿度近乎于 100 %。

对修复而言，水下保存不切实际，因而在第二阶段用显微镜检查之前，从同一陶俑身上取下漆样之后，便把它直接存放在饱和空气中。这一步试验如同处理试样 F009/96 一样，使用了冷冻制作。

这一漆样同样具有双层结构 (图 5)，总厚度为 35 微

würden. Das flüssige Wasser erstarrt quasi-amorph in den festen Zustand. Während der mikroskopischen Untersuchung im Elektronenmikroskop wurden die Proben auf eine Temperatur bei -130° C gehalten.

Nach Einschleusen in die Hochvakuumkammer wurde an den Proben eine frische Bruchfläche erzeugt, die dann anschließend im FEM untersucht werden konnte.

Bei den behandelten Proben konnte auf die Kryo-Präparation verzichtet werden, da sie ausreichend vakuumbeständig waren und keine Veränderungen festgestellt wurden.

Untersuchte Proben

Bei allen Proben handelte es sich um Lackschollen, die von Originalfragmenten abgelöst worden waren. Die Untersuchungsstrategie teilte sich in zwei wesentliche Bereiche auf: Zunächst wurden unbehandelte Proben untersucht, die in feuchtem Milieu zur Verhinderung der Austrocknung gelagert wurden. Hier sollen die Ergebnisse zweier Proben der Figur Nr. A aus Grube Nr. 2, Grabungssektor T 17 gezeigt werden:

1. Probe von Fragment 009/96 (Panzer, Rückenteil), unbehandelt, unter Wasser gelagert
2. Probe von Fragment 003/96 (Panzer, Brustteil), unbehandelt, gelagert über einem Wasserbad in gesättigter Luft

Beide Proben wurden mit Hilfe der Kryo-Präparation untersucht.

In der zweiten Untersuchungsphase wurden Proben ausgewählt, die zur Verhinderung der Schrumpfung beim Trocknen und zur Festigung behandelt wurden:

3. Probe von Fragment 004/96 (Panzer, Hüftbereich, ebenfalls Figur Nr. A aus Grube Nr. 2, T 17), behandelt mit Polyethylenglycol PEG 200/w (50/80/100 %), teilweise mit 3% Fischleim im letzten Tränkungsgang
4. Probe von Fragment 012/98 (Armschutz, Grube 2, T 8 G 11, Test area 9), behandelt mit Polyethylenglycol PEG 200/w (50/80/100 %) kombiniert mit PU-Dispersion

Bei der Behandlung mit PEG war das primäre Ziel, das in den Lackschichten befindliche Wasser durch das schwer flüchtige Lösungsmittel zu ersetzen, um das Schrumpfen der Lacke bei Austrocknung zu verhindern. Durch die zusätzliche Anwendung von Polyuretan sollte eine Festigung durch eine polymerisierende Reaktion erreicht werden.

**Ergebnisse**

Probe von F–009/96, unbehandelt, unter Wasser gelagert

Diese Probe wurde direkt nach der Entnahme in flüssigem Wasser gelagert. Zur Untersuchung wurde sie dann auf einen Klemmhalter montiert und in schmelzendem Stickstoff eingefroren. Nach der Einschleusung in die Transferkammer des Rasterelektronenmikroskops wurde ein frischer Querbruch in der Weise erzeugt, daß die spröde Bruchfläche abgebildet werden konnte (Abb. 1). Die Lackschicht besteht aus zwei Einzelschichten mit einer Gesamtdicke von ca. 80 µm, wobei die obere Schicht ca. 50 µm mächtig ist. Man erkennt den spröden Bruch des gefrorenen Lacks, wobei innerhalb der Schichten zunächst keine Feinstruktur auszumachen ist. Es ist aber erkennbar, daß zwischen den Einzelschichten eine dünne Lage mit Elementen höherer Ordnungszahl (im Rückstreumodus als hellere Bereiche zu erkennen) vorhanden ist. Dabei könnte es sich

After transfer into the high vacuum chamber a fresh fracture surface was made on the samples, which could then be examined in the field emission scanning electron microscope.

Cryo preparation was not necessary for the treated samples since they were sufficiently vacuum-proof and no changes were established.

Investigated Samples

All the samples were pieces of lacquer that had separated from the original fragment. The strategy for the investigation was divided into two essential areas: First the untreated samples, which were stored in a moist environment in order to prevent drying out, were examined. Here the results will be shown from two samples from figure A from pit no. 2, excavation area T 17:

1. Sample from fragment 009/96 (suit of amour from the back of the figure), untreated, stored under water.
2. Sample from fragment 003/96 (suit of amour, chest part), untreated, stored above a water bath in saturated air.

Both samples were investigated with the help of cryo preparation.

In the second phase of investigations samples were selected that had been treated to prevent shrinkage during drying and to achieve consolidation:

3. Sample from fragment 004/96 (suit of amour, waist of figure A from pit no. 2, T 17), treated with polyethylene glycol PEG 200/water (50/80/100 %), in part with 3 % sturgeon glue in the final impregnation process
4. Sample from fragment 012/98 (shoulder piece of armour, pit no. 2, T 8 G 11, test area 9), treated with polyethylene glycol PEG 200/water (50/80/100 %) combined with PU dispersion

The primary goal in the treatment with PEG was to replace the water in the lacquer layers with the slightly volatile solvent in order to prevent shrinkage of the lacquer during drying. The additional use of polyurethane was intended to achieve consolidation through a polymerizing reaction.

**Results**

Sample from F–009/96 (back fragment), untreated, stored under water

This sample was stored in liquid water immediately after its removal. For the investigation it was mounted on a clamp and frozen in slush nitrogen. After placement in the specimen transferring chamber of the electron scanning microscope a fresh cross fracture was made so that the brittle fracture surface could be photographed (fig. 1). The lacquer consists of two individual layers with a total thickness of c. 80 µm, with the upper layer being c. 50 µm. The brittle fracture on the frozen lacquer can be distinguished; initially no fine structure can be determined within the layer. However it is possible to discern that between the individual layers there is a thin layer with elements of a higher atomic number (discernible in backscatter mode as lighter areas). This could be pigments or a layer of dirt that landed on the surface between applications of the two lacquer layers (fig. 1). The very fine porous structure of the individual layers is discernible, especially on the lower layer, only with a higher magnification (fig. 2). These micro-pores show a diameter of clearly less than 0.1 µm; in some places it appears that these pores join together into round zones. Liquid water cannot be identified

Abb. 3. Probe von F–009/96, REM-Aufnahme, 200fache Vergrößerung, RE-Abbildung: gleiche Lackschichtprobe wie Abb. 1, aber über Nacht getrocknet; die untere Schicht ist völlig kollabiert, in der oberen Schicht sind Grobporen entstanden

*Fig. 3. Sample from F–009/96, SEM photo, 200-fold magnification, BSE image: the same lacquer layer sample as in fig. 1, but dried overnight; the lower layer is completely broken down; coarse pores have formed in the upper layer*

图 3. 试样 F009/96，扫描电镜照片， 200 倍，扫描电子图像；与图 1 为同一漆层试样，但经整夜干燥，底层漆完全萎陷，表层上出现粗孔

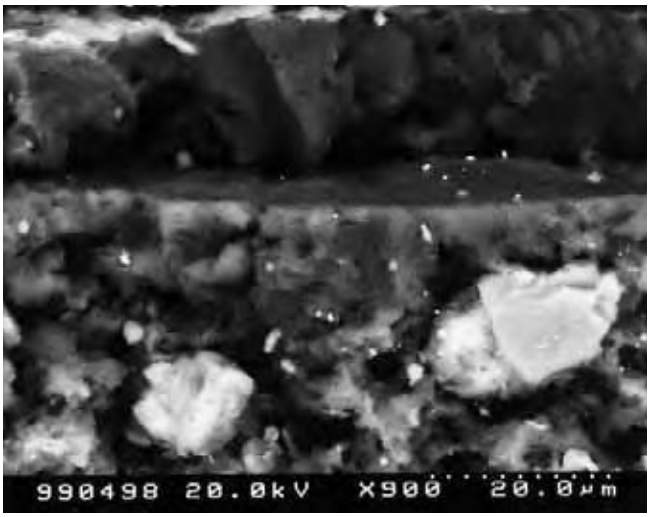



Abb. 5. Probe von F–003/96, REM-Aufnahmen (Kryo), 900fache Vergrößerung, RE-Abbildung: Kryo-Querbruch durch zweischichtigen Lack; an der unteren Schicht haftet noch die Keramik des Terrakotta-Fragmentes

*Fig. 5. Sample F–003/96, SEM photo (cryo), 600-fold magnification, BSE image: cryo cross fracture through two-layered lacquer; fragments of the terracotta adhere to the lower layer*

图 5. 试样 F003/96，扫描电镜照片 (低温)， 900 倍，扫描电子图像；冷冻横断面穿透双层漆。底层漆还附着残陶

Abb. 4. Probe von F–009/96, REM-Aufnahme, 600fache Vergrößerung, RE-Abbildung: Ausschnitt aus Abb. 3. Die entstandenen Grobporen korrespondieren mit den Schwächezonen durch die Mikroporen in Abb. 1

*Fig. 4. Sample from F–009/96, SEM photo, 600-fold magnification, BSE image: detail from fig. 3; the coarse pores that developed correspond with the weak zones through the micro-pores in fig. 1*

图 4. 试样 F009/96，扫描电镜照片， 600 倍，扫描电子图像；图 3 局部。新生粗孔与图 1 中微孔构成的暗点相一致

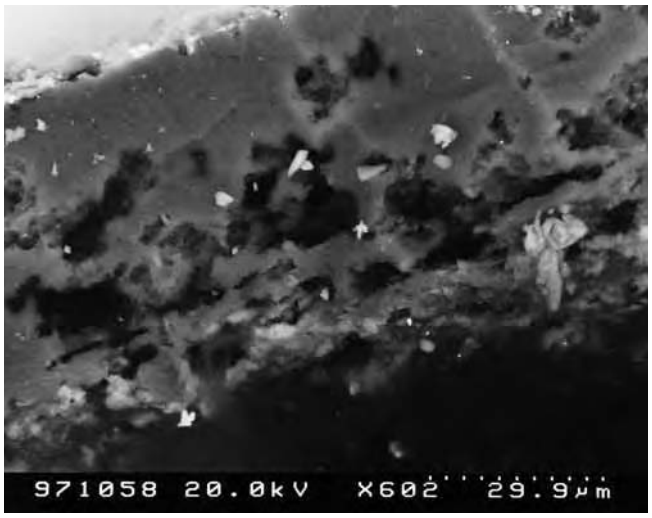
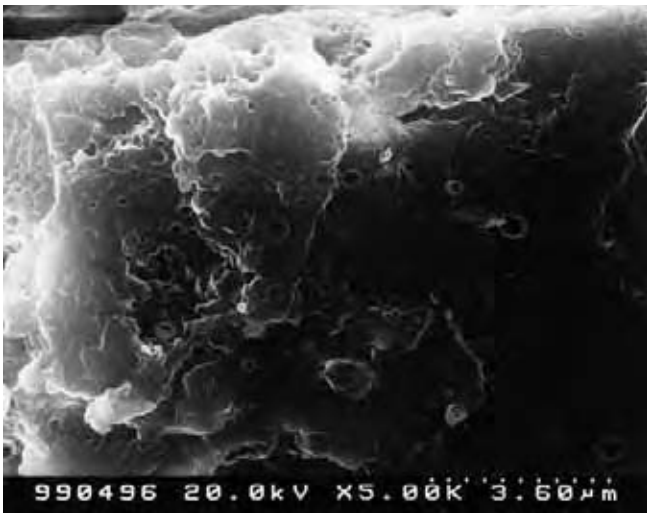



Abb. 6. Probe von F–003/96, REM-Aufnahme, 5000fache Vergrößerung, SE-Abbildung: Ausschnitt aus Abb. 5 (obere Schicht); gut zu erkennen die blasenartigen Mikroporen

*Fig. 6. Sample from F–003/96, SEM photo, 5000-fold magnification, SE image: detail from fig. 5 (upper layer); the blister-like micro-pores are easily discernible*

图 6. 试样 F003/96，扫描电镜照片， 5000 倍，两次电子成像；图 5 局部 (上层)，泡状的微孔清晰可辩



um Farbpigmente oder um Schmutzschichten handeln, die zwischen den Arbeitsgängen auf die Oberflächen gelangt sind (Abb. 1). Erst bei höherer Vergrößerung zeigt sich eine sehr feine porige Struktur der Einzelschichten, die insbesondere bei der unteren Schicht erkennbar war (Abb. 2). Diese Mikroporen weisen einen Durchmesser von deutlich weniger als 0,1 µm auf, wobei an einigen Stellen der Eindruck entsteht, daß diese Poren zu rundlichen Schwächezonen zusammengefaßt sind. Flüssiges Wasser ist im Rückstreubild nicht zu identifizieren, was aufgrund der geringen Ordnungszahl-Unterschiede zwischen organischem Lack und Wasser nicht grundsätzlich zu erwarten ist. Makroskopisch war an diesen Proben zu beobachten, daß bei Austrocknung eine starke Verformung in Form von Aufrollen stattfindet. Durch Wiederbefeuchten mit Wasser war dieser Effekt allerdings reversibel.

Um diesen Effekt zu simulieren, wurde die Probe im Rasterelektronenmikroskop über Nacht auf Zimmertemperatur erwärmt, wobei eine Verdampfung des Porenwassers und damit eine Trocknung stattgefunden hat. Danach zeigte die Probe ein vollkommen anderes Bild. Der zweischichtige Aufbau des Lackes ist nahezu nicht mehr zu erkennen. Vielmehr ist die untere der beiden Schichten völlig kollabiert (Abb. 3). Die verbleibende obere Schicht zeigt einen vor der Trocknung nicht vorhandenen erheblichen Anteil an Grobporen (Abb. 4), wobei die Dicke dieser Schicht erhalten geblieben ist. Diese Bereiche könnten mit den in Abbildung 2 vermuteten Schwächezonen korrespondieren.

Probe von F–003/96, unbehandelt, gelagert über einem Wasserbad in annähernd 100 % rF

Da eine Lagerung unter Wasser für die Restaurierung keine praxisnahe Bedingung darstellt, wurde im zweiten Schritt eine Lackprobe derselben Figur direkt nach der Abnahme in wassergesättigter Luft gelagert, bevor sie im Mikroskop untersucht wurde. Diese Untersuchung fand in der gleichen Weise wie bei Probe von F–009/96 ebenfalls unter Anwendung der Kryo-Präparation statt.

Auch hier zeigt der Lack einen zweischichtigen Aufbau (Abb. 5), wobei die Gesamtschichtdicke mit 35 µm (bei gleicher Dicke der Einzelschichten) geringer ist als in der Probe von F–009/96. Es ist auch wegen des geringeren Anteils an flüssigem Wasser nicht zu diesen glatten Sprödbruchflächen wie in der Probe F–009/96 gekommen. An der Unterseite der unteren Schicht ist noch anhaftende Keramik der Terrakotta vorhanden. In beiden Einzelschichten sind bereits bei der in Abbildung 5 gezeigten Vergrößerung deutlich Mikroporen erkennbar. Bei höherer Vergrößerung wird die gleichmäßige Verteilung der Poren über die gesamte Schichtdicke deutlich (Abb. 6). Die Durchmesser dieser Poren liegen im Bereich unter 0,5 µm mit einem hohen Anteil an kleinen Poren unterhalb 0,1 µm. Auch in der unteren Schicht sind diese Poren vorhanden.

Wie bei Probe von F–009/96 ist auch hier eine mechanische Verformung bei Austrocknung zu beobachten. Um eine Aussage darüber machen zu können, inwieweit sich auch bei Lagerung in hoher Luftfeuchte Wasser in den Poren anlagert, wurde ebenfalls im Mikroskop eine Erwärmung der Probe auf annähernd Raumtemperatur vorgenommen. Dabei konnte ein völliger Kollaps der Schichten nicht beobachtet werden.

Abbildungen 7 und 8 zeigen die gleiche Probenstelle in der unteren Schicht bei 9000facher Vergrößerung. Abbildung 7 wurde bei einer Probentemperatur von -130° C aufgenommen (feuchter

in the backscatter image, which in general is not to be expected given the slight differences in the atomic numbers between organic lacquer and water. Macroscopically on this sample it was observed that during drying out a severe deformation (rolling up) took place. However this effect was reversible upon re-moistening with water.

In order to simulate this effect the sample was heated overnight to room temperature in the electron scanning microscope; an evaporation of the pore water and thus a drying took place. Afterward the sample exhibited a totally different picture. The two-layered build up of the lacquer is almost unrecognizable. Rather the lower of the two layers is completely broken down (fig. 3). The remaining upper layer exhibits a substantial portion of coarse pores which were not present before drying (fig. 4); the thickness of the layer remained unchanged. These areas could correspond to the presumed weak zones in Figure 2.

Sample from F–003/96, untreated, stored above a water bath at almost 100 % rh

Because storage under water does not represent a practical condition for restoration, in a second step a lacquer sample from the same figure was stored immediately after its removal in water saturated air before it was examined under the microscope. This investigation took place in the same manner as with sample from F–009/96, also with the use of cryo preparation.

Here too the lacquer exhibited a two-layered build up (fig. 5), whereby the total thickness of 35 µm (with the two layers being of equal thickness) is less than that of the sample from F–009/96. Because of the smaller portion of liquid water the smooth brittle fracture surfaces did not develop as on the sample from F–009/96. Terracotta still adheres to the underside of the lower layer. In both layers micro-pores are clearly discernible already at the magnification shown in fig. 5. At higher magnifications the even distribution of the pores over the entire thickness of the layers is clear (fig. 6). The diameter of these pores is in a range of less than 0.5 µm with a high portion of smaller pores of less than 0.1 µm. These pores are also present in the lower layer.

As with the sample from F–009/96 here too a mechanical deformation is to be observed during drying. In order to be able to make some statement regarding the extent to which water is also taken up in the pores when the sample is stored at a high humidity, a sample in the microscope was warmed to almost room temperature. Here a complete collapse of the layers could not be observed.

Figures 7 and 8 show the same location on the lower layer of the sample at a magnification of 9000. Figure 7 was made when the sample was at a temperature of -130° C (moist state), whereas Figure 8 corresponds to the situation after warming to almost room temperature (dry state). At first glance only limited differences in the distribution of the pores is discernible. However with more exact analysis it becomes clear that in the defrosted state more pores with smaller diameters can be identified. At three places in these two photos sample areas are indicated in which pores appear at room temperature (dry) which are not discernible in a frozen (moist) state. At these locations there are merely dark points that could be interpreted as water. Without exception the pores that are involved have a diameter of not more than 0.2 µm. This effect cannot be observed in larger pores.

With the treated samples the elaborate cryo preparation was not necessary, since these samples proved absolutely vacuum

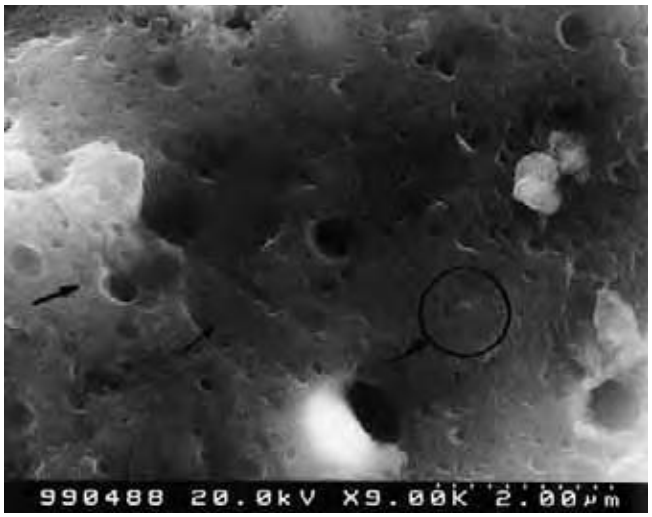



Abb. 7. Probe von F–003/96, REM-Aufnahme (Kryo), 9000fache Vergrößerung, SE-Abbildung: Ausschnitt aus Abb. 5 (untere Schicht), Mikroporen z. T. mit Wasser gefüllt (Pfeile) Temperatur ca. -130° C

*Fig. 7. Sample from F–003/96, SEM photo (cryo), 9000-fold magnification, SE image: detail from fig. 5 (lower layer), micro-pores are in part filled with water (arrow), temperature c. -130° C*

图 7. 试样 F003/96，扫描电镜照片 (低温)，9000 倍，两次电子成像；图 5 局部 (下层)，部分微孔有积水 (箭头)，温度大约为 –130° C

Abb. 8. Probe von F–003/96, REM-Aufnahme (Kryo), 9000fache Vergrößerung, SE-Abbildung: gleiche Stelle wie Abb. 7, allerdings bei ca. -10° C; das Wasser aus den mit Pfeilen gekennzeichneten Poren ist mittlerweile verdampft

*Fig. 8. Sample from F–003/96, SEM photo (cryo), 9000-fold magnification, SE image: same position as fig. 7, but at c. -10° C; the water in the pores marked with arrows have evaporated in the meantime*

图 8. 试样 F003/96，扫描电镜照片 (低温)，9000 倍，两次电子成像；与图 7 所取部位相同，但温度约为–10°C。箭头所指的微孔中的水现在蒸发了

米 (两层厚度相同)，比试样 F009/96 的厚度要小。其液态水含量较少，因而没有形成试样 F009/96 那样干脆的断裂面。下层漆的底面还附着陶体。图 5 放大显示的微孔在这两个漆层中清晰可辨。进一步放大，可清楚地看到孔隙均衡地分布于整个漆层断面 (图 6)。这些孔的直径范围在 0.5 微米以下，其中大部分是直径在 0.1 微米之内的小孔。这些微孔也存在于下层漆里。

与试样 F009/96 一样，干燥时，这儿也可以看到应力变形。即使在高空气温度下存放，水会在多大程度上聚积在孔内，为了能够回答这个问题，同样让试样在显微镜里变暖，使它接近室温。这时没有看到漆层的完全萎陷。

图 7 和图 8 表现的是漆样底层的相同部位，放大了 9000 倍。图 7 是试样在 –130° C 时拍摄的 (潮湿状态)，而图 8 是试样在加温后接近室温情况下拍摄的 (干燥状态)。乍看，微孔分布的区别并不大，进一步认真审视，情况自然明白了，在解冻状态下，可以看见更多的孔，其直径更小。在两图中，有三处标出了试样范围，在室温下 (干燥)，其中微孔出现，而在低温 (潮湿) 状态下，其中微孔无法辨认。在这些部位只能看到暗点，这些暗点可作为水来解释。这里涉及的微孔直径一律不超过 0.2 微米。在较大的孔隙里看不到这种效应。

对处理过的试样无须进行大耗费的冷冻制作，因这些试样证实是绝对耐真空。为了可作比较，同样将这些试样制作成横断面，放入扫描电镜里拍照。试样 F004/96 (腰部残块)，用聚乙二醇 PEG 200/水 (50/80/100 %) 处理，最后一道浸渍工序，部分使用了 3 %的鱼胶。

这一试样虽然与上面描述过的两个试样一样，同出于一尊俑，但只能看到单层结构，厚度约为 40 微米 (图 9)。与试样 F003/96 一样，这一放大倍数已能使孔洞清晰可见。但孔隙的大小分布看上去在两个表层上并不相同，在图 9 中接近上部边缘的表面，孔的平均半径显得要大一些。

提高放大倍数 (图 10)，孔隙清晰可见，会产生这样的印象，即这儿都是泡状的封闭孔。另外还有一个细密的裂隙网，一部分与这些孔隙相连。

在这个局部图中，这些孔的直径不超过 0.5 微米，绝大部分孔的大小在 0.1 微米。在这些孔中及纤细的裂隙中看不到异物存在。

在其它部位则涉及裂隙层或残缺处。图 11 显示的是一条约 5 微米的裂纹，裂纹含有线状的聚合物结构。

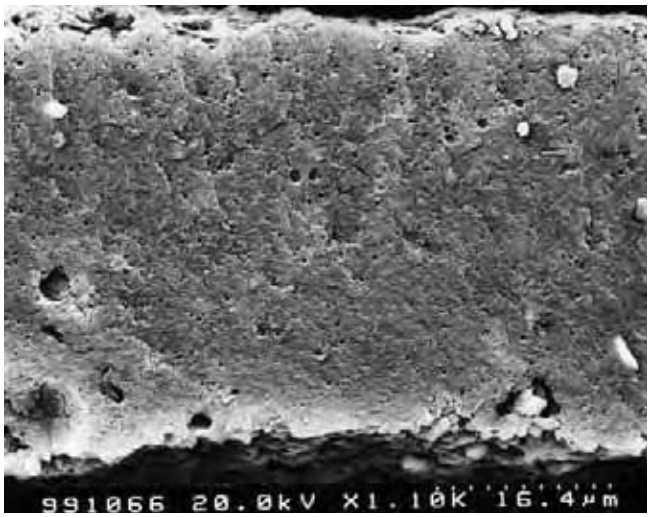



Abb. 9. Probe von F–004/96, REM-Aufnahme, 1100fache Vergrößerung, RE-Abbildung: Querbruch des einschichtigen Lackes, deutlich erkennbar die Mirkoporenverteilung, die zur oberen Oberfläche zu größeren Poren tendiert

*Fig. 9. Sample from F–004/96, SEM photo, 1100-fold magnification, BSE image: cross fracture of single-layered lacquer; distribution of the micro-pores is clearly discernible; the larger pores tend to be at the upper surface*

图 9. 试样 F004/96，扫描电镜照片，1 100 倍，扫描电子图像：单层漆的横断面，微孔的分布清晰可见，较大的孔趋向上层表面

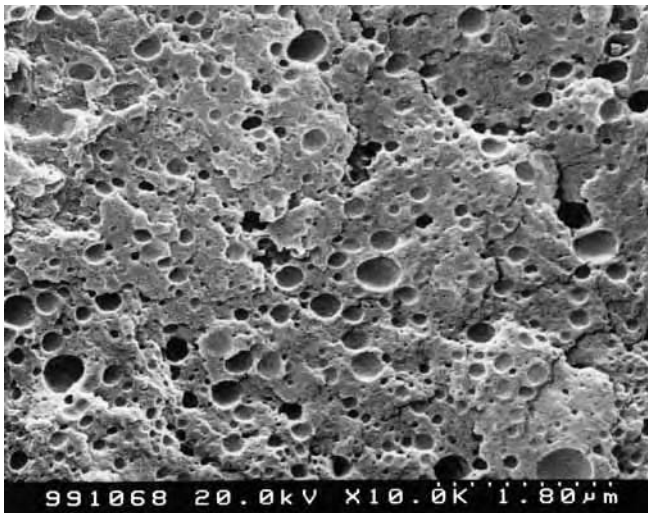



Abb. 10. Probe von F–004/96, REM-Aufnahme, 10 000fache Vergrößerung, RE-Abbildung: Ausschnitt aus Abb. 9; die blasenartigen Poren wirken geschlossen, aber ein feines Mikrorißsystem öffnet den Porenraum

*Fig. 10. Sample from F–004/96, SEM photo, 10 000-fold magnification, BSE image: detail from fig. 9; the blister-like pores seem closed, but a fine system of micro-cracks opens up the pore space*

图 10. 试样 F004/96，扫描电镜照片，10 000 倍，扫描电子图像：图 9 局部。泡状的孔呈封闭状态，但一个纤微的裂隙网却打开了孔眼

Zustand), während Abbildung 8 der Situation nach Erwärmung auf annähernd Raumtemperatur entspricht (trockener Zustand). Auf den ersten Blick sind nur geringe Unterschiede der Porenverteilung zu erkennen. Bei genauerer Auswertung wird allerdings deutlich, daß im aufgetauten Zustand mehr Poren mit kleinerem Durchmesser erkannt werden können. An drei Stellen sind in diesen beiden Bildern Probenbereiche gekennzeichnet, in denen bei Raumtemperatur (trocken) Poren erscheinen, die in gefrorenem (feuchten) Zustand nicht erkennbar sind. An diesen Stellen sind lediglich dunklere Punkte zu sehen, die als Wasser interpretiert werden können. Es handelt sich dabei durchweg um Poren, die einen Durchmesser von 0,2 µm nicht überschreiten. In größeren Poren ist dieser Effekt nicht zu beobachten.

Bei den behandelten Proben konnte auf die aufwendige Kryo-Präparation verzichtet werden, da sich diese Proben als absolut vakuumbeständig erwiesen. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden diese Proben ebenfalls als Querbruch präpariert und im Rasterelektronenmikroskop abgebildet.

Probe F–004/96 (Hüft-Fragment), behandelt mit Polyethylenglycol PEG 200/w (50/80/100 %), teilweise mit 3 % Fischleim im letzten Tränkungsgang

Obwohl diese Probe ebenfalls von der gleichen Figur wie die beiden oben beschriebenen stammt, ist nur ein einschichtiger Aufbau mit einer Dicke von ca. 40 µm zu erkennen (Abb. 9). Wie in Probe F003/96 sind bereits bei dieser Vergrößerung die Poren gut sichtbar.

Die Porengrößenverteilung scheint allerdings zu beiden Oberflächen unterschiedlich zu sein, wobei zur Oberfläche hin am

stable. For comparative purposes these samples were also prepared with cross fractures and photographed in the scanning electron microscope.

Sample from F–004/96, treated with polyethylene glycol PEG 200/water (50/80/100 %), in part with 3 % sturgeon glue in the final impregnation

Although this sample is from the same figure as the two described above, only a single layered build up with a thickness of c. 40 µm is discernible (fig. 9). As with the sample from F–003/96 the pores are easily visible already at this magnification. However, the sizes of the pores appear to be distributed differently at the upper and lower surfaces of the sample; the average radius of the pores appears to get bigger toward the surface at the upper edge of the picture in fig. 9. At higher magnification (fig. 10) the pores are clearly discernible; they appear to be blister-like closed pores. In addition, however, there is a fine system of micro-cracks that connect these pores to some extent. The diameter of these pores does not exceed 0.5 µm in this detail photo; the largest number of pores has a size of around 0.1 µm. No foreign substances are to be found in these pores and in the micro-cracks.

At other locations the layer is affected by cracks or gaps. Figure 11 depicts a crack c. 5 µm in width which has thread-like polymer structures. At higher magnifications it becomes clear that these threads are anchored on both sides of the crack and form a kind of framework. The sides of the crack themselves, however, are not completely coated with a polymer layer, as is for instance the case with other consolidants. It can be assumed

Abb. 11. Probe von F–004/96, REM-Aufnahme, 1300fache Vergrößerung, RE-Abbildung: in Rissen findet man die fadenartigen Strukturen des Fischleims; das Fadengerüst stabilisiert den Riß

*Fig. 11. Sample from F–004/96, SEM photo, 1300-fold magnification, BSE image: in the cracks are the thread-like structures of the fish glue; the thread framework stabilizes the crack*

图 11. 试样 F004/96，扫描电镜照片成像，1300 倍，扫描图像；在裂隙中可发现鱼胶的线状结构，桁架使裂隙稳固

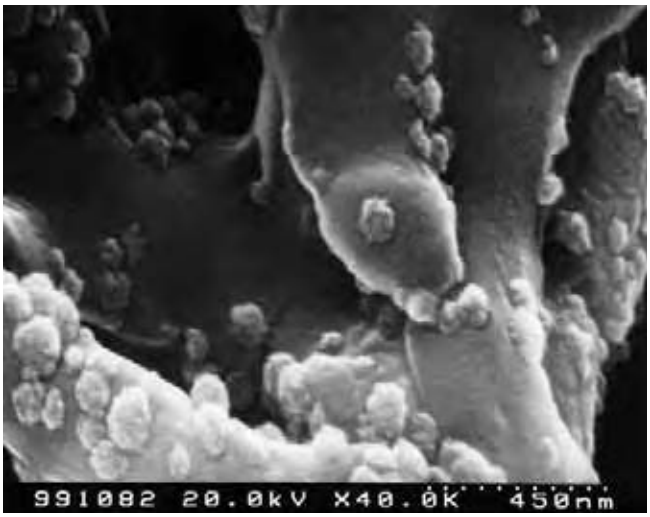



Abb. 13. Probe von F–004/96, REM-Aufnahme, 40 000fache Vergrößerung, SE-Abbildung: Ausschnitt aus Abb. 12, auf den Klebefäden befinden sich 100 nm große Aggregate, die ihrerseits wieder aus 40 nm-Teilchen bestehen

*Fig. 13. Sample from F–004/96, SEM photo, 40 000-fold magnification, SE image: detail from fig. 12, there are aggregates of 100 n, (consisting of 40 nm particles) on the adhesive threads*

图 13. 试样 F004/96，扫描电镜照片，40 000 倍，两次电子成像；图 12 局部，黏合线上存在着 100 毫微米大小的聚合体，这些聚合体本身又由 40 毫微米的微粒组成

Abb. 12. Probe von F–004/96, REM-Aufnahme, 4500fache Vergrößerung, RE-Abbildung: Ausschnitt aus Abb. 11. Die Flanken des Risses sind nicht mit einem geschlossenen Klebefilm überzogen; die Klebefäden sind direkt an den Flanken verankert

*Fig. 12. Sample from F–004/96, SEM photo, 4500-fold magnification, BSE image: detail from fig. 11; the sides of the crack are not coated with a closed adhesive film; the adhesive threads are anchored directly on the sides*

图 12. 试样 F004/96，扫描电镜照片，4 500 倍，扫描电子图像；图 11 局部，裂隙的侧面未被黏合膜全部覆盖，黏合线直接固定在侧边

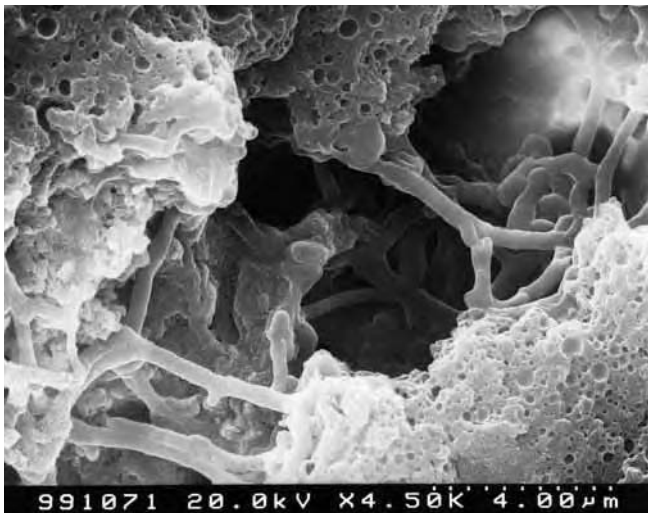
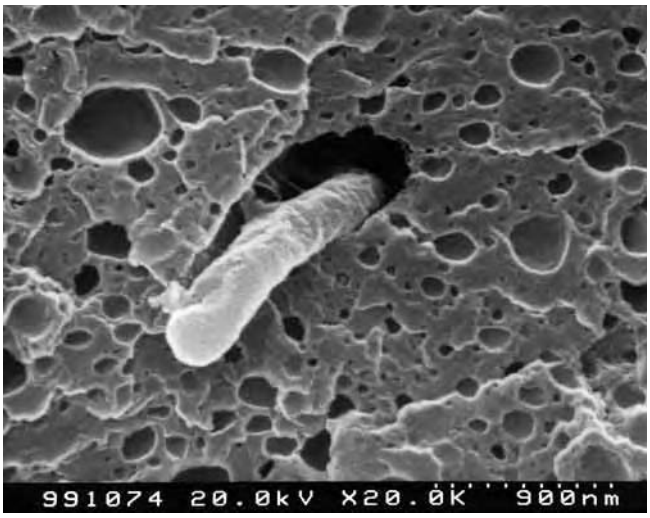



Abb. 14. Probe von F–004/96, REM-Aufnahme, 20 000fache Vergrößerung, SE-Abbildung: in oberflächennahe größere Mikroporen kann die Klebesubstanz eindringen, wenn ein offener Zugang besteht

*Fig. 14. Sample F004/96, SEM photo, 20000-fold magnification, SE image: the adhesive substance can penetrate into the larger micro-pores close to the surface if there is an access opening*

图 14. 试样 F004/96，扫描电镜照片，20 000 倍，两次电子成像；如存在畅开的通道，黏合剂物质可以渗透到靠近表面的较大的微孔中去



oberen Bildrand in Abbildung 9 der durchschnittliche Porenradius größer zu werden scheint. Bei höherer Vergrößerung (Abb. 10) sind die Poren deutlich erkennbar, wobei der Eindruck entsteht, daß es sich um blasenartige geschlossene Poren handelt. Zusätzlich zeigt sich allerdings ein feines Rißsystem, das z. T. diese Poren verbindet. Der Durchmesser dieser Poren übersteigt in diesem Bildausschnitt 0,5 µm nicht, wobei die größte Zahl der Poren in der Größenordnung von 0,1 µm liegt. In diesen Poren und den Mikrorissen ist keine Fremdsubstanz erkennbar.

An anderen Stellen ist die Schicht von Rissen oder Fehlstellen betroffen. In Abbildung 11 ist ein ca. 5 µm breiter Riß dargestellt, der fadenartige polymere Strukturen enthält. In höherer Vergrößerung wird deutlich, daß diese Fäden an beiden Rißflanken verankert sind und eine Art Gerüst ausbilden. Die Rißflanken selbst sind aber nicht vollflächig mit einer Polymerschicht überzogen, wie man es z. B. von anderen Festigern her kennt. Es ist davon auszugehen, daß diese Strukturen von der Anwendung des Fischleims stammen. Bei noch höherer Vergrößerung ist auf diesen Klebefäden eine weitere Feinstruktur in Form von ca. 100 nm großen Aggregaten zu erkennen, deren Einzelpartikeln unter 40 nm liegen (Abb. 13). Die Deutung dieser Strukturen ist derzeit noch nicht geklärt. In wenigen Ausnahmefällen ist der Kleber auch in oberflächennahe Poren eingedrungen (Abb. 14), was nur durch einen entprechenden offenen Zugang möglich ist.

Probe von F–012/98, behandelt mit Polyethylenglycol
PEG 200 / w (50/80/100 %) kombiniert mit PU-Dispersion

In dieser Probe liegt wieder ein zweischichtiger Aufbau vor, wobei die Gesamtschichtdicke über 100 µm beträgt. Die äußere Schicht hat daran lediglich einen Anteil von 12 µm. Im Übersichtsbild (Abb. 15) erkennt man wiederum die bereits bekannte Porenstruktur. Darüber hinaus sind hier nun die porenwandauskleidenden Polymerschichten zu erkennen, die für die Anwendung mit polymerisierenden Festigern (wie z. B. Polyurethan) typisch sind. In Abbildung 16 wird dies im Vergleich mit Abbildung 12 deutlich. In Abbildung 17 ist weiterhin zu erkennen, daß sich die ablösende äußere Lackschicht durch das Polymer wieder ankleben ließ. Der entstandende Spalt ist mit Polymer weitestgehend gefüllt. Dabei bildeten sich z. T. ebenfalls rißüberbrückende Polymerfäden (Abb. 18). Im Gegensatz zu der in Abbildung 12 dargestellten Klebesituation, sind diese Fäden an beiden Rißflanken in geschlossenene Polymerfilmen verankert.

**Interpretation und Konsequenzen**

In allen Untersuchungen wurde deutlich, daß die Lackschichten eine mikrofeine Porenstruktur aufweisen. Die Durchmesser der Einzelporen überschreiten nur selten 0,5 µm, wobei das Maximum der Porenradienverteilung bei ca. 0,1 µm liegen dürfte. Die Poren sind blasenartig und erscheinen im mikroskopischen Bild geschlossen. Es gibt aber mikroskopische Hinweise, daß ein feines Mikrorißnetzwerk eine Verbindung der Poren gewährleisten kann, wobei allerdings die Rißweiten nur im Bereich von einigen zehn Nanometern liegen. Der Versuch mit wassergelagerten Proben ergab, daß flüssiges Wasser diese Poren füllen kann, was dafür spricht, daß diese Schichten stark kapillar saugen. Demgegenüber scheint die Dampfdiffusion von Wassermolekülen auch in gesättigter Luft stark behindert zu sein. Demnach kann eine Lagerung in feuchter Luft zwar eine Austrocknung der

that these structures come from the use of sturgeon glue. At even higher magnification a further fine structure can be seen on these adhesive threads, in the form of aggregates of c. 100 nm, whose individual particles are less than 40 nm (fig. 13). The meaning of these structures is not yet clarified.

In a few exceptions the glue has also penetrated into pores that are close to the outer surface (fig. 14), which is only possible through a corresponding access opening.

Sample from F–012/98, treated with polyethylene glycol
PEG 200/water (50/80/100 %), combined with PU dispersion

In this sample there is again a two-layered build up; the total thickness is more than 100 µm. The outer layer is merely 12 µm. In the overview (fig. 15) the pore structure with which we are already familiar is discernible. Polymer layers lining the walls of the pores are also now discernible here, as is typical for the use of polymerizing consolidants (such as polyurethane). This is clear in Figure 16 in comparison to Figure 12. In Figure 17 it is further discernible that the detaching outer lacquer layer was readhered by the polymer. The cleft that had developed is almost completely filled with polymer. To some extent polymer threads that bridge the crack have formed (fig. 18). In contrast to the adhesion situation shown in Figure 12, these threads are anchored on both sides of the crack in closed polymer films.

**Interpretation and Consequences**

In all the investigations it became clear that the lacquer layers exhibit a micro-fine pore structure. The diameter of the individual pores is seldom more than 0.5 µm; the maximum difference in the size of the pore radii is about 0.1 µm. The pores are blister-like and appear closed in the microscopic image. However, there are microscopic indications that a fine network of micro-cracks can ensure a connection among the pores; however the width of the cracks is only in the range of several tens of nano-meters. The experiment with waterlogged samples showed that liquid water can fill these pores, which suggests that these layers are very absorbent through capillary action. In contrast the diffusion of water molecules even in saturated air appears to be severely impeded. Accordingly storage in a moist atmosphere could prevent drying out of the lacquer layer but a moistening appears to be possible only with difficulty. For this purpose direct contact with liquid water was much more effective.

As a consequence for the restoration work it is clear that a drying out of the lacquer layers must be prevented under all circumstances. The practice used at the moment, the application of conservation agents directly after exposure in the excavation pit, is therefore to be applauded.

The total break down of the layers after drying in the microscope can be explained by the fact that the vapor pressure of the water as the temperature was raised in the high vacuum of the scanning electron microscope was so high that deflagration reactions occurred, as a result of which entire areas of the sample were demolished. The pore space on the samples that were merely stored in saturated air is not by any means full. Merely smaller pores of less than 100 nm contain liquid water, which can evaporate without problem into the bordering expansion spaces during drying. In this way destructive deflagration reactions are avoided.

放得更大则可以清楚地看见，这些线已固定在裂纹两侧，形成一种框架。但缝隙侧面并未全面挂上聚合层，正象对其它的加固剂所了解的那样。这种结构可能是使用鱼胶而产生的。将倍数再次放大，可以看到在黏合线上有另一种大小约100毫微米的聚合体的细微结构，其各个微粒小于40毫微米 (图13)。目前还无法说明这一结构。

也有个别例外，黏合剂渗透到接近表面的孔隙里(图14)，这只有通过相应的畅开的通道才有可能。

试样 F012/98 ，用聚乙二醇 PEG 200/水 (50/80/100 %)，另加聚氨酯乳液处理。

这一试样又具双层结构，整个层的厚度超过 100 微米。其中外面一层的厚度仅占 12 微米，在概貌图中(图15)，又可见到已熟悉的孔隙结构。此外，这里现在可以见到覆在孔内壁的聚合物层，这是使用聚合性的加固剂 (如聚氨酯) 的典型现象。这一点在拿图16与图12做比较就会清楚。在图17中还可看到，外层正在剥落的漆层能用聚合物重新粘合。聚合物最大限度地填合了产生的缝隙。同时也部分地形成了同样联接裂隙的聚合物丝线 (图18)。与图12显示的黏合情况相反，这里的丝线以封闭的聚合物膜的形式固定在裂隙的两侧。

## 说明与结论

所有的试验研究清楚地表明，漆层具有微细的孔状结构。只有个别孔的直径超过0.5微米，孔半径分布最大值约为0.1微米。孔呈泡状，在显微镜图像中呈闭合状态。但显微镜检验也提示，精细的微细裂隙网可保证孔隙联系，当然这些裂缝的宽度只有几十毫微米。对存放于对水中的试样进行实验的结果是，液态水可以填充这些孔隙，这说明一点，这些漆层有着很强的毛细吸收力。相反，即使在饱和空气里，水分子的渗出看来也受到强烈阻碍。因此，在潮湿空气中存放虽然能阻止漆层干透，但因此很难使漆层保持湿润。为达到这个目的，让漆直接接触液态水，效果会更好。对修复工作而言，结论非常清楚，即无论如何要防止漆层干透。目前在实践中采取的措施，对坑里发掘出来的残片直接用保护剂加固，乃是值得推荐的。

漆层在显微镜里干燥后完全萎陷，其原因可解释为：在扫描电子显微镜的高度真空状态下，温度提高后，水的气压升得这么高，至使出现轻微爆炸反应，其结果是整个试样各部位被摧毁。存放在饱和空气中的试样，孔隙间远远未被填满，只有100毫微米以下的

Abb. 15. Probe von F–012/98, REM-Aufnahme, 1800fache Vergrößerung, RE-Abbildung: Bruchfläche des zweischichtigen Lackes; die Innenwände der Makroporen sind mit Polymer ausgekleidet

*Fig. 15. Sample from F–012/98, SEM photo, 1800-fold magnification, BSE image: fracture surface of the two-layered lacquer; the inner walls of the macro-pores are lined with polymer*

图 15. 试样 F012/98，扫描电镜照片，1800 倍扫描电子图像；双层漆的断裂面。大孔的内壁覆衬着聚合物

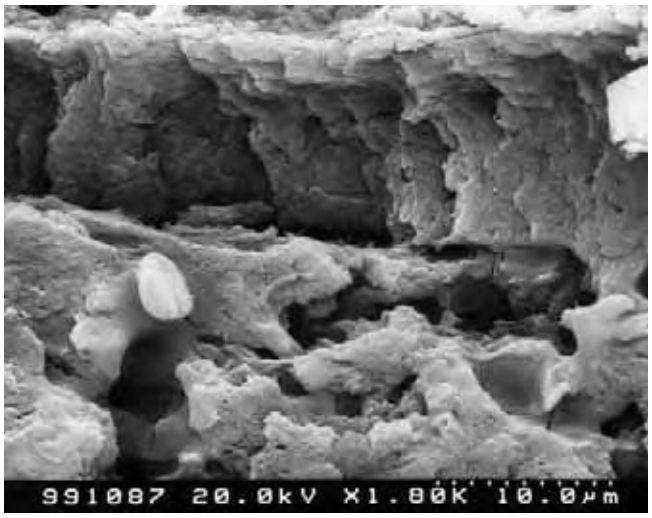
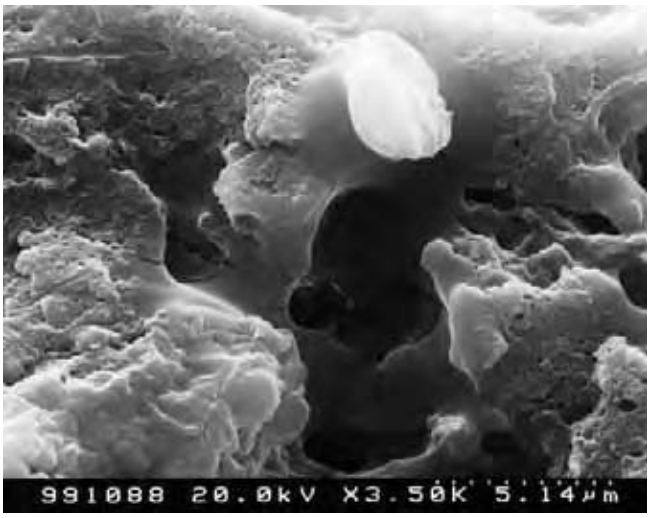



Abb. 16. Probe von F–012/98, REM-Aufnahme, 3500fache Vergrößerung, SE-Abbildung: Ausschnitt aus Abb. 15; typische Filmstruktur polymerisierter Schutzfilme

*Fig. 16. Sample from F–012/98, SEM photo, 3500-fold magnification, SE image: detail from fig. 15; typical film structure of a polymerized protective film*

图 16. 试样 F012/98 扫描电镜照片，3500 倍，两次电子成像；图 15 局部。典型的聚合保护膜的薄膜结构



Lackschichten verhindern, jedoch eine Anfeuchtung scheint damit nur schwer möglich zu sein. Für diesen Zweck ist der direkte Kontakt mit flüssigem Wasser wesentlich effektiver.

Als Konsequenz für die Restaurierungsarbeiten ist damit eindeutig vorgegeben, eine Austrocknung der Lackschichten unter allen Umständen zu verhindern. Die zur Zeit geübte Praxis der Anwendung von Konservierungsmittel direkt nach Freilegung in der Grube ist daher zu begrüßen.

Das völlige Kollabieren der Schichten nach Trocknung im Mikroskop ist damit zu erklären, daß der Dampfdruck des Wassers bei Erhöhung der Temperatur im Hochvakuum des Rasterelektronenmikroskops so hoch wurde, so daß es zu Verpuffungsreaktionen kam, in deren Konsequenz ganze Probenbereiche weggerissen wurden. Bei den Proben, die lediglich in gesättigter Luft gelagert wurden, ist der Porenraum bei weitem nicht gefüllt. Lediglich kleinere Poren unter 100 nm enthalten flüssiges Wasser, was beim Austrocknen ungehindert in angrenzende Expansionsräume verdampfen kann. Dadurch werden zerstörerische Verpuffungsereignisse verhindert.

Kann flüssiges Wasser in den Mikroporenraum der Lackschichten eindringen, so gilt das nicht mehr für Makromoleküle der Festiger (Fischleim, Polyurethan etc.). Ob das langkettige Polyethylenglykol in diese Poren eindringt, konnte nicht nachgewiesen werden. Aufgrund der Poren- und Rißgrößen darf das aber auch bezweifelt werden. Die stabilisierende Wirkung der Kleber und Festiger kommt dadurch zustande, daß die Substanzen in Fehlstellen und Risse eindringen und diese verkleben. Der Fischleim wirkt dabei mit seinem Fadengerüst stabilisierend, während Polyurethan Mikrorisse füllt und Poreninnenwän-

Although liquid water can penetrate into the micro-pore spaces of the lacquer layers, this is not the case for macro-molecules of the consolidants (sturgeon glue, polyurethane etc.). It cannot be proven if the long-chained polyethylene glycol penetrates into these pores, since it evaporates after exchange with the water. This is, however, doubtful, given the sizes of the pores and cracks. The stabilizing effect of these glues and consolidants is achieved in that the substances penetrate into the gaps and cracks and cause them to adhere. The sturgeon glue has a stabilizing effect through its framework of threads, whereas polyurethane fills micro-cracks and lines the inner walls of the pores. Detached layers are thus re-fixed. However, the actual pore space of the lacquer layers is not reached with these substances.


**Summary**

Investigations of the lacquer from fragments of the terracotta army in Lintong in the People's Republic of China showed the presence of micro-pores with a pore diameter on the order of several hundred nm. Liquid water can penetrate through capillary action into this pore space, whereas vapor diffusion is impeded. The use of consolidants is effective only on where there are detachments, cracks or gaps; the actual pore space in the lacquer layer remains inaccessible for the long-chain molecules of the consolidation substances.


(Translated from the German by Margaret Thomas Will)

Abb. 17. Probe von F–012/98, REM-Aufnahme, 1500fache Vergrößerung, SE-Abbildung: die gelöste obere Lackschicht ist durch Füllung des Risses wieder an den Untergrund geklebt

*Fig. 17. Sample from F–012/98, SEM photo, 1500-fold magnification, SE image: the detached upper lacquer layer is re-adhered to the underground by filling in the cracks*

图 17. 试样 F012/98，扫描电镜照片， 1500 倍，两次电子成像；经过填充裂隙，脱离的表层漆重新与底层粘合

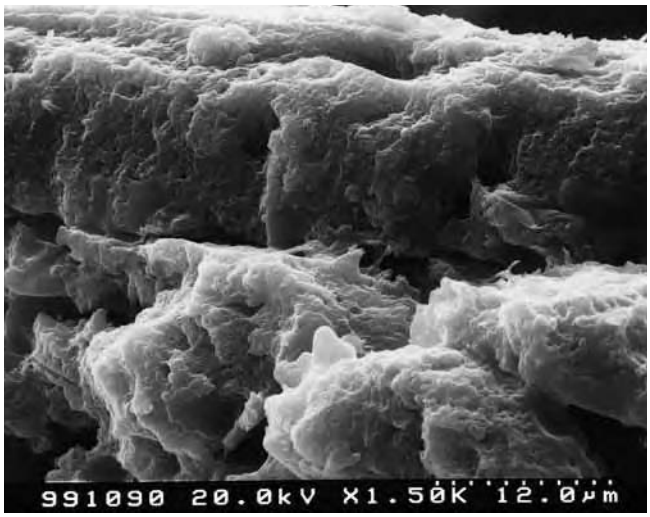
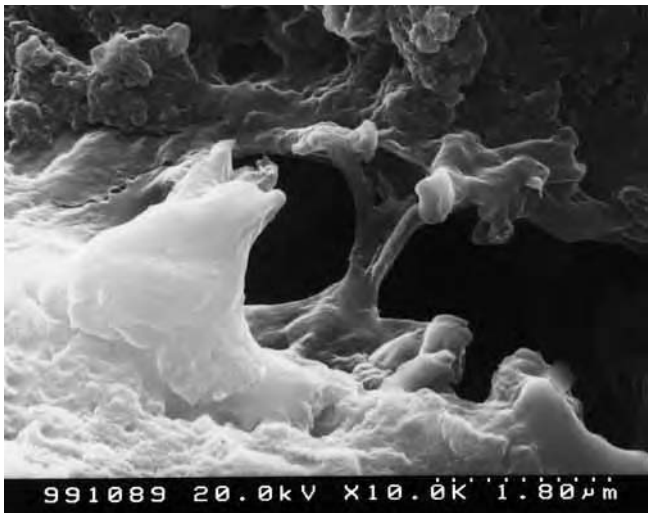



Abb. 18. Probe von F–012/98, REM-Aufnahme, 10 000fache Vergrößerung, SE-Abbildung: Ausschnitt aus Abb. 17; größere Rißbreiten (hier 2 µm) sind durch fädige Strukturen überbrückt; die Rißflanken sind vollflächig mit Polymerschicht ausgekleidet

*Fig. 18. Sample from F–012/98, SEM photo, 10000-fold magnification, SE image: detail from fig. 17; cracks of larger width (here 2 µm) are bridged by thread-like structures; the sides of the cracks are completely lined with a polymer layer*

图 18. 试样 F012/98，扫描电镜照片， 10000 倍，两次电子成像；图 17 局部。较宽的裂缝 (这里为 2 微米) 通过线状结构联为一体。裂隙侧面全部为聚合物层覆盖



较小的孔隙含有液态水，干燥时这些水分可以直接向邻近的膨胀领域蒸发。因此可防止摧毁性的爆炸事故出现。

液态水能渗透到漆层的微小孔内，但这并不适用于加固剂（鱼胶，聚氨酯等等）的大分子。长链分子的聚乙二醇是否进入到这些孔内，不能得到证实，因为它在水被置换之后便蒸发了。考虑到孔隙和裂缝的大小，这一点也值得怀疑。这些粘合剂和加固剂是通过渗透到缺残处和裂缝里并粘合它们而起到固定作用的。鱼胶以其线框架起稳固作用，而聚氨酯则填充着纤微裂隙，覆盖在孔的内壁上。脱落的漆层因此而重新得到固定。当然，这些物质并未进入漆层自身的孔隙内。


## 摘要

对中国临潼兵马俑残片漆层的研究表明，漆层有微孔，其直径为几百毫微米。液态水可以通过毛细作用渗入孔眼，相反水蒸气的散发却受到阻碍。因而，加固剂只能在脱落处、裂缝及残缺处起作用；漆层本身的微孔对加固材料的长链分子却是封闭的。


（德译中：刘英；校对：陈钢林）

de auskleidet. Abgelöste Schichten werden so wieder fixiert. Der eigentliche Porenraum der Lackschichten wird mit diesen Substanzen allerdings nicht erreicht.


## Zusammenfassung

Die untersuchten Lackschichten von Fragmenten der Terrakottaarmee in Lintong/VR China zeigen einen Mikroporenraum mit Porendurchmessern in der Größenordnung von einigen 100 nm. Flüssiges Wasser kann in diesen Porenraum kapillar eindringen, wogegen die Wasserdampfdiffusion behindert ist. Die Anwendung von Festigungsmitteln kann sich nur auf Ablösungen, Risse und Fehlstellen auswirken; der eigentliche Porenraum der Lackschichten bleibt für die langkettigen Moleküle der Festigungssubstanzen verschlossen.

# Konservierung der Farbfassung

## *Conservation of the Polychromy*

## 彩绘保护

艾默林　蒂美　周铁　张志军

# 1991 - 95 年度的早期修复工作

由于兵马俑在挖掘过程中和出土之后由湿变干，所以彩绘层受到极大的破坏。失水导致长年累月在潮湿状态下埋藏的漆层和彩绘层，在数分钟之内，成块地从陶俑表面翘起并有剥落的危险 (图 1-2, 彩图 XV, 1-4, 彩图 XVI, 9-11)。正因为对残片的最大威胁出现在挖掘出土之际，所以尚在发掘阶段，即须采取第一步保护措施。发掘工作自 1989 年以来中断，挖掘出土的只是那些于保护和研究工作十分必要的残片，这些残片出土后，保存在大约为 100 %的相对湿度的环境下。在慕尼黑，彩绘残片保存在有蒸馏水的恒湿器里[1] (图 4)。要想获得成功的保护技术，认识和正确判断老化现象和破坏原因至关重要。了解这些问题的第一步，在于仔细观察彩绘层的结构及其保护，在于研究兵马俑和彩绘的材料构成、材料特性以及制造尤其是加工工艺。

彩绘材料出土后，将遭遇气候的急剧变化，在这种情况下，它有何反应，了解这一点具有特别的意义。选入试验的残片附不同的彩绘，说明彩绘层结构不同 (图 3)，因此，造成破坏的形式亦不同 (图 5)。这些取决于底色层的层数，层的厚度、颜料的选择和上面的覆土。由于各种因素的影响 — 以前的焚烧，上面覆土材料的更换 — 颜色和粘合剂此外业已发生变化或分解，彩绘层 (粘合剂) 的有机成分已很难或几乎无法证实。

兵马俑施彩残块在出土时还非常潮湿。仅仅由于数百年的土压力之缘故，今天在大多数情况下，彩绘层与上面覆土的附着力比它与兵马俑残片的附着力还要强。由于地下含水量高，在大约 2000 年之后，材料组成已发生变化。今天，漆底色中已贮藏有水，也就是说，水已成了以东亚漆所打底色的组成部分。彩绘遭到的破坏，规纳起来有以下四点：

## 体积缩减和双层底色层中的张力

对气候变化最敏感的是漆[2]打的双层底色。干燥失水首先造成底色的体积缩减和它的破裂 (早缩裂式的细裂纹)，底色碎块随后急剧隆起并脆化。图 5 显示

1 Vgl. Cristina Thieme/Christoph Herm, *Katalog der Fragmente, 1991-1996*, in diesem Arbeitsheft.

*

1 See Cristina Thieme/Christoph Herm, *Catalogue of Fragments, 1991-1996*, in this publication.
2 The scientific investigations detected East Asian lacquer not only in the ground but also in the paint and in the soil. How components of the binding media could migrate out of the ground remains unclear.

*

1 参阅本集蒂美 *合作试验的残片编目1991-1996* 。
2 自然科学研究不仅在底色中、而且在彩绘和土中也证实有东亚漆。粘合剂组成成分究竟如何能从底色中迁移出，尚不清楚。

Abb. 1-2. Fragment 002–1991 mit schadhafter Lackgrundierung und Resten der abfallenden Malschicht vor der Behandlung

*Fig. 1-2. Fragment 002–1991 before treatment with damaged lacquer ground and remnants of the detaching paint layer*

图 1-2. 处理前的残片 002–1991，漆底色已遭破坏，附正在剥落的残留彩绘层。

1

**Erwin Emmerling, Cristina Thieme, Zhou Tie, Zhang Zhijun**

# Erste Konservierungsarbeiten 1991-95
## *Initial Conservation Work 1991-95*

Da die Tonfiguren während und nach der Ausgrabung austrocknen, sind die Farbfassungen höchst gefährdet. Die Wasserabgabe führt dazu, daß die über Jahrhunderte feucht gelagerten Lack- und Farbschichten in Minutenschnelle schollenförmig von der Terrakottaoberfläche aufstehen und abzufallen drohen (Abb. 1-2, Farbtaf. XV, 1-4 und XVI, 9-11). Da die größte Gefährdung der Fragmente direkt bei der Ausgrabung auftritt, müssen die ersten Konservierungsmaßnahmen noch während der Bergung erfolgen. Seit 1989 sind die Grabungsarbeiten unterbrochen. Nur die für die Forschungsarbeiten über die Konservierung der Farbfassung notwendigen Fragmente werden ausgegraben und bei einer relativen Luftfeuchte von ca. 100 % aufbewahrt. In München wurden die polychromen Bruchstücke daraufhin in Exsikkatoren mit destilliertem Wasser gelagert (Abb. 4).[1]

Für erfolgreiche Konservierungstechniken sind Kenntnisse und korrekte Beurteilung von Alterungsphänomenen und Schadensursachen wesentlich. Der erste Schritt, sich solchen Fragestellungen zu nähern, besteht in der genauen Beobachtung des Malschichtaufbaus und dessen Erhaltung, in der Erforschung der Materialzusammensetzung, der Materialeigenschaften sowie der Herstellungs- bzw. Verarbeitungstechniken von Tonfiguren und Polychromie.

Von besonderer Bedeutung sind Erkenntnisse zum Verhalten der Malmaterialien gegenüber extremen Klimaänderungen, wie sie bei der Ausgrabung auftreten. Die verschiedenen Farbfassungen an den untersuchten Fragmenten verweisen auf einen unterschiedlichen Malschichtaufbau (Abb. 3) und deswegen

2

The polychromy on the clay sculptures is highly endangered because the figures dry out during and after excavation. The release of water causes the layers of lacquer and pigment, which had been resting in a moist environment for centuries, to raise up in patches from the terracotta surface within minutes and threaten to fall off (fig. 1-2, colour plate XV, 1-4 and XVI, 9-11). The greatest danger to the fragments occurs at the moment of excavation, so initial conservation work must already take place at that time. Excavation work has been at a halt since 1989; only the fragments necessary for conservation research efforts are being excavated and stored at a relative humidity of c. 100 %. In Munich the polychrome fragments are stored in exsiccators with distilled water (fig. 4).[1]

Successful conservation techniques must be based on knowledge of and correct judgements about aging phenomena and the causes of damage. The first step in the approach to such problems is exact observation of the build-up and preservation of the paint layers, combined with research into the composition and properties of the materials and into the techniques used to produce the clay figures and their polychromy.

Findings on the behavior of the paint materials during extreme changes in climate, such as those caused by excavation, are of special importance. The various polychrome schemes on the fragments that have been studied indicate that the paint layers are built up differently (fig. 3) and thus also exhibit different types of damage (fig. 5). The damage depends on the number of layers of ground, the thickness of the layers, the type of pigments and the soil that adheres to the fragments. Moreover the pigments and the binding media have changed or decomposed during exposure to various factors (early pillaging, changing soil materials on top the figures); the organic components of the paint layer (binding media) can be identified only with difficulty or not at all.

At the time of excavation the painted fragments of the clay warriors are very moist. Because of centuries of pressure from the soil, in most cases there is a stronger adhesion of the pigment layers to the soil on top of them than to the terracotta fragments. The composition of the materials has changed after c. 2000 years because of the high water content of the soil: the water is now deposited in the lacquer and has more or less become a component of the ground layer, which is made of East Asian, or qi, lacquer. The damages to the polychromy can be summarized under the following four headings:

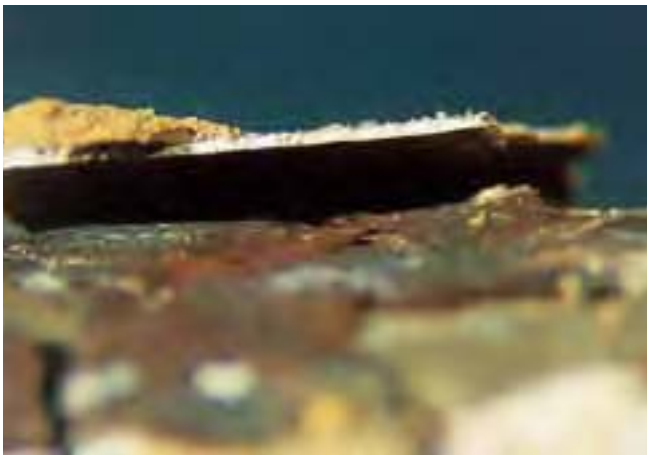
### Shrinkage and Tensions in the Two-Layer Lacquer Ground

The two-layer ground made of qi lacquer is the most sensitive to changes in climate.[2] The release of water during drying first

△ 1

2 △

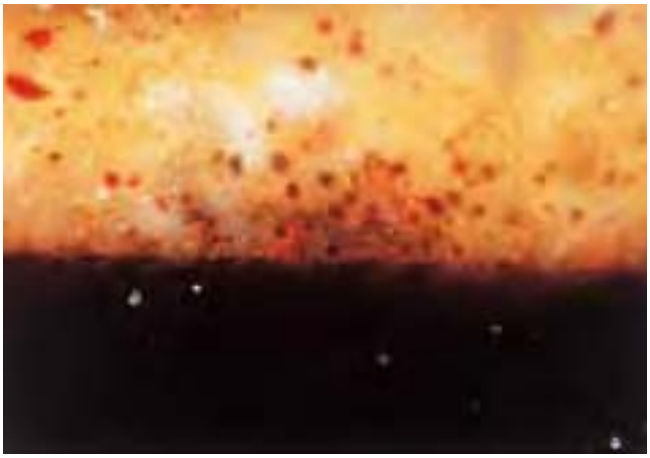
△ 3



4 △

△ 5

7 ▽



▽ 8

6 △

△ 9

▽ 13

10 △

△ 11

12 ▽

Farbtafel XV

1. Fragment 006–1991 (linke Hand) im Exsikkator bei 99 % rF

2. Detail von Fragment 006–1991 vor der Behandlung; aufstehende Lackschichten, die Farbfassung ist bereits abgefallen

3-4. Fragment 003–1991 (Fragment eines Daumens), aufstehende Malschichtschollen mit aufliegender Erde; die Grundierung haftet noch an der Terrakotta

5. Querschliff CS7, zweischichtig aufgebaute Lackgrundierung mit Resten der Farbfassung (Fragment 004–1996, 200fache Vergrößerung, UV)

6. Fragment 002.2–1992; die "Auswanderung" von Lackbestandteilen in die Malschicht (Inkarnat) wird sichtbar durch die dunklen Punkte in der pigmentierten Schicht (500fache Vergrößerung)

7-8. Fragment während der Malschichtfestigung in der Klimakammer bei 99 % rF

Farbtafel XVI

9. Detail von Fragment 002–1991 vor der Behandlung; aufstehende Lackschichten mit Resten der Farbfassung

10. Detail von Fragment 007–1992 während der Behandlung der Farbfassung: Die Lackschicht hebt sich ab, rollt sich auf und reißt die Terrakottaoberfläche mit

11. Detail von Fragment 002–1991 vor der Behandlung; aufstehende Lackschichten mit Resten der Farbfassung

12-13. Herr Zhou Tie bei der Festigung der Fragmente in der Klimakammer

*Colour Plate XV*

*1. Fragment 006–1991(part of a left hand) in the desiccator at 99 % rh*

*2. Detail of fragment 006–1991 before the conservation treatment; raised up layers of lacquer; the pigment layer is already lost*

*3-4. Fragment 003–199 (part of a thumb), raised up patch of the paint layer with soil on it; the ground layer still adheres to the terracotta*

*5. Cross section CS7; double layer of lacquer with remnants of the pigment layer (fragment 004–1996, 200 times magnified, UV light)*

*6. Fragment 002.2–1992; the 'migration' of lacquer components into the paint layer (flesh color) is visible in the 'dark spots' in the pigmented layer (500 times magnified)*

*7-8. Terracotta fragment during consolidation of the paint layer in the climatic chamber at 99 % rh*

*Colour Plate XVI*

*9. Detail of fragment 002–1991 before the conservation treatment; raised up layers of lacquer with remnants of the pigment layer*

*10. Detail of fragment 007–1992 during the treatment of the polychromy: The lacquer layer is detaching, rolling in and tears off the surface of the terracotta*

*11. Detail of fragment 002–1991 before the conservation treatment; raised up layers of lacquer with remnants of the pigment layer*

*12-13. Zhou Tie during the conservation treatment of the fragments in the climatic chamber*

彩图 XV

1. 残片 006–1991（左手）在干燥器内, 99%相对湿度

2. 残片 006–1991 处理前；翘起之漆层，彩绘已脱落

3-4. 残片 残片 003–1991（手指残片）翘起之彩绘层，上附有覆上层；底色层仍附在陶体上

5. 横断面磨片 CS7(残片 004–1996，放大 200 倍, 紫外线)：底色层的不同结构明晰可辩

6. 残片 002.2–1992；通过着色层的"暗点"（放大 500 倍）可见漆的成分"迁移"到彩绘层里(肉色)

7-8.在空调箱内 99%相对湿度条件下作彩绘层加固之残片

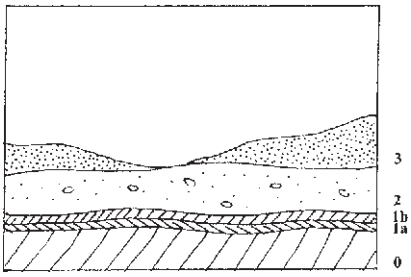
彩图 XVI

9. 残片 002–1991 处理前；附带彩绘层之漆层翘起

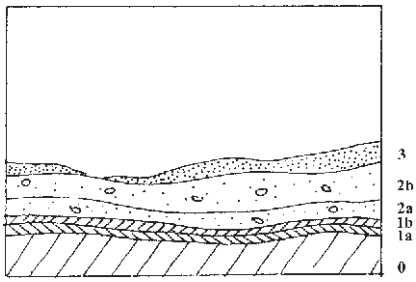
10. 残片 007–1992 处理中；漆层突起，卷曲，附带地将陶体表面撕裂

11. 残片 002–1991 处理前；附彩绘层的漆层翘起

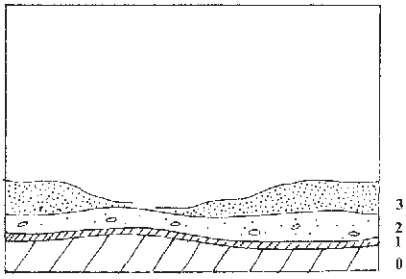
12-13. 周铁在空调箱内进行残片加固工作



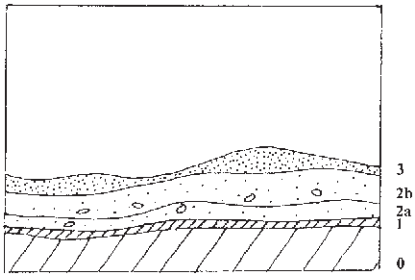

1. Zweischichtige Grundierung, einschichtige Farbschicht
*Two-layer ground; single paint layer*
双底色层；单彩绘层
3 Erde (Überzug ?) / *soil (coating?)* / 覆土层
2 pigmentierte Schicht / *pigmented layer* / 彩绘层
1 b obere Grundierungsschicht / *upper ground layer* / 上底色层
1 a untere Grundierungsschicht / *lower ground layer* / 下底色层
0 Terrakotta / *terracotta* / 陶体




2. Zweischichtige Grundierung, zweischichtige Farbschicht
*Two-layer ground; two-layer paint*
双底色层；双彩绘层
3 Erde (Überzug?) / *soil (coating?)* / 覆土层
2 b pigmentierte Schicht / *pigmented layer* / 彩绘层
2 a pigmentierte Schicht / *pigmented layer* / 彩绘层
1 b obere Grundierungsschicht / *upper ground layer* / 上底色层
1 a untere Grundierungsschicht / *lower ground layer* / 下底色层
0 Terrakotta / *terracotta* / 陶体




3. Einschichtige Grundierung, einschichtige Farbschicht
*Single ground layer; single paint layer*
单底色层；单彩绘层
3 Erde (Überzug?) / *soil (coating?)* / 覆土层（涂层？）
2 pigmentierte Schicht / *pigmented layer* / 彩绘层
1 Grundierungsschicht / *ground layer* / 底色层
0 Terrakotta / *terracotta* / 陶体




4. Einschichtige Grundierung, zweischichtige Farbschicht
*Single ground layer; two-layer paint*
单底色层；双彩绘层
3 Erde (Überzug?) / *soil (coating?)* / 覆土层
2 b pigmentierte Schicht / *pigmented layer* / 彩绘层
2 a pigmentierte Schicht / *pigmented layer* / 彩绘层
1 Grundierungsschicht / *ground layer* / 底色层
0 Terrakotta / *terracotta* / 陶体

Abb. 3. Maltechnischer Aufbau der Farbfassung
*Fig. 3. Structure of the polychromy*
图 3. 彩绘层的层次结构

了因失水而产生的收缩和极度敏感的双层底色随后的隆起。[3]
与双层底色相反，单层底色太薄，所以不至于产生较大的张力 (隆起)。单层底色的收缩可以通过产生的细裂纹来辨认。兵马俑绝大部分涂的是双层底色。

附着力和内聚力的损失

陶俑和底色之间的附着力，部分底色和着色层之间的附着力均有损失。底色不是附着在着色层，就是附着在陶俑表面。
着色层之内，不再存在任何内聚力；在潮湿的环境下，经过 2000 年的埋藏，粘合剂要么分解了，要么迁移了。除湿后，着色层轻触便掉粉渣，不然就是附着在覆土上。

彩绘层表面与覆土的牢固附着

彩绘层表面与粘土材料附着。在多数情况下(大约 80 %)，彩绘层作为“反面印迹”附着在周围土壤上。这些彩绘层 (即“反面印迹”可与壁画中的“粘扯法” (“Strappo”) 相比) 应重新回粘到陶俑表面。另外，应去掉彩绘层表面的粘土。

彩绘的褪色

根据中方同事的观察，有些彩绘一出土便褪色。要对见光的彩绘层做有系统的检查，以便澄清是色彩褪色变白了，还是深部光减少了。

保护方案

制定初期保护方案，首要的出发点是搞清底色对除湿的极强反应。一方面要稳固底色层，防止它失水时体积收缩，另一方面要改善尤其是恢复整个彩绘的附着力和聚合力。彩绘加固后，要达到可用手触摸的牢固程度，接着要把打碎的兵马俑拼接起来。要将分离的彩绘层 (“反面印迹”) 重新固定到兵马俑的表面。另外要开发一门技术，用它既能将彩绘层上的覆土去掉，又能在最大程度上保护其原始的老化表面。
彩绘受到不同性质的破坏，决定了要采取不同的保护措施。作为保护方案的基础，我们研究了以下问题：
– 了解彩绘在缓慢除湿过程中的反应；
– 对底色做整体固定，防止失水时体积收缩；
– 开发一种适宜的除湿技术；
– 恢复底色和着色层之间以及底色和陶俑表面之间的附着力；

Abb. 4. Lagerung der Fragmente bei 99 % rF in Exsikkatoren
*Fig. 4. Storage of fragments at 99 % rh in desiccators*
图 4. 残片在干燥器中 99%相对湿度条件下之保存状况

2 Die naturwissenschaftlichen Untersuchungen wiesen ostasiatischen Lack nicht nur in der Grundierung nach, sondern auch in der Fassung und in der Erde. Noch ist unklar, wie eine Auswanderung von Bindemittelbestandteilen aus der Grundierung erfolgen konnte.
3 Vgl. CRISTINA THIEME, *Zur Farbigkeit der Terrakottaarmee*, in diesem Arbeitsheft.

*

3 See CRISTINA THIEME, *On the Polychromy of the Terracotta Army*, in this publication.

*

3 参阅本集蒂美 *东亚漆 – 兵马俑彩绘的底色材料* 一文。

auch auf unterschiedliche Schadensformen (Abb. 5). Diese hängen von der Anzahl der Grundierungsschichten, der Schichtdicke sowie der Pigmentauswahl und von der daraufliegenden Erde ab. Durch unterschiedliche Einflüsse – frühe Brandschatzung, wechselndes aufliegendes Erdmaterial – haben sich darüber hinaus die Farb- und Bindemittel verändert oder zersetzt. Die organischen Bestandteile der Malschicht (Bindemittel) sind somit schwer oder kaum noch nachweisbar.

Die gefaßten Bruchstücke der Tonkrieger sind bei der Bergung sehr feucht. Allein wegen des jahrhundertelangen Erddrucks besteht heute in den meisten Fällen eine höhere Haftung der Farbschichten zu der aufliegenden Erde als zu den Terrakotta-Bruchstücken. Durch den hohen Wassergehalt des Erdreiches haben sich nach ca. 2000 Jahren die Materialzusammensetzungen verändert: Das Wasser ist heute in die Lackgrundierung eingelagert und sozusagen Bestandteil der Grundierung aus ostasiatischem Lack (Qi-Lack) geworden. Die Schäden an der Farbfassung können unter folgenden vier Punkten zusammengefaßt werden:

Volumenschwund und Spannungen in der zweischichtigen Grundierung

Die empfindlichste Schicht hinsichtlich Klimaänderungen ist die zweischichtige Grundierung aus Qi-Lack.[2] Die Wasserabgabe bei der Trocknung verursacht zuerst einen Volumenschwund und ein Zerreißen der Grundierung (frühschwundrißartiges Craquelé) und danach eine Bildung von stark verwölbten und spröden Schollen. Die durch Wasserabgabe entstandene Schrumpfung und die danach aufgetretene Verwölbung der extrem empfindlichen zweischichtigen Grundierung ist in Abbildung 5 skizziert.[3]

Im Gegensatz zur zweischichtigen Grundierung ist die einschichtige Grundierung zu dünn, um größere Spannungen (Verwölbungen) aufzubauen. Eine Schrumpfung der einschichtigen Grundierung ist durch das Entstehen von feinen Craquelérissen erkennbar. Überwiegend sind die Tonsoldaten mit der zweischichtigen Grundierung versehen.

Adhäsions- und Kohäsionsverluste

Verluste der Adhäsion sind zwischen Terrakotta und Grundierung, teils auch zwischen Grundierung und pigmentierter Schicht aufgetreten. Die Grundierung bleibt entweder an der pigmentierten Schicht oder an der Terrakottaoberfläche haften.

Innerhalb der pigmentierten Schicht sind keine Kohäsionskräfte mehr vorhanden; das Bindemittel ist bei der 2000jährigen Lagerung im feuchten Milieu entweder abgebaut oder ausgewandert. Die pigmentierte Schicht pudert nach der Entfeuchtung bei leichter Berührung ab oder bleibt an der aufliegenden Erde haften.

Feste Haftung der aufliegenden Erde an der Malschichtoberfläche

An der Malschichtoberfläche haftet das Lehmmaterial. In den meisten Fällen (ca. 80 %) bleibt die Malschicht als „Negativabdruck“ an der umgebenen Erde haften. Diese Malschichten (also der „Negativabdruck“, vergleichbar etwa mit dem „Strappo“-Verfahren bei der Wandmalerei) sollen wieder auf die Terrakottaoberfläche zurückgebracht und verklebt werden. Ferner ist der Lehm von der Malschichtoberfläche zu entfernen.

causes a decrease in volume and ruptures in the ground (shrinkage-induced craquelure), followed by formation of severely buckled and brittle areas. The shrinkage caused by the release of water and the subsequent buckling of the extremely sensitive two-layered ground are sketched in figure 5.[3]

In contrast to the lacquer ground that was applied in two layers, where the lacquer is only one layer the ground is too thin to build up greater tensions (buckling). A shrinkage of the single-layered ground is discernible by the development of a fine craquelure. The clay warriors are mainly covered with a two-layered ground.

Loss of Adhesion and Cohesion

Loss of the adhesion occurs between the terracotta and the ground, and sometimes also between the ground and the pigment layer. The ground remains attached either to the pigment layer or to the terracotta surface.

There is no longer any cohesive force within the pigment layer; after 2000 years in a moist environment the binding media have either decomposed or have migrated. After dehumidification the pigment layer powders off if touched lightly or remains attached to the soil that covered it.

Firm Adhesion of the Surrounding Soil to the Paint Layer

The clay soil adheres to the surface of the paint layer. In most cases (c. 80 %) the paint layer remains in the surrounding soil as a ‘negative print’. These paint layers (the ‘negative prints’; comparable to the strappo process on wall paintings) must be returned to the terracotta surface and glued. In addition the clay soil has to be removed from the surface of the paint layer.

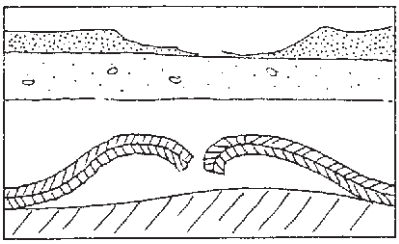
Fading of the Polychromy

According to observations made by Chinese colleagues, some of the paint layers fade after excavation. Systematic controls of the paint layers that are exposed to light should clarify whether this involves fading or bleaching of the pigments or a reduction of saturation.

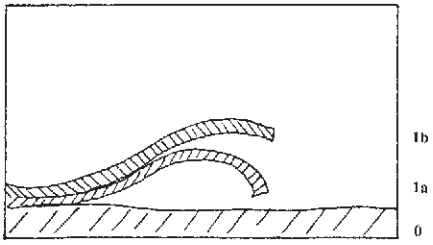
**Conservation Plan**

Knowledge of the extreme reaction by the lacquer ground layer to dehumidification was the most important reference point for development of an initial conservation plan. First, the ground layer had to be stabilized against the decrease in volume occurring with the release of moisture; secondly, adhesion and cohesion of the entire polychromy had to be improved or reestablished. The fragments needed to be stable enough after consolidation that they could be touched: the shattered figures need to be put back together after consolidation of the polychromy. Detached layers of paint (‘negative prints’) must be re-fixed to the terracotta surface. Moreover, a technique had to be developed to remove the adhered soil from the paint layer in a manner that preserves the original, aged surface to as great an extent as possible.

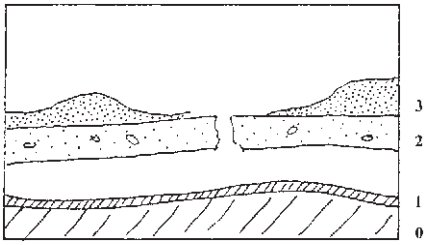
The different types of damage on the polychromy made it necessary to develop varying conservation measures. The following problems were investigated as the basis for the conservation plan:



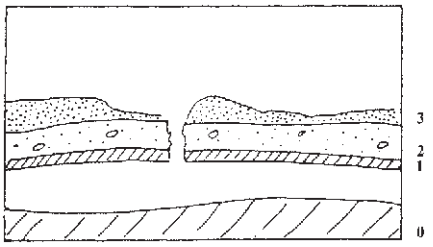

1. Trennung der Grundierung von der Terrakotta und Ablösen der Malschicht von der Grundierung
*Separation of the ground from the terracotta and detachment of the paint layer from the ground*
底色与陶体分离，彩绘层与底色脱离
3 Erdschicht / *soil layer* / 覆土层
2 Pigmentierte Schicht / *pigmented layer* / 彩绘层
1 b Grundierungsschicht / *ground layer* / 底色层
1 a Grundierungsschicht / *ground layer* / 底色层
0 Terrakotta / *terracotta* / 陶体



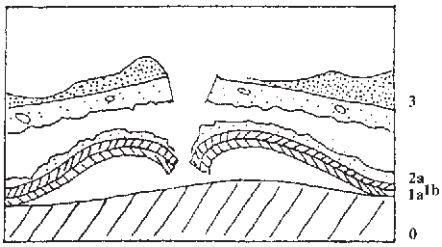

2. Trennung der beiden Grundierungsschichten von der Terrakotta
*Separation of the two layers of the ground from the terracotta*
双底色层与陶体的分离
1 b Grundierungsschicht / *ground layer* / 底色层
1 a Grundierungsschicht / *ground layer* / 底色层
0 Terrakotta / *terracotta* / 陶体




3. Trennung der Malschicht von der Grundierung
*Separation of the paint layer from the ground*
彩绘层与底色的分离
3 Erdschicht / *soil layer* / 覆土层
2 Pigmentierte Schicht / *pigmented layer* / 彩绘层
1 Grundierungsschicht / *ground layer* / 底色层
0 Terrakotta / *terracotta* / 陶体




4. Trennung der Malschicht und Grundierung von der Terrakotta
*Separation of the paint layer and the ground from the terracotta*
彩绘层和底色与陶体的分离
3 Erdschicht / *soil layer* / 覆土层
2 Pigmentierte Schicht / *pigmented layer* / 彩绘层
1 Grundierungsschicht / *ground layer* / 底色层
0 Terrakotta / *terracotta* / 陶体




5. Trennung von Malschicht und Grundierung von der Terrakotta; Schichtentrennung innerhalb der Malschicht
*Separation of the paint layer and the ground from the terracotta separation of layers within the paint*
彩绘层和底色与陶体的分离；彩绘层中各层的分离
3 Erdschicht / *soil layer* / 覆土层
2 b Pigmentierte Schicht / *pigmented layer* / 彩绘层
2 a Pigmentierte Schicht / *pigmented layer* / 彩绘层
1 Grundierungsschicht / *ground layer* / 底色层
0 Terrakotta / *terracotta* / 陶体

Abb. 5. verschiedene Schadensphänomene der Farbfassung
*Fig. 5. Different types of damages on the polychromy*
图 5. 彩绘层的破坏

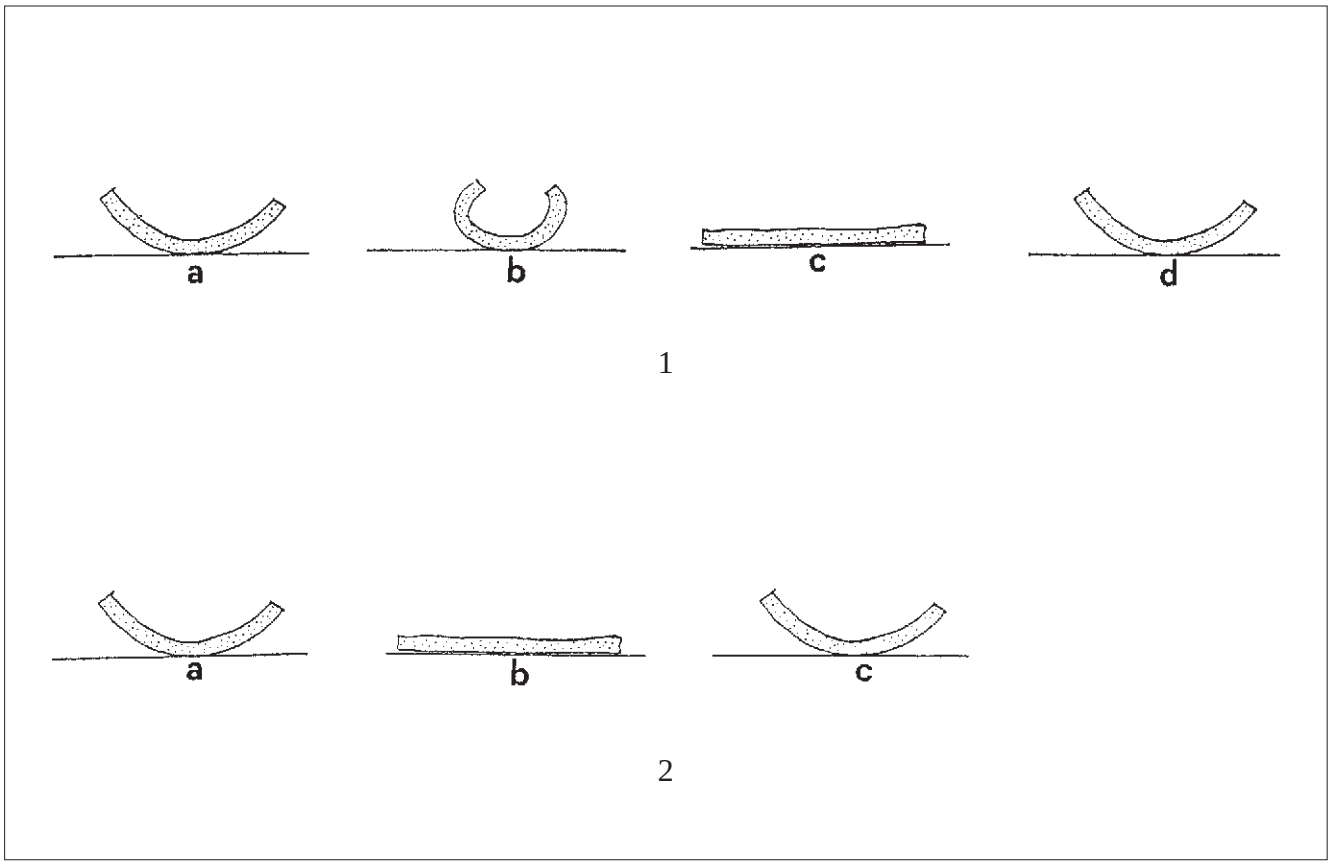



Abb. 6. Zweischichtige Grundierung; Verhalten der einzelnen Grundierungsschichten nach der Trennung voneinander, jeweils separat auf einen Objektträger montiert

1 obere Grundierungsschicht
a. trocken; b. bei Kontakt mit Wasser; c. anschließende langsame Begradigung; d. Rückverformung in die Ausgangsform nach Trocknung

2 untere Grundierungsschicht
a. trocken; b. sofortige Begradigung bei Kontakt mit Wasser; c. Rückverformung in die Ausgangsform nach Trocknung

*Fig. 6. Ground layer with double layer of lacquer; behavior of the single ground layers after separation from each other, each mounted on a glass slide*

*1. upper layer of the ground*
*a. dry; b. during contact with water; c. subsequent slow straightening out; d. return to the form after drying*

*2. lower layer of the ground*
*a. dry; b. immediate straightening out at contact with water; c. return to the form after drying*

图 6. 双底色层；分离后的单个底色碎块的表现，分别置于一个载片上。

1. 上底色层

a. 干燥； b. 接触水； c. 随后缓慢平展； d. 干燥后恢复原形

2. 下底色层

a. 干燥； b. 接触水立即平展； c. 干燥后恢复原形

– 恢复着色层内部的凝聚力；
– 去掉彩绘层表面的覆土；
– 并将脱离的彩绘层 (“反面印迹”) 粘回到陶俑表面。

制定保护方案还要考虑其它的要求，包括高水平的挖掘技术和未来在保护工作结束后，对残片进行防潮和防光的保存。一号坑和三号坑的气候是保护中的特殊问题。一号坑的空气湿度值在 88-24 %的相对湿度之间，起伏甚大[4]。三号坑的空气湿度被则差不多高达 98 %的相对湿度。

另外，还要找到能在现场实施的解决方法。如在空调箱中、显微镜下去加固成千的真人大的兵马俑的彩绘，这是不现实的。在开始阶段，对那些制定初期保护方案十分重要的信息，如文物所处环境和挖掘环境，只能作有限的考虑。有关彩绘的保护试验尚未结束。本篇报告介绍了对第一批十一件彩绘残片 (1991 年， 1992 年在慕尼黑， 1993 年在临潼) 的加固结果，这项工作为下一步的研究和保护打下了基础。[5]

## 保护实验

### 底色在潮湿和水的作用下的反应

由于失水造成双层底色隆起[6]，即使重新吸湿，底色亦不能恢复原态，虽然它又会变软和具有弹性 (似树胶)。只有用水直接润湿，漆层碎块才能复平。在这一吸水过程中，双层底色碎块开始会急剧凹起并重新膨胀，接着才会平正。这一活动发生在几秒钟之内。吸水时，互相分离的底色层的碎块有不同会应 (图 6)。在横断面磨片上，可见两层底色在结构密度上的差别 (彩图 XV, 5)。

在气候变化的条件下，这些残片的单层底色能保持稳定，保护起来没有太大的问题。当然，只有少数残片打的是单层底色，有利于保护。

### 彩绘在缓慢除湿过程中的反应和确定适应的加固时间

在临潼[7]和慕尼黑并行的实验中，可以确定兵马俑双层底色的脱落时刻：在监控的干燥过程中[8]，相对湿度大约为 95 %时，残片的漆层开始出现早缩裂似的裂纹；相对湿度大约为 84 %时，彩绘层开始分离和脱落。[9]

这种情况说明，漆层中贮存着水。水是以何种方式 (化学的或物理的) 结合的，迄今仍然无法证实。据推测，在扫描电镜微区图 (图 7) 上，可见底色上有大小不一的“洞孔”[10]，在相对湿度大约为 100 %时，里面也许充满了水，而在干燥过程中，水分蒸发，底色便收缩。是不是原来在漆中，尤其是“洞孔”中，藏有一种乳

4 Zhang Zhijun 1987, S. 2: „The results of the survey shows that the degrees of the temperature and the humidity change greatly. Whithin a year, the highest temperature is 30° C, the lowest is -3° C; the highest relative humidity degree is 88 % the lowest is 24 %; (...) the greatest difference in temperature is 6° C and the greatest difference in humidity is 26 % in one day.“

*

4 Zhang Zhijun 1987, p. 2: ‘The results of the survey show that the temperature and the humidity change greatly. Within a year, the highest temperature is 30° C, the lowest is -3° C; the highest relative humidity degree is 88 %, the lowest is 24 %; [...] the greatest difference in temperature is 6° C and the greatest difference in humidity is 26 % in one day.’

5 For the work undertaken in 1995 in Munich see Stefan Simon/Zhang Zhijun/Zhou Tie, *Conservation 1995 – Test Series an Quality control*, in this publication.

6 For a study of the two ground layers see Cristina Thieme, *On the Polychromy of the Terracotta Army*, in this publication.

7 Zhou/Zhang 1990.

8 Dehumidification by means of different salt solutions (compare the section on dehumidification in this article).

9 Fragment 003–1991 was put in a room climate of c. 95 % rh (potassium nitrate solution). After 31 days an equilibrium between the humidity and the moisture of the material could be observed (loss of mass: 1.39 %). Formation of cracks was already visible after 19 days. Patches of the paint fell off at an rh of c. 84 % (potassium bromide solution) after four days. Identical observations were made at the same time in Lintong.

*

4 Zhang Zhijun 1987, 2 页: “研究结果表明，温度和湿度值变化甚大。一年中，最高温度为 30° C ，最低温度为 -3° C ；最高相对湿度为 88 %，最低为 24 %；……一日中最大温差为 6° C ，最大湿差为 26 %。”

5 至于 1995 在慕尼黑的工作，请参阅本集西蒙等人 *1995 年度的保护试验和成果检验*一文。

6 关于双底色层的研究，参阅本集蒂美 *东亚漆 – 兵马俑彩绘的底色材料*一文。

7 Zhou/Zhang 1990 。

8 用各种盐流液去湿 (参阅本文有关去湿一节)。

9 残片 003–1991 放置在约为 95 %的相对湿度 (硝酸钾溶液) 的室内。 31 天后，可见空气湿度和材料湿度之间达到平衡 (物质损失: 1.39 %)。 19 天之后，即发现底色层出现裂纹。在相对湿度大约为 84 % (溴化钾溶液) 的条件下，四天后，彩绘碎块出现剥落。在临潼也同时观察到一致的结果。

10 参阅本集西蒙等人 *秦俑底层的自然科学研究*一文。另见尤林 *中国陕西省临潼秦俑漆层的电子显微镜研究*。

Verblassen der Farbfassungen

Nach den Beobachtungen der chinesischen Kollegen verblassen einige Farbschichten nach der Ausgrabung. Systematische Kontrollen der belichteten Malschichten sollen klären, ob es sich um ein Verblassen bzw. ein Ausbleichen von Farbstoffen, oder um eine Verringerung des Tiefenlichtes handelt.

**Konservierungskonzept**

Für die Entwicklung eines ersten Konservierungskonzeptes war die Erkenntnis der extremen Reaktionsfähigkeit der Grundierung gegenüber der Entfeuchtung der wichtigste Ausgangspunkt. Zum einen mußte die Grundierungsschicht bei der Wasserabgabe gegen den Volumenschwund stabilisiert und zum anderen mußten Adhäsion und Kohäsion der gesamten Polychromie verbessert bzw. wiederhergestellt werden. Die Festigung sollte so stabil sein, daß die Bruchstücke nach der Festigung angefaßt werden können: Die zerbrochenen Figuren müssen nach der Konsolidierung der Farbfassung zusammengefügt werden. Abgelöste Bemalungsschichten („Negativabdruck“) sollten wieder auf die Terrakottaoberfläche fixiert werden. Ferner war eine Technik zu entwickeln, um das aufliegende Erdmaterial so von der Malschicht abzunehmen, daß deren ursprüngliche, gealterte Oberfläche weitestmöglich erhalten blieb.

Die verschiedenen Schäden an der Fassung führten zur Entwicklung unterschiedlicher Konservierungsmaßnahmen. Als Grundlage für das Konservierungskonzept wurden folgende Fragestellungen untersucht:
– Erkenntnisse über das Verhalten der Polychromie bei langsamer Entfeuchtung;
– Dimensionstabilisierung der Grundierung gegen den Volumenschwund bei Wasserabgabe;
– Entwicklung einer geeigneten Entfeuchtungstechnik;
– Wiederherstellung der Adhäsion zwischen Grundierung und pigmentierter Schicht sowie zwischen Grundierung und Terrakottaoberfläche;
– Wiederherstellung der Kohäsion innerhalb der pigmentierten Schichten;
– Entfernung der aufliegenden Erde von der Malschichtoberfläche;
– Wiederverklebung der abgelösten Malschichten („Negativabdruck“) auf der Terrakottaoberfläche.

Weitere Forderungen im Rahmen des Konservierungskonzepts sind qualifizierte Grabungstechnik und eine klimastabile und lichtgeschützte künftige Aufbewahrung der Fragmente nach der Konservierung. Die Klimawerte in den Gruben 1 und 3 werfen besondere Konservierungsprobleme auf. Grube 1 zeigt stark schwankende Luftfeuchtewerte zwischen 24 und 88 % rF.[4] Grube 3 weist dagegen eine sehr hohe Luftfeuchtigkeit nahe 98 % rF auf.

Es sollten außerdem Lösungen gefunden werden, die auch vor Ort eingesetzt werden können. Beispielsweise ist die Festigung der Farbfassung an tausenden lebensgroßen Figuren unter dem Mikroskop in Klimakammern nicht realisierbar. Wichtige Informationen, wie Fund- und Ausgrabungssituation, konnten für die Erarbeitung eines ersten Konservierungskonzepts in der Anfangsphase nur eingeschränkt berücksichtigt werden. Die Forschungen zur Erhaltung der Farbfassung sind jedoch noch nicht abgeschlossen. Im vorliegenden Beitrag werden die Ergebnisse erster Festigungsarbeiten an elf polychromierten Fragmenten (1991 und 1992 in München und 1993 in Lintong durchgeführt)

– Understanding of the behavior of the polychromy during slow dehumidification;
– stabilization of the dimensions of the ground against the shrinkage resulting from the release of moisture;
– development of a suitable dehumidification technique;
– reestablishment of adhesion between the ground and the pigment layer and between the ground and the terracotta surface;
– reestablishment of cohesion within the pigment layers;
– removal of soil from the paint surface; and
– re-gluing of the detached paint layers (‘negative prints’) onto the terracotta surface.

The conservation plan further calls for skilled excavation techniques and climatically stable, light-protected storage of fragments after conservation. The climatic conditions in pits no. 1 and 3 pose particular conservation problems. Pit no. 1 exhibits strongly varying humidity values ranging from 24 to 88 % rh.[4] In contrast pit no. 3 has a very high humidity of almost 98 % rh.

In addition it was necessary to develop solutions that could be employed at the excavation site. It is not practicable, for instance, to consolidate the polychromy on thousands of life-sized figures under a microscope in climatic chambers. Important information such as the layout of the excavation site and its findings could only be given limited consideration in the development of the initial conservation plan in this beginning phase. Research on the preservation of the polychromy is not yet concluded. The results of initial consolidation work on eleven polychrome fragments (1991 and 1992 in Munich, 1993 in Lintong) are presented below; this provided the basis for further investigations and conservation work.[5]

**Studies for the Conservation Work**

Behavior of the Ground in Response to Moisture and Water

The buckling of the two-layered lacquer ground[6] which results from the release of water does not subside during renewed absorption of moisture, although the ground does become soft and elastic (gummy) again. The affected patches straighten out again only if they are directly moistened with water. During this absorption of water extremely concave buckles develop at first and there is renewed swelling of the two-layered ground; a straightening only takes place afterwards. These movements occur within a few seconds. Patches from upper and lower ground layers that have been separated from one another exhibit different behaviors during the absorption of water (fig. 6). Differences in the density of the structure of the two layers are discernible in cross section (col. pl. XV, 5). Where the ground consists of only one layer it was stable against climatic changes to the fragments and exhibited no major conservation problems. But this satisfactory behavior is limited to the few fragments that have a single-layer ground.

Behavior of the Polychromy during Slow Dehumidification and Identification of the Appropriate Point in Time for Consolidation

The moment at which the two-layered ground separates from the terracotta could be determined in parallel experiments in Lintong[7] and in Munich: during controlled drying[8] the lacquer layers on the fragments formed shrinkage-induced cracks at an rh of c. 95 %; the polychromy began to separate and fall off at c. 84 % rh.[9]

化形式的、多水的粘合剂，而后来它又迁移了？[11] 一块横断面磨片[12]显示，粉色着色层中存在褐色"小球"，它们也许就是由底色层迁移出来的成分 (彩图 XV, 6)。
在缓慢除湿过程中对底色反应的观察说明，对尚且潮湿的残片的保护应在大约 99 %的相对温度下进行。为使彩绘避免接触室内气候 (55-60 %的相对湿度)，在慕尼黑专门制作了两个空调箱用于保护 (彩图 XV, 7-8)。
与双层底色相反，对单层底色上的彩绘的除湿处理可以无须预先加固，在室内气候下 (约 60 %) 可以毫无困难地用中国鳔胶 (约 3-5 %) 对彩绘进行保护。对这些残片亦无须针对体积收缩进行底色的整体固定。

## 清理彩绘层表面

在多数情况下，细颗粒的粘土不难去掉。要是粘土微粒钻进了彩绘层，那么，其残余便附着在颜色表面。因此，彩绘看来有些"发黄"。而硬的粗颗粒土，不损坏彩绘层，则去不掉。根据目前为止的去土经验，在相对湿度为大约 100 %时和使用加固剂之前清土最佳。清土工作在空调箱里和显微镜下进行。加水取得了最佳效果。机械去土使用了软刷和小木棍。
按照严格的修复要求，无损地清理彩绘层几乎不太可能：不是颜料层的一部分与土附着，就是残片上尚留余土。此外，清理工作极其耗工费时。

## 对溶剂的反应

就彩绘和陶片对溶剂的反应，也分别在潮湿和干燥的情况下作了实验。实验中分别使用了水、乙醇、异丙醇、丙酮和乙基乙二醇、试验汽油 (145-195°)、甲苯、混合二甲苯和叔丁醇 (t- BuOH)。[13] 那些能溶解或分散在含水和极性溶剂系统中的加固剂，才适用于保护。
双层底色潮湿 (约 99 %的相对湿度)，则排水；即使一个小时，一滴水也进不去。通过预先沾湿的方法，可让含水的加固剂进入潮湿的 (约 99 %的相对湿度) 材料组织之中。在所试验的湿润剂中，乙基乙二醇具有合适的特性。相反，单层底色可以吸水，尽管吸得很慢。
着色层对水敏感，与水一接触，颜料微粒便溶解，被水带走。一滴水在湿润的陶片上维持 4 分钟，水的散布极其缓慢。[14] 相反，干燥的陶片会非常迅速地吸水。
极性 (除水之外) 和非极性溶剂可在任何湿度下透过彩绘层。乙基乙二醇显示出极佳的渗透能力。如已经出现了干燥破坏，非极性溶剂便不再适用，因为这类溶剂不能将已隆起的底色碎块恢复平正。

5 Zu den Arbeiten 1995 in München vgl. STEFAN SIMON/ZHANG ZHIJUN/ZHOU THIE, *Konservierungen 1995 – Testreihen und Erfolgskontrolle*, in diesem Arbeitsheft.
6 Zur Untersuchung der zwei Grundierungsschichten vgl. CRISTINA THIEME, *Zur Farbigkeit der Terrakottaarmee*, in diesem Arbeitsheft.
7 ZHOU/ZHANG 1990.
8 Entfeuchtung mit Hilfe verschiedener Salzlösungen (vgl. Kapitel Entfeuchtung in diesem Beitrag).
9 Fragment 003–1991 wurde in ein Raumklima von ca. 95 % rF (Kaliumnitratlösung) verbracht. Nach 31 Tagen konnte ein Gleichgewicht zwischen Luftfeuchte und Materialfeuchte beobachtet werden (Massenverlust: 1,39 %). Bereits nach ca. 19 Tagen war eine Rißbildung in der Grundierung festzustellen. Das Abfallen von Fassungsschollen war bei einer rF von ca. 84 % (Kaliumbromidlösung) nach vier Tagen eingetreten. Identische Beobachtungen wurden gleichzeitig in Lintong gemacht.
10 Vgl. STEFAN SIMON/ZHANG ZHIJUN/ZHOU THIE, *Naturwissenschaftliche Untersuchungen an der Grundierung der Terrakottaarmee*, in diesem Arbeitsheft. Vgl. ferner auch den Beitrag von HERBERT JULING, *Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Lackschichten der Terrakotta-Armee in Lintong-Provinz Shaanxi/VR China*, in diesem Arbeitsheft.
11 1995 erfolgten weiterführende naturwissenschaftliche Untersuchungen der Lackgrundierung, vgl. den Beitrag STEFAN SIMON/ZHANG ZHIJUN/ZHOU THIE, *Naturwissenschaftliche Untersuchungen an der Grundierung der Terrakottaarmee*, in diesem Arbeitsheft.
12 Inkarnatfassung von Fragment 002–1992.

*

10 Compare STEFAN SIMON/ZHANG ZHIJUN/ZHOU THIE, *Scientific Investigations of the Ground on the Terracotta Army*, in this publication as well as the article by HERBERT JULING, *Elektronenmikroskopische Untersuchungen*, in this publication.
11 In 1995 further investigations of the lacquer ground were carried out; see STEFAN SIMON/ZHANG ZHIJUN/ZHOU THIE, *Scientific Investigations of the Ground on the Terracotta Army*, in this publication.
12 Paint depicting skin, fragment 002–1992.

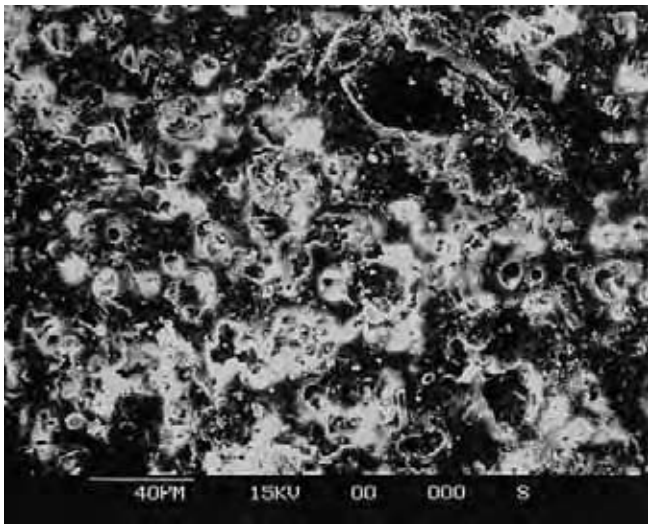
*

11 1995 年对漆底色做了进一步的自然科学研究，参见本集西蒙等人*秦俑底层的自然科学研究*。
12 残片 002–1992 的肉色。
13 1995 年在临潼。
14 表面对水有不同的反应，可作如下解释：1. 陶表面在 99 %的相对湿度的情况下达到水饱和；2. 底色前涂刷一隔层 (沪渣)。(在陶片的横断面磨片中，可见表面的颜色变暗。) 这一隔层不是排斥水的就是强烈吸湿的，以至于在约 99 %的相对湿度时，达到材料的水饱和点。

Abb. 7. REM-Aufnahme der unteren Grundierungsschicht (Fragment 006–1991); deutlich sichtbar die Hohlräume in der Grundierungsschicht

*Fig. 7. Electron scanning microscopy (SEM) shots of the lower layer of the ground (fragment 006–1991); the hollow spaces in the ground layer are clearly visible*

图 7. 下底色层 (残片 006–1991) 的扫描电镜照片。底色层上的空间清晰可见




vorgestellt, welche die Grundlagen für weitere Untersuchungen und Konservierungsarbeiten schufen.[5]

**Untersuchungen bei den Konservierungsarbeiten**

Verhalten der Grundierung bei Einwirkung von Feuchtigkeit und Wasser

Die Verwölbung der zweischichtigen Grundierung[6] infolge der Wasserabgabe geht auch bei erneuter Feuchtigkeitsaufnahme nicht zurück, obwohl die Grundierung dabei wieder weich und elastisch (gummiartig) wird. Nur bei direktem Benetzen mit Wasser begradigen sich die Schollen wieder. Bei einer solchen Wasseraufnahme entstehen anfangs extrem starke konkave Wölbungen; die zweischichtigen Grundierungsschollen quellen erneut auf. Erst danach legen sich die Grundierungsschichten wieder flach. Diese Bewegungen finden innerhalb weniger Sekunden statt. Schollen voneinander getrennter Grundierungsschichten zeigen bei Wasseraufnahme ein unterschiedliches Verhalten (Abb. 6). Die Unterschiede in der Dichte der Struktur der beiden Grundierungsschichten sind im Querschliff erkennbar (Farbtaf. XV, 5). Die einschichtige Grundierung war bei diesen Fragmenten gegenüber Klimaänderungen stabil und zeigte keine größeren Konservierungsprobleme. Allerdings weisen nur wenige Fragmente mit einer einschichtigen Grundierung ein so günstiges Verhalten auf.

Verhalten der Fassung bei langsamer Entfeuchtung und Bestimmung des geeigneten Zeitpunkts für die Festigung

Der Moment des Ablösens der zweischichtigen Grundierung von der Terrakotta konnte an parallelen Versuchen in Lintong[7] und in München bestimmt werden: Die Lackschichten der Fragmente bildeten bei der kontrollierten Trocknung[8] frühschwundrissartige Risse bei einer rF von ca. 95 %; das Ablösen und Abfallen der Polychromie begann bei ca. 84 % rF.[9]

Dieses Verhalten läßt erkennen, daß Wasser in der Lackschicht eingelagert ist. Auf welche Art (chemisch oder physikalisch) das Wasser gebunden ist, konnte bislang nicht nachgewiesen werden. Es wird vermutet, daß die bei den REM-Aufnahmen (Abb. 7) sichtbaren größeren und kleineren „Löcher“[10] in der Grundierung bei einer rF von ca. 100 % vermutlich mit Wasser gefüllt sind. Möglicherweise verdunstet bei Austrocknung das Wasser; die Grundierung schrumpft. War ursprünglich ein wässeriges Bindemittel in emulgierter Form im Lack bzw. in den „Löchern“ enthalten, das später ausgewandert ist?[11] Ein Querschliff[12] zeigt in der rosa pigmentierten Schicht braune „Kügelchen“, die vielleicht aus der Grundierungsschicht ausgewanderte Bestandteile darstellen (Farbtaf. XV, 6).

This behavior reveals that water is stored in the lacquer layer. So far it has not been possible to determine in which manner (chemically or physically) the water is bound. It is presumed that the larger and smaller ‘holes’[10] in the ground layer at an rh of c. 100 % which are visible using scanning electron microscopy (fig. 7) are probably filled with water, and that the water evaporates during the drying process and the ground shrinks. Was there originally an aqueous binding medium in emulsified form in the lacquer or in the ‘holes’, which later migrated?[11] A cross section[12] shows small brown ‘pearls’ in the pink pigment layer, which perhaps represent components of the ground layer that migrated (col. pl. XV, 6).

Observation of the behavior of the ground during slow dehumidification suggested that conservation work should be carried out while the fragments are still moist, at c. 99 % rh. Because exposure of the polychromy to room climate (55-60 % rh) had to be avoided, two climate chambers were constructed in Munich for execution of the work (col. pl. XV, 7, 8).

In contrast to the situation with a two-layered ground, the polychromy on a single-layered ground could be dehumidified without previous consolidation and could be conserved at room climate (c. 60 % rh) without difficulty using Chinese isinglas (c. 3-5 %). On these fragments it was also not necessary to stabilize the dimensions of the ground against shrinkage.

Exposure of the Paint Surface

For the most part fine-grained clay soil can be removed easily. Where particles of clay have penetrated into the paint layer their residue adheres to the pigment surface. This makes the polychromy appear ‘yellowed’. Hard and coarse-grained soil cannot be removed from the paint layer without damage. Experience so far with removal of the soil shows that the best procedure involves cleaning at an rh of c. 100 % before the introduction of a consolidation medium. Exposure of the paint layer was carried out under a microscope, in a climatic chamber. The best results were achieved when water was added. Soft brushes and small wooden rods were used for mechanical removal of the clay.

According to strict restoration standards, it is hardly possible to clean the paint layer without losses: either part of the pigment layer remains adhered to the soil or remnants of the soil remain on the fragments. Moreover exposure of the paint layer was extremely time-consuming.

由于加固得在相对湿度为大约 99 %的条件下进行，故加固剂亦得在这么高的空气湿度下黏接和硬化。在涂刷可能性、输送机制、附着力和内聚力、简易加工技术等等方面，均进行了试验。加工过的加固材料不应该改变表面和色彩，而要具有良好的弹性和耐久性。加固材料不应加强彩绘层表面和覆上之间的附着，也不应给以后的修复工作带来不利的影响。

为了恢复彩绘中的内聚力和附着力，起初使用的是各种明胶和纤维素产品。为了比较，亦用人工树脂做过试验。[15] 但是，加固剂的选择主要受气候条件的制约。[16]

加固单层底色的残片没有出现困难。而在加固双层底色的残片时，明显地出现了以下问题：

1. 湿润、密实的双层底色不容加固剂透过。只有在大约 90-95 %的相对湿度下产生裂纹时，加固剂才会得到较好的分布。加固剂只是通过细裂缝的边缘才进到了底色和陶片之间 (彩图 XV, 7, 8)。
2. 即使陶片上的单个碎块得到固定，双层底色还是没有得到整体稳固，它仍然会发生极度的体积收缩和出现张力。我们在除湿过程中发现，每次改变相对湿度，预先业已加固的双层底色上又会产生张力，需要继续进行加固。

## 整体稳固 (水的置换 )

为了防止除湿时双层底色的收缩，除了使用一种加固剂之外，还有必要选择一种试剂作整体稳固。在初期保护工作中，排除了使用聚乙二醇，因为用这种试剂，会不可避免地改变彩绘层的表面性质。着色层的特征是其表面无光而多孔，与蛋胶画相似。聚乙二醇引起深层光的变化并让人感到彩绘外观油腻。因此，一开始也用糖[17]做了实验，可是没有成功。显然糖的

13 1995 in Lintong.

14 Dieses unterschiedliche Verhalten der Oberflächen gegenüber Wasser läßt folgende Interpretationen zu: 1. Wassersättigung der Terrakottaoberfläche bei 99 % rF; 2. Auftrag einer Sperrschicht (Lösche) vor der Grundierung. (Im Terrakottaquerschnitt ist eine Farbverdunkelung der Oberfläche sichtbar.) Diese Sperrschicht ist entweder wasserabweisend oder stark hygroskopisch, so daß bei einer rF von ca. 99 % der Wassersättigungspunkt des Materials erreicht ist.

*

13 In 1995 in Lintong.

14 The variations in behavior of the surface to water suggest the following interpretations: 1. water saturation of the terracotta surface at 99 % rh; 2. coating with a barrier layer (slack) before application of the ground. (In cross section a darkening is visible on the surface of the terracotta.) This barrier layer is either water repellent or so strongly hygroscopic that the water saturation point of the material is reached at an rh of c. 99 %.

15 Consolidants tested: carboxyl methyl cellulose (Klucel E-6370, Kremer), 3-5 % dissolved in ethyl alcohol/isinglass (Saliansky, Kremer), 3-5 % dissolved in a mixture of distilled water and ethanol/ Chinese isinglass, 3-5 % dissolved in distilled water or a mixture of distilled water and ethanol/Chinese gelatin (from the City of Tianjing), 3-5 % dissolved in distilled water or a mixture of water and ethanol. Glutin glues exhibit varying results. The best adhesive effect was achieved with Chinese isinglas. The advantage of the glutin glues is their ability to stick even at a high relative humidity; the disadvantage is their poor resistance to bacterial and fungi attack at a high humidity. Initially an attempt was made to protect the fragments from mold using clove oil vapor. Because the effect was slight, Preventol ON extra (c. 0.3 %) was added to the consolidant. Chinese colleagues carried out experiments in China using Preventol CMK and other biocides. Even at high concentrations (c. 10 %) carboxyl methyl cellulose exhibited insufficient adhesive power. Synthetic consolidants: Acronal 500 D (BASF), c. 5 % dissolved in distilled water / Mowiol 4/88 (Hoechst), c. 3 % dissolved in distilled water/Paraloid B 72 (Röhm and Haas), dissolved in toluol. Acronal 500 D exhibited a good adhesive effect; the disadvantage was a silky glossy surface. Even in high concentrations Mowiol 4/88 could not reestablish the adhesion between the terracotta surface and the ground layer. Paraloid B 72 was unsuitable; dissolved in a non-polar solvent, this agent cannot be used to consolidate the ground.

16 The work was done in climate-controlled chambers, the consolidants were applied in a warm state. The selection of the wetting agent, which was dabbed on with a brush, was based on the properties of the polychromy. The following wetting agents were used: distilled water, ethanol and ethyl glycol. The warmed consolidant was dabbed on after the wetting agent was no longer visible on the surface of the pigmented layer but the latter was still completely moistened (dark) from the wetting agent.

*

15 试验过的加固剂、羧甲基纤维素(Klucel E-6370, Kremer)、3-5 %在乙醇中溶解的鳔胶 (Saliansky, Kremer)、3-5 %在蒸馏水-乙醇混合液中溶解的中国鳔胶、 3-5 %在蒸馏水或蒸馏水-乙醇混合液中溶解的中国明胶 (天津)、3-5 %在蒸馏水或蒸馏水-乙醇-混合液溶解的明胶蛋白胶，加固结果各异。最好的黏接效果是通过中国鳔胶取得的。明胶的优点是它即使在相对湿度高的情况下也能凝固，缺点是它的耐久性较差，空气湿度高，易生细菌和真菌。初期曾尝试用丁香油蒸气处理残片，以防霉害。由于效果甚微，故在加固剂中掺入了 Preventol ON extra ，大约 0.3 %的浓度。这种防霉剂的效果不够。中文同事在中国用防霉剂 CMK 和其它防霉剂作过试验。羧甲基纤维素即使是高浓度(大约 10 %)的，黏接力也不够。合成的加固材料: Acronal 500 D (BASF)，约 5 %在蒸馏水中溶解/ Mowiol 4/88 (Hoechst) 约 3 %在蒸馏水中溶解 / Paraloid B 72 (Röhm und Haas)，在甲苯中溶解。 Acronal 500 D 具有良好的黏接效果。缺点是表面发丝光。高浓度的 Mowiol 4 /88 也不能恢复陶片表面和底色之间的附着。 Paraloid B72 不合适。这种在非极性溶剂中溶解的加固剂不能用于加固底色。

16 加固工作在控制湿度的工作箱中进行，加固剂加过温再敷上。选择用毛刷拈的湿润剂，依据的是彩绘的特性。使用了下列湿润剂：蒸馏水；乙醇和乙基乙二醇。在颜料层被湿润剂彻底湿润(发暗)，上面看不见湿润剂之后，再将加过温的加固剂轻轻触点上去。

17 糖在湿木保护领域的使用获得了很大的成功。早在本世纪初，为了保护和增加新木头的硬度，防止发酵和腐烂，例如 Dumkow/Preuss 1990, 186 页报导: “二十年代，这种方法在印度、澳大利亚的新西兰的铁路建设中得到使用，特别是为了防止昆虫和真菌破坏枕木。” 自七十年代以来，考古界亦用糖作为防腐剂。

Die Beobachtung des Verhaltens der Grundierung während der langsamen Entfeuchtung ließ erkennen, daß die Konservierungsarbeiten an den noch feuchten Fragmenten bei ca. 99 % rF durchzuführen sind. Da vermieden werden mußte, die Farbfassungen dem Raumklima (55-60 % rF) auszusetzen, wurden für die Durchführung der Arbeiten in München zwei klimatisierte Kammern gefertigt (Farbtaf. XV, 7, 8).

Im Gegensatz zur zweischichtigen Grundierung ließen sich Farbfassungen über einschichtiger Grundierung ohne Vorfestigung entfeuchten und konnten bei Raumklima (ca. 60 %) ohne Schwierigkeiten mit chin. Hausenblasenleim (ca. 3-5 %) konserviert werden. Bei diesen Fragmenten war auch eine Dimensionsstabilisierung der Grundierung gegenüber dem Volumenschwund nicht notwendig.

Freilegung der Malschichtoberfläche

Feinkörniger Lehm läßt sich meist einfach entfernen. Sind Lehmpartikel in die Malschicht eingedrungen, haften deren Rückstände an der Farboberfläche. Dadurch erscheint die Farbfassung vergilbt. Harte und grobkörnige Erde ließ sich ohne Beschädigungen der Malschicht nicht entfernen. Nach den bisherigen Erfahrungen zur Entfernung der Erde ist eine Reinigung bei einer rF von ca. 100 % und vor dem Einbringen eines Festigungsmittels das bisher beste Verfahren. Die Freilegungsarbeiten erfolgten in einer Klimakammer unter dem Mikroskop. Beste Ergebnisse konnten mit Zugabe von Wasser erzielt werden. Zur mechanischen Entfernung des Lehms wurden weiche Pinsel und Holzstäbchen verwendet.

Eine Reinigung der Malschicht ist nach streng restauratorischen Ansprüchen ohne Verluste kaum möglich: Entweder bleibt ein Teil der Pigmentschicht an der Erde haften oder es verbleiben Erdreste auf den Fragmenten. Im übrigen erfordern die Freilegungsarbeiten einen extrem hohen Zeitaufwand.

Reaktion auf Lösemittel

Die Farbfassung und die Terrakotta wurden feucht und getrocknet auf ihr Verhalten gegenüber Lösungsmitteln getestet. Versuche erfolgten mit Wasser, Ethanol, Isopropanol, Aceton und Ethylglykol, Testbenzin (145-195°), Toluol, Xylol und tertiärem Butanol (t-BuOH).[13] Für die Konservierungsarbeiten eignen sich Festigungsmittel, die in wäßrigen und polaren Lösemittelsystemen löslich oder dispergierbar sind.

Die zweischichtige Grundierung ist in feuchtem Zustand (ca. 99 % rF) wasserabweisend; auch nach einer Stunde konnte ein Wassertropfen nicht eindringen. Ein Eindringen von wäßrigen Festigungsmitteln in das feuchte (ca. 99 % rF) Materialgefüge konnte jedoch nach Vornetzen erreicht werden. Von den getesteten Netzmitteln zeigte Ethylglykol geeignete Eigenschaften. Im Gegensatz dazu kann die einschichtige Grundierung – wenn auch langsam – Wasser absorbieren.

Die pigmentierte Schicht ist wasserempfindlich. Durch den Kontakt mit Wasser werden Pigmentpartikel herausgelöst und weggeschwemmt. Ein Wassertropfen bleibt ca. 4 Minuten auf der feuchten Terrakottaoberfläche stehen. Eine Verteilung des Wassers findet nur sehr langsam statt.[14] Die trockene Terrakotta saugt dagegen sehr rasch Wasser auf.

Polare (außer Wasser) und unpolare Lösungsmittel konnten bei jedem Feuchtigkeitsgehalt durch die Malschicht dringen. Ein besonders gutes Eindringvermögen zeigte Ethylglykol. Die Anwendung unpolarer Lösungsmittel ist bei bereits aufgetrete-

Reaction to Solvents

The polychromy and the terracotta were tested in moist and dry states regarding their behavior with solvents. Tests were conducted with water, ethanol, isopropanol, acetone and ethyl glycol, white spirit (145-195°), toluol, xylol and tertiary butanol (t-BuOH).[13] Consolidants that are soluble or dispersible in aqueous, polar solvent systems are suitable for the conservation work.

The two-layered ground is water repellent in a moist state (c. 99 % rh); after an hour a drop of water still cannot penetrate. The penetration of aqueous consolidants into the moist (c. 99 % rh) material structure could be achieved after preliminary wetting. Ethyl glycol demonstrated the most suitable properties among the moistening agents tested. In contrast the single-layered ground can absorb water, if slowly.

The pigment layer is sensitive to water. Pigment particles are dissolved out and washed away on contact with water. A drop of water remains on the moist terracotta surface for about 4 minutes; distribution of the water takes place only very slowly.[14] In contrast dry terracotta soaks water up very rapidly.

Polar (except water) and non-polar solvents could penetrate the pigment layer at any moisture content; ethyl glycol demonstrated particularly good penetration properties. The use of non-polar solvents is inappropriate if damage has already occurred from drying because these solvents cannot re-straighten already buckled patches of the ground.

Consolidants and Consolidation Techniques

Because consolidation had to be carried out at an rh of c. 99 %, the consolidants had to be able to adhere and dry out even at this high humidity. Tests were conducted regarding application methods, transport mechanisms, adhesion and cohesion, simple treatment techniques, etc. The consolidant should not cause any changes to the surface or the color and should demonstrate good elasticity and durability. Moreover it should not strengthen the adhesion between the surface of the pigment layer and the attached soil, and it should not have a negative effect on later restoration interventions.

Different glutin glues and cellulose products were used initially to reestablish cohesion and adhesion in the polychromy. Experiments with synthetic resins also served for comparison.[15] But climatic conditions also played a determining role in the selection of the consolidant.[16]

The fragments with a single-layered ground could be consolidated without any difficulties. During consolidation efforts on the fragments with a two-layered ground the following problems became evident:

1. The moist, dense, two-layered ground is impenetrable for consolidants. Good distribution of the conservation medium resulted only when cracks had formed at an rh of c. 90-95 %. The consolidant penetrated between the ground and the terracotta only over the edges of the cracks (col. pl. XV, 7, 8).
2. Even where individual patches could be fixed on the terracotta, it was not possible to achieve stabilization of the dimensions of the two-layered ground against the extreme shrinkage and the resulting tensions. During dehumidification it became clear that with every change in the rh tensions developed anew in the already consolidated two-layered ground, and that further consolidations were necessary.

nen Trocknungsschäden ungeeignet, da diese Lösemittel die schon gewölbten Grundierungsschollen nicht wieder begradigen können.

Festigungsmaterialien und Festigungstechniken

Da die Festigung bei einer rF von ca. 99 % durchzuführen war, mußte das Festigungsmittel auch bei dieser hohen Luftfeuchte kleben und aushärten. Applikationsmöglichkeiten, Transportmechanismen, Adhäsion und Kohäsion, einfache Verarbeitungstechnik u. a. wurden überprüft. Das verarbeitete Festigungsmaterial sollte keine Veränderung der Oberfläche und keine Farbveränderungen hervorrufen und gute Elastizität und Beständigkeit aufweisen. Das Festigungsmittel sollte die Haftung zwischen der Malschichtoberfläche und dem aufliegenden Erdmaterial nicht verstärken und spätere restauratorische Eingriffe nicht beeinträchtigen.

Zur Wiederherstellung der Kohäsion und Adhäsion in der Farbfassung wurde anfangs mit verschiedenen Glutinleimen und mit Celluloseprodukten gearbeitet. Versuche mit Kunstharzen dienten dem Vergleich.[15] Die Auswahl der Festigungsmittel waren aber auch wesentlich von den klimatischen Bedingungen bestimmt.[16]

Die Fragmente mit einschichtiger Grundierung konnten ohne Schwierigkeiten gefestigt werden. Während der Festigungsarbeiten an den Fragmenten mit zweischichtiger Grundierung wurden folgende Probleme deutlich:

1. Die feuchte, dichte, zweischichtige Grundierung ist für Festigungsmittel undurchlässig. Eine gute Verteilung des Konservierungsmittels ergab sich nur dann, wenn sich bei ca. 90-95 % rF Risse gebildet hatten. Nur über die Craqueléränder drang Festigungsmittel zwischen Grundierung und Terrakotta ein (Farbt. XV, 7, 8).
2. Auch wenn einzelne Schollen auf der Terrakotta fixiert werden konnten, war eine Dimensionsstabilisierung der zweischichtigen Grundierung gegen den extremen Volumenschwund und auftretende Spannungen nicht zu erreichen. Bei der Entfeuchtung stellte sich heraus, daß bei jedem Wechsel der rF erneut Spannungen in der bereits vorgefestigten zweischichtigen Grundierung entstanden und weitere Festigungen notwendig wurden.

Dimensionsstabilisierung (Wasseraustausch)

Die Anwendung eines Mittels zur Dimensionsstabilisierung neben einem Festigungsmittel zur Verhinderung des Zusammenziehens der zweischichtigen Grundierung während der Entfeuchtung ist erforderlich. Die Anwendung von PEG (Polyethylenglycol) wurde für die ersten Konservierungsarbeiten ausgeschlossen, da durch dieses Mittel unvermeidbar Veränderungen des Oberflächencharakters der Malschicht eintreten. Die pigmentierte Schicht ist von einer matten und porösen Oberfläche, ähnlich einer Temperamalerei, charakterisiert. PEG verursacht eine Veränderung des Tiefenlichtes und verleiht der Malschicht ein fettiges Aussehen. Deswegen wurden anfänglich auch Versuche mit Zucker[17] durchgeführt, jedoch ohne Erfolg. Zucker konnte trotz der kleinen Molekularstruktur nicht in die Grundierung eindringen. Weitere Arbeitsschritte mit variierten Parametern (Einwirkungsdauer, Trocknung, Zuckersorten[18]) für die Tränkung sind vorgesehen, um die Kenntnisse über geeignete Dimensionstabilisierungsmittel zu verbessern.[19] Glycerin in Verbindung mit der Gefriertrocknung zeigte bislang die besten Ergebnisse.

15 Getestete Festigungsmittel: Carboxymethylcellulose (Klucel E-6370, Kremer), 3-5 % in Ethanol gelöst; Hausenblasenleim (Saliansky, Kremer), 3-5 % in dest. Wasser-Ethanol-Mischung gelöst / chinesischer Hausenblasenleim, 3-5 % in dest. Wasser oder dest. Wasser-Ethanol-Mischung gelöst; chinesische Gelatine (Tiam Jing City), 3-5 % in dest. Wasser oder dest. Wasser-Ethanol-Mischung gelöst; Glutinleime zeigten unterschiedliche Ergebnisse. Die beste Klebewirkung wurde durch chinesischen Hausenblasenleim erreicht. Vorteil der Glutinleime ist ihre Fähigkeit zum Abbinden auch bei hoher relativer Feuchte, Nachteil ihre mangelhafte Beständigkeit bei hoher Luftfeuchte gegenüber Bakterien- und Pilzbefall. Anfänglich wurde versucht, die Fragmente mit Nelkenöldämpfen vor Schimmelbefall zu schützen. Da die Wirkung zu gering war, wurde dem Festigungsmittel Preventol ON extra, ca. 0,3 %ig, zugesetzt. Die Wirkung dieses Biozides war ungenügend. Die chinesischen Kollegen führten in China Versuche mit Preventol CMK und weiteren Bioziden durch. Carboxymethylcellulose zeigte auch bei hohen Konzentrationen (ca. 10 %) ungenügende Klebekraft. Synthetische Festigungsmittel: Acronal 500 D (BASF), ca. 5 % in dest. Wasser gelöst; Mowiol 4/88 (Hoechst), ca. 3 % in dest. Wasser gelöst; Paraloid B 72 (Röhm und Haas), in Toluol gelöst; Acronal 500 D zeigten gute Klebewirkung. Nachteil war eine seidenglänzende Oberfläche. Mowiol 4/88 konnte auch in hohen Konzentrationen die Haftung zwischen Terrakottaoberfläche und Grundierung nicht wiederherstellen. Nicht geeignet war Paraloid B 72. Das in unpolaren Lösungsmitteln gelöste Mittel kann für die Festigung der Grundierung nicht angewendet werden.

16 Die Arbeiten erfolgten in klimatisierten Arbeitskammern, die Festigungsmittel wurden warm aufgetragen. Die Auswahl der mit dem Pinsel aufgetupften Netzmittel orientierte sich an den Eigenschaften der Polychromie. Folgende Netzmittel kamen zur Anwendung: destilliertes Wasser, Ethanol und Ethylglykol. Das erwärmte Festigungsmittel wurde aufgetupft, nachdem keine Netzflüssigkeit mehr auf der Oberfläche der pigmentierten Schicht stand, aber diese vom Netzmittel noch vollständig benetzt (dunkel) war.

17 Zucker wird bei der Naßholzkonservierung erfolgreich eingesetzt. Zucker wurde bereits Anfang unseres Jahrhunderts zum Härten und Schutz von Frischholz gegen Fermentation und Verrottung eingesetzt, wie z. B. Dumkow/Preuss 1990, S. 186 berichten: „In den 20er Jahren wurde das Verfahren in Indien, Australien und Neu-Seeland im Eisenbahnbau eingesetzt, und zwar in erster Linie, um Bahnschwellen vor Insekten und Pilzen zu schützen“. Als Konservierungsmittel in der Archäologie findet es seit den 70er Jahren Anwendung.

18 Fructose, Maltose oder Glucosesirup aus der Nahrungsmittelindustrie.

19 Koesling 1991; Parrent 1985.

17 Sugar is used successfully in the conservation of waterlogged wood. Sugar was already used at the beginning of this century for hardening and protection of green wood against fermentation and rotting, as reported for instance by DUMKOW/PREUSS 1990, p. 186: 'In the 1920s the process was used in India, Australia and New Zealand in railroad construction, primarily to protect railroad ties from insects and fungi.' It has been used in archaeology as a conservation agent since the 1970s.
18 Fructose, maltose and glucose syrup from the food-processing industry.
19 KOESLING 1991; PARRENT 1985.
20 Chemical changes in the ground layer during treatment with t-butanol have not yet been studied (for instance investigations with IR spectroscopy or solid state NMR spectroscopy).
21 Fragment 007–1992.
22 Fragment 007–1992. Slow dehumidification in a sand box was an attempt to develop a method which could be used without great trouble at the excavation site. The fragment is covered with a foil on the painted side, placed painted side down in the sand box, and covered over with sand. The water evaporates slowly out of the ground layer through the terracotta; at the same time there is pressure from the sand. This method was unsuccessful for the two-layered ground on fragment 007-1992; it offered a practical and simple solution for fragments with a single ground layer.
23 At 94 % rh pure potassium nitrate, $KNO_3$ (Merck 5061); at 84 % rh pure crystalline potassium bromide, KBr (Merck 4900); at 75 % rh pure sodium chloride, NaCl (Merck 6400); at 58 % rh pure sodium bromide, NaBr (Merck 6360); at 52 % rh pure sodium hydrosulfate monohydrate, $NaHSO_4 \cdot H_2O$ (Merck 6350). The defined moisture values of the salts chosen refer to 20° C of the saturated solution. Advantage over using silica gel: after the necessary opening and closing of the exsiccator the defined rh reestablishes itself. Disadvantage: with changes in temperature there are variations in the rh from c. 2 %.
24 Fragments 001–1991, 002, 003 and 005–1992 were successfully dehumidified using a salt solution.
25 Freeze drying has been used successfully for the conservation of waterlogged wood for about 20 years. This method makes possible a partial stabilization against shrinkage and cracking during the release of water from waterlogged wood that has been impregnated with polyethylene glycol (PEG). HOFFMANN ET AL. 1991, p. 202: 'The freeze drying of water-saturated archaeological wood fulfilled expectations only if the wood had previously been impregnated with a stabilization agent, with PEG being the best at this point in time.'
26 See ULRIKE RING, *Chemical Investigations of East Asian Lacquer (Qi Lacquer)*, in this publication.
27 SCHUH 1980, p. 1599: 'Freeze drying is a process for removing water from a moist object so that the object is transformed into a hard state and the ice is subsequently sublimated.'
28 NIELSEN 1987, p. 138: 'Cell walls and fibers, especially from decomposed material, cannot withstand these forces (surface tensions of the water); during drying they move closer to one another, break down and become irreversibly stuck. [...] The damages that arise during evaporation of water (that is during the transition from liquid to gaseous) are avoided in freeze drying.'
29 RÖMPP 1983.
30 The objects that are to be freeze dried are brought to a temperature of between -15 and -73° C; the free water turns to ice. The manner in which the freezing occurs has a critical influence on the success of the conservation of materials with a water content. The speed of freezing determines the crystal structure of the ice. During slow freezing large ice crystals are formed, during rapid freezing small ones. The increase in volume and the pressure during solidification of the ice can lead to formation of cracks in the structure of the material. Pre-treatment with 'protective solutions' (for example glycerin) influences the speed of growth of the individual ice crystals.
31 During drying a transformation of the ice into steam (sublimation) takes place. The speed of drying depends on the structure of the material. In the freeze drying of biological samples and foods desorption usually follows sublimation.

Stabilization of Dimensions (Water Exchange)

In addition to a consolidant it is necessary to use a dimension-stabilizing medium in order to prohibit contraction of the two-layered ground during dehumidification. The use of PEG (polyethylene glycol) was eliminated for initial conservation work because this medium unavoidably causes changes in the nature of the surface of the pigment layer. The pigmented layer is characterized by a matt, porous surface, similar to tempera painting. PEG caused a change in the depth of light and made the paint layer appear greasy. Initially experiments were also made with sugar,[17] but without success. Despite its small molecular structure sugar could not penetrate into the ground. Further work involving various parameters (action time, drying, types of sugar[18]) is planned for the impregnation in order to improve knowledge about suitable media for stabilizing the dimensions of the ground.[19] Glycerin in combination with freeze drying has shown the best results so far.

Dehydration of the Ground with Tertiary Butanol (t-BuOH)

The drying of a fragment which had been dehydrated with t-BuOH exhibited particularly good results. Treatment with t-BuOH apparently causes a change in the structure of the ground.[20] The ground lost its inner stability and tension and could subsequently be consolidated easily with glue; absorption of the glue solution was much easier. Studies must still be undertaken concerning the point in time (before or after dehydration with t-BuOH, before or after freeze drying) at which consolidation with a glue solution is most successful, and comparisons with other alcohols should be made.

Dehumidification

Using slow dehumidification after consolidation an attempt was made to have the extreme movements within the two-layered ground take place under control and as slowly as possible. Vacuum-based dehumidifcation efforts were negative,[21] and slow dehumidifcation in a sand box also was unsuccessful.[22] Slow dehumidification was finally achieved using different salt solutions[23] in exsiccators with a defined relative humidity (rh). The release of water by each individual fragment was measured at regular intervals at every climatic stage. A change in the rh was made whenever the fragment was in a state of equilibrium with the environment. Although the fragments studied in Munich were very small, the release of water at every climatic stage (c. 10 % rh) took c. four weeks each time.[24]

Freeze Drying

It was possible to carry out tests using freeze drying[25] of polychrome fragments in 1995 in Lintong. Several preliminary experiments using original sample patches had been undertaken in Munich in 1992-93. Extensive experiments were carried out by Ulrike Ring in 1995 on specially produced lacquer layers that had been artificially aged.[26]

The goal of the work was to dehumidify and fix the ground in a swelled state. Freeze drying,[27] a special form of dehumidification, prevents the critical effects of surface tensions during dehydrogenation.[28] Freeze dried material is very porous and retains its original volume.[29] The process took place in two steps: freezing[30] and drying.[31] The use of freeze drying for dehumidi-

分子结构很小，但它还是不能挤进底色。我们计划改变参数（持续作用时间、干燥、糖类[18]），继续做浸渍试验，以便改善对合适的整体稳固剂的认识。[19] 甘油结合冷冻干燥，结果迄今最佳。

使用叔丁醇为底色排水

收效特别好的是一件用叔丁醇排水干燥的残片。用叔丁醇处理显然会改变底色的结构。[20] 底色因此失去它内在的强度和张力，跟着易用胶来加固，吸收胶液会变得容易得多。何时（用叔丁醇排水之前还是之后，在冷冻干燥之前还是之后）用胶液加固碎块效果最佳，得试，同其它乙醇亦有待比较。

除湿

加固后采取缓慢除湿，以便尽量和控制双层底色的极强运动。真空除湿试验的效果不佳。[21] 沙箱中缓慢除湿也不理想。[22] 最后，用不同的盐溶液[23]，在给定相对湿度下的干燥器中进行缓慢除湿。在各个气候阶段，定期检测单个残片的失水状况，当残片与环境处于平衡状态时，再改变相对湿度。尽管在慕尼黑试验的残片颇小，除水在每个气候阶段（大约 10 %的相对湿度）均要持续大约四周时间。[24]

冷冻干燥

1995 年，在临潼对彩绘残片进行了冷冻干燥[25]试验。1992 至 1993 年，在慕尼黑对单个原始碎片作了几个前期试验。乌尔丽克·林恩 1995 年对自制和人工老化的漆层做了广泛的试验。[26]

这项工作的目的是，在膨胀的状态下，对底色除湿和固定。冷冻干燥，[27] 这种除水的特殊形式，将阻止除湿过程中表面张力产生的业已探明的副作用。[28] 冷冻干燥过的材料具有很多细孔并保持其原体积。[29] 冷冻干燥分两个步骤：冷冻[30]和干燥。[31] 使用冷冻干燥为残片底色除湿，需要其它的预先处理，如加固和稳固。[32]

1995 年在临潼第一次对粘土残块和陶俑残块进行了冷冻干燥。在-20° C 的温度下，对潮湿的残片做冷冻。选择了 0.8-1.0 毫巴作为对干燥最适宜的气压，这与-22 到-20 °C 的理论冰温相符。一件预先经过叔丁醇处理过的残片取得了冷冻干燥的良好结果。效果好的还有一件用鱼鳔胶加固并用甘油[33]浸渍的残片，其彩绘层表面用日本纸作粘贴。

在临潼进行的试验表明，[34] 通过冷冻干燥，不能避免双层底色的体积收缩；处理后在双层底色上总是产生

18 食品工业中的果糖、麦芽糖和葡萄糖浆。

19 KOESLING 1991; PARRENT 1985。

20 用叔丁醇处理使底色产生化学变化，这些迄今为止尚未研究（如用红外光谱分析或固态核磁共振光谱法）。

21 残片 007–1992。

22 残片 007–1992。沙箱中缓慢除湿试验的目的是，开发一种能适应发掘现场，经济而又简易可行的方法。残片的彩绘面用薄膜盖住，彩绘面朝下放入沙箱，用沙覆盖。水缓慢地通过陶片蒸发，同时由沙施压。这种方法用于带双层底色的残片 007–1992，效果不佳，但用于带单底色层的残片，却不失为一种简易可行的解决方法。

23 94 %的相对湿度硝酸钾，高纯，$KNO_3$ (Merck 5061); 84 %相对湿度溴化钾，高纯结晶，KBr (Merck 4900); 75 %的相对湿度-氯化钠，高纯，MaCl (Merck 6400); 58 %的相对湿度溴化钠，高纯，NaBr (Merck 6360); 52 %的相对湿度硫酸氢钠-水合物，高纯，$NaHSO_4 \cdot H_2O$ (Merck 6350)，所选盐的确定湿度值指饱和溶液的 20° C。同使用硅胶相比，它的长处是：干燥器必要时打开一下再关上，确定的湿度值即能恢复。缺点是：温度变化会造成相对湿度大约 +/- 2 %的波动。

24 用盐溶液成功地为残片 001–1991, 002, 003 和 005–1992 除了湿。

25 大约 20 年以来，冷冻干燥开始用于湿木保护。用这种方法可以达到局部稳固的目的，能防止预先用聚乙二醇浸渍的湿木在失水时产生收缩和裂纹。HOFFMANN ET AL. 1991: "对水饱和的考古发掘出来的木头进行冷冻干燥，只有当木头事先经过一种稳固剂 – 目前效果最佳的是聚乙二醇 – 的浸渍，结果才会满足人们的期望。"202 页。

26 参阅本集有关林恩*东亚大漆的化学分析*一文。

27 SCHUH 1980, 1599 页："冷冻干燥是一种将水从潮湿物体中排除出去的方法，水经冷冻转为固态，随后升华为冰。"

28 NIELSEN 1987, 138 页："细胞壁和纤维，尤其是来自分解物质的，无法承受这些力［水的表面张力］；干燥时，它们彼此靠近，不可逆地萎陷、黏着……水蒸发，也就是由液体过渡到气体会产生破坏，冷冻干燥将会避免出现这类破坏。"

29 RÖMPP 1983。

30 先将要冷冻的物体的温度降到 -15 到 -73° C 之间，无碍之水冻结成冰。以何种方式进行冷冻，对保护含水材料能否取得成功，有着举足轻重的意义。冷冻的速度将决定冰的结晶结构。缓慢冷冻，冰晶体则大，快速冷冻，冰晶体则小。冰凝固时产生的体积增长和压力会导致材料组织出现裂纹。预先用"保护剂"，如甘油，会影响单个冰晶体的生长速度。

31 干燥时，冰向蒸气（升华）转化。干燥速度取决于材料的结构组织。冷冻干燥生物制剂和食品时，通常在升华之后还要解吸。

32 湿木保护中使用聚乙二醇作为整体稳固。糖不能与冷冻干燥结合使用。

33 文献中提到甘油系用于敏感材料的稳固剂，以避免断裂。(RÖMPP 1983，冷冻干燥词条；NEUMANN 1955)。

34 对于理论介绍和试验操作，我们衷心感谢 Finn–Aqua 公司的威尔纳·柯莱因先生。试验在慕尼黑的水化学研究所内进行。仪器：Lyovac GT2。

20 Chemische Veränderungen der Grundierung durch die Behandlung mit t-Butanol sind bisher nicht untersucht worden (z. B. mit IR-Spektroskopischen Untersuchungen oder Festkörper-NMR-Spektroskopie).
21 Fragment 007–1992.
22 Fragment 007–1992. Mit einer langsamen Entfeuchtung im Sandkasten wurde versucht, eine einfache Methode zu entwickeln, die bei der örtlichen Grabungssituation ohne großen Aufwand angewendet werden könnte. Das Fragment wird fassungsseitig mit Folie bedeckt, mit der Fassung nach unten in den Sandkasten gelegt und mit Sand überdeckt. Das Wasser verdunstet langsam aus der Grundierung durch die Terrakotta, gleichzeitig wird Druck durch den Sand ausgeübt. Bei der zweischichtigen Grundierung des Fragments 007–1992 war diese Methode negativ; bei den Fragmenten mit einer Grundierungsschicht bietet diese Methode eine praktische und einfache Lösung.
23 94 % rF Kaliumnitrat reinst, $KNO_3$ (Merck 5061); 84 % rF Kaliumbromid kristallin reinst, KBr (Merck 4900); 75 % rF Natriumchlorid reinst, NaCl (Merck 6400); 58 % rF Natriumbromid reinst, NaBr (Merck 6360); 52 % rF Natriumhydrogensulfat-Monohydrat reinst, $NaHSO_4 \cdot H_2O$ (Merck 6350). Die definierten Feuchtigkeitswerte der ausgewählten Salze beziehen sich auf 20° C der gesättigten Lösung. Vorteil gegenüber der Verwendung von Silicagel: Nach notwendigem Öffnen und Wiederverschließen des Exsikkators stellt sich die definierte rF wieder ein. Nachteil: Bei Temperaturveränderungen entstehen Schwankungen der rF von ca. 2 %.
24 Mit Salzlösungen wurden die Fragmente 001–1991, 002, 003 und 005–1992 erfolgreich entfeuchtet.
25 Die Gefriertrocknung wird bei der Naßholzkonservierung seit ca. 20 Jahren angewandt. Diese Methode ermöglicht eine partielle Stabilisierung gegen Schwund und Rißbildung bei der Wasserabgabe der mit Polyethylenglykol (PEG) vorgetränkten Naßhölzer. HOFFMANN U. A. 991, S. 202: „Die Gefriertrocknung wassergesättigter archäologischer Hölzer erfüllt die in sie gesetzten Erwartungen nur, wenn die Hölzer zuerst mit einem Stabilisierungsmittel – am besten zur Zeit PEG – getränkt werden."
26 Vgl. ULRIKE RING, *Chemische Untersuchungen an ostasiatischem Lack (Qi-Lack)*, in diesem Arbeitsheft.
27 SCHUH 1980, S. 1599: „Die Gefriertrocknung ist ein Verfahren, Wasser aus einem feuchten Gut dadurch zu entfernen, daß dieses in den festen Zustand überführt und anschließend das Eis sublimiert wird."
28 NIELSEN 1987, S. 138: „Zellwände und Fasern, besonders von abgebautem Material, können diesen Kräften [Oberflächenspannungen des Wassers] nicht standhalten; sie nähern sich beim Austrocknen einander, kollabieren und verkleben irreversibel. (...) Die Schäden, die durch Verdampfen von Wasser, also durch den Übergang flüssig/gasförmig entstehen, werden bei der Gefriertrocknung umgangen."
29 RÖMPP 1983.
30 Die zum Einfrieren bestimmten Güter werden auf Temperaturen zwischen -15 und -73° C gebracht, das freie Wasser erstarrt zu Eis. Art und Weise des Einfrierens ist für den Erfolg der Konservierung der Wasser enthaltenden Materialien von entscheidendem Einfluß. Die Geschwindigkeit des Einfrierens bestimmt die Kristallstruktur des Eises. Beim langsamen Einfrieren bilden sich große Eiskristalle, bei schnellem kleine. Die Volumenzunahme und der Druck beim Erstarren des Eises können zu einer Rißbildung im Materialgefüge führen. Die Vorbehandlung mit „Schutzlösungen", beispielsweise Glycerin, beeinflussen die Wachstumgeschwindigkeiten einzelner Eiskristalle.
31 Bei der Trocknung entsteht eine Überführung von Eis in Dampf (Sublimation). Die Trocknungsgeschwindigkeit ist vom strukturellen Aufbau des Materials abhängig. Bei der Gefriertrocknung von biologischen Präparaten und Nahrungsmitteln folgt normalerweise nach der Sublimation die Desorption.
32 Als Dimensionsstabilisierung wird in der Naßholzkonservierung PEG verwendet. Zucker kann nicht in Verbindung mit der Gefriertrockung eingesetzt werden.
33 Glycerin ist als Stabilisierungsmittel für empfindliche Güter in der Literatur angegeben, um ein Zerreißen zu vermeiden (RÖMPP 1983, Stichwort Gefriertrocknung; NEUMANN 1955).

Entwässerung der Grundierung mit tertiär-Butanol (t-BuOH)

Besonders gute Ergebnisse zeigte die Trocknung eines mit t-BuOH entwässerten Fragments. Die Behandlung mit t-BuOH bewirkt offenbar eine Veränderung der Struktur der Grundierung.[20] Die Grundierung verlor dadurch ihre innere Festigkeit und Spannung und war anschließend leicht mit Leim zu festigen; die Aufnahme einer Leimlösung war erheblich leichter möglich. Zu welchem Zeitpunkt (vor oder nach der Entwässerung mit t-BuOH, vor oder nach der Gefriertrocknung) eine Festigung der Schollen mit Leimlösungen am erfolgreichsten ist, muß noch erforscht werden. Vergleiche mit anderen Alkoholen müssen ebenfalls noch erfolgen.

Entfeuchtung

Durch langsame Entfeuchtung nach der Festigung wurde versucht, die extremen Bewegungen der zweischichtigen Grundierung möglichst langsam und kontrolliert ablaufen zu lassen. Versuche zur Entfeuchtung durch die Vakuummethode verliefen negativ.[21] Auch die langsame Entfeuchtung im Sandkasten bewährte sich nicht.[22] Die langsame Entfeuchtung erfolgte schließlich mittels unterschiedlicher Salzlösungen[23] in Exsikkatoren mit definierter Luftfeuchte (rF). Die Wasserabgabe einzelner Fragmente wurde bei jeder Klimastufe in regelmäßigen Abständen gemessen. Eine Änderung der rF erfolgte immer dann, wenn sich das Fragment im Gleichgewichtszustand mit der Umgebung befand. Obwohl die in München untersuchten Fragmente sehr klein waren, dauerte die Wasserabgabe bei jeder Klimastufe (ca. 10 % rF) jeweils ca. vier Wochen.[24]

Gefriertrocknung

Versuche mit Gefriertrocknung[25] an den polychromierten Fragmenten konnten 1995 in Lintong durchgeführt werden. 1992-93 wurden in München einige Vorversuche an einzelnen originalen Schollen durchgeführt. An eigens hergestellten und künstlich gealterten Lackschichten erfolgten 1995 umfangreiche Experimente durch Ulrike Ring.[26]

Ziel der Arbeiten war, die Grundierung im gequollenen Zustand zu entfeuchten und zu fixieren. Die Gefriertrocknung,[27] eine spezielle Form der Entwässerung, verhindert die festgestellten kritischen Auswirkungen von Oberflächenspannungen während des Flüssigkeitsentzugs.[28] Gefriergetrocknetes Material ist sehr porös und behält sein ursprüngliches Volumen.[29] Die Gefriertrocknung erfolgt in zwei Verfahrensschritten: Einfrieren[30] und Trocknung.[31] Die Anwendung der Gefriertrocknung zur Entfeuchtung der Grundierung der Fragmente erforderte weitere Vorbehandlungen wie Festigung und Stabilisierung.[32]

Lehm- und Terrakottabruchstücke wurden erstmals in Lintong 1995 gefriergetrocknet. Die feuchten Fragmente wurden bei -20° C eingefroren. Als der für die Trocknung am besten geeignete Druck wurde 0.8-1.0 mbar gewählt. Dies entspricht einer theoretischen Eistemperatur von -22 bis -20° C. Gute Ergebnisse konnten bei einem mit t-BuOH vorbehandelten und gefriergetrockneten Fragment erzielt werden, ferner bei einem mit Störleim gefestigten und mit Glycerin[33] imprägnierten Fragment, dessen Malschichtoberfläche mit Japanpapier kaschiert war.

Die in Lintong durchgeführten Versuche zeigten,[34] daß durch die Gefriertrocknung ein Volumenschwund der zweischichtigen Grundierung nicht vermieden werden konnte; nach der Behand-

裂纹。冷冻干燥决定性的优点在于能够大大缩短除湿过程，使进行大量加固和干燥尝试成为可能。

微波

用微波法为漆层除湿的试验，由乌尔丽克·林恩作了描述。[35]

总结

在保护工作的初期，我们发现，就是控制除湿或用冷冻干燥，也不能令人满意地克服双层底色的体积收缩。使用甘油作为稳固剂也没有带来明显的改善。此外还弄清了一点，对于潮湿的双层底色来说，水和水溶液乃是通不过的。明胶、丙烯酸树脂和丙烯酸树脂乳液、聚乙烯醇及纤维素衍生物，均无法通过尚未破裂的底色的密实结构。在未来的工作中，必须使用和检验整体稳固剂和低分子的加固剂。相反，着色层的保护没有出现大的问题，粉化彩绘层的加固亦可在除湿之后进行。与双层底色相反，单层底色的彩绘层的除湿及保护均无问题。根据这些认识，首要的工作是保护带双层底色的残片。[36]

（德译中：艾竹）

34 Für die theoretische Einführung und für die Durchführung der Versuche danken wir herzlich Herrn Werner Klein von der Firma Finn-Aqua. Die Versuche wurden im Institut für Wasserchemie in München durchgeführt. Gerät: Lyovac GT 2.

35 Ulrike Ring, *Chemische Untersuchungen an ostasiatischem Lack (Qi-Lack)*, in diesem Arbeitsheft.

36 Zu den 1995 weitergeführten Arbeiten siehe den Beitrag von Stefan Simon/Zhang Zhijun/Zhou tie, *Konservierung 1995 – Testreihen und Erfolgskontrolle*, in diesem Arbeitsheft.

*

32 In the conservation of waterlogged wood PEG is used to stabilize dimensions. Sugar cannot be used in combination with freeze drying.

33 Glycerin is suggested in the literature as a stabilization agent for sensitive goods, in order to prevent rupturing (Römpp 1983, keyword: freeze drying; Neumann 1955).

34 We are grateful to Werner Klein from Finn-Aqua for a theoretical introduction and for execution of the experiments. The experiments were carried out at the Institute for Water Chemistry in Munich. Apparatus: Lyovac GT 2.

35 Ulrike Ring, *Chemical Analysis of East Asian Lacquer (Qi Lacquer)*, in this publication.

36 For further work carried out in 1995 see the article by Stefan Simon/Zhang Zhijun/Zhou Thie, *Conservation 1995 – Test Series and Quality Control*, in this publication.

*

35 见林恩 *东亚大漆的化学分析* 一文。

36 有关 1995 年度进行的其它的工作，见本集西蒙等人 *1995 年度的保护试验和成果检验* 一文。

lung entstanden immer Risse in der zweischichtigen Grundierung. Ein entscheidender Vorteil der Gefriertrocknung besteht in der enormen Verkürzung der Entfeuchtungsdauer, was eine Vielzahl von Festigungs- und Trocknungsversuchen durchzuführen ermöglichte.

Mikrowelle

Versuche zur Entfeuchtung von Lackschichten mit dem Mikrowellenverfahren beschreibt Ulrike Ring.[35]

**Zusammenfassung**

In der ersten Phase der Arbeiten wurde festgestellt, daß der Volumenschwund der zweischichtigen Grundierung auch mit kontrollierter Entfeuchtung oder mit der Gefriertrocknung nicht zufriedenstellend zu bewerkstelligen war. Die Anwendung von Glycerin als Stabilisierungsmittel erbrachte keine eindeutigen Verbesserungen. Außerdem wurde deutlich, daß die feuchte zweischichtige Grundierung für Wasser und wäßrige Dispersionen undurchlässig ist. Glutinleim, Acrylharze und Acrylharzdispersionen, Polyvinylalkohole sowie Cellulosederivate konnten die dichte Struktur der noch nicht gerissenen Grundierung nicht durchdringen. Zukünftige Arbeiten müssen Dimensionstabilisierungsmittel und niedermolekulare Festigungsmittel einsetzen und prüfen. Die pigmentierten Schichten weisen dagegen geringe Konservierungsprobleme auf. Eine Festigung der pudernden Malschicht könnte auch nach der Entfeuchtung durchgeführt werden. Im Gegensatz zu der zweischichtigen Grundierung können die Farbfassungen mit einschichtiger Grundierung problemlos entfeuchtet und konserviert werden. Nach diesen Erkenntnissen war das Hauptanliegen die Bearbeitung von Fragmenten mit zweischichtiger Grundierung.[36]

fication of the ground layer on the fragments necessitated further preliminary treatments such as consolidation and stabilization.[32]

Clay soil and terracotta fragments were first freeze dried in Lintong in 1995. The moist fragments were frozen at -20° C. A pressure of 0.8-1.0 mbar was chosen as the most suitable for drying. This corresponds to a theoretical ice temperature of -22 to -20° C. Good results were achieved with a fragment that had been pretreated with t-BuOH and freeze dried, as well as with a fragment that had been consolidated with sturgeon glue and impregnated with glycerin;[33] the surface of the paint layer of the latter had been covered with Japanese vellum.

The experiments carried out in Lintong[34] showed that a shrinkage of the two-layered ground cannot be avoided by means of freeze drying; after treatment cracks always developed in the two-layered ground. A critical advantage of freeze drying is the enormous shortening of the duration of dehumidification, which made it possible to carry out a great number of consolidation and drying experiments.

Microwave

Experiments on dehumidifying lacquer layers with a microwave procedure are described by Ulrike Ring.[35]

**Summary**

In the first phase of work it was established that shrinkage of the two-layered ground cannot be satisfactorily managed even with controlled dehumidification or with freeze drying. The use of glycerin as a stabilizer did not produce clear improvements. Moreover it became evident that the moist two-layered ground is impenetrable for water and aqueous dispersions. Glutin glue, acrylic resin and acrylic resin dispersions, polyvinyl alcohols and cellulose derivatives could not penetrate the dense structure of the lacquer ground if it did not have cracks. Future work must use and test dimension-stabilizing agents as well as low molecular consolidants. In contrast the pigmented layers show limited conservation problems. Consolidation of the powdering paint layer could also be carried out after dehumidification. The polychrome on a single-layer lacquer ground, in contrast to that on a two-layer ground, can be dehumidified and conserved without any problems. In view of this knowledge the main concern was to treat fragments with a two-layer ground.[36]

(Translated from the German by Margaret Thomas Will)

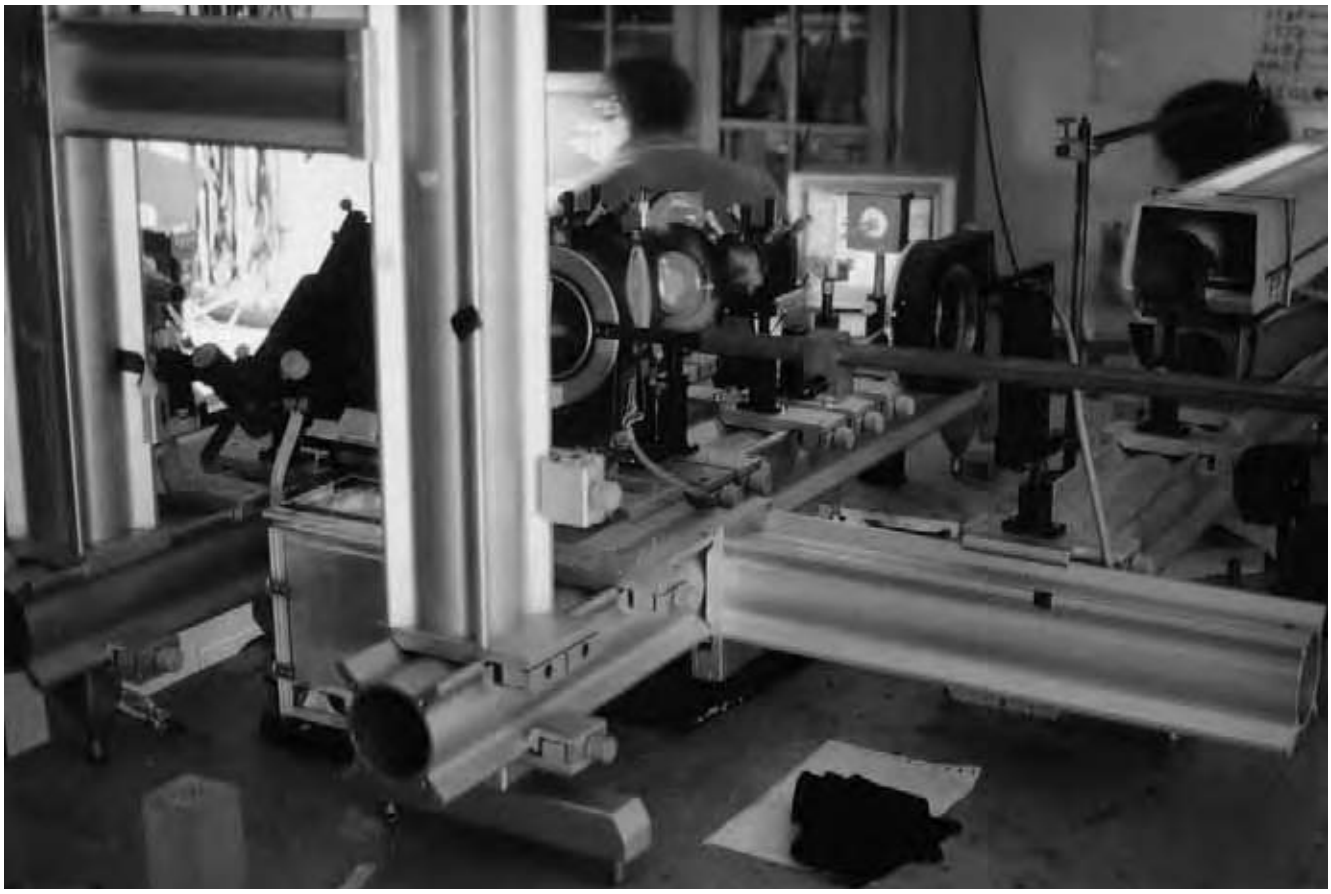


Abb. 1. Videoholographische Meßapparatur im ITAP, Universität Oldenburg

*Fig. 1. Video-holographic measurement device at ITAP, University of Oldenburg*

图 1. 奥登堡大学应用物理研究所的视频-全息摄影测量装置

西蒙 张志军 周铁

## 1995 年度的保护试验和成果检验

为了降低引起彩绘脱落的吸湿膨胀(失水收缩)，增加底层与陶体表面的粘着力，我们对残存于陶片上的彩绘层的加固进行了各种探索。先利用已脱落的底层碎片作了摸拟实验。然后，又用选出的保护剂在带彩陶片上进行了加固实验，并用一种激光全息测试方法对加固处理效果进行了评估。这是一项由奥登堡 (Oldenburg) 大学应用物理研究所开发的激光全息应用技术,它可以监测试样表面形貌由湿度变化引起的、肉眼观察不出的微小变化。

1 JONES/WYKES 1983.

**Stefan Simon, Zhang Zhijun, Zhou Tie**

# Konservierung 1995 – Testreihen und Erfolgskontrolle

## *Conservation 1995 – Test Series and Quality Control*

Verschiedene Möglichkeiten zur Fixierung der Malschichten auf Terrakotta wurden mit dem Ziel erprobt, das für die Ablösung der Grundierungsschicht verantwortliche Trockenschwinden zu verringern und die Haftung auf der Terrakotta zu verstärken. Die Tests wurden zunächst an einzelnen Grundierungsschollen durchgeführt und später mit ausgewählten Festigungsmitteln auf originale Terrakottafragmente ausgedehnt. Die Wirksamkeit der Festigungen wurde mit einer videoholographischen Methode überprüft, die am Institut für Angewandte Physik der Universität Oldenburg (ITAP) entwickelt wurde. Sie erfaßt Änderungen in der Oberflächentopographie der Proben lange bevor diese mit bloßem Auge sichtbar werden.

Several approaches for fixing the painted layers on the fragments were made with the aim to reduce the hygric dilatation phenomena which are responsible for the loss of paint layers and to enhance the adhesion of the ground layer to the terracotta surface. The tests were performed first on isolated pieces of ground layer. Then the consolidation methods were extended on fragments from the original terracotta warriors. The effectiveness of the consolidation treatments was evaluated by a laser-holographic method developed by the Institute for Applied Physics (ITAP) at the University of Oldenburg (FRG), which can monitor changes in the surface topography of the samples due to humidity changes before they become visible to the naked eye.

### Videoholographie mit Klimakammer

Im Rahmen des Forschungsprogrammes konnten videoholographische Messungen am Institut für Angewandte Physik der Universität Oldenburg (ITAP) durchgeführt werden. Ziel war es, Verformungen der empfindlichen Grundierungsschichten auf den Terrakottafragmenten infolge Änderungen der Luftfeuchte zu erfassen und den Einfluß und die Wirksamkeit verschiedener Konservierungsmethoden zu untersuchen. Um durch Feuchteänderungen ausgelöste Mikrodeformationen auf den Fragmenten und den Grundierungsschollen aufzuzeichnen, wurde die Methode der Videoholographie (manchmal auch Electronic Speckle Pattern Interferometry, ESPI genannt) eingesetzt. Um Feuchteänderungen in den Untersuchungsobjekten zu erzeugen, wurden diese in einer kleinen computergesteuerten Klimakammer genau definierten relativen Luftfeuchten ausgesetzt.

Experimenteller Aufbau

In Abbildung 1 ist die videoholographische Apparatur zu sehen. Rechts befindet sich der Laser und links vorne die Klimakammer. Abbildung 2 zeigt schematisch die benützte Anordnung: die Kombination einer typischen videoholographischen Anlage mit einer Klimakammer. Da das Prinzip der Videoholographie ausführlich in der Literatur beschrieben ist[1], wird hier nur ein kurzer Überblick gegeben: Das Untersuchungsobjekt, hier zusätzlich in einer Klimakammer, wird mit Laserlicht beleuchtet. Da es sich um eine interferometrische Methode handelt, ist Laserlicht unabdingbar. Das Objektiv einer Videokamera erzeugt ein gerastertes Bild der Objektoberfläche. Durch Überlagerung mit einer Referenzwelle, die aus dem Laser mittels eines Strahlteilers (BS) ausgeblendet wird, erzeugt man ein ebenes Hologramm in der Abbildungsebene der Kamera. Das Kamerasignal kann mit einem PC-gestützten Bildverarbeitungssystem digitalisiert, verarbeitet und gespeichert werden. Die erzeugten Bilder erscheinen auf einem Monitor. In einem ersten

### Video-Holography Combined with Climatic Chamber

Within the framework of the programme, video-holographic measurements (sometimes called electronic speckle pattern interferometry ESPI) were performed at the Institute of Applied Physics (ITAP) of the University of Oldenburg (FRG). The aim of these investigations was to monitor microscopic deformations of the pottery fragments and the fragile ground layer pieces due to humidity changes, and to estimate the influence and efficacy of several conservation agents and methods. To produce humidity variations the objects under investigation were inserted into a small computer-controlled climatic chamber where they could be exposed to well-defined values of ambient humidity.

Experimental Set-up

The video-holographic device is shown in Figure 1. In the right part the laser source can be seen; the climate chamber is located in the left front. Figure 2 shows the scheme of the experimental set-up, consisting of a typical video holographic arrangement combined with a climatic chamber. Since the principle of video holography is described in detail in the literature[1] only a brief overview of the method follows here: The investigated object, which is inserted into the climatic chamber, is illuminated by the light of a laser. Since the experiment is an interferometric method illumination with laser light is a basic requirement. The objective lens of a video camera produces a speckled image of the illuminated object surface. By superposition with a reference wave which is separated from the same laser beam by means of the beam splitter (BS) an image plane hologram is formed on the target of the camera. By a PC-based image processing system the camera signal can be digitalised, processed, and stored. Results are displayed on a monitor. In a first step, an image of the unloaded object is taken, further serving as a reference state. Incoming images of the actual state are digitalised in video frequency and are subtracted from the reference state. In cases

## 恒温箱中的激光全息摄影

在奥登堡大学应用物理研究所，我们做了激光全息摄影测试，此属研究计划中的一项。我们的目的是，掌握敏感的陶片底层由于湿度的变化所产生的变形，同时对各种加固方法的影响和作用进行实验。为了记录湿度变化引起的残片和底层碎片的微量变形，这次使用了激光全息摄影法(有时也称作电子光谱图象干扰 Electronic Speckle Pattern Interferometry, ESPI)。样品放在一个小型的由计算机控制的恒温箱内测试，其相对空气湿度可以准确地调控。

### 实验装置

视频-全息摄影装置如图 1 所示。在右部可以看见激光源，恒温箱位于左前方。其实验仪器的配置如图 2 所示：它是由典型的视频全息摄影装备结合恒温箱组成的。由于视频全息摄影的原理已在文献中作过详细的介绍(请见[1])，在此仅作概述：将测试对象置入恒温箱内，由激光照射。由于使用的是干涉法，所以激光照射是基本要求。摄像机的物镜产生被照射物体表面的斑点图象。借助于光束分离器(BS)，激光可以分出参照波，通过与参照波的叠加，摄像机的投影面上便形成一幅平面全息图。利用与计算机配套的图象处理系统，摄像机信号可以数字化，进行处理和储存。得到的图象可在监视器上显示。首先将样品原始状态的图象作为参照图储存，其它的实际状态的图象则按视频数字化，并从参照图中除去。在发生变形的情况下，图差会被明暗条纹遮住。这些条纹标出表面的、与视向平行发生同量位移的位置。条纹间隔指的是：两个相邻的暗条纹或亮条纹之间的变形差是所用激光波长的一半。在我们的实验中，条纹间隔和因此决定的分辨率在 0.33 μm 左右，即三千分之一毫米。这样，被测物体表面任何一点的变形值都能加以确定，哪怕这种变形微乎其微也罢。因此，早在肉眼察觉改变之前，就可以发现湿度细微变化的影响。两个恒温器制出的气流负责调控小箱内的气候值。一个温度探头 (Pt 100) 和一个电容式的湿度探头 (Vaisala) 记录箱内的气候状况。据称，湿度探头的精度在 2-3 % rh 之间。

### 实验工作及结果

在分项实验的说明中，不仅提到了定性而且也提到了定量的结果。为了简化对通过视频-全息摄影获得的条纹图象的处理，在分析定量时，只给出一个“变形数”。这个变形数总是指测到的样品的最大变形值 (μm)。然而，我们还是通过典型不对称的，全两维的变形域来描述一个真正不规则表面的总体变形特性。为了更深入的观察，需要对视频-全息摄影检测的整个区域进行分析。这样做很费时间不说，而且也超出了这次实验的可行范围。基于这种简化和某些实验问题，所给出的最大变形数颇不准确，估计失误率在 20 %。尽管如此，获得的变形数还是可以很好地帮助我们去评估不同样品的基本特性。另外，比较由不同实验所获得的变形数也是个问题，这是因为不能保证湿度条件完全一致。

## 已脱离陶表面的底层碎片的处理

为了选择合适的彩绘层保护剂，我们先在分离的底层碎片上进行了筛选试验。紧跟着在奥登堡大学应用物理研究所 (ITAP)，通过激光全息摄影测量法，就底层对湿度的敏感性如何受到处理的影响进行了检测。

所选用的试剂与它们增加底层弹性的可能性有关。该项目初期阶段实验表明，用叔丁醇 (t-BuOH) 进行预处理可以改善彩绘层的加固效果。据推测，叔丁醇进入漆的内部结构，置换存在的水分子，继而减少湿度变化造成的变形。然而直到目前，还没有实验证据。另外，有机硅加固剂，如甲基三甲氧基硅烷 (MTMOS) 和氨丙基三甲氧基硅烷 (APS)，可能通过其网状结构减弱底层对湿度的敏感性。聚乙二醇(PEG)广泛用于发掘现场浸水物品的保护，尤其对泡水木材，用 PEG 浸渍可以避免在干燥过程期间产生的极大收缩。本次实验使用的是 PEG 1500。

每组样品由二至三块直径约为 0.5 厘米的单层底层碎片组成。表 1 列出了所有预先试验的结果。除 IA 样是试图用 t-BuOH 的蒸汽相完成浸渍之外，处理通常是通过充分浸渍进行的。在 18 天里，t-BuOH 和 PEG 1500 在处理溶液中的浓度被逐渐提高，由 30 % 升到 50, 80 直至 100 %。为了观察研究，每一阶段结束时，从原溶液中移出样品。

1 JONES/WYKES 1983.

Schritt wird das Bild der Probe im Urzustand als Referenz gespeichert. Weitere Bilder des aktuellen Zustands werden in Videofrequenz digitalisiert und vom Referenzbild abgezogen. Im Falle einer Deformation ist das Differenzbild mit dunklen und hellen Streifen bedeckt. Diese kennzeichnen Stellen auf der Oberfläche, welche dieselbe Deformation parallel zur Blickrichtung erfahren haben. Der Streifenabstand, d. h. der Deformationsunterschied zwischen zwei benachbarten hellen oder dunklen Streifen liegt in der Größenordnung einer halben Wellenlänge des verwendeten Laserlichts. In unseren Experimenten lag der Streifenabstand und damit die Auflösung bei ca. 0,33 µm. Damit kann jedem Punkt auf der Objektoberfläche ein Wert für die Deformation zugewiesen werden, auch wenn diese nur äußerst gering war. Deshalb konnte der Einfluß geringer Änderungen der Luftfeuchte aufgedeckt werden, lange bevor eine sichtbare Veränderung eintrat. Zur Einstellung der Klimawerte in der kleinen Kammer diente ein Luftstrom, der in zwei Thermostaten erzeugt wurde. Ein Temperaturfühler (Pt 100) und ein kapazitiver Feuchtesensor (Vaisala) nahmen die Klimabedingungen in der Kammer auf. Die Genauigkeit des Feuchtesensors wird mit 2-3 % rF angegeben.

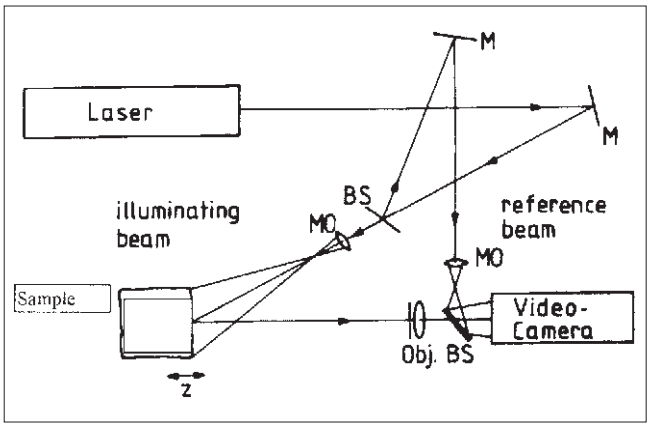



Abb. 2. Schematischer Aufbau der videoholographischen Apparatur (M = Spiegel; BS = Strahlteiler; MO = Mikroskopobjektiv; Obj = Kameraobjektiv)

*Fig. 2. Scheme of video-holographic set-up (M = mirrors, BS = beam splitter; MO = microscope objective; Obj = camera objective)*

图 2. 视频-全息摄影装置示意图 (M = 镜, BS = 光束分离器, MO = 显微镜物镜, Obj = 摄像机物镜)

Experimentelle Leistung und Ergebnisse

In den Erläuterungen zu den einzelnen Experimenten werden sowohl qualitative als auch quantitative Angaben gemacht. Um die Auswertung der mit Videoholographie erhaltenen Streifenmuster einfach zu halten, wird im zweiten Fall nur eine „Deformationszahl“ angegeben. Diese bedeutet immer die maximale gemessene Deformation (µm) der Probe. Dennoch ist das gesamte Deformationsverhalten einer realen, unregelmäßigen Oberfläche durch ein voll zweidimensionales Deformationsfeld beschrieben, das typischerweise nicht symmetrisch ist. Für eine eingehendere Betrachtung müßte man die gesamten, von der Videoholographie erfaßten Felder auswerten. Dies ist sehr zeitaufwendig und war im Rahmen der vorliegenden Untersuchung nicht durchführbar. Aufgrund dieser Vereinfachung und einiger experimenteller Schwierigkeiten ist der Fehler der angegebenen maximalen Deformationszahlen ziemlich hoch und wird auf 20 % geschätzt. Dennoch stellen die ermittelten Deformationszahlen ein gutes Mittel zur Abschätzung des grundsätzlichen Verhaltens der verschiedenen Proben dar. Der Vergleich von Deformationszahlen aus unterschiedlichen Experimenten ist problematisch, da die Feuchtewerte nicht identisch waren.

**Behandlung einzelner Grundierungsschollen**

Zur Auswahl möglicher Festigungsmittel für die Malschichten wurde eine Reihe von Vorversuchen mit isolierten Grundierungsschollen angesetzt. Der Einfluß der Behandlungen auf die Feuchteempfindlichkeit der Grundierung sollte anschließend durch videoholographische Messungen am Institut für Angewandte Physik der Universität Oldenburg (ITAP) überprüft werden.

Die verwendeten Materialien wurden im Hinblick auf eine Erhöhung der Elastizität der Grundierung ausgewählt. Frühere Versuche hatten gezeigt, daß eine Vorbehandlung mit tertiärem Butanol (t-BuOH) die Fixierung der Malschichten verbessert. Es wird vermutet, daß t-BuOH in die Lackstruktur eindringt, gegen Wasser eingetauscht wird und damit die Formänderungen bei Feuchteschwankungen verringert. Allerdings liegt hierfür

where deformation occurs the subtraction leads to images which are covered with dark and bright fringes. These fringes connect locations on the surface that have experienced the same amount of displacement in the viewing direction. The fringe spacing, i. e. the deformation difference between two adjacent dark or bright fringes, is in the order of half a wavelength of the used laser light. In our experiments, fringe spacing and therefore the lower resolution limit was about 0.33 µm. Thus, a deformation value can be allocated to each surface point of the object even if only very tiny movements took place. For this reason it was possible to register the influence of small humidity changes long before effects became macroscopic and were visible to the naked eye. To control the climatic condition in the small chamber (diameter c. 8 cm) an air stream of definable temperature and relative humidity, generated by means of two thermostats, is guided through the chamber. A temperature sensor (PT 100) and a capacitive humidity sensor (Vaisala) are inserted to determine the climatic situation inside the box. Accuracy of the humidity sensor is between 2 and 3 % rh.

Experimental Performance and Results

In the following descriptions of the individual experiments qualitative but also some quantitative results are given. To simplify the evaluation of the resulting fringe patterns of the video-holographic method only one single ‘deformation number’ is given in the latter case. That means, that if a magnitude of detected deformation is presented here, it always represents the maximum value of measured deformation of the specimen. However, the deformation behaviour of a real and irregular object surface is always characterised by a fully two-dimensional deformation field which typically is not symmetrical. In a more elaborate and very time consuming manner it would therefore be necessary to evaluate the whole two-dimensional deformation fields, which are completely detected by video-holography. Due to this simplification and due to some experimental problems, the uncer-

| Nr.<br>no.<br>编号 | Probe<br>sample<br>标本号 | Mittel<br>*treatment*<br>处理剂 | Behandlung<br>*application*<br>处理方法 | Bewertung<br>*evaluation*<br>评价 |
|---|---|---|---|---|
| I.F | Q-013/95 | t-BuOH = tert. Butanol<br>*tertiary butanole*<br>叔丁醇 | 100 %, 60° C, 14 d | - |
| I.A | Q-013/95 | t-BuOH | 60° C, 18 d Dampfphase im Exsikkator<br>*in exsiccator over vapour phase*<br>试样在干燥器中处于试剂气相 | - |
| II.B1 | Q-014/95 | t-BuOH/w | 30 %, RT, 18 d | ± |
| II.B2 | Q-014/95 | t-BuOH/w | 30 %, RT, 5 d/50 %, RT, 13 d | ± |
| II.B3 | Q-014/95 | t-BuOH/w | 30 %, RT, 5 d/50 %, RT, 3 d/80 %, RT, 10 d | ± |
| II.B4 | Q-014/95 | t-BuOH/w | 30 %, RT, 5 d/50 %, RT, 3 d/<br>80 %, RT, 3 d/100 %, 60° C, 7 d | ± |
| I.B | Q-013/95 | 1,3-Propandiol<br>*1,3-propanediole*<br>丙二醇 | 100 %, 18 d | - |
| I.D | Q-013/95 | 1,3-Diaminopropan<br>*1,3-diaminopropane*<br>丙二氨 | 100 %, 18 d | - |
| I.E | Q-013/95 | MTMOS = Methyltrimethoxysilan<br>*methyltrimethoxysilane*<br>甲基三甲氧基硅 | 100 %, 18 d Probe trocken<br>*dry sample*<br>干试样 | -- |
| I.G | Q-013/95 | MTMOS | 100 %, 13 d Probe naß<br>*wet sample*<br>潮湿样 | ± |
| I.C | Q-013/95 | APS = 3-Aminopropylsilan<br>*3-aminopropylsilane*<br>氨基丙硅烷 | 100 %, 18 d Probe trocken<br>*dry sample*<br>干试样 | -- |
| I.H | Q-013/95 | APS | 100 %, 13 d Probe naß<br>*wet sample*<br>潮湿样 | -- |
| I.I | Q-013/95 | Lackgummi/w<br>*lacquer gum/w*<br>漆胶 / w | 5 %, RT, 8 d | - |
| II.A | Q-014/95 | PEG1500 = Polyethylenglycol<br>*polyethyleneglycole*<br>聚乙二醇 | 100 %, 60° C, 14 d | - |
| II.C1 | Q-014/95 | PEG1500/w | 30 %, RT, 14 d | + |
| II.C2 | Q-014/95 | PEG1500/w | 30 %, RT, 2 d/50 %, RT, 12 d | + |
| II.C3 | Q-014/95 | PEG1500/w | 30 %, RT, 2 d/50 %, RT, 2 d/<br>80 %, 60° C, 10 d | + |
| II.C4 | Q-014/95 | PEG1500/w | 30 %, RT, 2 d/50 %, RT, 2 d/<br>80 %, 60° C, 2 d/100 %, 60° C, 8 d | + |

noch kein experimenteller Beweis vor. Auch die siliciumorganischen Festigungsmittel Methyltrimethoxysilan (MTMOS) und Aminopropyltrimethoxysilan (APS) könnten durch ihre Vernetzung die Feuchteempfindlichkeit der Grundierung verringern. Polyethylenglycol (PEG) ist ein weitverbreitetes Festigungsmittel für wassergesättigte Ausgrabungsobjekte. Insbesondere bei Naßholz wird die immense Schrumpfung im Laufe der Trocknung durch Tränkung mit PEG reduziert. In unseren Versuchen wurde PEG 1500 verwendet.

Jede Probe bestand aus zwei oder drei einzelnen Stückchen einer einschichtigen Grundierung mit jeweils ca. 5 mm Durchmesser. Eine Beschreibung aller Vortests findet sich in Tabelle 1. Die Behandlung erfolgte im allgemeinen im Tauchbad. Abweichend davon wurde bei einer Probe (Nr. I.A) versucht, t-BuOH über die Gasphase anzuwenden. Die Konzentration der Wirkstoffe t-BuOH und PEG 1500 in wäßriger Lösung wurde über 18 Tage verteilt von 30 % auf 50, 80 bis auf 100 % erhöht. Für die Untersuchung wurden jeweils Proben zurückbehalten.

Ergebnisse

MTMOS und APS zerstörten bei trockenen Proben die Struktur der Grundierung. Schon nach einigen Tagen zerbrachen die Grundierungsschollen in kleinste Splitter. Diese Zerteilung kann vielleicht auf den Entzug von gebundenem Wasser durch die Esterhydrolyse zurückgeführt werden. Deshalb wurde die Behandlung mit vorgenäßten Proben wiederholt. Damit konnte die Zerteilung des Filmes verhindert und gleichzeitig eine vollkommene Unempfindlichkeit gegen Feuchteänderungen erreicht werden. Die Grundierungsschollen waren jedoch noch immer sehr spröde.

Die in unverdünnte Wirkstoffe (t-BuOH, PEG, MTMOS, APS, Propandiol, Diaminopropan) getauchten Proben waren im Gegensatz zu den mit aufsteigenden Konzentrationen an t-BuOH oder PEG 1500 behandelten Proben aufgeworfen und zerbrechlich. Die Behandlung mit Diaminopropan erzeugte nach drei Monaten eine hellbraune, zähe Masse aus der Grundierung, wahrscheinlich unter Zerstörung der Lackstruktur durch Aminolyse. Die mit wäßrigen Lösungen behandelten Proben (einschließlich der mit aufsteigender Konzentration) ließen sich auf gläsernen Objektträgern ausbreiten.

Tab. 1. Testfestigungen an einzelnen Grundierungsschollen (w = Wasser; RT = Raumtemperatur; d = Tag; Bewertungsschlüssel: ++ sehr gut; + gut; ± zufriedenstellend; – ungenügend; — ohne Erfolg)

*Tab. 1. Compilation of test treatments on isolated ground layer pieces (w = water; RT = room temperature; d = day; evaluation degrees: ++ very good; + good; ± sufficient; – unsufficient; — unsuccessful)*

表 1. 独立底层碎片的加固实验 (w = 水; RT = 室温; d = 天; 汇集评价等级: ++ 很好; + 良好; - 不太好; -- 失败)

tainty of the given values is relatively high and can be estimated at 20 %. Nevertheless, the evaluated deformation values should be a rather good criterion for estimating the principal behaviour of the different specimens. Furthermore, the comparison of absolute deformation values obtained in different experiments is somewhat problematic because it could not be ensured with sufficient accuracy that humidity conditions were equal in the different experiments.

**Treatment of Isolated Ground Layer Pieces**

In order to select possible conservation agents for the application on original fragments, a screening test was performed on isolated ground layer pieces. The influence of the treatments on the immense sensibility of the lacquer to humidity changes subsequently was monitored by laser-holographic measurements.

The applied agents were chosen in respect to their potential ability to increase the elasticity of the ground layer. Experiments during an earlier phase of the project have shown that a pre-treatment with tertiary butanol (t-BuOH) can provide better conservation results on the terracotta polychromy. In fact, t-BuOH is supposed to enter the internal structure of the lacquer, to exchange with water molecules, and to reduce subsequently the hygric dilatation and shrinking phenomena, although there is no experimental evidence for this assumption yet. Additionally, the silicon-organic consolidants methyltrimethoxysilane (MTMOS) and aminopropylsilane (APS) were supposed to reduce the ground layer movements by forming an intermolecular network. Polyethylene glycol (PEG) is a widely used agent for water-soaked objects from excavation sites. Especially for waterlogged wood the disastrous shrinkage during the drying process can be avoided by impregnation with PEG. In our experiments PEG 1500 was used.

Every sample consisted of 2 or 3 isolated pieces of a single ground layer with an average diameter of c. 0.5 cm. A short description of all test treatments is given in Table 1. The treatment was, in general, performed by full immersion, except for one sample (No. I.A), where the impregnation with t-BuOH was tried over the vapour phase. For two agents, t-BuOH and PEG 1500 the concentration of the agent in the treatment solution was successively raised over a period of c. 18 days. Before applications of the pure agent, steps of solutions of 30, 50, 80 and 100 % in water were chosen and samples for investigation were removed from each step.

Results

The solutions of MTMOS and APS applied on dry ground layer pieces showed a very harmful influence on the ground layer structure. Already after the first days, all the samples cracked completely into tiny fragments. This structural decomposition may be attributed to the removal of internal water needed for the hydrolysis of the silicic acid ester groups of these chemicals. Subsequently, the treatment was repeated with previously wetted samples. With this method the structural breakdown of the pieces was avoided, and the sensibility to humidity changes stopped completely. Nevertheless, the ground layer pieces were still very brittle.

Generally, all samples immersed directly in undiluted agents (t-BuOH, PEG, MTMOS, APS, propandiole, diaminopropane, etc.) were crimpled and fragile. The samples subjected to slowly

## 结果

甲基三甲氧基硅烷和氨丙基三甲氧基硅烷溶液摧毁了干燥样品的底层结构。仅几天之后，所有底层样品破成碎片。可能由于酯基团水解，使内部水分迁移出来，造成了这种结构解体。因此，用预湿样品重新处理。这样做阻止了结构的破坏，同时，样品对湿度变化也不再敏感。但底层碎片仍很脆。

与用浓度逐级增加的叔丁醇和 PEG 1500 处理的样品相反，直接浸入未稀释的试剂(叔丁醇、聚乙二醇、甲基三甲氧基硅烷、氨丙基三甲氧基硅烷、丙二醇、丙二氨)中的样品均卷曲易碎。用丙二氨处理的样品，三个月后，底层变成淡褐色的高粘性物质，很可能漆的结构被氨解而破坏了。用含水试剂和逐步增加浓度处理的漆层可以展平在玻片上。

PEG 的含水溶液对底层特性有明显影响：在 30 % 的 PEG 溶液中浸泡 14 天后，底层变成绿黄色，厚度似乎也变薄了。可能底层组分发生了溶解。在用 50 %和 80 % PEG 处理的样品中，二分之一的底层变得更黄、更薄。在相对湿度高于 90 % 的环境中，用 50 % 浓度以上的 PEG 处理的样品的表面上有凝结水。这与 PEG 的以下特性有关：50 %和 80 %浓度的 PEG 水溶液和纯 PEG 在室温干燥条件下呈固体状态，但在相对湿度高于 90 %的条件下会很快溶解。

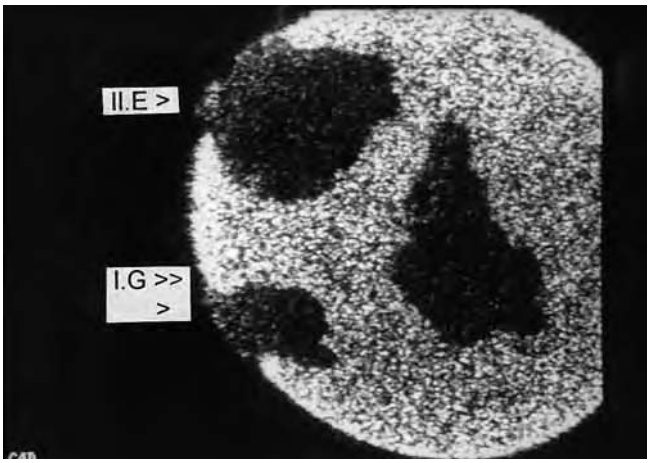



Abb. 3. Mit der Videoholographie-Kamera aufgenommene Orientierung der Schollen in Experiment 1

*Fig. 3. Image taken directly by the camera of the video-holographic system showing the orientation of the specimens in experiment 1*

图 3. 由视频全息摄影系统的照相机直接拍摄的图像表明在实验 1 中碎片的方位

## 分离底层碎片的视频全息摄影测量

将润湿的秦漆底层样品展平在玻片上，置入相对湿度控制在约 99 % 的气候箱中。立刻即可观察到碎片边缘的强烈卷曲。截止目前，没人认为在这种条件下会发生变形。底层与水液抑或与水蒸气饱和的空气接触，其含湿量有颇大的区别。在上述的湿度状态下，会产生大量水的运动，因而导致变形。在随后的实验中，样品一般作一夜的湿度处理。我们把相对湿度从 100 % 降到 90 % 时样品 I.1 的一个碎片上所发生的变形记录下来，当相对湿底低于大约 92 % 时，样品开始出现强烈破裂。相对湿度降低约 0.1 %，即可导致 1 μm 左右的变形。整个卷曲变形约为 60 μm 。由于破裂，运动不可能逆转。

即使相对湿度变化低于 0.1 %，也能测出可逆变化。约 1 %的湿度变化，便导致样品 II.B2 (t-BuOH 50 %) 变形约 15 μm 。基于这一级的变形，我们决定，当湿度变化了 1 % (由 95.5 降到 94.5 %)，即做下列测量。

最后只有在存在已知变形行为的参考样品的情况

Abb. 4. Videoholographisches Differenzbild mit Beugungsstreifen; Deformationen nach Feuchteänderung um 0,1 % rF im Experiment 1 (ein Streifen entspricht 0,33 μm): unbehandelte Probe zeigt deutliche Deformation

*Fig. 4. Video-holographic subtraction image with resulting fringe patterns representing deformations that occurred during a humidity change of 0.1 % rh in experiment 1 (fringe spacing is 0.33 μm): untreated sample shows significant deformation*

图 4. 视频全息摄影的含有衍射带的差值图。在实验 1 中，湿度变化 0.1 % rh 时发生的变形(一条衍射带相当于 0.33 μm)。未处理的样品呈现出显著的变形

Wäßrige Lösungen von PEG hatten einen deutlichen Einfluß auf die Eigenschaften der Grundierungsschollen: Nach 14-tägiger Lagerung in 30 %iger Lösung änderte sich die Farbe in grüngelb und die Dicke schien abzunehmen. Vermutlich wurden Bestandteile der Grundierung herausgelöst. Auch unter den mit 50 oder 80 % PEG behandelten Proben war jede zweite Grundierungsscholle dünner und aufgehellt. Nach der Behandlung mit PEG-Konzentrationen über 50 % zeigten sich bei Luftfeuchten über 90 % rF Kondensattröpfchen auf der Oberfläche. Dies hängt mit folgender Eigenschaft von PEG 1500 zusammen: In reiner Form sowie in 50 oder 80 %iger Lösung ist PEG 1500 bei Raumtemperatur an trockener Luft fest, löst sich aber schnell bei über 90 % rF.

Videoholographische Messungen an einzelnen Grundierungsschollen

Mit Wasser befeuchtete Qin-Grundierungsproben wurden auf einem gläsernen Objektträger ausgebreitet und in der Klimakammer der Meßeinrichtung bei 99 % rF konditioniert. Sofort konnte ein Aufrollen der Kanten der Schollen beobachtet werden. Bislang wurden Formänderungen unter diesen Bedingungen nicht angenommen. Die Feuchtegehalte der Grundierung im Kontakt mit flüssigem Wasser einerseits und mit wasserdampfgesättiger Luft andererseits unterscheiden sich jedoch stark. Dadurch können bei der beschriebenen Konditionierung erhebliche Feuchtigkeitsströme und damit verbunden Formänderungen eintreten. Für die nachfolgenden Experimente wurden die Proben im allgemeinen über Nacht konditioniert.

Während der Änderung der Luftfeuchte von 100 auf 90 % rF wurden die an einem Partikel der Probe I.I auftretenden Deformationen aufgezeichnet, bis ab ca. 92 % rF starke Risse auftraten. Schon eine Feuchteänderung von ca. 0,1 % rF führte zu Deformationen von ca. 1 µm. Vollständiges Aufrollen entsprach ca. 60 µm. Wegen der Rißbildung konnten die Bewegungen nicht umgekehrt werden.

Reversible Änderungen wurden schon bei Feuchteänderungen unter 0,1 % rF gemessen. Eine Änderung um 1 % rF führte zu einer Deformation von 15 µm bei der Probe II.B2 (t-BuOH 50 %). Aufgrund dieser Größenordnung der Deformationen wurde entschieden, die folgenden Messungen bei Feuchteänderungen um 1 % rF (von 95,5 auf 94,5 % rF) durchzuführen.

Schließlich sollten alle Messungen in Gegenwart einer Vergleichsprobe mit bekanntem Ausdehnungsverhalten stattfinden. Dadurch wurde deutlich, daß die originalen Qin-Grundierungsschollen deutlich stärkere Bewegungen zeigten, als die mit t-BuOH behandelten. So lag die maximale gefundene Auslenkung in Blickrichtung bei 8 µm für eine behandelte und bei 13 µm für eine unbehandelte Grundierungsscholle.

*Experiment 1*

Zwei Schollen der Probe I.G (MTMOS/naß) und eine Referenzscholle (Probe II.E) wurden in der Probenkammer ca. 1 h bei 96 % rF konditioniert. Abbildung 3 zeigt die mit der Videoholographie-Kamera aufgenommene Orientierung der Schollen. Die Bewegungen wurden im Bereich der Feuchteänderung von 95,5 auf 94,5 % rF für alle Schollen gleichzeitig aufgezeichnet. Während die unbehandelte Probe wie erwartet mit einer Deformation von ca. 13 µm reagierte, wiesen die mit MTMOS behandelten Schollen mit ca. 3 µm Deformation eine drastisch reduzierte Feuchteempfindlichkeit auf. Dies ist aus Abbildung 4 er-

increasing concentrations of t-BuOH and PEG 1500 showed different behaviour. After three months, the samples treated with diaminopropane changed to a highly viscous matter of light brown colour. It can be assumed that in this case the structure of the lacquer was destroyed by aminolysis. The lacquer layers treated with agents containing water and treated with step by step increasing concentrations could be flattened out on glass slides.

Aqueous solutions of PEG exerted an obvious influence upon the character of the ground layer: The two pieces of the layer immersed in 30 % PEG solution for 14 days changed into greenish yellow and seemed to be thinned out somewhat. This leads to the assumption that a selected dissolution of single components of the ground layer could have taken place. Among the samples taken from the 50 and 80 % step of the PEG-treatment, every second particle became more yellow and thinner. The samples taken from the PEG-treatment at concentration steps above 50 % showed surface condensation of water at a relative humidity above 90 %. This can be attributed to the character of PEG: Pure PEG 1500 and its solution of 50 and 80 % in water are solid at room temperature and lower humidity; but they are hygroscopic and dissolve quickly in damp air above 90 % rh.

Video-holographic Measurements on Isolated Ground Layer Pieces

Qin ground layer samples were wetted, flattened on a glass slide, inserted into the climatic chamber and conditioned to about 99 % rh. A strong rolling up of the edges of the particles was observed almost instantaneously. It had not previously been suspected that movements would take place under these conditions. However, the water content of lacquer wetted by capillary water greatly differs in comparison to lacquer conditioned in air saturated with water vapour. Important transport and exchange phenomena of water resulting in deformation movements can occur during the above mentioned conditioning. Generally, the samples were conditioned over night for the subsequent experiments.

While decreasing the relative humidity from 100 to 90 % rh the deformations occurring on a lacquer piece of sample I.I could be measured by video-holography until strong cracks appeared below about 92 % rh. It was found that a humidity reduction of about 0.1 % rh already leads to deformations in the order of 1 µm. Entire rolling up was measured as about 60 µm. Due to the cracking it was impossible to check the reversibility of the movements.

Reversible changes already could be measured for humidity variations below 0.1 % rh. A humidity variation of 1 % revealed a deformation of about 15 µm for lacquer sample II.B.2 (treated with t-BuOH 50 %). Because of this magnitude of the deformation, it was decided that all subsequent test samples should be exposed to a humidity variation of 1 % (94.5-95.5 % rh).

Finally it was decided to make all measurements in the presence of a reference sample with known deformation behaviour. Thus it could be stated that the original lacquer was significantly more active than the samples treated with t-BuOH. Maximum displacement values in the viewing direction were found to be about 8 µm for a treated specimen and about 13 µm for an untreated lacquer piece.

*Experiment 1*

Two samples of I.G (MTMOS/wet) and one of II.E (original lacquer as reference) were conditioned about one hour at ca.

下，才进行测量。结果很明显，原漆底层试样比用 t-BuOH 处理的试片具有更大的活性。经测量，对处理过的和未处理过的底层样品来说，视向上最大的位移值分别为 8 μm 和 13 μm 。

*实验 1*

将组样 I.G (MTMOS/湿的)的两个样品和一个参考样(样品 II.E)放入箱内，并在相对湿度约 96 % 的条件下控制一小时左右。由视频全息摄影系统直接获得的这三个样品的定位图像示于图 3 。在湿度由 95.5 降到 94.5 % rh 的范围内，同时记录所有样品的运动。不出所料，未处理的试样变形约 13 μm, 而用 MTMOS 处理的样品变形仅约 3 μm ，其对湿度变化的敏感性也被大大的降低。这在图 4 上可以看得很清楚。该图显示了湿度变化 0.1 % rh 后发生的变形，由具有衍射带的差值图来表示。明暗条纹数与变形量成正比。很显然，未处理的样品对湿度的变化要敏感得多。为了证实这一结果，又将湿度增加 1 % rh, 同时检测位移。位移表现出可逆性。

*实验 2*

将组样 I.H (APS/湿的)的两个小片，组样 II.E (未处理)的一个样品以及一片汉漆在相对湿度为 95 % 条件下控制两小时，再同时进行测量。视频全息摄影高度精确地显示，因湿度的变化，每个样品随之产生的变形有极大的不同。在湿度变化为 1 % 的情况下，对未经处理的漆底层 (II.E) 测量，变形量再次为 13 μm 。(未经处理的)汉漆样品变形稍小，只有 7 μm, 处理过的样品约为 4 μm 。

*实验 3*

这个系列的最后一个实验是想比较 II.C2 (PEG 50 %), II.C4 (PEG 100 %) 和 II.E (未处理)这三个样品。测量开始前，将处理过的样品控制在 100 % rh 的条件下。用纸擦去表面上凝结的水膜。用 100 % PEG处理的碎片发生卷曲，而用 50 % PEG 处理的样品却是平的，因此成象也好。图 5 显示的还是直接摄取的样品方位。以这种排列记录了两个实验：先将空气湿度从 94.5 % rh 升至 95.5 % rh，然后锐减到约 60 % rh 。未处理的样品与以前实验的结果一致。用 PEG 处理过的样品在湿度变化下，变形很小，相对湿度增加 1 %，变形小于 1 μm 。用 100 % PEG 处理过的样品的变形稍大，约为 3 μm,

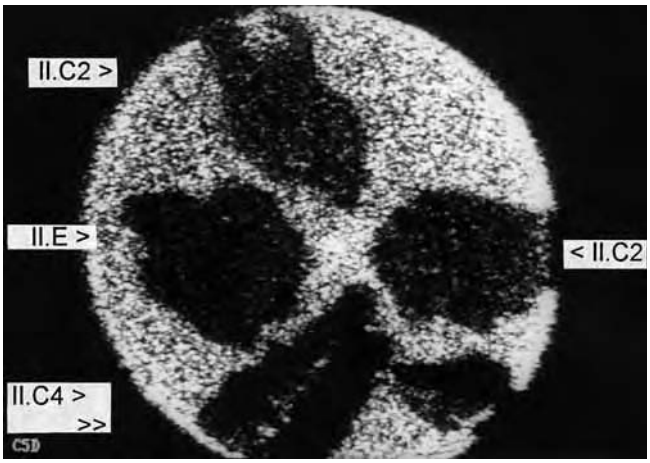



Abb. 5. Mit der Videoholographie-Kamera aufgenommene Orientierung der Schollen im Experiment 3

*Fig. 5. Image taken directly by the camera of the video-holographic system showing the orientation of the specimens in experiment 3*

图 5. 直接摄影图像表明实验 3 中样品的方位

Abb. 6. Videoholographisches Differenzbild mit Beugungsstreifen; Deformationen nach Feuchteänderung um 0,1 % rF im Experiment 3: erkennbar unterschiedlich starke Deformation

*Fig. 6. Video-holographic subtraction image with resulting fringe patterns representing deformations that occurred during a humidity change of 0.1 % rh in experiment 3: different amounts of deformation are obvious*

图 6. 视频全息摄影的含有衍射带的差值图。在实验 3 中，湿度变化 0.1 % rh 时产生的变形。它们具有明显不同的变形量。

sichtlich, wo ein Differenzbild mit Beugungsstreifen die Deformationen nach der Änderung der Feuchte um 0,1 % rF anzeigt. Die Anzahl der Hell-Dunkel-Streifen ist der Größe der Deformation proportional. Damit ist klar erkennbar, daß die unbehandelte Scholle deutlicher auf die Feuchteänderung reagiert. Zur Absicherung dieser Beobachtung wurde anschließend die Feuchtigkeit wieder um 1 % rF angehoben und die Deformationen aufgezeichnet. Diese erwiesen sich als reversibel.

*Experiment 2*

Zwei Schollen der Probe I.H (APS/naß), eine von Probe II.E (unbehandelt) und eine Han-Grundierungsscholle wurden nach ca. 2 h Konditionierung bei ca. 95 % rF gleichzeitig vermessen. Mit hoher Präzision wies die Videoholographie nach, daß die einzelnen Schollen mit stark unterschiedlicher Deformation auf die Feuchteänderung reagieren. Für die unbehandelte Qin-Grundierung (II.E) wurden bei der Änderung um 1 % rF wieder ca. 13 µm gemessen. Der (unbehandelte) Han-Lack wies eine geringere Deformation von nur ca. 7 µm auf, die behandelten Schollen von ca. 4 µm.

*Experiment 3*

Das letzte Experiment der Serie diente dem Vergleich der Proben II.C2 (PEG 50 %), II.C4 (PEG 100 %) und II.E (unbehandelt). Vor der Messung wurden die behandelten Schollen bei 100 % rF vorkonditioniert. Entstandene Kondenswassertropfen wurden mit Papier abgetupft. Die mit 100 % PEG behandelte Scholle rollte sich auf, während die mit 50 % PEG behandelte Scholle flach blieb und damit eine gute Abbildung ermöglichte. In Abbildung 5 ist wieder die direkt aufgenommene Orientierung der Schollen zu sehen. In dieser Anordnung wurden zwei Versuche aufgezeichnet: Zuerst Steigerung der Luftfeuchte von 94,5 auf 95,5 % rF und zweitens eine schnelle Trocknung auf ca. 60 % rF. Die unbehandelte Scholle verhielt sich wie in den vorherigen Versuchen. PEG-behandelte Schollen wiesen nur sehr geringe Deformationen bei der Feuchteänderung auf: bei Anstieg um 1 % rF weniger als 1 µm. Die Deformation der mit 100 % PEG behandelten Scholle lag hier mit ca. 3 µm etwas höher und stieg bei Luftfeuchten unter 80 % rF stark an. Abbildung 6 veranschaulicht das beschriebene Verhalten.

Schlußfolgerungen

Die Vortests wurden sowohl im Hinblick auf die Verringerung der Feuchteempfindlichkeit als auch auf den allgemeinen Einfluß auf die Lackstruktur hin ausgewertet. Die Bewertung ist in Tabelle 1 angegeben. Keine der Behandlungen konnte mit „sehr gut“ bewertet werden. Die Behandlungen mit PEG 1500 wurden als „gut“ und mit die MTMOS-Behandlung auf nassen Schollen als „zufriedenstellend“ eingestuft.

**Festigung an Fragmenten**

Probenbeschreibung

Alle Fragmente stammen aus Grube 2 (Korridor 15/Sektor 17), ausgegraben am 20. April 1995. Es sind Bruchstücke der Figuren 3, 4 und 5. Die Erhaltung der Malschichten war unterschiedlich. Vermutlich waren die am besten erhaltenen Frag-

96 % rh in the chamber. Figure 3 shows the orientation of the three specimens. The range of deformation measurement was set again from 95.5 to 94.5 % rh. All samples were investigated simultaneously. While the untreated lacquer sample reacted again in a similar way to former measurements (max. deformation about 13 µm), the MTMOS-wet samples show drastically reduced sensitivity to the humidity change: maximum deformation of only approximately 3 µm could be observed. This can bee seen in Figure 4 where a subtraction image with resulting fringe patterns representing deformation which occurred during a humidity change of 0.1 % rh is shown. Considering that the number of dark and bright fringes is proportional to the amount of displacement, it is clearly visible that in contrast to the treated specimens the untreated sample has a pronounced deformation as response to the humidity variation. To verify these results, humidity was again increased by 1 % rh while displacements were detected. In fact, the displacements proved to be reversible.

*Experiment 2*

In this experiment two particles of I.H (APS/wet), one specimen of II.E (untreated) and one piece of Han lacquer were measured simultaneously after two hours of conditioning at about 95 % rh. With high accuracy, the video-holographic measurement showed that the different samples reacted with different amounts of deformation to the humidity change. Again, a deformation magnitude of about 13 µm was measured for the untreated sample (II.E). The Han lacquer sample revealed a reduced sensitivity of only approximately 7 µm during the humidity increase of 1 % rh. Two specimens treated with APS (I.H) deformed about 4 µm.

*Experiment 3*

The last experiment in this series compared the behaviour of II.C2 (PEG 50 %), II.C4 (PEG 100 %) and II.E (untreated). Before starting the experiment the two treated samples were conditioned at 100 % rh. Condensed water drops were taken from the surface with tissue paper. The 100 % PEG piece was rolled up, while the 50 % PEG was flat and gave a good and stable impression.

An image of the test objects is shown in Figure 5. Two experiments were performed in this configuration: The first upwards from 94.5 to 95.5 % rh and the second as a sharp drying procedure down to c. 60 % rh. The untreated sample again showed a similar behaviour as in the former experiments. The PEG-treated samples reacted to humidity changes with very small deformations. The 1 % rh change led to deformations smaller than 1 µm. The deformation of the PEG 100 % sample was somewhat higher (approx. 3 µm) and increased clearly below 80 % rh. Figure 6 illustrates this behaviour.

Conclusions

The test treatments were evaluated in respect to their ability to reduce the characteristic sensibility of the ground layer of the terracotta warriors to humidity changes, as well as to their influence on the general structure of the lacquer. The ranking is given in Table 1. No treatment could be classified ‘very good’. The treatments with PEG were considered ‘good’, while some of the t-BuOH treatments and the treatment of pre-wetted lacquer with MTMOS was evaluated ‘sufficient’.

| Nr.<br>*no.*<br>编号 | Mittel *treatment* 处理剂 | Behandlung *application* 施用法 | Trocknung<br>*drying method*<br>干燥 | Bewertung<br>*evaluation*<br>评价 |
|---|---|---|---|---|
| 3-001a/95 | 1: PEG1500/w (5/10/30/50 %)<br>2: PEG1500/w (15 %) | 1: Kompresse *compress* 敷<br>2: Pinsel *brush* 涂刷 | FD, RC | - |
| 3-001b/95 | 1: PEG1500/w (5 %)<br>2: PEG1500/w (15 %) | 1: Tauchbad *immersion* 浸渍<br>2: Pinsel *brush* 涂刷 | FD | -- |
| 4-001/95 | 1: ---<br>2: Lösung III *solution III* 溶液 III | 2: Pinsel *brush* 涂刷 | BD | ± |
| 4-003/95 | 1A: Lösung I + *solution I +* 溶液 I +<br>Lösung II (2:1) *solution II (2:1)* 溶液 II (2:1)<br>1B: Lösung I *solution I* 溶液 I<br>2B: Lösung II *solution II* 溶液 II | Pinsel *brush* 涂刷<br>(wiederholte Behandlung A und B jeweils mit denselben Lösungen)<br>*(repeating treatment of A and B with the same solutions respectively)*<br>(A 区 B 区的重新处理: 分别同上) | RC | ± |
| 4-004a/95 | 1: t/BuOH/w (30/50/80/100 %)<br>1A: +Lösung III +*solution III* +溶液 III<br>2B: nur Nachbehandlung wie A<br>*following treatment similar A*<br>未处理，用 3 % 鱼膘胶重新处理 | 1: Tauchbad *immersion* 浸渍<br>1A: Pinsel *brush* 涂刷<br>2B: Pinsel *brush* 涂刷 | FD | - |
| 4-004b/95 | 1: Lösung III *solution III* 溶液 III<br>2: Lösung II *solution II* 溶液 II | 1: Pinsel *brush* 涂刷<br>2: Pinsel *brush* 涂刷 | FD | + |
| 4-007/95 | 1: t-BuOH/w (30/50/80 %);<br>Paraloid B72/t/BuOH (3 %/60° C)<br>2: Acronal 500D/w (10 %) | 1: Tauchbad *immersion* 浸渍<br>2: Pinsel *brush* 涂刷 | FD | - |
| 4-008/95 | A: Lösung I + *solution I +* 溶液 I +<br>Lösung II (1:1) *solution II (1:1)* 溶液 II (1:1)<br>B: Lösung II + *solution II +* 溶液 II +<br>Lösung III (1:1) *solution III (1:1)* 溶液 III (1:1) | A: Pinsel *brush* 涂刷<br>B: Pinsel *brush* 涂刷 | RC | -- |
| 4-010/95 | 1A: Lösung III *solution III* 溶液 III<br>1B: ---<br>2: Lösung III *solution III* 溶液 III<br>+ Glycerin *+ glycerin* + 甘油 | 1A: Pinsel *brush* 涂刷<br>2: Pinsel *brush* 涂刷 | BD/FD | - |
| 4-011/95 | 1: t-BuOH (100 %, 40° C)<br>2: Lösung III *solution III* 溶液 III | 1: Kompresse *compress* 敷<br>2: Pinsel *brush* 涂刷 | BD | + |
| 4-012/95 | A: Lösung IV *solution IV* 溶液 VI<br>B: Lösung IV+ *solution IV* 溶液 VI +<br>+ 10 % PEG200 + *10 % PEG200* + 10% PEG200<br>C: Bologna Cocktail + 10 % PEG200 | Pinsel *brush* 涂刷 | RC | B,C + A --*) |
| 5-001/95 | Bologna Cocktail = Paraloid B72 + DRI FILM in Lösungsmittelgemisch<br>*in solvent mixture*<br>于混合溶剂中 | Pinsel *brush* 涂刷 | RC | + |

| | | |
|---|---|---|
| 1 = Vorbehandlung<br>*first treatment*<br>预处理<br>2 = Nachbehandlung<br>*follow-up treatment*<br>重新处理<br>w = Wasser<br>*water*<br>水 | Lösung<br>*solution*<br>溶液<br>I = Lackgummi/w (5 %) *lacquer gum/w (5 %)* 5 % 漆胶水溶液<br>II = Glycerin/w (20 %) *glycerin/w (20 %)* 20 % 甘油水溶液<br>III = Störleim/w (3 %) *sturgeon glue / w (3 %)* 3 % 鱼膘胶水溶液<br>IV = Methylphenylpolysiloxan (RC11309) + Paraloid B 72/Lösungsmittelgemisch<br>*methylphenylpolysiloxane (RC 11309) + Paraloid B 72/solvent mixture*<br>甲基苯聚硅氧烷(RC 11309) + Paraloid B 72 于混合溶剂中 | FD = Gefriertrocknung<br>*freeze-drying*<br>冷冻干燥<br>RC = Raumluft<br>*room climate*<br>室内气候干燥<br>BD = Kompresse<br>*bandage*<br>包扎干燥 |

mente Hitzeeinwirkung durch Feuer oder Rauchgase ausgesetzt. Eine genaue Beschreibung findet sich im „Katalog der Fragmente“ in diesem Band.

Festigungsversuche

Die Fragmente wurden verschiedenen Festigungsversuchen unterzogen. Das Erscheinungsbild während der Behandlung und der nachfolgenden Trocknung wurde visuell kontrolliert. Die Festigungsmethoden sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

*Fragment 3–001a/95*

Die Malschichten auf der Terrakottaoberfläche wurden zuerst mit Seidenpapier und Watte bedeckt. Diese Kompresse wurde mit einer Lösung von PEG 1500 (5 % in Wasser) getränkt, mit Folie abgedichtet und zwei Tage belassen. In gleicher Weise wurden PEG-Lösungen mit steigender Konzentrationen von 10, 30 und 50 % jeweils zwei Tage lang zur Tränkung der Malschichten angewandt. Im letzten Schritt wurde das Seidenpapier zwischen der Fassung und der Kompresse durch Siliconpapier ersetzt. Ziel der Behandlung war es, das gebundene Wasser in der Grundierungsschicht gegen PEG auszutauschen, um die Elastizität des Films zu erhöhen. Nach der Behandlung wurde das Fragment bei -20° C für 24 h vorgefroren und anschließend gefriergetrocknet (eingestellter Druck: 0,05 mbar). Die Trocknung ging nur langsam vor sich, vermutlich wegen des in der Probe enthaltenen PEG.

Nach 70 Minuten wurde die Gefriertrocknung beendet und das Fragment der Raumluft ausgesetzt. Ein Teil der Grundierung haftete am Siliconpapier und mußte an der Oberfläche nachgefestigt werden. Das Fragment war noch naß. Dies kann auf die Gefrierpunkterniedrigung von PEG-Wasser-Mischungen zurückgeführt werden. Dadurch besteht die Möglichkeit, daß gefrorenes Wasser im Laufe der Gefriertrocknung schmilzt, da die Konzentration an PEG ansteigt. Ab diesem Zeitpunkt findet statt der gewünschten Sublimation eine normale Verdunstung statt, was die Grundierung beeinträchtigen kann. Nach 48 h hatten sich die Farbschichten überwiegend abgelöst und mußten nachgefestigt werden. Es war eine deutliche Verdunkelung der Terrakotta festzustellen.

Tab. 2. Übersicht zu den Festigungsversuchen an Terrakottafragmenten (Bewertungsschlüssel: ++ sehr gut; + gut; ± zufriedenstellend; – ungenügend; — ohne Erfolg; *) abschließende Bewertung erst nach längerer Beobachtung möglich)

*Tab. 2. Compilation of different conservation treatments on terracotta fragments (evaluation degrees: ++ very good; + good; ± sufficient; – unsufficient; — unsuccessful; *) final evaluation only possible after longer observation)*

表 2. 陶块不同保护处理方法的总评 (评价等级: ++ 很好; + 好; ± 足够; - 不足; -- 不合格; *) 长期观察之后才可能评价)

**Treatment of Fragments**

Sample Description

All fragments were excavated in pit no. 2 (corridor 15/sector T 17) on April 20, 1995. They belong to the pottery Figures 3, 4, and 5. The state of preservation of the pigmented layers varies greatly. The best preserved fragments may have been affected by fire or smoke. A detailed description of the fragments is given in the ‘Catalogue of Fragments’ in this publication.

Conservation Treatments

The fragments were subjected to different conservation treatments. The changes in morphology during the treatment and the following drying procedure were examined visually. The methods are compiled in Table 2.

*Fragment 3–001a/95*

The surface of the terracotta with the coloured layers was covered with soft paper and cotton. The compress was soaked with a solution of PEG 1500 (5 % in water) and sealed with plastic foil and wax paper. The concentration of the PEG solution in the compress was successively raised to 10, 30 and finally 50 % in water by exchanging the compresses. Each compress was allowed to stay for two days in contact with the terracotta surface to impregnate the coloured layers. At the final state of impregnation (50 % PEG concentration) the soft paper between the coloured layers and the cotton compress was replaced by a silicone paper. The aim of the treatment was to exchange the water contained in the ground layer by PEG to enhance the elasticity of the lacquer film. After the end of treatment, the fragment was deep-frozen at -20° C for 24 h. Then the fragment was subjected to the freeze-drying process with a set pressure of $5.0 \cdot 10^{-1}$ mbar. The drying process developed very slowly, probably due to the PEG content in the sample. After 70 minutes the fragment was removed from the freeze-drying machine and exposed to ambient laboratory conditions. One part of the ground layer stuck to the silicone paper and had to be refixed on the surface. The fragment was still wet. This behaviour can be due to the melting point depression of PEG/water mixtures. It is possible that the ice becomes liquid during the lyophilisation due to the rising PEG content. At this point, normal evaporation takes place instead of sublimation and may affect the ground layer. After 48 h at room conditions the coloured layers had peeled off almost completely and needed refixation. A significant darkening of the terracotta surface was visible.

*Fragment 3–001b/95*

The fragment was immersed in 5 % PEG solution in water for two days. After that treatment the fragment was deep-frozen at -20° C for 24 h. Then the fragment was subjected to a freeze-drying process with a set pressure of $4.0 \cdot 10^{-1}$ mbar. After 127 minutes the fragment was removed from the freeze-drying machine and conditioned at 60 % rh. Already during freeze-drying the coloured layer peeled off. Again, this behaviour probably was due to the melting point depression of PEG/water mixtures (see fragment 3–001a/95).

其变形在湿度低于 80 % rh 的情况下会明显增加。图 6 直观地显示了这一点。

结论

评价处理效果，一看它们降低秦漆对湿度变化的敏感性，二看它们对漆总体结构的影响。结语见表 1 。任何处理都不能评为“很好”。用 PEG 1500 处理的，可评作“好”，而用 MTMOS 处理的预先经过润湿的漆样可评为“中等”。

残片加固

样品描述

所有残片出自 2 号俑坑(15 过洞 17 探方)，出土于 1995 年 4 月 20 日，它们分别属于 3, 4, 5 号陶俑。彩绘层保存状态各异。保存最好的残片也许是受了烟或火的热的作用。详细说明见收入本集的“残片编目”。

保护处理

这些残片受到不同的保护处理，在处理和随后的干燥过程中，凭肉眼检查其形态的变化情况。处理方法汇编于表 2 。

*3-001a/95 号残片*

用柔纸和棉花覆盖附着彩绘层的陶表面，用 5 % PEG 1500 水溶液浸渍覆盖物，用塑料纸包裹后放置两天。随后，以这种方式，每两天换一次含浓度递增 (10, 30, 50 %) 的PEG 溶液，以便加固剂渍入彩绘层内部。在浸渍的最后阶段 (50 % PEG)，在彩绘层和棉花之间的柔纸应用硅塑纸取代。处理目的在于用 PEG 置换底层内部的水分，以增加漆膜的韧性。处理之后，将残片放入冰箱中，在 -20° C 的温度下预冻 24 小时，然后，将其放入冷冻干燥机内进行真空冷冻干燥 (设定压力: 0.05 毫巴)。干燥过程进展很慢，可能由于试样中含有 PEG 的缘故。 70 分钟后，从冷冻干燥机中取出陶块，置于实验室气候中。部分底层粘于硅塑纸上，必须重新固定于陶表面。残片仍然潮湿，可能是由于 PEG-水混合物的冰结点的下降的缘故。因此在冻干期间，存在固态水变成液态水的可能性，这是因为 PEG 的含量在不断增加。从这一时刻起，水没有如我们所希望的那样进行升华，而是蒸发，后者有可能对底层产生不利的影响。 48 小时后，彩绘层几乎全部剥落，需重新加固。陶表面出现了较明显的变暗现象。

*3-001b/95 号残片*

残片在 5 % PEG 水溶液中浸泡两天后，于 -20° C 深冷冻 24 小时，然后，在冷冻干燥机中进行冷冻干燥(设定压力: 0.04 毫巴)。 127 分钟后，终止冷冻干燥，取出残片，放入 60 % rh 环境中。在冷冻干燥过程中，彩绘层已经剥落，可能由于 PEG-水混合物的冰结点的下降的缘故(参见残片 3-001a/95)。

*4-001/95 号残片*

该残片用于“包裹干燥”实验。实验的目的是把水从敏感底层转移到紧紧固定的包裹表面进行蒸发。据推测，在干燥期间，这样做能够减少底层内部张力，底层也能附于其原有位置。为此，先用柔纸覆盖残片，然后将纸用水润湿，并把它仔细展平。上面再用纤维素和厚纸包裹后，将残片于100 % r h 条件下放置两天。接着，用棉带紧紧缠扎残片，让它 24 天在实验室环境下干燥。残片打开时，彩绘层完全破裂，部分彩绘层对覆盖纸的附着力要大于对下层陶的附着力。因此，不得不用 3 %鱼鳔胶水溶液将彩绘层与纸分开。结果虽有改善，但大部分彩绘层遭到破坏。最后，将残片暴露于室内空气中，这期间出现剥落的一些彩绘又重新经过了加固。

*4-003/95 号残片*

该残片分 A 和 B 两区，分别做了不同的处理试验。为此，制备了两种溶液: 溶液 I = 5 % 漆胶水溶液，溶液 II = 20 % 甘油水溶液。将溶液 I 和溶液 II 以 2:1 的比例混合，对 A 区进行涂刷处理。 B 区则先用溶液 I 加固，稍后再涂溶液 II 。处理后，残片先在 100 % rh 条件下放置 1 小时，然后暴露于室内空气中。干燥期间，彩绘层出现了一些裂纹，并部分卷起。干燥之后，大部分彩绘层保护良好。

*4-004a/95 号残片*

将残片在 30 % 叔丁醇水溶液中浸泡三天。此后，间隔两天用逐渐升高浓度 (50, 80, 100 %) 的新溶液取代旧溶液。在用 50 % 叔丁醇处理阶段，观察到彩绘层有两小处隆起。在 80 % 处理阶段，出现了一些裂缝，且彩绘层开始严重卷曲。碎块最后在 100 % 叔丁

*Fragment 3–001b/95*

Das Fragment wurde in 5 %iger PEG-Lösung in Wasser zwei Tage lang getaucht. Nach der Behandlung wurde das Fragment bei -20° C für 24 h vorgefroren und anschließend gefriergetrocknet (eingestellter Druck: 0,04 mbar). Nach 127 Minuten wurde die Gefriertrocknung beendet und das Fragment bei 60 % rF konditioniert. Bereits während der Gefriertrocknung lösten sich die Farbschichten ab. Dies kann auf die Gefrierpunkterniedrigung von PEG-Wasser-Mischungen zurückgeführt werden. (vgl. Fragment 3–001a/95).

*Fragment 4–001/95*

An diesem Fragment wurde eine Kompressentrocknung erprobt. Ziel des Versuchs war es, den Verdunstungshorizont von der empfindlichen Grundierung weg in eine fest angelegte Kompresse zu verlegen. Es wurde vermutet, daß dadurch die Spannungen in der Grundierung während der Trocknung verringert würden und die Grundierung in ihrer ursprünglichen Lage gehalten werden könnte. Zu diesem Zweck wurde das Fragment zuerst mit Seidenpapier bedeckt, das angefeuchtet und sorgfältig geglättet wurde. Darauf wurde eine Kompresse aus Zellulose und Polsterpapier angelegt und das Fragment zwei Tage bei 100 % rF konditioniert. Im Anschluß wurde das Fragment fest in eine Baumwollbinde gewickelt und 24 Tage bei Laborbedingungen getrocknet. Nach dem Auspacken erwiesen sich die Farbschichten als vollkommen zerrissen. Teilweise hafteten sie stärker an der Papierschicht als auf der Terrakotta. Darum mußten die Farbschichten mit Hilfe einer 3 %igen Störleim-Wasser-Lösung vom Papier getrennt werden. Dies verbesserte das Ergebnis, doch blieben große Teile der Farbschichten zerstört. Schließlich wurde das Fragment offen an der Raumluft gelagert, wobei einige Farbschollen, die sich im Lauf der Zeit ablösten, nachgefestigt werden mußten.

*Fragment 4–003/95*

An diesem Fragment wurden zwei verschiedene Behandlungen in den Bereichen A und B erprobt. Dafür wurden zwei Lösungen hergestellt: Lösung I = 5 % Lackgummen/Wasser, Lösung II = 20 % Glyzerin/Wasser. Für die Behandlung von Bereich A wurden die Lösungen I und II im Verhältnis 2:1 gemischt und mit dem Pinsel auf die Terrakotta aufgetragen. Bereich B wurde zuerst mit Lösung I gefestigt und anschließend mit Lösung II bestrichen. Nach der Behandlung wurde das Fragment 1 h bei 100 % rF gehalten und dann der Raumluft ausgesetzt. Während der Trocknung entstanden einige Risse in der Farbschicht, die sich stellenweise aufrollte. Nach der Trocknung war der größte Teil der Farbschichten in einem guten Zustand.

*Fragment 4–004a/95*

Das Fragment wurde für drei Tage in eine Lösung von 30 % t-BuOH/Wasser getaucht. Die Konzentration von t-BuOH wurde schrittweise alle zwei Tage gesteigert (50, 80, 100 %). Bei der Konzentration von 50 % war an zwei Stellen der Farbschicht eine gewisse Quellung zu beobachten. Bei 80 % entstanden einige Risse und die Farbschichten begannen sich aufzurollen. Das Fragment lag drei Tage im letzten Bad mit 100 % t-BuOH. Ziel dieser Behandlung war wieder, in der Grundierung gebundenes Wasser gegen t-BuOH auszutauschen, um

*Fragment 4–001/95*

This fragment was chosen to test the ‘bandage drying’ method. The aim was to shift the zone of evaporation out from the sensible ground layer into a tightly fixed compress bandage. It was supposed that this could reduce the tension inside the ground layer during the drying process and force the ground layer to remain in its original position. For this purpose, the fragment was covered first with soft paper, which was then wetted thoroughly with water and flattened carefully. After that a compress of cellulose and thick paper was applied and the fragment conditioned for two days at 100 % rh. Then the fragment was packed tightly with a cotton bandage and exposed to ambient laboratory conditions for 24 days. When the fragment was unwrapped, the coloured layers were cracked completely. They showed in part a stronger adhesion to the covering paper than to the underlying terracotta, which greatly complicated the unwrapping. Therefore the coloured layers were separated from the paper after wetting with of a 3 % sturgeon glue in water solution. This gave a better result, but still large parts of the coloured layers remained damaged. Finally, the fragment was exposed openly to room climate. Some parts of the coloured layers which were peeling off in the course of time had to be consolidated again.

*Fragment 4–003/95*

On this fragment two different treatments were applied on two sectors A and B. For the treatment two solutions were prepared: solution I = 5 % lacquer gum/water; solution II = 20 % glycerin/water. For the treatment of area A the solutions I and II were mixed in the ratio 2:1 and the mixture applied by brush on the terracotta surface. Area B was consolidated first with solution I and afterwards brushed with solution II. After treatment, the fragment was exposed to 100 % rh for 1 h and then exposed openly to room climate. During drying, some cracks developed in the coloured layer, which rolled up partly. After drying, most parts of the coloured layers were in good condition.

*Fragment 4–004a/95*

The fragment was immersed in a 30 % t-BuOH/water solution for three days. The concentration of t-BuOH was raised successively (50, 80, 100 %) every two days. The aim of this treatment again was the exchange of the internal water within the ground layer to t-BuOH to reduce the shrinkage and brittleness of the lacquer film. At the stage of 50 % some swelling was observed at two places in the coloured layer. At the 80 % stage some cracks occurred and the coloured layers started to roll up seriously. The fragment stayed in the final solution of 100 % t-BuOH for three days. After this impregnation, area A was consolidated with a solution of 3 % sturgeon glue in water by brush. Then, the complete surface was covered by silicone paper and paper soaked with t-BuOH and pre-frozen at -20° C for 4 h. The fragment was subjected to the freeze-drying process with a set pressure of $5.0 \cdot 10^{-1}$ mbar. After 70 minutes the fragment was removed from the freeze-drying machine and exposed to room climate.

At the end of the freeze-drying process, area A seemed to be in a good condition. But already after 30 minutes at room climate, a lot of cracks appeared on the surface of the fragment. The not-consolidated coloured layers in area B were flat, although they had peeled off from the terracotta surface at the end

醇溶液中放置了三天。处理的目的仍然是用叔丁醇置换底层内部的水分，以降低漆膜的脆性。浸泡后，A区用3%鱼膘胶水溶液涂刷加固，然后，整个表面用浸渍有叔丁醇的硅塑纸覆盖，在 -20° C 下预冻 4 小时。将残片放入冻干机内进行冷冻干燥，设定压力为 0.05 毫巴。70 分钟后，取出残片，置于室内气候中。冻干过程结束时，A 区似乎处于良好状态，但在室内气候放置 30 分钟后，碎块表面已出现许多裂纹。未加固的 B 区彩绘尽管平顺，但在冻干过程结束时已分离陶表面，暴露于室内气候后，B 区彩绘也开始卷曲。

*4-004b/95 号残片*

先用 3 % 鱼膘胶水溶液加固该残片彩绘层，随后涂刷 20 % 甘油水溶液。将残片于 -20 °C 下预冻 24 小时后进行冷冻干燥，设定压力为 0.05 毫巴。从冻干机中取出残片，置于 60 % rh 环境中。冻干期间，仅一处彩绘出现一点裂纹。在 60 % rh 条件下放置一天后，产生了更多的裂纹，但底层与陶之间仍具有较好的粘着力。

*4-007/95 号残片*

该残片的预处理类似于 4-004a/95，即分别浸于 30，50 和 80 % 叔丁醇溶液中各两天，最后一步被用 Paraloid B 72 叔丁醇溶液于 60° C 下进行浸渍所取代。浸渍之后，用硅塑纸和浸有叔丁醇的棉花覆盖残片表面，将残片在 -20° C 下预冻 24 小时。由于冻干机失灵，以及叔丁醇的不断蒸发，当从冻干机中取出残片时，彩绘层严重剥落。彩绘层不得不用丙烯酸酯乳液 (Acronal 500D/水 = 1:10) 重新加固。48 小时后，彩绘层产生皱泡。

*4-008/95 号残片*

残片表面划分成 A 和 B 两个处理区域。制备了以下三种处理溶液：溶液 I = 5 % 漆胶水溶液，溶液 II = 20 % 甘油水溶液，溶液 III = 3 % 鱼膘胶水溶液。用溶液 I 和溶液 II 以 1:1 的比例混合的溶液对 A 区进行加固。对 B 区则用溶液 II 和溶液 III 以 1:1 的比例混合的溶液进行了处理。处理后，让残片在高湿度下缓慢干燥。干燥期间，A 区有几处彩绘剥离，而 B 区未变，此时碎块尚未完全干燥。干燥结束时，A 和 B 区上的底层绝大部分已剥落。中心处约 25 % 的表面保存良好。

*4-010/95 号残片*

用 3 % 鱼膘胶水溶液加固残片 A 区，然后，用柔纸覆盖残片表面，用乙醇和水混合液将纸压牢，再用纤维素覆盖。之后，用棉带紧紧包扎残片，让其在实验室内干燥 26 天。接着让残片于 -20° C 下预冻 24 小时，并真空冷冻干燥 60 分钟，设定压力为 0.5 毫巴。随后将残片置于 60 % rh 环境中。包裹打开时，彩绘层出现严重裂纹，彩绘层对覆盖纸的附着力大于对陶的附着力。分离纸的工作很困难，用 3 % 鱼膘胶水溶液边润湿纸边加固彩绘层才将纸分离掉。但这一过程使部分彩绘遭到损害。纸分离后，又用加有少量甘油的 3 % 鱼膘胶水溶液对该残片进行了重新加固。最后将残片置于室内气候中，彩绘层看来稳定。

*4-011/95 号残片*

用柔纸和浸有叔丁醇的棉花覆盖残片表面，再用聚乙烯塑料膜包裹，让残片与包裹物在 40° C 下接触两天。当打开包裹时，彩绘层严重剥落。因此，用 3 % 鱼膘胶水溶液重新加固彩绘层，用硅塑纸覆盖，并用棉带紧紧缠扎，让其在室内气候下干燥 24 天。当包裹再次打开后，仅少量彩绘剥落，大多数彩绘与陶结合紧密。用 3 % 鱼膘胶重新处理后，表面状态看来稳定。

*4-012/95 号残片*

由于使用 Bologna Cocktail 处理 5-001/95 号残片很有希望(见下)，我们才试图用仅有两功能基团的甲基苯基聚硅氧烷 RC 11309 来取代 Bologna Cocktail 中预聚合的甲基三甲氧基硅烷组份 (DRI FILM)，我们期望前者能形成较高弹性的网状结构。另外，PEG 被用作底层的增柔剂。处理时，残片表面被划分成 A,B,C 三个区域。溶液 I 系用 2.21 克 Paraloid B 72 (Rohm & Haas) 溶于 8 克甲苯溶液获得的。溶液 II 则是用 3 克甲基苯基聚硅氧烷 RC 11309 (Rhone-Poulenc, France) 溶于 8 克甲苯混合溶液获得的。接着将溶液 I 和溶液 II 用丙酮和 1,1,1-三氯乙烷，以 15:5:40:40 的比例稀释。A 区用混合溶液处理。B 区则用加有 10 % PEG 200 的混合溶液处理。C 区用 10 % PEG 200 加入 Bologna Cocktail (见 5-001/95 号残片)溶液处理。处理后，将残片置于实验室内条件下干燥。24 小时后，B 和 C 区表面泛白；A 区表面呈现出光泽。白色沉淀物大概是

damit die Sprödigkeit des Lackfilmes zu verringern. Nach dieser Behandlung wurde der Bereich A mit einer 3 %igen Lösung von Störleim in Wasser mit dem Pinsel gefestigt. Danach wurde die gesamte Oberfläche mit Siliconpapier bedeckt, mit t-BuOH getränkt und 24 h bei -24° C vorgefroren. Das Fragment wurde anschließend gefriergetrocknet (eingestellter Druck: 0,05 mbar). Nach 70 Minuten wurde die Gefriertrocknung beendet und das Fragment der Raumluft ausgesetzt. Am Ende der Gefriertrocknung schien der Bereich A in gutem Zustand zu sein. Doch schon nach 30 Minuten an der Raumluft entstanden viele Risse an der Oberfläche des Fragments. Die nicht gefestigten Schichten im Bereich B lagen zwar flach, doch waren sie am Ende der Gefriertrocknung von der Terrakotta abgelöst. Nach Kontakt mit der Raumluft begannen sich auch die Schichten im Bereich B aufzurollen.

*Fragment 4–004b/95*

Die Farbschichten dieses Fragments wurden mit einer Lösung von 3 % Störleim in Wasser gefestigt und anschließend mit einer 20 %igen Lösung von Glycerin in Wasser bestrichen. Nach der Behandlung wurde das Fragment bei -20° C für 24 h vorgefroren und anschließend gefriergetrocknet (eingestellter Druck: 0,05 mbar). Danach wurde das Fragment bei 60 % rF konditioniert. Während der Gefriertrocknung entstanden nur wenige Risse an einer Stelle der Farbschicht. Nach einem Tag bei 60 % rF waren es mehr Risse geworden; die Haftung der Grundierung auf der Terrakotta war jedoch zufriedenstellend.

*Fragment 4–007/95*

Die Vorbehandlung dieses Fragments entsprach der von Fragment 4-004a/95. Es wurde in t-BuOH mit steigenden Konzentrationen (30, 50 und 80 %) jeweils für zwei Tage getaucht. Der abschließende Schritt wurde durch ein Tauchbad in einer Lösung von 3 % Paraloid B 72 in t-BuOH bei 60° C ersetzt. Nach der Behandlung wurde die Oberfläche mit Siliconpapier und mit t-BuOH getränkter Watte abgedeckt. Dann wurde das Fragment bei -20° C für 24 h gefriergetrocknet. Wegen mangelhafter Gefriertrocknung und Verdampfens von t-BuOH lösten sich die Farbschichten beim Beenden der Gefriertrocknung stark ab. Die Farbschichten mußten mit einer Acrylatdispersion (Acronal 500D/Wasser 1:10) nachgefestigt werden. Nach 48 h zeigten sich Blasen in der Farbschicht.

*Fragment 4–008/95*

Die Oberfläche des Fragments wurde in die zwei Bereiche A und B geteilt. Für die Behandlung wurden drei Lösungen hergestellt: Lösung I = 5 % Lackgummen/Wasser, Lösung II = 20 % Glycerin/Wasser, Lösung III = 3 % Störleim/Wasser. Bereich A wurde mit einer Mischung der Lösungen I und II im Verhältnis 1:1 gefestigt. Bereich B wurde mit einer Mischung der Lösungen II und III im Verhältnis 1:1 behandelt. Nach der Behandlung erfolgte eine langsame Trocknung bei hoher Luftfeuchte. Währenddessen lösten sich einige Teile des Bereichs A ab, während Bereich B unverändert blieb. Das Fragment war aber noch nicht vollkommen trocken. Am Ende des Trocknungsprozesses waren die Grundierungsschichten in den Bereichen A und B fast vollkommen abgelöst. Etwa 25 % der Oberfläche in Zentrum waren gut erhalten.

of the freeze-drying process. After exposure to room climate the coloured layers in area B soon rolled up seriously.

*Fragment 4–004b/95*

The coloured layers of the fragment were consolidated with a solution of 3 % sturgeon glue in water and brushed afterwards with a solution of 20 % glycerine in water. After treatment the fragment was pre-frozen for 24 h at -20° C. The fragment was then subjected to the freeze-drying process with a set pressure of $5.0 \cdot 10^{-1}$ mbar. Then the fragment was conditioned at 60 % rh. During the freeze-drying process only a few cracks appeared in one part of the coloured layer. After one day at 60 % rh, more cracks had formed, but still there was a satisfying adhesion between the ground layer and the terracotta surface.

*Fragment 4–007/95*

The pre-treatment of this fragment was similar to 4-004a/95. It was immersed in raising concentrations of t-BuOH (30, 50 and 80 % rh) for two days each. The final step was an immersion treatment of 3 % Paraloid B 72 in t-BuOH at 60° C. After impregnation the surface was covered with silicone paper and cotton soaked with t-BuOH. The fragment was pre-frozen for 24 h at -20° C. Because of malfunction of the freeze-drying machine, and successive evaporation of t-BuOH, the coloured layers peeled off seriously when taken out of the freeze-drying chamber. The coloured layers had to be consolidated with acrylic emulsion (Acronal 500D/water 1:10). After 48 h bubbles appeared in the coloured layer.

*Fragment 4–008/95*

The surface of the fragment was divided into two treatment sectors, A and B. For the treatment three solutions were prepared: solution I = 5 % lacquer gum/water; solution II = 20 % glycerine/water; solution III = 3 % sturgeon glue/water. Area A was consolidated with a 1:1 mixture of solutions I and II. Area B was treated with a 1:1 mixture of solutions II and III. After treatment, the fragment was allowed to dry slowly at high humidity. During drying, parts of area A were peeling off, while area B remained unchanged. The fragment was still not completely dry. At the end of the drying process, the ground layer in areas A and B peeled off almost completely. About 25 % of the surface in the middle was well preserved.

*Fragment 4–010/95*

Area A of the fragment was consolidated with a solution of 3 % sturgeon glue/water. Then the surface was covered with soft paper, flattened by wetting with an ethanol/water mixture, and covered with cellulose. After that, the fragment was wrapped tightly with a cotton bandage and allowed to dry at ambient laboratory conditions for 26 days. Then it was pre-frozen at -20° C for 24 h and subjected to lyophilisation for 60 minutes with a set pressure of $5.0 \cdot 10^{-1}$ mbar. During the unwrapping of the package, the coloured layers showed serious cracks and also a stronger adhesion to the covering paper than to the underlying terracotta. It was difficult to separate the coloured layer from the paper. Therefore, the paper was wetted with a solution of 3 % sturgeon glue in water. In the course of this procedure parts of the coloured layers were damaged. After the complete removal

于混合溶液中含有的 PEG 200 聚合成硅树脂的缘故，可用蘸有甲苯的棉织物去除。A 区没有变化。48 小时后，残片表面保存很好。4 天之后，A 区彩绘几乎全部剥离，呈微卷曲状态，显然受到了强张力。在 B 区的一角，较大几片底层剥离陶表面。除此之外，B区和 C 区状态良好。用 PEG 200 处理的表面区域(B 和 C)似乎更具弹性，这或归于 PEG 的吸湿性，即它可在底层内维持一定量的水分；或归于 PEG 在底层结构中起到柔化剂的作用。RC 11309 (甲基苯基聚硅氧烷)比 DRI FILM (预聚合的甲基三甲氧基硅烷)具有更大弹性的预期效果并未达到。相反，甲基苯基聚硅氧烷似乎比预聚的甲基三甲氧基硅烷更具有活性，并因此形成更高脆性的凝胶。

*5-001/95 号残片*

此残片系用一种混合物加固剂，即有名的 Bologna Cocktail 做的处理。70 年代，意大利修复师依法马勒 (O. Nonfarmale) 为了石头保护，发明了该加固剂。有的文献报导，该混合加固剂组份又有小的变化。[2] 为本次目的，制备了两种溶液：溶液 I = 30 % Paraloid B 72 二甲苯/甲苯(1:1)，溶液 II = 70 % DRI FILM 104 石油醚。溶液 I 和溶液 II 与 1,1,1-三氯乙烷和丙酮按 15:5:40:40 的比例混合，形成的溶液被涂刷上去。处理过的残片置于实验室内条件下干燥。彩绘层与下面陶粘附很好，但颜色略有变化。另外，表面有上了薄油的感觉。用蘸有甲苯的织物可将这层光泽去掉。因此，固化的加固剂至少有一部分是可逆的。

加固碎块的视频全息摄影测量

在这第二系列实验中，对部分被颜料层覆盖着且用不同加固剂处理的一组陶块残片进行了变形测量(见表 2)。

*实验 4*

在本系列的第一个实验中，置于气候箱内的三个残片 (3-001b/95, 4-004a/95, 4-004b/95)，事先都受控在 100 % rh 条件下。至少后两个残片 (4-004a/95, 4-004b/95) 的彩绘层遍布网状裂纹，形成许多很小的分割区域。处理中的一环，冷冻干燥是造成裂缝的原因。当把样品放入箱内时，单凭眼睛就可看见第一个样品 (3-001b/95) 上的底层开始卷曲。改变气

*Fragment 4–010/95*

Der Bereich A des Fragments wurde mit einer 3 %igen Lösung von Störleim in Wasser gefestigt. Danach wurde die Oberfläche mit Seidenpapier bedeckt, das mit Hilfe eines Ethanol-Wasser-Gemisches angedrückt wurde und mit Zellulose bedeckt wurde. Danach wurde das Fragment fest in eine Baumwollbinde eingewickelt und bei Laborbedingungen 26 Tage lang getrocknet. Danach wurde es bei -20° C für 24 h vorgefroren und anschließend 60 Minuten gefriergetrocknet (eingestellter Druck: 0,5 mbar). Danach wurde das Fragment bei 60 % rF konditioniert. Beim Auswickeln zeigten die Farbschichten starke Rißbildung und hafteten stärker am Papier als an der Terrakotta. Es war schwierig, die Farbschicht vom Papier zu trennen. Dazu wurde mit einer Lösung von 3 % Störleim in Wasser gleichzeitig das Papier benetzt und gefestigt, das Papier entfernt und das Fragment mit einer 3 %igen Lösung von Störleim in Wasser, der einige Tropfen Glycerin beigefügt waren, nachgefestigt. Schließlich wurde das Fragment in der Raumluft gelagert, wobei die Farbschichten stabil schienen.

*Fragment 4–011/95*

Die Oberfläche des Fragments wurde mit Seidenpapier und einer mit t-BuOH getränkten Wattekompresse bedeckt. Eingepackt in Polyethylenfolie hatte das Fragment zwei Tage bei 40° C Kontakt zur Kompresse. Beim Auspacken zeigte sich, daß die Farbschichten stark abgelöst waren. Darum wurde die Farbschicht mit einer 3 %igen Lösung von Störleim in Wasser nachgefestigt, mit Siliconpapier bedeckt, fest in eine Baumwollbinde gewickelt und 24 Tage an der Raumluft getrocknet. Beim erneuten Auspacken waren nur kleine Teile der Farbschicht abgelöst, die meist gut auf der Terrakotta haftete. Es wurden einige Risse gefunden. Nach der wiederholten Behandlung mit Störleim-Lösung schien der Zustand der Oberfläche stabil zu sein.

*Fragment 4–012/95*

Da die Behandlung des Fragments 5–001/95 mit Bologna-Cocktail (siehe unten) vielversprechend war, wurde das vorpolymerisierte Methyltrimethoxysilan (DRI FILM) im Bologna Cocktail durch das nur bifunktionelle Methylphenylpolysiloxan RC 11309 ersetzt, von dem man sich die Bildung eines elastischeren Netzwerkes erhoffte. Zusätzlich wurde PEG als Weichmacher für die Grundierung eingesetzt. Zur Behandlung wurde die Oberfläche des Fragments in die drei Bereiche A, B und C eingeteilt. Für die Lösung I wurden 2,21 g Paraloid B 72 (Rohm & Haas) in 8 g Toluol gelöst. Für die Lösung II wurden 3 g Methylphenylpolysiloxan RC 11309 (Rhone-Poulenc, France) in 8 g Toluol gelöst. Danach wurden die Lösungen I und II mit Aceton und 1,1,1-Trichlorethan im Verhältnis 15:5:40:40 verdünnt. Mit dieser Mischung wurde der Bereich A behandelt. Zur Behandlung von Bereich B wurden zusätzlich 10 % PEG 200 zur Mischung gegeben. Der Bereich C wurde mit einer Lösung von 10 % PEG 200 in Bologna Cocktail (vgl. Fragment 5–001/95) behandelt.

2 Rossi-Manaresi u. a. 1979.

2 Rossi-Manaresi et al. 1979.

Nach der Behandlung wurde das Fragment an der Raumluft getrocknet. Nach 24 h waren die Bereiche B und C mit einem weißlichen Überzug bedeckt; Bereich B zeigte einen deutlichen Glanz. Das weiße Produkt, vermutlich wegen PEG 200 in der Mischung polymerisiertes Siliconharz, konnte mit Zellstoff und Toluol entfernt werden. Bereich A blieb unverändert. Nach 48 h zeigte sich die Oberfläche des Fragments gut gefestigt. Nach vier Tagen hatte sich die Farbschicht auf Bereich A fast vollständig in kleinen Rollen abgelöst, die offensichtlich hohe Spannung aufwiesen. In einem Teil des Bereichs B waren größere Schollen abgelöst; ansonsten war der Zustand der Bereiche B und C zufriedenstellend. Die mit PEG 200 behandelten Bereiche der Oberflächen (B und C) schienen elastischer zu sein. Dies kann auf die hygroskopische Wirkung von PEG, die eine gewisse Feuchtigkeit in der Grundierung zurückhält, oder auch auf eine Weichmacherwirkung von PEG in der Struktur der Grundierung zurückgeführt werden. Die von RC 11309 (Methylphenylpolysiloxan) im Vergleich zu DRI FILM (vorpolymerisiertes Methyltrimethoxysilan) erwartete höhere Elastizität wurde nicht erzielt. Das RC 11309 war offenbar sogar reaktiver und schien dadurch ein spröderes Gel zu bilden als DRI FILM.

*Fragment 5–001/95*

Das Fragment wurde mit einer Mischung behandelt, die unter dem Namen Bologna Cocktail bekannt ist. Diese Mischung wurde zur Steinfestigung in den siebziger Jahren von dem italienischen Restaurator O. Nonfarmale entwickelt. Die verwendete Mischung wurde nach den Literaturangaben[2] abgewandelt. Zu diesem Zweck wurden zwei Lösungen hergestellt: Lösung I = Paraloid B 72 (30 % in Xylol/Toluol 1:1), Lösung II = DRI FILM 104 (70 % in Petrolether). Die Lösungen I und II wurden mit 1,1,1-Trichlorethan und Aceton im Verhältnis 15:5:40:40 gemischt. Diese Lösung wurde mit dem Pinsel aufgetragen. Danach wurde das Fragment an der Raumluft getrocknet. Die Farbschichten hafteten gut am Terrakottauntergrund; es wurde jedoch eine leichte Farbänderung beobachtet. Darüber hinaus machte die Oberfläche einen leicht gefirnißten Eindruck. Diese Schicht konnte in Tests mit Zellstoff und Toluol entfernt werden. Damit kann das ausgehärtete Festigungsmittel als zumindest teilweise reversibel bezeichnet werden.

Videoholographische Messungen an gefestigten Fragmenten

In einer zweiten Serie von Experimenten wurden Deformationsmessungen an einigen Terrakottafragmenten durchgeführt, die nach verschiedenen Methoden gefestigt worden waren und teilweise noch mit Pigmentschichten bedeckt waren (siehe Tab. 2).

*Experiment 4*

Die Klimakammer der Meßeinrichtung wurde mit drei Fragmenten beschickt (3–001b/95, 4–004a/95, 4-–04b/95), die vorher bei ca. 100 % rF konditioniert waren. Zumindest die Grundierungen der beiden letzteren Fragmente waren vollkommen durch ein Netz von Rissen in einzelne Schollen zerteilt. Dafür wird die Gefriertrocknung als ein Schritt der Behandlung verantwortlich gemacht. Schon beim Beladen der Klimakammer wurde ein beginnendes Aufrollen der Grundierung bei ersterem Fragment (3-001b/95) beobachtet. Vor einer Feuchteänderung wurden die Fragmente ca. 90 Minuten in der Klimakammer bei 94 % rF gehalten. Nach dieser Konditionierung wurden die De-

of the paper, the fragment was consolidated with a solution of 3 % sturgeon glue in water and some drops of glycerine. Finally, the fragment was exposed to room climate, where the behaviour of the coloured layer seemed to be stable.

*Fragment 4–011/95*

The surface of the fragment was covered by soft paper and cotton soaked with t-BuOH. Wrapped in polyethylene-(PE-)foil, the fragment was allowed to stay in contact with the compress for two days at 40° C. When the sample was unpacked, the coloured layers had peeled off seriously. Therefore, the coloured layer was consolidated with a solution of 3 % sturgeon glue in water, covered by silicone paper, wrapped tightly with a cotton bandage and allowed to dry in room climate for 24 days. When the package was opened again, only little pieces of the coloured layer had peeled off; mostly the layer stuck closely to the terracotta. Some cracks could be observed. The treatment with the 3 % solution of sturgeon glue was repeated and the behaviour of the surface then seemed to be stable.

*Fragment 4–012/95*

Since the use of Bologna Cocktail (see fragment below) preliminarily had given promising results, the pre-polymerised methyltrimethoxysilane (DRI FILM) in the Bologna Cocktail was replaced by the two-functional methylphenylpolysiloxane RC 11309, which was considered to form a network of higher elasticity. Additionally, PEG 200 was used as a softener of the ground layer. The surface of the fragment therefore was divided in three areas A, B, and C. For preparing the treatment agents, 2.21 g Paraloid B 72 (Rohm & Haas) were dissolved in 8 g toluene to give solution I. Then 3 g of methylphenylpolysiloxane RC 11309 (Rhone-Poulenc, France) were dissolved in 8 g of toluene to give solution II. Then the solutions I and II were diluted with acetone and 1,1,1-trichloroethane in the ratio 15:5:40:40. The resulting mixture was used for the treatment of area A. Additionally, 10 % PEG 200 was added to the mixture to give the treatment solution for area B. For area C, a solution of 10 % PEG 200 in Bologna Cocktail (see Fragment 5–001/95) was used. Then the fragment was allowed to dry at laboratory conditions. After 24 h, areas B and C appeared covered with a white film and area A showed a distinct gloss. The white precipitate, probably polymerised silicone resin, was removed with toluene and cotton tissue. In this manner, the gloss appearing partly on the surface could also be reduced. Area A was left untouched. After 48 h the surface looked very well preserved. After four days, the coloured layer in area A had peeled off almost completely in small rolls, which obviously suffered from high tension. In one corner of area B, bigger flakes of ground layer had lost the contact to the terracotta surface. Most of area B and area C were in satisfying condition. The surface areas treated with mixtures with a 10 % content of PEG 200 seemed to be more elastic. This can be attributed either to the hygroscopicity of PEG, which keeps a certain amount of water in the ground layer, or also to the effect of PEG as a softener inside the ground layer structure. In fact, the expected higher elasticity of RC 11309 in comparison with DRI FILM could not be achieved. In contrary, the methylphenylpolysiloxane seems to be more reactive than the pre-polymerised methyltrimethoxysilane and to form gels of higher brittleness.

*Fragment 5–001/95*

The fragment was treated by a mixture of consolidants called Bologna Cocktail. This mixture was created for the conservation of stone in the 1970s by the Italian restorer O. Nonfarmale. A modified mixture was used in the following experiment.[2] For this purpose two solutions were prepared: solution I = Paraloid B72 (30 % in xylene/toluene (1:1); solution II = DRI FILM 104 (70 % in white spirit). The solutions I and II were mixed with 1,1,1-trichloroethane and acetone in the ratio of 15:5:40:40. The resulting solution was applied by brush. Then, the fragment was allowed to dry at ambient laboratory conditions for several days. The coloured layers stuck very well to the underlying terracotta, but a slight colour change could be recorded. Additionally, the surface appeared like a kind of a varnish. Tests showed that the gloss could be reduced with toluene and tissue. Therefore the hardened product is at least partly removable.

Video-Holographic Measurements on Consolidated Fragments

In this second series of experiments deformation measurements were performed on a couple of terracotta fragments partly covered with pigmented layers and treated with different consolidants (compilation of the treatments see Table 2).

*Experiment 4*

In the first experiment of this series the climatic chamber was loaded with three fragments (3–001b/95, 4–004a/95, 4–004b/95), which all had been conditioned at 100 % rh before. At least the layers of the latter two fragments were totally covered with a net-like crack system resulting in many very small disconnected areas. Freeze-drying, which was part of the consolidation treatment, was assumed to be the reason for the appearance of cracks. When inserting the samples into the chamber it could be observed that the ground layer on the first sample (3-001b/95) began to roll up. Before changing the humidity in the climatic chamber the samples were exposed for 1.5 h to 94 % rh. Although humidity and temperature inside the climatic chamber were held constant, the ground layer on the first specimen strongly deformed continuously, while the two other samples remained nearly constant. Obviously, remaining contact of the ground layer to the supporting terracotta seemed to be very poor. Thus, deformation was not registered quantitatively for this specimen and observation was focused mainly on the remaining two samples (4-004a/95, 4-004b/95). After this period of adaptation to the new climatic situation the deformation measurements were performed on all samples simultaneously. Relative humidity of the air stream flowing through the climatic chamber was slowly but continuously decreased from 94 % rh down to about 40 %, while displacements of the specimens were recorded. The results can be summarised as follows: over the whole measuring period deformation could not be detected exactly. This, however, is not equivalent to the absence of displacements, because changes in the microstructure of the two test surfaces were detected. There are two possible reasons for this: at first, the micro-topography of the specimens may have changed due to desorption of humidity, which is a well-known effect and has been detected thoroughly by this method in former investigations. Secondly, deformation on small subregions is also a possibility for the registered microstructural changes, as the ground layer is divided into several small areas by a mesh of cracks. In

Abb. 7. Mit der Videoholographie-Kamera aufgenommene Anordnung des Experiments 5: einzelne Grundierungsscholle oben links (A); gut haftender Bereich Mitte rechts (B)

Abb. 8. Videoholographisches Differenzbild mit Beugungsstreifen; Deformation nach Feuchteänderung um 0,2 % rF bei ca. 94 % rF: unveränderte Bereiche sind durch gleichmäßige Intensität gekennzeichnet und fallen mit dem gefestigten Bereich zusammen (vgl. Abb. 7)

Abb. 9. Videoholographisches Differenzbild mit Beugungsstreifen; Deformation nach Feuchteänderung um 0,2 % rF bei ca. 75 % rF. Fortschreitende Ablösung ist im oberen Teil der vorher fest haftenden Stelle zu sehen

Abb. 10. Videoholographisches Differenzbild mit Beugungsstreifen; Deformation nach Feuchteänderung um 0,2 % rF bei ca. 60 % rF: weitere Ablösung der vorher gut haftenden Stelle

Abb. 11. Videoholographisches Differenzbild mit Beugungsstreifen; Deformation nach Feuchteänderung um 0,2 % rF bei ca. 44 % rF.: Endstadium der Ablösung

Abb. 12. Mit der Videoholographie-Kamera aufgenommene Anordnung nach dem Experiment 5: ursprünglich gut haftende Bereiche (Mitte rechts) zeigen Ablösungen und Risse (wegen der schlechten Bildqualität schlecht zu erkennen)

*Fig. 7: Image taken directly by the camera of the video-holographic system showing test samples of experiment 5: isolated ground layer piece is located on upper left (A), well-attached area in mid-right part of the image (B)*

*Fig. 8: Video-holographic subtraction image with resulting fringe patterns representing deformation that occurred during a humidity change of about 0.2 % rh at ca. 94 % rh: unaffected area, characterized by nearly constant intensity, coincides with well-attached area in Figure 7*

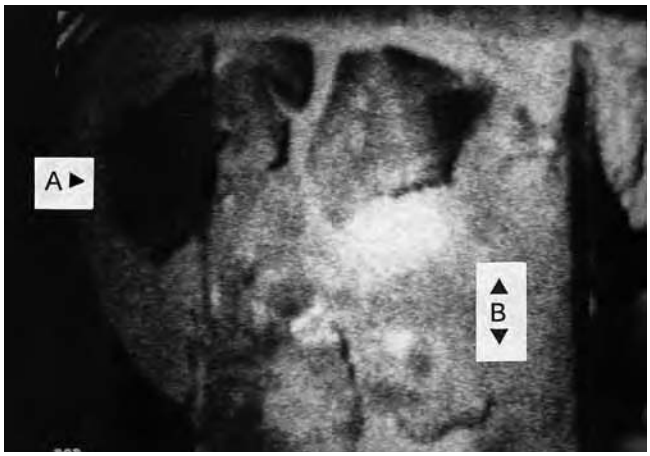
*Fig. 9. Video-holographic subtraction image with resulting fringe patterns representing deformation that occurred during a humidity change of about 0.2 % rh at ca. 75 % rh: Progress of decay is visible in upper part of previously well-attached area*

*Fig. 10. Video-holographic subtraction image with resulting fringe patterns representing deformation that occurred during a humidity change of about 0.2 % rh at ca. 60 % rh: further progress of deterioration in previously well attached area*

*Fig. 11. Video-holographic subtraction image with resulting fringe patterns representing deformation that occurred during a humidity change of about 0.2 % rh at ca. 44 % rh: final state of deterioration*

*Fig. 12. Direct camera image showing test samples of experiment 5 after finishing the experiment: previously well-fixed area (mid-right part of the image) shows detachment and cracks (hardly visible due to poor quality of scanned image)*

2 ROSSI-MANARESI ET AL. 1979.




7

图 7. 视频全息摄影拍摄的实验 5 的排列。孤立底层碎片位于左上部 (A)，附着良好的区域处于图像的右中部 (B)

图 8. 视频全息摄影的含有衍射带的差值图。在约 94 % rh 时，湿度变化约 0.2 % rh 时产生的变形。没有变形的区域以均匀的强度为标志，与附着良好的区域一致 (参见图 7)

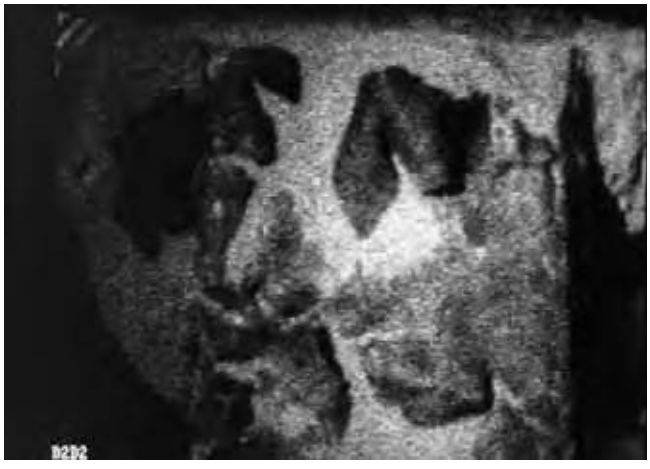
图 9. 视频全息摄影的含有衍射带的差值图。在约 75 % rh 时，湿度变化约 0.2 % rh 后产生的变形。在以前附着良好的区域的上部可见损坏的发展

图 10. 视频全息摄影的含有衍射带的差值图。在约 60 % rh 时，湿度改变约 0.2 % rh 后产生的变形。在以前附着良好的区域的进一步损坏

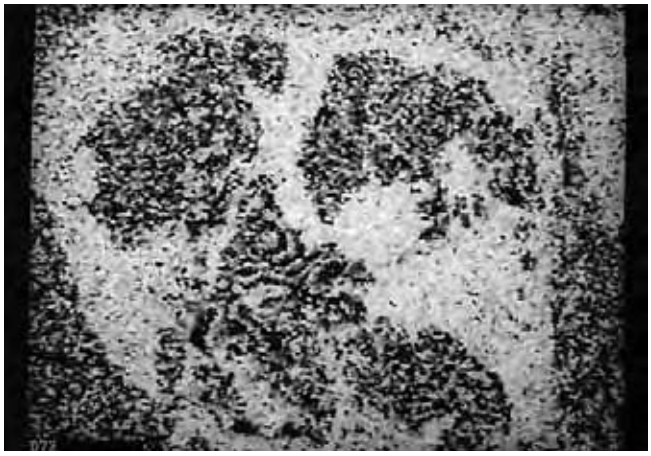
图 11. 视频全息摄影的含有衍射带的差值图。在约 44 % rh 时，湿度改变约 0.2 % rh 期间产生的变形。损坏的最后状态

图 12. 视频全息摄影拍摄的实验 5 结束后的排列。本来附着完好的区域(右中)呈现出剥落和裂纹(由于图像质量欠佳，难辨)

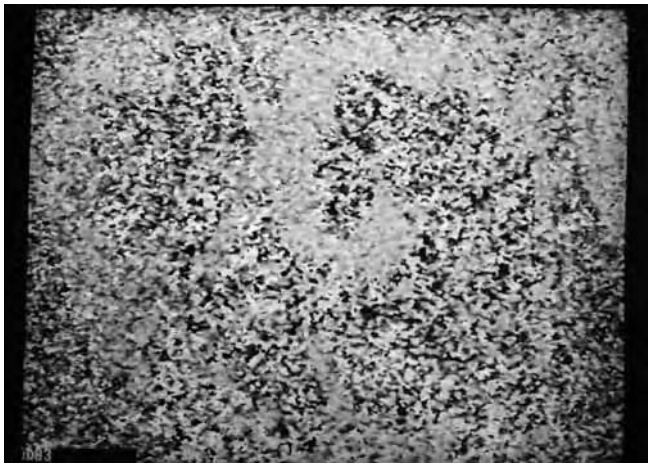
12



▽ 9



10 △ ▽ 11



候箱内湿度之前，样品在 94 % rh 条件下维持了一个半小时。经过湿度处理之后，同时对所有样品进行变形测量。尽管这一时刻气候箱内的温湿度保持恒定，但第一个样品的表面仍在强烈变形，而另两个样品近乎维持不变。显然，第一个样品的底层与基础陶的连接是很薄弱的。对该样品因不能定量标记变形，所以观察的焦点便集中在另外两个样品上。随后，将流过气候箱的空气流的相对湿度慢慢降低到约 40 %，同时记录样品的位移。结果概括如下：在整个过程中，不能精确地测出这两个样品的变形。这并不意味着没有位移发生，因为表面微结构发生的变化乃是可以测定的。原因有以下两个：首先，样品的表面细微结构可能由于解湿作用起了变化。在以前用这种方法测量时，这一效应已为人所知。第二，程度甚微的变形可以说明业已观察到的微结构变化。基于上述原因，无论定性抑或定量的评估均不可能。为了进一步说明原因，有必要把摄像的区域局限在几个小分裂区。

*实验 5*

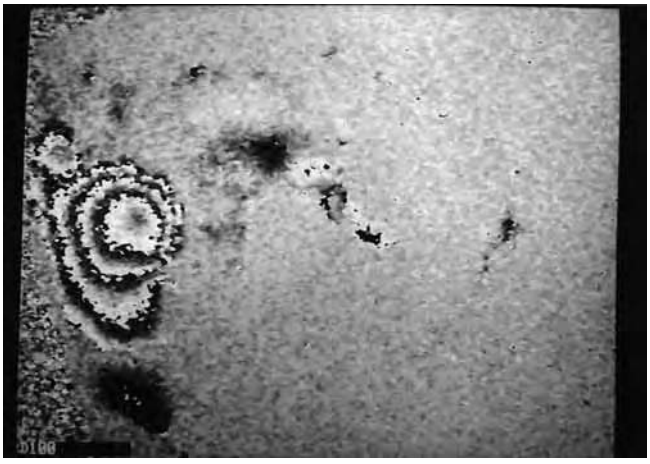
在这个实验中，放入气候箱的是一个部分被颜料层覆盖的陶残片 (4-003/95)，该底层不象前面一个实验呈现出裂纹体系，但在残片上部与陶已脱离，并在移放时开始翘起。该样品曾用三种不同的方法处理过(见表 2)。另外，一个孤立的、局部附有颜料层的底层样品 (3-001a/95) 也被放入气候箱内，其未施彩的一面朝下。让样品在约 94 % rh 条件下过一夜。由于残片的脱落部位和单个底层样品在不同方向上呈现连续位移，所以试过各种方法来稳定其结构，如改变样品在箱内的方位、位置和高度等等。在最初针对单个底色层所做的系列试验中，这样做还屡试不爽，可是，现在却始终不能排除上述区域的短暂运动。尽管如此，仍对样品底层保存且粘附良好的那部分进行变形测量。调查部位的图象如图 7 所示，系由视频全息摄影系统拍摄的。图象左部暗区即孤立底层 (3-001a/95)，实验开始时与陶片(4-003/95) 附着良好的底层位于左部。

为了调查底层附着区(4-003/95 号残片)的活动，将湿度降低到约 44 % rh 。本来附着的底层在这个过程中剥落。图 8-11 记录了延续剥落的过程。图 8 是实验开始时的视频全息照相，该图象显示出 94 % rh 的范畴内因微小湿度变化而产生的表面变化。变化的区域与图 8 中显示变化强度的区域相符。几乎毫无变化的强度代表没有变化的区域。比较一下图 7 和图 8-11，便可把通过衍射图鉴别出来的变化区域列入样品的直接图象。在图 8 中可见一个没有变化的区域，它与残片上附着良好的部分重合。当湿度降低到约 82 % rh 时，以前附着良好的部分开始疏松，并首次出现微裂缝。图 9 是在 75 % rh 范畴内湿度发生小的变化后拍摄的。可以清楚地看到破坏的发展：与开始状态相比，右上部的分离区显然扩展了(参见图 8)。另一个产生变化的区域是沿着近乎斜线方向发展的。图 10 和图 11，分别是在 60 % rh 的范畴和 44 % rh 的范畴内湿度发生小的变化后拍摄的，展示了以后的发展。图 12 为实验结束时直接拍下的样品图象。尽管扫描图象的质量欠佳，但与图 7 比较之后，仍可使人对干燥产生的破坏，获得一个清晰的印象。

Abb. 13. Videoholographisches Differenzbild während des Experiments 6: annähernd konzentrische Beugungsstreifen stellen eine beulenförmige Deformation mit ca. 1,3 µm Höhe dar, entstanden durch eine Feuchteänderung um ca. 0,2 % rF bei ca. 65 % rF; der Bereich der Deformation fällt genau mit einem Farbrest auf dem Fragment zusammen

*Fig. 13. Video-holographic subtraction image during experiment 6: almost concentric fringe system representing a bump-shaped deformation of about 1.3 µm height, that occurred during a humidity change of about 0.2 % rh at ca. 65 % rh; deformed region coincides exactly with the size of the coloured relics*

图 13. 在做实验 6 时用视频全息摄影拍摄的差值图。近乎同心的衍射带代表一个大约 13 µm 高的泡状变形，变形是在约 65 % rh 时，湿度改变约 0.2 % rh 期间产生的。变形区域与残片上残留的彩绘恰好重合



formationsmessungen an allen Fragmenten gleichzeitig durchgeführt. Obwohl Luftfeuchtigkeit und Temperatur zu diesem Zeitpunkt noch konstant gehalten wurden, deformierte sich die Oberfläche des Fragments (3-001b/95) fortgesetzt und beträchtlich, während die anderen beiden Fragmente fast konstant blieben. Offensichtlich war der Kontakt der Grundierung zur Terrakotta nur noch sehr gering. Es konnte keine quantitative Deformation bestimmt werden, so daß die weiteren Beobachtungen auf die restlichen Fragmente beschränkt wurden. Anschließend wurde die Feuchtigkeit der durchströmenden Luft langsam, aber kontinuierlich bis auf ca. 40 % rF gesenkt, während gleichzeitig Veränderungen an den Fragmenten aufgezeichnet wurden. Diese können folgendermaßen zusammengefaßt werden: Die Deformation der beiden Fragmente konnte nicht während des gesamten Vorganges exakt bestimmt werden. Dies bedeutet aber nicht, daß keine Veränderungen stattfanden, da Änderungen in der Mikrostruktur der Oberflächen festzustellen waren. Dafür können zwei Ursachen angeführt werden. Erstens könnte sich die Mikrotopographie der Proben durch Feuchteabgabe verändert haben. Dieser Effekt ist aus früheren Messungen mit dieser Methode bekannt. Zweitens können auch Deformationen in sehr geringem Maßstab eine Erklärung für die beobachteten Veränderungen in der Mikrostruktur sein. Aus den geschilderten Gründen war weder eine qualitative noch eine quantitative Auswertung möglich. Zur näheren Aufklärung der Ursachen wäre die Beschränkung des abgebildeten Feldes auf wenige Schollen nötig.

*Experiment 5*

In diesem Experiment wurde ein teilweise mit pigmentierter Malschicht bedecktes Terrakottafragment (4–003/95) in die Klimakammer verbracht. Die Grundierung zeigte zwar kein Rißsystem wie diejenige in Experiment 4, war jedoch im oberen Teil des Fragments vom Untergrund abgelöst und rollte sich bei der Umlagerung auf. Das Fragment war mit drei verschiedenen Methoden behandelt worden (vgl. Tab. 2). Daneben wurde ein einzelnes Stück Grundierung, stellenweise mit pigmentierter Malschicht (Nr. 3–001a/95), auf dem Fragment in der Kammer abgelegt. Die Proben wurden über Nacht bei 94 % rF konditioniert. Da die abgelösten Bereiche auf dem Fragment und die einzelne Grundierungsprobe sich ständig in verschiedene Richtungen verschoben, wurde auf verschiedene Weise versucht, die Anordnung zu stabilisieren (z. B. durch Veränderung von Ausrichtung, Lage und Höhe der Proben in der Kammer usw.) Während solche Manipulationen in der ersten Serie von Experimenten mit einzelnen Grundierungsschollen stets erfolgreich war, konnten hier die flüchtigen Bewegungen der oben genannten Bereiche nicht abgestellt werden. Dennoch wurden die Deformationsmessungen an einem Teil der Probe fortgesetzt, wo die Grundierung noch gut erhalten war und fest haftete. In Abbildung 7 ist der untersuchte Bereich mit der Videoholographie-Kamera aufgenommen. Die dunkle Stelle links ist das einzelne Stück Grundierung (Nr. 3–001a/95). Die zu Beginn des Experiments gut haftende Grundierung auf dem Terrakottafragment (Nr. 4–003/95) liegt links.

Um das Verhalten des anhaftenden Grundierungsbereichs (Fragment 4–003/95) zu untersuchen, wurde die Luftfeuchte auf 44 % rF gesenkt. Die ursprünglich haftende Grundierung löste sich dabei ab. Die fortschreitende Ablösung ist in den Abbildungen 8-11 dokumentiert. Die Abbildung 8 ist ein videoholographisches Bild vom Beginn des Versuchs. Es zeigt die Verfact, at least in some resulting fringe images irregular displacements on small scales seemed to be recognisable. For these reasons neither a quantitative nor a qualitative evaluation was possible. To distinguish between the two possible reasons a reduction in size of the field of view to only a few individual subareas would have been necessary.

*Experiment 5*

In this experiment a terracotta fragment partly covered by pigmented layers (4–003/95) was brought into the climatic chamber. The ground layer of this fragment did not show crack systems like the samples in the previous experiment, but proved to have some only poorly attached areas in the upper part, which rolled up while inserting the sample into the chamber. The fragment had been treated with three different methods as can be seen from Table 2. In addition a separate, partly pigmented layer piece (from sample no. 3–001a/95) was inserted in the chamber on top of the fragment. The samples were conditioned over night at about 94 % rh. Since the detached layer parts and the isolated specimen showed continuous displacements in various directions some efforts were undertaken to stabilise the arrangement, e. g. change of orientation, position, and height of the samples within the chamber. While such procedures had always been successful in the investigation of isolated ground layers (first series of experiments), fluttering of the above-mentioned areas could not be eliminated in this case. Nevertheless, it was decided to continue deformation measurements on that part of the sample where the layer seemed to be well attached and preserved. In Figure 7 an image of the investigated part of the sample is shown taken by the camera of the video-holography system. The dark region on the left part of the image represents the isolated ground layer piece. The well-attached layer identified at the beginning of the experiment is located on the left part of the image.

To investigate the behaviour of the attached region humidity was reduced down to about 44 % rh. It was found that the previously fixed region deteriorated due to the humidity decrease. The progress of deterioration is documented in Figures 8-11. By comparing of Figures 8-11 to Figure 7 it is possible to relate deformed and changed regions identified in the fringe images to the direct image of the sample. Figure 8 is an image from the video-holography method recorded at the beginning of the experiment. The image shows the surface changes due to a small humidity variation at about 94 % rh. Changed regions can be identified by areas which show varying intensity values. Unaffected regions are characterised by nearly constant intensity values. An unaffected part of the surface can be recognised which coincides with the well-attached ground layer part of the fragment. When the humidity was decreased to about 82 % rh parts of the previously well attached region began to loosen and micro-cracks appeared for the first time. Figure 9 was taken after a small variation of humidity around 75 %. The beginning of deterioration can be identified quite well: the upper right part, which was identified as the detached zone, is enlarged as compared to the beginning state in Figure 8. Another affected region appeared first along an almost diagonal line. The Figures 10 and 11, recorded after a small humidity change at about 60 % and 44 %, respectively, demonstrate the development of the decay. Finally, in Figure 12, the direct image of the samples at the end of the experiment is shown. Despite the poor quality of the scanned images, the comparison to Figure 7 gives a good im-

*实验 6*

本系列最后这个实验是针对 5-001/95 号陶片进行的。表面上残留的棕色漆底层用 Bologna Cocktail 进行了处理(见表 2)。将样品置入相对湿度约 60 % 的气候箱内，接着马上提高湿度。令人意外地是，处理过的彩绘层即刻对湿度变化产生反应，检测到的泡状变形区完全与残留彩绘的大小范围一致。加固处理很有可能仅仅将彩绘层的边缘与陶粘附一块。图 13 显示了此阶段获得的衍射图，在处理过的彩绘层的地方，可以辨认出几乎同心的条纹带。这些条纹表示在湿度升高约 0.2 % rh 期间产生的变形。再一个惊人的现象是变形的方向：尽管湿度提高了，但衍射带显示的位移却与观者背道而驰，也就是泡状趋平。

为了进行湿度循环及以相反的方向改变变形，在约 95 % rh 停止升高湿度，并使它最后降到约 58 % rh 。有意思的是，泡状变形方向真的逆转，并略有延迟：反向位移在约 94 % rh 时，大约 8 分钟之后开始(实验至此时，降低湿度 1 % rh 用 8 分钟，后来降低湿度很快)。对整个干燥期间发生的变形，均做了定量记录。泡的最高点的最大偏移约为 280 μm 。假设存在一个线性关系，那么，得到的是约 8 μm/% rh 的负变形速率。此外，处理过的区域似乎很稳定。湿度降到约 60 % 没有看见任何破坏，诸如裂纹或脱粘。湿度刚低于 60 % rh ，此区的变形形状变得不对称。在湿度达到约 58 % 时，至少有一个变形带呈现剧烈的弯曲，这可能暗示分离的开始。

## 保护处理结论

1. 甘油显然能够在一定程度上改善底层的性质(如弹性)。试验证明，在一些加固剂中加入一点甘油，乃是必要的。例如，鱼膘胶若加了甘油，其加固效果会得到改善。
2. 用硅塑纸覆盖处理过的彩绘层表面，并将其用带缠紧的方法，可以减轻底层在干燥期间发生的卷曲，并有利于时间长了出现剥落的底层的加固。
3. 使用丙烯酸酯树脂与硅树脂的混合剂 (Bologna Cocktail)，结果很有希望：它可以施用于加固色调较暗的底色层。颜色变化和表面光泽也许能够通过进一步稀释混合剂得到减弱。
4. 把加有甘油的鱼膘胶加固法与包扎干燥法结合起来，看来为加固损坏的彩绘层指出了一条新路。
5. 由于湿度变化，底色层与陶俑表面会发生严重的剥离，为了研究这一剥离过程，试验表明，视频-全息摄影法与气候箱相结合，不失为一个行之有效的方法。用它能早在看见变化之前，就可测出损害的开始和发展，而且至少能够在部分范围内回答，哪些加固剂适用以及它们的作用如何。通过对残留彩绘泡状的定量评价，可以从数字上确定材料常数，用其它方法，很难奏效。
6. 由于材料的不同，这里得到的结果不能随意照搬到其它的残片上。

(英译中：张志军　　德中校对：陈钢林)

änderungen der Oberfläche nach einer geringen Änderung der Luftfeuchte im Bereich von 94 % rF. Veränderte Bereiche entsprechen veränderten Intensitäten. Nicht veränderte Bereiche sind durch kaum veränderte Intensitäten gekennzeichnet. Der Vergleich zwischen Abbildung 7 und den Abbildungen 8-11 erlaubt, durch Beugungsbilder identifizierte veränderte Bereiche dem direkten Abbild der Probe zuzuordnen. Es ist ein nicht veränderter Bereich zu sehen, der mit dem gut haftenden Bereich auf dem Fragment zusammenfällt. Beim Verringern der Luftfeuchte auf ca. 82 % rF begann sich der vorher gut haftende Bereich abzulösen und es traten zum ersten Mal Mikrorisse auf. Die Abbildung 9 wurde bei einer kleinen Änderung der Luftfeuchte im Bereich von 75 % rF aufgenommen. Die Entwicklung des Schadens läßt sich gut verfolgen: Der abgelöste Bereich oben rechts hat sich im Vergleich zum Anfang vergrößert (vgl. Abb. 8). Ein weiterer veränderter Bereich hat sich entlang einer fast diagonalen Linie entwickelt. Die Abbildungen 10 und 11, aufgenommen bei kleinen Änderungen der Luftfeuchte im Bereich 60 % rF bzw. 44 % rF zeigen die weitere Entwicklung. Die Abbildung 12 schließlich ist wieder ein direkt aufgenommenes Bild der Proben am Ende des Experiments. Trotz der schlechten Bildqualität gibt ein Vergleich mit Abbildung 7 einen guten Eindruck von den Schäden, die durch die Trocknung entstanden sind.

*Experiment 6*

Im letzten Experiment der Serie wurde das Terrakottafragment 5-001/95 untersucht. Die Restflächen von brauner Lackgrundierung wurden mit Bologna Cocktail behandelt (siehe Tab. 2). Das Fragment wurde in die Kammer bei ca. 60 % rF gebracht und sofort anschließend wurde die Luftfeuchte erhöht. Überraschenderweise reagierte die Farbschicht unmittelbar auf die Feuchteänderung. Man entdeckte eine beulenförmige Deformationszone, die sich genau mit dem Farbrest deckte. Wahrscheinlich hat die Festigung nur die Ränder der Farbschicht mit dem Untergrund verbunden. Die Abbildung 13 zeigt das in diesem Stadium erhaltene Beugungsbild, ein fast konzentrisches Streifenmuster an der Stelle der behandelten Malschicht. Die dargestellten Streifen illustrieren die Deformation durch einen Anstieg der Luftfeuchte um ca. 0,2 % rF. Weiterhin erstaunlich ist die Richtung der Deformation. Obwohl die Feuchtigkeit gesteigert wurde, zeigten die Beugungsstreifen eine Bewegung vom Beobachter weg, also eine Abflachung der Beule.

Um einen Feuchtezyklus und eine Deformation in die Gegenrichtung zu erzielen, wurde die Luftfeuchteänderung bei 95 % rF umgekehrt und bis auf 58 % rF gesenkt. Interessanterweise kehrte sich die Deformationsrichtung der Beule tatsächlich um, und zwar mit einer gewissen Verspätung: Die Deformation begann bei ca. 94 % rF und ca. 8 Minuten später (zu diesem Zeitpunkt lag die Rate bei ca. 0,125 % rF in der Minute, später wesentlich höher). Die auftretenden Deformationen wurden über die gesamte Trocknungsperiode quantitativ aufgenommen. Die maximale Auslenkung am höchsten Punkt der Beule betrug ca. 280 µm. Unter Annahme einer linearen Beziehung erhält man daraus eine negative Deformationsrate von ca. 8 µm/% rF. Darüber hinaus schien der behandelte Bereich sehr stabil zu sein. Die Absenkung der Feuchte bis ca. 60 % rF führt zu keinem erkennbaren Schaden (z. B. Risse oder Ablösungen). Gleich unterhalb 60 % rF wurde die Form der Deformation an dieser Stelle asymmetrisch. Bei ca. 58 % rF zeigte mindestens ein Deformationsstreifen eine scharfe Biegung. Dies könnte ein Hinweis auf beginnende Ablösung sein.

pression of the damages which occurred due to the humidity decrease.

*Experiment 6*

In this last experiment the terracotta fragment 5-001/95 was investigated. The small relics of brown colour remaining on the surface were treated with Bologna Cocktail (see Table 2). The specimen was inserted in the climatic chamber at a relative humidity of about 60 % rh. After the chamber was loaded the humidity was increased at once. Surprisingly, the treated colour layer instantaneously reacted to the humidity change. A bump-shaped deformation zone was detected which coincides exactly with the size of the coloured relics. This was not expected and it was assumed that the treatment led only to a bonding of the boundaries of the coloured layer. Figure 13 shows the resulting fringe patterns at this stage: an almost concentric fringe system at the location of the treated part of the layer can be recognised. The fringes represent the deformation which occurred during a humidity increase of about 0.2 % rh. A further very astonishing point is the direction of the deformation: although the humidity was increased the fringes show a displacement away from the observer, i. e. a bump-shaped deformation into the surface plane.

To perform a humidity cycle and to verify deformation in the opposite direction the humidity increase was stopped at about 95 % rh and was decreased again, down to a final value of about 58 % rh. It was very interesting that indeed the deformation direction inverted after a small delay: the reverse displacement started at about 94 % rh and 8 minutes after decreasing the humidity (at this point of the experiment the humidity decrease was c. 0.125 % rh per minute; later on the decrease was much faster). The occurring deformations were registered quantitatively over the whole decreasing period. A maximum deformation of about 280 µm, which is equal to the height of the bump, was found. If a linear behaviour is assumed a negative deformation rate of about 8 µm/% rh is obtained.

Furthermore, the treated region seemed to be very stable. Humidity decrease down to about 60 % rh did not lead to any detectable kind of damages such as cracks or detachments. Just below 60 % rh deformation in this area became more asymmetrical. At about 58 % rh at least one deformation fringe showed a sharp bending. This might indicate the onset of deterioration. Unfortunately, the experiment had to be finished at that point and the above mentioned presumption could not be verified reliably.

**Conclusions from Conservation Treatments**

1. Obviously, glycerine is able to improve the properties of the ground layer, especially the elasticity, to a certain extent. The addition of some glycerine to several adhesives proved recommendable; e. g. the consolidating effects of sturgeon glue were improved with an addition of glycerine (fragments 4–003, 4–004b, 4–008, 4–010/95).
2. The ‘bandage drying’ procedure, in which the surface of the treated coloured layer is covered with silicone paper and wrapped tightly with a bandage, can reduce the rolling up of the ground layer during the drying and is favourable for the consolidation of pieces of ground layer which are peeling off in the course of time (fragments 4–001, 4–010, 4–011/95).

**Schlußfolgerungen**

1. Glycerin verbessert offenbar die Eigenschaften der Grundierung (z. B. Elastizität) bis zu einem gewissen Grad. Es erwies sich als notwendig, etwas Glycerin einigen Festigungsmitteln zuzugeben. So konnte z. B. die Festigungswirkung von Störleim durch Glycerinzugabe verbessert werden.
2. Das Abdecken der pigmentierten Schicht mit Siliconpapier und festes Einwickeln mit einer Bandage kann das Aufrollen der Grundierung während der Trocknung unterdrücken. Diese Methode ist damit für die Festigung solcher Grundierungsbereiche geeignet, die sich im Lauf der Zeit ablösen.
3. Das Gemisch aus Acrylharz und Siliconharz (Bologna Cocktail) brachte vielversprechende Ergebnisse: Es kann zur Festigung dunkel gefärbter Grundierungsschichten aufgetragen werden. Farbänderung und Oberflächenglanz können wahrscheinlich durch stärkere Verdünnung des Mittels reduziert werden.
4. Die Kombination aus Festigung mit Störleim-Glycerin-Lösung und der Bandagentrocknung wird als ein weiterführender Weg zur Festigung gefährdeter Farbschichten angesehen.
5. Es konnte gezeigt werden, daß die Videoholographie in Verbindung mit einer Klimakammer eine gut geeignete Methode ist, um die tiefgreifenden Ablösungsprozesse der Grundierung von der Terrakottaoberfläche infolge von Feuchteänderung zu untersuchen. Beginn und Fortschritt des Zerfalls konnten dargestellt werden, lange bevor sichtbare Veränderungen eingetreten waren. Fragen nach Wirkung und Eignung von Festigungsmitteln konnten zumindest teilweise beantwortet werden. Mit der quantitativen Auswertung an einem blasenförmigen Fassungsrest konnten sonst nur schwer zugängliche Materialkonstanten zahlenmäßig bestimmt werden.
6. Wegen der Heterogenität des Materials sind die erhaltenen Ergebnisse nicht ohne weiteres auf andere Fragmente übertragbar.

3. A combination of the consolidation method with sturgeon glue and glycerine with the method of bandage drying is considered to be a promising way of further experiments for the conservation of endangered paint layers (fragment 4-010/95).
4. The mixture of acrylic and silicone resins called Bologna Cocktail gave promising results: It may be applied to the consolidation of ground layer dark in tone. The colour change and surface varnish probably could be reduced by further dilution of the mixture.
5. It was shown that video-holography in combination with a climatic chamber is a very well suited method for studying various severe delapidation processes acting on ground layer pieces and fragments of terracotta warriors during humidity changes. The onset and progress of decay could be detected long before damages became visible by bare eye. Questions concerning the influence and suitability of conservation treatments could at least partly be answered. By quantitative evaluation of a bump-shaped deformation of a coloured relic the determination of material constants could be achieved.
6. Because of the heterogeneity of the substrate and the complexity of the problem the obtained results should not be transferred easily to other fragments.

赫尔姆　周铁　蒂美　何帆

# 1996 / 1997 年度彩绘保护实验的进展

Farbig gefaßter Kopf eines Kriegers
*Polychrome head of a warrior*
彩陶俑头

## 彩绘损坏机理及保护原理

### 彩绘层损坏机理

在秦俑彩绘保护方面，经过数年研究，已经查明彩绘损坏的主要原因如下：颜料颗粒之间以及彩绘各层间的粘附力很微弱，特别是底层（生漆）对失水非常敏感，在干燥过程中底层剧烈收缩，由此引起的高内应力导致了底层起翘卷曲、脱离陶体。

### 前期保护实验

在前期保护实验[1]中，已澄清以下问题：
1. 发现不但低分子量的醇类（如乙醇、叔丁醇、甘油）可以渗入底层，而且较高分子量的聚乙二醇也能渗入。相反，糖类（蔗糖）或甘露醇似乎不能进入底层漆的结构中。
2. 单纯用加固剂施于彩绘表面，不能将其有效地固定于陶上（如用 Bologna Cocktail 等可溶性聚合树脂处理）。加固剂与抗皱缩剂混合应用（如 Bologna Cocktail + PEG 400），其效果也同样不佳。

### 1996 / 97 年度保护实验的思路

根据上述问题，底层理想的处理方法必须同时满足下列两点：
1. 减弱或阻止因干燥引起的皱缩。
2. 将底层固定于陶上（加固）。加固剂应能渗至底层和陶表面之间。

1996 / 97 年间，临潼秦俑博物馆的两位修复师来巴伐利亚州文物保护局短期工作。逗留期间，针对底层保护，用携带来的秦俑残片做了进一步的实验。因为物理干燥方法（如冷冻干燥、微波干燥、室温干燥等）在此前的实验中均被证明对底层脱水不适用，所以本次实验以化学方法为主。由于加固必须在陶片潮湿时进行，所以保护剂应是水溶性或水基分散型的。

1 Siehe Cristina Thieme, *Katalog der Fragmente*, und Stefan Simon/Zhang Zhijun/Zhou Tie, *Konservierung 1995 – Testreihen und Erfolgskontrolle*, in diesem Arbeitsheft.

*

1 See Cristina Thieme, *Catalogue of Fragments*, and Stefan Simon/Zhang Zhijun/Zhou Tie, *Conservation 1995 – Test Series and Quality Control*, in this publication

*

1 请见蒂美：残片编目和西蒙、张志军、周铁：1995 年度保护 – 实验和成果检验。

**Christoph Herm, Zhou Tie, Cristina Thieme, He Fan**

# Ergebnisse der Konservierungstestreihen 1996/97

## *Results of Conservation Test Series 1996/97*

### Grundsätzliches zur Schädigung und Konservierung

Schadensprozesse in den Malschichten

Jahrelange Untersuchungen zur Konservierung der polychromen Tonkrieger des ersten Kaisers Qin Shihuang ergaben, daß die Schadensursache für den Verlust der Fassung in der geringen Haftung sowohl innerhalb der pigmentierten Schicht als auch zwischen den Malschichten liegt. Insbesondere die Grundierung ist äußerst empfindlich gegenüber Feuchtigkeitsverlust, indem sie beim Trocknen extrem schrumpft. Aufgrund der sich entwickelnden starken inneren Spannung rollt sich die Grundierung auf und löst sich vom Terrakottauntergrund.

Frühere Konservierungsexperimente

Bei früheren Konservierungsexperimenten[1] ergaben sich die folgenden Beobachtungen:

1. Eine Quellung der Grundierung ist sowohl mit hochmolekularen Polyethylenglycolen (PEG) als auch niedermolekularen Alkoholen (z. B. Ethanol, t-Butanol, Glycerin) möglich. Dagegen scheinen sich Saccharose (Rohrzucker) oder D-Mannit nicht in die Lackstruktur der Grundierungsschicht einzulagern.
2. Das Auftragen von Festigungsmitteln auf die Oberfläche der Polychromie führte nicht zu einer Fixierung auf der Terrakotta (Behandlung mit gelösten Kunstharzen wie z. B. „Bologna Cocktail“). Gleich schlechte Ergebnisse erhielt man mit Mischungen aus Festigungs- und Quellmittel (z. B. „Bologna Cocktail“ + PEG 400).

Konzept der Konservierungstestreihen 1996/97

Aus diesen Beobachtungen folgt, daß eine ideale Konservierungsmethode für die Grundierungsschicht gleichzeitig die folgenden beiden Anforderungen erfüllen muß:

1. Verminderung oder Verhinderung des Schrumpfens beim Trocknen;
2. Klebung der Grundierungsschicht an die Terrakotta („Festigung“). Das Klebemittel muß die Grenzschicht zwischen Grundierung und Terrakotta erreichen.

Während des Arbeitsaufenthaltes 1996/97 der beiden Restauratoren aus dem Terrakottamuseum Lintong im Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege wurden weiterführende Experimente zur Konservierung der Grundierungsschicht an mitgebrachten Fragmenten der Tonkrieger ausgeführt. In diesen Versuchen wurde hauptsächlich die Trocknung mit chemischen Methoden verfolgt, da verschiedene physikalische Methoden (z. B. Gefriertrocknung, Mikrowellentrocknung, Trocknung an der Raumluft) sich als nicht geeignet für die Grundierungsschicht erwiesen hatten. Da die Terrakottafragmente im feuchten Zustand gefestigt werden müssen, sollten die Konservierungsmittel wasserlöslich oder wässrige Dispersionen sein.

### Principles of damage and conservation

Decay of the paint layers

Several years of investigations aimed at conservation of the polychrome terracotta army figures of Qin Shihuang have revealed that the cause of loss of the polychromy is the weak adhesion of the pigment particles to each other as well as weak adhesion between the paint layers. The ground layer in particular is very sensitive to the loss of water. During drying the ground layer shrinks extremely. The development of high internal stress from shrinking causes the ground layer to roll up and detach from the supporting terracotta.

Earlier conservation experiments

Earlier conservation experiments[1] revealed the following observations:

1. It was found that it is possible to soak the ground layer with higher polyethylene glycols (PEG) as well as low molecular alcohols (e. g. ethanol, t-butanole, glycerine). In contrast, saccharose (cane sugar) or D-mannite do not seem to enter the lacquer structure of the ground layer.
2. The application of pure consolidating agents to the surface of the polychromy did not bring about an adhesive effect to the terracotta (treatment with dissolved polymer resins, e. g. ‘Bologna Cocktail’). The same poor effects were observed when mixtures of a consolidant and a shrinkage preventing agent were applied (e. g. ‘Bologna Cocktail’ + PEG 400).

Design of conservation experiments 1996/97

Based on these phenomena an ideal conservation treatment for the ground layer must fulfil the two following requirements at the same time:

1. Reduction or prevention of shrinkage due to drying;
2. Adhesion of the ground layer to the terracotta (‘consolidation’). The fixing agent must reach the interface between the ground layer and the terracotta.

During the work sojourn of the two conservators from the Terracotta Museum Lintong in the Bavarian State Department of Historical Monuments in 1996/97 further experiments on conservation of the ground layer were carried out with fragments of the terracotta warriors which they brought.

In these experiments a chemical dehumidification of the ground layer was favoured over physical methods because several physical drying methods had proved to be inappropriate for the ground layer (e. g. freeze drying, microwave drying, air drying at room climate).

As the polychrome fragments must be consolidated in damp condition, the conservation agents must be water soluble or dispersed in water.

| Nr.<br>*no.*<br>编号 | Quellmittel<br>*shrinkage-preventing treatment*<br>膨胀剂 | Behandlung<br>*application*<br>施用法 | Festigungsmittel<br>*consolidating treatment*<br>加固剂 | Behandlung<br>*application*<br>施用法 | Trocknung<br>*drying method*<br>干燥 |
|---|---|---|---|---|---|
| 001/96 | t-BuOH/w<br>(50/80/100 %)<br><br>A: PEG200 + t-BuOH<br><br>B: Glycerin<br>*glycerin*+ t-BuOH<br>甘油 | Tauchbad<br>*immersion*<br>浸渍<br><br>Pinsel<br>*brush*<br>涂刷 | A: 1. Lösung C19<br>*solution C19*<br>溶液 C19<br>2. Acrylat C7/t-BuOH<br>*acrylate C7/t-BuOH*<br>聚丙烯酸酯 C7/t-BuOH<br>B: --- | Pinsel<br>*brush*<br>涂刷 | VP<br>(t-BuOH)<br><br>RC |
| 002/96 | PEG200/w<br>(30/60/80/100 %) | Kompresse<br>pad<br>包扎 | PU-Dispersion C10/PEG200/w<br>PU-dispersion C10/PEG200/w<br>聚氨酯乳液 C10/PEG200/w<br>(12.5 : 30 : 57.5) | Kompresse<br>*pad*<br>包扎 | RC |
| 003/96 | PEG200/w<br>(50/80/100 %) | Kompresse<br>*pad*<br>包扎 | stellenweise PU-Dispersion C1<br>partly *PU-dispersion C1*<br>某些部位聚氨酯乳液 C1 | Pinsel<br>*brush*<br>涂刷 | RC |
| 004/96 | PEG200/w<br>(50/80/100 %) | Tauchbad<br>*immersion*<br>浸渍 | stellenweise Störleim/w (3 %)<br>*partly sturgeon glue/w (3 %)*<br>某些部位 3%鱼鳔胶水溶液 | Pinsel<br>*brush*<br>涂刷 | RC |
| 005a/96 | PEG200/w<br>(50/80/100 %) | Kompresse<br>*pad*<br>包扎 | --- | --- | FD |
| 005b/96 | EtOH/w<br>(30/60/80/100 %) | Tauchbad<br>*immersion*<br>浸渍 | A: PU-Dispersion C1/EtOH<br>*PU-dispersion C1/EtOH*<br>聚氨酯乳液 C1/EtOH<br>B: Acrylat-Dispersion C17/EtOH<br>*acrylic dispersion C17/EtOH*<br>聚丙烯酸酯乳液 C17/EtOH<br>C: Acrylat-Dispersion C12/EtOH<br>*acrylic dispersion C12/EtOH*<br>聚丙烯酸酯乳液 C12/EtOH | Pinsel<br>*brush*<br>涂刷 | RC |
| 005c/96 | --- | --- | A: Bienenwachs Acrylat C7<br>*beeswax* *acrylate C7*<br>蜂蜡乳 聚丙烯酸酯 C7<br>B: Lackgummi/w (20 %); Glycerin<br>*lacquer gum/w (20 %); glycerin*<br>20 % 漆胶水溶液; 甘油<br>C: PEG200/DAP Tungöl/Ethylacetat<br>(80:20) *Tung oil/ethylacetate*<br>桐油 / 乙酸乙酯<br>D: PEG200/DAP Schellackseife<br>(80:20) *saponificated shellac*<br>虫胶十水硼酸钠水溶液 | Pinsel<br>*brush*<br>涂刷 | FD |
| 006/96 | PEG200/w<br>(40/80/100 %) | Kompresse<br>*pad*<br>包扎 | PU-Dispersion C1/PEG200/w<br>*PU-dispersion C1/PEG200/w*<br>聚氨酯乳液 C1/PEG200/w<br>(25 : 40 : 35) | Kompresse<br>*pad*<br>包扎 | RC |

| Nr.<br>*no.*<br>编号 | Quellmittel<br>*shrinkage-preventing treatment*<br>膨胀剂 | Behandlung<br>*application*<br>施用法 | Festigungsmittel<br>*consolidating treatment*<br>加固剂 | Behandlung<br>*application*<br>施用法 | Trocknung<br>*drying method*<br>干燥 |
|---|---|---|---|---|---|
| 007a/96 | Glycerin/w<br>*glycerin/w*<br>甘油 /w<br>(50/80/100 %) | Kompresse<br>*pad*<br>包扎 | --- | --- | FD |
| 007b/96 | Glycerin/PEG1500 (1:1)<br>*glycerin/PEG1500 (1:1)*<br>甘油 /PEG1500 (1:1)<br>(40/60/80/100 %) | Kompresse<br>*pad*<br>包扎 | --- | --- | RC |
| 008/96 | PEG200/w<br>(40/80/100 %) | Kompresse<br>*pad*<br>包扎 | Acrylat-Dispersion C12/PEG200/w<br>*acrylic dispersion C12/PEG200/w*<br>聚丙烯酸酯乳液 C12/PEG200/w<br>(33 : 40 : 27) | Kompresse<br>*pad*<br>包扎 | FD |
| 009a/96 | --- | --- | --- | --- | RC |
| 009b1/96 | --- | --- | --- | --- | FD |
| 009b2/96 | PEG200/w<br>(40/60/80/100 %) | Kompresse<br>*pad*<br>包扎 | Störleim/PEG200/w<br>*sturgeon glue/PEG200/w*<br>鱼膘胶 / PEG200/w<br>(3 : 40 : 57) | Kompresse<br>*pad*<br>包扎 | RC |
| 010/96 | --- | --- | --- | --- | 84 % rh;<br>FD |

w = Wasser
*water*
水

EtOH = Ethanol
*ethanol*
乙醇

t-BuOH = tert. Butanol
*tert. butanol*
叔丁醇

PEG = Polyethylenglycol
*polyethylene glycol*
聚乙二醇

DAP = 1,3-Diaminopropan
*1,3-diaminopropane*
丙二氨

C1 = PU-Dispersion
*PU-dispersion* Kremer #7680
聚氨酯乳液

C7 = Acrylat/Xylol
*acrylate/xylene* Motema Finish
聚丙烯酸酯 / 二甲苯

C10 = Acrylat-Dispersion aus Sichuan
*acrylic dispersion from Sichuan*
聚丙烯酸酯乳液(来自四川)

C12 = Acrylat-Dispersion
*acrylic dispersion* Motema WPC
聚丙烯酸酯乳液

C19 = Methyltrimethoxysilan + Paraloid B 72 in Lösungsmittelgemisch
*methyltrimethoxysilane + Paraloid B 72 in solvent mixture*
甲基三甲氧基硅 + Paraloid B 72 于混合溶剂中

FD = Gefriertrocknung
*freeze-drying*
冷冻干燥

RC = Raumluft
*room climate*
室内气候干燥

BD = Kompresse
*bandage*
包扎干燥

VP = Dampfphase im Exsikkator
*vapour phase in* exsiccator
试样在干燥器中处于试剂气相

Tab. 1. Übersicht über die Konservierungsversuche an Terrakottafragmenten

*Tab. 1. Compilation of different conservation treatments on terracotta fragment*

表 1. 陶块不同保护处理法汇编

## 结果

理细节请见表 1 以及《残片编目》[1]。各残片的处理结果请见彩图图片说明。

## 结论

运用到 F-006/96 和 F-008/96 两块陶片上的保护方法可以认为是截止目前最好的方法。这种方法采用抗皱缩剂和加固剂混合液对陶片进行多步包覆处理。对这两块陶片呈现的状况，加固剂对漆层与陶体间的粘合力都是足够的，加固后的彩绘层状态稳定。对于陶片 F-006/96 和 F-008/96，漆层在局部范围内没有出现抗皱缩效果。尽管形成了很多裂缝，然而皱缩程度显然要比没用 PEG 处理过的情况轻微。这两块陶片虽都来自同一具陶俑，由于处理过程所用加固剂不同，漆层的变化方式也呈现不同。 F-006/96 号陶片的漆底层产生了若干条大的裂缝，沿着它们又产生了一系列非常小的裂缝 (图 9)，而 F-008/96 号陶片出现的则是一些不规则的大裂缝 (图 11)。产生这种差异的原因之一可能是： F-008/96 号陶片加固之前生漆层已经严重开裂，内应力有所降低。另一方面，两种加固剂的加固效力存在差异。从理论上可得出下列结论：对 F-006/96 号陶片所使用的加固剂 (聚氨酯乳液) 比 F-008/96 号陶片使用的加固剂 (聚丙烯酸丁酯乳液) 有更高的加固力。为了进一步比较加固剂性能，应当用相同的漆层再度进行对比实验。

参照文献中饱水木材的处理经验，针对秦俑彩绘底层，聚醚类物质特别是聚乙二醇 (简称 PEG) 被认为不但是脱水剂而且是抗皱缩剂。在一系列基础实验中我们发现，倘若用一种纯的浸润剂与潮湿漆层接触，由于渗透作用，漆层中水分与该种浸润剂的交换将不协调。在这种情况下，可以观察到漆层的皱缩与卷曲现象与自然干燥时相似。根据饱水木材的脱水加固方法，只有运用逐级升高浓度至百分之百的办法，置换作用才能缓慢产生。我们将这种方法试用于秦俑彩绘底层的处理上，实现了彩绘生漆层结构中的水分与浸润剂的安全交换。这种扩散过程发生得相对缓慢，因此每一步处理都需要几天时间。平均分子量为 200 u 的 PEG (简称 PEG 200) 在渗透速度和渗透稳定性两方面表现出了最好的协同效果。

实验中，两种化学结构不同的聚合物乳液在逐级置换的第一步产生了相似的加固作用，它们是：聚氨酯 (PU) 乳液 (牌号为 Kremer 7680，施用陶片为 F-002/96 和 F-006/96) 和聚丙烯酸丁酯乳液 (牌号为 Motema WPC，施用陶片为 F-008/96)。另外，采用同种处理过程的鱼鳔胶没有取得粘结效果 (参见陶片 F-009b/96)。

## 彩图 XVII/XVIII

图 1. 陶片 F-002/96，处理之前

图 2. 陶片 F-002/96，陶片细部。陶体上的原始指纹，系原制作过程中秦代工匠将甲带压贴至甲片上时所留下的指纹

图 3. 陶片 F-002/96，处理后。用 PEG 200 + 聚氨酯乳液混合液经逐级提高浓度包覆处理后，该陶片在临潼的室内环境中暴露了一年。彩绘层的粘附性很好，外观新鲜纯净。漆层平展，色泽没有变化。有些反光的区域可能是加固剂的不匀聚集所至。漆层紧紧地贴于陶上，粘附性较好。因而，该处理结果是成果的

图 4. 陶片 F-003/96，处理前

图 5. 陶片 F-003/96，处理后。该陶片曾用 PEG 200 + 聚氨酯乳液混合液经逐级提高浓度包覆处理，然后在临潼的室内环境中暴露了一年。连甲带上的红色颜料层与底层粘附良好，颜料层有部分损失。大多数甲片上的漆层平展且与陶的粘附性良好。个别甲带上的漆层有轻微起翘。这种处理取得的抗皱缩效果较好，颜料层及漆层稳定。但该陶片看上去仍然有些潮湿，表面残留有颗粒较细的土壤，这对外观效果有一定影响

图 6. 陶片 F-005a/96，处理前

图 7. 陶片 F-005a/96，处理后。该陶片曾用 PEG 200+ 聚氨酯乳液混合液经逐级提高浓度包覆处理，然后在临潼的室内环境中暴露了一年。连甲带上的颜料层与底层粘附良好，虽出现了一些很细的裂纹，但没有卷曲。甲片上的漆层大部分很平展，但与陶的粘附力较弱。这种处理所取得的抗皱缩效果显著。该陶片外观潮湿

图 8. 陶片 F-006/96，处理前。部分陶表面上留有用浅灰色无机材料填补的原始痕迹。出土后陶片上只残留部分漆层。腰带部位漆层较厚并绘有几何图饰。袍部漆层较薄

图 9. 陶片 F-007/96，处理后。该陶片曾用 PEG 200+ 聚氨酯乳液混合液经逐级提高浓度包覆处理，然后在临潼的室内环境中暴露了一年。经观察，底层和袍部色彩自然，且无卷曲，与陶的粘附力较强。腰带上和袍部漆层出现了许多细小裂纹。漆层表面有些许反光点，可能是因加固剂不均匀聚集所致。该陶片外观干燥，抗皱缩剂和加固剂的效果在这一实验中得到了充分体现。我们认为这种方法在该陶片上取得了成功

图 10. 陶片 F-008/96，处理前。出土后不久，该陶片上较厚的漆层便彻底损坏：漆层发生皱缩、卷曲，出现裂缝

图 11. 陶片 F-008/96，处理后。该陶片曾用 PEG 200+ 聚氨酯乳液混合液经逐级提高浓度包覆处理，然后在临潼的室内环境中暴露了一年。漆层绝大部分平展，与陶体的粘合力很强，但出现很多裂缝。参比该陶片在处理前的状态，保护的效果是显著的。由此看来，即使对严重开裂的漆层，这种方法也能使其粘结于陶上并且很平展

## Farbtafeln XVII/XVIII

Abb. 1. Fragment 002/96 vor der Behandlung

Abb. 2. Detail aus Fragment 002/96; Fingerabdruck in der Terrakotta, der beim Andrücken der Applikation (Band) entstand

Abb. 3. Fragment 002/96 nach der Behandlung; konserviert mit PEG 200 und Polyurethan-(PU-)Dispersion im stufenweisen Verfahren mit Kompressen, ein Jahr lang dem Raumklima in Lintong ausgesetzt: die pigmentierte Schicht scheint gut zu haften, die Lackgrundierung ist flach bei unveränderter Farbe; bei im allgemeinen guter Haftung; einige glänzende Stellen stammen von einer Anreicherung des Festigungsmittels; erfolgreiche Behandlung

Abb. 4. Fragment 003/96 vor der Behandlung

Abb. 5. Fragment 003/96 nach der Behandlung; konserviert mit PEG 200 im stufenweisen Verfahren mit Kompressen; ein Jahr lang dem Raumklima in Lintong ausgesetzt: die pigmentierte Schicht haftet gut auf der Grundierung; im allgemeinen ist die Lackschicht auf der Panzerung flach und haftet gut auf der Terrakotta; stellenweise rollt sie sich leicht auf; die Behandlung führte zu einer starken Verminderung der Schrumpfung, die Farb- und Lackschichten bleiben stabil, das Fragment macht einen feuchten Eindruck, verbliebene feine Erdteilchen beeinträchtigen das Erscheinungsbild

Abb. 6. Fragment 005a/96 vor der Behandlung

Abb. 7. Fragment 005a/96 nach der Behandlung, konserviert mit PEG 200 im stufenweisen Verfahren durch Eintauchen; ein Jahr lang dem Raumklima in Lintong ausgesetzt: die rot pigmentierte Schicht haftet gut auf der Grundierung, die sich zwar leicht ablöst, aber nicht aufrollt; die Lackschicht auf der Panzerung ist größtenteils flach, haftet aber nur schwach auf der Terrakotta; die Behandlung führte zu einer deutlichen Verminderung der Schrumpfung; das Fragment macht einen leicht feuchten Eindruck

Abb. 8. Fragment 006/96 vor der Behandlung: stellenweise ist eine hellgraue, anorganische Glättschicht zu sehen; nach dem Ausgraben konnte nicht die gesamte Lackschicht gehalten werden; auf dem Gürtel ist die Lackschicht relativ dick und mit einem geometrischen Muster bemalt, auf dem Gewand ist die Lackschicht dünner

Abb. 9. Fragment 006/96 nach der Behandlung, konserviert mit PEG 200 und Polyurethan-(PU-)Dispersion im stufenweisen Verfahren mit Kompressen, ein Jahr lang dem Raumklima in Lintong ausgesetzt: die Grundierungsschicht ist in der Farbe unverändert, rollt sich nicht auf und haftet fest auf der Terrakotta; sie zeigt eine Vielzahl von Rissen; glänzende Stellen stammen von einer Anreicherung des Festigungsmittels; das Fragment macht einen trockenen Eindruck, die schrumpfungsvermindernden und festigenden Behandlungen wirkten ausgezeichnet

Abb. 10. Fragment 008/96 vor der Behandlung: schon kurze Zeit nach der Ausgrabung schrumpfte die relativ dicke Lackschicht auf diesem Fragment vollständig, rollte sich auf und zerriß

Abb. 11. Fragment 008/96 nach der Behandlung, konserviert mit PEG 200 und Polybutylmethacrylat-Dispersion im stufenweisen Verfahren mit Kompressen, ein Jahr lang dem Raumklima in Lintong ausgesetzt: die Lackschicht ist fast vollkommen flach, sie haftet fest auf der Terrakotta und zeigt viele Risse; diese Behandlungsmethode kann also auch eine erheblich zerrissene Grundierungsschicht gut glätten und festigen

## *Colour Plate XVII/XVIII*

*Fig. 1. Fragment 002/96 before treatment*

*Fig. 2. Detail from Fragment 002/96 fingerprint in the terracotta where the ribbon was pressed into the support as the object was made*

*Fig. 3. Fragment 002/96 after step by step treatment with PEG 200 and Polyurethane-(PU-)dispersion using compresses, exposed to the ambient room climate in Lintong for four seasons; the adhesion of the paint layer appears to be good; the lacquer layer is flat; its colour is unchanged; there are some glossy areas which are a result of uneven accumulation of the consolidant; the lacquer layer is tightly connected to the terracotta, the adhesion in general is good; successful procedure.*

*Fig. 4. Fragment 003/96 before treatment*

*Fig. 5. Fragment 003/96 after step by step treatment with PEG 200 using compresses, exposed to the ambient room climate in Lintong for four seasons: the paint layer on the red ribbon shows good adhesion to the ground layer; in general the lacquer layer on the armour pieces is flat and shows good adhesion to the terracotta; parts of the lacquer layer on the armour pieces curl slightly; the shrinkage preventing effect of the treatment is good, the paint and lacquer layers still remain stable; all in all the fragment appears to be a bit damp, remaining fine particles of soil impair the appearance*

*Fig. 6. Fragment 005a/96 before treatment*

*Fig. 7. Fragment 005a/96 after step by step treatment with PEG 200 by immersion exposed to the ambient room climate in Lintong for four seasons: the red pigment layer on the armour ribbon shows good adhesion to the ground layer where some narrow cracks occurred, but without curling; the lacquer layer on the armour pieces is mostly flat but adheres poorly to the terracotta; the shrinkage-preventing effect by the treatment is pronounced; the fragment appears to be damp*

*Fig. 8. Fragment 006/96 before treatment: on parts of the terracotta surface an original light grey inorganic filling material can be seen; not all of the lacquer layer remained on the fragment after excavation, the lacquer layer on the waist belt is relatively thick and decorated with a painted geometrical pattern, on the robe the lacquer layer is thinner*

*Fig. 9. Fragment 006/96 after step by step treatment with PEG 200 and Polyurethane-(PU-)dispersion using compresses, exposed to the ambient room climate in Lintong for four seasons: the colour of the ground layer looks unchanged and no curling is observed, the adhesion to the terracotta is strong; it shows a large amount of narrow cracks; some glossy points have formed which come from uneven accumulation of the consolidant; the fragment appears to be dry, the shrinkage-preventing agent and consolidant functioned exellently in this experiment*

*Fig. 10. Fragment 008/96 before treatment: the relatively thick lacquer layer on the fragment remained whole for only a short after excavation: then it shrank, rolled up and exhibited big cracks*

*Fig. 11. Fragment 008/96 after step by step treatment with PEG 200 and Polybutylmethacrylate-dispersion using compresses, exposed to the ambient room climate in Lintong for four seasons: the lacquer layer is almost flat; its adhesion to the terracotta is strong, the layer shows many cracks; this method can very effectively stick and flatten even a seriously cracked lacquer layer*

△ 1

△ 2

▽ 3

△ 4

5 ▽

△ 6

△ 7

△ 8

△ 9

10 ▽

11 ▽

经过最后一步处理即100%的PEG 200浸泡后，陶片可暴露于室内环境中。它们缓慢地干燥，上面附着的生漆层与陶质底层不会有大的脱离。经历了临潼1997年很大的环境温湿度变化，被处理过的生漆层依然保持稳定，足以证明这一点。

（英译中：周铁、何帆）

**Ergebnisse**

Einzelheiten zu den Behandlungen sind der Tabelle 1 sowie dem „Katalog der Fragmente“[1] zu entnehmen. Die Ergebnisse für die einzelnen Fragmente sind in den Bildlegenden zu den Farbtafeln XVII und XVIII beschrieben.

**Schlußfolgerungen**

Die Konservierungsmethode, die an den Fragmenten 006/96 und 008/96 angewendet wurde, kann als die bislang beste gelten. Stufenweise wurde ein Quellmittel in aufsteigender Konzentration zusammen mit einem Festigungsmittel mittels Kompressen aufgebracht. In beiden Fällen ist die Haftung der Lackschicht auf der Terrakotta ausreichend, jedoch nicht die schrumpfungsvermindernde Wirkung der Behandlung. Es haben sich Rißsysteme gebildet. Dennoch ist die Schrumpfung deutlich geringer als ohne Behandlung mit PEG. Obwohl diese Fragmente von der selben Figur stammen, reagierte die Lackschicht auf die Behandlung unterschiedlich. Auf dem Fragment 006/96 bildeten sich wenige große Risse, die von einem dichten Netz viel kleinerer Risse durchzogen sind (Abb. 9). Dagegen zeigt das Fragment 008/96 ein gleichförmiges System großer Risse (Abb. 11). Deshalb könnte die Lackschicht auf letzterem Fragment eine geringere innere Spannung nach dem natürlichen Schrumpfen aufweisen als diejenige des Fragments 006/96. Zum anderen könnte eine unterschiedliche Klebekraft der beiden Festigungsmittel eine Rolle spielen.

Unter Berücksichtigung der Literaturangaben zur Naßholzkonservierung schien die Stoffgruppe der Polyether, insbesondere die Polyethylenglycole (PEG), sowohl zur Verminderung der Schrumpfung als auch zur Entwässerung der Lack-Grundie-

rungsschicht der polychromen Tonkrieger geeignet zu sein. In einer Reihe von Vorversuchen fanden wir heraus, daß bei der Behandlung mit reinem Quellmittel das Wasser den feuchten Lack aufgrund von Osmose lediglich verläßt, ohne daß ein anderer Stoff eingelagert wird. Dabei wurde ein Schrumpfen und Aufrollen der Schicht, ähnlich wie bei der Trocknung an der Luft, beobachtet. Wie im Fall von Naßholz findet ein Austausch gegen das Quellmittel nur statt, wenn dieses stufenweise mit ansteigender Konzentration bis 100 % angewendet wird. Diese Methode wurde auf die Lackschicht der Tonkrieger übertragen. Auf diese Weise wurde das Wasser in der polymeren Lackstruktur gegen das Quellmittel ausgetauscht. Dieser Diffusionsprozeß verläuft wahrscheinlich relativ langsam. Deshalb benötigte jeder Schritt einige Tage. PEG mit einer mittleren Molekülmasse von 200 (PEG 200) war der beste Kompromiß zwischen der Tränkungsgeschwindigkeit und der Stabilität der Einlagerung.

In den Versuchen wirkten zwei Arten chemisch unterschiedlicher Mittel festigend, wenn sie in der ersten Stufe in Verbindung mit einer niedrigen Konzentration an PEG200 (40 %) eingesetzt wurden: Polyurethan-(PU-)Dispersion (Kremer 7680, Fragmente 002/96 und 006/96) und Polybuthylmethacrylat-Dispersion (Motema WPC, Fragment 008/96), jeweils in 10 %iger Konzentration (Feststoff). Andererseits zeigt auf die gleiche Weise eingesetzter Störleim (3 %) überhaupt keine festigende Wirkung (Fragment 009b/96).

Nach Einwirkung der letzten Stufe, d. h. reinem PEG 200, konnten die Fragmente der Raumluft ausgesetzt werden. Sie trockneten langsam, ohne daß sich die Grundierung wesentlich vom Untergrund löste. Selbst große Schwankungen der Luftfeuchte und Temperatur während des Jahres 1997 in Lintong hatten keinen Einfluß auf die Stabilität der konservierten Grundierungsschicht.

**Results**

Details of the treatments are given in Table 1. See also the 'Catalogue of the Fragments' in this volume.[1]
The results for each fragment are discribed in the colour plates XVII and XVIII, fig. 3-11.

**Conclusions**

The conservation treatment which has been applied to the fragments no. 006/96 and 008/96 is considered the best method up to now. It is a step by step compress treatment using a shrinkage-preventing agent together with a consolidant. In both cases the adhesion of the lacquer layer to the terracotta is sufficient but the shrinkage-preventing effect is not total. A system of cracks has formed. However, the shrinkage is remarkably less than without treatment with PEG. Although the fragments come from one figure the lacquer layers reacted in different ways in the course of the treatment. On fragment 006/96 a few large cracks formed which are run through by a dense system of much smaller cracks (Fig. 9). In contrast fragment 008/96 shows an uniform system of big cracks (Fig. 11). Thus the lacquer layer on the latter fragment might have a smaller internal stress after natural shrinkage compared to the lacquer layer on fragment 006/96. On the other hand a different sticking potential of the two consolidants used could play a role.

Considering the experience with waterlogged wood described in the literature, the substance group of polyethers, especially polyethylene glycoles (PEG), were supposed to work as shrinkage-preventing agents as well as dehumidifying agents on the lacquer ground layer of the polychrome terracotta army figures. In a sequence of preliminary experiments we found that by treatment in which a pure soaking agent is brought into contact with lacquer, water leaves the damp lacquer due to osmosis without incorporation of another substance. In this case one can observe shrinkage and rolling up of the layer similar to the behaviour when it is dried on the air. As is found in the case of the consolidation of waterlogged wood exchange of the soaking agent takes place only when the agent is applied stepwise with rising concentrations up to 100 %. We applied this method to the lacquer layer on the terracotta warriors. With this method water in the polymer lacquer structure did exchange to the soaking substance. Probably this diffusion process takes place relatively slowly. Thus the process took several days for each step. PEG with a mean molecular mass of 200 (PEG 200) has shown the best compromise between speed of soaking and stability of impregnation.

In the experiments two kinds of dispersions of chemically different polymers showed a consolidating effect when applied in the first step together with a low concentration of PEG 200 (40 %): Polyurethane-(PU-)Dispersion (Kremer 7680, fragments 002/96 and 006/96) and Polybuthylmethacrylate-Dispersion (Motema WPC, fragment 008/96), both in a concentration of 10 % (solid). On the other hand, sturgeon glue (3 %) used in the same way did not have any sticking effect (fragment 009b/96).

After application of the last treatment step, i. e. pure PEG 200 the fragments could be exposed to ambient room climate conditions. They dried out slowly not showing any considerable detachment of the ground layer from the support. Even great changes in relative humidity and temperature during the year 1997 in Lintong did not change the stability of the preserved ground layer.

(Translation from the German by Christoph Herm)

罗格纳　朗哈尔斯　周铁　张志军
容波　布楞斯多福　赫尔姆

# 利用甲基丙烯酸单体和电子辐射的处理方法加固和保护秦始皇兵马俑的彩绘漆层

## 导言

漆彩绘 (东亚漆、日本漆) 的持久保存是一个迄今没有解决的问题，涉及到大量珍贵艺术品。漆层本身具有很大的化学耐抗性和持久的稳固性，但对于许多艺术品而言，漆层从基底的脱落则是限制彩绘寿命的因素，这方面一个著名的例子就是处于中国临潼的中国第一位皇帝秦始皇的兵马俑，它属于最重要的考古发现[1]。在这里，埋在潮湿陶土中的兵马俑的漆层在持续 2200 多年的老化过程中发生了重大变化，当空气湿度降低到 84 %以下时，漆便不可逆转地从基底脱落。为了保住彩绘，甚至在发掘时也要保证有这么高的空气湿度。迄今为止，保护这些彩绘一直是一个尚未解决的问题。为了消除这种对漆的损坏，当今多用将合成树脂涂于表面的处理方法进行加固，用这种方法虽然能够加固漆层，但却无法实现漆层与基底的结合，以致脱落过程会慢慢地继续发展，将漆层与基底加固在一起将会带来一个重大的进步。使用有机单体的想法是由兵马俑博物馆的周铁研究员提议的。单体作为低粘度的液体可以渗透彩绘层、漆层和陶俑。存在的一个问题是将单体聚合，也就是说，将单体凝固。对人造单体进行的预先试验是在慕尼黑路德维希-马克西米连大学的有机化学研究所进行的，在这些试验中对各种不同的单体和聚合方法进行了检验。

## 使用引发剂进行聚合

小单体分子渗入漆和陶俑，随后就用一种引发剂对它们进行聚合。然后，单体就会在漆层中并在漆和陶俑之间之间形成一个持久的网状结构。

使用了以下这些单体：丙烯酸 (A)、甲基丙烯酸 (MA)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、甲基丙烯酸乙酯 (EMA)、甲基丙烯丁酯 (BMA)、二异氰酸甲苯酯 (TDI)、和二苯甲烷二异氰酸酯 (德斯莫杜尔)。使用

1 Herm u. a. 1995, S. 675-684.

*

1 Herm et al. 1995, p. 675-684.

*

1 Herm et al. 1995, 675-684 页。

**Ingo Rogner, Heinz Langhals, Zhou Tie, Zhang Zhijun, Rong Bo, Catharina Blänsdorf, Christoph Herm**

# Festigung und Erhaltung der Qi-Lackschichten der Terrakottakrieger des Qin Shihuang durch Behandlung mit Methacryl-Monomeren und Elektronenbestrahlung

## *Consolidation and preservation of the qi-lacquer layers of the terracotta army of Qin Shihuang by treatment with methacrylic monomers and electron beam curing*

### Einführung

Die dauerhafte Konservierung von Qi-Lack-Fassungen (ostasiatischer Lack, Japanlack, Urushi) war bisher ein ungelöstes Problem, das eine große Zahl wertvoller Kunstwerke betrifft. Während die Lackschicht selbst eine große chemische Beständigkeit und Langzeit-Stabilität aufweist, ist für viele Kunstwerke das Ablösen der Lackschicht vom Untergrund der limitierende Faktor für die Lebensdauer der farbigen Fassungen. Ein berühmtes Beispiel ist hierfür die Terrakottaarmee des Ersten Chinesischen Kaisers Qin Shihuang in Lintong, China, die zu den bedeutendsten archäologischen Funden gehört.[1] Hier haben sich die in feuchter Tonerde eingebetteten Qi-Lackschichten der Tonkrieger im Laufe eines über 2 200 Jahre andauernden Alterungsprozesses stark verändert. Der Qi-Lack löst sich irreversibel vom Untergrund ab, wenn die Luftfeuchtigkeit unter 84 % sinkt. Eine so hohe Luftfeuchtigkeit muß sogar während der Ausgrabung gewährleistet sein, damit die Farbfassungen erhalten bleiben. Bisher war die Erhaltung dieser Farbfassungen eine ungelöste Aufgabe. Zur Behebung solcher Schäden am Lack erfolgt heute vielfach eine Festigung durch Behandlung mit Kunstharzen, welche auf die Oberfläche aufgetragen werden. Hiermit kann zwar die Lackschicht gefestigt werden, eine Verbindung der Lackschicht mit dem Untergrund erfolgt aber nicht, so daß sich der Vorgang des Ablösens langsam fortsetzt. Eine Verfestigung der Lackschicht mit dem Untergrund brächte einen erheblichen Fortschritt. Die Idee, Monomere von Kunststoffen zu verwenden, wurde von Prof. Zhou Tie vom Museum der Terrakottaarmee vorgeschlagen. Monomere durchdringen als niedrigviskose Flüssigkeit die Farbschicht, die Qi-Lackschicht und die Terrakotta. Ein Problem besteht darin, die Monomere zu polymerisieren, d. h. zu verfestigen. Vorversuche mit künstlichen Monomeren wurden am Organisch-Chemischen Institut der Ludwig Maximilians Universität München durchgeführt. Dabei wurden verschiedene Monomere und Polymerisationsverfahren untersucht.

### Polymerisation mit Initiator

Die kleinen Monomer-Moleküle dringen in den Qi-Lack und die Terrakotta ein, anschließend sollen sie mit Hilfe eines Initiators polymerisiert werden. Die Monomere bilden dann ein dauerhaftes Netzwerk in der Lackschicht und zwischen Lack und Terrakotta.

### Introduction

Until now the durable conservation of qi-lacquer layers (East-Asian lacquer, Japanese lacquer, urushi) was an unsolved problem for a large number of valuable works of art. The lacquer layer itself has a high chemical resistance and long-term stability. However the limiting factor for the lifespan of the coloured layers of many works of art is that the underlying lacquer layer detaches from its ground. A famous example is the terracotta army of the First Chinese Emperor Qin Shihuang in Lintong, China, which is one of the most important archaeological discoveries.[1] The qi-lacquer layers of the terracotta warriors were embedded in wet clay for over 2200 years. A continuous ageing process led to strong alterations of the lacquer. If the atmospheric humidity drops below 84 % the qi-lacquer detaches irreversibly from its terracotta base. To preserve the polychromy the humidity has to be kept at this high level even during excavation. The conservation of the coloured lacquer layers was not achieved until now. Today such damages are often treated by a consolidation with synthetic polymers which are applied to the lacquer surface. This treatment can solidify the lacquer layer, however it cannot bring about a firm connection between the lacquer layer and the terracotta support. Thus the detachment slowly advances. It would be a considerable progress, if the lacquer layer could be consolidated onto the terracotta. The idea of using monomers of plastics was first presented by Prof. Zhou Tie from the Museum of the Terracotta Army. Monomers are a liquid of low viscosity which can penetrate the polychrome layer, the qi-lacquer layer and the terracotta. The polymerisation (i. e. the consolidation) of the monomers poses a problems. Preliminary practical polymerisation experiments with artificial monomers were carried out at the Institute of Organic Chemistry of the Ludwig-Maximilians-University in Munich. Different monomers and aspects of polymerisation were investigated.

### Polymerisation with initiator

The small monomer molecules penetrate into the qi-lacquer and the terracotta, where they can be polymerised with an initiator to form a durable network within the lacquer layer and between lacquer and terracotta.

The following monomers were used: acrylic acid (A), methacrylic acid (MA), methylmethacrylate (MMA), ethylmethacrylate (EMA), butylmethacrylate (BMA), toluenyldiisocya-

偶氮二异丁腈 (AIBN)、过氧化苯甲酰 (BPO)、过氧硫酸钾和豉酰这些自由基引发剂在室温下进行聚合是不可能的。使用活化剂 (N, N-二甲基苯胺) 曾导致所不期望的反应混合物发热，丙烯醛基单体过快地透过陶体而在表面上没有留下膜。因此使用了已预先聚合的单体 (预聚合物)。这里，涉及到短链的聚合物，这种聚合物乃是液体的，但却具有较大的粘度。生产是通过 AIBN 加热单体进行的，当获得预期的粘度之后，就中断反应。预先聚合的单体被溶解在叔丁醇、甲醇和丙酮中。叔丁醇证明是用于涂在潮湿陶俑上的最佳溶剂。在这些条件下表明，预先聚合的 EMA 能够取得最佳结果。为了将两种单体的优点相结合，人们生产了不同的丙烯醛基单体的二元共聚物。在所进行的系列研究中，我们发现二元共聚物 EMA/BMA 在潮湿陶俑上的附着效果最佳。

进一步试验的目的，是使用能在室温下快速聚合的始发剂，首推使用紫外 (UV) 线照射。这样就可以用单体代替预聚合物了。由于粘度的提高，预聚合物不可能再渗透漆层。与之相反，单体却很小，能穿透漆，但它们却很快被干燥的陶俑所吸收。

凡是市场上有售的、紫外硬化的聚合混合物，都试过。但这些聚合混合物在试验中却没有表现出令人满意的结果。用紫外线进行硬化的进一步研究，使用的是水溶性单体 HEMA 和 HEA (见图 1)。在进行光聚合的时候，丙烯酸盐 HEA 比甲基丙烯酸盐 HEMA 反应更强烈。但 HEA 是有毒的，并且在聚合之后比聚合后的 HEMA 软。光敏引发剂使用的是 Irgacure 184，有关的化学结构式见图 1。在进行聚合反应时必须隔绝空气中的氧气，这可以通过使用一种惰性气体 (氩气或氮气) 进行。

HEMA 应用于众多产品，柔软的隐形眼镜作为眼镜的代替品是完全用 HEMA 制造的，它的总体达 40%可以吸收水份。这使我们得出结论，聚合产品有透水性，虽然它不再溶于任何溶剂。用在潮湿的陶俑上之后，水可以渗透已聚合的 HEMA-膜并蒸发。这对于其它将表面封闭住的膜来说是不可能的。

为了试验加固剂，我们使用了西汉和秦代的漆样。HEMA 能够渗透秦朝的漆。用一种 HEMA/Irgacure 184 (1 %) 的混合剂对一块漆片进行处理和 UV 照射之后，将它固定在一块玻璃底板上。在漆样的表面形成了一层透明的、有光泽的和持久的膜。漆没有出现任何不良效果并且没有皱缩。但是艺术品的可视形象通过闪光膜而大受损害，由于深层光的加强，对颜色的印象也变了。 UV-光敏电引发剂能够在室温下就聚合所使用的单体。但是，良好的硬透效果却要求 UV 辐射一直深入到漆与陶俑的接触面。然而情况却非如此。因为单体并没有在深色漆片下固定住。由于

偶氮二异丁腈 (AIBN)、过氧化苯甲酰 (BPO)、过氧硫酸钾和豉酰这些自由基引发剂在室温下进行聚合是不可能的。使用活化剂 (N, N-二甲基苯胺) 曾导致所不期望的反应混合物发热，丙烯醛基单体过快地透过陶体而在表面上没有留下膜。因此使用了已预先聚合的单体 (预聚合物)。这里，涉及到短链的聚合物，这种聚合物乃是液体的，但却具有较大的粘度。生产是通过 AIBN 加热单体进行的，当获得预期的粘度之后，就中断反应。预先聚合的单体被溶解在叔丁醇、甲醇和丙酮中。叔丁醇证明是用于涂在潮湿陶俑上的最佳溶剂。在这些条件下表明，预先聚合的 EMA 能够取得最佳结果。为了将两种单体的优点相结合，人们生产了不同的丙烯醛基单体的二元共聚物。在所进行的系列研究中，我们发现二元共聚物 EMA/BMA 在潮湿陶俑上的附着效果最佳。

进一步试验的目的，是使用能在室温下快速聚合的始发剂，首推使用紫外 (UV) 线照射。这样就可以用单体代替预聚合物了。由于粘度的提高，预聚合物不可能再渗透漆层。与之相反，单体却很小，能穿透漆，但它们却很快被干燥的陶俑所吸收。

凡是市场上有售的、紫外硬化的聚合混合物，都试过。但这些聚合混合物在试验中却没有表现出令人满意的结果。用紫外线进行硬化的进一步研究，使用的是水溶性单体 HEMA 和 HEA (见图 1)。在进行光聚合的时候，丙烯酸盐 HEA 比甲基丙烯酸盐 HEMA 反应更强烈。但 HEA 是有毒的，并且在聚合之后比聚

Abb. 1. Strukturformeln der verwendeten Substanzen

*Fig. 1. Structural formulas of the used substances*

图 1. 使用材料的结构分子式

Folgende Monomere wurden verwendet: Acrylsäure (A), Methacrylsäure (MA), Methyl-methacrylat (MMA), Ethylmethacrylat (EMA), Butylmethacrylat (BMA), Toluoldiisocyanat (TDI) und Diphenylmethandiisocyanat (Desmodur). Mit den Radikalstartern Azoisobutyronitril (AIBN), Benzoylperoxid (BPO), Kaliumperoxodisulfat und Campherchinon war keine Polymerisation bei Zimmertemperatur möglich. Die Verwendung eines Aktivators (N, N-Dimethylanilin) führte zu einer unerwünschten Erhitzung der Reaktionsmischung. Acryl-Monomere drangen zu schnell durch die Terrakotta hindurch und hinterließen keinen Film auf der Oberfläche. Deshalb wurden vorpolymerisierte Monomere (Prä-Polymere) verwendet. Dabei handelt es sich um Polymere mit einer kurzen Kettenlänge, welche noch flüssig sind, aber eine größere Viskosität aufweisen. Die Herstellung erfolgte durch Erhitzung von Monomeren mit AIBN, wobei die Reaktion abgebrochen wurde, nachdem die gewünschte Viskosität erhalten wurde. Prä-Polymerisierte Monomere wurden gelöst in tert-Butanol, Methanol und Aceton. Als bestes Lösungsmittel für die Auftragung auf feuchter Terrakotta erwies sich tert-Butanol. Unter diesen Bedingungen zeigte sich, daß präpolymerisiertes EMA die besten Resultate erzielte. Um die vorteilhaften Eigenschaften zweier Monomere zu vereinen, wurden Copolymere verschiedener Acrylmonomere hergestellt. In den durchgeführten Reihenuntersuchungen wurde die beste Haftung auf feuchter Terrakotta beim Copolymer EMA/BMA festgestellt.

Das Ziel weiterer Versuche war, Initiatoren einzusetzen, welche eine schnelle Polymerisation bei Zimmertemperatur ermöglichen, bevorzugt durch Bestrahlung mit ultraviolettem (UV) Licht. Somit können Monomere anstatt von Prä-Polymeren verwendet werden. Aufgrund ihrer erhöhten Viskosität können Prä-Polymere nicht mehr in die Qi-Lackschicht eindringen. Hingegen sind Monomere klein genug, um den Lack zu durchdringen, sie werden jedoch schnell durch die trockene Terrakotta aufgesaugt.

Kommerziell erhältliche, UV-härtende Polymermischungen wurden untersucht. Diese zeigten jedoch im Experiment keine zufriedenstellenden Resultate. Weitere Untersuchungen zur Härtung mit UV-Licht wurden mit den wasserlöslichen Monomeren HEMA und HEA (Abb. 1) durchgeführt. Bei der Foto-Polymerisation ist das Acrylat HEA reaktiver als das Methacrylat HEMA. Jedoch ist HEA giftig und nach erfolgter Polymerisation weicher als polymerisiertes HEMA. Als Fotoinitiator wurde Irgacure 184 verwendet, die zugehörige Strukturformel ist in Abbildung 1 zu finden. Während der Polymerisationsreaktion ist es notwendig, Luftsauerstoff auszuschließen. Dies geschieht durch die Verwendung einer Inertgas-Atmosphäre (Argon oder Stickstoff).

HEMA wird in einer Vielzahl von Produkten verwendet. Weiche Kontaktlinsen werden als Brillenersatz komplett aus HEMA gefertigt und können bis zu 40 % ihrer Masse an Wasser aufnehmen. Dies führt zu dem Schluß, daß das polymerisierte Produkt wasserdurchlässig ist, obwohl es in keinem Lösungsmittel mehr löslich ist. Nach der Anwendung auf feuchter Terrakotta kann Wasser den polymerisierten HEMA-Film durchdringen und verdunsten. Dies ist bei einem Film, der die Oberfläche versiegelt, nicht möglich.

Für die Untersuchung der Festigungsmittel wurden Lackproben aus der West-Han- und der Qin-Periode verwendet. HEMA kann in den Lack aus der Qin-Dynastie eindringen. Eine Lackscholle, die mit einer HEMA/Irgacure 184 (1 %) Mischung behandelt wurde, war nach der UV-Bestrahlung auf einer Glasunnate (TDI) and diphenylmethane-diisocyanate (Desmodur). With azoisobutyronitrile (AIBN), benzoylperoxide (BPO), potassiumperoxodisulfate and campherquinone as radical starter substances the polymerisation cannot be induced at room temperature. The use of an activator (N,N- dimethylaniline) resulted in an unwanted heat-up of the reaction mixture. Acrylic monomers penetrated too quickly through the terracotta and did not form a film on the terracotta surface, therefore pre-polymerised monomers (polymers with a short chain length, which are still liquid, but more viscous) were produced by heating monomers with AIBN and stopping the reaction after the desired viscosity was obtained. Pre-polymerised Monomers were dissolved in tert-butanol, methanol and acetone. For the application on wet terracotta tert-butanol proved to be the best solvent. Under these conditions the best results were obtained by the use of pre-polymerised EMA. Copolymers of different acrylic monomers were produced to combine advantageous properties of two monomers. The copolymer EMA/BMA forms coatings which show the best adhesion to the wet terracotta surface in the screening experiments.

The objective of further experiments was to employ initiators which allow quick polymerisation at room temperature, preferably by irradiation with ultraviolet (UV) light. Thus monomers can be used instead of pre-polymers. Due to their high viscosity pre-polymers cannot penetrate the qi-lacquer any more. Monomers on the other hand are small enough to penetrate the lacquer but are quickly soaked up by dry terracotta.

Commercial UV curing polymer mixtures were investigated but the experimental results were not satisfying. Further experiments on curing with UV-light were carried out with the water soluble monomers HEMA and HEA (fig. 1). The acrylate HEA is more reactive towards photo-polymerisation than the methacrylate HEMA, but HEA is toxic and after polymerisation softer than the HEMA polymer. Irgacure 184 was used as photoinitiator, its structural formula can be found in figure 1. It is necessary to exclude oxygen (which is contained in air) from the polymerisation process by an inert gas atmosphere (Argon or Nitrogen).

HEMA is used in a wide range of products. Soft contact lenses are a substitute for glasses and are entirely made out of HEMA. They can absorb water up to 40 % of their own mass. This implies that the polymerised product lets water penetrate although it is insoluble in any solvent. After the application onto wet terracotta water can cross the polymerised HEMA film and can evaporate. This cannot happen if a film seals the surface.

Lacquer samples from the West-Han- and the Qin-period were used for the examination of the consolidants. HEMA can penetrate Qin dynasty lacquer. A lacquer sample treated with a HEMA/Irgacure 184 (1 %) mixture was bound to a glass support after UV-irradiation. A transparent, shiny and durable film was formed on the surface of the qi-lacquer sample. The lacquer did not shrink and was not negatively effected otherwise. The visual appearance of the work of art is considerably impaired by the shiny film and the colour impression is changed by a deepening of the colour tone. UV photo-initators can polymerise monomers even at room temperature. Good through-hardening requires efficient penetration of light down to the polymer substrate interface. In this case this did not happen, because the monomers were not solidified under the dark qi-lacquer layer. Because of the characteristic dark colour of the qi-lacquer it was tried to initiate polymerisation by ionising radiation (“penetrating radiation”).

漆本身的深颜色，曾试着通过电离照射 (“深层照射”) 来感应聚合。

## 通过 X 辐射和电子辐射进行聚合

通过辐射聚合也可能聚合反应惰性的单体。为了使漆固定在陶俑上，辐射必须深入至 1 毫米深。在这种情况下必须保证穿透颜料层、漆层和陶俑的一部分。经过浸渍而进入原始漆中的甲基丙烯酸单体应当通过这种辐射进行聚合。α 粒子在与材料碰撞时产生出大量离子，当然穿透得不够深，与电子辐射[2]相反，γ-辐射能更深入地穿透材料，但在沿途中却较少产生离子/原子团。图 1 表现了不同类型的辐射对材料的反应。

漆本身的深颜色，曾试着通过电离照射 (“深层照射”) 来感应聚合。

通过 X 辐射和电子辐射进行聚合

通过辐射聚合也可能聚合反应惰性的单体。为了使漆固定在陶俑上，辐射必须深入至 1 毫米深。在这种情况下必须保证穿透颜料层、漆层和陶俑的一部分。经过浸渍而进入原始漆中的甲基丙烯酸单体应当通过这种辐射进行聚合。α 粒子在与材料碰撞时产生出大量离子，当然穿透得不够深，与电子辐射[2]相反，γ-辐射能更深入地穿透材料，但在沿途中却较少产生离子/原子团。图 1 表现了不同类型的辐射对材料的反应。

Abb. 2. Wechselwirkung verschiedener Stahlungsarten mit Materie

*Fig. 2. Interaction of different types of radiation with matter*

图 2. 不同类型的射线和材料的相互作用

## X 辐射在单体和艺术品上的应用

使用 X 光源 Faxitron 805 进行辐射试验是在 10 、 50 和 110 kV 的加速电压下使用 3 mA 的最大电流进行的，应用 X 光辐射进行丙烯酸盐单体的聚合，在很多试验中没有成功。 X 光辐射与很薄的漆层和陶俑的微小的相互作用导致产生少量的自由基。但这些自由基却是启动聚合反应所必要的。彩绘中的无机色剂对辐射的吸收将更加强烈。使用极高剂量的辐射，可能会损害这些颜料而产生颜色的改变。

法国格勒诺布尔 ARC 原子核研究所以应用 X 光辐射处理艺术品见长。经过数小时的辐射，艺术品被聚酯-苯乙烯-单体的网状结构所固定，进而免除了微生物的侵害。大约 0.5 kGy 的剂量是灭虫所必需的，霉菌在剂量为 3 kGy 时才会被杀掉，这一方法的优点在于 X 光辐射也能穿透壁很坚固的艺术品，从而使材料内部的加固亦成为可能，在辐射后，被处理过的艺术品中并没有残留下放射性。但是，通过浸渍，艺术品的重量却大为增加了。也不是所有材料都可以用这种方法进行处理的。纤维素 (书籍) 会被辐射所毁坏。由于单体的浸渍，改变了深层光，使对彩绘艺术品的视觉印象也得到歪曲。此外，无机颜料会通过 X 光辐射而褪色。

## 应用电子辐射加固彩绘

在应用电子辐射 (β-辐射) 聚合甲基丙烯酸单体，取得了惊人的好结果。在这里，聚合在电子辐射大为受阻的陶俑表面开始。然后，聚合从那里通过浸渍了单体的漆层向周围的空间方向继续向外发展。停止电子辐射后，试样没有放射性。辐射时，诚然会产生出一种很强的 X 光辐射 (抑制辐射)，必须有效地防护。

2 Mitteilungen Prof. Ju Kumanotani vom 06.08.1997 an Herrn Dr. Herm (Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege). Er berichtet, daß eine Elektronenstrahlen-Polymerisation von Urushi-Rohlack unter den Bedingungen, bei denen kommerzielle Acryllacke ausgehärtet werden, nicht möglich war; auch bei einem Energieüberschuß der Elektronenstrahlen.

*

2 Communication from Prof. Ju Kumanotani with Dr. Herm (Bavarian State Department of Historical Monuments) on 06.08.1997. He states that under the conditions under which commercial acrylic lacquers are hardened it was not possible to achieve electron beam polymerisation of raw urushi lacquer; even with surplus electron beam energy no polymerisation occurs.

*

2 1997 年 8 月 6 日，熊野谿從教授致函给赫尔姆博士 (巴州文保局)。据他说，在商品丙烯酸漆能硬化的条件下，是不可能使用电子辐射使生漆聚合的。哪怕过量的电子辐射也罢。

terlage fixiert. Auf der Oberfläche der Lackprobe bildete sich ein transparenter, glänzender und haltbarer Film. Der Lack zeigte keine negativen Effekte und schrumpfte nicht. Durch den glänzenden Film wird jedoch die sichtbare Erscheinung des Kunstwerkes erheblich beeinträchtigt und der Farbeindruck durch die Verstärkung des Tiefenlichtes verändert. UV-Fotoinitiatoren können die verwendeten Monomere schon bei Zimmertemperatur polymerisieren. Eine gute Durchhärtung erfordert jedoch, daß die UV-Strahlung bis zur Grenzfläche zwischen Lack und Terrakotta eindringt. Dies war jedoch nicht der Fall, da die Monomere unter der dunklen Qi-Lack Scholle nicht gefestigt waren. Aufgrund der dunklen Eigenfarbe des Lackes wurde versucht, die Polymerisation durch ionisierende Strahlung („Tiefenstrahlen“) zu induzieren.

**Polymerisation durch Röntgen- und Elektronenstrahlen**

Durch Strahlungspolymerisation besteht die Möglichkeit, auch reaktionsträge Monomere zu polymerisieren. Für die Festigung von Qi-Lack auf Terrakotta ist es notwendig, daß die Strahlung in bis zu 1 mm Tiefe eindringt. Dabei muß sichergestellt sein, daß die Pigmentschicht, die Qi-Lackschicht und ein Teil der Terrakotta durchdrungen wird. Methacryl-Monomere, welche durch Imprägnieren in den originalen Qi-Lack eingebracht wurden, sollten durch diese Bestrahlung polymerisiert werden. Alpha-Teilchen erzeugen beim Auftreffen auf Materie eine Vielzahl von Ionen, dringen allerdings nicht tief genug ein. Im Gegensatz zu Elektronenstrahlen[2] dringen γ-Strahlen tiefer in das Material ein, erzeugen aber entlang ihres Weges weniger Ionen/Radikale. In Abbildung 2 wird das Verhalten verschiedener Strahlungsarten gegenüber Materie dargestellt.

**Die Anwendung von Röntgenstrahlen auf Monomere und Kunstwerke**

Bestrahlungsexperimente mit der Röntgenquelle Faxitron 805 wurden bei 10, 50 und 110 kV Beschleunigungsspannung bei einem maximalen Strom von 3 mA durchgeführt. Eine Polymerisation der Acrylat-Monomere unter Verwendung von Röntgenstrahlen konnte in verschiedenen Versuchen nicht erreicht werden. Die geringe Wechselwirkung der Röntgenstrahlung mit der dünnen Qi-Lackschicht und der Terrakotta führt zur Bildung weniger freier Radikale. Diese sind jedoch notwendig, um die Polymerisationsreaktion zu starten. Viel stärker werden die Strahlen von in der Polychromie vorhandenen anorganischen Farbmitteln absorbiert. Bei extrem hohen Strahlendosen kann dies zu einer Schädigung dieser Pigmente führen, die eine Farbänderung bewirkt.

Das Institut ARC-Nucléart in Grenoble, Frankreich, hat sich auf die Verwendung von Röntgenstrahlung zur Behandlung von Kunstgegenständen spezialisiert. Durch mehrstündige Bestrahlung werden die Gegenstände durch die Vernetzung von Polyester-Styrol-Monomeren gefestigt und von mikrobiologischem Befall befreit. Eine Dosis von rund 0,5 kGy ist notwendig, um Insekten zu vernichten, Schimmel wird erst bei einer Dosis von 3 kGy abgetötet. Der Vorteil dieser Methode liegt daran, daß die Röntgenstrahlung auch starkwandige Kunstwerke durchdringen kann, so daß eine Festigung auch im Inneren des Materials möglich ist. Nach der Bestrahlung verbleibt keine Radioaktivität im behandelten Kunstwerk. Durch die Tränkung erhöht sich jedoch

**Polymerisation by X-ray and electron beam**

Radiation polymerisation permits to link even less reactive monomers. In order to consolidate qi-lacquer onto terracotta it is necessary that the radiation penetrates up to a depth of 1 mm into the original fragment, through the pigment layer, the qi-lacquer layer and through part of the terracotta support. Methacrylate monomers were introduced into the original qi-lacquer by impregnation and are supposed to be polymerised by the irradiation. Alpha-particles generate a multitude of ions when colliding with matter, but they do not penetrate deep enough. Unlike the electron beam[2] X-rays penetrate deeper into matter, but they produce less ions/radicals along their flight path. Figure 2 shows the behaviour of different types of radiation towards matter.

**X-rays applied to monomers and works of art**

X-ray irradiation experiments were carried out with the Faxitron 805 X-ray source at an accelerating voltage of 10, 50 and 110 kV and a maximum current of 3 mA. In several experiments it was not possible to polymerise the acrylate monomers by the use of X-rays. The minute interaction of X-rays with the thin qi-lacquer layer and the terracotta leads to the formation of a few radicals only. However these radicals are necessary to start the polymerisation reaction. X-rays are strongly absorbed by the inorganic colourants which are present in the polychromy. At extremely high doses this can cause harm to the pigments which results in a change of the colour.

The institute ARC-Nucléart in Grenoble, France, specialises in using X-rays for the treatment of works of art. Within several hours impregnated objects are consolidated by linking the consolidant (polyester-styrene-monomers) and are released from microbiological infestation. A dose of about 0.5 kGy is necessary to destroy insects whereas mould is killed by a dose of 3 kGy. The advantage of this method is that X-rays can even penetrate thick-walled works of art. Thus consolidation is possible inside the material of the object. After irradiation no radioactivity remains inside the treated work of art. For all of the soaked up consolidant is solidified in the object its weight is increased considerably. Furthermore, not every kind of material can be treated with this method. Cellulose (e. g. books) is destroyed by the irradiation. The visual impression of the polychrome works of art is deteriorated by the monomer impregnation which causes a change of the tonality of the colours. Moreover some inorganic pigments are discoloured by the X-ray irradiation.

**Consolidation of the polychromy by electron beam radiation**

The application of an electron beam (beta-radiation) for the polymerisation of methacrylate monomers encouragingly produced positive results. The polymerisation is initiated on the surface of the terracotta where the electrons are strongly decelerated. The polymerisation propagates from the terracotta towards the outside through the monomer impregnated qi-lacquer to the surrounding air. After the electron radiation is switched off there is no radioactivity left within the sample. During the treatment the deceleration of electrons produces a very intense X-ray radiation (Bremsstrahlung) which must be thoroughly shielded.

从根本上来说，所有可以用电子辐射硬化的物质都适合作单体。在这里，特别使人感兴趣的是甲基丙烯酸单体，因为它们的聚合物一方面表现出一种极好的稳定性和持久的耐用性，另一方面表现出很大的透明性。使用亲水的 2-羟乙基-甲基丙烯酸 (HEMA) 取得了非常好的结果，这种材料的商业名称为 Plex 680-1 。没有观察到由于聚合而产生的、可能会导致漆层脱落的体积收缩。原因在于聚合后的 HEMA 膜只有很薄的一层，聚合后的 HEMA 可以吸收达 40 %的水分，因此它也是透水的。在潮湿的陶俑中的剩余水分因此可此可以通过加固膜而在表面蒸发。与封闭表面的膜相反，在这里可以避免气泡的产生。

应用电子辐射诱导一种原子团的聚合，这种聚合易被空气中的氧所阻止[3]，为了获得光滑、坚固的表面，重要的是在隔氧的情况下进行聚合。但是在目前，在这种用电子辐射硬化 HEMA 的情况下，为了避免使艺术品的表面闪光，却希望有氧气的影响。因此，值得推荐的是，在不使用保护气体的情况下，对用单体浸渍过的漆层进行电子辐射硬化。在陶俑的表面聚合不会受到影响，这样就保证了漆层的有效附着力。在进行辐射之后，没有聚合的单体残留在漆的表面。可以用一块有吸水性的无纤纸巾将其轻拭干净，其余的会在室温下蒸发掉。这样就可以保留一个不损害艺术品的视觉印象的无光的表面。

通过电子辐射诱导聚合来保护漆层时，可能会发生的一个问题是由于辐射而损坏漆层，特别是在漆中残留的自由基从长期来看可能会再次造成损害。在这里，漆含有许多儿茶酚单位[4]，证明具有特别优越性，这种物质可以起到捕捉原子团的作用并进而起到长期保护的作用。因此，我们借助于红外线光谱分析和质谱分析对辐射对漆结构的影响进行了深入研究并能够证明，在剂量达 300 kGy (30 Mrad) 时都不会对漆层造成损害。这一剂量已大大高于聚合所要求的剂量。因此我们可以从应用于聚合的电子辐射不会改变或损害漆层这一点出发。此外，电子辐射和所产生的抑制辐射 (X 辐射) 可以在整个体积中对漆层进行彻底灭菌。这对于长期稳定是有好处的，因为微生物对于缓慢破坏有机漆负有很大责任并且无法通过外部的处理将它们以漆层内部消除掉。

## 结论

在与我们的中国同事们的合作下，我们成功地发明并改进了一种新的加固方法并表明，这种方法也可以在中国得到应用。这一获得专利的方法包括预先处理和硬化的过程。分三步通过湿敷用水溶性的单体加固剂 Plex 对原始残片进行浸渍。通过电子辐射实现加固。为此，必须有电子加速器，这在德累斯顿和临潼都有供使用。

这一加固方法以一系列优点见长：

加固剂可以以任一比例与水相混合并因此渗入需要加固的漆中。它在粘度、颜色和密度上都与水十分相似。它作为在市场上供应的化学制剂可以很便宜地买到，因此不必自己生产。预先处理过的残片以及加固剂本身可以毫无问题地在正常条件下加以存放。通过一种稳定剂排除了自动聚合，只有电子辐射时才会产生聚合。细菌、微生物还有霉菌将通过电子辐射而被消灭。聚合物具有极好的透光性，因此不会在表面形成一层闪光的膜。它是无毒的、能被环境接受的并既能粘合在亲水的陶俑上也能粘合在有机漆上。聚合物的长期稳定性可以通过它原本用作下水管的密封剂而得到保证。

对电子辐射聚合所进行的详细的、试验性的研究表明，原始漆不会由于这种加固方法而受到损害。即使是空气湿度的大幅变化对已经加固过的残片也不会造成任何影响，对中国第一位皇帝秦始皇的兵马俑的十二色彩绘残片上的已经硬化的漆的坚固性所作的研究，令人信服地表明所介绍的方法对保存和维护兵马俑的彩绘的价值和好处。因此，电子辐射聚合一般对于漆的保护，特别是对于中国第一位皇帝秦始皇的兵马俑的彩绘的保护都是一种大有希望的方法。

3 MEHNERT 1993, S. 481.

*

3 MEHNERT 1993, p. 481.
4 KUMANOTANI 1995, p. 163-195.

*

3 MEHNERT 1993, 481 页。
4 KUMANOTANI 1995, 163-195 页。

dessen Gewicht beträchtlich. Auch lassen sich nicht alle Materialien mit dieser Methode behandeln. Cellulose (Bücher) wird durch die Bestrahlung zerstört. Der optische Eindruck farbig gefaßter Kunstwerke wird verfälscht aufgrund der Monomer-Tränkung, welche eine Änderung des Tiefenlichtes bedingt. Zudem können sich anorganische Pigmente durch die Röntgenbestrahlung verfärben.

**Verwendung von Elektronenstrahlen zur Festigung der Polychromie**

Erstaunlich gute Resultate wurden bei der Anwendung von Elektronenstrahlen (Beta-Strahlen) zur Polymerisation von Methacrylat-Monomeren erzielt. Hier beginnt die Polymerisation auf der Oberfläche der Terrakotta, an der die Elektronenstrahlen stark abgebremst werden. Von dort schreitet die Polymerisation dann nach außen durch die mit Monomer getränkte Lackschicht in Richtung der umgebenden Luft fort. Nach Abschaltung des Elektronenstrahls verbleibt keine Radioaktivität in der Probe. Während der Bestrahlung entsteht allerdings eine starke Röntgenstrahlung (Bremsstrahlung), die wirksam abgeschirmt werden muß.

Als Monomere sind grundsätzlich alle Substanzen geeignet, die sich mit Elektronenstrahlen aushärten lassen. Von besonderem Interesse sind dabei die Methacrylat-Monomere, weil ihre Polymere sich zum einen durch eine ausgezeichnete Beständigkeit und lange Haltbarkeit und zum anderen durch ihre große Transparenz auszeichnen. Sehr gute Ergebnisse wurden mit dem hydrophilen 2-Hydroxyethyl-methacrylat (HEMA) erzielt, welches in der kommerziellen Formulierung Plex 6803-1 eingesetzt wurde. Ein Volumenschwund aufgrund der Polymerisation, der zu einem Ablösen der Lackschicht führen könnte, wurde nicht beobachtet. Der Grund besteht darin, daß der auspolymerisierende HEMA-Film nur eine geringe Schichtdicke aufweist. Das polymerisierte HEMA kann bis zu 40 % Wasser aufnehmen und ist deswegen auch wasserdurchlässig. Das restliche Wasser in der feuchten Terrakotta kann daher den Festigungsfilm passieren und an der Oberfläche verdunsten. Im Gegensatz zu einem Film, der die Oberfläche versiegelt, wird hier die Bildung von Blasen vermieden.

Die Anwendung von Elektronenstrahlen induziert eine radikalische Polymerisation, die durch Luftsauerstoff inhibiert[3] wird. Um eine glatte, feste Oberfläche zu erhalten, ist es wichtig, die Polymerisation unter Ausschluß von Sauerstoff durchzuführen. Im vorliegenden Fall der Elektronenstrahlhärtung von HEMA ist aber der Einfluß von Luftsauerstoff erwünscht, um keine glänzende Oberfläche der Gegenstände zu erhalten. Zu empfehlen ist daher, eine Elektronenstrahlhärtung der mit Monomer imprägnierten Lackschicht ohne die Verwendung von Schutzgas vorzunehmen. An der Oberfläche des Terrakottaträgers wird die Polymerisation nicht beeinflußt, so daß eine wirksame Haftung der Qi-Lackschicht gewährleistet wird. Nach der Bestrahlung verbleibt unpolymerisiertes Monomer auf der Oberfläche des Qi-Lacks. Dieses kann mit einem fusselfreien, saugfähigen Papiertuch abgetupft werden, die Reste verdunsten bei Zimmertemperatur. So bleibt eine matte Oberfläche erhalten, die den optischen Eindruck des Kunstwerkes nicht beeinträchtigt.

Ein mögliches Problem bei der Konservierung von Lackschichten durch elektronenstrahl-induzierte Polymerisation ist eine Beschädigung der Lackschicht durch die Strahlung. Insbe-

In principle all substances are suitable as monomers, if they can be polymerised with electron irradiation. Methyacrylic monomers are of special interest as solidifying materials because of their durability, their long lifetime and their excellent transparency. Very good results were obtained with the hydrophilic 2-hydroxyethyl-methacrylate (HEMA) which was applied as a commercial formulation Plex 6803-1. Volume shrinking during polymerisation could cause detachment of consolidated qi-lacquer. This problem did not occur, because the polymerised HEMA film is formed in a very thin layer only. Polymerised HEMA can absorb up to 40 % of water. This implies that the polymerised product lets water penetrate. Water remaining in the wet terracotta support can cross the consolidated layers and can evaporate on the surface. In contrast to a film which seals the surface the formation of blisters can be avoided.

The application of an electron beam (EB) initiates a radical polymerisation which is inhibited by molecular oxygen contained in air.[3] Oxygen therefore must usually be thoroughly excluded during the polymerisation to obtain a smooth and solid surface. In the present case of curing HEMA with an electron beam the influence of oxygen is desired to obtain a lustreless surface of solidified works of art. It is recommended to initiate electron beam curing of the monomer impregnated qi-lacquer layer without using an inert atmosphere. The polymerisation on the surface of the terracotta support is not influenced which ensures the effective adhesion of the qi-lacquer layer. After the irradiation unpolymerised monomer remains on the surface of the qi-lacquer. It can be dabbed (removed) with an absorbent lint-free tissue, residues evaporate at room temperature. With this measure a dull surface is obtained which does not impair the visual impression of the work of art.

A potential difficulty in conserving paint layers by the application of electron beam polymerisation is a damage of the lacquer by radiation. In particular free radicals which remain inside the lacquer can again cause decay on a long-term basis. It is of advantage that the qi-lacquer contains many ortho-hydroxy phenyl moieties[4] which act as radical scavengers and which exert a long-term protective effect. We therefore have thoroughly investigated the influence of electron radiation on qi-lacquer by IR and mass spectroscopy and have found that even a dose of 300 kGy (30 Mrad) does not result in a detectable damage of the qi-lacquer layer. However this dose is far beyond the dose which is necessary for polymerisation. These findings lead to the conclusion that the lacquer layer is not altered or damaged by the electron beam which is used for polymerisation. In addition the electron radiation and the resulting bremsstrahlung (X-rays) cause a complete dis-infestation (sterilisation) of the whole volume of the lacquer layer. This is an advantage for the long-term stability because micro-organisms are often a cause of the slow destruction of organic lacquers; they cannot be removed from the inside of lacquer layers.

**Conclusion**

In co-operation with our Chinese colleagues we succeeded in developing and improving a novel method of consolidation. We proved that this method can also be applied in China.

The patented method comprises the pre-treatment and the consolidation process. The original fragments are soaked in three steps with the water soluble, monomeric consolidant Plex which was applied with compresses. Irradiation with electrons

## 在德累斯顿的试验部分

电子辐射硬化是用新西伯利亚核物理研究所的ELV-2 电子加速器[5]在德累斯顿 IPF 的聚合物研究所[6]进行的。电子加速器的构造如图 3 所示。这台机器的电子能量可以在 0.6 至 1.6 MeV 之间变化，最大辐射电流为 25 mA 。电子辐射聚过焦，并环铺在底物的表面，一传送机械以稳定的推进速度将底物从辐射线排出口底下拉过去，要硬化的漆样的辐射剂量产生于辐射强度的积分，这要考虑到对辐射断面的高斯作用。反过来，所接受的辐射剂量是跟试样在电子辐射下的停留时间成比例的。电子能量对辐射的进入深度负有责任。所有的试验都使用了 4.2 mA 的辐射电流和 1 MeV 的电子能量，用这一电子能量，电子能够在一种密度为 1g/cm$^3$ (水) 的材料上进入达 5 毫米的深度。在 1.6 毫米的深度时，辐射强度最大。如果曝光时间很长，所有的单体一时都被消耗，就可能产生聚合物断链的情况。这种断链情况会导致解聚，然后这种解聚会与随即产生的聚合处于平衡状态。用这种方法可能重新"治愈"甲基丙烯酸单体的已经老化的和局部损坏的敷层，即使这些敷层是用其它方法生产的。

在预先试验中用单体浸渍并辐射陶片上的原始漆块。我们对以下单体进行了检验：

PEG-MA (聚乙二醇-甲基丙烯酸 Mn = 360 g/mol),
PEG-DMA (聚乙二醇-二甲基丙烯酸 Mn = 400 g/mol),
TEG-DMA (三甘醇-二甲基丙烯酸 M = 286.3 gg/mol),
Plexilith 322 和 Plex 6803-1 (制剂，以 HEMA 为基础)。

用浸过单体的棉花湿敷漆块加以浸渍。这时，在水中的单体溶液的浓度被逐步提高到 100 %。在这一过程中，通过使用一种稳定剂，阻止了所不期望的单体聚合。这种稳定剂的一个例子就是对苯二酚-单乙醚，使用这种稳定剂浓度至 650 ppm 很有利。通过这种处理，液体的单体在感应聚合之前有充分时间完全渗透漆层。所有进行加固试验的材料都既在漆层中也在陶片中聚合了。但是那三个用聚乙二醇-甲基丙烯酸浸过的试样，它们被加固的漆层却在几天之后就从陶片-基底脱落了。与此相反，聚合后的 HEMA 则在试样的漆层的力学坚固性和与基底的附着力方面表现出了最佳结果。在漆层表面没有转化的单体在几天之内就蒸发了。经加固的漆层在数月之后还牢固地粘在基底上，而且陶片材料完全干燥了。漆层表面看上去无光，没有显出任何由聚合物造成的额外光泽。

在德累斯顿，我们对下列原始残片进行了加固：F006/98, F009/98 和 F011/98 。所有的残片都进行了预处理，即通过包扎称为 Plex 的 HEMA 的敷布，对它们进行三天的浸渍。这时，将 Plex 在水中的浓度从第一天的 33 %提高到第二天的 66 %，并最后在第三

在德累斯顿的试验部分

电子辐射硬化是用新西伯利亚核物理研究所的ELV-2 电子加速器[5]在德累斯顿 IPF 的聚合物研究所[6]进行的。电子加速器的构造如图 3 所示。这台机器的电子能量可以在 0.6 至 1.6 MeV 之间变化，最大辐射电流为 25 mA 。电子辐射聚过焦，并环铺在底物的表面，一传送机械以稳定的推进速度将底物从辐射线排出口底下拉过去，要硬化的漆样的辐射剂量产生于辐射强度的积分，这要考虑到对辐射断面的高斯作用。反过来，所接受的辐射剂量是跟试样在电子辐射下的停留时间成比例的。电子能量对辐射的进入深度负有责任。所有的试验都使用了 4.2 mA 的辐射电流和 1 MeV 的电子能量，用这一电子能量，电子能够在一种密度为 1g/cm$^3$ (水) 的材料上进入达 5 毫米的深度。在 1.6 毫米的深度时，辐射强度最大。如果曝光时间很长，所有的单体一时都被消耗，就可能产生聚合物断链的情况。这种断链情况会导致解聚，然后这种解聚会与随即产生的聚合处于平衡状态。用这种方法可能重新"治愈"甲基丙烯酸单体的已经老化的和局部损坏的敷层，即使这些敷层是用其它方法生产的。

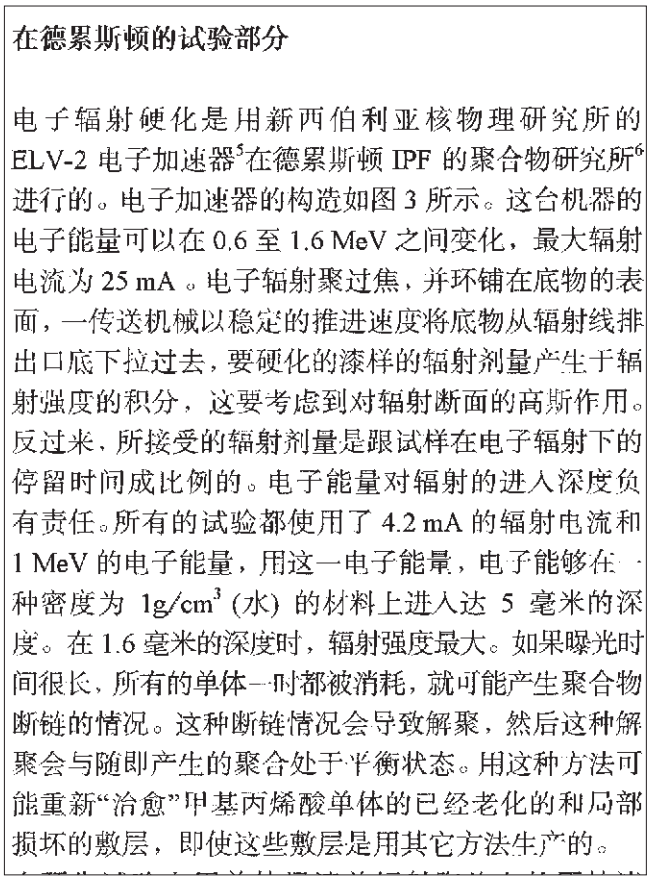


Abb. 3. Schnittzeichnung des Elektronenbeschleunigers ELV-2, INP Novosibirsk

*Fig. 3. Sectional sketch of the electron accelerator ELV-2, INP Novosibirsk*

图 3. 电子加速器 ELV-2 INP Novosibirsk 的断面图

4 KUMANOTANI 1995, S. 163-195.

*

5 ELV-2, 1 MeV, 20 kW, 635.000 $, The State Scientific Center of Russian Federation, The Budker Institute of Nuclear Physics SB RAS, 630090 Novosibirsk, Russia. Fax 3832-352163.

6 DORSCHNER ET AL. 1998, p. 495-501.

*

5 ELV-2, 1 MeV, 20 kW, 635 $, 俄罗斯联邦国家科学中心，Budker 核物理研究所 SB RAS, 630090 新西伯利亚，俄国，传真: 3832-352163 。

6 DORSCHNER ET AL. 1998, 495-501 页。

sondere können im Lack verbleibende freie Radikale langfristig wieder Schäden verursachen. Hier erweist sich als besonderer Vorteil, daß der Lack viele Brenzcatechin-Einheiten[4] enthält, die als Radikalfänger wirken und damit eine Langzeit-Schutzwirkung ausüben. Wir haben daher den Einfluß der Bestrahlung auf die Lackstruktur mit Hilfe der IR- und Massenspektroskopie eingehend untersucht und konnten bis zu einer Dosis von 300 kGy (30 Mrad) keine Beschädigung der Lackschicht nachweisen. Diese Dosis ist bereits erheblich höher als die für die Polymerisation erforderliche Dosis. Deshalb gehen wir davon aus, daß die für die Polymerisation verwendeten Elektronenstrahlen die Lackschicht nicht verändern oder beschädigen. Darüber hinaus bewirkt die Elektronenstrahlung und die entstehende Bremsstrahlung (Röntgenstrahlung) eine vollständige Sterilisierung der Lackschicht im gesamten Volumen. Dies ist vorteilhaft für die Langzeitstabilität, da Mikroorganismen vielfach für eine langsame Zerstörung von organischen Lacken verantwortlich sind und nicht durch eine äußerliche Behandlung aus dem Inneren von Lackschichten entfernt werden können.

**Schlußfolgerungen**

Es ist gelungen, in Zusammenarbeit mit unseren chinesischen Kollegen eine neuartige Festigungsmethode zu entwickeln, zu verbessern und darüber hinaus zu zeigen, daß die Methode auch in China anwendbar ist. Die patentierte Methode umfaßt die Vorbehandlung und den Prozeß der Härtung. In drei Schritten werden die Originalfragmente mit dem wasserlöslichen, monomeren Festigungsmittel Plex durch Kompressen getränkt. Die Festigung erfolgt durch die Bestrahlung mit Elektronen. Dafür wird ein Elektronenbeschleuniger benötigt, der in Dresden und in Lintong zur Verfügung steht.

Die Festigungsmethode zeichnet sich durch eine Reihe von Vorteilen aus: Das Festigungsmittel ist in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar und dringt deshalb in den zu festigenden Qi-Lack ein. Es ist in Viskosität, Farbe und Dichte dem Wasser sehr ähnlich. Als kommerziell erhältliche Formulierung kann es kostengünstig gekauft werden und muß deshalb nicht selbst hergestellt werden. Vorbehandelte Fragmente sowie das Festigungsmittel selbst können unter Normalbedingungen problemlos gelagert werden. Eine Autopolymerisation wird durch einen Stabilisator ausgeschlossen, die Polymerisation erfolgt erst bei Bestrahlung mit Elektronen. Bakterien, Mikroorganismen und auch Schimmel werden durch die Elektronenbestrahlung vernichtet. Das Polymer besitzt eine exzellente Lichtdurchlässigkeit und bildet keinen glänzenden Film auf der Oberfläche. Es ist ungiftig, umweltverträglich und bindet sich an die hydrophile Terrakotta ebenso wie an den organischen Qi-Lack. Die Langzeitstabilität des Polymers wird durch die ursprüngliche Verwendung als Dichtmittel für Kanalrohrsanierung gewährleistet.

Die ausführlichen experimentellen Untersuchungen zur Elektronenstrahl-Polymerisation zeigen, daß der Originallack durch diese Festigungsmethode nicht geschädigt wird. Selbst große Schwankungen der Luftfeuchtigkeit haben keinen Einfluß auf bereits gefestigte Fragmente. Die Untersuchungen zur Festigkeit des gehärteten Lackes an zwölf farbig gefaßten Fragmenten der Tonarmee des ersten chinesischen Kaisers Qin Shihuang stellen überzeugend den Wert und den Nutzen des vorgestellten Verfahrens für die Konservierung und Erhaltung der Polychromie der Tonarmee dar. Die Elektronenstrahl-Polymerisation ist deshalb eine vielversprechende Methode allgemein für die Konser-

initiates the consolidation. The necessary electron accelerator is available in Dresden/Germany and in Lintong/China.

A number of advantages distinguish this consolidation method: The consolidant is miscible with water in any ratio and can thus penetrate into the qi-lacquer which has to be solidified. It is similar to water in viscosity, colour and density. The consolidant is a commercial monomer formulation and can be bought at a low price. Therefore there is no need to produce it oneself. Pre-treated fragments and the consolidant can be stored under normal conditions without difficulties. Autopolymerisation is prevented by a stabiliser, the polymerisation will not start until the fragment is irradiated with electrons. Bacteria, micro-organisms and also mould are destroyed by the electron beam. The polymerised consolidant provides an excellent light transmission ratio and it does not form a shiny film on the surface. It is non-toxic, environmentally tolerable and bonds to hydrophilic terracotta as well as it bonds to organic qi-lacquer. The long-term stability of the polymer is ensured by its original use as a sealing agent for the repair of leaking sewage pipes.

The detailed experimental research on the polymerisation with an electron beam proves that there is no harm in treating original lacquer with this consolidation method. Even drastic changes in atmospheric humidity do not affect fragments which have already been treated. The investigation of the stability of the solidified lacquer of twelve polychrome fragments demonstrates the value and the benefit of the consolidation method. The electron beam polymerisation is therefore a promising method for the conservation of qi-lacquer and in particular for the preservation of the polychromy of the terracotta army of the First Chinese Emperor, Qin Shihuang.

**Experiments in Dresden, Germany**

Electron beam curing experiments were carried out with the electron accelerator ELV-2, INP Novosibirsk[5] at the Institut für Polymerforschung IPF, Dresden.[6] A sketch of the electron accelerator is shown in figure 3. Electron energies can be varied between 0.6 to 1.5 MeV, the maximum radiation current amounts to 25 mA. The electron beam is focused and scans the surface of the substrate which is moved past the beam outlet with a set velocity by a transport mechanism. The absorbed dose which the lacquer sample accumulates is obtained by integration of the beam intensity. The Gausian function for the beam shape has to be taken into account for the integration. The absorbed dose is inversely proportional to the time during which the sample is exposed to the electron beam. The electron energy determines how deep the radiation can penetrate into a material. For all experiments a beam current of 4.2 mA and an electron energy of 1 MeV was used. With this energy electrons can penetrate 5 mm into matter of density 1 g/cm$^3$ (water) with a maximum intensity at 1.6 mm. All monomer will be used up by the polymerisation reaction first. Only during very long exposure times polymer chain scission is possible. This can lead to a depolymerisation which is in equilibrium with a subsequent polymerisation. Aged or partially damaged methacrylate coatings can be repaired by this, even if the coating was produced with a different manufacturing technique.

In preliminary experiments original qi-lacquer flakes were placed on a terracotta support, impregnated with monomers and irradiated. The following monomers were tested: PEG-MA

天将其提高到 100 %。这样，加固剂就有了充足的时间浸透漆、上面的彩绘层和陶片。为了能够评估各种电子硬化方法的结果，每一块残片都用一种不同的方法进行了处理。

*残片F006/98*：铠甲和俑衣的碎片，漆底色，颜料层有朱砂和氧化铁。

加固：在 1 MeV 和 0.6 mA 的条件下 1 × 25 kGy 。

*残片 F009/98*：衣领碎片，漆底色，颜料层有汉紫、朱砂和磷灰石。

加固：在 1 MeV 和 4.2 mA 的条件下 4 × 29 kGy 。

*残片F011/98*：铠甲碎片，漆底色，红皮甲带有朱砂。

加固：在 1 MeV 和 4.2 mA 的条件下 3 × 20 kGy 。

这三块残片在进行辐射后，其原始漆块和上面的颜料层均显示出良好的力学坚固性。几天之后，残片完全干燥，彩绘的坚固性没有改变。彩图 XIX 图 1 即加固后的残片 F009/98 。

对于单体聚合而言，在进行电子辐射时所给的总剂量是决定性的。这时，剂量是一步还是分几步达到并不重要。剂量相当于加在受辐射的材料上并在那儿转化为热量的一定量的能量。为避免通过加热所产生的不良效果，建议不要一次给予凝固单体所必需的剂量。在各个辐射步骤之间，已经进入的热能量可以在残片中分散或向周围发散。如果用 20 kGy 的剂量辐射材料，那么材料的发热就取决于各自的热容量。水在 4.8 °C 时发热，漆在 18.2 °C 时发热，陶片在 24.4 °C 时发热。

## 在临潼的试验部分

在临潼用西安放射研究中心的电子辐射设备进行的试验，其目的在于找出一种通过电子辐射进行加固的标准方法。1998 年在德累斯顿在电子加速器 ELV-2 产生的处理方法（分三步用 Plex 浸湿，在 1 MeV 和 4.2 mA 的条件下用 3 × 20 kGy 进行辐射）被加以调整，使其适合于临潼当地的电子加速 ELV-8 。图 4 为辐射预先处理过的原始残片所使用的运输机械。残片被放在一个传送箱里，这个传送箱被一个装在双传送链上的横架在两条 V-型轨上向前推进。为硬化彩绘陶俑残片，可在 40 分钟之内，对现有装置进行改装。

试验结果表明，使用这一装置，在相同辐射电流下，为凝固 Plex ，剂量必须更大才行。较高。经过多次试验，找到了以下的调定标准：加速电压： 1 MeV ，电子辐射电流： 2.0 mA ，剂量 1 × 60 kGy 。如果将来在加固过的残片中出现问题，那么就有必要减少由于使用一次性高剂量 60 kGy 进行处理而对残片造成的热负荷。在这种情况下，建议分两步 (2 × 30 kGy) 或三步 (3 × 20 kGy) 使用剂量。步骤的数量受到有限的运输机械的限制，因为每一步辐射都必须打开和关闭

vierung von Qi-Lack und im Speziellen für die Erhaltung der Farbfassung der Tonarmee des ersten Kaisers von China, Qin Shihuang.

## Experimenteller Teil in Dresden

Die Elektronenstrahlhärtung wurde mit einem Elektronenbeschleuniger ELV-2, INP Novosibirsk[5] am Institut für Polymerforschung IPF in Dresden[6] durchgeführt. Der Aufbau des Elektronenbeschleunigers ist in Abbildung 3 dargestellt. Die Elektronenenergie dieses Gerätes kann zwischen 0,6 und 1,6 MeV variiert werden, der maximale Strahlstrom beträgt 25 mA. Der Elektronenstrahl ist fokussiert und überstreicht die Oberfläche des Substrates, das durch einen Transportmechanismus mit einer definierten Vorschubgeschwindigkeit unter der Strahlaustrittsöffnung vorbeigezogen wird. Die Strahlendosis der zu härtenden Lackprobe ergibt sich aus der Integration der Strahlintensität unter Berücksichtigung der Gauß-Funktion für das Strahlprofil. Die aufgenommene Strahlendosis ist umgekehrt proportional zur Verweilzeit der Probe unter dem Elektronenstrahl. Die Elektronenenergie ist für die Eindringtiefe der Strahlung verantwortlich. Für alle Versuche wurde ein Strahlstrom von 4,2 mA und eine Elektronenenergie von 1 MeV verwendet, mit der die Elektronen bis zu einer Tiefe von 5 mm in ein Material mit der Dichte 1 g/cm$^3$ (Wasser) eindringen können. Die maximale Strahlungsintensität wird dabei in einer Tiefe von 1,6 mm erreicht. Bei sehr langen Expositionszeiten wird zunächst alles Monomer verbraucht, worauf Kettenbrüche des Polymers möglich sind. Diese Kettenbrüche führen zu einer Depolymerisation, die dann mit einer darauffolgenden Polymerisation im Gleichgewicht steht. Hierdurch ist es möglich, gealterte und partiell defekte Überzüge von Methacryl-Monomeren, auch wenn sie mit anderen Verfahren hergestellt wurden, wieder „auszuheilen“.

In Vorversuchen wurden originale Qi-Lackschollen auf einem Terrakottaträger mit Monomeren getränkt und bestrahlt. Folgende Monomere wurden überprüft: PEG-MA (Polyethylenglykol-methacrylat Mn = 360 g/mol), PEG-DMA (Polyethylenglykol-dimethacrylat Mn = 400 g/mol), TEG-DMA (Triethylenglykol-dimethylacrylat M = 286.3 g/mol), Plexilith 322 und Plex 6803-1 (Formulierungen, auf HEMA Basis).

Die Lackschollen wurden imprägniert mit Wattekompressen, die mit dem Monomer getränkt waren. Dabei wurde die Konzentration der Monomerlösung in Wasser schrittweise bis auf 100 % erhöht. Während dieses Prozesses wurde eine unerwünschte Polymerisation der Monomere durch die Anwendung eines Stabilisators inhibiert. Ein Beispiel für einen solchen Stabilisator ist Hydrochinon-monomethylether, für dessen Anwendung Konzentrationen bis zu 650 ppm günstig sind. Durch diese Behandlung hat das flüssige Monomer genügend Zeit, die Lackschicht hinreichend zu durchdringen, bevor die Polymerisation induziert wird. Alle zur Festigung erprobten Materialien polymerisierten sowohl in der Lackschicht als auch in der Terrakotta. Bei den drei mit Polyethylenglykol-methacrylaten getränkten Proben löste sich jedoch die verfestigte Lackschicht innerhalb weniger Tage vom Terrakotta-Untergrund. Das polymerisierte HEMA zeigte im Gegensatz dazu die besten Ergebnisse in bezug auf die mechanische Festigkeit der Lackschicht und das Haftvermögen auf dem Untergrund der Proben. Nicht umgesetztes Monomer auf der Lackoberfläche verdunstete innerhalb weniger Tage. Die gefestigte Lackschicht haftete auch nach

mehreren Monaten fest auf dem Untergrund und das Terrakotta-Material war vollständig getrocknet. Die Oberfläche der Lackschicht erschien matt und zeigte keinerlei zusätzlichen Glanz durch das Polymer.

Folgende Originalfragmente wurden in Dresden gefestigt: F–006/98, F–009/98 und F–011/98.

Alle Fragmente wurden vorbehandelt, indem sie innerhalb von drei Tagen mit der HEMA Formulierung Plex durch Auflegen von getränkten Kompressen imprägniert wurden. Dabei wurde die Konzentration von Plex in Wasser von 33 % am ersten Tag, auf 66 % am nächsten und schließlich auf 100 % am dritten Tag erhöht. Das Festigungsmittel hatte somit ausreichend Zeit, den Qi-Lack, die aufliegende Farbschicht und die Terrakotta zu durchdringen. Um die Resultate verschiedener Elektronenhärtungs-Methoden bewerten zu können, wurde jedes Fragment mit einer anderen Methode behandelt.
*Fragment F–006/98:* Bruchstück eines Schuppenpanzers und des Gewandes mit Qi-Lackgrundierung, Pigmentschicht mit Zinnober und rotem Eisenoxid.
Festigung: 1 x 25 kGy bei 1 MeV und 0,6 mA.
*Fragment F–009/98:* Kragenstück mit Qi-Lackgrundierung, Pigmentschicht mit Han-Violett, Zinnober und Apatit.
Festigung: 4 x 29 kGy bei 1 MeV und 4,2 mA.
*Fragment F–011/98:* Bruchstück eines Schuppenpanzers mit Qi-Lackgrundierung, rote Bänder mit Zinnober.
Festigung: 3 x 20 kGy bei 1 MeV und 4,2 mA.

Alle drei Fragmente zeigten nach der Bestrahlung eine gute mechanische Festigung der originalen Qi-Lackschollen und der aufliegenden Pigmentschicht. Nach wenigen Tagen waren die Fragmente vollkommen ausgetrocknet, die Festigkeit der Farbfassung blieb unverändert bestehen. Farbtafel XIX, Abbildung 1 zeigt das gefestigte Fragment F–009/98.

Für die Polymerisierung von Monomeren ist die bei der Elektronenbestrahlung verabreichte Gesamtdosis entscheidend. Dabei ist es unbedeutend, ob die Dosis in einem oder in mehreren Schritten erreicht wird. Die Dosis entspricht einer gewissen Energiemenge, die auf das bestrahlte Material übertragen und dort in Wärme umgewandelt wird. Um durch Erhitzung erzeugte negative Effekte zu vermeiden, wird empfohlen, die zur Verfestigung der Monomere notwendige Dosis in mehr als einem Schritt zu verabreichen. Zwischen den Bestrahlungsschritten kann sich die eingebrachte Wärmeenergie im Fragment verteilen oder an die Umgebung abgegeben werden. Wird Materie mit einer Dosis von 20 kGy bestrahlt, so erhitzt sich diese abhängig von der jeweiligen Wärmekapazität. Wasser erhitzt sich um 4,8° C, Qi-Lack um 18,2° C und Terrakotta um 24,4° C.

**Experimenteller Teil in Lintong**

Die Experimente an der Elektronenstrahl-Apparatur des Xi'an Radiation Research Center in Lintong hatten zum Ziel, eine Standardmethode für die Festigung durch Elektronenbestrahlung zu entwickeln. Das 1998 in Dresden an dem Elektronen-

5 ELV-2, 1 MeV, 20 kW, 635,000 $, The State Scientific Center of Russian Federation, The Budker Institute of Nuclear Physics SB RAS, 630090 Novosibirsk, Russia, Fax 3832-352163.

6 Dorschner u. a. 1998, S. 495-501.

(polyethyleneglycol-methacrylate Mn = 360 g/mol), PEG-DMA (polyethyleneglycol-dimethacrylate Mn = 400 g/mol), TEG-DMA (triethyleneglycol-dimethacrylate M = 286.33 g/mol), Plexilith 322 and Plex 6803-1 (formulations based on HEMA).

The lacquer flakes were impregnated with cotton wool compresses soaked with monomer. At the same time the concentration of the monomer in water was increased stepwise to 100 %. During this process a stabiliser inhibited unwanted polymerisation of monomers. Hydroquinone monomethylether is an example for such a stabiliser, it is used in concentrations up to 650 ppm. Because of the impregnation pre-treatment the liquid monomer has enough time to sufficiently penetrate the lacquer layer before the polymerisation is induced. All consolidants polymerised within the lacquer layer and the terracotta, however after a few days the samples consolidated with the three polyethyleneglycole-methacrylates detached from the terracotta support. Concerning the mechanical stability of the lacquer layer and the adhesion to the terracotta support the best results are obtained with polymerised HEMA. Unreacted monomers on the surface evaporated within a few days. After several months the consolidated lacquer layer was still firmly bound to the terracotta which was completely dried. The surface of the lacquer layer appears dull and does not exhibit any additional lustre or shine because of the polymer.

The following original fragments were treated in Dresden: F–006/98, F–009/98 and F–011/98. All fragments were pre-treated as follows: During three days the samples were impregnated with the HEMA based formulation Plex which was applied with compresses. The concentration of Plex 6803-1 in water was raised from 33 % on the first to 66 % on the second and finally to 100 % on the third day. Thus the consolidant had sufficient time to penetrate the qi-lacquer, its overlying paint layer and the terracotta. In order to evaluate different electron beam curing methods every fragment was treated with a different method.
*Fragment F–006/98:* Fragment of suit of armour and the robe with qi-lacquer, pigment layer with cinnabar and red iron oxide.
Treatment: 1 x 25 kGy at 1 MeV and 0.6 mA.
*Fragment F–009/98:* Collar with qi-lacquer, pigment layer with Han Purple, cinnabar and apatite.
Treatment: 4 x 20 kGy at 1 MeV and 4.2 mA.
*Fragment F–011/98:* Fragment of suit of armour with qi-lacquer and red ribbons with cinnabar.
Treatment: 3 x 20 kGy at 1 MeV at 4.2 mA.

After the irradiation all three fragments exhibit a good mechanical consolidation of the original qi-lacquer flakes and the overlying polychromy. The fragments dried out completely within a few days however the stability of the polychrome layers remained unchanged. The consolidated Fragment F–009/98 is shown in Colour Plate XIX, Figure 1. The overall dose of the electron irradiation is important for the polymerisation of monomers. It does not matter, if this dose is applied in one or several steps. The dose corresponds to a certain amount of energy that is transferred to the material where it is converted into heat. Thus in order to avoid negative effects due to heating, it is considered to apply the necessary dose to consolidate the monomer in more than one step. Between the irradiation steps the absorbed thermal energy is distributed within the fragment or is transferred to the surrounding. If matter is irradiated with a dose of 20 kGy, it will heat up depending on its effective heat capacity. Water is heated up by 4.8° C, qi-lacquer by 18.2° C and terracotta by 24.4° C.

电子加速器。无法找到一个预先处理一切残片的标准方法，因为原始残片对处理方法的反应不同。但是对于不同组的残片却可以提出以下普遍适用的建议：

a) *有一层厚漆层和颜料层的残片（比如肉色）*
预先处理：对残片进行机械清理。如果颜料层很容易脱落，就把加固剂喷在表面上。否则，就在日本纸上用棉花包扎浸渍。 1) Plex 33 %，一天； 2) Plex 66 %，一天； 3) Plex 100 %，一天。

b) *漆上已有缺损之处或裂缝的残片，对湿度变化不太敏感（比如铠甲涂层（无颜料层））*
预先处理：对残片进行机械清理。在日本纸上用棉花包扎浸渍。 1) Plex 33 %，一天； 2) Plex 66 %，一天； 3) Plex 100 %，一天。

c) *具有完整的漆层、没有缺损之处或裂缝的残片，对湿度变化非常敏感（比如俑衣彩绘（薄颜料层））*
预先处理：对残片进行机械清理。在日本纸上用棉花包扎浸渍。 1) Plex 33 %，一天； 2) Plex 66 %，一天； 3) Plex 80 %，一天。在最后一步处理之前，应当在一处检验残片对 100 %的 Plex 的反应。如果没有出现不良的效果（裂缝、漆片卷曲），就建议使用 100 %的 Plex，而不使用 80 %的 Plex 。

Abb. 4. Treansportmechanismus der Elektronenstrahl Apparatur ELV-8

*Fig. 4. Transport mechanism of the electron beam apparatus ELV-8*

图 4. 电子束机 ELV-8 的传送机制

表 1 汇总了对临潼处理原始残片的条件及加固效果的详细说明。进一步的研究结果包括：对处理方法 (1 MeV, 2.0 mA, 1 × 60 kGy) 同选择性两步法 (1 MeV, 4.2 mA, 2 × 50 kGy) 作了比较，结果相同。但是优先考虑的则是一步处理法。事实表明，如果用一定含量 (> 50 %) 的不挥发的加固剂 (Plex，沸点 250 °C) 浸渍原始残片，就也可能在空调箱外对原始残片加以机械清理。如果在第三步浸渍中将 Plex 的浓度从 100 %降到 80 %，就可以减少收缩性裂缝的产生。在一项试验中，几乎可以完全阻止裂缝的产生。不可能在第一步处理中通过使用 30 %的 PEG 200 浸渍来遏制裂缝的产生。已经用 PEG 200 处理过的残片可以不管这一处理而用 Plex 和电子辐射进行加固。在厚漆层上的肉色彩绘残片可以通过电子辐射处理来加固。对有多面彩绘的残片进行加固也可以取得良好的结果。从残片的不同面进行多次辐射很容易加以实施。兵马俑博物馆馆长吴永琪先生告知，他们正在考虑在博物馆建立一个电子辐射硬化处。这包括购置一台电子辐射设备以及合适的传送机械。据认为，这套设备可在处理保护考古文物方面派上用场，它费用不高，当可收益。

beschleuniger ELV-2 entwickelte Verfahren (Drei-Schritt-Tränkung mit Plex, Bestrahlung mit 3 x 20 kGy bei 1 MeV und 4,2 mA) wurde angepaßt für den in Lintong verfügbaren Elektronenbeschleuniger ELV-8. In der Abbildung 4 ist der verwendete Transportmechanismus für die Bestrahlung der vorbehandelten Originalfragmente dargestellt. Die Fragmente werden in eine Transportkiste gelegt, welche von einer Querstrebe, die an einer doppelten Transportkette angebracht ist, auf zwei V-Profilschienen vorwärts geschoben wird. Die vorhandene Anlage kann innerhalb von 40 Minuten für die Härtung von polychrom gefaßten Terrakotta-Bruchstücken umgebaut werden.

Die Experimente ergaben, daß bei dieser Anlage bei gleichem Strahlstrom eine höhere Dosis notwendig ist, um Plex zu festigen. In mehreren Versuchen wurde folgende Standard-Einstellung gefunden: Beschleunigungsspannung: 1 MeV, Elektronen-Strahlstrom: 2,0 mA, Dosis: 1 x 60 kGy. Falls in Zukunft Probleme bei den gefestigten Fragmenten auftreten sollten, wird es notwendig sein, die thermische Belastung des Fragments durch die Behandlung mit einer hohen Einmaldosis von 60 kGy zu reduzieren. In diesem Fall ist zu empfehlen, die Dosis in zwei (2 x 30 kGy) oder drei (3 x 20 kGy) Schritten anzuwenden. Die Anzahl an Schritten wird begrenzt durch Beschränkungen des Transportmechanismus, da für jeden Bestrahlungsschritt der Elektronenbeschleuniger ein- und ausgeschaltet werden muß. Eine Standardmethode für die Vorbehandlung aller Fragmente kann nicht gefunden werden, da die Originalfragmente unterschiedlich auf die Behandlung reagieren. Für verschiedene Gruppen von Fragmenten können jedoch folgende allgemein zutreffende Ratschläge gegeben werden:

a. *Bruchstücke mit einer dicken Lack- und Pigmentschicht (z. B. Inkarnat)*
   Vorbehandlung: Mechanisches Reinigen des Fragmentes; Aufsprühen des Festigungsmittels auf die Oberfläche, falls sich die Pigmentschicht leicht ablöst; andernfalls Tränkung mit Wattekompresse auf Japanpapier. 1) Plex 33 %, 1 Tag; 2) Plex 66 %, 1 Tag; 3) Plex 100 %, 1 Tag.
b. *Bruchstücke mit bereits vorhandenen Fehlstellen oder Rissen im Lack, wenig empfindlich für Feuchteschwankungen (z. B. Fassung des Schuppenpanzers [keine Pigmentschicht])*
   Vorbehandlung: Mechanisches Reinigen des Fragmentes; Tränkung mit Wattekompresse auf Japanpapier. 1) Plex 33 %, 1 Tag; 2) Plex 66 %, 1 Tag; 3) Plex 100 %, 1 Tag.
c. *Bruchstücke mit geschlossener Lackschicht ohne Fehlstellen oder Risse, sehr empfindlich für Feuchteschwankungen (z. B. Gewandfassung [dünne Pigmentschicht])*
   Vorbehandlung: Mechanisches Reinigen des Fragmentes. Tränkung mit Wattekompresse auf Japanpapier. 1) Plex 33 %, 1 Tag; 2) Plex 66 %, 1 Tag; 3) Plex 80 %, 1 Tag. Vor dem letzten Behandlungsschritt sollte die Reaktion des Fragmentes auf Plex 100 % an einer Stelle überprüft werden. Falls kein negativer Effekt eintritt (Risse, Aufrollen von Lackschollen) wird empfohlen, Plex 100 % anstatt von Plex 80 % zu verwenden.

In Tabelle 1 sind die Bedingungen, unter denen die Originalfragmente in Lintong behandelt wurden ebenso wie die Beurteilung des Festigungserfolges detailliert zusammengefaßt. Weitere Forschungsergebnisse umfassen: Der Vergleich der Behandlungsmethode (1 MeV, 2,0 mA, 1 x 60 kGy) mit der alternativen Zwei-Schritt-Methode (1 MeV, 4,2 mA, 2 x 50 kGy) lieferte identische Ergebnisse. Die Behandlung in einem Schritt wurde jedoch bevorzugt. Es konnte gezeigt werden, daß es möglich war, die Originalfragmente auch außerhalb einer Klimakammer

**Experiments in Lintong, China**

The aim of the experiments carried out at the electron beam apparatus at the Xi'an Radiation Research Center in Lintong was to develop a standard method for the consolidation by electron irradiation. In 1998 a consolidation method was developed with the electron beam accelerator ELV-2 in Dresden, Germany. This method included three step soaking with the consolidant Plex before the fragments were consolidated by electron beam curing (1 MeV, 4.2 mA, 3 x 20 kGy). The aim was to adapt the existing method for the electron accelerator ELV-8. The transport mechanism for the irradiation of the pre-treated original fragments is depicted in figure 4. Fragments were put into a sample box which is pushed over two steel V profile bars by one cross-strut attached to a double chain. The conversion of the production facility for the consolidation of polychrome terracotta fragments takes about 40 minutes.

In experiments we found that using this apparatus a higher dose was necessary to consolidate Plex at the same beam current. The following standard values were derived in several trials: accelerating voltage: 1 MeV, electron beam current: 2.0 mA, dose: 1 x 60 kGy. If there will be problems in future with consolidated fragments, it will be necessary to reduce the stress on the fragment by energy deposited as heat. The dose should then be applied in two (2 x 30 kGy) or three (3 x 20 kGy) steps instead of using one step with 60 kGy. Restrictions of the transport mechanism result in the fact that for every irradiation step the electron accelerator has be switched on and off. Therefore the number of steps has to be limited. The experiments clearly show that the original fragments behave very differently. Thus a standard method for the pre-treatment which is valid and successful for all fragments cannot be derived. For different types of fragments the following general advice can be given:

a. *Pieces with thick lacquer and pigment layer (e. g. incarnate)*
   Pre-treatment: Mechanical cleaning of the fragment; Spraying consolidant onto surfaces if pigment layer is easily lost, otherwise multi-step soaking with cotton wool compress on Japanese paper: 1) Plex 33 %, 1 day; 2) Plex 66 %, 1 day; 3) Plex 100 %, 1 day.
b. *Pieces with already damaged or cracked lacquer layer, less sensitive to changes in humidity (e. g. paint layer of armour [without pigment layer])*
   Pre-treatment: Mechanical cleaning of the fragment. Multistep soaking with cotton wool compress on Japanese paper: 1) Plex 33 %, 1 day; 2) Plex 66 %, 1 day; 3) Plex 100 %, 1 day.
c. *Pieces with continuous lacquer layer without damages or cracks, very sensitive to changes in humidity (e. g. paint layer of robe [with thin pigment layer])*
   Pre-treatment: Mechanical cleaning of the fragment. Multistep soaking with cotton wool compress on Japanese paper: 1) Plex 33 %, 1 day; 2) Plex 66 %, 1 day; 3) Plex 80 %, 1 day. Before the last step of the pre-treatment it should be tried to use Plex 100 % on one spot of the fragment. If no adverse effects are observed it is recommended to use Plex 100 % instead of Plex 80 %.

The conditions under which the original fragments were treated in Lintong and the assessment whether the consolidation was successful are compiled in detail in table 1. Further research comprised the following results: A comparison between the treatment (1 MeV, 2.0 mA, 1 x 60 kGy) with the alternative two step treatment (1 MeV, 4.2 mA, 2 x 50 kGy) yielded identical results however the one step treatment is preferred. It was shown

## 降低加固剂的浓度

在对原始残片进行预先处理的时候，当加固剂 Plex 的水中浓度从 60 %提高到 100 %时，可以观察到漆上和彩绘层中出现裂缝。这时极有可能出现下面的效果：残片中含有的水分通过漆层和彩绘层朝浸渍了 100 %的 Plex 的包扎方向渗出。Plex 单体朝相反的方向渗出。两种液体可以以一比例混合，但是 Plex 的动态粘度 (η Plex 在 23 °C 时<15m Pa*s，旋转式粘度计，密度 (ρ = 1.07 g/cm³)) 比水的动态粘度 ($\eta H_2O$ 在 23 °C 时 = 0.93m Pa*s，密度 ($\rho = 1\ g/cm^3$)) 大一些。

Tabelle 1. Übersicht der in Lintong behandelten Fragmente
*Table 1. Synopsis of the fragments treated in Lintong*
表 1. 在临潼处理过的残片

## 降低加固剂的浓度

在对原始残片进行预先处理的时候，当加固剂 Plex 的水中浓度从 60 %提高到 100 %时，可以观察到漆上和彩绘层中出现裂缝。这时极有可能出现下面的效果：残片中含有的水分通过漆层和彩绘层朝浸渍了 100 %的 Plex 的包扎方向渗出。Plex 单体朝相反的方向渗出。两种液体可以以一比例混合，但是 Plex 的动态粘度 (η Plex 在 23 °C 时<15m Pa*s，旋转式粘度计，密度 (ρ = 1.07 g/cm³)) 比水的动态粘度 ($\eta H_2O$ 在 23 °C 时 = 0.93m Pa*s，密度 ($\rho = 1\ g/cm^3$)) 大一些。

如果 Plex 和水浸透漆的小孔，就会产生另一种效果。在象已经老化的漆这种多孔的材料中，粒子的活动性由渗透性/粘度的商数所决定。关于 Plex 在漆中的渗透性没有什么资料，但是干燥的和潮湿的漆均吸收液体的 Plex 。据认为，较大的 Plex 单体向漆中的渗入比较小的水分子能够向外渗出要慢。这导致漆的失水(脱水、干透)，而漆的失水又可能导致对湿度敏感的残片产生收缩性裂缝。可以通过使用一种含水量较高的、Plex 浓度较低的溶剂来阻止这种结果。在使用电子辐射后漆块得到加固，多余的水能够蒸发掉。残片没有因此受到损害。为了遏制裂缝的产生，还进行了补充试验，在这些试验中，通过电子辐射对 80 %、

mechanisch zu reinigen, wenn sie mit einem gewissen Anteil (> 50 %) eines nicht flüchtigen Festigungsmittels (Plex, Sdp. 250° C) getränkt waren. Die Bildung von Schrumpfungsrissen konnte verringert werden, in dem die Plex-Konzentration im dritten Schritt der Tränkung von 100 % auf 80 % reduziert wird. In einem Versuch konnte die Rißbildung nahezu vollständig verhindert werden. Es ist nicht möglich, die Rißbildung durch eine Tränkung mit PEG 200 30 % im ersten Behandlungsschritt zu unterdrücken. Fragmente, die bereits mit PEG 200 behandelt wurden, konnten trotz dieser Behandlung mit Plex und Elektronen-Bestrahlung gefestigt werden. Bruchstücke mit Inkarnatfassung auf einer dicken Qi-Lackschicht können durch Behandlung mit Elektronenstrahlen gefestigt werden. Auch Fragmente, die auf mehr als einer Seite polychrom gefaßt sind, können mit gutem Ergebnis gefestigt werden. Die mehrfache Bestrahlung von verschiedenen Seiten des Fragmentes läßt sich einfach ausführen.

Wie der Direktor des Museums der Terrakottaarmee, Herr Wu Yongqi, mitteilte, wird überlegt, eine Abteilung für Elektronenstrahlhärtung am Museum aufzubauen. Dies schließt die Anschaffung einer Elektronenstrahlapparatur samt passendem Transportmechanismus ein. Es wird angenommen, daß diese Anlage als kostengünstige und rentable Möglichkeit zur Behandlung von archäologischen Objekten genutzt wird.

**Reduzierung der Konzentration des Festigungsmittels**

Während der Vorbehandlung der Originalfragmente wurden Risse in der Qi-Lack- und der Farbschicht beobachtet, wenn die Konzentration des Festigungsmittels Plex von 66 % in Wasser auf 100 % gesteigert wurde. Dabei tritt höchstwahrscheinlich folgender Effekt auf: Das im Fragment enthaltene Wasser diffundiert durch die Lack- und die Farbschicht in Richtung der mit 100 % Plex getränkten Kompresse. Die Plex-Monomere diffundieren in die umgekehrte Richtung. Beide Flüssigkeiten lassen sich in jedem Verhältnis mischen, jedoch ist die dynamische Viskosität von Plex [η Plex bei 23° C < 15 mPa*s, Rotationsviskosimeter, Dichte (ρ = 1,07 g/cm$^3$)] etwas größer als die dynamische Viskosität von Wasser [η$H_2O$ bei 23° C = 0,93 mPa*s, Dichte (ρ = 1 g/cm$^3$)].

Ein weiterer Effekt entsteht, wenn Plex und Wasser die kleinen Poren des Lackes durchdringen. In porösem Material wie gealtertem Qi-Lack definiert sich die Beweglichkeit von Teilchen durch den Quotienten aus Permeabilität/Viskosität. Über die Permeabilität von Plex in Qi-Lack lagen keine Informationen vor, jedoch absorbiert trockener und feuchter Lack das flüssige Plex. Es wird angenommen, daß die größeren Plex Monomere langsamer in den Lack hineindiffundieren, als die kleineren Wassermoleküle herausdiffundieren können. Dies führt zu einem Wasserentzug (Dehydratisierung, Austrocknen) des Lackes, was wiederum zu Schrumpfungsrissen in feuchtigkeitsempfindlichen Fragmenten führen kann. Diese Auswirkungen lassen sich verhindern durch die Verwendung einer Lösung mit einer niedrigeren Plex-Konzentration, in welcher der Wasseranteil größer ist. Nach der Bestrahlung mit Elektronen sind die Lackschollen gefestigt und das überflüssige Wasser kann verdunsten. Das Fragment wird dadurch nicht geschädigt.

Um die Entstehung von Rissen zu unterdrücken, wurden zusätzlich Versuche durchgeführt, in welchen eine 80 %, 90 % und 95 % Plex-in-Wasser-Lösung und 100 % Plex durch Elektronenstrahlen gehärtet wurden. Zu dem Festigungsmittel zugege-

that after impregnation with a certain concentration of a non-volatile consolidant (Plex, b.p. 250° C) it was possible to mechanically clean the original fragments outside a climatic chamber. The formation of shrinkage cracks could be reduced by lowering the Plex concentration in the third step of the impregnation from 100 % to 80 %. By this the formation of cracks was almost entirely prevented in one experiment. Whereas it is not possible to prevent the formation of cracks by impregnation with PEG 200 30 % in the first step of the pre-treatment. Fragments which had already been treated with PEG 200 could nevertheless be consolidated using Plex and electron irradiation. An electron beam treatment can consolidate fragments with incarnate layer on top of a thick qi-lacquer layer. Even fragments with more than one polychrome face show good results after consolidation. The multiple irradiation of different faces of the fragment can be done without any difficulties.

Mr. Wu Yongqi, the director of the Museum of the Terracotta Army told us, that it is considered to set up an electron beam facility workshop at the museum site. This would include the acquisition of an electron accelerator and a suitable transport mechanism. It is assumed that this facility will be used as a cost effective and profitable means to treat archaeological objects.

**Reduction of the consolidant concentration**

During the pre-treatment of some original samples cracks were observed in the qi-lacquer layer and the polychrome layer when the concentration of the consolidant Plex was increased from 66 % in aqueous solution to 100 %. Most likely the following effect is observed: The water which is contained in the fragment diffuses through the lacquer and the overlying polychrome layer towards the compress containing 100 % Plex. The Plex monomers diffuse in the opposite direction. Both liquids are miscible in every ratio, however the dynamic viscosity of Plex [η Plex at 23° C < 15 mPa*s, rotating viscometer, density (ρ = 1.07 g/cm$^3$)] is somewhat larger than the dynamic viscosity of water [η $H_2O$ at 23° C = 0.93 mPa*s, density (ρ = 1 g/cm$^3$)].

A second effect is expected when Plex and water penetrate the small pores of the lacquer. In porous material like aged qi-lacquer the mobility of particles in the pores is defined by the quotient (permeability/viscosity). No information was gathered on the permeability of Plex in lacquer however dry and wet lacquer is able to absorb the liquid Plex. The larger Plex monomers are supposed to diffuse more slowly into the lacquer than the smaller water molecules diffuse out. This leads to a dehydration (dry up) of the lacquer and results in shrinkage cracks in humidity sensitive fragments.

This effect can be prevented by the use of lower Plex concentrations in which the water content is higher. After the irradiation with electrons the lacquer flakes are consolidated and surplus water can evaporate without causing any harm to the fragment. To suppress the formation of cracks additional experiments were performed in which 80 %, 90 %, 95 % Plex solutions in water and 100 % Plex were electron beam cured. Water added to the consolidant acts like a softening agent. With increased water content the hardness of the consolidated Plex is decreased. At a concentration of 80 % Plex the irradiated samples were considerably more soft than at 100 % Plex. Thus it is not recommended to use Plex in concentrations lower than 80 % in water.

Fragment F–007/99 was cured at 1 MeV, 4.2 mA with a dose of 2 x 50 kGy. For comparison fragment F 001/99 was cured at

90 %和 95 %的 Plex 水溶液和 100 %的 Plex 进行了硬化。在加固剂中添加的水起到软化剂的作用。随着水的份额的增加，被加固的 Plex 的硬度降低。在 Plex 浓度为 80 %时，受过辐射的试样明显比在 Plex 为 100 %时要软。因此，建议不要使用在水中浓度低于 80 %的 Plex 。

残片 F007/99 是在 1 MeV, 4.2 mA 时用 2 × 50 kGy 的剂量进行处理的。为作比较，在 1 MeV, 2.0 mA 时用 1 × 60 kGy 加固了残片 F001/99 。在同样的条件下也用 80 %、 90 %、 95 %和 100 %的 Plex 加固了试样。不同的 Plex 浓度在两种条件下都达到了同样的硬度。根据这些结果，我们用较低的 Plex 浓度浸渍了对湿度变化反应特别敏感的残片。残片 F003/99 和 F006/99 是用 80 %的 Plex ，残片 F005/99 是用 90 %的 Plex 进行处理的。

90 %和 95 %的 Plex 水溶液和 100 %的 Plex 进行了硬
化。在加固剂中添加的水起到软化剂的作用。随着水
的份额的增加，被加固的 Plex 的硬度降低。在 Plex
浓度为 80 %时，受过辐射的试样明显比在 Plex 为
100 %时要软。因此，建议不要使用在水中浓度低于
80 %的 Plex 。
残片 F007/99 是在 1 MeV, 4.2 mA 时用 2 × 50 kGy 的
剂量进行处理的。为作比较，在 1 MeV, 2.0 mA 时用
1 × 60 kGy 加固了残片 F001/99 。在同样的条件下也
用 80 %、 90 %、 95 %和 100 %的 Plex 加固了试样。
不同的 Plex 浓度在两种条件下都达到了同样的硬
度。根据这些结果，我们用较低的 Plex 浓度浸渍了对

Abb. 5. Elektronenstrahlhärtung von Plex bei unterschiedlicher Gesamtdosis

*Fig. 5. Electron beam curing of Plex at different total doses*

图 5. 不同总剂量的 Plex 的电子束固化

## 对纯单体聚合度的红外线检验

通过红外光谱分析可以证明，原始漆没有由于电子辐射而受到损害。此外，用这一光谱分析法确定了聚合度并因而确定了加固后的 Plex 试样的硬度。为此，在不同条件下对相同数量的单体进行了一次或多次辐射。辐射时加速电压稳定地保持在 1 MeV 。 Plex 比纯的 HEMA 容易聚合，因为它含有大约 15 %的横向交联。为在 4.2 mA 的是电流下凝固 Plex ，必须要用 60 kGy 的剂量。这一剂量可分一步、二步或三步达到。所要达到的硬度总是同样的，它只取决于总剂量，而不取决于处理步骤的数量。

凝固后的 Plex 的硬度是通过定量的红外光谱分析用一个 Perkin-Elmer IR-1420 傅里叶变换红外光谱计确定的。我们检验了液态的、粘稠的、胶状的和象石头那样坚硬的试样。应当借助于其积分与聚合度成直线比例的振荡吸收峰值来测量聚合度。在 Plex 聚合的时候，产生具有以下结构的链：–[–$CH_2$–$CR_2$–$CH_2$–$CR_2$–]–。

新产生的甲基组 ($CH_2$) 在 748.5 $cm^{-1}$ 波数段得到证实，它的峰值积分是同聚合度成比例的。聚合链越长，形成的甲基组就越多，在所观察的波数中，吸收就越高。根据详细研究，红外光谱以–$CH_2$–H 原子价振荡 2957 $cm^{-1}$ 波数段为规范 (甲基组在反应过程中不变化)。接着，基线得到校正，吸收在 780 $cm^{-1}$ 波数段定为零。在图 5 中可以看到在 748.5 $cm^{-1}$ 波数段时红外光谱的一个片断，试样在这样的红外光谱下通过一步电子辐射得到硬化。剂量在 0 和 80 kGy 之间变化，但剂量和吸收之间的比例关系是确定的。

如果在试验中减少辐射电流，撞在用单体浸过的试样上的电子就少。启动链式反应的电子数量越少。聚合物链就可能越长。这意味着，在辐射电流较低时产生较长的聚合物。图 6 是在不同辐射电流下被加固的试样的光谱。

在 2.4 mA 时， 60 kGy 的剂量可导致单体的凝固和蒸发。这时一步给与的能量过多。在放射电流为 0.6 mA 时，一步达到 25 kGy 的剂量，这样， Plex 可聚合为一种非常坚硬的固体并达到最高聚合度。残片 006/98 是在这样的条件下进行处理的。但是在进行这样的试验的时候，必须特别注意残片会由于电子辐射发热。傅里叶变换红外光谱的物理化学方法使我们能定量测定聚合物链的绝对长度以及电子辐射硬化后的链长的分布。激光解吸质分析法 (LDMS) 很适合于此。

## 通过激光解吸质谱说明特性

在柏林的阿德勒斯霍区的马克斯-波尔恩研究所，我们给电子辐射硬化的单个漆块的试样作了激光解吸质谱 (LDMS)分析。这样做的目的，是要确定硬化剂的聚合度和漆层通过电子辐射可能产生的损伤。为此所使用的 Lambda Physics 公司的 XeCl-Excimer Laser LPX-1000 型的激态分子激光器 (308 mn, 30 ns 脉冲持续时间)。在此而产生的正荷离子是用一个自制的反射-飞行时间质谱仪 (RETOF-MS) 探测到的，质量分辨率 $m / \Delta m = 2000$ ，获得的光谱数据由一台个人计算机处理。光谱仪的构造如图 7 所示，进一步的说明见注释7。数据处理表明，电子辐射对漆样没有造成任何值得一提的损害。

为检验在漆层中和陶体材料中的由电子辐射感应而产生的聚合而记录了 LDMS 光谱。用支持基质的激光

benes Wasser wirkte als Weichmacher. Mit steigendem Wasseranteil nahm die Härte des gefestigten Plex ab. Bei einer Konzentration von 80 % Plex waren die bestrahlten Proben deutlich weicher als bei 100 % Plex. Es wird daher nicht empfohlen, Plex in Konzentrationen von weniger als 80 % in Wasser zu verwenden.

Das Fragment F–007/99 wurde behandelt bei 1 MeV, 4,2 mA mit einer Dosis von 2 x 50 kGy. Für Vergleichszwecke wurde Fragment F 001/99 bei 1 MeV, 2,0 mA mit einer Dosis von 1 x 60 kGy gefestigt. Unter denselben Bedingungen wurden auch Proben mit 80 %, 90 %, 95 % und 100 % Plex gefestigt. Für die jeweiligen Plex-Konzentrationen wurde unter beiden Bedingungen ein gleicher Härtegrad erreicht. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden Fragmente, welche besonders empfindlich auf Änderungen der Feuchtigkeit reagierten, mit niedrigeren Plex-Konzentrationen getränkt. Fragment F–003/99 und F–006/99 wurden mit 80 % und Fragment F–005/99 wurde mit 90 % Plex behandelt.

## IR Untersuchungen zum Polymerisationsgrad bei reinem Monomer

Durch IR-Spektroskopie ließ sich nachweisen, daß der originale Qi-Lack nicht durch die Elektronenbestrahlung geschädigt wurde. Zudem wurde mit dieser spektroskopischen Methode der Polymerisationsgrad und somit die Härte von gefestigten Plex-Proben festgestellt. Gleiche Mengen an Monomer wurden dafür unter verschiedenen Bedingungen ein- oder mehrmals bestrahlt. Dabei wurde die Beschleunigungsspannung konstant bei 1 MeV gehalten. Plex ließ sich leichter polymerisieren als reines HEMA, da es ca. 15 Prozent an Quervernetzern enthält. Um Plex bei einem Strahlstrom von 4,2 mA zu verfestigen, ist eine Dosis von 60 kGy notwendig. Diese Dosis wurde in einem, zwei oder drei Schritten eingebracht. Die erzielte Härte ist stets dieselbe und hängt nur von der Gesamtdosis ab, nicht von der Anzahl an Behandlungsschritten.

Der Härtegrad von gefestigtem Plex wurde durch quantitative IR-Spektroskopie mit einem Perkin-Elmer IR-1420 FT-IR Spektrometer bestimmt. Proben mit flüssiger, viskoser, gummiartiger und steinharter Konsistenz wurden untersucht. Der Polymerisationsgrad sollte mit Hilfe eines Schwingungs-Absorptionspeaks gemessen werden, dessen Integral linear proportional zum Polymerisationsgrad ist. Bei der Polymerisation von Plex entstehen Ketten mit folgendem Aufbau: -[-$CH_2$-$CR_2$-$CH_2$-$CR_2$-]-.

Die neuentstandene Methylengruppe ($CH_2$) wird bei 748,5 $cm^{-1}$ nachgewiesen und ihr Peakintegral ist proportional zum Polymerisationsgrad. Je länger die Polymerkette, um so mehr Methylen Gruppen werden gebildet, und desto höher ist die Absorption bei der betrachteten Wellenzahl. Nach ausführlicher Untersuchung wurden die IR-Spektren auf die -$CH_2$-H Valenz-Schwingung bei 2957 $cm^{-1}$ normalisiert (die Methylgruppe bleibt im Verlaufe der Reaktion unverändert). Anschließend wurde die Basislinie korrigiert und die Absorption bei der Wellenzahl 780 $cm^{-1}$ auf Null gesetzt. In Abbildung 5 ist ein Ausschnitt aus den IR Spektren bei 748,5 $cm^{-1}$ zu sehen, bei denen die Proben in einem Schritt mit Elektronenstrahlen gehärtet wurden. Die Dosis wurde zwischen 0 und 80 kGy variiert, wobei eine proportionale Abhängigkeit zwischen Dosis und Absorption festgestellt wurde.

Wird bei den Experimenten der Strahlstrom reduziert, treffen weniger Elektronen auf die mit Monomer getränkte Probe auf.

1 MeV, 2.0 mA with a dose of 1 x 60 kGy. Together with the fragments samples containing 80 %, 90 %, 95 % and 100 % Plex 6803-1 were consolidated. Under both irradiation conditions the degree of hardness of the Plex samples was identical for respective Plex concentrations. The results from this series of experiments were used to impregnate fragments which were very sensitive to changes in humidity with lower Plex concentrations. Fragment F–003/99 and F–006/99 were pre-treated with 80 % Plex. Fragment F–005/99 was pre-treated with 90 % Plex.

## IR investigations on the degree of polymerisation with pure monomer

It was proven by IR spectroscopy that original qi-lacquer was not damaged by electron beam radiation. In addition the degree of polymerisation and thus the hardness of the solidified Plex samples were determined. Therefore equal amounts of monomer were irradiated once or more times under different conditions. During all experiments the accelerating voltage is kept constant at 1 MeV. It is easier to polymerise Plex than pure HEMA, because Plex contains about 15 percent of cross-linker. In order to solidify Plex at a beam current of 4.2 mA a dose of 60 kGy is needed. The dose was administered in one, two or three steps. The hardness attained is the always the same. It only depends on the total dose given independent of the number of steps it is accumulated in.

The degree of hardness of the solidified Plex was determined by quantitative IR spectroscopy with a Perkin-Elmer IR-1420 FT-IR spectrometer. Samples with liquid, viscous, rubber like and rock hard consistency were investigated. The degree of polymerisation was to be measured via a vibration absorption peak whose integral was linearly proportional to the degree of polymerisation. The polymerisation of Plex yields linear chains: -[$CH_2$-$CR_2$-$CH_2$-$CR_2$-]-.

The newly formed methylene group ($CH_2$) is found at 748.5 $cm^{-1}$ and its peak integral is proportional to the degree of polymerisation. The longer the polymer chain the more methylene groups are formed and the higher the absorbance at this wavenumber. After thorough investigation the IR-spectra were normalised for the -$CH_2$-H valence vibration at 2957 $cm^{-1}$ (the methyl group is not affected in the course of the reaction). The baseline was corrected and the absorption at the wavenumber 780 $cm^{-1}$ was set to zero. Figure 5 presents IR spectra of samples solidified in one single step focusing on the peak at 748.5 $cm^{-1}$. The dose was varied from 0 to 80 kGy. Between dose value and absorbance a proportional relationship was discovered.

If the beam current is reduced in the experiments less electrons hit the monomer impregnated samples. The lower the amount of electrons which initiate a chain reaction, the longer the polymer chains grow. This means that at a lower beam current longer polymers are formed. Spectra of samples which were solidified with different beam currents are depicted in figure 6.

At 2.4 mA a dose of 60 kGy results in a solidification and in evaporation of monomer. Too much energy was transferred in a single step here. At a beam current of 0.6 mA a dose of 25 kGy was administered which caused the Plex to polymerise to a rock hard solid with the highest degree of polymerisation. Fragment 006/98 was treated in this way. However in these experiments it is of particular importance to monitor the heat up of the fragments by the electron beam.

解吸和电离 (MALDI) 的预先试验是在使用不同的基质物质下进行的。由于基质残片与试样光谱重叠，所以数据无法进行处理。与此相反，激光解吸质谱分析法取得的结果却要好得多。在陶俑中只发现了二至四个单体单位的小残片，同时在漆中只证实有四至六个单体单位的残块。每一个聚合物链残块都发现了通过钠和锂的加合物[8]以及羟乙基残余的分裂所引起的峰值组合。此外发现了羟基端基，这些端基可能归因于电子辐射时同陶片产生的反应。但是，造成漆硬化的聚合物所具有的分子重量却比已经证实的分子残块大得多。当然，目前还无法用通过证明试验来掌握它们。

解吸和电离 (MALDI) 的预先试验是在使用不同的基质物质下进行的。由于基质残片与试样光谱重叠，所以数据无法进行处理。与此相反，激光解吸质谱分析法取得的结果却要好得多。在陶俑中只发现了二至四个单体单位的小残片，同时在漆中只证实有四至六个单体单位的残块。每一个聚合物链残块都发现了通过钠和锂的加合物[8]以及羟乙基残余的分裂所引起的峰值组合。此外发现了羟基端基，这些端基可能归因于电子辐射时同陶片产生的反应。但是，造成漆硬化的聚合物所具有的分子重量却比已经证实的分子残块大得多。当然，目前还无法用通过证明试验来掌握它们。

Abb. 6. Mit einem Strahlstrom von 0,6, 2,4 und 4,2 mA im Elektronenstrahl gehärtete Plex Proben

*Fig. 6. Electron beam cured Plex samples at a beam current of 0.6, 2.4 and 4.2 mA*

图 6. 在电子束为 0.6, 2.4 和 4.2 毫安时固化的 Plex 样品

## 已加固的漆层横断面磨片

光学显微镜对横断面磨片的检验提供了评估硬化材料进入陶片和它们与这种载体相结合的另一种可能性。为此使用了用 Plex 加固过的秦朝原始漆样。用 50 倍至 100 倍的光学显微镜放大时，可以确凿地证实在陶片和棕色漆之间有一层无色的 Plex 聚合物。这可以在图 8 中清楚地看到。在将原始漆块固定在一个人工陶片上进行这些加固试验时，这一聚合物层有的部分比原始漆块厚一倍 (1 μm)。但是，在漆的表面却无法证实有聚合物膜。

## 对于电子辐射所造成的变色的检验

在用原始残片进行试验时，甚至在使用很高的总剂量之后，也未观察到陶片的变色。

针对电子辐射，我们做了兵马俑彩绘中已证实的七种颜料的稳定性试验。众所周知，用大剂量的强 X 光辐射处理过的试验可能出现颜色变化。如果出现这一结果，我们想了解，颜色的变化是可逆的呢 (颜料的离子晶格受损)，还是不可逆的 (颜料的化学变化)。用 3 × 20 kGy 的剂量在 1 MeV 和 4.2 mA 时进行处理结果如下：铅白变色，获得一种淡的粉红色色调。其它颜料朱砂 (HgS)、石青 ($Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$)、孔雀绿 ($Cu_2(CO_3)(OH)_2$)、磷灰石 ($Ca_5(PO_4)_3OH$)、铅丹 ($Pb_3O_4$)和赤铁矿 $Fe_2O_3$ 没有发生变化。

铅白通过电子辐射而发生变化。所接受的能量转化为热量并导致了铅白 ($2\,PbCO_3 \times Pb(OH)_2$) 的分解，这时 PbO 以红色的四角晶形的变体 (Lithargit, α-PbO) 留了下来。当温度达至 150 °C 时，颜料通过热脱水分解为：$Pb(OH)_2 \rightarrow PbO + H_2O$。

这一反应受到微量的醋酸盐、氯酸盐或硝酸盐的催化[9]。通过长时间的电子辐射，铅 (II) 碳酸盐还原为元素铅[10]。但是对原始残片的处理只持续几秒钟。

7 Rogner et al. 1996, 103-108 页。
8 Koster et al. 1995, 957-962 页。
9 Gmelin 1969, 铅 C 部分-供应 1, 58 页以下。
10 Heintze et al. 1957, 277/87 页, 281 页。

Abb. 7. Laser-Desorptions Massenspektrometer

*Fig. 7. Laser-desorptions mass-spectrometer*

图 7. 激光解吸质谱仪

7 Rogner et al. 1996, S. 103-108.
8 Koster et al. 1995, S. 957-962.

*

7 Rogner et al. 1996, p. 103-108.
8 Koster et al. 1995, p. 957-962.

*

7 Rogner et al. 1996, 103-108 页。
8 Koster et al. 1995, 957-962 页。
9 Gmelin 1969, 铅 C 部分-供应 1, 58 页以下。
10 Heintze et al. 1957, 277/87 页, 281 页。

Je geringer die Anzahl der Elektronen, die den Start einer Kettenreaktion auslösen, um so länger können die Polymerketten wachsen. Dies bedeutet die Bildung von längeren Polymeren bei niedrigerem Strahlstrom. Abbildung 6 zeigt die Spektren von Proben, die bei unterschiedlichem Strahlstrom gefestigt wurden.

Bei 2,4 mA führte eine Dosis von 60 kGy zu einer Verfestigung und zum Verdampfen von Monomer. Hierbei wurde zu viel Energie in einem Schritt zugeführt. Bei einem Strahlstrom von 0,6 mA wurde eine Dosis von 25 kGy in einem Schritt aufgebracht, dadurch wurde Plex zu einem sehr harten Feststoff polymerisiert und der größte Polymersisationsgrad erhalten. Das Fragment 006/98 wurde unter diesen Bedingungen behandelt. Bei diesen Experimenten ist jedoch die Aufheizung der Fragmente durch die Elektronenbestrahlung besonders zu beachten.

Die physikalisch-chemische Methode der FT-IR Spektroskopie ermöglichte eine quantitative Messung der relativen Polymerlänge. Mit Hilfe einer weiteren Methode sollte die absolute Länge der Polymerketten und die Verteilung der Kettenlängen nach dem Elektronenstrahlhärten bestimmt werden. Laserdesorptions-Massenspektroskopie (LDMS) ist dafür gut geeignet.

**Charakterisierung durch Laser-Desorptions Massenspektren**

Von den mit Elektronenstrahlen gehärteten Qi-Lack Proben einzelner Lackschollen wurden Laserdesorptions-Massenspektren (LDMS) am Max-Born-Institut in Berlin-Adlershof aufgenommen. Damit sollten der Polymerisationsgrad des Härtungsmittels und mögliche Defekte der Lackschicht durch die Elektronenstrahlen festgestellt werden. Als Laser wurde hierfür ein XeCl-Excimer Laser LPX-1000 von Lambda Physics (308 nm, 30 ns Pulsdauer) verwendet. Die hiermit erzeugten, positiv geladenen Ionen wurden mit einem nichtkommerziellen Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer (RETOF-MS) mit einer Massenauflösung $m/\Delta m = 2000$ detektiert und die erhaltenen Spektren mit einem Personalcomputer ausgewertet. Der Aufbau des Spektrometers ist in Abbildung 7 gezeigt und wird bei Rogner[7] näher erläutert. Die Auswertung ergab, daß die Bestrahlung mit Elektronen keine nennenswerten Schäden an den Lackproben verursacht.

Zur Untersuchung der elektronenstrahl-induzierten Polymerisation in der Lackschicht und im Terrakottamaterial wurden LDMS-Spektren aufgenommen. Vorversuche mit matrix-unterstützter Laserdesorption und Ionisierung (MALDI) wurden unter Verwendung verschiedener Matrix-Substanzen durchgeführt. Da Matrix-Fragmente die Probenspektren überlagerten, war eine Auswertung nicht möglich. Die Laserdesorptions-Massenspektroskopie ergab dagegen erheblich bessere Resultate. In der Terrakotta wurden nur kleine Fragmente aus zwei bis vier Monomer-Einheiten gefunden, während im Qi-Lack ausschließlich Bruchstücke von vier bis sechs Monomer-Einheiten nachgewiesen wurden. Für jedes Polymerketten-Bruchstück wurde eine Kombination von Peaks gefunden, die durch Natrium- und Lithium-Addukte[8] und Abspaltung des Hydroxyethyl-Rests hervorgerufen wurden. Darüber hinaus wurden Hydroxyl-Endgruppen gefunden, die wahrscheinlich auf eine Reaktion mit der Terrakotta während der Elektronenbestrahlung zurückzuführen sind. Polymere, welche die Härtung des Qi-Lacks bewirken, haben jedoch viel höhere Molekulargewichte als die nachgewiesenen Massenfragmente. Sie lassen sich allerdings zu diesem

FT-IR spectroscopy is a physico-chemical method which allows to measure quantitatively the relative length of the polymer chain. The absolute length of the polymer chains and the distribution of the chain lengths after electron beam curing were supposed to be measured by laser desorption mass spectroscopy.

**Characterisation by laser-desorption mass-spectroscopy**

Laser desorption mass spectroscopy (LDMS) was carried out on qi-lacquer samples solidified with the electron beam method. The experiments were performed at the Max-Born-Institut at Berlin/Adlershof. The degree of polymerisation of the consolidant and the possibility of damaging effects on the qi-lacquer layer were supposed to be monitored. For laser desorption a XeCl excimer laser LPX-100 Lambda Physik (308 nm, 30 ns pulse width) was used. The positively charged ions generated were separated by a non-commercial reflectron time-of-flight mass-spectrometer (RETOF-MS) and detected with a mass resolution of $m/\Delta m = 2000$. The resulting spectra were evaluated on a personal computer. The set-up of the spectrometer is shown is figure 7 and is explained in detail by Rogner.[7] Mass-spectroscopical evaluation shows that irradiation with electrons does not result in noticeable damage to the lacquer samples.

To investigate the electron beam induced polymerisation within the lacquer layer and the terracotta LDMS spectra were taken. Preceding experiments with matrix-assisted laser desorption and ionisation (MALDI) were carried out using various matrix substances. Because of the matrix fragments disguising the sample spectra an evaluation was not possible. Better results were obtained by LDMS. In the terracotta support only short mass fragments consisting of 2-4 monomer units were detected, whereas within the qi-lacquer layer solely polymer fragments with 4-6 monomer units were found. For every polymer chain fragment a combination of peaks could be observed. This is due to sodium and lithium adduct peaks[8] and because of the cleavage of hydroxyethyl groups. Furthermore hydroxyl endgroups were detected which can be attributed to a reaction with terracotta during the electron irradiation. However Polymers which bring about the consolidation of the qi-lacquer have much higher molecular weights than the mass fragments which were detected. Unfortunately these polymers are not detectable with any method of investigation at this point of time.

**Cross-section of consolidated qi-lacquer layers**

Another possibility to assess the penetration of the consolidant into the terracotta and to confirm the adhesion of the lacquer to this support is provided light-optical microscopy of cross-sections. Samples of original qi-lacquer from the Qin dynasty were used for investigation. At magnifications of 50 x to 100 x a colourless polymeric layer of Plex can clearly be proven between terracotta and the brown qi-lacquer. Colour Plate XIX, Figure 3 depicts a cross-section through qi-lacquer which was consolidated with Plex. In these consolidation experiments an original detached lacquer flake was fixed to an artificial terracotta support. In some parts the colourless layer is twice as thick (100 µm) as the original lacquer flake. However on the surface of the qi-lacquer no polymer film can be detected.

Abb. 1. Fragment F 009/98 nach der Behandlung

*Fig. 1. Fragment F 009/98 after treatment*

图 1. 处理后的残片 F 009/98

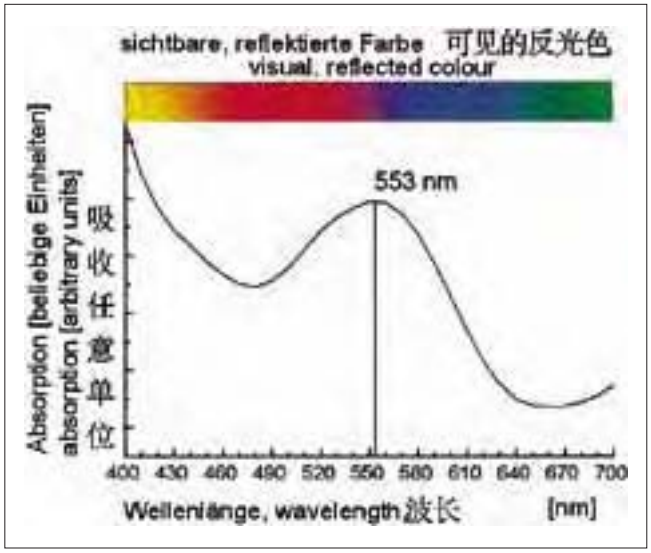



Abb. 2. Absorptionsspektrum von Bleiweiß nach Bestrahlung mit Elektronen

*Fig. 2. Absorptions spectrum of lead white after irradiatrion with electrons*

图 2. 电子辐射后的铅白的吸收光谱

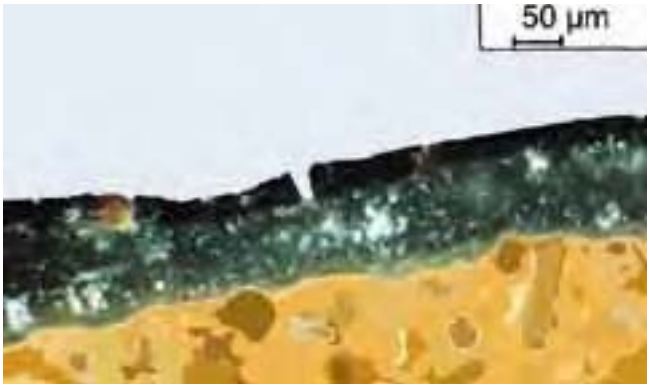



Abb. 3. Querschliff von Qi-Lack gefestigt mit Plex

*Fig. 3. Cross-section through qi-lacquer consolidated with Plex*

图 3. 用P l e x加固后的漆层横切面

在反射光中 Lithargit (α-PbO) 呈灰色，带紫红色的内反射[11]。颜色的变化是通过带电荷耦合器件摄影机 (CCD-Kamera) 和所连接的计算机数据处理的色度计来测定的。彩图 XIX 图 2 是内插的吸收光谱和生成的互补色。视觉所观察到的颜色变化极其微小，不会歪曲对处理过的残片的视觉印象。在粉红色部位 (俑衣和皮肤部位)，白色成分发生轻度的、但不可逆转的变红，但这不会导致重大的颜色变化。

9 Gmelin 1969, Blei Teil C – Lieferung 1, S. 58 ff.
10 Heintze u. a. 1957, S. 277/87, 281.
11 Gmelin 1969, Blei Teil A3 Vorkommen S. 80.

*

9 Gmelin 1969, Blei Teil C – Lieferung 1, p. 58 ff.
10 Heintze et. al. 1957, p. 277/87, 281.
11 Gmelin 1969, Blei Teil A3 Vorkommen p. 80.

*

11 Gmelin 1969, 铅 A3 部分-出现, 80 页。

Zeitpunkt noch mit keiner Nachweismethode experimentell erfassen.

### Querschliffe von gefestigten Qi-Lackschichten

Eine weitere Möglichkeit zur Beurteilung des Eindringens des Härtungs-Materials in die Terrakotta und des Verbundes mit diesem Träger bietet die lichtmikroskopische Untersuchung von Querschliffen. Dafür wurden die mit Plex gefestigten Proben von originalem Qi-Lack aus der Qin-Dynastie verwendet. Bei Vergrößerungen mit dem Lichtmikroskop von 50 x bis 100 x ließ sich deutlich eine farblose polymere Schicht von Plex zwischen Terrakotta und dem braunen Qi-Lack nachweisen. Dies ist deutlich in Farbtafel XIX, Abbildung 3 zu erkennen. Diese Schicht ist bei diesen Versuchsfestigungen, bei denen die originale Lackscholle auf einem künstlichen Terrakottaträger fixiert wurde, zum Teil doppelt so dick (100 µm) wie die originale Lackscholle. Auf der Oberfläche des Qi-Lacks kann jedoch kein Polymerfilm nachgewiesen werden.

### Untersuchungen zu Verfärbungen aufgrund von Elektronenbestrahlung

Eine Verfärbung der Terrakotta konnte bei den Versuchen mit Originalfragmenten sogar nach Anwendung einer hohen Gesamtdosis nicht beobachtet werden.

Bei sieben Pigmenten, die in der polychromen Farbfassung der Terrakottaarmee nachgewiesen sind, wurde die Stabilität gegenüber Elektronenbestrahlung überprüft. Es ist bekannt, daß Farbänderungen an Proben auftreten können, die mit einer großen Dosis starker Röntgenstrahlung behandelt wurden. Falls dieser Effekt auftreten sollte, wollten wir sehen, ob die Farbänderung reversibel (Defekte im Ionengitter des Pigmentes) oder irreversibel (chemische Veränderung des Pigmentes) war. Die Behandlung mit einer Dosis von 3 x 20 kGy bei 1 MeV und 4,2 mA ergab folgendes: Bleiweiß verfärbte sich und erhielt eine leichte rosa Tönung. Die anderen Pigmente Zinnober [HgS], Azurit [$Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$], Malachit [$Cu_2(CO_3)(OH)_2$], Apatit [$Ca_5(PO_4)_3OH$], Mennige [$Pb_3O_4$] und Hämatit [$Fe_2O_3$] veränderten sich nicht.

Das Bleiweiß wurde durch die Bestrahlung mit Elektronen verändert. Aufgenommene Energie wandelte sich in Wärme um und führte zur Zersetzung des Bleiweiß [2 $PbCO_3$ x $Pb(OH)_2$], wobei PbO in seiner roten tetragonalen Modifikation (Lithargit, a-PbO) zurückblieb. Bei Temperaturen bis zu 150° C zersetzt sich das Pigment durch thermische Dehydratisierung: $Pb(OH)_2 \rightarrow PbO + H_2O$.

Diese Reaktion wird katalysiert durch Spuren von Acetat, Chlorat oder Nitrat.[9] Durch eine lang andauernde Bestrahlung mit Elektronen wird Blei(II)carbonat zu elementaren Blei reduziert.[10] Die Behandlung der Originalfragmente dauert jedoch nur einige Sekunden.

Im reflektierten Licht erscheint Lithargit (α-PbO) grau mit purpurroten inneren Reflexen.[11] Die Farbveränderung wurde erfaßt durch eine kolorimetrische Messung mit einer CCD-Kamera und anschließender Computerauswertung. Das interpolierte Absorptions-Spektrum und die resultierende Komplementärfarbe sind in Farbtafel XIX, Abbildung 2 dargestellt. Die optisch beobachtete Farbänderung war minimal und wird den optischen Eindruck von behandelten Fragmenten nicht verfälschen. In den

### Investigation of discolouration owing to electron beam treatment

Even after administering a high total dose of radiation no discoloration of the terracotta was observed in the experiments with the original terracotta fragments. Seven pigments which were confirmed to compose the polychromy of the terracotta army were tested for their stability towards electron beam radiation.

If samples are irradiated with strong gamma-rays it is well known that colour changes will occur after strong doses were administered. If this effect could be observed we wanted to see whether the change in colour is reversible (changes in the ionic lattice of the pigment) or irreversible (chemical alteration of the pigment). The application of an electron beam dose of 3 x 20 kGy at 1 MeV and 4.2 mA showed the following results: Lead white changed its colour and received a light pink tinge. The other pigments: cinnabar [HgS], azurite [$Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$], malachite [$Cu_2(CO_3)(OH)_2$], apatite [$Ca_5(PO_4)_3OH$], red lead [$Pb_3O_4$], and iron(III)oxide [$Fe_2O_3$] remained unaffected.

Lead white was affected by the electron beam radiation. Energy was taken up and converted to heat which resulted in a disintegration of the lead white [2 $PbCO_3$ x $Pb(OH)_2$], leaving behind PbO in its red tetragonal modification (Lithargit, α-PbO). At temperatures up to 150° C the pigment disintegrates by thermal dehydration: $Pb(OH)_2 \rightarrow PbO + H_2O$

This reaction is catalysed by traces of acetate, chlorate or nitrate.[9] Prolonged treatment with an electron beam will reduce lead(II)carbonate to elementary lead.[10] However the treatment of the original fragments takes a few seconds only.

In reflected light Lithargit (α-PbO) appears grey white with purple-red inner reflexes.[11] The change in colour was monitored by a colourimetric measurement with a CCD camera and evaluated with a personal computer. The interpolated absorption spectrum and the resulting complimentary colour are presented in Colour Plate XIX, figure 2. The visually observed change in colour was minimal and will not impair the visual impression of the treated fragments. In the pink areas (robe and flesh tone) a slight but irreversible change of the white component to red will not result in an overall colour change.

### Effect of changes in humidity on consolidated fragments

At the University of Oldenburg investigations with laser videoholography were performed in a climatic chamber to evaluate whether severe changes in humidity affect the consolidated qi-lacquer layers. The experiments were carried out by Dr. Gerd Gülker, Akram El Jarad and Arne Kraft. With this method the deformation of a humidity sensitive surface is monitored by laser-interferometry and is visualised via digital image processing (electronic speckle pattern interferometry ESPI). Microdeformations down to about 0.1 µm caused by changes in humidity can be detected.

Two of the original fragments (F–006/98 and F–011/98) were subjected to a drastic change in humidity from 35 % to 83 % relative humidity. However this did not result in any damage to the fragments. Even at the sensitive edges of already existing cracks no new cracks could be observed under the microscope after a cycle of four humidity changes. Small deformations of the consolidated qi-lacquer layer of about 1 µm within subunits of 100 µm diameter can be explained as follows. With increasing humidity the qi-lacquer can take up water via naturally existing

## 潮湿对加固后的残片的影响

在奥尔登堡大学，我们利用激光视频全息摄影，在空调箱里对强烈的湿度变化是否会对硬化后的漆层产生影响做了试验。试验是由哥尔德·古尔克博士、阿克拉姆·埃尔·雅拉特和阿尔纳·克拉夫特进行的。用这一方法，通过干涉作用，可在对湿度敏感的表面上看见激光器的斑点图形，并靠一台摄像机对数据处理（电子斑点图形干涉 electronic speckle pattern interferometry ESPI)。这样，取决于湿度的变形，哪怕是只有半个激光波长的微小变形都能得到证实。

使两块原始残片 (F006/98 和 F011/98) 经受相对湿度从 35 %到 83 %的剧烈的湿度变化，但这并没有对试样造成任何损害。经过四次这样的湿度变化，甚至在显微镜下，也无法在加固前已存在的敏感的裂缝边缘发现新的裂隙。已加固的漆层在直径为 100 μm 的小单位内有大约 0.3 μm 的更小变形，可作以下解释。在湿度增大的情况下，漆通过自然存在的、在漆表面有规律分布的、直径为几微米的小孔吸收水分。

## 对应用于加固的聚合物的长期耐抗性的研究

生产加固剂 Plex 的公司进行了各种耐抗性试验。

1) 聚合物在一个地区污水净化装置的污水中置放了两年，目的是检验污水中典型微生物对聚合物的影响。检验中凭视觉判断，看不出该物质有任何变化。
2) 一个化工厂的蓄水池里的水，受到各种各样的化学品的严重污染，在腐蚀性方面，它实为极端的一例。聚合物在未经净化的污水中放置了一年。聚合物的表面颜色变黑，但是别的并没有什么变化。
3) 在一系列试验中，聚合物在下列介质中被放置至两年：海水、含水的苯酚溶液 (1 %)、氨溶液 (10 %)、醋酸 (50 %)、硫酸 (20 %) 、氢氧化钙饱和溶液、亚硫酸钠溶液 (1 %)、硫酸钠溶液 (0.1 %)、甲醛溶液 (30 %)、甲醇、乙醇、异丙醇、异丁醇、丙酮、醋酸乙酯、四氢呋喃、乙醚、t-甲基丁酯、二氯甲烷、三氯甲烷、环已烷、石油醚、二甲苯、气油和柴油。后凭视觉检查，没有发现产生溶解和分解。

除产家的耐抗性研究之外，文献报道了电子辐射处理方面的有趣特性。对已老化的聚合物膜进行电子辐射，明显导致物理老化的逆转 (英文 deageing)。 McHerron 等人[12]指出，特殊的老化行为与材料有关，降低老化效应的程度与所吸收的总剂量成比例。为重新完全治愈聚甲基丙烯甲酯 (PMMA ，有机玻璃) 的老化效应，必须用三次 100 kGy 的剂量进行电子辐射。

(德译中：李理；校对：陈钢林)

rosafarbenen Bereichen (Gewand und Hautpartien) wird eine leichte, aber irreversible Verfärbung des Weißanteils nach rot nicht zu einer bedeutenden Farbänderung führen.

## Einfluß von Feuchtigkeit auf gefestigte Fragmente

Ob starke Feuchteschwankungen die gehärteten Qi-Lackschichten beeinflussen, wurde durch Untersuchungen in einer Klimakammer mittels Laser-Videoholographie an der Universität Oldenburg überprüft. Die Experimente wurden durchgeführt von Dr. Gerd Gülker, Akram El Jarad und Arne Kraft. Mit dieser Methode werden die Verformungen einer feuchtigkeitsempfindlichen Oberfläche durch Laser-Interferometrie erfaßt und mittels digitaler Bildverarbeitung visualisiert (electronic speckle pattern interferometrie ESPI). Dadurch können feuchteabhängige Mikrodeformationen ab einer Größe von etwa 0,1 µm nachgewiesen werden.

Zwei der Originalfragmente (F–006/98 und F–011/98) wurden einem drastischen Feuchtewechsel von 35 % nach 83 % rel. Luftfeuchte ausgesetzt, der jedoch keine Schädigung der Probe hervorrief. Nach vier dieser Feuchtewechsel konnten selbst unter dem Mikroskop an den vor der Festigung vorhandenen empfindlichen Rißkanten keine neuen Risse entdeckt werden. Kleinere Verformungen der gefestigten Qi-Lackschicht von ungefähr 1 µm innerhalb kleiner Untereinheiten von 100 µm Durchmesser können wie folgt erklärt werden. Über natürlich vorhandene Poren, die sich regelmäßig auf der Lackoberfläche verteilen und einen Durchmesser von wenigen Mikrometer [µm] besitzen, nimmt der Qi-Lack bei zunehmender Luftfeuchtigkeit Wasser auf.

## Untersuchung zur Langzeitbeständigkeit des zur Festigung verwendeten Polymers

Von der Herstellerfirma des Festigungsmittels Plex wurden verschiedene Beständigkeitsuntersuchungen durchgeführt.

12 McHerron u. a. 1993, S. 915-924.

*

12 McHerron et al. 1993, p. 915-924.

*

12 McHerron et al. 1993, 915-924 页。

1. Eine zweijährige Lagerung des Polymers im Abwasser einer kommunalen Kläranlage sollte den Einfluß der im Abwasser typischen Mikroorganismen auf das Polymer überprüfen. Dabei zeigte eine visuelle Beurteilung keine Veränderungen an der Substanz.
2. Das mit unterschiedlichsten Chemikalien stark belastete Wasser aus dem Sammelbecken einer chemischen Fabrik stellte hinsichtlich der Aggressivität einen Extremfall dar. Die Lagerung erfolgte ein Jahr im ungeklärten Abwasser. Das Polymer war an der Oberfläche schwarz verfärbt, aber sonst unverändert.
3. In einer Versuchsreihe wurde das Polymer in folgenden Medien bis zu zwei Jahre gelagert: Meerwasser, wässrige Phenol-Lösung (1 %), Ammoniak-Lösung (10 %), Natronlauge (10 %), Essigsäure (50 %), Schwefelsäure (20 %), Calciumhydroxid-Lösung gesättigt, Natriumsulfit-Lösung (1 %), Natriumsulfid-Lösung (0,1 %), Formaldehyd-Lösung (30 %), Methanol, Ethanol, Isopropanol, Isobutanol, Aceton, Essigsäureethylester, Tetrahydrofuran, Diethylether, t-Butylmethylether, Dichlormethan, Chloroform, Cyclohexan, Petrolether, Xylol, Benzin und Dieselöl. Dabei ergab die visuelle Kontrolle, daß keine Auflösung und kein Zerfall stattgefunden hatte.

Außer den Beständigkeitsuntersuchungen des Produzenten berichtet die Literatur über interessante Eigenschaften in Bezug auf die Behandlung mit Elektronenstrahlen. Die Elektronenbestrahlung von gealterten Polymerfilmen führt offensichtlich zu einer Umkehrung der physikalischen Alterung (engl. deageing). McHerron et al.[12] konnten zeigen, daß das spezifische Alterungsverhalten materialabhängig ist und das Ausmaß der Reduzierung der Alterungseffekte proportional von der absorbierten Gesamtdosis ist. Um die Effekte der Alterung in Polymethyl-methacrylat (PMMA, Plexiglas) komplett wieder auszuheilen, ist eine Elektronenbestrahlung mit einer Dosis von drei Mal 100 kGy erforderlich.

pores. These pores are regularly distributed over the lacquer surface and have a diameter of a few micrometers [µm].

**Investigation of the long-term durability of the consolidating polymer**

The manufacturer of the consolidant Plex performed different experiments on the long-term stability of the polymer.

1. The polymer was stored in the waste water of a communal sewage purification plant for two years. The effect of microorganisms which are typically found in waste water on the polymer was to be investigated. A visual examination did not show a change of the substance.
2. The polymer was stored in the sewage reservoir of a chemical plant. This waste water was not treated but heavily polluted with chemicals and extremely aggressive. After one year the surface of the polymer was discoloured black, but not deteriorated otherwise.
3. In a set of experiments the polymer was stored for two years in the following liquids: sea water, phenol solution in water (1 %), ammonia solution (10 %), caustic soda solution (10 %), acetic acid (50 %), sulfuric acid (20 %), saturated calciumhydroxide solution, sodiumsulfite solution (1 %), sodiumsulfide solution (0,1 %), formaldehyde solution (30 %), methanol, ethanol, isopropanol, isobutanol, acetone, ethylacetate, tetrahydrofurane, diethylether, t-butylmethylether, dichloromethane, chloroform, cyclohexane, isohexane, xylene, petrol and diesel fuel. A visual examination proved that no dissolution and no decomposition has taken place.

Apart form the manufacturers' experiments on the long-term stability of the polymer reports can be found in the literature on some interesting properties of an electron beam treatment. Electron beam irradiation of aged polymeric films results in an apparent reversal of physical ageing (i. e. deageing). McHerron et al.[12] found the specific deageing behaviour to be material-dependent and the extent of deageing to be proportional to the total absorbed dose. To completely reverse ageing in polymethyl-methacrylate (PMMA, perspex) electron irradiation with a dose of three times 100 kGy is necessary.

(Translated from the German by Ingo Rogner)

蒂美　赫尔姆

## 合作试验的残片编目

中方提取的陶俑彩绘残片构成了所有工作的出发点。 1991 年 6 月，在巴伐利亚州文物保护局的修复车间和中央实验室里，对彩绘技术和彩绘残片在干燥过程中的反应做了初步的试验。同一年，在保护受损的彩绘层方面进行了首次尝试。这一年，即工作的第一个年度里，共有 5 个残片(和 2 个土块)供试验。自 1992 年 9 月以来，试验继续在慕尼黑进行，对象是另外 7 个残片(和 2 个土块)。 1994 年，没有新的残片送往慕尼黑。 1995 年 1 月，在临潼秦兵马俑博物馆的修复车间里，对 5 个残片进行了一系列的保护试验，同年 5 月，在慕尼黑继续对另外 12 个残片进行了试验。1996 年 10 月至 1997 年 2 月之间，我们又在慕尼黑对其它 14 个残片做了试验。

### 1991 年送来的残片[1]

残片 001 、 003 、 005 和 006 在处理前，处于 100 %的相对湿度环境中。[2] 残片 002 和土块 (004.1 和 004.2) 在室温下干燥。[3]

#### 残片 001 — 1991

1 个绿色衣领的残片， 3 号坑 (N.016)
尺寸：约 6,5 x 6 cm
彩绘层结构：单层漆底色层，单层薄颜料层
证实的颜料：孔雀石
保存在 100 %的相对湿度下：少量的颜色残留在陶俑上，附着良好。残片上粘附着一些泥土。漆底色层对干燥不敏感。

保护

加固剂：鳔胶
干燥：盐溶液
结果：粘着良好

001 – 1991

1 首批残片于 1990 年 9 月抵达慕尼黑。它们置于塑料盒内，外包泡沫塑料，装在木箱中，由秦兵马俑博物馆的副馆长吴永琪先生作为航空的手提行李带来。到达慕尼黑的中央实验室后不久，可见所有的残片上开始发霉。( 工作人员：蒂美、艾默林、杜奇、史特里夫斯基、赫尔姆、林春美。)
2 残片保存在放有蒸馏水的恒湿器中，并始终对其中生物上的变化( 甲醛) 进行监测。
3 因此造成残片 002 的损坏。

**Cristina Thieme, Christoph Herm**

# Katalog der Fragmente, 1991-1996

## *Catalogue of Fragments, 1991-1996*

Ausgangspunkt aller Arbeiten waren die von chinesischer Seite bereitgestellten polychromierten Terrakottafragmente. Erste Untersuchungen über die Maltechnik und das Verhalten der Farbfassungen während der Austrocknung fanden im Juni 1991 in den Restaurierungswerkstätten und im Zentrallabor des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege statt. Im selben Jahr folgten erste Versuche zur Konservierung der gefährdeten Polychromie. In diesem ersten Arbeitsjahr standen fünf Fragmente und zwei Erdschollen zur Verfügung. Seit September 1992 wurden die Arbeiten in München an sieben weiteren Fragmenten und zwei Erdschollen weitergeführt. Im Jahre 1994 wurden keine Fragmente nach München überbracht. Im Januar 1995 fanden Konservierungstestreihen an fünf Fragmenten in den Restaurierungswerkstätten des Terrakottamuseums in Lintong statt, und im Mai des selben Jahres folgten in München Arbeiten an weiteren zwölf Fragmenten.

### 1991 überbrachte Fragmente[1]

Die Fragmente 001, 003, 005 und 006 wurden vor der Behandlung bei einer rF von ca. 100 % gelagert.[2] Fragment 002 und die Erdschollen 004.1 und 004.2 wurden bei Raumklima entfeuchtet.[3]

**Fragment 001 – 1991**

Bruchstück eines grün gefaßten Kragens, Grube 3 (N. 016)
Maße: ca. 6,5 x 6 cm
Malschichtaufbau: einschichtige Lackgrundierung, einschichtige dünne Pigmentschicht
Nachgewiesene Pigmente: Malachit
Erhaltung bei ca. 100 % rF: Die wenigen Farbreste haben eine gute Haftung zur Terrakotta. Einige Erdreste haften auf dem Fragment. Die Lackgrundierung ist gegenüber der Entfeuchtung unempfindlich.

*Konservierung*

Festigungsmittel: Hausenblasenleim
Entfeuchtung: Salzlösungen
Ergebnis: gute Haftung

All conservation efforts started with the terracotta fragments that have been kindly delivered by the Chinese. In June, 1991 a first investigation took place in the restoration workshop and the laboratory of the Bavarian State Conservation Office. The painting techniques and the behaviour of the polychromy during dehydration were investigated. Tests on the consolidation of the endangered polychromy were carried out at the same time. In that first period of work five terracotta fragments and two soil lumps were available. In September, 1992 work in Munich was continued on another seven terracotta fragments and two soil lumps. No fragments were brought to Munich in 1994. In January, 1995 conservation tests on five fragments were carried out in the restoration workshop of the Terracotta Museum in Lintong. In May, 1995 work continued on an additional twelve fragments in Munich.

### Fragments delivered in 1991[1]

Fragments no. 001, 003, 005, and 006 were stored at c. 100 % relative humidity before treatment.[2] Fragment no. 002 and the soil lumps (004.1 and 004.2) were dehydrated at room climate.[3]

**Fragment 001 – 1991**

Part of a green collar, pit 3 (N. 016)
Dimensions: c. 6.5 x 6 cm
Paint layer series: single lacquer ground layer, single thin pigment layer
Detected pigments: malachite
Preservation at c. 100 % rh: The few remnants of paint layer stick well to the terracotta. Some soil residues adhere to the fragment. The lacquer ground layer is insensitive to dehydration.

*Conservation*

Consolidant: isinglass
Dehydration: over salt solution
Results: good adhesion.

1 Die ersten Fragmente kamen im September 1990 in München an. Sie wurden in Styropor und Plastikboxen liegend in einer Holzkiste als Handgepäck im Flugzeug von Herrn Wu Yangqi, Vizedirektor des Museums der Terrakottaarmee, transportiert. Kurz nach dem Eintreffen im Zentrallabor in München war Schimmelwachstum auf allen Fragmenten zu erkennen. Bearbeiter: Cristina Thieme, Erwin Emmerling, Vojislaw Tucic, Peter Striewsky, Christoph Herm, Lin Chunmei.
2 Die Fragmente wurden im Exsikkator mit destilliertem Wasser und unter ständiger Kontrolle des biologischen Wachstums (Formaldehyd) aufbewahrt.
3 Dadurch bedingt sind die Schäden an Fragment 002.

1 The first fragments arrived in Munich in September, 1990. They were packed in polystyrene foam and plastic boxes. The boxes were carried in a wooden container as aircraft hand baggage by Mr. Wu, Vice Director of the Terracotta Museum. Mold appeared on all fragments shortly after they arrived in Munich. Collaborators: Cristina Thieme, Erwin Emmerling, Vojislaw Tucic, Peter Striewsky, Christoph Herm, Lin Chunmei.
2 The fragments were stored in an exsiccator over water. Biological growth was controlled by an atmosphere of formaldehyde.
3 This caused damage of fragment 002.

**残片 002A 和 002B — 1991**

1 个红色衣袖的 2 个残片， 3 号坑 (N. 0264)
尺寸：约 13,5 x 9 cm (002a)； 6 x 3 cm (002b)
彩绘层结构：双层漆底色层，单层薄颜料层，颜料颗粒细腻
证实的颜料：朱砂、碳酸钙
保存在约 60 %的相对湿度下：少量残留的彩绘层剧烈卷曲，与陶俑无粘附力。

保护

彩绘层已完全损坏，故不能保护。

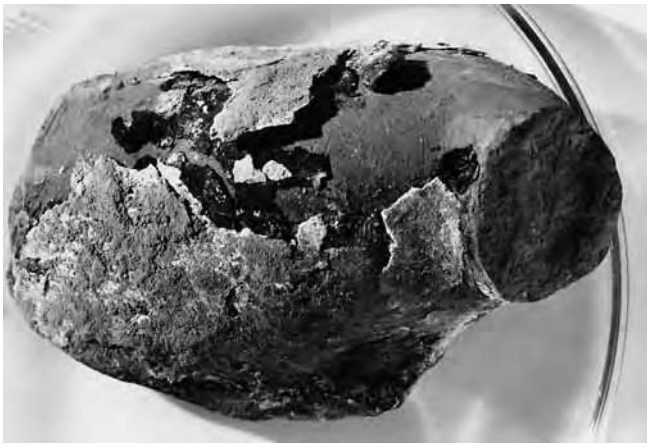
002a, b – 1991

**残片 003 — 1991**

1 个拇指的残片，粉红肉色， 3 号坑 (?)
尺寸：约 6,8 x 4 cm
彩绘层结构：双层漆底色层，单层厚颜料层
证实的颜料：磷灰石、朱砂和少许碳酸铅
保存在约 100 %的相对湿度下：有泥土覆盖的残留彩绘具有一定的牢固性。在无土覆盖处，颜色层与陶俑已脱离，只有局部还有少量附着。漆底色层对干燥敏感。

保护

加固剂：鳔胶
干燥：盐溶液
结果：加固不牢



003 – 1991

004.1 – 1991

**土块 004.1 和 004.2 — 1991**

包在石膏中的土块，带红颜色 (004.2)和蓝颜色 (004.2)残迹， 3 号坑 (?)
尺寸：约 11 x 7,5 cm (004.1)； 9,8 x 7,6 cm (004.2)
彩绘层结构：单层颜色层 (土块上残留的漆底层极少)
证实的颜料：朱砂 (004.2) 和石青 (004.1)
保存在约 60 %的相对湿度下：附着力良好，对干燥不敏感。

保护

土块不需要保护。

**Fragment 002a und 002b – 1991**

Zwei Bruchstücke eines rot gefaßten Ärmels, Grube 3 (N. 0264)
Maße: ca. 13,5 x 9 cm (002a), 6 x 3 cm (002b)
Malschichtaufbau: zweischichtige Lackgrundierung, einschichtige dünne Pigmentschicht mit feingeriebenen Pigmenten
Nachgewiesene Pigmente: Zinnober, Calciumcarbonat
Erhaltung bei ca. 60 % rF: Die wenigen vorhandenen Farbfassungsreste sind extrem stark aufgerollt und haben keine Haftung zur Terrakotta.

*Konservierung*

Die Farbfassung konnte nicht konserviert werden, da sie völlig zerstört ist.

**Fragment 003 – 1991**

Bruchstück eines Daumens, hellrosa Inkarnat, Grube 3 (?)
Maße: ca. 6,8 x 4 cm
Malschichtaufbau: zweischichtige Lackgrundierung, einschichtige dicke Pigmentschicht
Nachgewiesene Pigmente: Apatit (Beinweiß), Zinnober und in geringen Mengen Bleicarbonat
Erhaltung bei ca. 100 % rF: Die mit Erde bedeckten Fassungsreste sind einigermaßen stabil. Wo das Erdmaterial fehlt, ist die pigmentierte Schicht von der Terrakotta getrennt und nur noch fragmentarisch vorhanden. Die Lackgrundierung ist gegenüber der Entfeuchtung empfindlich.

*Konservierung*

Festigungsmittel: Hausenblasenleim
Entfeuchtung: Salzlösungen
Ergebnis: Die Festigung war nicht stabil.

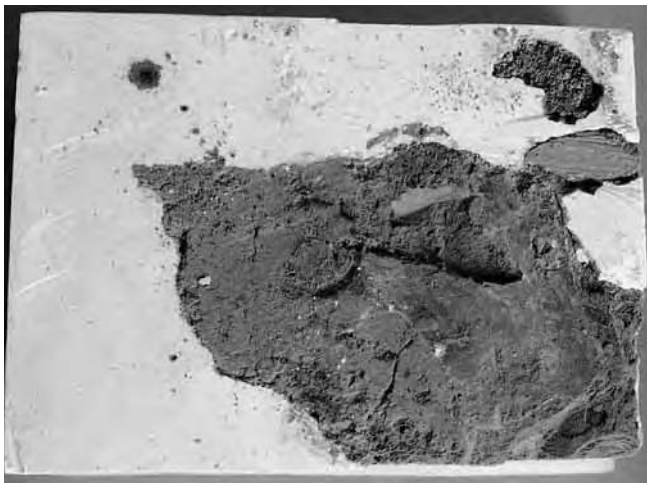
**Erdscholle 004.1 und 004.2 – 1991**

Erdschollen, in Gips eingebettet, mit Resten von roten (004.2) und blauen Pigmenten (004.1), Grube 3 (?)
Maße: ca. 11 x 7,5 cm (004.1), 9,8 x 7,6 cm (004.2)
Malschichtaufbau: einschichtige Pigmentschicht (die Lackgrundierung an den Erdschollen nur in minimalen Resten vorhanden)
Nachgewiesene Pigmente: Zinnober (004.2) und Azurit (004.1)
Erhaltung bei ca. 60 % rF: gute Haftung, unempfindlich gegenüber der Entfeuchtung

*Konservierung*

Die Erdschollen benötigten keine Konservierung.

004.2 – 1991



**Fragment 002a and 002b – 1991**

Two fragments of a red painted sleeve, pit 3 (N. 0264)
Dimensions: c. 13.5 x 9 cm (002a), 6 x 3 cm (002b)
Paint layer series: double lacquer ground layer, single thin coloured layer with finely ground pigments
Detected pigments: cinnabar, calcium carbonate
Preservation at c. 60 % rh: The few existing polychromy remnants are extremely rolled up and detached from the terracotta.

*Conservation*

It was not possible to preserve the paint layer because it was too damaged.

**Fragment 003 – 1991**

Fragment of a thumb, light pink flesh tone, pit 3 (?)
Dimensions: c. 6.8 x 4 cm
Paint layer series: double lacquer ground layer, single thick pigment layer
Detected pigments: apatite (bone white), cinnabar and small amount of lead carbonate
Preservation at c. 100 % rh: The polychromy remnants covered with soil are fairly stable. In areas without soil the pigmented layer is detached or lost. The lacquer ground layer is sensitive to dehydration.

*Conservation*

Consolidant: isinglass
Dehydration: over salt solution
Results: The consolidation was not stable.

**Soil Lumps 004.1 and 004.2 – 1991**

Soil pieces, embedded in gypsum, remnants of red (004.2) and blue pigments (004.1), pit 3 (?)
Dimensions: c. 11 x 7.5 cm (004.1), 9.8 x 7.6 cm (004.2)
Paint layer series: single pigment layer (only very small amount of lacquer ground layer attached to soil)
Detected pigments: cinnabar (004.2) and azurite (004.1)
Preservation at c. 60 % rh: good adhesion and insensitive to dehydration

*Conservation*

The soil pieces needed no conservation.

**残片 005 — 1991**

1 个手指的残片，强烈的粉红肉色， 3 号坑 (?)
尺寸：约 5,5 x 2,5 cm
彩绘层结构：双层漆底层，单层厚颜色层
证实的颜料：磷灰石和朱砂。
保存在约 100 %的相对湿度下：在较大的彩绘面上附着良好。泥土覆盖了部分残片。漆底层对干燥敏感。
这一残片未做处理，在大约 100 %的相对湿度下送回临潼。

005 – 1991

**残片 006 — 1991**

1 只左手的残片，肉色， 3 号坑 (?)
尺寸：约 12 x 9 cm
彩绘层结构：双层漆底层，双层颜色层 (下面为一薄白色层，上面为一较厚的粉红色层)
证实的颜料：磷灰石、朱砂和少许碳酸铅
保存在约 100 %的相对湿度下：少许保存下来的底色层残余部分严重翘起，与陶俑无粘附力。残片干燥时受损。
这一残片未做处理，在大约 100 %的相对湿度下送回临潼。

006 – 1991

**1992-93 年送来的残片**[4]

**残片 001.1 和 001.2 — 1992-93**

1 件俑衣的残片，带有漆底层的残余， 1 号坑 (T10 G7 43)
尺寸：约 20 x 12,5 cm (001.1)； 18,5 x 10,5 cm (001.2)
保存在约 60 %的相对湿度下：两个残片均遭焚烧受损。残余的底色层与陶俑粘着状态甚佳，而且几乎全部被泥土覆盖。残余的底色层对干燥不敏感。

保护

这些残片不需要保护。

4 Die zweite Serie überbrachter Fragmente wurde in Papier und Plastikbeuteln liegend in einer Klimakiste als Gepäck im Flugzeug transportiert. Die Fragmente wurden von den Herren Zhang Zhijun und Zhou Tie vom Museum der Terrakottaarmee transportiert. Ankunft in München: 15. September 1992. Bearbeiter: Zhou Tie, Zhang Zhijun, Cristina Thieme, Erwin Emmerling, Vojislaw Tucic, Christoph Herm, Ulrike Ring, Lin Chunmei.

*

4 The second series of fragments was packed in paper and plastic bags. They were carried in an insulted container as aircraft luggage by Mr. Zhang Zhijun and Mr. Zhou Tie from the Terracotta Museum. They arrived in Munich on September 15, 1992. Collaborators: Cristina Thieme, Erwin Emmerling, Vojislaw Tucic, Christoph Herm, Ulrike Ring, Lin Chunmei, Zhou Tie, Zhang Zhijun.

*

4 第二批残片系用纸和塑料袋包装，置于恒温箱中，作为航空托运行李，由秦兵马俑博物馆的张志军和周铁先生带来。抵达慕尼黑的时间是 1992 年 9 月 15 日。(工作人员：周铁、张志军、蒂美、艾默林、杜奇、赫尔姆、林恩、林春美。)

**Fragment 005 – 1991**

Bruchstück eines Fingers, intensives rosafarbenes Inkarnat, Grube 3 (?)
Maße: ca. 5,5 x 2,5 cm
Malschichtaufbau: zweischichtige Lackgrundierung, einschichtige dicke Pigmentschicht
Nachgewiesene Pigmente: Apatit (Beinweiß) und Zinnober
Erhaltung bei ca. 100 % rF: gute Haftung größerer Farbflächen. Das Fragment ist teilweise mit Erde bedeckt. Die Lackgrundierung ist gegenüber der Entfeuchtung empfindlich.
Das Fragment wurde nicht behandelt und bei ca. 100 % rF nach Lintong zurückgebracht.

**Fragment 005 – 1991**

Fragment of a finger, intensive pink flesh tone, pit 3 (?)
Dimensions: c. 5.5 x 2.5 cm
Paint layer series: double lacquer ground layer, single thick pigment layer
Detected pigments: apatite (bone white) and cinnabar
Preservation at c. 100 % rh: good adhesion of extended polychromy areas. The fragment is partly covered with soil. The lacquer ground layer is sensitive to dehydration.
The fragment was not treated and was carried back to Lintong at c. 100 % rh.

**Fragment 006 – 1991**

Bruchstück einer linken Hand, Inkarnat, Grube 3 (?)
Maße: ca. 12 x 9 cm
Malschichtaufbau: zweischichtige Lackgrundierung, zweischichtige Farbfassung (unten eine dünne weiße Schicht, oben eine dickere rosafarbene)
Nachgewiesene Pigmente: Apatit (Beinweiß), Zinnober und in geringen Mengen Bleicarbonat
Erhaltung bei ca. 100 % rF: Die wenigen erhaltenen Grundierungsreste sind stark gewölbt und haben keine Haftung zur Terrakotta. Das Fragment hat unter der Entfeuchtung gelitten.
Das Fragment wurde nicht behandelt und bei ca. 100 % rF nach Lintong zurückgebracht.

**Fragment 006 – 1991**

Fragment of a left hand, flesh tone, pit 3 (?)
Dimensions: c. 12 x 9 cm
Paint layer series: double lacquer ground layer, double coloured layer (thin white layer below, thicker pink layer above)
Detected pigments: apatite (bone white), cinnabar and small amount of lead carbonate
Preservation at c. 100 % rh: The few existing remnants of the ground layer are misformed and have no adhesion to the terracotta. The fragment has suffered by dehydration.
The fragment was not treated and was carried back to Lintong at c. 100 % rh.

## 1992-93 überbrachte Fragmente[4]

**Fragmente 001.1 und 001.2 – 1992-93**

Bruchstück eines Gewandes mit Resten der Lackgrundierung, Grube 1 (T10 G7 43)
Maße: ca. 20 x 12,5 cm (001.1), 18,5 x 10,5 cm (001.2)
Erhaltung bei ca. 60 % rF: Beide Fragmente sind brandgeschädigt. Die Grundierungsreste haben eine sehr gute Haftung zur Terrakotta und sind fast vollständig mit Erde bedeckt. Sie sind gegenüber der Entfeuchtung unempfindlich.

*Konservierung*

Die Fragmente benötigten keine Konservierung.

## Fragments delivered in 1992-93[4]

**Fragments 001.1 and 001.2 – 1992-93**

Fragment of a robe with remnants of lacquer ground, pit 1 (T10 G7 43)
Dimensions: c. 20 x 12.5 cm (001.1), 18.5 x 10.5 cm (001.2)
Preservation at c. 60 % rh: Both fragments are affected by fire. The remnants of ground layer are well attached to the terracotta and almost covered by soil. They are insensitive to dehydration.

*Conservation*

The fragments needed no conservation.

001.1 – 1992-93

001.2 – 1992-93

**残片 002 — 1992-93**

1 只手的残片，肉色， 1 号坑 (T19 G10 100)
尺寸：约 9 x 8 cm
彩绘层结构：单层漆底色层，单层彩绘层。指甲上附加一层白色
证实的颜料：磷灰石和朱砂
保存在约 100 %的相对湿度下：残留的彩绘保存完好。残片局部被泥土覆盖。漆底层对干燥不敏感。

保护

去掉泥土：加固前
干燥：盐溶液
加固剂：俄罗斯鳔胶；中国鱼鳔胶
结果：附着良好

002 – 1992-93

**残片 003 — 1992-93**

1 条紫色裤子的 3 个残片， 1 号坑 (T20 G11 B35)
尺寸：约 8,5 x 4 cm
彩绘层结构：单层漆底层，单层彩绘层
证实的颜料：汉紫和朱砂
保存在约 100 %的相对湿度下：彩绘保存完好，残片局部被泥土覆盖。底色层对干燥不敏感。

保护

去掉泥土：加固前
加固剂：羧甲基纤维素；明胶；鳔胶
干燥：盐溶液
结果：附着良好

003 – 1992-93

**残片 004 — 1992-93**

1 件俑衣的残片，粉红和橙色， 3 号坑 (?)
尺寸：约 10,5 x 10 cm
彩绘层结构：单层漆底色层，单层颜料层
保存在约 100 %的相对湿度下：残留的彩绘与陶俑的附着良好，残片几乎完全被泥土覆盖。漆底色层对干燥敏感。

保护

去掉泥土：加固前和加固后
加固剂：鳔胶
干燥：盐溶液
结果：加固牢度不够。

004 – 1992-93

**Fragment 002 – 1992-93**

Bruchstück einer Hand, Inkarnat, Grube 1 (T19 G10 100)
Maße: ca. 9 x 8 cm
Malschichtaufbau: einschichtige Lackgrundierung, einschichtige Farbfassung. Die Fingernägel sind mit einer zusätzlichen weißen Schicht betont.
Nachgewiesene Pigmente: Apatit (Beinweiß) und Zinnober
Erhaltung bei ca. 100 % rF: Die Fassungsreste sind gut erhalten. Das Fragment ist partiell mit Erde bedeckt. Die Lackgrundierung ist gegenüber der Entfeuchtung unempfindlich.

*Konservierung*

Entfernung des Erdmaterials: vor der Festigung
Entfeuchtung: Salzlösungen
Festigungsmittel: russischer Hausenblasenleim; chinesischer Störleim
Ergebnis: gute Haftung

**Fragment 002 – 1992-93**

Fragment of a hand, flesh tone, pit 1 (T19 G10 100)
Dimensions: c. 9 x 8 cm
Paint layer series: single lacquer ground layer, single coloured layer. The finger nails are accentuated by an additional white layer.
Detected pigments: apatite (bone white) and cinnabar
Preservation at c. 100 % rh: The remnants of polychromy are well preserved. The fragment is partly covered with soil. The lacquer ground layer is insensitive to dehydration.

*Conservation*

Removal of soil: before consolidation
Dehydration: over salt solution
Consolidant: Russian isinglass; Chinese sturgeon glue
Results: good adhesion

**Fragment 003 – 1992-93**

Drei Bruchstücke einer violett gefaßten Hose, Grube 1 (T20 G11 B35)
Maße: ca. 8,5 x 4 cm
Malschichtaufbau: einschichtige Lackgrundierung, einschichtige Farbfassung
Nachgewiesene Pigmente: Han-Violett und Zinnober
Erhaltung bei ca. 100 % rF: Die Farbfassung ist gut erhalten, das Fragment ist nur partiell mit Erde bedeckt. Die Grundierung ist gegenüber der Entfeuchtung unempfindlich.

*Konservierung*

Entfernung des Erdmaterials: vor der Festigung
Festigungsmittel: Carboxymethylcellulose; Gelatine; Hausenblasenleim
Entfeuchtung: Salzlösungen
Ergebnis: gute Haftung

**Fragment 003 – 1992-93**

Fragment of purple painted trousers, pit 1 (T20 G11 B35)
Dimensions: c. 8.5 x 4 cm
Paint layer series: single lacquer ground layer, single coloured layer
Detected pigments: Han purple and cinnabar
Preservation at c. 100 % rh: The adhesion is good. The fragment is only partly covered with soil. The ground layer is insensitive to dehydration.

*Conservation*

Removal of soil: before consolidation
Consolidant: carboxyl methyl cellulose; gelatine; isinglass
Dehydration: over salt solution
Results: good adhesion

**Fragment 004 – 1992-93**

Bruchstück eines Gewandes, rosa und orange Fassung, Grube 3 (?)
Maße: ca. 10,5 x 10 cm
Malschichtaufbau: einschichtige Lackgrundierung, einschichtige Pigmentschicht
Erhaltung bei ca. 100 % rF: Die Fassungsreste zeigen eine gute Haftung zur Terrakotta, das Fragment ist fast vollständig mit Erde bedeckt. Die Lackgrundierung ist gegenüber der Entfeuchtung empfindlich.

*Konservierung*

Entfernung des Erdmaterials: vor und nach der Festigung
Festigungsmittel: Hausenblasenleim
Entfeuchtung: Salzlösungen
Ergebnis: Die Festigung war nicht ausreichend stabil.

**Fragment 004 – 1992-93**

Fragment of a robe, pink and orange coloured layer, pit 3 (?)
Dimensions: c. 10.5 x 10 cm
Paint layer series: single lacquer ground layer, single pigment layer
Preservation at c. 100 % rh: The remnants of the coloured layers had good adhesion to the terracotta. The fragment is almost covered with soil. The lacquer ground layer is sensitive to dehydration.

*Conservation*

Removal of soil: before and after consolidation
Consolidant: isinglass
Dehydration: over salt solution
Results: The consolidation was not stable.

**残片 005 — 1992-93**

大拇指，肉色， 1 号坑 (T20 G11 D35)
尺寸：约 10,5 x 5,5 cm
彩绘层结构：单层漆底层，双层彩绘层。下面的橙色层极薄，上面的粉色层涂得较厚
证实的颜料：磷灰石、碳酸铅、有少量成分的朱砂和汉紫 (未做橙色颜料的分析)
保存在约 100 %的相对湿度下：彩绘几乎完全失去，残片被泥土覆盖。底色层对干燥不敏感。

005 – 1992-93

保护

去掉泥土：加固前
干燥：盐溶液
加固剂：聚乙烯醇 (Mowiol 4/88)
结果：附着良好

**残片 006 — 1992-93**

1 个红、绿色衣领的残片， 3 号坑 (?)
尺寸：约 7,5 x 5 cm
彩绘层结构：双层漆底色层，单层彩绘层
证实的颜料：朱砂和孔雀石
保存在约 100 %的相对湿度下：少量颜色与陶俑粘着不佳。残片有一部分被泥土覆盖。底色层对干燥敏感。

006 – 1992-93

保护

去掉泥土：加固后
加固剂：鳔胶
干燥：盐溶液
结果：加固牢度不够。

**残片 007 — 1992-93**

1 件褐红色俑衣的残片， 3 号坑 (?)
尺寸：约 21,5 x 14 cm
彩绘层结构：双层漆底色层，单层极薄的颜料层
证实的颜料：朱砂和碳酸钙
保存在约 100 %的相对湿度下：漆底层几乎完全保存下来，颜料层有一部分大幅度地减弱。残片几乎全部被泥土覆盖。彩绘对失水极度敏感。

007 – 1992-93

去掉泥土：加固前
干燥：盐溶液；真空袋；沙箱
加固剂：鳔胶；糖溶液；丙烯酸树脂乳胶液 (Acronal 500D)；聚乙烯醇 (Mowiol 4/88)
结果：剧烈的体积收缩。彩绘不能加固，漆底色层的应力不能消除。

**Fragment 005 – 1992-93**

Daumen, Inkarnat, Grube 1 (T20 G11 D35)
Maße: ca. 10,5 x 5,5 cm
Malschichtaufbau: einschichtige Lackgrundierung, zweischichtige Farbfassung. Die untere orangefarbene Schicht ist sehr dünn, die obere rosafarbene ist dick aufgetragen.
Nachgewiesene Pigmente: Apatit (Beinweiß), Bleicarbonat, mit geringen Anteilen Zinnober und Han-Violett (das orangefarbene Pigment ist nicht untersucht)
Erhaltung bei ca. 100 % rF: Die Farbschicht ist fast vollständig verloren, das Fragment ist mit Erde bedeckt. Die Lackgrundierung ist gegenüber der Entfeuchtung unempfindlich.

*Konservierung*

Entfernung des Erdmaterials: vor der Festigung
Entfeuchtung: Salzlösungen
Festigungsmittel: Polyvinylalkohol (Mowiol 4/88)
Ergebnis: gute Haftung

**Fragment 005 – 1992-93**

Thumb, flesh tone, pit 1 (T20 G11 D35)
Dimensions: c. 10.5 x 5.5 cm
Paint layer series: single lacquer ground layer, double coloured layer. The lower orange-coloured layer is very thin; the upper pink layer was applied thickly.
Detected pigments: apatite (bone white), lead carbonate with small amounts of cinnabar and Han purple (the orange pigment was not analyzed)
Preservation at c. 100 % rh: The pigment layer is almost totally gone. The fragment is covered with soil. The lacquer ground layer is insensitive to dehydration.

*Conservation*

Removal of soil: before consolidation
Dehydration: over salt solution
Consolidant: Polyvinylalcohol (Mowiol 4/88)
Results: good adhesion

**Fragment 006 – 1992-93**

Bruchstück eines rot und grün gefaßten Kragens, Grube 3 (?)
Maße: ca. 7,5 x 5 cm
Malschichtaufbau: zweischichtige Lackgrundierung, einschichtige Farbfassung
Nachgewiesene Pigmente: Zinnober und Malachit
Erhaltung bei ca. 100 % rF: wenige Farbreste mit schlechter Haftung zur Terrakotta. Das Fragment ist teilweise mit Erde bedeckt. Die Lackgrundierung ist gegenüber der Entfeuchtung empfindlich.

*Konservierung*

Entfernung des Erdmaterials: nach der Festigung
Festigungsmittel: Hausenblasenleim
Entfeuchtung: Salzlösungen
Ergebnis: Die Festigung war nicht ausreichend stabil.

**Fragment 006 – 1992-93**

Fragment of red and green painted collar, pit 3 (?)
Dimensions: c. 7.5 x 5 cm
Paint layer series: double lacquer ground layer, single coloured layer
Detected pigments: cinnabar and malachite
Preservation at c. 100 % rh: Only a few remnants of pigment have survived; they adhere poorly to the terracotta. The fragment is partly covered with soil. The lacquer ground layer is sensitive to dehydration.

*Conservation*

Removal of soil: after consolidation
Consolidant: isinglass
Dehydration: over salt solution
Results: The consolidation was not stable.

**Fragment 007 – 1992-93**

Bruchstück eines braun-rot gefaßten Gewandes, Grube 3 (?)
Maße: ca. 21,5 x 14 cm
Malschichtaufbau: zweischichtige Lackgrundierung, einschichtige, sehr dünne Pigmentschicht
Nachgewiesene Pigmente: Zinnober und Calciumcarbonat
Erhaltung bei ca. 100 % rF: Die Lackgrundierung ist fast komplett erhalten, die pigmentierte Schicht teilweise stark reduziert. Das Fragment ist fast vollständig mit Erde bedeckt. Die Fassung ist extrem empfindlich gegenüber Wasserabgabe.

*Konservierung*

Entfernung des Erdmaterials: vor der Festigung
Entfeuchtung: Salzlösungen; Vakuumtasche; Sandkasten
Festigungsmittel: Hausenblasenleim; Zuckerlösung; Acryharzdispersion (Acronal 500D); Polyvinylalkohol (Mowiol 4/88)
Ergebnis: starker Volumenschwund; die Farbfassung konnte nicht stabilisiert, die Spannung der Lackgrundierung nicht verhindert werden.

**Fragment 007 – 1992-93**

Fragment of a brownish-red painted robe, pit 3 (?)
Dimensions: c. 21.5 x 14 cm
Paint layer series: double lacquer ground layer, single very thin pigment layer
Detected pigments: cinnabar and calcium carbonate
Preservation at c. 100 % rh: The lacquer ground layer is preserved almost completely and the surface of the coloured layer is partly lost. The fragment is almost covered with soil. The coloured layer is extremely sensitive to dehydration.

*Conservation*

Removal of soil: before consolidation
Dehydration: over salt solution; vacuum bag; sandbox
Consolidant: isinglass; sugar solution; acrylic dispersion (Acronal 500D); polyvinyl alcohol (Mowiol 4/88)
Results: Consolidation of the coloured layer was not possible; likewise it was not possible to prevent stress of the lacquer ground layer.

**土块 008.1 — 1992-93**

带着 1 件裤子的红色残余的土块， 1 号坑 (T20 G11 D36)
证实的颜料：朱砂和碳酸钙
保存在约 60 %的相对湿度下：附着力良好，对干燥不敏感

保护

土块不需要保护。

008.1 – 1992-93

**土块 008.2 — 1992-93**

土块，带粉红、蓝色， 1 号坑 (T20 G11 D36)
证实的颜料：所涂的颜料层为双层。下层为粉红色 (朱砂和碳酸铅)，上层为蓝色 (石青，也许是颜色的叠加)。
保存在约 60 %的相对湿度下：附着力良好，对干燥不敏感

保护

土块不需要保护。

008.2 – 1992-93

**1995 年在临潼处理的残片**

在处理之前不久才挖出的残片取自 2 号坑、T17 K 区的 4 号陶俑。(陶俑的编号为临时编号。) 残片在挖掘出土后，用塑料袋包装运到实验室，保存在约 100 %的相对湿度下。[5]

**残片 003 — 1995 临潼**

残留双层漆底层的残片， 4 号俑， 2 号坑 (T17 K)
尺寸：约 15 x 9 cm
保存在约 100 %的相对湿度下：残片表面覆有泥土。少许残留的底色层对干燥极其敏感。

保护

去掉泥土：加固前
加固剂： a)中国鱼鳔胶； b)不加固
预先处理：叔丁醇
干燥：冷冻干燥
结果： a)甚佳； b)与陶俑无粘附力

003 – 1995

5 工作人员：周铁、张志军、何帆、蒂美、艾默林、林恩和林春美。

**Erdscholle 008.1 – 1992-93**

Erdscholle mit Resten der roten Fassung einer Hose, Grube 1 (T20 G11 D36)
Nachgewiesene Pigmente: Zinnober und Calciumcarbonat
Erhaltung bei ca. 60 % rF: gute Haftung und unempfindlich gegenüber der Entfeuchtung

*Konservierung*

Die Erdschollen benötigten keine Konservierung.

**Soil lump 008.1 – 1992-93**

Soil lump with remnants of a red coloured layer on trousers, pit 1 (T20 G11 D36)
Detected pigments: cinnabar and calcium carbonate
Preservation at c. 60 % rh: good adhesion and insensitive to dehydration

*Conservation*

The soil pieces needed no conservation.

**Erdscholle 008.2 – 1992-93**

Erdscholle, rosa und blaue Fassung, Grube 1 (T20 G11 D36)
Nachgewiesene Pigmente: Die Pigmentschicht ist zweischichtig aufgetragen. Die untere Schicht ist rosa (Zinnober und Bleicarbonat), die obere blau (Azurit, vielleicht eine Farbüberlappung).
Erhaltung bei ca. 60 % rF: gute Haftung und unempfindlich gegenüber der Entfeuchtung

*Konservierung*

Die Erdschollen benötigten keine Konservierung.

**Soil lump 008.2 – 1992-93**

Soil lump with pink and blue coloured layer, pit 1 (T20 G11 D36)
Detected pigments: Double pigment layer, the bottom layer is pink (cinnabar and lead carbonate), the top layer blue (azurite); probably overlapping of two paint layers.
Preservation at c. 60 % rh: good adhesion and insensitive to dehydration

*Conservation*

The soil pieces needed no conservation.

## 1995 in Lintong bearbeitete Fragmente

Die kurze Zeit vor der Bearbeitung ausgegrabenen Fragmente stammen aus Grube 2, Sektor T17 K; Tonkrieger 4 (die Numerierung der Krieger ist provisorisch). Nach der Ausgrabung wurden die Fragmente in Plastikbeutel verpackt, in die Laborräume transportiert und bei ca. 100 % rF aufbewahrt.[5]

**Fragment 003 – 1995 Lintong**

Bruchstück mit Resten der zweischichtigen Lackgrundierung, Figur 4, Grube 2 (T17 K)
Maße: ca. 15 x 9 cm
Erhaltung bei ca. 100 % rF: Auf der Oberfläche des Fragments sind Erdreste vorhanden. Die wenigen Grundierungsreste sind gegenüber der Entfeuchtung extrem empfindlich.

*Konservierung*

Entfernung des Erdmaterials: vor der Festigung
Festigungsmittel: a) chin. Störleim; b) keine Festigung
Vorbehandlung: tert-Butanol
Entfeuchtung: Gefriertrocknung
Ergebnis: a) sehr gut; b) keine Haftung zur Terrakotta

5 Bearbeiter: Zhou Tie, Zhang Zhijun, He Fan, Cristina Thieme, Erwin Emmerling, Ulrike Ring, Lin Chunmei.

## Fragments treated in Lintong in 1995

The fragments were excavated a short time before treatment. They came from pit 2, sector T17 K from figure 4. (The numbering of the warriors was preliminary). The fragments were packed in plastic bags immediately after uncovering by the archaeologists. Then they were brought to the workshop and stored at c. 100 % rh.[5]

**Fragment 003 – 1995 Lintong**

Fragment with remnants of double lacquer ground layer, figure 4, pit 2 (T17 K)
Dimensions: c. 15 x 9 cm
Preservation at c. 100 % rh: On the surface of the fragments some soil remained. The poorly preserved ground layer is extremely sensitive to dehydration.

*Conservation*

Removal of soil: before consolidation
Consolidant: a) Chinese sturgeon glue; b) no consolidation
Preliminary treatment: tert butanol
Dehydration: freeze drying
Results: a) very stable b) no adhesion to the terracotta

5 Collaborators: Cristina Thieme, Erwin Emmerling, Ulrike Ring, Lin Chunmei, Zhou Tie, Zhang Zhijun, He Fan.

**残片 004a — 1995 临潼**

1 个俑指的残片，肉色， 4 号俑， 2 号坑 (T17 K)
彩绘层结构：双层漆底色层，双层肉色层
证实的颜料：朱砂和碳酸钙。
保存在约 100 %的相对湿度下：残片表面覆有泥土。底色层对干燥极其敏感。

保护

去掉泥土：加固前
加固剂：中国鱼鳔胶
干燥：冷冻干燥
结果：底色层收缩

004a – 1995

**残片 004b — 1995 临潼**

残片 004B 的粘土残块 - 1995 临潼
1 个俑指的残片，肉色， 4 号俑， 2 号坑 (T17 K)
彩绘层结构：双层漆底色层，双层肉色层 (下白，上粉)
保存在约 100 %的相对湿度下：残片表面覆有泥土。底色层对干燥极其敏感。

保护

去掉泥土：加固前
加固剂 /稳定剂：中国鱼鳔胶与甘油
干燥：室温
后加固：中国鱼鳔胶
结果：肉色层附着良好
粘土块：用中国鱼鳔胶和日本纸加固；将敷彩的粘土块粘回到陶俑上 (中国鱼鳔胶)
结果：附着良好，清理后露出彩绘层

004b – 1995

**残片 004c — 1995 临潼**

1 件红色俑衣的残片，双层底色层， 4 号俑， 2 号坑 (T17 K)
彩绘层结构：双层漆底层，单层颜料层
保存在约 100 %的相对湿度下：残片表面覆有泥土。底色层对干燥极其敏感。

保护

加固剂 /稳定剂：中国鱼鳔胶与甘油
干燥：冷冻干燥；热刮铲
结果：加固牢度不够。

004c – 1995

**Fragment 004a – 1995 Lintong**

Bruchstück eines Fingers, Inkarnat, Figur 4, Grube 2 (T17 K)
Malschichtaufbau: zweischichtige Lackgrundierung, zweischichtige Inkarnatfassung
Erhaltung bei ca. 100 % rF: Auf der Oberfläche des Fragments sind Erdreste vorhanden. Die Grundierung ist gegenüber der Entfeuchtung extrem empfindlich.

*Konservierung*

Entfernung des Erdmaterials: vor der Festigung
Festigungsmittel: chin. Störleim
Entfeuchtung: Gefriertrocknung
Ergebnis: Schrumpfung der Grundierung

**Fragment 004a – 1995 Lintong**

Fragment of a finger, flesh tone, figure 4, pit 2 (T17 K)
Paint layer series: double lacquer ground layer, double coloured layer of flesh tone
Preservation at c. 100 % rh: On the surface of the fragments some soil remained. The ground layer is extremely sensitive to dehydration.

*Conservation*

Removal of soil: before consolidation
Consolidant: Chinese sturgeon glue
Dehydration: freeze drying
Results: shrinkage of ground layer

**Fragment 004b – 1995 Lintong**

Lehmbruchstück vom Fragment 004b – 1995 Lintong
Bruchstück eines Fingers, Inkarnat, Figur 4, Grube 2 (T17 K)
Malschichtaufbau: zweischichtige Lackgrundierung, zweischichtige Inkarnatfassung (unten weiß, oben rosa)
Erhaltung bei ca. 100 % rF: Auf der Oberfläche des Fragments sind Erdreste vorhanden. Die Grundierung ist gegenüber der Entfeuchtung extrem empfindlich.

*Konservierung*

Entfernung des Erdmaterials: vor der Festigung
Festigungs-/Stabilisierungsmittel: chin. Störleim mit Glycerin
Entfeuchtung: Raumklima
Nachfestigung: chin. Störleim
Ergebnis: gute Haftung der Inkarnatfassung
Lehmbruchstück: Festigung mit chin. Störleim/Japanpapier; Verklebung des Lehmbruchstückes mit Farbfassung zurück auf der Terrakotta (chin. Störleim)
Ergebnis: Gute Haftung, die Farbfassung konnte freigelegt werden.

**Fragment 004b – 1995 Lintong**

Soil piece from Fragment 004b – 1995 Lintong
Fragment of a finger, flesh tone, figure 4, pit 2 (T17 K)
Paint layer series: double lacquer ground layer, double coloured layer of flesh tone (bottom white, top pink)
Preservation at c. 100 % rh: On the surface of the fragments some soil remained. The ground layer is extremely sensitive to dehydration.

*Conservation*

Removal of soil: before consolidation
Consolidant: Chinese sturgeon glue with glycerin
Dehydration: room climate
Subsequent consolidation: Chinese sturgeon glue
Results: good adhesion in areas of preserved coloured layer
Soil piece: consolidation with Chinese sturgeon glue/Japanese paper; soil piece with coloured layer glued to the terracotta (Chinese sturgeon glue)
Results: Good adhesion, exposure of the coloured layer possible.

**Fragment 004c – 1995 Lintong**

Bruchstück eines rot gefaßten Gewandes, zweischichtige Grundierung, Figur 4, Grube 2 (T17 K)
Malschichtaufbau: zweischichtige Lackgrundierung, einschichtige Pigmentschicht
Erhaltung bei ca. 100 % rF: Auf der Oberfläche des Fragments sind Erdreste vorhanden. Die Grundierung ist gegenüber der Entfeuchtung extrem empfindlich.

*Konservierung*

Festigungs-/Stabilisierungsmittel: chin. Störleim mit Glycerin
Entfeuchtung: Gefriertrocknung; Heizspachtel
Ergebnis: Die Festigung ist nicht ausreichend stabil.

**Fragment 004c – 1995 Lintong**

Fragment of a red painted robe, double ground layer, figure 4, pit 2 (T17 K)
Paint layer series: double lacquer ground layer, single pigment layer
Preservation at c. 100 % rh: On the surface of the fragments some soil remained. The ground layer is extremely sensitive to dehydration.

*Conservation*

Consolidant: Chinese sturgeon glue with glycerin
Dehydration: freeze drying; heated spatula
Results: The consolidation was not stable.

**残片 008 — 1995 临潼**

1 只俑手的残片，肉色残余，4 号俑，2 号坑 (T17 K)
彩绘层结构：双层漆底层，双层肉色层 (下白，上粉)
保存在约 100 %的相对湿度下：只有少许彩绘层残留下来。
残片表面覆有泥土。漆底层对干燥极其敏感。

保护

去掉泥土：加固前
预先处理：叔丁醇 (压缩)
加固剂：中国鱼鳔胶
干燥：冷冻干燥
后加固：中国鱼鳔胶
结果：残留颜料层之处附着良好

008 – 1995

## 1995 年送来的残片

除了残片 3-001a 之外，送来的残片均无彩绘层。1995 年度工作的主要目的是保护漆底层。[6]

**残片 3-001a — 1995**

1 件红色俑衣的残片，3 号俑，2 号坑 (T17 C15)
尺寸： 8,3 x 4 cm
保存在约 100 %的相对湿度下：部分残留的底色层有裂纹，漆块与陶俑已部分脱离。残片表面覆有少量泥土。底色层对干燥极其敏感。

保护

加固剂 /稳定剂：聚乙二醇 (PEG 1500)
干燥：冷冻干燥；室温
结果：底色层出现体积损耗，与陶俑无粘附力

3-001a – 1995

**残片 3-001b — 1995**

1 俑衣的残片，双漆层的残余，3 号俑，2 号坑 (T17 C15)
尺寸： 6,3 x 2,4 cm
保存在约 100 %的相对湿度下：残片上尚存一块底色层。该残片表面有少量泥土。底色层对干燥极其敏感。

保护

加固剂 /稳定剂：聚乙二醇 (PEG 1500)
干燥：冷冻干燥
结果：底色层出现体积损耗，与陶俑无粘附力

3-001b – 1995

6 工作人员：周铁、张志军、西蒙、赫尔姆、蒂美、艾默林、杜奇、林恩和林春美。

**Fragment 008 – 1995 Lintong**

Bruchstück einer Hand, Reste der Inkarnatfassung, Figur 4, Grube 2 (T17 K)
Malschichtaufbau: zweischichtige Lackgrundierung, zweischichtige Inkarnatfassung (unten weiß, oben rosa)
Erhaltung bei ca. 100 % rF: Nur noch wenige Fassungsreste sind erhalten. Auf der Oberfläche des Fragments waren Erdreste vorhanden. Die Lackgrundierung ist gegenüber der Entfeuchtung extrem empfindlich.

*Konservierung*

Entfernung des Erdmaterials: vor der Festigung
Vorbehandlung: tert-Butanol (Kompresse)
Festigungsmittel: chin. Störleim
Entfeuchtung: Gefriertrocknung
Nachfestigung: chin. Störleim
Ergebnis: gute Haftung, wo die pigmentierte Schicht erhalten ist

**Fragment 008 – 1995 Lintong**

Fragment of a hand, remnants of coloured layer of flesh tone, figure 4, pit 2 (T17 K)
Paint layer series: double lacquer ground layer, double coloured layer of flesh tone (bottom white, top pink)
Preservation at c. 100 % rh: Only a few remnants of the coloured layer are preserved. On the surface of the fragments some soil remained. The lacquer ground layer is extremely sensitive to dehydration.

*Conservation*

Removal of soil: before consolidation
Preliminary treatment: tert butanol (compress)
Consolidant: Chinese sturgeon glue
Dehydration: freeze drying
Subsequent consolidation: Chinese sturgeon glue
Results: good adhesion in areas of preserved coloured layer

## 1995 überbrachte Fragmente

Die überbrachten Fragmente – außer Fragment 3-001a – sind ohne pigmentierte Schichten. Hauptziel der Arbeiten im Jahr 1995 war die Konservierung der Lackgrundierung.[6]

**Fragment 3-001a – 1995**

Bruchstück eines rot gefaßten Gewandes, Figur 3, Grube 2 (T17 C15)
Maße: 8,3 x 4 cm
Erhaltung bei ca. 100 % rF: Die partiell vorhandene Grundierung zeigt Risse, die Schollen waren teilweise von der Terrakotta getrennt. Wenige Erdreste auf der Oberfläche des Fragments. Die Grundierung ist gegenüber der Entfeuchtung extrem empfindlich.

*Konservierung*

Festigungs-/Stabilisierungsmittel: PEG 1500
Entfeuchtung: Gefriertrocknung; Raumklima
Ergebnis: Volumenschwund der Grundierung, keine Haftung zur Terrakotta

## Fragments delivered in 1995

Except for no. 3-001a this group of fragments did not possess coloured layers. The main objective of work in 1995 was the conservation of the lacquer ground layer.[6]

**Fragment 3-001a – 1995**

Fragment of a red painted robe, figure 3, pit 2 (T17 C15)
Dimensions: 8.3 x 4 cm
Preservation at c. 100 % rh: The partially preserved ground layer is cracked, the flakes are detached partially from the terracotta. A little soil remained on the surface. The ground layer is extremely sensitive to dehydration.

*Conservation*

Consolidant/Stabilizer: PEG 1500
Dehydration: freeze drying; room climate
Results: shrinkage of ground layer, no adhesion to terracotta

**Fragment 3-001b – 1995**

Bruchstück eines Gewandes, Reste der zweischichtigen Lackschicht, Figur 3, Grube 2 (T17 C15)
Maße: 6,3 x 2,4 cm
Erhaltung bei ca. 100 % rF: Nur noch eine Grundierungsscholle ist auf dem Fragment erhalten. Wenige Erdreste fanden sich auf der Oberfläche des Fragments. Die Grundierung ist gegenüber der Entfeuchtung extrem empfindlich.

*Konservierung*

Festigungs-/Stabilisierungsmittel: PEG 1500
Entfeuchtung: Gefriertrocknung
Ergebnis: Volumenschwund der Grundierung, keine Haftung zur Terrakotta

**Fragment 3-001b – 1995**

Fragment of robe, remnants of doublen lacquer layer, figure 3, pit 2 (T17 C15)
Dimensions: 6.3 x 2.4 cm
Preservation at c. 100 % rh: Only one piece of ground layers preserved on the fragment. A little soil remained on the surface. The ground layer is extremely sensitive to dehydration.

*Conservation*

Consolidant/Stabilizer: PEG 1500
Dehydration: freeze drying
Results: shrinkage of the layer, no adhesion to terracotta

6 Bearbeiter: Zhou Tie, Zhang Zhijun, Stephan Simon, Christoph Herm, Cristina Thieme, Erwin Emmerling, Vojislaw Tucic, Ulrike Ring, Lin Chunmei.

6 Collaborators: Zhou Tie, Zhang Zhijun, Stephan Simon, Christoph Herm, Cristina Thieme, Erwin Emmerling, Vojislaw Tucic, Ulrike Ring, Lin Chunmei.

**残片 4-001 — 1995**

1 俑衣的残片，双漆层的残余， 4 号俑， 2 号坑 (T17 C15)
尺寸： 14,5 x 7,3 cm
保存在约 100 %的相对湿度下：底色层几乎全部保存下来。残片表面覆有少量泥土。底色层对干燥极其敏感。

保护

加固剂：鱼鳔胶
干燥：压缩干燥
结果：底色层出现体积损耗，与陶俑的粘附力不佳

4-001 – 1995

**残片 4-003 — 1995**

1 俑衣的残片，双漆层的残余， 4 号俑， 2 号坑 (T17 C15)
尺寸： 6 x 5,5 cm
保存在约 100 %的相对湿度下：该残片几乎全部被漆层覆盖。表面覆有少量泥土。底色层对干燥极其敏感。

保护

加固剂 /稳定剂：漆胶和甘油
干燥：室温
结果：底色层收缩，加固牢度不够。

4-003 – 1995

**残片 4-004a — 1995**

1 件俑衣的残片，双漆层的残余， 4 号俑， 2 号坑 (T17 C15)
尺寸： 6,3 x 2,3 cm
保存在约 100 %的相对湿度下：该残片几乎全部被漆覆盖。焚烧过，残片表面只有少量泥土。底色层对干燥极其敏感。

保护

加固剂 /稳定剂：叔丁醇，浸浴
干燥：冷冻干燥
结果：加固牢度不够。

4-004a – 1995

**Fragment 4-001 – 1995**

Bruchstück eines Gewandes, Reste der zweischichtigen Lackschicht, Figur 4, Grube 2 (T17 C15)
Maße: 14,5 x 7,3 cm
Erhaltung bei ca. 100 % rF: Die Grundierung ist fast vollständig erhalten. Wenige Erdreste fanden sich auf der Oberfläche des Fragments. Die Grundierung ist gegenüber der Entfeuchtung extrem empfindlich.

*Konservierung*

Festigungsmittel: Störleim
Entfeuchtung: Kompressentrocknung
Ergebnis: Volumenschwund der Grundierung, schlechte Haftung zur Terrakotta.

**Fragment 4-001 – 1995**

Fragment of a robe, remnants of double lacquer layer, figure 4, pit 2 (T17 C15)
Dimensions: 14.5 x 7.3 cm
Preservation at c. 100 % rh: The ground layer is almost completely preserved. A little soil remained on the surface. The ground layer is extremely sensitive to dehydration.

*Conservation*

Consolidant: sturgeon glue
Dehydration: compress drying
Results: Shrinkage of ground layer, the consolidation was not sufficiently stable.

**Fragment 4-003 – 1995**

Bruchstück eines Gewandes, Reste der zweischichtigen Lackschicht, Figur 4, Grube 2 (T17 C15)
Maße: 6 x 5,5 cm
Erhaltung bei ca. 100 % rF: Das Fragment ist fast vollständig mit der Lackschicht bedeckt. Wenige Erdreste fanden sich auf der Oberfläche. Die Grundierung ist gegenüber der Entfeuchtung extrem empfindlich.

*Konservierung*

Festigungs-/Stabilisierungsmittel: Lackgummen und Glycerin
Entfeuchtung: Raumklima
Ergebnis: Zusammenziehen der Grundierung, die Festigung ist nicht ausreichend stabil.

**Fragment 4-003 – 1995**

Fragment of a robe, remnants of double lacquer layer, figure 4, pit 2 (T17 C15)
Dimensions: 6 x 5.5 cm
Preservation at c. 100 % rh: The fragment is almost entirely covered with the lacquer layer. A little soil remained on the surface. The ground layer is extremely sensitive to dehydration.

*Conservation*

Consolidant: lacquer gum and glycerin
Dehydration: room climate
Results: Shrinkage, the consolidation was not sufficiently stable.

**Fragment 4-004a – 1995**

Bruchstück eines Gewandes, Reste der zweischichtigen Lackschicht, Figur 4, Grube 2 (T17 C15)
Maße: 6,3 x 2,3 cm
Erhaltung bei ca. 100 % rF: Das Fragment ist fast vollständig mit Lack bedeckt (Brandschatzung). Nur wenige Erdreste finden sich auf der Oberfläche des Fragments. Die Grundierung ist gegenüber der Entfeuchtung extrem empfindlich.

*Konservierung*

Festigungs-/Stabilisierungsmittel: tert-Butanol (Tauchbad)
Entfeuchtung: Gefriertrocknung
Ergebnis: Die Festigung war nicht ausreichend stabil.

**Fragment 4-004a – 1995**

Fragment of a robe, remnants of double lacquer layer, figure 4, pit 2 (T17 C15)
Dimensions: 6.3 x 2.3 cm
Preservation at c. 100 % rh: The fragment is almost entirely covered with lacquer, affected by fire. A little soil remained on the surface. The ground layer is extremely sensitive to dehydration.

*Conservation*

Consolidant: tert butanol (immersion)
Dehydration: freeze drying
Results: The consolidation was not stable.

**残片 4-004b — 1995**

1 件俑衣的残片，双漆层的残余， 4 号俑， 2 号坑 (T1 C15)
尺寸： 2,7 x 2,4 cm
保存在约 100 %的相对湿度下：漆层几乎全部保留下来。焚烧过，表面全部为泥土覆盖。底色层对干燥极其敏感。

保护

加固剂 /稳定剂：中国鱼鳔胶和甘油
干燥：冷冻干燥
结果：加固牢度不够。

4-004b – 1995

**残片 4-007 — 1995**

1 件俑衣的残片，双漆层的残余， 4 号俑， 2 号坑 (T1 C15)
尺寸： 17 x 12 cm
保存在约 100 %的相对湿度下：漆层几乎全部保留下来。焚烧过，表面有泥土。底色层对干燥极其敏感。

保护

加固剂 /稳定剂：叔丁醇 (浸浴)、丙烯酸树脂溶液 (Paraloid B72)；叔丁醇、丙烯酸树脂乳液 (Acronal 500D)
干燥：冷冻干燥
结果：加固牢度不够。

4-007 – 1995

**残片 4-008 — 1995**

1 件俑衣的残片，双漆层的残余， 4 号俑， 2 号坑 (T1 C15)
尺寸： 18 x 13 cm
保存在约 100 %的相对湿度下：表面全部由漆底层覆盖。上面残留有泥土和煤。焚烧过，底色层对干燥极其敏感。

保护

加固剂 /稳定剂：漆胶、中国鱼鳔胶和甘油
干燥：室温
结果：底色层有体积损耗，加固牢度不够。

4-008 – 1995

**Fragment 4-004b – 1995**

Bruchstück eines Gewandes, Reste der zweischichtigen Lackschicht, Figur 4, Grube 2 (T1 C15)
Maße: 2,7 x 2,4 cm
Erhaltung bei ca. 100 % rF: Die Lackschicht ist fast vollständig erhalten (Brandschatzung). Die Oberfläche ist vollständig mit Erde bedeckt. Die Grundierung ist gegenüber der Entfeuchtung extrem empfindlich.

*Konservierung*

Festigungs-/Stabilisierungsmittel: chin. Störleim und Glycerin
Entfeuchtung: Gefriertrocknung
Ergebnis: Die Festigung war nicht ausreichend stabil.

**Fragment 4-004b – 1995**

Fragment of a robe, remnants of double lacquer layer, figure 4, pit 2 (T1 C15)
Dimensions: 2.7 x 2.4 cm
Preservation at c. 100 % rh: The lacquer layer is almost entirely preserved, affected by fire. The surface is completely covered with soil. The ground layer is extremely sensitive to dehydration.

*Conservation*

Consolidant: Chinese sturgeon glue and glycerin
Dehydration: freeze drying
Results: The consolidation was not stable.

**Fragment 4-007 – 1995**

Bruchstück eines Gewandes, Reste der zweischichtigen Lackschicht, Figur 4, Grube 2 (T1 C15)
Maße: 17 x 12 cm
Erhaltung bei ca. 100 % rF: Die Grundierung ist fast vollständig erhalten (Brandschatzung). Auf der Oberfläche des Fragments sind Erdreste vorhanden. Die Grundierung ist gegenüber der Entfeuchtung extrem empfindlich.

*Konservierung*

Festigungs-/Stabilisierungsmittel: tert-Butanol (Tauchbad), Acrylharzlösung (Paraloid B72); tert-Butanol, Acrylharzdispersion (Acronal 500D)
Entfeuchtung: Gefriertrocknung
Ergebnis: Die Festigung war nicht ausreichend stabil.

**Fragment 4-007 – 1995**

Fragment of a robe, remnants of double lacquer layer, figure 4, pit 2 (T1 C15)
Dimensions: 17 x 12 cm
Preservation at c. 100 % rh: The ground layer is almost entirely preserved. Affected by fire. On the surface of the fragments some soil remained. The ground layer is extremely sensitive to dehydration.

*Conservation*

Consolidant: tert butanol (immersion), acrylic resin solution (Paraloid B72); tert butanol, acrylic dispersion (Acronal 500D)
Dehydration: freeze drying
Results: The consolidation was not stable.

**Fragment 4-008 – 1995**

Bruchstück eines Gewandes, Reste der zweischichtigen Lackschicht, Figur 4, Grube 2 (T1 C15)
Maße: 18 x 13 cm
Erhaltung bei ca. 100 % rF: Die Oberfläche ist vollständig mit der Lackgrundierung bedeckt. Auf der Oberfläche lagen Erd- und Kohlereste (Brandschatzung). Die Grundierung ist gegenüber der Entfeuchtung extrem empfindlich.

*Konservierung*

Festigungs-/Stabilisierungsmittel: Lackgummen, chin. Störleim und Glycerin
Entfeuchtung: Raumklima
Ergebnis: Volumenschwund der Grundierung, die Festigung war nicht ausreichend stabil.

**Fragment 4-008 – 1995**

Fragment of a robe, remnants of double lacquer layer, figure 4, pit 2 (T17 C15)
Dimensions: 18 x 13 cm
Preservation at c. 100 % rh: The fragment is almost entirely covered with lacquer layer. A little soil and charcoal remained on the surface. Affected by fire. The ground layer is extremely sensitive to dehydration.

*Conservation*

Consolidant: lacquer gum, glycerin, sturgeon glue
Dehydration: room climate
Results: Shrinkage, the consolidation was not stable.

**残片 4-010 — 1995**

1 件俑衣的残片，双漆层上涂有红色，4 号俑，2 号坑 (T1 C15)
尺寸： 24 x 19 cm
保存在约 100 %的相对湿度下：底色层几乎全部保留下来；
焚烧过。该残片表面有泥土覆盖。底色层对干燥极其敏感。

保护

加固剂 /稳定剂：中国鱼鳔胶和甘油
干燥：压缩干燥、冷冻干燥
结果：底色层体积损耗

4-010 – 1995

**残片 4-011 — 1995**

1 件俑衣的残片，双漆层的残余，4 号俑，2 号坑 (T1 C15)
尺寸： 17 x 12 cm
保存在约 100 %的相对湿度下：底色层几乎全部保留下来；
焚烧过。该残片表面有泥土。底色层对干燥极其敏感。

保护

加固剂 /稳定剂：叔丁醇；鱼鳔胶
干燥：压缩干燥
结果：底色层体积损耗

4-011 – 1995

**残片 4-012 — 1995**

1 件俑衣的残片，双漆层的残余，4 号俑，2 号坑 (T1 C15)
尺寸： 22,5 x 13,5 cm
保存在约 100 %的相对湿度下：底色层几乎全部保留下来；
焚烧过。该残片表面有泥土。底色层对干燥极其敏感。

保护

加固剂 /稳定剂：甲基苯聚硅氧烷 (RC 11309)；丙烯酸溶液 (Paraloid B72)；聚乙二醇 (PEG 200)； Bologna Cocktail/PEG 200
干燥：室温
结果：加固牢度不够

4-012 – 1995

**Fragment 4-010 – 1995**

Bruchstück eines Gewandes, rote Fassung über zweischichtiger Lackschicht, Figur 4, Grube 2 (T1 C15)
Maße: 24 x 19 cm
Erhaltung bei ca. 100 % rF: Die Grundierung ist fast vollständig erhalten (Brandschatzung). Auf der Oberfläche des Fragments sind Erdreste vorhanden. Die Grundierung ist gegenüber der Entfeuchtung extrem empfindlich.

*Konservierung*

Festigungs-/Stabilisierungsmittel: chin. Störleim und Glycerin
Entfeuchtung: Kompressentrocknung, Gefriertrocknung
Ergebnis: Volumenschwund der Grundierung

**Fragment 4-010 – 1995**

Fragment of a robe, red coloured layer on double lacquer layer, figure 4, pit 2 (T1 C15)
Dimensions: 24 x 19 cm
Preservation at c. 100 % rh: The ground layer is almost entirely preserved, affected by fire. On the surface of the fragments some soil remained. The ground layer is extremely sensitive to dehydration.

*Conservation*

Consolidant: Chinese sturgeon glue and glycerin
Dehydration: compress drying, freeze drying
Results: shrinkage

**Fragment 4-011 – 1995**

Bruchstück eines Gewandes, Reste der zweischichtigen Lackschicht, Figur 4, Grube 2 (T1 C15)
Maße: 17 x 12 cm
Erhaltung bei ca. 100 % rF: Die Grundierung ist fast vollständig erhalten (Brandschatzung). Auf der Oberfläche des Fragments sind Erdreste vorhanden. Die Grundierung ist gegenüber der Entfeuchtung extrem empfindlich.

*Konservierung*

Festigungs-/Stabilisierungsmittel: tert-Butanol; Störleim
Entfeuchtung: Kompressentrocknung
Ergebnis: Volumenschwund der Grundierung

**Fragment 4-011 – 1995**

Fragment of a robe, remnants of double lacquer layer, figure 4, pit 2 (T1 C15)
Dimensions: 17 x 12 cm
Preservation at c. 100 % rh: The ground layer is almost entirely preserved, affected by fire. On the surface of the fragments some soil remained. The ground layer is extremely sensitive to dehydration.

*Conservation*

Consolidant: tert butanol; sturgeon glue
Dehydration: compress drying
Results: shrinkage

**Fragment 4-012 – 1995**

Bruchstück eines Gewandes, Reste der zweischichtigen Lackschicht, Figur 4, Grube 2 (T1 C15)
Maße: 22,5 x 13,5 cm
Erhaltung bei ca. 100 % rF: Die Grundierung ist fast vollständig erhalten (Brandschatzung). Auf der Oberfläche des Fragments sind Erdreste vorhanden. Die Grundierung ist gegenüber der Entfeuchtung extrem empfindlich.

*Konservierung*

Festigungs-/Stabilisierungsmittel: Methylphenylpolysiloxan (RC11309); Acrylharzlösung (Paraloid B72); PEG 200; Bologna Cocktail (Acrylharzlösung: Paraloid B72 und DRI Film = Methyltrimethoxysilan)/ PEG 200
Entfeuchtung: Raumklima
Ergebnis: Die Festigung war nicht stabil genug.

**Fragment 4-012 – 1995**

Fragment of a robe, remnants of double lacquer layer, figure 4, pit 2 (T1 C15)
Dimensions: 22.5 x 13.5 cm
Preservation at c. 100 % rh: The ground layer is almost entirely preserved, affected by fire. On the surface of the fragments some soil remained. The ground layer is extremely sensitive to dehydration.

*Conservation*

Consolidant: methyl-phenyl-polysiloxane (RC11309); acrylic resin solution (Paraloid B72); PEG 200; Bologna Cocktail (Paraloid b72 and DRI Film)/PEG 200
Dehydration: room climate
Results: The consolidation was not stable.

**残片 5-001 — 1995**

1 只右臂的残片，双漆层的残余，5 号俑，2 号坑 (T1 C15)
保存在约 100 %的相对湿度下：底色层几乎全部保留下来；
焚烧过。该残片表面有泥土。底色层对干燥极其敏感。

保护

加固剂 /稳定剂： Bologna Cocktail (丙烯酸树脂溶液：Paraloid B72 和 DRI Film)
干燥：室温
结果：加固牢度不够。

5-001 – 1995

**1996 年带来的残片[7]**

为了进一步工作，中国同事又提供了 14 个彩绘残片，它们均取自 2 号坑的两个陶俑(暂称为 1-1996 和 A-1996 号俑)。通过对 1 号俑的 7 个残片 (001-至 004-; 005a-; 005b-; 005c-1996) 和 A 号俑的另 7 个残片的处理，我们不仅对彩绘技术有了新的认识，而且还在巴州局的车间里就进一步的保护技术做了尝试。对这些残片的保护处理在另文发表。

**残片 001 — 1996**

臀部残片，带上衣和部分甲胄；双层漆底层，红色颜料层 (联甲带) 和粉红色的薄颜料层； 1 号俑， 2 号坑 (T5)
尺寸： 10 x 19 cm
保存在约 100 %的相对湿度下：漆层大多保存下来，局部有脱落。残片大部分被泥土覆盖，潮湿。

保护

清理：加固前
膨胀剂：叔丁醇溶液 (50; 80 %与水; 100 %)
加固剂：丙烯酸树脂溶液 (Motema Finish), 丙烯酸树脂溶液 (Paraloid B72) + 甲基三甲氧基硅
干燥：叔丁醇蒸发，室温
结果：所有加固剂均不见起作用。

001 – 1996

7 工作人员：蒂美、周铁、何帆、赫尔姆和罗格纳。
8 赫尔姆、周铁、蒂美、何帆， 1996/97 年度的保护实验结果，见本报告集。

**Fragment 5-001 – 1995**

Bruchstück eines rechten Armes, Reste der zweischichtigen Lackschicht, Figur 5, Grube 2 (T1 C15)
Erhaltung bei ca. 100 % rF: Die Grundierung ist fast vollständig erhalten (Brandschatzung). Auf der Oberfläche des Fragments sind Erdreste vorhanden. Die Grundierung ist gegenüber der Entfeuchtung extrem empfindlich.

*Konservierung*

Festigungs-/Stabilisierungsmittel: Bologna Cocktail (Acrylharzlösung: Paraloid B72 und DRI Film)
Entfeuchtung: Raumklima
Ergebnis: Die Festigung war nicht ausreichend stabil.

**Fragment 5-001 – 1995**

Fragment of a right arm, remnants of double lacquer layer, figure 5, pit 2 (T1 C15)
Preservation at c. 100 % rh: The ground layer is almost entirely preserved, affected by fire. On the surface of the fragments some soil remained. The ground layer is extremely sensitive to dehydration.

*Conservation*

Consolidant: Bologna Cocktail (Paraloid b72 and DRI Film)
Dehydration: room climate
Results: The consolidation was not stable.

## 1996 überbrachte Fragmente[7]

Die 14 polychromierten Fragmente, die die chinesischen Kollegen für weitere Arbeiten zur Verfügung gestellt haben, stammen aus Grube 2 und sind Bruchstücke zweier unterschiedlicher Tonkrieger, provisorisch Figur 1-1996 und Figur A-1996 benannt. Die Bearbeitung der sieben Fragmente der Figur 1 (001– bis 004–; 005a–; 005b–; 005c–1996) und der sieben Fragmente der Figur A (006–; 007a–; 007b–; 008–; 009a–; 009b–; 010–1996) zeitigte neue Kenntnisse zur Farbgebung und Maltechnik und ermöglichte, in den Werkstätten des Landesamtes zusätzliche Konservierungstechniken zu erproben. Die Konservierungsarbeiten sind in einem gesonderten Beitrag beschrieben.[8]

## Fragments delivered in 1996[7]

The 14 fragments which were brought to Munich for further conservation works came from pit 2 in Lintong and originated from two different figures, temporarily called figure 1-1996 and figure A-1996. The investigations on the seven fragments from figure 1 (001– to 004–; 005a–; 005b–; 005c–1996) and on the seven fragments from the figure A (006–; 007a–; 007b–; 008–; 009a–; 009b–; 010–1996) resulted in new knowledge about coloration and paint technique. It was also possible to test new conservation methods on these fragments. The conservation test series are described in a separate article.[8]

**Fragment 001 – 1996**

Bruchstück der Hüfte mit Hemd und etwas Rüstung, zweischichtige Lackgrundierung, rote Pigmentschicht (Stoffbänder) und dünne rosa Pigmentschicht; Figur 1, Grube 2 (T5)
Maße: 10 x 19 cm
Erhaltung bei ca. 100 % rF: Lackschicht weitgehend erhalten, stellenweise abgelöst. Das Fragment ist weitgehend mit Erde bedeckt und feucht.

*Konservierung*

Reinigung: vor der Behandlung
Quellmittel: tert-Butanol Lösung (50/80 % in Wasser/100 %) stufenweise, Kompresse
Festigungsmittel: Acrylatharz-Lösung (Motema Finish), Acrylatharz-Lösung (Paraloid B72) + Methyltrimethoxysilan
Entfeuchtung: tert-Butanol-Dampf, Raumklima
Ergebnis: Keines der Festigungsmittel zeigte eine Wirkung.

**Fragment 001 – 1996**

Part of waist with skirt and a small part of armour, double lacquer layer, red pigment (connecting belts) and thin pink pigmented layer; figure 1, pit 2 (T5)
Dimensions: 10 x 19 cm
Preservation at c. 100 % rh: Most of the lacquer layer remained, yet partly peeling off. The fragment is covered mostly with soil and a bit damp.

*Conservation*

Removal of soil: before treatment
Shrinkage-preventing agent: tert-butanol solution (50/80 % in water/100 %) step by step, compress
Consolidant: acrylic resin solution (Motema Finish), acrylic resin solution (Paraloid B72) + methyltrimethoxysilane
Dehydration: tert-butanol vapour, room climate
Results: No consolidating effect by any consolidant.

7 Bearbeiter: Cristina Thieme, Zhou Tie, He Fan, Christoph Herm, Ingo Rogner.
8 Christoph Herm, Zhou Tie, Cristina Thieme, He Fan, *Ergebnisse der Konservierungstestreihen 1996/97*, in diesem Arbeitsheft.

7 Collaborators: Cristina Thieme, Zhou Tie, He Fan, Christoph Herm, Ingo Rogner.
8 Christoph Herm, Zhou Tie, Cristina Thieme, He Fan, *Results of Conservation Test Series 1996/97*, in this book.

**残片 002 — 1996**

胸甲残片；双层漆底层，红色颜料层 (联甲带) 和黄绿色的颜料层 (钮扣)； 1 号俑， 2 号坑 (T5)
尺寸： 22 x 23 cm
保存在约 100 %的相对湿度下：漆层大多保存下来，局部有脱落。残片大部分被泥土覆盖 (含有小木炭块)，有些潮湿。

保护

清理：此残片在慕尼黑清理后，带回临潼处理。
残片的棱角在处理前用设备胶泥 (Plastic-fermit) 密封。
膨胀剂：聚乙二醇 200 溶液 (30; 60; 80 %与水; 100 %) 逐级使用，包扎
加固剂：第一级聚氨酯乳液 (Kremer 7680)
干燥：室温。
结果：保护成功；平漆层与陶附着良好。密封剂对棱角不起保护作用。残片潮湿。

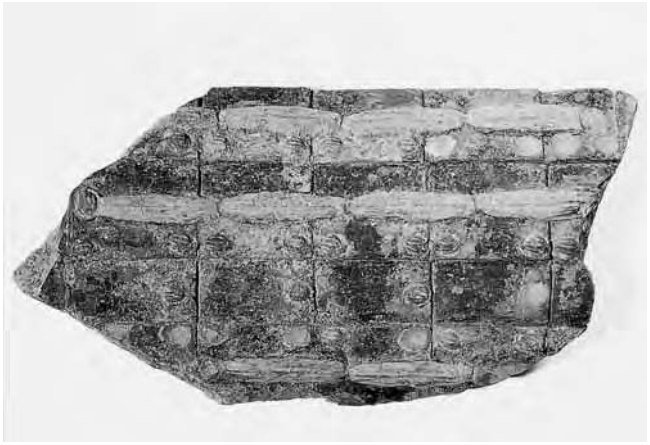
002 – 1996

**残片 003 — 1996**

胸甲残片；双层漆底层，红色颜料层 (联甲带) 和黄绿色的颜料层 (钮扣)； 1 号俑， 2 号坑 (T5)
尺寸： 22 x 23 cm
证实的颜料：红色块 (联甲带): 朱砂；黄绿色块 (钮扣): 石绿，白铅矿
保存在约 100 %的相对湿度下：颜料层有小部分的损失，漆层有缺损。残片大部分被泥土覆盖，潮湿。

保护

清理：在加固后
膨胀剂：聚乙二醇 200 溶液 (30; 60; 80 %与水; 100 %) 逐级使用，包扎
加固剂：清理时局部涂刷聚氨酯乳液 (Kremer 7680)。
干燥：室温
结果：成功地减少了收缩；漆层在某些部位附着不牢。残片潮湿。


003 – 1996

**Fragment 002 – 1996**

Bruchstück des Brustpanzers, zweischichtige Lackgrundierung, rote Pigmentschicht (Stoffbänder) und gelbgrüne Pigmentschicht (Knöpfe); Figur 1, Grube 2 (T5)
Maße: 22 x 23 cm
Erhaltung bei ca. 100 % rF: Lackschicht weitgehend erhalten, stellenweise abgelöst. Das Fragment ist weitgehend mit Erde bedeckt (enthält Holzkohle-Stückchen) und etwas feucht.

*Konservierung*

Reinigung: Das Fragment wurde in München lediglich gereinigt. Die nachfolgende Behandlung wurde nach der Rückkehr in Lintong durchgeführt.
Die Kanten dieses Fragments wurden vor der Behandlung mit Installationskitt (Plastic-fermit) abgedeckt.
Quellmittel: PEG 200-Lösung (30/60/80 % in Wasser/100 %) stufenweise, Kompresse
Festigungsmittel: Polyurethan-Dispersion (Kremer 7680) in der ersten Stufe
Entfeuchtung: Raumklima
Ergebnis: Erfolgreiche Konservierung; gute Haftung der flachen Lackschicht auf dem Ton. Das Abdichtmittel schützte nicht die Kanten. Das Fragment wirkt feucht.

**Fragment 002 – 1996**

Part of front armour, double lacquer layer, red pigment (connecting belts) and yellow-green pigment (buttons); figure 1, pit 2 (T5)
Dimensions: 22 x 23 cm
Preservation at c. 100 % rh: Most of the lacquer layer remained, yet partly peeling off. The fragment is covered mostly with soil (containing pieces of charcoal) and a bit damp.

*Conservation*

Removal of soil: The fragment was cleaned only in Munich. Subsequent treatments were carried out after return to Lintong.
The edges of the fragment were protected before treatment using installation sealant (Plastic-fermit).
Shrinkage-preventing agent: PEG 200 solution (30/60/80 % in water/100 %) step by step, compress
Consolidant: Polyurethane dispersion (Kremer 7680) was added to the solution of the first step of the treatment.
Dehydration: room climate
Results: Successful treatment; good adhesion of the flat lacquer layer to the terracotta. The sealant did not protect the edges of the fragment. The fragment appears to be damp.

**Fragment 003 – 1996**

Bruchstück des Brustpanzers, zweischichtige Lackgrundierung, rote Pigmentschicht (Stoffbänder) und gelbgrüne Pigmentschicht (Knöpfe); Figur 1, Grube 2 (T5)
Maße: 22 x 23 cm
Nachgewiesene Pigmente: rote Partie (Bänder): Zinnober; gelbgrüne Partie (Knöpfe): Malachit, Cerussit
Erhaltung bei ca. 100 % rF: Kleine Teile der Pigmentschicht verloren, Lackschicht zeigt Fehlstellen. Das Fragment ist weitgehend mit Erde bedeckt und feucht.

*Konservierung*

Reinigung: nach der Behandlung
Quellmittel: PEG 200-Lösung (30/60/80 % in Wasser/100 %) stufenweise, Kompresse
Festigungsmittel: stellenweise Polyurethan-Dispersion (Kremer 7680) während der Reinigung aufgebracht
Entfeuchtung: Raumklima
Ergebnis: Erfolgreiche Verminderung der Schrumpfung; stellenweise schwache Haftung der Lackschicht. Das Fragment wirkt feucht.

**Fragment 003 – 1996**

Part of armour from chest, double lacquer layer, red pigment (three rows of connecting belts) and yellow-green pigment (buttons); figure 1, pit 2 (T5)
Dimensions: 14 x 27 cm
Detected pigments: red parts (belts): cinnabar; yellow-green parts (buttons): malachite, cerussite
Preservation at c. 100 % rh: Small parts of pigmented layer lost; lacquer layer incomplete. The fragment is covered mostly with soil and damp.

*Conservation*

Removal of soil: after soaking treatment
Shrinkage-preventing agent: PEG 200 solution (30/60/80 % in water/100 %) step by step, compress
Consolidant: locally polyurethane dispersion (Kremer 7680) during cleaning
Dehydration: room climate
Results: Successful shrinkage preventing treatment; partly poor adhesion of the lacquer layer. The fragment appears to be damp.

**残片 004 — 1996**

臀部、甲胄残片；双层漆底层，红色厚颜料层 (联甲带) 和黄绿色的颜料层 (钮扣); 1 号俑， 2 号坑 (T5)
尺寸： 13 x 16 cm
保存在约 100 %的相对湿度下：颜料大部分被土覆盖，十分潮湿。

保护

清理：一部分在加固前，一部分在加固后
膨胀剂：聚乙二醇 200 溶液 (50; 80 %与水; 100 %) 逐级使用，浸渍
加固剂：某些部位在浸渍前用鱼鳔胶加固
干燥：室温
结果：成功地减少了收缩；漆层附着在陶上。残片有些潮湿。

004 – 1996

**残片 005a — 1996**

臀部、甲胄残片；双层漆底层，红色颜料层 (联甲带)； 1 号俑， 2 号坑 (T5)
尺寸： 7 x 7.5 cm
保存在约 100 %的相对湿度下：某些部位的漆层脱落。残片潮湿。

保护

清理：在浸渍前
膨胀剂：聚乙二醇 200 溶液 (50; 80 %与水; 100 %) 逐级使用，包扎
加固剂：未用
干燥：冷冻干燥
结果：成功地减少了收缩；漆层与陶附着不牢

005a – 1996

**残片 005b — 1996**

臀部、甲胄残片：双层漆底层，红色厚颜料层 (联甲带)； 1 号俑， 2 号坑 (T5)
尺寸： 9.5 x 10 cm
保存在约 100 %的相对湿度下：漆层有些脱落。残片有些部位被土覆盖，潮湿。

保护

清理：在浸渍前
膨胀剂：二醇溶液 (30; 60; 80 %与水; 100 %) 逐级使用，浸渍
加固剂：聚氨酯乳液 (Kremer 27680)、聚丙烯酸酯乳液 (Lascaux 360HV)、聚丙烯酸酯乳液 (Motema WPC),均用乙醇稀释

005b – 1996

干燥：室温
结果：漆层上的裂纹更密，加固效果不牢

**Fragment 004 – 1996**

Bruchstück der Hüfte, Panzer, zweischichtige Lackgrundierung, dicke rote Pigmentschicht (Stoffbänder) und gelbgrüne Pigmentschicht (Knöpfe); Figur 1, Grube 2 (T5)
Maße: 13 x 16 cm
Erhaltung bei ca. 100 % rF: Das Fragment ist weitgehend mit Erde bedeckt und ziemlich feucht.

*Konservierung*

Reinigung: teils vor, teils nach der Behandlung
Quellmittel: PEG 200-Lösung (50/80 % in Wasser/100 %) stufenweise, Tauchbad
Festigungsmittel: einige Stellen vor dem Tauchbad mit Störleim gefestigt
Entfeuchtung: Raumklima
Ergebnis: Erfolgreiche Verminderung der Schrumpfung, die Lackschicht haftet auf dem Ton. Das Fragment wirkt etwas feucht.

**Fragment 004 – 1996**

Part of armour from waist, double lacquer layer, thick red pigment (connecting belts) and green pigment (buttons); figure 1, pit 2 (T5)
Dimensions: 13 x 16 cm
Preservation at c. 100 % rh: The fragment is covered mostly with soil and rather damp.

*Conservation*

Removal of soil: partially before, partially after soaking treatment
Shrinkage-preventing agent: PEG 200 solution (50/80 % in water/100 %) step by step, immersion
Consolidant: some parts fixed before immersion with sturgeon glue
Dehydration: room climate
Results: Successful shrinkage preventing treatment; adhesion of lacquer layer to the terracotta. The fragment appears to be a bit damp.

**Fragment 005a – 1996**

Bruchstück der Hüfte, Panzer, zweischichtige Lackgrundierung, rote Pigmentschicht (Stoffbänder); Figur 1, Grube 2 (T5)
Maße: 7 x 7,5 cm
Erhaltung bei ca. 100 % rF: Lackschicht stellenweise abgelöst. Das Fragment ist feucht.

*Konservierung*

Reinigung: vor der Tränkung
Quellmittel: PEG 200-Lösung (50/80 % in Wasser/100 %) stufenweise, Kompresse
Festigungsmittel: keines
Entfeuchtung: Gefriertrocknung
Ergebnis: erfolgreiche Verminderung der Schrumpfung, schwache Haftung der Lackschicht auf dem Ton

**Fragment 005a – 1996**

Part of armour from waist, double lacquer layer, red pigment (connecting belt); figure 1, pit 2 (T5)
Dimensions: 7 x 7.5 cm
Preservation at c. 100 % rh: Some of the lacquer layer has peeled off. The fragment is covered partly with soil and damp.

*Conservation*

Removal of soil: before soaking treatment
Shrinkage-preventing agent: PEG 200 solution (50/80 % in water/100 %) step by step, compress
Consolidant: none
Dehydration: freeze drying
Results: successful shrinkage-preventing; poor adhesion of the lacquer layer

**Fragment 005b – 1996**

Bruchstück der Hüfte, Panzer, zweischichtige Lackgrundierung, rote Pigmentschicht (Stoffbänder); Figur 1, Grube 2 (T5)
Maße: 9,5 x 10 cm
Erhaltung bei ca. 100 % rF: Etwas Lackschicht abgelöst. Das Fragment ist stellenweise mit Erde bedeckt und feucht.

*Konservierung*

Reinigung: vor der Tränkung
Quellmittel: Ethanol-Lösung (30/60/80 % in Wasser/100 %) stufenweise, Tauchbad
Festigungsmittel: Polyurethan-Dispersion (Kremer 27680), Acrylat-Dispersion (Lascaux 360HV), Acrylat-Dispersion (Motema WPC), jeweils mit Ethanol verdünnt
Entfeuchtung: Raumklima
Ergebnis: Risse in der Lackschicht dichter, Festigung nicht stabil

**Fragment 005b – 1996**

Part of armour from waist, double lacquer layer; red pigment (connecting belt); figure 1, pit 2 (T5)
Dimensions: 9.5 x 10 cm
Preservation at c. 100 % rh: Some of the lacquer layer has peeled off. The fragment is covered partly with soil and damp.

*Conservation*

Removal of soil: before soaking treatment
Shrinkage-preventing agent: ethanol solution (30/60/80 % in water/100 %) step by step, immersion
Consolidant: Polyurethane dispersion (Kremer 7680), acrylate dispersion (Lascaux 360HV), acrylate dispersion (Motema WPC), each diluted in ethanol
Dehydration: room climate
Results: increased amount of cracks in the lacquer layer; consolidation treatment not stable

**残片 005c — 1996**

臀部、甲胄残片；双层漆底层，红色厚颜料层 (联甲带) 和黄绿色的颜料层 (钮扣); 1 号俑， 2 号坑 (T5)
尺寸： 10 x 15 cm
保存在约 100 %的相对湿度下：漆层有些脱落。残片有的部位被土覆盖，潮湿。

保护

清理：在加固前
膨胀剂：未用
加固剂：蜂蜡乳、漆胶、聚乙二醇 (PEG)200 + 1,3-丙二氨 (DAP); 后处理： PEG200 + DAP 、聚丙烯酸酯溶液 (Motema Finish)、漆胶 + 甘油、桐油、虫胶
干燥：冷冻干燥，室温
结果：加固不牢

005c – 1996

**残片 006 — 1996**

臀部残片；双层深褐色漆底层，一颜料层的褐色残余 (火灾)，腰带上绘纹饰，局部有平滑的灰陶土； A 号俑， 2 号坑(T17)
尺寸： 16 x 16.5 cm
保存在约 100 %的相对湿度下：漆层大多保存下来。由于火烧的缘故，纹饰的颜料变黑。残片有的部位被土覆盖，潮湿。

保护

清理：在浸渍前
残片的棱角在处理前用硅橡胶 (Wacker RTV-M4503) 密封
膨胀剂： PEG 200 溶液 (30; 80 %与水； 100 %) 逐级使用，包扎
加固剂：第一级聚氨酯乳液 (Kremer 7680)
干燥：室温
结果：成功地加固和减弱了收缩，漆层有裂纹，棱角的密封奏效

006 – 1996

**残片 007a — 1996**

背部残片；双层深褐色漆底层，一颜料层的褐色残余 (火灾)；A 号俑， 2 号坑 (T17)
尺寸： 16 x 16.5 cm
保存在约 100 %的相对湿度下：漆层大多保存下来。残片大多被土覆盖 (含小块木炭)，潮湿。

保护

清理：在浸渍前

007a – 1996

膨胀剂：甘油溶液 (50; 80 %与水； 100 %) 逐级使用，包扎
加固剂：未用
干燥：快速冷冻 (液态氮)，冷冻干燥 (如残片 005a — 1996)
结果：成功地减弱了收缩。快速冷冻和冷冻干燥导致产生大量裂纹和一处漆层的脱落。

**Fragment 005c – 1996**

Bruchstück der Hüfte, Panzer, zweischichtige Lackgrundierung, dicke rote Pigmentschicht (Stoffbänder) und gelbgrüne Pigmentschicht (Knöpfe); Figur 1, Grube 2 (T5)
Maße: 10 x 15 cm
Erhaltung bei ca. 100 % rF: Etwas Lackschicht abgelöst. Das Fragment ist stellenweise mit Erde bedeckt und feucht.

*Konservierung*

Reinigung: vor der Behandlung
Quellmittel: keines
Festigungsmittel: Bienenwachs, Lackgummi, PEG 200 + 1,3-Diaminopropan (DAP); Nachbehandlung: PEG 200 + DAP, Acrylat-Lösung (Motema Finish), Lackgummi + Glycerin, Tungöl, Schellackseife
Entfeuchtung: Gefriertrocknung, Raumklima
Ergebnis: Festigungen nicht stabil

**Fragment 005c – 1996**

Part of armour from waist, double lacquer layer, thick red pigment layer (connecting belts) and green pigment (buttons); figure 1, pit 2 (T5)
Dimensions: 15 x 10 cm
Preservation at c. 100 % rh: Some of the lacquer layer has peeled off. The fragment is covered partly with soil and damp.

*Conservation*

Removal of soil: before treatment
Shrinkage-preventing agent: none
Consolidant: beeswax; lacquer gum; PEG 200 + 1,3-diaminopropane (DAP); follow-up. Treatment: acrylic solution (Motema Finish); lacquer gum + glycerin; Tung oil; saponificated shellac
Dehydration: freeze drying; room climate
Results: consolidation treatment not stable

**Fragment 006 – 1996**

Bruchstück der Hüfte, zweischichtige dunkelbraune Lackgrundierung, braune Reste einer Pigmentschicht (Brandschatzung), gemaltes Muster auf dem Gürtel, stellenweise graue Tonschlämme als Glättschicht; Figur A, Grube 2 (T17)
Maße: 16 x 16,5 cm
Erhaltung bei ca. 100 % rF: Lackschichten weitgehend erhalten. Pigmentverschwärzung am Muster durch Brandschatzung. Das Fragment ist stellenweise mit Erde bedeckt und feucht.

*Konservierung*

Reinigung: vor der Tränkung
Die Kanten dieses Fragments wurden vor der Behandlung mit Siliconkautschuk (Wacker RTV-M4503) abgedeckt.
Quellmittel: PEG 200-Lösung (30/80 % in Wasser/100 %) stufenweise, Kompresse
Festigungsmittel: Polyurethan-Dispersion (Kremer 7680) in der ersten Stufe
Entfeuchtung: Raumklima
Ergebnis: erfolgreiche Verminderung der Schrumpfung und Festigung, Risse in der Lackschicht, Kantenversiegelung wirksam

**Fragment 006 – 1996**

Part of waist, double dark brown lacquer layer, remnants of brown pigments (affected by fire), painted decorative pattern on belt, grey clay slip as filler on some areas of terracotta; figure A, pit 2 (T17)
Dimensions: 16 x 16.5 cm
Preservation at c. 100 % rh: The lacquer layers are mostly preserved. The pigments of the pattern changed to brown by influence of fire. The fragment is covered partly with soil and damp.

*Conservation*

Removal of soil: before soaking treatment
The edges of the fragment were protected before treatment using silicone rubber (Wacker RTV-M4503).
Shrinkage-preventing agent: PEG 200 solution (30/60/80 % in water/100 %) step by step, compress
Consolidant: polyurethane dispersion (Kremer 7680) by first step of treatment
Dehydration: room climate
Results: successful shrinkage preventing and consolidation treatment; lacquer layer shows cracks; successful edge sealing

**Fragment 007a – 1996**

Bruchstück des Rückens, zweischichtige dunkelbraune Lackgrundierung, braune Reste einer Pigmentschicht (Brandschatzung); Figur A, Grube 2 (T17)
Maße: 16 x 16,5 cm
Erhaltung bei ca. 100 % rF: Lackschicht weitgehend erhalten. Das Fragment ist weitgehend mit Erde bedeckt (enthält Holzkohle-Stückchen) und feucht.

*Konservierung*

Reinigung: vor der Behandlung
Quellmittel: Glycerin-Lösung (50/80 % in Wasser/100 %) stufenweise, Kompresse
Festigungsmittel: keines
Entfeuchtung: Schockgefrieren (flüssiger Stickstoff), Gefriertrocknung (wie Fragment 007a – 1996)
Ergebnis: Erfolgreiche Verminderung der Schrumpfung. Schockgefrieren und Gefriertrocknung führten zu erheblicher Rißbildung und Ablösung der Lackschicht an einer Stelle.

**Fragment 007a – 1996**

Part of back, double dark brown lacquer layer, remnants of brown pigments (changed by fire?); figure A, pit 2 (T17)
Dimensions: 7 x 10.5 cm
Preservation at c. 100 % rh: The lacquer layer is mostly preserved. The fragment is covered mostly with soil (containing charcoal) and damp.

*Conservation*

Removal of soil: before treatment
Shrinkage-preventing agent: glycerin solution (50/80 % in water/100 %) step by step, compress
Consolidant: none
Dehydration: shock freezing (liquid nitrogen), freeze drying (similar to fragment 009b1 – 1996)
Results: Successful shrinkage-preventing effect. The shock freezing/freeze drying led to intensive cracking and delamination of the lacquer layer on one part of the surface.

**残片 007b — 1996**

臀部残片；双层深褐色漆底层，一颜料层的褐色残余 (火灾)，腰带上绘纹饰，局部有平滑的灰陶土； A 号俑， 2 号坑(T17)
尺寸： 13 x 13 cm
保存在约 100 %的相对湿度下：漆层大多保存下来。残片大部分被土覆盖 (含小块木炭)，潮湿。

保护

清理：在处理前
膨胀剂： PEG 1500/甘油溶液 1 : 1 (40; 60; 80 %与水； 100 %) 逐级使用，包扎
加固剂：未用
干燥：室温
结果：减弱了收缩；颜色变黑并发生微生物侵害。残片潮湿。

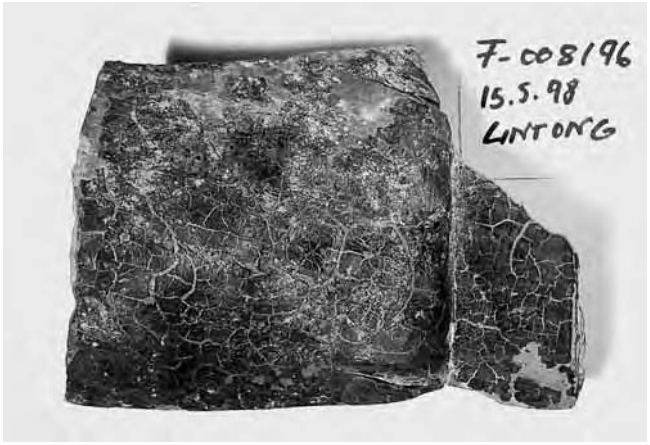
007b – 1996

**残片 008 — 1996**

长褊残片 (下贴边)；双层深褐色密集漆底层，一颜料层的褐色残余 (火灾)，腰带上绘纹饰； A 号俑， 2 号坑 (T17)
尺寸： 12 x 15.5 cm
保存在约 100 %的相对湿度下：漆层已有部分损失。残片大部分被土覆盖 (含小块木炭)。漆层有大裂缝，对干燥十分敏感。

保护

清理：在处理前
膨胀剂： PEG 200 溶液 (40; 60; 80 %与水； 100 %) 逐级使用，包扎
加固剂：第一级聚丙烯酸酯乳液 (Motema WPC)
干燥：室温
结果：成功地加固和减弱了收缩；漆层有裂纹



008 – 1996

009a – 1996

**残片 009a — 1996**

背部残片；深褐色漆底层，一颜料层的褐色残余 (火灾)，腰带上绘纹饰，局部有平滑的灰陶土； A 号俑， 2 号坑 (T17)
尺寸： 15 x 20 cm
保存在约 100 %的相对湿度下：漆层大多保存下来。残片大部分被土覆盖 (含小块木炭)，潮湿
证实的颜料：白铅矿，汉紫 ($BaCuSi_2O_6$)
此残片未经任何保护处理，在室温下干燥。结果造成漆层和颜料层完全脱落和损失。

**Fragment 007b – 1996**

Bruchstück der Hüfte, zweischichtige dunkelbraune Lackgrundierung, braune Reste einer Pigmentschicht (Brandschatzung), gemaltes Muster auf dem Gürtel, stellenweise graue Tonschlämme als Glättschicht; Figur A, Grube 2 (T17)
Maße: 13 x 13 cm
Erhaltung bei ca. 100 % rF: Lackschicht weitgehend erhalten. Das Fragment ist weitgehend mit Erde bedeckt (enthält Holzkohle-Stückchen) und feucht.

*Konservierung*

Reinigung: vor der Behandlung
Quellmittel: PEG 1500/Glycerin-Lösung 1:1 (40/60/80 % in Wasser/100 %) stufenweise, Kompresse
Festigungsmittel: keines
Entfeuchtung: Raumklima
Ergebnis: Verminderung der Schrumpfung; Verdunklung und mikrobieller Befall. Das Fragment wirkt feucht.

**Fragment 007b – 1996**

Part of back, double dark brown lacquer layer, remnants of brown pigments (changed by fire?), double clay slip layer as filler on some areas of terracotta; figure A, pit 2 (T17)
Dimensions: 13 x 13 cm
Preservation at c. 100 % rh: The lacquer layer is mostly preserved. The fragment is covered mostly with soil (containing charcoal) and damp.

*Conservation*

Removal of soil: before treatment
Shrinkage-preventing agent: PEG 1500/glycerin solution 1:1 (40/60/80 % in water/100 %) step by step, compress
Consolidant: none
Dehydration: room climate
Results: successful shrinkage-preventing effect; darkening and microbiological growth; fragment appears to be damp.

**Fragment 008 – 1996**

Bruchstück eines Mantels (unterer Saum), zweischichtige dunkelbraune, dichte Lackgrundierung, braune Reste einer Pigmentschicht (Brandschatzung), gemaltes Muster auf dem Gürtel; Figur A, Grube 2 (T17)
Maße: 12 x 15,5 cm
Erhaltung bei ca. 100 % rF: Lackschicht teilweise verloren. Das Fragment ist weitgehend mit Erde bedeckt (enthält Holzkohle-Stückchen) und feucht. Die Lackschicht weist große Risse auf und ist gegenüber der Entfeuchtung sehr empfindlich.

*Konservierung*

Reinigung: vor der Behandlung
Quellmittel: PEG 200-Lösung (40/60/80 % in Wasser/100 %) stufenweise, Kompresse
Festigungsmittel: Acrylat-Dispersion (Motema WPC) in der ersten Stufe
Entfeuchtung: Raumklima
Ergebnis: erfolgreiche Verminderung der Schrumpfung und Festigung; Lackschicht zeigt Rißbildung

**Fragment 008 – 1996**

Part of robe (lower hem), double, dark brown, dense, lacquer layer, remnants of brown pigments (changed by fire), painted decorative pattern on belt; figure A, pit 2 (T17)
Dimensions: 12 x 15.5 cm
Preservation at c. 100 % rh: The lacquer layer is partly lost. The fragment is covered mostly with soil (containing charcoal) and damp. The lacquer layer shows large cracks and is highly sensitive to dehydration.

*Conservation*

Removal of soil: before treatment
Shrinkage-preventing agent: PEG 200 solution (40/60/80 % in water/100 %) step by step, compress
Consolidant: acrylic dispersion (Motema WPC) with first step of treatment
Dehydration: room climate
Results: successful shrinkage preventing and consolidation treatment; lacquer layer shows cracks

**Fragment 009a – 1996**

Bruchstück vom Rücken, dunkelbraune Lackgrundierung, braune Reste einer Pigmentschicht (Brandschatzung), gemaltes Muster auf dem Gürtel, stellenweise graue Tonschlämme als Glättschicht; Figur A, Grube 2 (T17)
Maße: 15 x 20 cm
Nachgewiesene Pigmente: Cerussit, Han-Violett ($BaCuSi_2O_6$)
Erhaltung bei ca. 100 % rF: Lackschicht weitgehend erhalten. Das Fragment ist weitgehend mit Erde bedeckt (enthält Holzkohle-Stückchen) und feucht.
Das Fragment wurde ohne konservierende Behandlung im Raumklima getrocknet. Dies führte zu vollständiger Ablösung und Verlust der Lack- und Pigmentschichten.

**Fragment 009a – 1996**

Part of back, dark brown paint layer, area with white pigmented layer, figure A, pit 2 (T17)
Dimensions: 11 x 18 cm
Detected pigments: cerussite, Han-purple (BaCuSi2O6).
Preservation at c. 100 % rh: The lacquer layer is mostly preserved. The fragment is covered mostly with soil (containing charcoal) and damp.
The fragment was dried at room climate without conservation treatment. This led to total delamination and loss of the lacquer layer including the pigmented layer.

**残片 009b — 1996**

背部残片；深褐色漆底层，一颜料层的褐色残余 (火灾)，腰带上绘纹饰，局部有平滑的灰陶土； A 号俑， 2 号坑 (T17)
尺寸： 15 x 20 cm
保存在约 100 %的相对湿度下：漆层脱落并有部分损失。残片大部分被土覆盖 (含小块木炭)，潮湿。

保护

在进行保护之前，此残片被金刚石锯锯成两半 (009b1 和 009b2)。

009b1 部分

干燥前，此残片既未清理，又未处理。
干燥：快速干燥 (液态氮)，冷冻干燥 (如残片 007a — 1996)
结果：快速干燥和冷冻干燥导致底层的彻底损坏和脱落。

009b2 部分

清理：在处理前
膨胀剂： PEG 200 溶液 (40; 60; 80 %与水： 100 %)逐级使用，包扎
加固剂：第一级鱼鳔胶(3 %)
干燥：室温
结果：收缩有效地减小，漆层与陶附着不佳
经过这一处理之后，我们用环氧树脂 (AKEMI Marmorkitt) 将这两部分残片粘在一起，效果未能持久。

009b – 1996

**残片 010 — 1996**

胸部残片；褐色漆底层； A 号俑， 2 号坑 (T17)
尺寸： 11 x 18 cm
保存在约 100 %的相对湿度下：约有 6 cm 宽的漆层长条保存了下来。残片被一些土覆盖，潮湿。

保护

干燥前，此残片既未清理，又未处理。
干燥： 94 %的相对湿度 (10 天)， 84 %的相对湿度 (18 天)，冷冻干燥
结果：分层干燥不影响底层的撕裂和脱落。

(德译中：陈钢林)

010 – 1996

**Fragment 009b – 1996**

Bruchstück vom Rücken, dunkelbraune Lackgrundierung, braune Reste einer Pigmentschicht (Brandschatzung), gemaltes Muster auf dem Gürtel, stellenweise graue Tonschlämme als Glättschicht; Figur A, Grube 2 (T17)
Maße: 15 x 20 cm
Erhaltung bei ca. 100 % rF: Lackschicht abgelöst und teilweise verloren. Das Fragment ist weitgehend mit Erde bedeckt (enthält Holzkohle-Stückchen) und feucht.

*Konservierung*

Zu Beginn der Konservierungsarbeiten wurde das Fragment mit einer Diamantsäge in zwei Teile zersägt (009b1 und 009b2).

Teil 009b1

Das Fragment wurde vor der Trocknung weder gereinigt noch behandelt.
Entfeuchtung: Schockgefrieren (flüssiger Stickstoff), Gefriertrocknung (wie Fragment 007a – 1996)
Ergebnis: Schockgefrieren und Gefriertrocknung führten zu vollständiger Zerstörung und Ablösung der Grundierung.

Teil 009b2

Reinigung: vor der Behandlung
Quellmittel: PEG 200-Lösung (40/60/80 % in Wasser/100 %) stufenweise, Kompresse
Festigungsmittel: Störleim (3 %) in der ersten Stufe
Entfeuchtung: Raumklima
Ergebnis: Schrumpfung wirksam vermindert, geringe Haftung der Lackschicht am Ton
Nach dieser Behandlung wurden die beiden Teile des Fragments mit Epoxidharz (AKEMI Marmorkitt) zusammengeklebt, was sich als nicht dauerhaft erwies.

**Fragment 009b-1996**

Part of back, dark brown paint layer, remnants of brown pigments (changed by fire?); figure A, pit 2 (T17)
Dimensions: 15 x 20 cm
Preservation at c. 100 % rh: The lacquer layer has peeled off and is partly lost. The fragment is covered mostly with soil (containing charcoal) and damp.

*Conservation*

The fragment was cut in two pieces (009b1 and 009b2) using a diamond saw in the beginning of the conservation experiments.

Part 009b1

This fragment was neither cleaned nor treated before drying.
Dehumidification: shock freezing (liquid nitrogen), freeze drying (similar to fragment 007a – 1996)
Result: The shock freezing/freeze drying led to total destruction and delamination of the paint layer.

Part 009b2

Removal of soil: before treatment
Shrinkage-preventing agent: PEG 200 solution (40/60/80 % in water/100 %) step by step, compress
Consolidant: sturgeon glue (3 %) with first step of treatment
Dehydration: room climate
Results: successful shrinkage preventing, poor adhesion of lacquer layer to the terracotta
After this treatment the two parts of the fragment were glued together using epoxy resin (AKEMI Marmorkitt), which was not durable.

**Fragment 010 – 1996**

Bruchstück von der Brustseite, braune Lackgrundierung; Figur A, Grube 2 (T17)
Maße: 11 x 18 cm
Erhaltung bei ca. 100 % rF: Lackschicht in einem ca. 6 cm breiten Streifen erhalten. Das Fragment ist von etwas Erde bedeckt und feucht.

*Konservierung*

Das Fragment wurde vor der Trocknung weder gereinigt noch behandelt.
Entfeuchtung: 94 % rF (10 Tage), 84 % rF (18 Tage), Gefriertrocknung
Ergebnis: Die stufenweise Entfeuchtung beeinflußte nicht das Reißen und Ablösen der Grundierung.

**Fragment 010 – 1996**

Part of side chest, brown paint layer, figure A, pit 2 (T17)
Dimensions: 11 x 18 cm
Preservation at c. 100 % rh: The lacquer layer is preserved in a strip of c. 6 cm. The fragment is covered with a little soil and damp.

*Conservation*

The fragment was neither cleaned nor treated before dehumidification.
Dehydration: 94 % rh (10 days); 84 % rh (18 days), freeze drying
Result: The step by step drying had no effect on the preservation of the lacquer layer which showed cracking and delamination.

(Translated from the German by Christoph Herm)

布楞斯多福

# 残片编目，1998-1999

在 1998 年至 1999 年期间，对彩绘技术和损坏机制继续进行研究，同时也继续尝试保护兵马俑彩绘残片。1997 年没有对新残片进行保护。在临潼，用 1996 年试过的方法和中国的材料对残片 002-1996 进行了加固。1998 年 10 月，为了试验，有 13 个残片和和 2 个附着彩绘层的土块送到了慕尼黑。1999 年 5 、6 月间，在临潼用新的保护方法对 8 个残片做了保护尝试。

## 1998 年送来的残片[1]

残片取自二号坑 9 号探方 (8 区 11 过洞) 里站立的步兵或驭手的铠甲和红褐色上衣。这些残片在出土后立即密封包装冷藏，直到处理时才打开。

### 残片 001–1998

1 块铠甲的残片，铠甲带有红色联甲带和红钮扣，以及一小部分下面的红褐色上衣，臀部或大腿处；与残片 004 、006 、和 007-1998 邻接。
尺寸：约 13,8 x 8 cm 。
彩绘层结构：双层漆底色层，单层颜料层。
证实的颜料：红色联甲带：朱砂；上衣：朱砂和氧化铁。
保存在 97 %的相对湿度下：表面有些地方被土和木炭覆盖，木炭有一部分直接覆在颜料层上。彩绘层大多保存下来；四个钮扣丢失两个。

*保护*

清理表面：保护前，在气候箱中机械清理。
膨胀剂：PEG 400，(30/50/80 %与水) 逐级使用，用棉花浸渍。
加固剂：聚氨酯乳液 (重量百分比为 12,5 %)；处理的第一步使用添加剂。
残片分了两个区。A 区保护时只做第一步处理，B 区分三步处理。
干燥：室内气候
结果：彩绘层得以加固。加固剂部分形成闪光的膜，尤其在洼陷处。在特别没有光泽的地方产生了裂纹。A 、B 区之间看不出有明显的区别。

001 – 1998

1 Die Fragmente wurden Ende Juli/Anfang August 1998 ausgegraben. Anfang Oktober wurden sie in Plastiktüten und Plastikboxen verpackt in einer Aluminiumkiste als Sperrgepäck nach München geschickt. Die Bearbeiter waren Zhou Tie, Zhang Zhijun, Rong Bo, Catharina Blänsdorf, Ingo Rogner, Rupert Utz, Vojislav Tucic.

*

1 The fragments have been excavated in the end of July beginning of August 1998. In the beginning of October 1998 they were sent to Munich, wrapped in plastic foil and plastic boxes in an aluminium box as bulky luggage. Investigation and treatment by Zhou Tie, Zhang Zhijun, Rong Bo, Catharina Blänsdorf, Ingo Rogner, Rupert Utz, Vojislav Tucic.

1 这些残片于 1998 年 7 月底和 8 月初出土。1998 年 10 月，它们用塑料袋和塑料盒包装，放在一个铝箱中，封好后寄往慕尼黑。参与工作的有周铁、张志军、容波、卡塔琳娜·布楞斯多福、英格·罗格纳、鲁佩尔特·吴茨、弗基斯拉夫·杜奇。

**Catharina Blänsdorf**

# Katalog der Fragmente, 1998-1999
# *Catalogue of Fragments, 1998-1999*

In den Jahren 1998 und 1999 wurden die Untersuchungen zu Maltechnik und Schäden sowie die Versuche zur Konservierung der Farbfassung an Fragmenten der Terrakottasoldaten fortgesetzt. 1997 erfolgten keine Konservierungsarbeiten an neuen Fragmenten. In Lintong wurde das Fragment 002–1996 nach einer 1996 erprobten Methode, aber mit chinesischen Materialien gefestigt. Im Oktober 1998 wurden 13 Fragmente und 2 Erdschollen mit anhaftender Farbschicht für Versuche nach München überbracht. Im Mai und Juni 1999 wurden in Lintong an acht Fragmenten neue Konservierungsmethoden erprobt.

In the years of 1998 and 1999 investigations concerning the painting technique and the processes of damages as well as tests for the conservation of the polychromy of the terracotta army have been continued on fragment of terracotta warriors. In 1997 conservation treatments on newly excavated fragments had not been performed. Fragment 002–1996 was treated in Lintong following the method established in 1996, but using Chinese materials. In October 1998 thirteen fragments and two lumps of soil with adhering polychromy were brought to Munich for conservation tests. In May and June of 1999 new conservation methods were tested on eight fragments in Lintong.

### 1998 überbrachte Fragmente[1]

Die Fragmente wurden in der Testgrabung 9 in Grube 2 (Grabungssektor 8, Reihe 11) geborgen und stammen von Schuppenpanzern und rotbraunen Gewändern stehender Fußsoldaten oder Wagenlenker. Die Fragmente wurden direkt nach der Ausgrabung dampfdicht verpackt und bis zur Behandlung gekühlt gelagert.

### Fragments brought to Munich in 1998[1]

The fragments had been excavated in test area 9 of pit no. 2 (excavation sector 8, row 11). They are parts of armours with plates and reddish brown robes of standing soldiers or charioteers. The fragments were packed damp-proof directly when taken from the site and were stored at low temperatures before the treatment.

### Fragment 001 – 1998

Bruchstück eines Schuppenpanzers mit roten Bändern und roten Knöpfen sowie einem kleinen Teil des darunterliegenden rotbraunen Gewandes, von der Hüfte bzw. den Oberschenkeln; angrenzend an die Fragmente 004, 006 und 007–1998
Maße: ca. 13,8 x 8 cm
Farbschichtaufbau: zweischichtige Lackgrundierung, einschichtige Pigmentschicht
Nachgewiesene Pigmente: rote Bänder: Zinnober; Gewand: Zinnober und Eisenoxid
Erhaltung bei 97 % rF: Die Oberfläche ist partiell mit Erde bedeckt sowie mit Holzkohle, die teilweise direkt auf der Pigmentschicht liegt. Die Farbschicht ist weitgehend erhalten; zwei der vier Knöpfe fehlen.

*Konservierung*

Reinigung der Oberfläche: mechanisch in der Klimakammer, vor der Konservierung
Quellmittel: PEG 400, stufenweise (30/50/80 % in Wasser), mit Wattekompressen
Festigungsmittel: Polyurethandispersion (12,5 Gew. %); Zugabe beim ersten Schritt der Behandlung
Das Fragment wurde in zwei Bereiche unterteilt. Bereich A wurde nur mit dem 1. Schritt der Behandlung konserviert, Bereich B mit 3 Schritten.
Entfeuchtung: Raumklima
Ergebnis: Die Farbschicht ist stabilisiert. Teilweise hat das Festigungsmittel einen glänzenden Film gebildet, vor allem in Vertiefungen. An sehr matten Stellen sind Risse entstanden. Zwischen den Bereichen A und B sind keine offensichtlichen Unterschiede zu erkennen.

### Fragment 001 – 1998

Part of a suit of armour with red ribbons and red buttons as well as a small part of the reddish brown robe, from the hip or the thigh; adjacent to the fragments 004, 006 and 007–1998
Dimensions: c. 13.8 x 8 cm
Paint layer series: double lacquer ground layer, single pigment layer
Detected pigments: red ribbons: cinnabar; robe: cinnabar and iron oxide
Preservation at 97 % rh: The surface is partly covered with soil as well as charcoal which sometimes lies directly on the pigment layer. The paint layer is mainly preserved. Two of four buttons are missing.

*Conservation*

Removal of soil: mechanically in the glove box, before the conservation treatment
Shrinkage-preventing agent: PEG 400, step-by-step (30/50/80 % in water), application with cotton wool compresses
Consolidant: polyurethane dispersion (12.5 w. %); application in the first step of treatment. The fragment was divided into two areas. Area A was consolidated with the first step of treatment only, area B with a three-step-treatment.
Dehydration: room climate
Result: The polychromy is stabilised. Partly the consolidant has formed a shiny film, especially in depressions of the terracotta. In very matte - areas cracks have formed. Between area A and B no obvious differences can be detected.

**残片 002–1998**

002 – 1998

1 块铠甲的残片，铠甲带有红色联甲带和红钮扣，腰部，右臂旁；与残片 003–1998 邻接。
尺寸：约 23 x 14 cm 。
彩绘层结构：双层漆底色层，单层颜料层。
证实的颜料：红色联甲带：朱砂。
保存在 97 %的相对湿度下：表面由一薄层土和木炭覆盖。漆层已受损，与陶体附着不佳。颜料层部位保存较好。

*保护*

清理表面：保护前，在气候箱中机械清理；由于漆层十分敏感，附着甚差，没有可能进行无损伤清理。
膨胀剂： PEG 400 ，(40/80 %与水) 逐级使用，用棉花浸渍，用穿孔塑料薄膜隔离。
加固剂：处理的第一步使用聚丙烯酸酯乳液 (重量百分比为 12,5)。
干燥：室内气候
结果：经过第一步处理，表面形成一层厚加固剂膜，上面留下的穿孔塑料薄膜的孔纹经乙醇处理，削弱了不少。彩绘层在很大范围得以加固。视觉效果不够令人满意。

**残片 003–1998**

003 – 1998

1 块铠甲的残片，铠甲带有红色联甲带和红钮扣，腰部，右臂旁；与残片 002–1998 邻接。
尺寸：约 20 x 22 cm 。
彩绘层结构：双层漆底色层，单层颜料层。
证实的颜料：红色联甲带：朱砂。
保存在 97 %的相对湿度下：表面由一薄层土覆盖，很明显，上下的彩绘层保存得较好。漆层大面积残缺。联甲带的彩绘保存完好。

*保护*

清理表面：保护前，在气候箱中机械清理。
预先加固：用聚氨酯乳液 (0,5 %与水)，以便在最大程度上减弱 PEG 渗入陶体和在表面形成加固剂膜。
膨胀剂： PEG 200 ，(33/66 %与水/100 %) 逐级使用，用棉花浸渍。
加固剂：处理的第一步使用聚氨酯乳液 (重量百分比为 5)。
干燥：室内气候
结果：加固剂尤其在洼陷处、一部分在高部位留下个别闪光处。彩绘层没有得到全面加固，有个别裂纹和剥开的漆碎块。此残片在运回中国途中打破。

**Fragment 002 – 1998**

Bruchstück eines Schuppenpanzers mit roten Bändern und roten Knöpfen, von der Taille, neben dem rechten Arm; angrenzend an Fragment 003–1998
Maße: ca. 23 x 14 cm
Farbschichtaufbau: Zweischichtige Lackgrundierung, einschichtige Pigmentschicht
Nachgewiesene Pigmente: Rote Bänder: Zinnober
Erhaltung bei 97 % rF: Die Oberfläche ist mit einer dünnen Schicht aus Erde und Holzkohle bedeckt. Die Lackschicht zeigt bereits Verluste und haftet schlecht an der Terrakotta. Die Bereiche mit Pigmentschicht sind besser erhalten.

*Konservierung*

Reinigung der Oberfläche: mechanisch in der Klimakammer, vor der Konservierung; wegen der schlechten Haftung der sensiblen Lackschicht war eine Reinigung nicht ohne Beschädigungen und Verluste möglich.
Quellmittel: PEG 400, stufenweise (40/80 % in Wasser) mit Wattekompressen und perforierter Folie als Trennschicht
Festigungsmittel: Polyacrylatdispersion (12,5 Gew. %) in der ersten Stufe
Entfeuchtung: Raumklima
Ergebnis: Nach der ersten Stufe hatte sich auf der Oberfläche ein dicker Festigungsmittel-Film mit dem Muster der perforierten Folie gebildet, der mit Ethanol weitgehend reduziert werden konnte. Die Farbschicht ist weitgehend stabil, der optische Eindruck unbefriedigend.

**Fragment 002 – 1998**

Piece of a suit of armour with red ribbons and red buttons, from the waist, next to the right arm; adjacent to the fragment 003–1998
Dimensions: c. 23 x 14 cm
Paint layer series: double lacquer ground layer, single pigment layer
Detected pigments: red ribbons: cinnabarPreservation at 97 % rh: The surface is covered with a thin layer of soil and charcoal. The lacquer shows already bigger losses and adheres poorly to the terracotta. Areas with additional pigment layer are better preserved.

*Conservation*

Removal of soil: mechanically in the glove box, before the conservation treatment; because of the poor adhesion of the sensitive lacquer layers a cleaning without damages and losses was not possible.
Shrinkage-preventing agent: PEG 400, step-by-step (40/80 % in water) with cotton wool compresses and perforated foil as separation layer
Consolidant: polyacrylate dispersion (12.5 w. %) in the first step
Dehydration: room climate
Result: After the first step a thick film of the consolidant had formed on the surface, showing the dot pattern of the perforated foil. It could be removed mainly with ethanol. The paint layer is fairly stable, the visual impression is not satisfying.

**Fragment 003 – 1998**

Bruchstück eines Schuppenpanzers mit roten Bändern und roten Knöpfen, von der Taille, neben dem rechten Arm; angrenzend an Fragment 002–1998
Maße: ca. 20 x 22 cm
Farbschichtaufbau: Zweischichtige Lackgrundierung, einschichtige Pigmentschicht
Nachgewiesene Pigmente: Rote Bänder: Zinnober
Erhaltung bei 97 % rF: Die Oberfläche ist partiell mit Erde bedeckt, die Farbschicht ist unter der Erde deutlich besser erhalten. Die Lackschicht hat große Fehlstellen, die Farbschicht der Bänder ist gut erhalten.

*Konservierung*

Reinigung der Oberfläche: mechanisch in der Klimakammer, vor der Konservierung
Vorfestigung: Polyurethandispersion (0,5 % in Wasser), um das Eindringen des PEG in die Terrakotta und die Bildung eines Festigungsmittel-Films auf der Oberfläche möglichst stark zu reduzieren.
Quellmittel: PEG 200, stufenweise (33/66 % in Wasser/100 %), mit Wattekompressen
Festigungsmittel: Polyurethandispersion in der ersten Stufe (5 Gew. %)
Entfeuchtung: Raumklima
Ergebnis: Einzelne Glanzstellen des Festigungsmittels, besonders in Vertiefungen, z. T. auch auf den Höhen. Die Farbschicht ist nicht überall stabilisiert, sie zeigt einzelne Risse und gelockerte, aufstehende Lackschollen. Das Fragment ist beim Rücktransport nach China gebrochen.

**Fragment 003 – 1998**

Piece of a suit of armour with red ribbons and red buttons, from the waist, next to the right arm; adjacent to the fragment 002–1998
Dimensions: c. 20 x 22 cm
Paint layer series: double lacquer ground layer, single pigment layer
Detected pigments: red ribbons: cinnabar
Preservation at 97 % rh: The surface is partly covered with soil. The paint layer is much better preserved underneath the soil.

*Conservation*

Removal of soil: mechanically in the glove box, before the conservation treatment
Pre-treatment with polyurethane dispersion (0.5 % in water) to reduce the amount of PEG absorbed into the terracotta and to avoid the formation of a shiny film of the consolidant on the surface.
Shrinkage-preventing agent: PEG 200, step-by-step (33/66 % in water/100 %) with cotton wool compresses
Consolidant: polyurethane dispersion in the first step (5 w. %)
Dehydration: room climate
Result: Very few shiny spots of the consolidant have formed, especially in depressions of the terracotta, partly also on top of elevations. The paint layer is not stabilised everywhere. Cracks have developed, the borders of lacquer flakes are detached and bending. The fragment has broken into two pieces during the transport back to China.

**残片 004–1998**

1 块铠甲的残片，铠甲带有红色联甲带和红钮扣，以及一小部分下面的红褐色上衣，腰部和大腿部；与残片 001, 006 和 007–1998 邻接。
尺寸：约 10 x 8,5 cm 。
彩绘层结构：双层漆底色层，单层颜料层。
证实的颜料：红色联甲带：朱砂；上衣：朱砂和氧化铁。
保存在 97 %的相对湿度下：表面大部分由土和木炭覆盖。彩绘层有几处大小不一的残缺。

004 – 1998

*保护*

清理表面：保护前，在气候箱中机械清理。
膨胀剂： PEG 200 ，一步 (100 %) 用棉花浸渍。
加固剂：聚丙烯酸酯乳液，用笔涂刷。
干燥：室内气候
结果：用 100 %的 PEG 200 加固剂处理，因脱水导致漆层的重创 (收缩裂纹、彩绘层的隆起)，加水后，情况有部分好转。与陶体丧失粘结。彩绘层加固处理得不甚牢，许多彩绘边缘已松或脱离。视觉效果差。

**残片 005–1998**

1 支手的一部分，由四个曲指组成； 1996/97 年发现并部分发掘，但是直到 1998 年 7 月一直在原处。
尺寸：约 7,5 x 7,5 cm 。
彩绘层结构：双层漆底色层；厚的双层颜料层：下层：橙色-粉红色，厚；上层：粉红，几乎白色，薄。
证实的颜料：上层：磷灰石、朱砂；，下层：朱砂 (明显的比上层多)，磷灰石、氧化铁、较少的石膏。
保存在 97 %的相对湿度下：漆层保存完好。颜料层有个别较大的残缺处，双层的笔触还清晰可辨。

005 – 1998

*保护*

1998 年的取样只做了颜料鉴定。保护工作于 1999 年在临潼进行。
清理表面：保护前，在气候箱中机械清理。
加固剂："Plex 6803-1"，(33/66 %与水/100 %) 逐级喷洒和通过细网眼的网子滴注；通过电子束硬化，剂量： 4 x 60 kGy, 1 MeV, 2,0 mA 。
干燥：室内气候
结果：处理前，颜料层对与含水液体的接触甚为敏感。无法包扎浸渍，喷洒也带来了损失。原始的表面结构丧失。经过电子束处理，彩绘层与陶体附着良好。手的朝内面有闪光点。

**Fragment 004 – 1998**

Bruchstück eines Schuppenpanzers mit roten Bändern und roten Knöpfen sowie einem kleinen Teil des darunterliegenden rotbraunen Gewandes, von der Hüfte bzw. den Oberschenkeln; angrenzend an die Fragmente 001, 006 und 007–1998
Maße: ca. 10 x 8,5 cm
Farbschichtaufbau: Zweischichtige Lackgrundierung, einschichtige Pigmentschicht
Nachgewiesene Pigmente: Rote Bänder: Zinnober, Gewand: Zinnober und Eisenoxid
Erhaltung bei 97 % rF: Die Oberfläche ist weitgehend mit Erde und Holzkohle bedeckt. Die Farbschicht zeigt diverse kleinere und größere Fehlstellen.

*Konservierung*

Reinigung der Oberfläche: mechanisch in der Klimakammer, vor der Konservierung
Quellmittel: PEG 200, in einem Schritt (100 %) mit Wattekompresse aufgebracht
Festigungsmittel: Polyacrylatdispersion, mit dem Pinsel aufgebracht
Entfeuchtung: Raumklima
Ergebnis: Die Behandlung mit 100 % PEG 200 führte zu gravierenden Schäden in der Lackschicht durch Wasserentzug (Schrumpfungsrisse, Aufwölben der Farbschicht), die durch Wasserzugabe teilweise wieder ausgeglichen werden konnten. Die Haftung zur Terrakotta ging verloren. Nach der Festigung ist die Farbschicht mäßig stabil, viele Farbschichtränder sind lose oder stehen auf. Der optische Eindruck ist unbefriedigend.

**Fragment 004 – 1998**

Piece of a suit of armour with red ribbons and red buttons as well as a small part of the reddish brown robe, from the hip or thigh; adjacent to the fragments 001, 006 and 007–1998
Dimensions: c. 10 x 8.5 cm
Paint layer series: double lacquer ground layer, single pigment layer
Detected pigments: red ribbons: cinnabar; robe: cinnabar and iron oxide
Preservation at 97 % rh: The surface is mainly covered with soil and charcoal. The paint layer shows a lot of smaller and bigger damages and losses.

*Conservation*

Removal of soil: mechanically in the glove box, before the conservation treatment. Shrinkage-preventing agent: PEG 200, in a single step (100 %), applied with cotton wool compress
Consolidant: polyacrylate dispersion, application with paint brush
Dehydration: room climate
Result: The treatment resulted in serious damages of the lacquer layer caused by dehydration (cracks from shrinking, buckling of the paint layer). They could be reduced by the addition of water. The adhesion between lacquer and terracotta was destroyed. After the consolidation the paint layer is relatively stable; the borders of paint layer flakes have mostly detached and deformed. The visual impression is poor.

**Fragment 005 – 1998**

Teil einer Hand, bestehend aus den vier gekrümmten Fingern; entdeckt und partiell ausgegraben im Winter 1996/97, aber bis zum Juli 1998 in situ belassen
Maße: ca. 7,5 x 7,5 cm
Farbschichtaufbau: Zweischichtige Lackgrundierung; dicke, zweischichtige Pigmentschicht: untere Schicht: orange-rosafarben, dick; obere Schicht: rosa, fast weiß, dünn
Nachgewiesene Pigmente: obere Schicht: Apatit, Zinnober; untere Schicht: Zinnober (deutlich mehr als in der oberen), Apatit, Eisenoxid, wenig Azurit
Erhaltung bei 97 % rF: Die Lackschichten sind sehr gut erhalten. Die Pigmentschichten zeigen einzelne größere Fehlstellen, der Pinselduktus beider Schichten ist noch deutlich zu erkennen.

*Konservierung*

1998 wurden nur Proben zur Bestimmung der Pigmente entnommen. Die Konservierung wurde 1999 in Lintong durchgeführt.
Reinigung der Oberfläche: Mechanisch in der Klimakammer, vor der Konservierung
Festigungsmittel: „Plex 6803-1“, stufenweise (33/66 % in Wasser/ 100 %) durch Aufsprühen bzw. Auftropfen über ein feinmaschiges Netz; Aushärtung durch Elektronenstrahlbehandlung, 4 x 60 kGy bei 1 MeV, 2,0 mA
Entfeuchtung: Raumklima
Ergebnis: Die Pigmentschichten waren vor der Behandlung extrem sensibel gegen den Kontakt mit wäßrigen Flüssigkeiten. Das Aufbringen von Kompressen war unmöglich, auch das Besprühen brachte Verluste. Die ursprüngliche Oberflächenstruktur ging verloren. Nach der Elektronenstrahlfestigung zeigt die Farbschicht eine gute Haftung zur Terrakotta. Auf der Handinnenfläche sind Glanzpunkte entstanden.

**Fragment 005 – 1998**

Part of a hand, consisting of the four bent fingers; found and partly excavated in the winter 1996/97, but left in situ until July 1998
Dimensions: c. 7.5 x 7.5 cm
Paint layer series: double lacquer ground layer; two thick pigment layers: bottom layer: orange-pink, thick; top layer: pink, almost white, thin
Detected pigments: top layer: apatite, cinnabar; bottom layer: cinnabar (considerably more than in the top layer), apatite, iron oxide, little azurite
Preservation at 97 % rh: The lacquer layers are very well preserved. The pigment layers show single bigger losses. The traces of the paint brush are clearly visible in both layers.

*Conservation*

In 1998 only samples were taken for the determination of the pigments. The conservation was carried out in Lintong in 1999.
Removal of soil: mechanically in the glove box, before the conservation treatment
Consolidant: ‘Plex 6803-1’, step-by-step (33/66 % in water/100 %), application by spraying or dripping through a net with a very fine mesh; hardening by electron beam curing (four times 60 kGy at 1 MeV, 2.0 mA)
Dehydration: room climate
Result: Before the conservation treatment the pigment layers were very sensitive against the contact with aqueous liquids. The use of compresses therefore was impossible, also the spraying damaged the pigment layer. The original structure of the surface got lost. After the electron beam curing the paint layer has a good adhesion to the terracotta. On the inside of the fingers (palm) shiny spots have formed.

**残片 006–1998**

1 块铠甲的小残片，铠甲带有红色联甲带和红钮扣，以及一小部分下面的红褐色的上衣，腰部和大腿部；与残片 001, 004 和 007–1998 邻接。
尺寸：约 10 x 6 cm 。
彩绘层结构：双层漆底色层，单层颜料层。
保存在 97 %的相对湿度下：表面全部由一层厚土和木炭块覆盖。铠甲的漆层损失较大，上衣的彩绘层保存较好。

*保护*

清理表面：保护前，在气候箱中机械清理。
加固剂："Plex 6803-1"，(33/66 %与水/100 %) 逐级用棉花浸渍；使用电子束处理硬化 (德累斯顿聚合研究所)，1 x 25 kGy, 1 MeV, 0,6 mA 。
干燥：室内气候
结果：彩绘层与陶体附着良好，个别碎块在边缘处翘起，但得到了充分的加固。

006 – 1998

**残片 007–1998**

1 件红褐色上衣的残片，腰部和大腿部；与残片 001, 004 和 006–1998 邻接。
尺寸：约 12 x 8 cm 。
彩绘层结构：双层漆底色层，单层颜料层。
证实的颜料：朱砂和氧化铁。
保存在 97 %的相对湿度下：表面全部由土和木炭覆盖，木炭大面积地直接盖在并被压入彩绘层。

*保护*

清理表面：在预先处理之后，用 PEG 200 (30 % 与水)，棉花浸渍，以穿孔塑料薄膜作隔离，在室内气候下机械清理。
膨胀剂： PEG 200 ，(50/80 %与水/100 %) 逐步用棉花浸渍，利用穿孔的塑料薄膜。
加固剂：第一步用聚氨酯乳液 (重量百分比为 12,5)。
干燥：室内气候
结果： PEG 在陶体过量，使得颜色大大加深，表面看上去潮湿。 PEG 过量乃是长时间处理决定的。颜料层能撮掉，上有穿孔塑料薄膜的孔纹。此残片在处理完后断开。

007 – 1998

**Fragment 006 – 1998**

Kleines Bruchstück eines Schuppenpanzers mit roten Bändern und roten Knöpfen sowie einem kleinen Teil des darunterliegenden rotbraunen Gewandes, von der Hüfte bzw. den Oberschenkeln; angrenzend an die Fragmente 001, 004 und 007–1998
Maße: ca. 10 x 6 cm
Farbschichtaufbau: Zweischichtige Lackgrundierung, einschichtige Pigmentschicht
Erhaltung bei 97 % rF: Die Oberfläche ist vollständig mit einer dicken Schicht Erde und Stücken von Holzkohle bedeckt. Die Lackschicht des Schuppenpanzers zeigt größere Verluste, die Farbschicht des Gewandes ist gut erhalten.

*Konservierung*

Reinigung der Oberfläche: mechanisch in der Klimakammer, vor der Konservierung
Festigungsmittel: „Plex 6803-1“, stufenweise (33/66 % in Wasser/100 %), mit Wattekompressen; Härtung mit Elektronenstrahlbehandlung (Dresden, Institut für Polymerforschung), 1 x 25 kGy bei 1 MeV, 0,6 mA
Entfeuchtung: Raumklima
Ergebnis: Die Farbfassung zeigt eine gute Haftung zur Terrakotta, einzelne Schollen stehen in den Randbereichen auf, sind aber ausreichend konsoldiert.

**Fragment 006 – 1998**

Small fragment of a suit of armour with red ribbons and red buttons as well as a small part from the reddish brown robe, from the hip or thigh; adjacent to the fragments 001, 004 and 007–1998
Dimensions: c. 10 x 6 cm
Paint layer series: double lacquer ground layer, single pigment layer
Preservation at 97 % rh: The surface is totally covered with a thick layer of soil containing bigger pieces of charcoal. The lacquer layer of the armour shows bigger losses, the paint layer of the robe is well preserved.

*Conservation*

Removal of soil: mechanically in the glove box, before the conservation treatment
Consolidant: ‘Plex 6803-1’, step-by-step (33/66 % in water/100 %), application with cotton wool compresses; hardening with electron beam curing (Dresden, Institut für Polymerforschung, one time 25 kGy at 1 MeV, 0,6 mA)
Dehydration: room climate
Result: The polychromy is well adhering to the terracotta. Few lacquer flakes show detached and bending edges, but they are sufficiently consolidated.

**Fragment 007 – 1998**

Bruchstück eines rotbraunen Gewandes, von der Hüfte bzw. den Oberschenkeln; angrenzend an die Fragmente 001, 004 und 006–1998
Maße: ca. 12 x 8 cm
Farbschichtaufbau: Zweischichtige Lackgrundierung, einschichtige Pigmentschicht
Nachgewiesene Pigmente: Zinnober und Eisenoxid
Erhaltung bei 97 % rF: Die Oberfläche ist vollständig mit Erde und Holzkohle bedeckt, wobei die Holzkohle in großen Bereichen direkt auf der Farbschicht liegt und in diese eingedrückt ist.

*Konservierung*

Reinigung der Oberfläche: nach Vorbehandlung mit PEG 200 (30 % in Wasser) mit Wattekompresse und perforierter Folie als Trennschicht im Raumklima, mechanisch
Quellmittel: PEG 200, stufenweise (50/80 % in Wasser/100 %) mit Wattekompressen und perforierter Folie
Festigungsmittel: Polyurethandispersion in der ersten Stufe (12,5 Gew. %)
Entfeuchtung: Raumklima
Ergebnis: Starke Verdunklung und feuchtes Aussehen ist durch einen PEG-Überschuß in der Terrakotta hervorgerufen, welcher durch die lange Behandlungsdauer bedingt ist. Die Pigmentschicht ist nicht wischfest und zeigt das Lochmuster der perforierten Folie. Das Fragment ist nach der Behandlung durchgebrochen.

**Fragment 007 – 1998**

Part of a reddish brown robe, from the hip or the thigh; adjacent to the fragments 001, 004 and 006–1998
Dimensions: c. 12 x 8 cm
Paint layer series: double lacquer ground layer, single pigment layer
Detected pigments: cinnabar and iron oxide
Preservation at 97 % rh: The surface is totally covered with soil and charcoal. In large areas the charcoal lies directly on the surface and is imprinted into the pigment layer.

*Conservation*

Removal of soil: after pre-treatment with PEG 200 (30 % in water), applied with cotton wool compresses and perforated foil as separation layer, in room ambience, mechanically
Shrinkage-preventing agent: PEG 200, step-by-step (50/80 % in water/100 %), applied with cotton wool compresses and perforated foil
Consolidant: polyurethane dispersion in the first step (12.5 w. %)
Dehydration: room climate
Result: A darkening and a damp appearance is caused by a surplus of PEG in the terracotta, due to the long duration of the treatment. The pigment layer is sensitive against touching and shows the dot pattern of the perforated foil. The fragment has broken into two pieces after the treatment.

**残片 008–1998**

1 块肩铠甲的残片，铠甲带有红色联甲带，以及一窄条下面的红褐色的袖子；与残片 011, 012 和 013–1998 邻接。
尺寸：约 36 x 8 cm 。
彩绘层结构：双层漆底色层，单层颜料层。
保存在 97 %的相对湿度下：表面由一层薄木炭和少量土覆盖。彩绘层没有显示焚烧破坏的痕迹。彩绘层大体保存完好，上衣的颜料层减薄了许多。缺两个扣子。

008 – 1998

*保护*

清理表面：保护前，在气候箱中机械清理。此残片分为 A 、B 两个区。
A 区：加固剂：使用聚氨酯乳液 (重量百分比为 5)，第一步用棉花浸渍，用穿孔的塑料薄膜作隔离；膨胀剂： PEG 400 ，(80 %与水) 作第二步使用，依然用棉花浸渍。
B 区：膨胀剂： PEG 200 ，(30/80 %与水) 逐步用棉花浸渍，没有使用加固剂。干燥：室内气候。
结果： A 区：尤其是在洼陷处，加固剂留下闪光的边缘。刚处理完，可见穿孔塑料薄膜的孔纹，孔纹后被擦去。漆层中产生小裂纹。 B 区：漆层翘起的碎块和收缩裂纹明显地多于 A 区。随着时间的推移，破坏在加剧。彩绘层的加固程度不够，并仍旧对气候变化十分敏感。

**残片 009–1998**

1 个浅粉红色衣领的残片，与一蓝紫色的条带形成对照，连同带红色联甲带和绿钮扣的颈部铠甲，从右肩直到前身中间部位。
尺寸：约 20 x 9,5 cm 。
彩绘层结构：双层漆底色层，单层颜料层。
证实的颜料：铠甲的红色联甲带：朱砂；衣领的粉红色部位：朱砂、磷灰石，少量的褐色氧化铁；蓝紫色条带：汉紫、石青、少量的朱砂、氧化铁和铅白。
保存在 97 %的相对湿度下：表面只有部分由上覆盖。彩绘层保存完好，有大小不等的残缺处，多在颜料层上。最大的损失出在铠甲的下面部位。

009 – 1998

*保护*

清理表面：保护前，在气候箱中机械清理；两周后，为抗发霉，喷洒了乙醇 (70 %与水)。
加固剂："Plex 6803-1"，(33/66 %与水/100 %) 逐级用棉花浸渍；使用电子束处理硬化 (德累斯顿聚合研究所)： 4 x 29 kGy. 1 MeV, 4,2 mA 。干燥：室内气候。
结果：彩绘层与陶体附着良好。出现了小的收缩裂纹，其中一部分可见加固剂的闪光膜。颜料层可擦去。

**Fragment 008 – 1998**

Bruchstück eines Schulterschutzes mit roten Bändern und einem schmalen Stück des darunterliegenden rotbraunen Ärmels; angrenzend an Fragment 011, 012 und 013–1998
Maße: ca. 36 x 8 cm
Farbschichtaufbau: zweischichtige Lackgrundierung, einschichtige Pigmentschicht
Erhaltung bei 97 % rF: Auf der Oberfläche liegt eine dünne, durchgehende Schicht Holzkohle und wenig Erde, die Farbschicht zeigt aber keine Brandschäden. Die Farbschicht ist insgesamt gut erhalten, die Pigmentschicht des Gewandes stark gedünnt. Zwei Knöpfe fehlen.

*Konservierung*

Reinigung der Oberfläche: mechanisch in der Klimakammer, vor der Konservierung
Das Fragment wurde in 2 Bereiche eingeteilt (Bereich A und B)
Bereich A: Festigungsmittel: Polyurethandispersion (5 Gew. %) als erste Stufe mit Wattekompresse und perforierter Folie als Trennschicht; Quellmittel: PEG 400 (80 % in Wasser) als zweite Stufe, ebenfalls mit Wattekompresse
Bereich B: Quellmittel PEG 200, stufenweise (30/80 % in Wasser) mit Wattekompresse, kein Festigungsmittel eingebracht
Entfeuchtung: Raumklima
Ergebnis: Bereich A: Vor allem in Vertiefungen haben sich Glanzränder des Festigungsmittels gebildet. Das Lochmuster der perforierten Folie war direkt nach der Behandlung sichtbar, konnte aber abgewischt werden. Kleine Risse in der Lackschicht sind entstanden.
Bereich B: Die Lackschicht zeigt deutlich mehr aufstehende Schollen und Schrumpfungsrisse als im Bereich A. Dieser Schaden verstärkte sich im Laufe der Zeit. Die Farbschicht ist nicht ausreichend stabilisiert und weiterhin sehr empfindlich gegen Klimaschwankungen.

**Fragment 008 – 1998**

Part of an epaulette with red ribbons and a small piece of the reddish brown sleeve of the robe; adjacent to the fragments 011, 012 and 013–1998
Dimensions: c. 36 x 8 cm
Paint layer series: double lacquer ground layer, single pigment layer
Preservation at 97 % rh: On the surface there is a thin, continuous layer of charcoal, but the paint layer does not show any damages from fire. The paint layer is well preserved; the pigment layer of the sleeve is very reduced. Two buttons are missing.

*Conservation*

Removal of soil: mechanically in the glove box, before the conservation treatment. The fragment was subdivided into two areas (area A and B).
Area A: consolidant: polyurethane dispersion (5 w. %) as first step of treatment, application with cotton wool compress and perforated foil as separation layer
Shrinkage-preventing agent: PEG 400 (80 % in water) as second step, application also with cotton wool compress
Area B: Shrinkage-preventing agent: PEG 200, step-by-step (30/80 % in water) with cotton wool compress, no consolidant used
Dehydration: room climate
Result: Area A: Shiny spots of the consolidant have formed especially in depressions of the terracotta surface. The dot pattern of the foil was visible directly after the treatment, but could be wiped off. In the lacquer layer small cracks have developed.
Area B: Considerably many detached flakes with bending edges and cracks caused by shrinking were observed after the treatment. The damage became bigger in time. The consolidation is not sufficient. The fragment is still very sensitive against changes in the climatic environment.

**Fragment 009 – 1998**

Bruchstück eines hellrosa Kragens, abgesetzt mit einem blauvioletten Streifen, zusammen mit der Halspartie des Schuppenpanzers mit roten Bändern und grünen Knöpfen, von der rechten Schulter bis zur vorderen Körpermitte
Maße: ca. 20 x 9,5 cm
Farbschichtaufbau: Zweischichtige Lackgrundierung, einschichtige Pigmentschicht
Nachgewiesene Pigmente: rote Bänder des Schuppenpanzers: Zinnober; rosafarbener Teil des Kragens: Zinnober, Apatit, wenig braunes Eisenoxid; blauvioletter Streifen: Han-Violett, Azurit, wenig Zinnober, Eisenoxid und Bleiweiß
Erhaltung bei 97 % rF: Die Oberfläche ist nur partiell mit Erde bedeckt. Die Farbschicht ist gut erhalten, mit verschiedenen größeren Fehlstellen, überwiegend in der Pigmentschicht. Die größten Verluste befinden sich im unteren Bereich des Schuppenpanzers.

*Konservierung*

Reinigung der Oberfläche: mechanisch in der Klimakammer, vor der Konservierung; nach zwei Wochen mit Ethanol (70 % in Wasser) gegen Schimmelbefall besprüht
Festigungsmittel: „Plex 6803-1“, stufenweise (33/66 % in Wasser/ 100 %) mit Wattekompressen; Härtung mit Elektronenstrahlbehandlung (Dresden, Institut für Polymerforschung): 4 x 29 kGy bei 1 MeV, 4,2 mA
Entfeuchtung: Raumklima
Ergebnis: Die Farbschicht zeigt eine gute Haftung zur Terrakotta. Es sind kleine Schrumpfungsrisse entstanden, in denen z. T. ein glänzender Film des Festigungsmittels sichtbar ist. Die Pigmentschicht ist nicht wischfest.

**Fragment 009 – 1998**

Part of a collar in light pink tone with a bleu-violet stripe above the also preserved neckline of an armour with red ribbons and green buttons; from the right shoulder to the middle of the throat
Dimensions: c. 20 x 9.5 cm
Paint layer series: double lacquer ground layer, single pigment layer
Detected pigments: red ribbons of the armour: cinnabar; pink part of the collar: cinnabar, apatite, little brown iron oxide; blue violet stripe on the collar: Han-purple, azurite, little cinnabar, iron oxide and lead white
Preservation at 97 % rh: The surface is covered with soil only in parts. The paint layer is well preserved, with several bigger losses, mainly in the pigment layer. The biggest losses can be located in the lower part of the armour.

*Conservation*

Removal of soil: mechanically in the glove box, before the conservation treatment; after two weeks sprayed with ethanol (70 % in water) against micro biological attack (white mould).
Consolidant: ‘Plex 6803-1’, step-by-step (33 /66 % in water/100 %), applied with cotton wool compresses. Hardening with electron beam curing (Dresden, Institut für Polymerforschung): four times 29 kGy at 1 MeV, 4.2 mA
Dehydration: room climate
Result: The paint layer is adhering well to the terracotta. Several small cracks, caused by shrinking, have developed, in which partly the shiny film of the consolidant is visible. The pigment layer is sensitive against touching.

**残片 010–1998**

1 件红褐色上衣的残片。
尺寸：约 16 x 8 cm 。
彩绘层结构：双层漆底色层，单层颜料层。
证实的颜料：朱砂和氧化铁。
保存在 97 %的相对湿度下：表面由厚土和木炭覆盖。只有由土覆盖的彩绘层才保存完好。颜料层上还可见笔触，颜料层与土的附着比与漆层的附着要牢。

*保护*

清理表面：保护前，在气候箱中机械清理。
膨胀剂： PEG 200 ，(30/40/80 %与水/100 %)逐步用棉花浸渍；第一步作为预先处理来对待，接着在室内气候下保存。
加固剂：第二步用聚氨酯乳液 (重量百分比为 25)。
干燥：室内气候
结果：长时间处理使陶体吸收了过量的 PEG，它造成整个残片的颜色加深，看上去表面潮湿。在彩绘层的边区，可见收缩裂纹，它们继续引起小彩绘碎块的损失。在有些部位，与下面一层的附着牢度不够。颜料层能擦去，对触动敏感。

010 – 1998

**残片 011–1998**

1 块肩铠甲的残片，铠甲带有红色联甲带。与残片 008，012 和 013–1998 邻接。
尺寸：约 8 x 9 cm 。
彩绘层结构：双层漆底色层，单层颜料层。
证实的颜料：朱砂 (联甲带)。
保存在 97 %的相对湿度下：表面只由少量土覆盖。残片显得比较干燥。漆底层和颜料层保存完好。所有的扣子均已丧失。

*保护*

清理表面：保护前，在气候箱中机械清理。
加固剂："Plex 6803-1"，(33/66 %与水/100 %) 逐级用棉花浸渍；使用电子束处理硬化 (德累斯顿聚合研究所)：3 x 20 kGy, 1 MeV, 4,2 mA 。
干燥：室内气候
结果：彩绘层与陶体附着良好。没有出现收缩裂纹。在铠甲之间的一个洼陷处，在漆层上形成了加固剂的闪光膜。

011 – 1998

**Fragment 010 – 1998**

Bruchstück eines rotbraunen Gewandes
Maße ca. 16 x 8 cm
Farbschichtaufbau: Zweischichtige Lackgrundierung, einschichtige Pigmentschicht
Nachgewiesene Pigmente: Zinnober und Eisenoxid
Erhaltung bei 97 % rF: Die Oberfläche ist dick mit Erde und Holzkohle bedeckt. Die Farbschicht ist nur dort gut erhalten, wo sie mit Erde bedeckt ist. Die Pigmentschicht zeigt noch den Pinselduktus und haftet oft besser an der Erde als an der Lackgrundierung.

*Konservierung*

Reinigung der Oberfläche: Mechanisch in der Klimakammer, vor der Konservierung
Quellmittel: PEG 200, stufenweise (30/40/80 % in Wasser/100 %) mit Wattekompressen; die erste Stufe wurde als Vorbehandlung gewertet, anschließend Lagerung im Raumklima
Festigungsmittel: Polyurethandispersion (25 Gew. %) in der zweiten Stufe
Entfeuchtung: Raumklima
Ergebnis: Ein Überschuß von PEG, der durch die lange Behandlungszeit von der Terrakotta aufgenommen werden konnte, hat zur Verdunkelung und zum feuchten Aussehen des gesamten Fragments geführt. In den Randzonen der Farbfassung ist die Entstehung von Schrumpfungsrissen zu beobachten, die fortschreitend zum Verlust kleiner Farbschollen führt. Die Haftung zum Untergrund ist in manchen Bereichen nicht ausreichend. Die Pigmentschicht ist nicht wischfest und empfindlich gegen Berührung.

**Fragment 010 – 1998**

Part of a reddish brown robe
Dimensions: c. 16 x 8 cm
Paint layer series: double lacquer ground layer, single pigment layer
Detected pigments: cinnabar and iron oxide
Preservation at 97 % rh: The surface is thickly covered with soil and charcoal. The paint layer is well preserved where it is covered with soil. The pigment layer still shows the traces of the paint brush; it often adheres better to the soil than to the lacquer ground layer.

*Conservation*

Removal of soil: mechanically in the glove box, before the conservation treatment
Shrinkage-preventing agent: PEG 200, step-by-step (30/40/80 % in water/100 %), application with cotton wool compresses; the first step was regarded as pre-treatment; afterwards the fragments was stored and treated in room environment
Consolidant: polyurethane dispersion (25 w. %) in the second step
Dehydration: room climate
Result: A surplus of PEG absorbed into the terracotta due to the very long treatment resulted in a darkening of the colour tone and a damp appearance of the fragment, caused by a surplus of PEG in the terracotta. After the treatment cracks caused by shrinkage occurred in the edges of the paint layer followed by a continuing loss of small lacquer flakes. The adhesion to the support seems to be not sufficient in several areas. The pigment layer is sensitive against touching and can easily be wiped off.

**Fragment 011 – 1998**

Bruchstück eines Schulterschutzes mit roten Bändern. Angrenzend an Fragmente 008, 012 und 013–1998
Maße ca. 8 x 9 cm
Farbschichtaufbau: Zweischichtige Lackgrundierung, einschichtige Pigmentschicht
Nachgewiesene Pigmente: Zinnober (Bänder)
Erhaltung bei 97 % rF: Die Oberfläche ist nur in geringem Maße mit Erdresten bedeckt. Das Fragment erscheint vergleichsweise trocken. Die Lackgrundierung und die Pigmentschicht sind gut erhalten. Alle Knöpfe sind verloren.

*Konservierung*

Reinigung der Oberfläche: mechanisch in der Klimakammer, vor der Konservierung
Festigungsmittel: „Plex 6803-1“, stufenweise (33/66 % in Wasser/100 %) mit Wattekompressen; Härtung mit Elektronenstrahlbehandlung (Dresden, Institut für Polymerforschung): 3 x 20 kGy bei 1 MeV, 4,2 mA
Entfeuchtung: Raumklima
Ergebnis: Die Farbfassung zeigt eine gute Haftung zur Terrakotta, es sind keine Schrumpfungsrisse entstanden. In einer Vertiefung zwischen den Panzerschuppen hat sich ein glänzender Film des Festigungsmittels auf der Lackschicht gebildet.

**Fragment 011 – 1998**

Part of an epaulette with red ribbons; adjacent to the fragments 008, 012 and 013–1998
Dimensions: c. 8 x 9 cm
Paint layer series: double lacquer ground layer, single pigment layer
Detected pigments: red ribbons: cinnabar
Preservation at 97 % rh: The surface is covered with rests of soil only in small parts. The fragment appears dry, compared to other fragments. The lacquer and the pigment layer are very well preserved. All buttons are missing.

*Conservation*

Removal of soil: mechanically in the glove box, before the conservation treatment
Consolidant: ‘Plex 6803-1’, step-by-step (33/66 % in water/100 %), application with cotton wool compresses; hardening with electron beam curing (Dresden, Institut für Polymerforschung): three times 20 kGy at 1 MeV, 4.2 mA
Dehydration: room climate
Result: The paint layer has a good adhesion to the terracotta; there are not any cracks from shrinkage. In a depression in the terracotta (between the armour plates) the consolidant has formed a shiny film.

**残片 012–1998**

1 块肩铠甲的残片，铠甲带有红色联甲带以及一窄条下面的红褐色的袖子；与残片 008, 011 和 013–1998 邻接。
尺寸：约 11 x 12 cm 。
彩绘层结构：双层漆底色层，单层颜料层。
证实的颜料：联甲带：朱砂。
保存在 97 %的相对湿度下：表面由土和一层薄木炭覆盖。一半彩绘层保存完好，另一半色彩大大减弱，有大块的残缺处。有些部位可见漆层彼此分离。

*保护*

清理表面：保护前，在气候箱中机械清理。预先处理：将残片放入置水容器之中，且不让残片触水以这种方式使陶片浸水，为的是试验，看因此是否能减弱陶体对 PEG 的吸收以及闪光的加固剂膜的形成。
膨胀剂： PEG 200 ，(30/60 %与水/100 %)逐步用棉花浸渍；在 97 %的相对湿度下实施。
加固剂：第一步用聚氨酯乳液 (重量百分比为 7,5)。
干燥：室内气候
结果：彩绘层看来牢固，与陶体附着尚好。几乎没有出现闪光处。

012 – 1998

013 – 1998

008, 011, 012, 013 – 1998

**残片 013–1998**

1 块肩铠甲的残片，铠甲带有红色联甲带以及一窄条下面的红褐色的袖子；与残片 008, 011 和 012–1998 邻接。
尺寸：约 14 x 10 cm 。
彩绘层结构：双层漆底色层，单层颜料层。
证实的颜料：联甲带：朱砂。
保存在 97 %的相对湿度下：表面全部由一层厚土覆盖。彩绘层保存完好，漆层有几块小的残缺处。

*保护*

清理表面：保护前，在气候箱中机械清理。
膨胀剂：第一步用 PEG 200 ，(40 %与水)，第二和第三步用 PEG 400 ，(60 %与水/100 %)；用棉花浸渍包扎，用穿孔的塑料薄膜作隔离层。
加固剂：第一步用聚氨酯乳液 (重量百分比为 12,5)。
干燥：室内气候
结果：在处理的第一步，通过迅速的干燥出现了问题。彩绘层总的看来尚牢固。漆层出现了小的收缩裂纹和翘起。尤其在洼陷处，加固剂形成了闪光处。

**Fragment 012 – 1998**

Bruchstück eines Schulterschutzes mit roten Bändern und einem schmalen Stück des darunterliegenden rotbraunen Ärmels; angrenzend an Fragmente 008, 011 und 013–1998
Maße: ca. 11x 12 cm
Farbschichtaufbau: Zweischichtige Lackgrundierung, einschichtige Pigmentschicht
Nachgewiesene Pigmente: rote Bänder: Zinnober
Erhaltung bei 97 % rF: Die Oberfläche ist mit Erde und einer dünnen Schicht Holzkohle bedeckt. Die Farbfassung ist in einer Hälfte gut erhalten, in der anderen stark reduziert, mit großen Fehlstellen. Teilweise sind Trennungen der Lackschichten voneinander zu beobachten.

*Konservierung*

Reinigung der Oberfläche: Mechanisch in der Klimakammer, vor der Konservierung. Vorbehandlung: Das Fragment wurde in ein Gefäß mit Wasser gelegt, so daß das Wasser die Farbschicht nicht berühren konnte. DieTerrakotta wurde auf diese Weise mit Wasser getränkt, um zu testen, ob dadurch die PEG-Absorption in die Terrakotta und die Bildung eines glänzenden Festigungsmittel-Films reduziert werden könnte.
Quellmittel: PEG 200, stufenweise (30/60 % in Wasser/100 %) mit Wattekompressen; Durchführung bei 97 % rF
Festigungsmittel: Polyurethandispersion (7,5 Gew. %) in der ersten Stufe
Entfeuchtung: Raumklima
Ergebnis: Die Farbfassung erscheint stabil, sie zeigt ausreichende Haftung zur Terrakotta. Es sind fast keine Glanzstellen entstanden.

**Fragment 012 – 1998**

Part of an epaulette with red ribbons and a small area of the red brown sleeve of the robe; adjacent to the fragments 008, 011 and 013–1998
Dimensions: c. 11x 12 cm
Paint layer series: double lacquer ground layer, single pigment layer
Detected pigments: red ribbons: cinnabar
Preservation at 97 % rh: The surface is covered with a thin layer of charcoal. The polychromy is well preserved in one half and severely reduced in the other. Partly the detaching of the lacquer layers from each other can be observed.

*Conservation*

Removal of soil: mechanically in the glove box, before the conservation treatment Pre-treatment: The fragment was placed in an open box containing water in a way that the water could not touch the paint layer. The terracotta was soaked with water as a test for the reduction of PEG absorbed into the terracotta and the reduction of shiny spots formed by the consolidant.
Shrinkage-preventing agent: PEG 200, step-by-step (30/60 % in water/100 %), application with cotton wool compresses; carried out at 97 % rh
Consolidant: Polyurethane dispersion (7.5 w. %) in the first step
Dehydration: room climate
Result: The paint layer appears stable, with sufficient adhesion to the terracotta. Almost no shiny spots have formed.

**Fragment 013 – 1998**

Bruchstück eines Schulterschutzes mit roten Bändern und einem schmalen Stück des darunterliegenden rotbraunen Ärmels; angrenzend an Fragmente 008, 011 und 012–1998;
Maße: ca. 14 x 10 cm
Farbschichtaufbau: Zweischichtige Lackgrundierung, einschichtige Pigmentschicht
Nachgewiesene Pigmente: rote Bänder: Zinnober
Erhaltung bei 97 % rF: Die Oberfläche ist vollständig mit einer dicken Schicht Erde bedeckt. Die Farbfassung ist gut erhalten, die Lackschicht zeigt einige kleinere Verluste.

*Konservierung*

Reinigung der Oberfläche: mechanisch in der Klimakammer, vor der Konservierung Quellmittel: PEG 200 (40 % in Wasser) als erste Stufe, PEG 400 (60 % in Wasser/100 %), als 2. und 3. Stufe; Aufbringen mit Wattekompressen und perforierter Folie als Trennschicht
Festigungsmittel: Polyurethandispersion (12,5 Gew. %) in der ersten Stufe
Entfeuchtung: Raumklima
Ergebnis: Während der ersten Stufe der Behandlung entstanden Probleme durch eine rasche Austrocknung. Insgesamt ist die Farbschicht jedoch ausreichend stabilisiert. Es sind kleinere Schrumpfungsrisse und Abhebungen der Lackschicht entstanden. Besonders in Vertiefungen hat das Festigungsmittel Glanzstellen gebildet.

**Fragment 013 – 1998**

Part of an epaulette with red ribbons and a small area of the red brown sleeve of the robe; adjacent to the fragments 008, 011 and 012–1998
Dimensions: c. 14 x 10 cm
Paint layer series: double lacquer ground layer, single pigment layer
Detected pigments: Red ribbons: cinnabar
Preservation at 97 % rh: The surface is totally covered with a thick layer of soil. The paint layer is well preserved; the lacquer layer shows several smaller losses.

*Conservation*

Removal of soil: mechanically in the glove box, before the conservation treatment
Shrinkage-preventing agent: PEG 200 (40 % in water) as first step, PEG 400 (60 % in water/100 %), as second and third step. Application with cotton wool compresses and perforated foil as separation layer.
Consolidant: polyurethane dispersion (12.5 w. %) in the first step
Dehydration: room climate
Result: During the first step problems occurred caused by a rapid drying. After the treatment the paint layer was sufficiently stabilised. In the lacquer layer smaller cracks caused by shrinking and detached flakes have formed. Especially in depressions of the terracotta there are shiny spots of the consolidant.

**土块 014–1998**

土块，附着颜料层，可能取自袖子的镶边；出处不详。
尺寸：约 10 x 6,5 cm 。
彩绘层结构：因出处不详，故难说明：有各种颜色，部分彼此相叠，或作为纹饰或因为色区的重叠；颜色的顺序：明亮的红色窄条带；白色和蓝色的宽条带，赭石色区；在白色和赭石色旁边有较深的暗红色，可能用作装饰；在颜料层上有少许漆层和土的残余。
证实的颜料：红条带：朱砂；蓝色：石青；白色：高岭石；赭石区：氧化铁和少许朱砂。
保存在 97 %的相对湿度下：颜料层保存完好。经过较长时间的存放，出现了轻微的发霉。

014 – 1998

*保护*

没有进行保护。土块在室内气候下干燥。霉状消失。

**土块 015–1998**

土块，附着彩绘，可能取自袖子的镶边；出处不详。
彩绘层结构：颜料层的残余：粉红、蓝、红，也许是条带。
证实的颜料：粉红：朱砂、磷灰石、褐色的氧化铁。
保存在 97 %的相对湿度下：在包装箱中被压成碎块。

*保护*

没有进行保护。附色的土块在室内气候下干燥。

**1999 年在临潼处理的残片[2]**

残片取自二号坑同一探方， 1998 年处理的残片亦取自该处 (8 区 11 过洞，试验探方 9)。也许它们出自同一陶俑。这些残片在处理前夕才从坑中取出，并保存在实验室气候箱中 97 %的相对湿度下。

**残片 001–1999**

1 件红褐色上衣的残片；与残片 002–1999 邻接。
尺寸：约 12 x 7,5 cm 。
彩绘层结构：双层漆底色层，单层颜料层。
保存在 97 %的相对湿度下：表面全部由厚土和木炭覆盖。彩绘层保存完好，有几处残缺。

2 Die Fragmente wurden am 28. April 1999 ausgegraben und am 6. Mai in das Labor verbracht. Die Behandlung fand im Mai und Juni 1999 statt. Die Bearbeiter waren Zhou Tie, Zhang Zhijun, Rong Bo, Xia Yin, Yan Sumei, Catharina Blänsdorf, Ingo Rogner, Rupert Utz.

*

2 The fragments were excavated on April 28, 1999 and brought to the laboratory on May 6, 1999. The treatment was carried out in May and June 1999. Treatment by Zhou Tie, Zhang Zhijun, Rong Bo, Xia Yin, Yan Sumei, Catharina Blänsdorf, Ingo Rogner, Rupert Utz.

*

2 这批残片于 1999 年 4 月 28 日发掘出土，于 5 月 6 日送入实验室。 1999 年 5 月和 6 月间对这些残片进行了处理。工作人员为周铁、张志军、容波、夏寅、严素梅、卡塔琳娜·布楞斯多福、英格·罗格纳、鲁佩尔特·吴茨。

**Erdscholle 014 – 1998**

Erdscholle mit anhaftenden Pigmentschichten, eventuell von einem verzierten Ärmelsaum; Herkunft unklar
Maße: ca. 10 x 6,5 cm
Farbschichtaufbau: wegen der unklaren Fundsituation schwer zu deuten: verschiedene Farben, z. T. auch übereinanderliegend, entweder als Muster oder wegen Überlappung der Farbbereiche; Abfolge der Farben: schmaler leuchtend roter Streifen; breiter Streifen mit Weiß und Blau, ockerfarbener Bereich; neben dem Weiß und dem Ocker dunkleres, matteres rot, wohl als Verzierung; auf der Pigmentschicht geringe Reste der Lackgrundierung und Erde
Nachgewiesene Pigmente: roter Steifen: Zinnober, blau: Azurit, weiß: Kaolinit, ockerfarbener Bereich: Eisenoxid und wenig Zinnober
Erhaltung bei 97 % rF: Die Pigmentschichten sind gut erhalten. Nach längerer Lagerung trat leichter Schimmelbefall auf.

*Konservierung*

Es wurde keine Konservierung durchgeführt. Die Erdscholle wurde im Raumklima getrocknet. Der Schimmelbefall ging dabei zurück.

**Soil lump 014 – 1998**

Piece of soil with adhering pigment layer, maybe from a decorated trim or sleeve cuff; origin not known
Dimensions: c. 10 x 6.5 cm
Paint layer series: difficult to interpret because of the unclear situation of the finding: different colours, partly also on top of each other, either as pattern or because of overlapping areas of different colours; Succession of areas: narrow light red stripe, broad stripe with white and blue, ochre-coloured area; adjacent to the white and ochre a darker and duller red, probably from a decoration; on top of the pigment layer still remnants of the lacquer layer and particles of the soil
Detected pigments: red stripe: cinnabar, blue: azurite, white: kaolinite, ochre: iron oxide and little cinnabar
Preservation at 97 % rh: The pigment layers are well preserved. After a longer period of storage a growth of mould was observed.

*Conservation*

No conservation was carried out. The soil lump was exposed to the room climate and slowly dried out. The mould growth disappeared.

**Erdscholle 015 – 1998**

Erdscholle mit anhaftender Farbfassung, evtl. von einem verzierten Ärmelsaum; Herkunft unklar
Farbschichtaufbau: Reste einer Pigmentschicht: rosa, blau, rot, vermutlich in Streifen
Nachgewiesene Pigmente: rosa: Zinnober, Apatit, braunes Eisenoxid
Erhaltung bei 97 % rF: in der Transportverpackung völlig zerdrückt und zu einzelnen Stücken zerbrochen

*Konservierung*

Es wurde keine Konservierung durchgeführt. Erdstücke mit anhaftender Farbe wurden im Raumklima getrocknet.

**Soil lump 015 – 1998**

Piece of soil with adhering pigment layer, maybe from a decorated trim or sleeve cuff; origin not known
Paint layer series: remnants of pigment layers: pink, blue, red, probably in the form of stripes
Detected pigments: pink: cinnabar, apatite, little brown iron oxidePreservation at 97 % rh: crushed in the transport wrapping and broken to many, mostly small pieces

*Conservation*

No conservation was carried out. The pieces were exposed to the room climate and slowly dried out.

**1999 in Lintong bearbeitete Fragmente**[2]

Die Fragmente wurden aus derselben Testgrabung in Grube 2 geborgen, aus der auch die 1998 behandelten Fragmente stammen (Grabungssektor 8, Reihe 11, Testgrabung 9). Möglicherweise stammen sie von denselben Figuren. Sie wurden kurz vor der Behandlung aus der Grube entfernt und im Labor in Klimakammern bei ca. 97 % rF gelagert.

**Fragment 001 – 1999**

Bruchstück eines rotbraunen Gewandes; angrenzend an Fragment 002–1999
Maße: ca. 12 x 7,5 cm
Farbschichtaufbau: zweischichtige Lackgrundierung, einschichtige Pigmentschicht
Erhaltung bei 97 % rF: Die Oberfläche ist vollständig und dick mit Erde und Holzkohle bedeckt. Die Farbschicht ist gut erhalten, mit einzelnen Fehlstellen.

**Fragments treated in Lintong in 1999**[2]

The fragments have been excavated in the same test area of pit No. 2 as the ones treated in 1998 (excavation sector 8, row 11, test area 9). Maybe they belong to the same figures. They were taken from the pit some days before the beginning of the treatment and were stored in the laboratory in climate chambers at c. 97 % rh.

**Fragment 001 – 1999**

Piece of a reddish brown robe; adjacent to the fragment 002–1999
Dimensions: c. 12 x 7.5 cm
Paint layer series: double lacquer ground layer, single pigment layer
Preservation at 97 % rh: The surface is totally covered with a thick layer of soil and charcoal. The paint layer is well preserved with single losses.

*保护*

清理表面：保护前，在气候箱中机械清理。
加固剂："Plex 6803-1"，(33/66/90 %与水) 逐级用棉花浸渍；
使用电子束处理硬化： 1 x 60 kGy, 1 MeV, 2,0 mA 。
干燥：室内气候
结果：在第二步浸渍之后，漆层上可见鼓泡，在第三步浸渍后，出现了许多裂纹。经电子束处理，彩绘层与陶体附着良好，表面发暗，没有闪光处。颜料层可以擦掉。

001 – 1999

**残片 002–1999**

1 件红褐色上衣的残片；与残片 001–1999 邻接。
尺寸：约 17 x 9,5 cm 。
彩绘层结构：双层漆底色层，单层颜料层；笔触清晰可见。
保存在 97 %的相对湿度下：表面由土和木炭厚厚地覆盖。彩绘层保存完好，有几处较大的残缺。

*保护*

清理表面：保护前，在气候箱中机械清理。
加固剂："Plex 6803-1"，(50 %与水 100 %) 逐级用棉花浸渍；
使用电子束处理硬化： 2 x 45 kGy, 1 MeV, 4,2 mA 。
干燥：室内气候
结果：在清理时即可见宽收缩裂纹和鼓泡，部分边缘翘起，在添加 50 %的 Plex (与水)之后，有些地方回落合实。在重新用 100 %的 Plex 浸渍之后，裂纹还在不断增加。经电子束处理，翘起的边缘断裂。这些边缘除外，彩绘层与托层附着良好。不见闪光处。颜料层可以擦掉。

002 – 1999

**残片 003–1999**

1 件红褐色上衣的残片，右边，下身；与残片 005 和 007–1999 邻接。
尺寸：约 12 x 17 cm 。
彩绘层结构：双层漆底色层，单层颜料层。
保存在 97 %的相对湿度下：表面由土覆盖。彩绘层有几处较大的残缺，除此之外保存完好。一些较大的划痕系由考古学家的工具造成。

*保护*

清理表面：保护前，在气候箱中机械清理。预先处理：用 PEG 200 (30 %与水)
加固剂："Plex 6803-1"，(33/66/80 %与水) 逐级用棉花浸渍；
使用电子束处理硬化： 1 x 60 kGy, 1 MeV, 2,0 mA 。
干燥：室内气候

003 – 1999

结果：彩绘层与陶体附着良好，但是部分不平。只出现少量的收缩裂纹。PEG 看来对加固既无副作用，也无积极的影响。

*Konservierung*

Reinigung der Oberfläche: mechanisch in der Klimakammer, vor der Konservierung
Festigungsmittel: „Plex 6803-1“, stufenweise (33/66/90 % in Wasser) mit Wattekompressen; Aushärtung durch Elektronenstrahlbehandlung: 1 x 60 kGy bei 1 MeV, 2,0 mA
Entfeuchtung: Raumklima
Ergebnis: Nach dem 2. Schritt der Tränkung wurden Blasen in der Lackschicht sichtbar, nach dem 3. Schritt waren zahlreiche Risse entstanden. Nach der Elektronenstrahlbehandlung zeigt die Farbschicht eine gute Haftung zur Terrakotta, sie ist matt ohne Glanzstellen. Die Pigmentschicht ist nicht wischfest.

*Conservation*

Removal of soil: mechanically in the glove box, before the conservation treatment
Consolidant: ‘Plex 6803-1’, step-by-step (33/66/90 % in water), application with cotton wool compresses; hardening by electron beam curing: one time 60 kGy at 1 MeV, 2.0 mA
Dehydration: room climate
Result: After the second step of treatment blisters in the lacquer layer were observed, after the third step many cracks had formed. After the electron beam curing the paint layer adheres well to the terracotta; no shiny spots have formed. The pigment layer is sensitive to touching.

**Fragment 002 – 1999**

Bruchstück eines rotbraunen Gewandes; angrenzend an Fragment 002–1999
Maße: ca. 17 x 9,5 cm
Farbschichtaufbau: zweischichtige Lackgrundierung, einschichtige Pigmentschicht; Pinselduktus deutlich sichtbar
Erhaltung bei 97 % rF: Die Oberfläche ist dick mit Erde und Holzkohle bedeckt. Die Farbschicht ist gut erhalten mit einzelnen größeren Fehlstellen.

*Konservierung*

Reinigung der Oberfläche: mechanisch im Raumklima, nach der Tränkung mit Plex (100 %)
Festigungsmittel: „Plex 6803-1“, stufenweise (50 % in Wasser/100 %) mit Wattekompressen; Aushärtung durch Elektronenstrahlbehandlung: 2 x 45 kGy bei 1 MeV, 4,2 mA
Entfeuchtung: Raumklima
Ergebnis: Bereits bei der Reinigung sind breite Schrumpfungsrisse und Blasen sichtbar, z. T. mit aufstehenden Rändern, die sich bei der Zugabe von 50 % Plex (in Wasser) partiell niederlegen und schließen. Nach erneuter Tränkung mit 100 % Plex vermehren sich die Risse noch. Nach der Elektronenstrahlbehandlung sind die aufstehenden Ränder eingebrochen. Bis auf diese Ränder zeigt die Farbschicht eine gute Haftung zum Untergrund. Es sind keine Glanzstellen sichtbar. Die Pigmentschicht ist nicht wischfest.

**Fragment 002 – 1999**

Piece of a reddish brown robe; adjacent fragment 002–1999
Dimensions: c. 17 x 9.5 cm
Paint layer series: double lacquer ground layer, single pigment layer; traces of the paint brush visible
Preservation at 97 % rh: The surface is thickly covered with soil and charcoal. The paint layer is well preserved with some bigger losses.

*Conservation*

Removal of soil: mechanically, after the soaking with Plex (100 %)
Consolidant: ‘Plex 6803-1’, step-by-step (50 % in water/100 %), application with cotton wool compresses; hardening by electron beam curing: two times 45 kGy at 1 MeV, 4.2 mA
Dehydration: room climate
Result: Already during the removal of the soil blisters and broad cracks caused by dehydration were visible, partly with bending edges. With the addition of Plex, 50 % (in water), the edges became flat and the cracks partly became more narrow or closed. After another soaking with 100 % Plex the cracking became more serious. After the electron beam curing the bending edges are broken and turned downwards. Beside these edges, the paint layer shows a good adhesion to the terracotta. No shiny spots have occurred. The pigment layer is sensitive to touching.

**Fragment 003 – 1999**

Bruchstück eines rotbraunen Gewandes, vom Unterkörper, rechte Seite; angrenzend an Fragment 005 und 007–1999
Maße: ca. 12 x 17 cm
Farbschichtaufbau: zweischichtige Lackgrundierung, einschichtige Pigmentschicht
Erhaltung bei 97 % rF: Die Oberfläche ist mit Erde bedeckt. Die Farbschicht zeigt einzelne größere Verluste, ist aber ansonsten gut erhalten. Einzelne größere Kratzer stammen von den Werkzeugen der Archäologen.

*Konservierung*

Reinigung der Oberfläche: mechanisch in der Klimakammer, vor der Konservierung Vorbehandlung: PEG 200 (30 % in Wasser)
Festigungsmittel: „Plex 6803-1“, stufenweise (33/66/80 % in Wasser) mit Wattekompressen; Aushärtung durch Elektronenstrahlbehandlung: 1 x 60 kGy bei 1 MeV, 2,0 mA
Entfeuchtung: Raumklima
Ergebnis: Die Farbschicht zeigt eine gute Haftung zur Terrakotta, liegt aber teilweise nicht flach an. Es haben sich wenige Schrumpfungsrisse gebildet. PEG scheint weder negative, noch positive Einflüsse auf die Festigung zu haben.

**Fragment 003 – 1999**

Piece of a reddish brown robe, from the lower part of the body, on the right side; adjacent to the fragment 005 and 007–1999
Dimensions: c. 12 x 17 cm
Paint layer series: double lacquer ground layer, single pigment layer
Preservation at 97 % rh: The surface is covered with soil. The paint layer shows few bigger losses, but is mainly well preserved. Some scratches come from the tools of the archaeologists.

*Conservation*

Removal of soil: mechanically in the glove box, before the conservation treatment
Pre-treatment: PEG 200 (30 % in water)
Consolidant: ‘Plex 6803-1’, step-by-step (33/66/80 % in water), application with cotton wool compresses; hardening by electron beam curing: 1 x 60 kGy at 1 MeV, 2.0 mA
Dehydration: room climate
Result: The paint layer is adhering well to the terracotta, but has partly buckled. Few cracks have formed, caused by dehydration. PEG seems to have neither a negative not a positive influence on the consolidation.

**残片 004–1999**

1 件红褐色上衣的残片，左边，下身；与残片 008–1999 邻接。
尺寸：约 10,5 x 13 cm 。
彩绘层结构：双层漆底色层，单层颜料层。
保存在 97 %的相对湿度下：表面部分由土和厚块的木炭覆盖，有些被压入颜料层。彩绘层有大小不一的残缺。

*保护*

清理表面：在用 (50 % Plex)进行第二步处理之后，在气候箱中机械清理。
加固剂："Plex 6803-1"，(33/50/66 %与水 100 %) 逐级用棉花浸渍；使用电子束处理硬化： 1 x 60 kGy, 1 MeV, 2,0 mA 。
干燥：室内气候
结果：彩绘层与陶体附着良好。出现了非常细的收缩裂纹。

004 – 1999

**残片 005–1999**

1 件右边、下身红褐色上衣和 1 小块铠甲的残片；与残片 003 和 007–1999 邻接。
尺寸：约 21,5 x 12 cm 。
彩绘层结构：双层漆底色层，单层颜料层，笔触清晰可见。
保存在 97 %的相对湿度下：表面由土和木炭厚厚地覆盖。彩绘层有几处较大的残缺。

*保护*

清理表面：保护前，在气候箱中机械清理。
加固剂："Plex 6803-1"，(33/66/90 %与水) 逐级用棉花浸渍：使用电子束处理硬化： 2 x 60 kGy, 1 MeV, 2,0 mA 。
干燥：室内气候
结果：在处理第二步之后，用 90 %和 100 %的 Plex 浸渍导致彩绘层的隆起和裂纹。出现了大的收缩裂纹，在电子束处理之后，在这些裂纹中可见闪光的加固剂膜。彩绘层与托层附着良好，颜料层可以擦掉。

005 – 1999

**残片 006–1999**

1 块肩铠甲的残片，铠甲带有红色联甲带和红钮扣。
尺寸：约 7,5 x 14,5 cm 。
彩绘层结构：双层漆底色层，单层颜料层。
证实的颜料：联甲带：朱砂。
保存在 97 %的相对湿度下：表面有木炭残余。彩绘层有不同大小的残缺处。

006 – 1999

**Fragment 004 – 1999**

Bruchstück eines rotbraunen Gewandes, vom Unterkörper, linke Seite; angrenzend an Fragment 008–1999
Maße: ca. 10,5 x 13 cm
Farbschichtaufbau: zweischichtige Lackgrundierung, einschichtige Pigmentschicht
Erhaltung bei 97 % rF: Die Oberfläche ist partiell mit Erde und dicken Stücken Holzkohle bedeckt, die z. T. in die Pigmentschicht eingedrückt sind. Die Farbschicht weist größere und kleinere Verluste auf.

*Konservierung*

Reinigung der Oberfläche: nach dem 2. Behandlungsschritt (50 % Plex) meachnisch im Raumklima
Festigungsmittel: „Plex 6803-1“, stufenweise (33/50/66% in Wasser/ 100 %) mit Wattekompressen; Aushärtung durch Elektronenstrahlbehandlung: 1 x 60 kGy bei 1 MeV, 2,0 mA
Entfeuchtung: Raumklima
Ergebnis: Die Farbschicht zeigt eine gute Haftung zur Terrakotta. Es haben sich sehr feine Schrumpfungsrisse gebildet.

**Fragment 004–1999**

Piece of a reddish brown robe; from the lower part of the body, left side; adjacent to the fragment 008–1999
Dimensions: c. 10.5 x 13 cm
Paint layer series: double lacquer ground layer, single pigment layer
Preservation at 97 % rh: The surface is partly covered with soil and big pieces of charcoal which are imprinted into the pigment layer. The paint layer shows smaller and bigger damages and losses.

*Conservation*

Removal of soil: after the second step of treatment (50 % Plex) in room environment
Consolidant: ‘Plex 6803-1’, step-by-step (33/50/66% in water/100 %) with cotton wool compresses; hardening by electron beam curing: one time 60 kGy at MeV, 2.0 mA
Dehydration: room climate
Result: The paint layer adheres well to the terracotta. Very fine cracks caused by dehydration and shrinking have formed.

**Fragment 005 – 1999**

Bruchstück eines rotbraunen Gewandes, vom Unterkörper, rechte Seite und eines kleinen Stückes vom Schuppenpanzer; angrenzend an Fragmente 003 und 007–1999
Maße: ca. 21,5 x 12 cm
Farbschichtaufbau: zweischichtige Lackgrundierung, einschichtige Pigmentschicht; Pinselduktus deutlich sichtbar
Erhaltung bei 97 % rF: Die Oberfläche ist dick mit Erde und Holzkohle bedeckt. Die Farbschicht zeigt einzelne größere Verluste.

*Konservierung*

Reinigung der Oberfläche: mechanisch in der Klimakammer, vor der Konservierung
Festigungsmittel: „Plex 6803-1“, stufenweise (33/66/90 % in Wasser) mit Wattekompressen; Aushärtung durch Elektronenstrahlbehandlung: 2 x 60 kGy bei 1 MeV, 2,0 mA
Entfeuchtung: Raumklima
Ergebnis: Nach dem 2. Behandlungsschritt führte das Benetzen der Farbschicht mit 90 und 100 % Plex zum Verwölben und Reißen der Farbschicht. Große Schrumpfungsrisse sind entstanden, in denen nach der Elektronenstrahlbehandlung ein glänzender Festigungsmittelfilm sichtbar ist. Die Farbschicht zeigt eine gute Haftung zum Untergrund, die Pigmentschicht ist nicht wischfest.

**Fragment 005 – 1999**

Piece of a reddish brown robe, from the lower part of the body, right side, as well as small edge of the armour; adjacent to the fragments 003 and 007–1999
Dimensions: c. 21.5 x 12 cm
Paint layer series: double lacquer ground layer, single pigment layer; traces of the paint brush well visible
Preservation at 97 % rh: The surface is thickly covered with soil and charcoal. The paint layer shows some bigger losses.

*Conservation*

Removal of soil: mechanically in the glove box, before the conservation treatment. Consolidant: ‘Plex 6803-1’, step-by-step (33/66/90 % in water), application with cotton wool compresses; hardening by electron beam curing: two times 60 kGy at 1 MeV, 2.0 mA
Dehydration: room climate
Result: After the second step of treatment a wetting with 90 or 100 % Plex resulted in a cracking and buckling of the lacquer layer. Large and broad cracks of shrinking have formed. After the electron beam curing a shiny film of the consolidant is visible there. The paint layer adheres well to the terracotta; the pigment layer is sensitive to touching.

**Fragment 006 – 1999**

Bruchstück eines Schulterschutzes mit roten Bändern und roten Knöpfen
Maße: ca. 7,5 x 14,5 cm
Farbschichtaufbau: zweischichtige Lackgrundierung, einschichtige Pigmentschicht
Erhaltung bei 97 % rF: Auf der Oberfläche finden sich Reste von Holzkohle. Die Farbschicht weist diverse größere und kleinere Verluste auf.

**Fragment 006 – 1999**

Piece of an epaulette with red ribbons and red buttons
Dimensions: c. 7.5 x 14.5 cm
Paint layer series: double lacquer ground layer, single pigment layer
Preservation at 97 % rh: On the surface there are remnants of charcoal. A lot of smaller and bigger damages and losses are visible in the paint layer.

*保护*

清理表面：保护前，在气候箱中机械清理。铠甲的漆层极端敏感，在有些地方开始卷曲。
加固剂："Plex 6803-1"，(33/66/80 %与水) 逐级用棉花浸渍；使用电子束处理硬化： 1 x 60 kGy, 1 MeV, 4,2 mA 。
干燥：室内气候
结果：用 80 %的 Plex 取代 100 %的 Plex 来处理，可以阻止彩绘层出现裂纹。电子束处理时，残片过热。表面上出现了加固剂的闪光点。彩绘层与陶体有足够的的附着。

**残片 007–1999**

1 块铠甲和下面红褐色上衣的的残片，身体下部，垂直的中轴；与残片 003 和 005–1999 邻接。
尺寸：约 19 x 11,5 cm 。
彩绘层结构：双层漆底色层，单层颜料层。
保存在 97 %的相对湿度下：表面由土和木炭厚厚地覆盖。上衣的彩绘层保存完好，铠甲的漆层有较大的残缺处。

007 – 1999

*保护*

清理表面：保护前，在气候箱中机械清理。铠甲的漆层极端敏感，有些边缘开始卷曲。
加固剂："Plex 6803-1"，(33/66 %与水 100 %) 逐级用棉花浸渍；使用电子束处理硬化： 2 x 50 kGy, 1 MeV, 4,2 mA 。
干燥：室内气候
结果：用 Plex (66 %)第二步处理之后，上衣部位的漆层出现鼓泡。在用 100 %的 Plex 处理之后，整个彩绘层出现了宽收缩裂纹，尤其是在红色上衣部位。经电子束处理，彩绘层得以良好的加固，翘起的碎块边缘和鼓泡没有退回。裂纹中可见加固剂的闪光膜。颜料层可以擦掉。

**残片 008–1999**

下身右边红褐色上衣和铠甲边部的残片，铠甲带一条红色联甲带。与残片 004–1999 邻接。
尺寸：约 9 x 17,5 cm 。
彩绘层结构：双层漆底色层，单层颜料层。
保存在 97 %的相对湿度下：表面由少许土和木炭覆盖。彩绘层有不同大小的残缺处。

008 – 1999

*保护*

清理表面：保护前，在气候箱中机械清理；几天后，在 97 %的相对湿度下出现发霉。
加固剂："Plex 6803-1"，(33/66 %与水 100 %) 逐级用棉花浸渍；使用电子束处理硬化： 1 x 60 kGy, 1 MeV, 2,0 mA 。
干燥：室内气候
结果：彩绘层与托层附着良[3]好，但是遍布微小的收缩裂纹，这些裂纹也许是通过 100 %的 Plex 处理造成的。

*Konservierung*

Reinigung der Oberfläche: mechanisch in der Klimakammer, vor der Konservierung. Die Lackschicht der Panzerschuppen ist extrem empfindlich und beginnt sich stellenweise aufzurollen.
Festigungsmittel: „Plex 6803-1“, stufenweise (33/66/80 % in Wasser) mit Wattekompressen; Aushärtung durch Elektronenstrahlbehandlung: 1 x 60 kGy bei 1 MeV, 4,2 mA
Entfeuchtung: Raumklima
Ergebnis: Die Behandlung mit 80 % Plex statt 100 % kann die Rißbildung in der Farbschicht verhindern. Bei der Elektronenstrahlbehandlung wurde das Fragment überhitzt. Auf der Oberfläche sind Glanzpunkte des Festigungsmittels entstanden. Die Haftung der Farbschicht auf der Terrakotta ist ausreichend.

*Conservation*

Removal of soil: mechanically in the glove box, before the conservation treatment. The lacquer layer of the armour plates is extremely sensitive and partly starts to roll up
Consolidant: ‘Plex 6803-1’, step-by-step (33/66/80 % in water), application with cotton wool compresses; hardening by electron beam curing: 1 x 60 kGy at 1 MeV, 4.2 mA
Dehydration: room climate
Result: The treatment with 80 % Plex instead of 100 % can reduce the forming of cracks in the lacquer layer. During the electron beam curing the fragment was heated to much. On the surface there are shiny spots of the consolidant. The paint layer is sufficiently consolidated.

**Fragment 007 – 1999**

Bruchstück eines Schuppenpanzers und des darunterliegenden rotbraunen Gewandes, vom unteren Teil des Körpers, aus der senkrechten Mittelachse; angrenzend an die Fragment 003 und 005–1999
Maße: ca. 19 x 11,5 cm
Farbschichtaufbau: zweischichtige Lackgrundierung, einschichtige Pigmentschicht
Erhaltung bei 97 % rF: Die Oberfläche ist dick mit Erde und Holzkohle bedeckt. Die Farbschicht des Gewandes ist sehr gut erhalten, die Lackschicht der Panzerschuppen zeigt größere Verluste.

*Konservierung*

Reinigung der Oberfläche: mechanisch in der Klimakammer, vor der Konservierung. Die Lackschicht des Schuppenpanzers ist extrem empfindlich, z. T. mit aufstehenden Rändern
Festigungsmittel: „Plex 6803-1“, stufenweise (33/66% in Wasser/ 100 %) mit Wattekompressen; Aushärtung durch Elektronenstrahlbehandlung: 2 x 50 kGy bei 1 MeV, 4,2 mA
Entfeuchtung: Raumklima
Ergebnis: Nach der 2. Stufe der Behandlung mit Plex (66 %) zeigten sich Blasen in der Lackschicht im Bereich des Gewandes. Nach der Behandlung mit 100 % Plex waren in der gesamten Farbschicht breite Schrumpfungsrisse entstanden, besonders stark im roten Gewand. Nach der Elektronenstrahlbehandlung ist die Farbschicht gut gefestigt, aufstehende Schollenränder und Blasen sind stehen geblieben. In den Rissen ist ein glänzender Film des Festigungsmittels sichtbar. Die Pigmentschicht ist nicht wischfest.

**Fragment 007 – 1999**

Piece of an armour and the reddish brown robe, from the lower part of the body, central axis; adjacent to Fragment 003 and 005–1999
Dimensions: c. 19 x 11.5 cm
Paint layer series: double lacquer ground layer, single pigment layer
Preservation at 97 % rh: The surface is thickly covered with soil and charcoal. The paint layer of the robe is well preserved, the lacquer layer of the armour plates shows bigger losses.

*Conservation*

Removal of soil: mechanically in the glove box, before the conservation treatment. The lacquer layer of the armour plates is extremely sensitive, partly the edges are bending.
Consolidant: ‘Plex 6803-1’, step-by-step (33/66% in water/100 %), application with cotton wool compresses; hardening by electron beam curing: 2 x 50 kGy bei 1 MeV, 4.2 mA
Dehydration: room climate
Result: After the second step of treatment with Plex (66 %) blisters in the lacquer layer occurred in the robe. After the treatment with 100 % Plex the whole paint layer showed a lot of large and broad cracks caused by dehydration and shrinking, especially in the red robe. After the electron beam curing the paint layer is well consolidated, but the edges and blisters have not become flat. In the cracks a shiny film of the consolidant is visible. The pigment layer is sensitive against touching.

**Fragment 008 – 1999**

Bruchstück eines rotbraunen Gewandes von der rechten Seite des Unterkörpers und Randbereich des Schuppenpanzers mit einem roten Band. Angrenzend an Fragment 004–1999
Maße: ca. 9 x 17,5 cm
Farbschichtaufbau: zweischichtige Lackgrundierung, einschichtige Pigmentschicht
Erhaltung bei 97 % rF: Die Oberfläche ist mit wenig Erde und Holzkohle bedeckt. Die Farbschicht zeigt diverse größere und kleinere Fehlstellen.

*Konservierung*

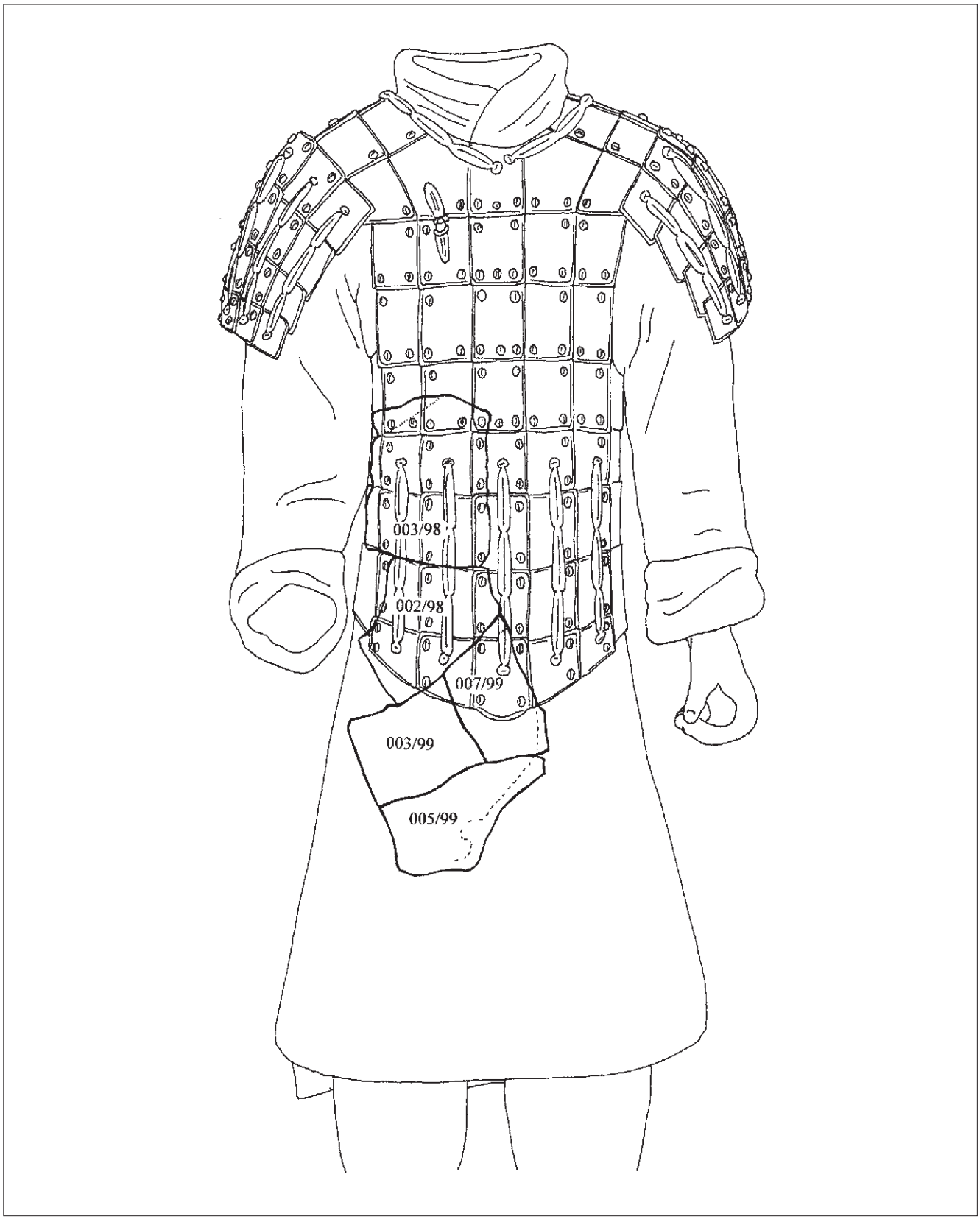
Reinigung der Oberfläche: mechanisch in der Klimakammer, vor der Konservierung; nach einigen Tagen leichter Schimmelbefall bei 97 % rF
Festigungsmittel: „Plex 6803-1“, stufenweise (33/66% in Wasser/ 100 %) mit Wattekompressen; Aushärtung durch Elektronenstrahlbehandlung: 1 x 60 kGy bei 1 MeV, 2,0 mA
Entfeuchtung: Raumklima
Ergebnis: Die Farbschicht zeigt eine gute Haftung zum Untergrund, ist aber von feinen Schrumpfungsrissen durchzogen, die vermutlich durch die Behandlung mit 100 % Plex entstanden sind.

**Fragment 008 – 1999**

Piece of a reddish-brown robe from the right side of the lower part of the body and small part of the border of the armour with a red ribbon; adjacent to the fragment 004–1999;
Dimensions: c. 9 x 17.5 cm
Paint layer series: double lacquer ground layer, single pigment layer
Preservation at 97 % rh: The surface is covered with little soil and charcoal. The paint layer shows many smaller and bigger losses.

*Conservation*

Removal of soil: mechanically in the glove box, before the conservation treatment; at 97 % after several days white mould started to grow
Consolidant: ‘Plex 6803-1’, step-by-step (33/66% in water/100 %), application with cotton wool compresses; hardening by electron beam curing: 1 x 60 kGy bei 1 MeV, 2.0 mA
Dehydration: room climate
Result: The paint layer has a good adhesion to the terracotta, but it shows many small cracks everywhere, caused by shrinking, probably from the treatment with 100 % Plex.




Zuordnung und Lokalisierung von fünf 1998 und 1999 behandelten Fragmenten, die von einer Figur aus Grube 2, T8G11, Probegrabung 9 stammen. Der stehende Krieger trägt ein rotbraunes Gewand und einen braunen Panzer mit leuchtend roten Verbindungsbändern und orange-roten, knopfartigen Buckelstichen. Er gehört zu einer Einheit aus Streitwagen und Infanteristen.

*Assignment and position of five fragments which have been treated in 1998 and 1999, to a statue from pit no. 2, T8G11, excavation test area 9. The standing warrior wears a reddish brown robe and a dark brown suit of armour. The connecting straps on the armour plates are bright red, the small button-shaped stitches are orange-red. The warrior belongs to a formation of war chariots and infantrymen.*

1998 年至 1999 年处理的一座陶俑的 5 件残片的归属和位置，该俑于二号坑 9 号试掘方 T8G11 位置出土。该站立俑着红褐色外衣和褐色铠甲，铠甲上面有红色联甲带和桔红色甲丁状的针脚纹。该俑属于由战车和骑兵组成的一个单元。

# Erhaltung der Gruben

## *Preservation of the Pits*

# 俑坑的保护

西蒙　张志军　周铁

# 土质和木质分析

秦始皇兵马俑坑为大型地下土木建筑结构。立柱和棚木都是木质的，粗略估计：体积约 6000 立方米。由于长期处于地下的原因，俑坑中的棚木几乎完全腐朽，其体积内部被土壤所代替。如何加固这些充土的棚木，这个问题迄今悬而未决。作为加固土化棚木层的前期研究，对秦俑坑中木结构周围的沉积物和分离出的青膏泥、白膏泥的主要化学成份作了分析测定。下文涉及到的绝大多数试样均出于秦俑 2 号坑试掘方。

## 木与木炭

### 木种鉴定

尽管大多数木件已经腐朽或炭化，然而树种鉴定不仅对俑坑保护有用，而且对考古研究也有用。以前在对一片木炭的研究中已经发现了冷杉木的存在。[1] 根据安排，由汉堡大学木材生物研究所对三个木材样、两个木炭碎片和一个朽木样进行了树种鉴定。木材样品和鉴定结果汇编于表 1 中。M 001/95 和 M 002/95 样品的鉴定结果很不可靠，因为显微检查揭示不出几个以上的细胞团。令人惊奇的是：对木炭碎片的鉴定获得了不同的结果，既发现了针叶树如云杉和落叶松，又发现了榆树。大概在建造俑坑期间，对木材种类的由来没有给予很多的注意。

### 炭化棚木的加固实验

对三个炭化棚木样品进行了加固试验，其中两个样品分别用不同浓度的 Paraloid B 72 乙酸乙酯溶液进行试验，另一个用逐级晋升浓度的 PEG 1500 水溶液进行处理。处理效果列于表 2 。处理样品的外观均令人满意，原来很疏松的结构经过处理均加强了。用 Paraloid 处理的样品在一定程度上还较脆；用 PEG 1500 处理的样品强度大为提高，并且没有改变外观。然而，将 PEG 施用于潮湿的坑内仍存在着问题。用 Paraloid B 72 乙酸乙酯溶夜通过注射法处理 (5 mm 的孔即可 ) 可能是一种有前途的解决办法，由于木炭在干燥过程中不产生显著收缩，处理可以在干燥以后进行。

## 土质分析

秦兵俑坑内的土壤一般源自大陆沉积或风化过程。此外，一些可能属人工原因，被用作建筑目的。设想这种土在化学组成和物理性能上有所不同。一号坑内三个南边过洞的原始状态的假设重建物的剖面示于图 1 。图 1 中称作“灰泥层”的青膏泥和白膏泥隔离层对木质结构部件具有安全保护作用。白膏泥细而匀，比青膏泥结构更密实，为单层固化状泥，覆盖于棺室周边，隔离和减少微生物的侵蚀，设想秦始皇陵的埋葬技术类似于图 2 所示的棺室。

对俑坑保护来说，首先有必要了解不同土层的化学和物理特性。所以根据安排，调研主要包括：土壤化学成分的分析，尤其是与青膏泥隔离层 (出土于二号坑) 和白膏泥隔离层 (出土于中国湖南长沙汉墓) 进行比较。

对多数样品 (部分为结构组织标本，部分是大块材料) 进行了 X 射线衍射分析，以便获得矿物含量。用 X 射线荧光法对二个样品进行了测量；制备了五个样品的岩相薄切片，并进行了显微分析。[2] 最后，为了比较的目的，用 KBr 压片技术对两个样品进行了傅里叶红外光谱分析。

1 THIEME 1993.

*

1 THIEME 1993 。

2 史奈特拉格教授在巴伐利亚文物保护局中心实验室对薄切片做了实验。

**Stefan Simon, Zhang Zhijun, Zhou Tie**

# Analysen der Erden und Holzbalken
## *Analyses of Soil and Wood*

Die Grabanlage des Qin Shihuang bildet eine ausgedehnte Konstruktion unter Tage. Pfosten und Balken aus Holz umfassen ein Gesamtvolumen von ca. 6 000 $m^3$. Der größte Teil des Holzes ist verrottet oder verbrannt. Aufgrund der langen Verweildauer im Boden sind die Holzbalken der Konstruktion fast vollständig zerfallen. Ihre ursprüngliche Ausdehnung ist mit Bodenmaterial ausgefüllt. Die Festigung dieser mit Erde gefüllten Balken ist ein bislang ungelöstes Problem. Als notwendige Vorinformation zur beabsichtigten Festigung der mit Lehm gefüllten ehemaligen Holzkonstruktionen wurden die Hauptbestandteile des Bodens sowie die Isolierschichten auf den hölzernen Grabkonstruktionen bestimmt. Die meisten der untersuchten Proben stammen aus Grabungen in der Grube 2.

### Holz und Holzkohle

Bestimmung der Holzart

Die Bestimmung der Holzart dient nicht nur der Konservierung, sondern auch der archäologischen Forschung. Frühere Untersuchungen eines verkohlten Holzstückes ergab Tannenholz *(Abies sp.)*.[1] Im Rahmen des Forschungsprogrammes wurden zwei verkohlte Holzstücke und zwei verrottete Holzproben holzbotanisch durch das Institut für Holzbiologie der Universität Hamburg untersucht. Die Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse ist in Tabelle 1 wiedergegeben. Die Ergebnisse für die Proben M-001/95 und M-002/95 sind unsicher, da die mikroskopischen Untersuchungen nur an wenigen Zellhaufen durchgeführt werden konnten. Überraschenderweise wurden für die verkohlten Proben verschiedene Holzarten gefunden, nämlich sowohl Nadelhölzer, wie Fichte und Lärche, als auch Vertreter der Ulmengewächse. Wahrscheinlich wurde während der Konstruktion der Grabanlage wenig auf die Herkunft der Hölzer geachtet.

Festigungsversuche an verkohltem Holz

An drei verkohlten Holzproben wurden einfache Festigungen versucht: Paraloid B 72 in Ethylacetat in zwei verschiedenen Konzentrationen sowie PEG 1500 in Wasser mit aufsteigender Konzentration. Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Versuche. Der äußere Eindruck aller behandelter Proben war zufriedenstellend. Die ursprünglich sehr brüchige Struktur erfuhr in allen Fällen eine Festigung. Die mit Paraloid gefestigten Proben blieben etwas spröde. Die Behandlung mit PEG 1500 erhöhte die Festigkeit beträchtlich ohne jede Farbveränderung. Dennoch ist es zweifelhaft, ob PEG in situ angewendet werden kann. Die Injektion von Paraloid B 72-Lösung in Ethylacetat scheint vielversprechend. Dafür würden Löcher von ca. 5 mm Durchmesser genügen. Da das verkohlte Holz beim Trocknen nicht nennens-

The ruins of Qin Shihuang's terracotta army figures are a large-scale civil construction under earth. The wooden posts and beams occupy a volume of roughly 6 000 $m^3$. However, most of the timber work has rotted or been charred. As a consequence of the long period in the ground the wooden beams of the construction have decayed almost totally. Their volume has been replaced by soil. Consolidation of these clay-filled beams is still an unresolved problem. The main compounds of the surrounding sediments and also of the protective layers on the wood structure were ascertained, as a precondition for later consolidation of clay-filled beam layers. Most of the examined samples originate from the excavation in pit no. 2.

### Wood and Charcoal

Determination of Wood Species

The determination of the tree species is useful not only for the conservation of the ruins, but also for archaeological studies. Previous studies have revealed the presence of fir-wood *(Abies sp.)* in a piece of charcoal.[1] As part of the research programme under discussion here two charcoal pieces and two samples of rotted wood were analysed botanically by the Institute for Wood Biology at the University of Hamburg. A compilation of the wood samples is presented in Table 1. The results for the samples M-001/95 and M-002/95 are not very reliable because the microscopic investigations could only be carried out on a few cell agglomerations. Surprisingly, the charred samples revealed different types of wood, such as conifers like spruce and larch as well as members of the family of elm plants. Probably not much attention was paid to the origin of the wood during the construction work.

Consolidation Experiments on Charred Wood

On three samples of charred wood simple consolidation treatments were tested using two with different concentrations of Paraloid B 72 in ethylacetate as well as PEG 1500 in water with increasing concentrations. An overview of the treatments is given in Table 2. The general appearance of all treated samples was satisfying. The structure, initially very fragile, was strengthened by all treatments. The samples treated with Paraloid remained somewhat brittle. The treatment with PEG 1500 resulted in greatly improved strength and did not change the appearance. However it is doubtful that PEG could be applied in the excavation pits. Treatment with solutions of Paraloid B 72 in ethylacetate by injection (holes with a diameter of 5 mm are considered sufficient) appears to be a promising solution. Since the charcoal does not show significant shrinking during the drying process, the treatment also could be performed after drying.

| Probe<br>*sample*<br>样品 | Beschreibung<br>*description*<br>描述 | Fundort<br>*location*<br>位置 | Holzart<br>*species*<br>种类 |
|---|---|---|---|
| M-001/95 | verrottetes Holz mit Erde (Schabeprobe)<br>*scraped rotten wood with soil*<br>带土的朽木屑 | Grube 2, Sektor 12, Oberseite der 7. Wand von N<br>*pit 2, sector 12, top of 7th wall from north*<br>二号坑十二探方北数第七隔墙顶部 | Nadelholz (?)<br>*conifer (?)*<br>针叶树 (?) |
| M-002/95 | Kern eines verrotteten Balkens mit weißen Partikeln<br>*core of rotten beam with white scraps*<br>带土的腐蚀栅木心材 | Grube 2, Sektor 12, Korridor<br>*pit 2, sector 12, corridor*<br>二号坑十二探方 | Nadelholz (?)<br>*conifer (?)*<br>针叶树 (?) |
| M-008/95 | verkohlte Holzreste<br>*charred wood relics*<br>木炭 | Grube 2, Sektor 17, Testgrabung T(3), NW-Ecke<br>*pit 2, sector 17, test area T(3), northeast corner*<br>二号坑十七探方三试掘方东北角 | Familie: *Ulmaceae*<br>*family:*<br>科:<br>Gattung: *Celtis, Zelkova, Ulmus*<br>*genus:* Zürgel-<br>属: baum, Zelkowa, Ulme<br>*elm*<br>榆 |
| M-009/95 | verkohlte Holzreste<br>*charred wood relics*<br>木炭 | Grube 2, Sektor 17<br>*pit 2, sector 17*<br>二号坑十二探方 | Familie: *Pinaceae*<br>*family:*<br>科:<br>Gattung: *Picea* *Larix*<br>*genus:* Fichte Lärche<br>属: *spruce* *larch*<br>松) 落叶松) |

Tab. 1. Bestimmung der Holzarten

*Tab. 1. Determination of wood species*

表 1. 木材样品的描述

| Probe<br>sample<br>序号 | Mittel<br>treatment<br>处理剂 | Behandlung<br>treatment<br>处理 | Bewertung<br>evaluation<br>评价 |
|---|---|---|---|
| M-008/95 | Paraloid B72 10% in Ethylacetat<br>*in ethylacetate*<br>乙酸乙酯溶液 | Tauchbad, 4 Tage<br>*immersion , 4days*<br>浸渍4天 | gut<br>*good*<br>好 |
| M-008/95 | Paraloid B72 15% in Ethylacetat<br>*in ethylacetate*<br>乙酸乙酯溶液 | Tauchbad, 4 Tage<br>*immersion , 4days*<br>浸渍, 4天 | gut<br>*good*<br>好 |
| M-009/95 | PEG1500 in Wasser<br>*in water*<br>水溶液 | Tauchbad: 5 %, 1 d / 15 %, 3 d / 30 %, 3 d / 40 % , 2 d<br>*immersion: 5 %, 1 d / 15 %, 3 d / 30 %, 3 d / 40 % , 2 d*<br>浸渍，用量: 5 % ,1天 / 15 % , 3天 / 30 % ,3天 / 40 % ,2天 | sehr gut<br>*very good*<br>很好 |

Tab. 2. Festigungsversuche an verkohltem Holz

*Tab. 2. Consolidation treatments on charcoal*

表 2. 木炭加固处理汇编

wert schrumpft, kann die Festigung auch nach einer Trocknung erfolgen.

**Bodenanalyse**

Das Bodenmaterial in den Gruben der Grabanlage stammt im allgemeinen von terrestrischen Sedimenten (Lößß) oder von Verwitterungsprozessen. Daneben kann ein Teil des Bodenmaterials aus bautechnischen Gründen auch künstlich eingebracht worden sein. Es wurde vermutet, daß sich diese Bodenarten in der chemischen Zusammensetzung und den physikalischen Eigenschaften unterscheiden. Den Querschnitt durch die hypothetische Rekonstruktion der drei südlichen Korridore in Grube 1 zeigt Abbildung 2. Die in dieser Abbildung „Putzschicht“ genannte Isolierschicht sollte vermutlich die hölzernen Konstruktionselemente schützen. Die Isolierschichten werden nach ihrer Färbung Qing-gao-ni (blau) und Bai-gao-ni (weiß) genannt. Bai-gao-ni besteht aus sehr feinen und gleichmäßigen Teilchen und hat eine dichtere und kompaktere Struktur als Qing-gao-ni. Die einlagige Schicht verfestigten Lehms bedeckte die Grabkammer, um diese vor mikrobiologischer Verrottung zu schützen. Die in Abbildung 1 dargestellte Grabkammer ist vermutlich

**Soil Analysis**

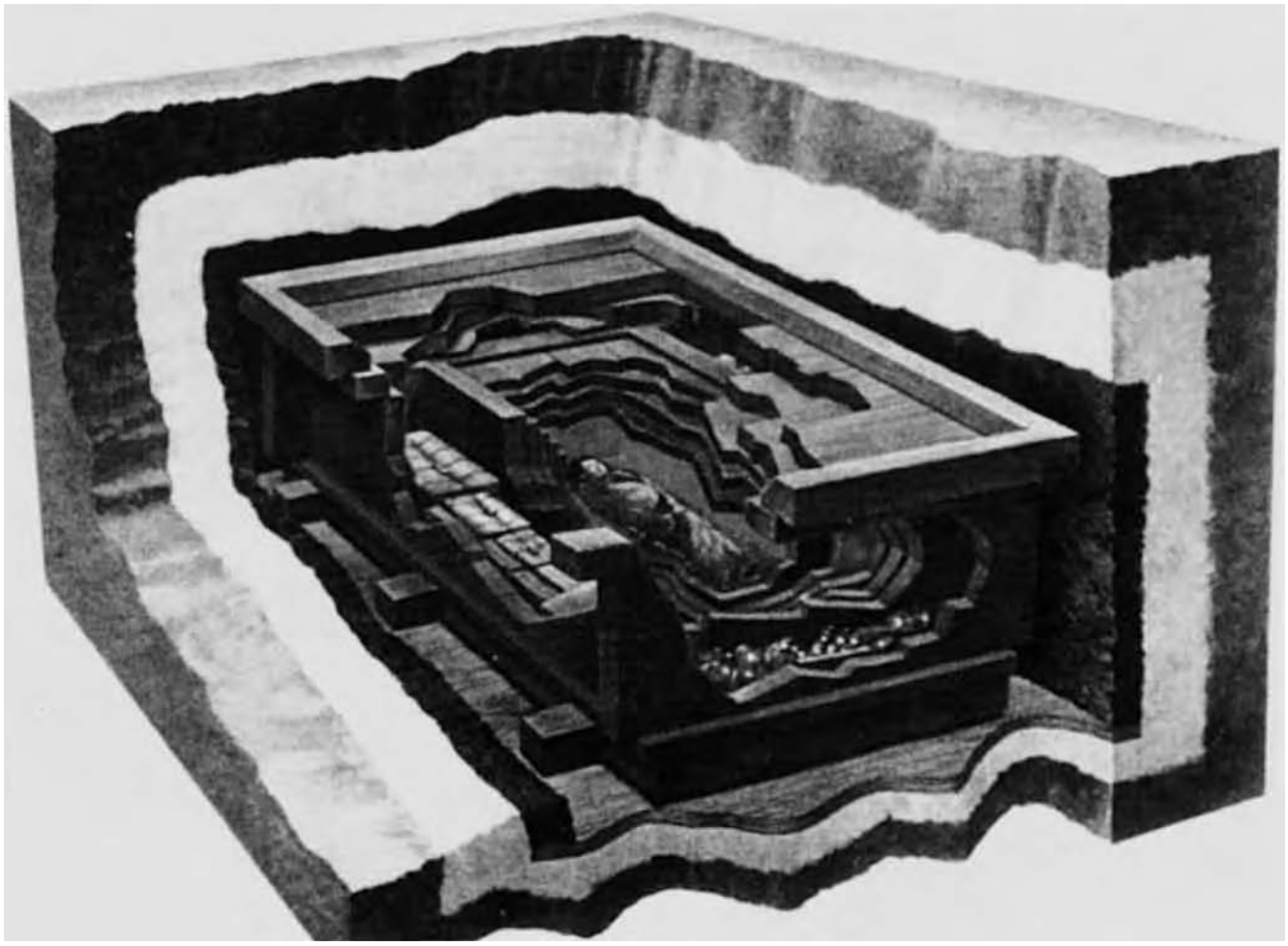
The soil in the pits of the cemetery generally originates from continental deposits (loess) or from weathering processes. In addition some parts of the soil could have been brought in for construction purposes. It was assumed that these soil types would differ in chemical composition and physical properties. A cross section of the hypothetical reconstruction of the original state of the three southern corridors in pit no. 1 is shown in Figure 2. The layer which is labelled ‘Putzschicht’ probably was supposed to have a safeguarding effect on the wooden construction elements. The protective layers are named according to their colour Qing-gao-ni (blue) and Bai-gao-ni (white). Bai-gao-ni has very fine and even particles and a more dense and compact texture than Qing-gao-ni. This single layer of solidified mud covered the underground chamber to protect it from microbiological attack. The burial technique in the tomb of Qin Shihuang is probably similar to that of the sepulchral chamber in Figure 1.

As a first step in the conservation process it is necessary to understand the chemical and physical character of the different soil layers. The investigations in this research programme therefore mainly consisted of the analysis of the chemical components of the soil, especially the remnants of Qing-gao-ni protective layer

Abb. 1. Grabkammer mit Bai-gao-ni-Isolierschicht

*Fig. 1. Burial chamber covered with Bai-gao-ni protective layer*

图 1。由白膏泥隔离层覆盖的棺室



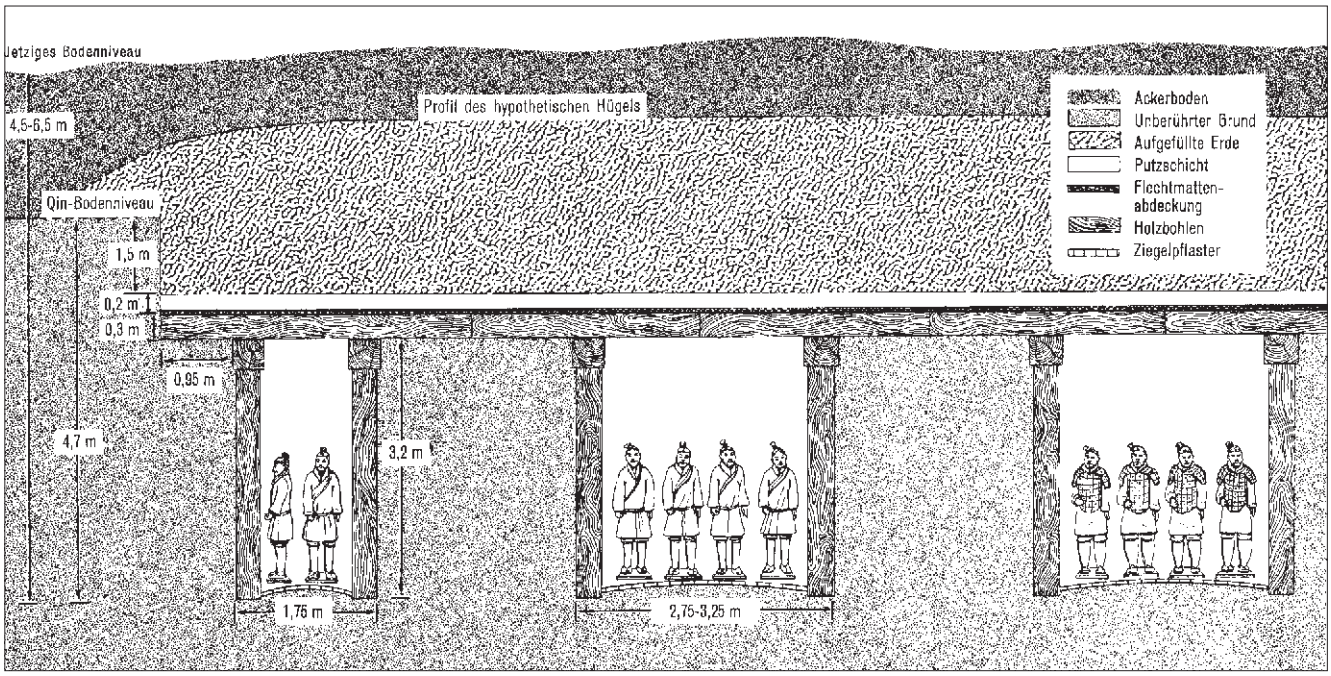



Abb. 2. Querschnitt durch die hypothetische Rekonstruktion der drei südlichen Korridore von Grube 1 (Querschnitt)

*Fig. 2. Cross section of the hypothetical reconstruction of the three southern corridors in pit no. 1*

图 2 。一号坑内南边三个过洞的原始状态的假定重构的剖面

分析结果列入表 3 。乍一看，这些样品似乎具有显著的同质性，然而，仍可指出一些差别：与青膏泥相比，白膏泥不含白垩。必须指出的是，青膏泥的矿物组成与自然环境中的土壤沉积物没有显著的差别。在白膏泥样品中，钛含量是显著的。通过 XRD 法，难于获得钛磁相存在的证据。一般来说，高钛铁矿($FeTiO_3$)含量与低石英含量相伴生。钾含量可以通过云母(如伊利水云母)的存在给予解释。仅在来自长沙的一个白膏泥样品中能够检测到高岭土。作为长石风化产物的高岭土可能暗示着在长沙周围存在着瓷土。样品的颜色各异，从白色到深红，系样品含铁量的差别所致，所用的分析方法未能确定铁含量的差异。在较早的调查中，在临潼发掘现场的覆土里发现了石英、钾长石、多为非结晶的粘土和磁铁矿。[3]

(英译中：张志军)

2 Die Dünnschliffe wurden von Prof. Dr. Rolf Snethlage im Zentrallabor des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege untersucht.

3 WIEDEMANN U. A. 1988. Die untersuchten Erden wurden von diesen Autoren für Betandteile der Tonfiguren gehalten.

*

2 The thin sections were investigated by Prof. Dr. Rolf Snethlage in the laboratory of the Bavarian State Conservation Office.

3 WIEDEMANN ET AL. 1988. The soil under investigation was assumed to be material from the clay figures by these authors.

*

3 WIEDEMANN ET AL. 1988 。经认定，实验的土壤即制作陶俑的材料。

identisch mit der in der Grabanlage des Qin Shihuang angewandten Bestattungstechnik.

Ein erster Schritt zur Konservierung ist die Kenntnis der chemischen und physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Erdschichten. Die Untersuchungen im Rahmen des Forschungsprogramms umfaßten daher hauptsächlich die Analyse des Bodens, insbesondere der Reste der Isolierschichten Qing-gao-ni (geborgen aus Grube 2 in Lintong) und Bai-gao-ni (geborgen aus einem Grab der Han-Dynastie in Changsha, Provinz Hunan, VR China).

Von den meisten Proben wurden Röntgendiffraktogramme (XRD) aufgenommen, teilweise von Texturpräparaten, um den Tonmineralgehalt besser zu erfassen, teilweise als Streupräparate. Von drei Proben wurden Röntgenfluoreszenzspektren (XRF) aufgenommen; von fünf Proben wurden petrographische Dünnschliffpräparate mikroskopisch untersucht.[2] Schließlich wurden aus Vergleichsgründen von zwei Proben Infrarot-(FT-IR-)Spektren in KBr aufgenommen.

Einen Überblick über die Ergebnisse gibt Tabelle 3. Auf den ersten Blick ist die Zusammensetzung der Proben überraschend ähnlich. Es lassen sich jedoch einige Unterschiede ausmachen:

Die Bai-gao-ni-Isolierung enthält im Gegensatz zu Qing-gao-ni keinen Calcit. Die mineralogische Zusammensetzung von Qing-gao-ni unterscheidet sich nicht wesentlich von der des Bodenmaterials aus der direkten Umgebung. Ein gewisser Titangehalt ist typisch für die Probe von Bai-gao-ni. Es ist jedoch schwierig, mittels XRD titanomagnetische Phasen nachzuweisen. Im allgemeinen geht ein hoher Ilmenitgehalt ($FeTiO_3$) mit einem niedrigen Quarzgehalt einher. Der Kaliumgehalt läßt sich mit dem Vorliegen von Glimmern (wie Illit) erklären. Kaolinit wurde nur in der Bai-gao-ni-Probe aus Changsha identifiziert. Als Verwitterungsprodukt von Feldspaten könnte Kaolinit ein Hinweis auf das Vorkommen von Porzellanerde in der Umgebung von Changsha sein. Unterschiede im Eisengehalt, welche die unterschiedliche Färbung der Proben von weiß bis tiefrot verursachen, konnten mit den angewandten analytischen Verfahren nicht ermittelt werden. In einer früheren Untersuchung wurden Quarz, Kalifeldspat, überwiegend amorphe Tonminerale und Magnetite in dem Boden gefunden, der die Ausgrabungen in Lintong bedeckte.[3]

(unearthed from pit no. 2) and a Bai-gao-ni protective layer sample (unearthed from a tomb of the Han Dynasty in Changsha in Hunan Province, China).

From most of the samples, X-ray diffraction patterns (XRD) were recorded, partly from texture preparations to obtain the content of clay minerals, partly from the bulk material. From three samples X-ray fluorescence spectra (XRF) were measured; from five samples petrographical thin sections were prepared and analysed microscopically.[2] Finally from two samples FT-IR spectra were recorded in KBr-pellet-technique for comparative purposes.

An overview of the results are presented in Table 3. At a first glance, the samples seem to be of striking homogeneity. Nevertheless, some distinctions can be made: The Bai-gao-ni protective layer does not contain calcite, in contrast to the Qing-gao-ni layer. The mineralogical composition of the Qing-gao-ni layer does not differ significantly from the soil deposits in the immediate environment. A certain amount of titanium is typical for the Bai-gao-ni sample. However it is difficult to get evidence for the presence of titano-magnetic phases by means of XRD. Generally high ilmenite ($FeTiO_3$) contents are paired with low quartz contents. The potassium content can be explained by the presence of mica (as illite). Only in the single Bai-gao-ni sample from Changsha could kaolinite be identified. As a weathering product of feldspars, kaolinite could hint at the presence of porcelain earth in the environs of Changsha. Determination of differences in iron content, responsible for the different colour of the samples from white to intensive red, was beyond the capacity of the applied analytical methods. In an earlier investigation quartz, K-feldspar, almost amorphous clay, and magnetite were found in the covering soil of the excavation site in Lintong.[3]

(Translated from the German by Stefan Simon)

| Nr.<br>*no*<br>编号 | Probe<br>*sample*<br>样品 | Analysenmethoden<br>*methods of analysis*<br>分析方法 | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | XRD<br>X衍线 | XRF<br>X荧光 | TS<br>薄切片 | FTIR<br>红外 |
| T-001/95 | Qing-gao-ni, hellgrau bis weiß (Lintong P2, 08/94)<br>*Qing-gao-ni, light grey or white (Lintong P2, 08/94)*<br>青膏泥，淡灰或白色。(临潼 P2, 08/94) | Q, Cc, Il, Chl, Fsp | | | Q, (Cc), Org |
| T-001b/95 | Qing-gao-ni, hellgrau bis weiß (Lintong P2, 08/94)<br>*Qing-gao-ni, light grey or white (Lintong P2, 08/94)*<br>青膏泥，淡灰或白色。(临潼 P2, 08/94) | Q,Cc, Il, Chl,Fsp, (Do?) | | | |
| T-002/95 | Qing-gao-ni, grau (Lintong P2, 08/94)<br>*Qing-gao-ni, grey (Lintong P2, 08/94)*<br>青膏泥，灰色(临潼 P2，取样于 08/94 号) | Q, Cc, Il, Chl, Fsp | Ca,Si,K, Fe, (Ti), (Mn) | | Q, Cc |
| T-006/95 | Qing-gao-ni, grau (Lintong, P2, T12, 04/95)<br>*Qing-gao-ni, grey (Lintong, P2, T12, 04/95)*<br>青膏泥，灰色(临潼 P2, T12，取样于 04/95 号样品) | Q, Cc, Il, Chl, Fsp | | | |
| M-005/95 | Qing-gao-ni mit Holz (Lintong)<br>*Qing-gao-ni with wood (Lintong)*<br>带木青膏泥 (临潼)。 | | | Q, Fsp, Hb, Chl, G, Zr | |
| TH-004/95 | Bai-gao-ni, weiß, Han-zeitliche Gräber, Changsha (04/95)<br>*Bai-gao-ni, white, Han Dynasty tombs in Changsha city (04/95)*<br>白膏泥，白色。长沙汉墓 (04/95) | Q, Il, Chl, Kaol | Fe,Si,Ti K,(Ca), (Mn) | Chl, Q, Cc, (Tu), (o), (G) | |
| TH-005/95 | Bai-gao-ni, weiß mit roter Schicht, Han-zeitliche Gräber, Changsha (04/95)<br>*Bai-gao-ni, white with red layer, Han Dynasty tombs in Changsha city (04/95)*<br>白膏泥，白色，夹有红色层，长沙汉墓 (04/95) | Q, Il, Chl, Fsp | | Chl, VG, o, Zr, (Hb) | |
| T-003/95 | roter Boden (Lintong P2, 08/94)<br>*red soil (Lintong P2, 08/94)*<br>红土(临潼 P2, 08/94) | Q, Cc, Il, Chl | Fe,Ca,K Si, (Ti), (Mn) | | |
| T-007/95 | Lößboden nahe Terrakottafragmenten (Lintong P2,T11C,05/95)<br>*sediment soil of terracotta environment (Lintong P2,T11C, 05/95)*<br>淤泥(临潼 P2, T11C, 05/95) | Q, Cc, Il, Chl, Fsp | | | |

| Nr.<br>*no*<br>编号 | Probe<br>*sample*<br>样品 | Analysenmethoden<br>*methods of analysis*<br>分析方法 | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | XRD<br>X衍线 | XRF<br>X荧光 | TS<br>薄切片 | FTIR<br>红外 |
| T-008/95 | Boden, oberer Bereich der Trennwand (P2, T12B, 05/95)<br>*soil, upper part of the partition wall (P2, T12B, 05/95)*<br>土， P2 T12B 区隔墙上部，(05/95) | Q, Cc, Il, Chl, Fsp | | | |
| T-009/95 | Boden, unterer Bereich der Trennwand (Lintong P2, T11C,05/95)<br>*soil, lower part of the partition wall (Lintong P2, T11, C, 05/95)*<br>土， P2 T11C 区隔墙下部，(05/95) | Q, Cc, Il, Chl, Fsp | | | |
| M-010/95 | roter Boden mit verwittertem Holz<br>*rotten wood with red soil layer*<br>上面带有红土层的朽木。 | | | Chl, Q, Cc, (Tu) | |
| M-010/95 | roter Boden mit verwittertem Holz, heller, grau gefärbt<br>*rotten wood with red soil layer, lighter colour, grey in tone*<br>上面带有红土层的朽木，但颜色较淡，灰色调。 | | | Chl, Q, (Hb) | |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Cc = Calcit<br>*calcite*<br>方解石 | Chl = Chlorit<br>*chlorite*<br>绿泥石 | Do = Dolomit<br>*dolomite*<br>白云石 | Fsp = Feldspat<br>*feldspar*<br>长石; | G = Granat<br>*garnet*<br>石榴石 |
| Hb = Hornblende<br>*hornblende*<br>角闪石 | Il = Illit<br>*illite*<br>伊利石 | Kaol = Kaolinit<br>*kaolinite*<br>高岭土 | o = Erz<br>*ore*<br>矿石 | Org = organisches Material (Alkylketten)<br>*organic material (alkyl chains)*<br>有机物（烷链） |
| Q = Quarz<br>*quartz*<br>石英 | Tu = Turmalin<br>*turmaline*<br>电气石 | VG = vulkanisches Glas<br>*volcanic glass*<br>火山玻璃 | Zr = Zirkon<br>*zirkone*<br>锆石 | |

Tabelle 3. Ergebnisse der Bodenanalysen (Analysenmethoden: XRD = Röntgendiffraktometrie; XRF = Röntgenfluoreszenzspektroskopie; TS = petrographische Dünnschliffe; FT-IR = Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie

*Table 3. Results of analysis on soil samples (methods of analysis: XRD = X-ray diffraction; XRF = X-ray fluorescence spectroscopy; TS = petrographical thin section; FT-IR = Fourier-Transform-infrared spectroscopy)*

表 3. 上样分析结果(分析方法： XRD =X 射线衍射； XRF = X 射线荧光光谱； TS =岩石薄切片； FT-IR =傅里叶变换红外线光谱测量法)

严苏梅　周铁

# 秦俑遗址霉害调查及防霉剂对比研究


## 摘要

本文报告了秦始皇兵马俑遗址霉害防治研究之前期调查研究及防霉剂对比研究部分的结果。首先对秦俑二号坑霉害原因进行了调查分析；对坑内活动的霉菌种群进行了调查，分离鉴定出霉菌 48 种；确定了其中相对生物含量较高、生长活性较强以及可能产生有机酸或其它有害代谢产物的霉菌 24 种作为受试菌种。通过对国内外防霉剂资料信息的调研，预选了符合文物保护要求的防霉剂 6 种。用这些防霉剂对前述 24 种受试霉菌进行了对比实验，筛选出了适用的防霉剂 4 种。为治理秦俑遗址的霉害，提供了科学依据。霉害是许多文物、遗址损毁的主要因素之一。在已发掘的秦俑一、二、三号坑内均有过不同程度的霉害。其中尤以正在发掘的二号坑霉菌活动非常活跃、霉害最为严重。为了有效地抑制霉菌对秦俑遗址的危害，我们重点对秦俑二号坑的霉害现状以及形成原因进行了全面调查，对不得不采用的防霉剂方法进行了防霉剂的对比实验，在此基础上有针对性地采取了综合性的措施，有效地治理了坑内霉害。下面将着重介绍霉害现状调查及防霉剂的对比实验研究及结果。


## 1. 霉害现状

秦俑二号坑于 1994 年开始挖掘，春末夏初，随着气温升高，坑内开始长霉 (彩图 XX, 1)。坑壁、地面及俑身表面，出现了肉眼可见的霉斑，外形大小在 0.1-1 厘米之间，形态、颜色各异，以灰白色为主，夹杂有黑、绿、黄色等霉斑 (彩图 XX, 3, 4)。这些霉斑逐渐连接成片，坑内宛如结霜一般，多时面积可达两千多平方米 (图 1)。有些地方还长出了蘑菇 (图 2)。每次清扫后不久又长成一层，根据 6-7 月份的观察，其生长周期为 3-5 天。成熟之后在生长表面留下不同色斑，随后又会有新的一层霉迹出现、生长。二号坑大厅内弥漫着浓浓的霉味。

Abb. 1. Schimmelwachstum auf den Erdstegen und an der Wand eines Laufsteges (Zugang für die Archäologen); Grube 2, T17, Bereich D, 09. 12. 1994

*Fig. 1. Fungal growth on the partition walls and on the wall of a walking path (access to the pit for the archaeologists); pit no. 2, T17, area D, Dec. 09, 1994*

图 1. 一过道 (仅供考古学家出入) 壁上的霉害；二号坑，T17，D 区，1994 年 12 月 9 日

**Yan Sumei, Zhou Tie**

# Untersuchungen zum Schimmelbefall in den Gruben der Terrakottaarmee des Qin Shihuang

## Zur Wirksamkeit verschiedener Biozide

# *Investigations on Microbial Activity in the Pits of the Terracotta Army of Qin Shihuang*

## *On the Effectiveness of Various Biocides*

### Einleitung

Schimmel ist einer der wesentlichen Faktoren für die Schädigung und Zerstörung vieler Kulturgüter und Monumente. In den bereits ausgegrabenen Bereichen der Gruben 1, 2 und 3 ist Schimmelbefall in unterschiedlichem Ausmaß aufgetreten. Die Situation in Grube 2, die zur Zeit ausgegraben wird, ist dabei am schlimmsten. Dort wachsen die Schimmelpilze äußerst aktiv. Um den Schimmelbefall in den Gruben der Terrakottaarmee effektiv unter Kontrolle zu bringen, haben wir den gegenwärtigen Schimmelbefall in der Grube 2 und dessen Ursachen umfassend untersucht. Die Biozide, die hier zum Einsatz kommen müssen, wurden im einzelnen getestet und miteinander verglichen. Daraus wurde ein Konzept für die umfangreiche Schimmelbekämpfung entwickelt, mit deren Hilfe der Schimmelbefall in der Grube 2 effektiv eingedämmt werden konnte. An dieser Stelle sollen vor allem die Untersuchung des aktuellen Schimmelbefalls und die Tests der verschiedenen Biozide vorgestellt werden.

Insgesamt wurden 48 verschiedene Arten von Schimmelpilzen festgestellt. Für weitere Untersuchungen wurden davon 24 Arten ausgesucht, die in relativ hohen Konzentrationen auftreten, aktiv wachsen und unter Umständen organische Säure oder andere schädliche Metabolite bilden können. Nach Studien chinesischer und ausländischer Literatur über die Bekämpfung von Schimmelbefall wurden zunächst sechs Biozide ausgewählt, die die Forderungen des Denkmalschutzes erfüllen. Ihre Wirkung auf die oben genannten 24 Schimmelarten wurde getestet und verglichen. Auf dieser Basis wurden vier brauchbare Biozide ausgewählt, was eine Grundlage für die Bekämpfung des Schimmelbefalls in den Gruben der Terrakottaarmee des Qin Shihuang liefert.

### Aktueller Schimmelbefall

Im Jahr 1994 wurde Grube 2 ausgegraben. Ende Frühling/Anfang Sommer begann mit steigenden Temperaturen ein sichtbares Schimmelwachstum in der Grube (Farbtaf. XX, 1). Auf den Oberflächen der Erdstege, des Ziegelbodens und den freigelegten Tonsoldaten zeigt sich der Schimmelbefall in Form von Flecken verschiedener Form und Farbe mit einem Durchmesser von 0,1 bis 1 cm. Die meisten dieser Flecken sind grau und weiß, gemischt mit schwarzen, grünen und gelben Schimmelpilzen (Farbtaf. XX, 3, 4). Diese Schimmelflecken wachsen und bilden allmählich Flächen; es sieht aus, als ob die Grube mit Reif bedeckt wäre (Abb. 1). Im schlimmsten Fall dehnte sich die befallene Fläche über 2 000 $m^2$ aus. An manchen Stellen wachsen sogar Ständerpilze (Basidiomyceten, Abb. 2).

### Introduction

Fungi are one of the major factors responsible for the damage and deterioration of many historic and artistic works and monuments. In the excavated sectors of the pits no. 1, 2, and 3 microbial contaminations have appeared with varying dimensions. The current state of pit no. 2, undergoing excavation, is very serious. Here the fungi are growing at a very rapid pace. In order to effectively control the microbial contamination in the pits of the terracotta army, its causes were examined extensively in pit no. 2. The chosen biocides were tested and compared with each other. According to the results obtained from these tests, a concept was developed for the extensive treatment of the microbial contamination. Due to this treatment, the fungi activity in pit no. 2 could be restrained effectively. In this article the examination of the current microbial contamination, and the tests carried out with various biocides, will be explained.

Altogether 48 different species of fungi were identified. For further investigations a group of 24 fungi species were selected. They appear in relatively high concentrations, grow actively, and can under certain circumstances develop organic acids or other damaging metabolites. After studying Chinese and foreign literature on the treatment of microbial contamination, six biocides that met the requirements for monumental care were chosen. Their effect on the 24 fungi species mentioned above were tested and compared. The results led to the selection of four useful biocides. They serve as a guideline for the treatment of the microbial contamination in the pits of the terracotta army of Qin Shihuang.

### Current microbial contamination

Pit no. 2 was excavated in 1994. Due to increasing temperatures at the end of spring/beginning of summer, a clearly visible fungal growth began in the pit (col. pl. XX, 1). The microbial contamination had developed as spots with different shapes and colours on the surfaces of the partition walls, the brick floor and the excavated terracotta soldiers. The spots were between 0,1 and 1 cm in diameter. Most of these spots are grey and white mixed with black, green, and yellow fungi (col. pl. XX, 3, 4). These fungi spots grow and develop gradually into larger areas making the pit look as if it was covered with frost (fig. 1). In the worst case of microbial contamination the surface area exceeded 2000 $m^2$. In some spots even mushrooms (basidiomycetes) are growing (fig. 2).

After the removal of the fungi, a new mould layer began to develop once again. According to observations in June and July,

二号内霉菌的大面积繁殖造成了以下诸多危害：

I. 直接影响了文物遗址的参观观瞻。

II. 使得俑身及坑内的各种考古学迹象变得模糊不清。

III. 霉菌生长的菌丝体及枯死后留下的色斑污染了文物遗迹，尤其对陶俑、彩绘影响更大。

IV. 霉菌生长的分泌代谢物会对文物遗迹造成危害。霉害现状见后附照片。

## 2. 霉害形成原因

为了搞清秦俑二号坑霉菌大面积快速生长的原因，以便有针对性地采取防治措施，我们对该坑展厅内空气温、湿度，坑内土壤含水量、酸碱度以及有机质含量，菌种来源等理化指标进行了大量的测试调查工作。结论为：

1. 二号坑内空气温、湿度非常适于霉菌生长

该坑自发掘开始九个月的监测资料表明：相对湿度为 52 %-98 % (RH)，日均大多在 80 % (RH) 以上，高于 70 % (RH) 的有 250 多天，高于 80 % 的有 170 多天。温度随季节变化较大，但日变化却很小，日温差一般都在 2° C 以内；气温高于 20° C 的有 110 多天，高于 25° C 有 60 多天。

真菌生长的适宜条件为：气温 20-30° C, 相对湿度 (RH) 60° C 以上。最佳条件为 25-30° C, (RH) 80° C 以上。1 因而，由前述二号坑的温、湿度状况不难看出，二号展坑内的空气温、湿度条件非常有利于真菌微生物生长。

2. 土壤水份含量的情况适于霉菌生长

俑坑中不同质地、不同密度的土的含水率为：18.2-21.1 %，含水饱和率 (土壤实际含水量与饱和含水量之比) 为： 54.2-78 %。一般土壤微生物生长的最适宜条件为：含水饱和率在 60-80 % 之间。2 所以，二号坑的遗迹表面适宜微生物的大量快速生长。

3. 土壤酸度 (PH 值) 适于霉菌生长

对坑内不同种类的土质的 PH 值进行了测试，二号坑土质的 PH 值在 6.2-6.7 之间，绝大多数为 6.2-6.4 (PH)，呈弱酸性质。

土壤中的微生物群落高度依赖于土壤的 PH 值，弱酸性介质中霉菌的丰度最大。霉菌的最佳生长酸度范围为 PH = 4.5-6.5 。[3] 二号坑及地面表层的 PH 值，有利于霉菌生长。

4. 霉菌生长的富营养区

二号坑内的有机物质主要来源于原构筑时大量使用棚木等木质材料，所用的木材最保守的估算也在 1000 立方米以上，因此，在棚木朽迹层以

Abb. 2. Ständerpilze (Basidiomyceten) an einer Zugangsrampe; Grube 2, T16, 04. 04. 1995

*Fig. 2. Mushrooms (basidiomycetes) growing inside one of the ramps; pit no. 2, T16, April 04, 1995*

图 2. 人坑坡道上的蘑菇 (Basidiomyceten)，二号坑，T16，1995 年 4 月 4 日

1 *Wei shengwu xu* 1979.
2 Chen/Li 1979.

*

1 *Wei shengwu xu* 1979.
2 Chen/Li 1979.

*

1 《 微生物学 》，武汉大学、复旦大学生物系合编，高教出版社， 1979 年版。

2 《 土壤微生物学 》，陈华癸、李阜棣等编，上海科技出版社， 1979 年版。

3 同上。

Jeweils kurz nach der Entfernung des Schimmels bildet sich bereits wieder eine neue Schimmelschicht. Nach Beobachtungen im Juni und Juli beträgt die Wachstumsperiode drei bis fünf Tage. Nach dem Abtrocknen des Schimmelbefalls bleiben gefärbte Flecken auf den Oberflächen zurück. Auf diesen ist nach kurzer Zeit erneut ein Schimmelbefall zu beobachten. In der Halle der Grube 2 herrscht ein starker Geruch nach Schimmel.

Der großflächige Schimmelbefall in der Grube 2 hat folgende Schäden verursacht:

1. Das Aussehen der Erdoberflächen und der Ausgrabungsfunde wird beeinträchtigt.
2. Der Pilzbefall verunklärt archäologische Feinstrukturen der Erdoberflächen.
3. Das Pilzmycel und die nach deren Austrocknung zurückbleibenden farbigen Flecken verschmutzen die Oberflächen. Die Terrakottafiguren und deren Farbfassung sind dabei besonders gefährdet.
4. Von den Schimmelpilzen abgesonderte Metabolite können sowohl die Erdstrukturen als auch die Ausgrabungsgegenstände korrosiv schädigen.

**Ursachen des Schimmelbefalls**

Für die Entwicklung entsprechender Bekämpfungsmaßnahmen wurden zuerst die Ursachen großflächigen Schimmelbefalls der Grube 2 untersucht. Dafür haben wir eine Reihe physikalischer und chemischer Faktoren untersucht. Temperatur und relative Luftfeuchte in der Halle wurden gemessen, der Wassergehalt, Säuregrad, Alkaligehalt und Gehalt an organischen Substanzen im Boden der Grube bestimmt sowie die Herkunft und Art des Schimmelbefalls erforscht. Dabei ergaben sich folgende Ergebnisse:

1. Temperatur und Feuchte in der Grube 2 sind äußerst günstig für das Wachstum von Schimmelpilzen. Die Aufzeichnung der Klimawerte aus den ersten Monaten seit Beginn der Ausgrabungen zeigt, daß die relative Feuchte (rF) insgesamt zwischen 52 %-98 % lag, im Durchschnitt meistens über 80 %. An mehr als 250 Tagen betrug sie über 70 % rF, an mehr als 170 Tagen über 80 %. Die Temperatur schwankte ziemlich stark in Abhängigkeit von den Jahreszeiten; die Tagesschwankungen waren aber vergleichsweise gering, im allgemeinen innerhalb von 2° C. An mehr als 110 Tagen lag die Temperatur über 20º C, an mehr als 60 Tagen über 25º C.
   Gute Wachstumsbedingungen für Schimmelpilze sind Temperaturen von 20-30º C und relative Luftfeuchten über 60 %, wobei die optimalen Bedingungen bei 25-30º C und einer relativen Feuchte über 80 % liegen.[1] Die oben genannten Temperaturen und Luftfeuchten, die in der Grube 2 gemessen wurden, lassen erkennen, daß die Bedingungen in der Grube 2 optimal für das Wachstum von Schimmelpilzen sind.
2. Der Wassergehalt des Bodens ist ebenfalls günstig für das Wachstum von Schimmel. Der Wassergehalt des Bodens mit unterschiedlichen Beschaffenheiten und Dichten in der Grube 2 beträgt 18,2-21,1 %, der Sättigungsgrad (das Verhältnis vom gemessenen Wassergehalt des Bodens zum maximalen Wassergehalt) beträgt damit 54,2-78 %. Die idealen Wachstumsbedingungen für normale Mikroorganismen im Boden sind ein Sättigungsgrad zwischen 60 und 80 %.[2] So sind die Bodenoberflächen in der Grube 2 günstig für ein schnelles, großflächiges Wachstum von Mikroorganismen.

the growth period lasted three to five days. After drying of the microbial contamination, coloured spots remained on the surface. Shortly afterwards, a new microbial contamination was again observed on these spots. A strong smell of fungi dominates the hall of pit no. 2.

The microbial contamination, which covers a large surface area caused the following damages:

1. The appearance of the soil surface and the excavated objects has been altered.
2. The microbial contamination visually disturbs structure surfaces of archaeological importance.
3. The mycel and the coloured spots remaining have soiled the surface. The terracotta sculptures and their polychromy are especially jeopardised.
4. The secreted metabolites from the fungi are able to damage ground structures as well as excavated objects through corrosion.

**Causes for the microbial contamination**

To develop appropriate treatments, the sources for the large-scale microbial contamination found in pit no. 2 were examined. A number of physical and chemical factors were investigated. In the hall, the temperature and relative humidity as well as the water content, acid level, and the content of alkaline and organic substances in the ground of the pit were measured. At the same time, the origin and type of microbial contamination were investigated. The following results were acquired:

1. Temperature and humidity in pit no. 2 are very favourable for the growth of fungi. The climate measurements in the first months since the beginning of the excavations show that the relative humidity (rh) ranged between 52 % and 98 %, and averaged over 80 %. In the course of more than 250 days it was above 70 %, and in more than 170 days it averaged more than 80 %. The temperature varied strongly depending on the season, whereas the fluctuations throughout the day were comparatively lower, differing within a 2° C range. In over 110 days, the temperature was above 20º C and in over 60 days, it was above 25º C.
   Favourable growing conditions for fungi are temperatures ranging from 20° C to 30º C and a relative humidity of over 60 %, whereas the best conditions lie between 25° C and 30º C and the relative humidity reaching above 80 %.[1] The temperatures and humidity measured in pit no. 2 that were mentioned above, indicate that the conditions there are optimal for the growth of fungi.
2. The ground water content is also ideal for the growth of fungi. The water content of the ground with its differing composition and density in pit no. 2 ranges from 18,2-21,1 %. The saturation level (the proportion of water content measured in the ground to the maximum water content) ranges from 54,2-78 %. The ideal growing conditions for common microorganisms in the ground is a saturation level between 60 % and 80 %.[2] This means that the ground surfaces of pit no. 2 are favourable for a rapidly growing, large-scale microorganism contamination.
3. The acid level of the ground (pH level) is also favourable for the growth of fungi. This led to the measurement of the pH level in the pit's different soil types. The results show that the levels range from 6,2 and 6,7, but lie mostly between 6,2 and 6,4. The ground definitely shows an acidic character.

下砖铺层以上的土壤中含有大量的有机物；其次，二号坑原地表经济林植物发达的根系（见后附照片），也是坑中有机物的来源之一（图 3）。所以，二号坑是霉菌生长的富营养区和理想的场所。

5. 菌种来源

土壤中生长的微生物在整个土壤中不是均匀分布的，土壤真菌主要分布在土表层 10-30 厘米以上，30 厘米以下则较少（如表 1）。[4]

二号坑发掘之初便用机械一次性将约 50 厘米的表面耕土层全部取走，然后又不断下挖。我们发现：刚暴露的新土层表面立即用塑料薄膜覆盖，在春末及夏初可保持近两个月不长霉。因而，坑中原有菌种当不是造成霉菌大量快速生长的主要种源。

二号坑内不同断面、不同位置、不同季节的空气菌落采样结果（见表 2）表明：二号坑展厅内空气菌落总体处于较高水平，不同断面以一层平面（参观游客主要活动区）明显多于坑内和楼上通道。在已测定的三个季节中，以春季菌落数最高，秋季稍次(游客人数较多的两个季节)，夏季最少。因此不难得出下述结论：引起二号坑内霉菌大量快速生长的菌种种源主要是空气带入和游人带入。这与我们以往在一、三号坑及室外测定结果一致。[5]

另外，我们在二号坑现场工作中还发现，发掘之初，坑中一些部位生霉先从有树根的部位发起，即使象前述用塑料膜遮盖后，有树根的地方也会很快生霉，并且树根多的部位蘑菇的生长也非常活跃。因而，植物根系也会带入真菌菌种，而且还是微生物生长的高营养区。

总之，造成俑坑内霉菌大量、快速生长的主要菌种来源是空气带入和游客带入；植物根系不但会带入菌种，而且其周围还是真菌生长的高营养区。

| Tiefe von der Oberfläche [cm]<br>*depth from surface [cm]*<br>离表面的深度（厘米） | Anzahl der Schimmelpilze [cfv/g Boden]<br>*amount of fungi [cfv/g soil]*<br>真菌（个/克） |
|---|---|
| 3-8 | $1.19 \times 10^5$ |
| 35-40 | 14 000 |
| 135-145 | 3 000 |

Tab. 1. Anzahl der Schimmelpilze in verschiedenen Bodentiefen
*Tab. 1. Amount of fungi depending on the ground depth*
表 1. 真菌数与地层深度的关系

Abb. 3. Reste von Baumwurzeln in der Erde; Grube 2, T17, Bereich A, 09.12.1994
*Fig. 3. Roots from trees in the soil; pit no. 2, T17, area A; Dec. 09, 1994*
图 3. 土壤中残留的树根：二号坑，T17，A 区，1994 年 12 月 9 日

## 3. 霉害防治措施的选择

根据二号坑霉害原因的调查结果，要长期、根本防治霉害，当然是改善环境，降低空气温湿度，减低土质、陶质含水率。然而，对于面积约 8000 平方米，通风条件不是太好，内部又进行着大面积发掘的二号坑展厅来讲，采取各种改善环境的方法均不能很快奏效。另外，若环境变化过于剧烈，土遗迹失水过快，不利于发掘工作，还会造成土遗迹干裂，彩绘脱落等问题。因此，在不断改善环境的同时，还必须采取其它措施，如喷洒防霉剂等，才能有效地控制住霉害。那么，喷洒防霉剂作为主要措施之一，选择适宜的防霉剂则是非常重要的。

3 Chen/Li 1979.
4 Ebd.
5 Qinyong xiao qihou yanjiu baogao 1996; Xie/Zhou u. a., 1991.

*

3 Chen/Li 1979.
4 Ibid.
5 *Qinyong xiao qihou yanjiu baogao* 1996; Xie/Zhou et al. 1991.

*

4 同上。

5 《秦俑小气候研究报告》，陕西省环保所与秦俑馆合作项目，1996 年；《秦俑二号坑防霉保护初探》，谢伟、周铁等，发表于 1991 年第五期《考古与文物》。

3. Der Säuregrad des Bodens (pH-Wert) ist ebenfalls günstig für das Wachstum von Schimmelpilzen. Der pH-Wert der verschiedenen Erdsorten in der Grube wurde untersucht. Er liegt zwischen 6,2-6,7, meist bei 6,2-6,4. Der Boden zeigt einen sauren Charakter.
   Das Wachstum von Mikroorganismen ist sehr vom pH-Wert des Bodens abhängig. Saure Bedingungen sind für das Wachstum von Schimmel von Vorteil. Am günstigsten für das Wachstum sind dabei pH-Werte von 4,5-6,5.[3] Der pH-Wert der Bodenoberfläche der Grube 2 begünstigt somit das Wachstum von Schimmelpilzen.
4. Nährstoffreiche Zone für das Wachstum der Schimmelpilze: Organische Substanzen in der Grube 2 stammen hauptsächlich von den Balken und Hölzern, die beim Bau der Gruben eingesetzt wurden. Die Gesamtmenge an Holz wird auf mindestens 1000 $m^3$ geschätzt. Deshalb enthält der Boden große Mengen von organischen Substanzen in dem Bereich zwischen Balkendecke und Ziegelboden. Weitherhin bilden Wurzeln eine Quelle für organische Substanzen in der Grube, die von den Bäumen stammen, die früher in diesem Areal kultiviert wurden (Abb. 3). Dadurch ist die Grube 2 eine nährstoffreiche und ideale Zone für das Wachstum von Schimmelpilzen.
5. Ursprung des biologischen Befalls (Bakterien und Pilze): Die organischen Substanzen im Boden sind nicht gleichmäßig verteilt. Die Pilzsorten im Boden sind hauptsächlich in den oberen 10 bis 30 cm der Oberflächenschicht zu finden, während sie unter 30 cm selten erscheinen (Tab. 1).[4]

Zu Beginn der Ausgrabung in Grube 2 wurde in einem einzigen Arbeitsschritt eine 50 cm starke Schicht des oberflächlichen Ackerbodens abgetragen. Die Ausgrabung wurde anschließend fortgesetzt. Wir stellten fest, daß die frisch freigelegte Schicht Ende Frühling/Anfang Sommer gut zwei Monate schimmelfrei blieb, wenn die Oberfläche sofort mit der Plastikfolie zugedeckt wurde. Deswegen können die vor der Ausgrabung in der Grube vorhandenen Bakterien und Pilze nicht die hauptsächlichen Verursacher des schnellen Wachstum von Schimmelpilzen sein.

Eine Probenahme der luftgetragenen Bakterien wurde auf unterschiedlichen Ebenen an Meßstellen verschiedener Himmelsrichtungen in der Grube 2 und zu verschiedenen Jahreszeiten durchgeführt. Die in der Tabelle 2 zusammengestellten Meßwerte zeigen deutlich, daß sich in der Ausstellungshalle der Grube 2 insgesamt relativ viel luftgetragene Bakterien befinden. Unter den verschiedenen Ebenen weist das Erdgeschoß (Hauptbereich der Besucher) deutlich mehr Bakterien auf als der tiefere Bereich in der Grube und der obere Umgang. Im Bezug auf die untersuchten Jahreszeiten läßt sich feststellen, daß im Frühling am meisten luftgetragene Bakterien gemessen wurden, im Herbst weniger und im Sommer am wenigsten. Herbst und Frühling sind die Jahreszeiten mit den höchsten Besucherzahlen. Daraus ergibt sich, daß die Bakterien möglicherweise einen Nährstoffbeitrag zum Wachstum des Schimmels in der Grube 2 leisten und hauptsächlich mit der Luft und von den Besuchern aus dem Außenberich eingetragen werden. Dies bestätigt unser Ergebnis von Messungen, die früher in Grube 1 und 3 sowie im Außenbereich gemacht wurden.[5]

Weiterhin konnten wir zu Beginn der Ausgrabung feststellen, daß der Schimmelbefall an manchen Stellen zuerst dort entstand, wo Baumwurzeln waren. Auch wenn die Erde wie oben beschrieben mit Plastikfolie abgedeckt wurde, befielen Schimmelpilze rasch den Wurzelbereich. Dort wuchsen auch makoskopisch sichtbare Ständerpilze. Daher können die Wurzeln

The growth of microorganisms depends greatly on the ground's pH level. Acidic conditions are very advantageous for its growth. The best pH growth levels lie between 4,5 and 6,5.[3] Consequently, the ground surface pH levels of pit no. 2 are favourable for fungal growth.

4. Nutriment-rich area for fungal growth: Organic substances in pit no. 2 originate mainly from beams and other wood used for the construction of the pits. The total amount of wood used is estimated at 1000 $m^3$. This is the reason why the ground contains such large amounts of organic substances in the area between the beam ceiling and the brick ground. In addition, roots originating from trees cultivated in this area in earlier times are also sources for organic substances (fig. 3). Thus, pit no. 2 is a nutriment-rich and ideal habitat for the growth of fungi.
5. Origin of microbial contamination (bacteria and fungi): The organic substances in the ground are not spread out evenly. The fungi species in the ground are mainly situated in the upper 10 to 30 cm of the surface layer. They are rarely found below 30 cm (see tab. 1).[4]

When the excavations in pit no. 2 began, a soil layer (50 cm thick) was removed. Shortly afterwards the excavations were resumed. It was noticed that if the soil layer, freshly uncovered, was immediately spread over with a plastic sheet, the surface remained free of fungi contamination for at least 2 months. Therefore, the bacteria and fungi located in the pit before the excavation cannot be mainly responsible for the rapid growth of new fungi contamination.

Samples of airborne bacteria were taken throughout the year at different levels with measuring stations pointed in different directions in pit no. 2. The measurement results in tab. 2 clearly show that a relatively large amount of airborne bacteria is present in the exhibition hall of pit no. 2. From all levels in the hall, the ground level (main area for visitors) proved to be the most contaminated area in comparison to the pit itself and the upper level. The test also clearly showed that the most airborne bacteria were measured in spring. In autumn the amount decreased, and during the summer the number of bacteria sank to its lowest level. In autumn and spring the greatest number of visitors are registered. This could mean that the bacteria might contribute to the nutriments necessary to support fungi growth in pit no. 2. The bacteria was probably transported in by air and by visitors coming in from outside. This confirms the results of earlier measurements done in the pits no. 1 and 3, as well as outside.[5]

Likewise, at the beginning of the excavations it was found that microbial contamination had began in some areas where tree roots used to be present. Even when the soil was protected with a plastic sheet, the microbial contamination of the tree roots occurred immediately. Even macroscopically visible mushrooms had grown here. That is why plant roots can also be the origin for fungi contamination. They are very nutriment-rich areas for microorganism growth.

## Conclusion

The air and visitors are mainly responsible for the transport of microbial-organic substrates. These substrates support the rapid, immense growth rate of fungi in pit no. 2. The plant roots in the ground are able to transport bacteria and fungi since the surrounding area is very nutriment-rich.

## 4. 防霉剂的对比研究

### 4.1 确定受试菌种

#### *4.1.1. 二号坑内霉菌类群的调查*

为了掌握二号坑内霉菌的类群，以便有针对性地使用特效防霉剂，我们在 1995 年 5 月 - 1996 年 10 月分春、夏、秋、冬四个不同季节，以秦俑馆二号坑展厅内不同断面的空气、不同区域的土壤和不同地点生有霉斑的俑体表面为对象多次采样分析，共获得霉菌纯培养 432 号，计 125 株，对其进行分离鉴定，共分离鉴定出霉菌 48 种。其中结合菌亚门 6 种，子囊菌亚门 23 种，半知菌亚门 12 种。

数理统计表明：青霉 (Penicillium)、曲霉 (Aspergillus)、根霉 (Rhizopus)、木霉 (Trichoderma)、头孢霉 (Cephalasper) 占整个种类的 70 %以上，无论从数量、种类上都最多。它们是俑坑内的主要霉菌种群。

#### *4.1.2. 受试菌种*

根据前项调查研究结果，我们选用了二号坑中生物含量较高的优势种群以及能产生毒害代谢产物的菌种 24 种，(见表 3)，作为防霉剂对比实验的受试菌种。

### 4.2. 防霉剂

#### *4.2.1. 防霉剂的筛选*

秦俑二号坑是一个现已处于展览厅内的大型文物遗址，开始发掘不久，采取了边发掘边展览的形式。二号坑展览大厅内既是正在进行着大规模发掘的考古工地，又是每天有众多观众参观、游览的场所。若在二号坑内施用化学药品防霉，所用防霉剂及其溶剂就必须满足下列要求：

1. 广谱、高效、长效。
2. 低毒、低刺激性。
3. 不影响文物、遗迹的质地和外观。
4. 不会对环境造成污染。

根据以上要求，我们查阅了大量的文献资料和国内外最新的防霉剂信息，预选出了 TBZ、霉敌、W800、BCM 等 6 种防霉剂，其基本性能见表 4：

TBZ 是一种高效、低毒、广谱的防毒剂，属咪唑类化合物，其耐热性为 300° C，在酸、碱条件下不会分解，难溶于水，微溶于一些有机溶剂。最重要的是其杀菌范围很广，抑菌效果很好，日本井上微生物灾害研究所及美国努克研究所实验 TBZ 对多种微生物的

| | Frühling<br>*Spring*<br>春季 | Sommer<br>*Summer*<br>夏季 | Herbst<br>*Autumn*<br>秋季 |
|---|---|---|---|
| in der Ausgrabung<br>*in the excavation area*<br>坑内 | 76 | 60 | 90 |
| Besichtigungsebene<br>*level of viewing*<br>参观平面 | 132 | 90 | 104 |
| Obergeschoß<br>*upper floor*<br>楼上 | 78 | 67 | 76 |

Tab. 2. Zahl der luftgetragenen Bakterien in Grube 2 in verschiedenen Ebenen und Jahreszeiten (Durchschnitt der Anzahl/Behälter)
*Tab. 2. Number of air carried bacteria in pit no. 2 on different levels in different seasons (average in number in container)*
表 2. 秦俑二号坑不同位置、不同季节霉菌菌落数 (平均值:个/皿)

| | | % der Gesamtzahl<br>*% of total amount*<br>占总株数 % |
|---|---|---|
| A. versicolor | 杂色曲霉 | 4.8 |
| A. oryzae | 米曲霉 | 4.0 |
| Cladosporium herbarum | 腊叶芽枝霉 | 0.8 |
| A. alternata | 互隔交链孢霉 | 4.0 |
| P. varioti | 宛氏拟青霉 | 4.0 |
| Trichoderma viride | 绿色木霉 | 0.8 |
| A. niger | 黑曲霉 | 4.0 |
| P. citrinum | 桔青霉 | 0.8 |
| A. glaucus | 灰绿曲霉 | 3.2 |
| A. flavus | 黄曲霉 | 0.8 |
| P. cyclopium | 圆弧青霉 | 1.6 |
| R. stolonifer | 葡枝根霉 | 4.8 |
| R. arrhizus | 少根根霉 | 4.0 |
| R. chinensis | 华根霉 | 4.0 |
| P. chrysogenum | 产黄青霉 | 4.0 |
| T. koningii | 康宁木霉 | 5.6 |
| G. roseum | 粉红枯帚霉 | 2.4 |
| F. moniliforme | 串珠镰刀菌 | 0.8 |
| S. chrysospermum | 黄珠瘤孢菌 | 0.8 |
| S. atra | 黑葡萄穗霉 | 2.4 |
| P. herguei | 郝克青霉 | 3.2 |
| C. acremonium | 顶头孢霉 | 3.2 |
| A. nidulans | 构巢曲霉 | 0.8 |
| F. camptoceras | 弯角镰刀菌 | 0.8 |

Tab. 3. In Grube 2 nachgewiesene Schimmelpilzarten (alle giftig)
*Tab. 3. Species of fungi determined in pit no. 2 (all are poisonous)*
表 3. 防霉剂对比试验所用 24 种二号坑有毒受试菌种

der Pflanzen ebenfalls Pilzbefall verursachen, sie sind ein sehr nährstoffreicher Bereich für das Wachstum von Mikroorganismen.

**Schlußfolgerung**

Die mikrobiell-organischen Substrate, die das schnelle, gewaltige Wachstum des Schimmelbefalls in der Grube 2 unterstützen, werden hauptsächlich mit der Luft und von Besuchern eingetragen; im Boden vorhandene Pflanzenwurzeln können Bakterien und Pilze hineinbringen, da der umgebende Bereich weiterhin eine sehr nährstoffreiche Zone ist.

**Wahl der Maßnahmen zur Bekämpfung des Schimmelbefalls**

Den Untersuchungsergebnissen zur Ursache des Schimmelbefalls in der Grube 2 zur Folge müssen die Bedingungen der Umgebung verbessert werden, d. h. die Temperatur und die Luftfeuchte sowie der Wassergehalt von Boden und Terrakotta müssen reduziert werden, wenn der Schimmelbefall langfristig und grundlegend bekämpft werden soll. Alle zur Verbesserung dieser Faktoren möglichen Maßnahmen können jedoch in absehbarer Zeit keine Erfolge bringen, da die Halle über der Grube eine Grundfläche von ca. 8 000 $m^2$ besitzt und besonders auch, da gegenwärtig Ausgrabungen in großem Umfang stattfinden. Eine zu radikale Entfeuchtung würde einen zu raschen Wasserverlust der Erde und der Fundstücke bewirken. Dies führt nicht nur zur Erschwerung der Ausgrabungsarbeit, sondern auch zur Bildung von Rissen in der Erde und zum Abblättern der Farbfassung. Deshalb müssen während der ständigen Verbesserung der klimatischen Bedingungen auch andere Maßnahmen, z. B. Biozidbehandlungen, getroffen werden, damit der Schimmelbefall effektiv unter Kontrolle gebracht werden kann. Eine der Hauptmaßnahmen ist die Verwendung der Biozide. Dabei ist es wichtig, geeignete Biozide auszuwählen.

**Untersuchung und Vergleich verschiedener Biozide**

Bestimmung der vorhandenen Mikroorganismen

*Untersuchung der Sorten der Schimmelpilze*

Von Mai 1995 bis Oktober 1996 haben wir in vier verschiedenen Jahreszeiten mehrmals Proben in der Halle der Grube 2 genommen, um die Schimmelarten festzustellen und gezielt das spezifisch wirksame Biozid einzusetzen. Die Zielgruppen waren Luft in unterschiedlichen Ebenen, Erde und Terrakottafiguren an verschiedenen Stellen, deren Oberfläche Schimmelflecken aufwiesen. Dabei wurden insgesamt 432 Reinkulturen gewonnen, die als 125 Einzelstämme charakterisiert wurden. Es wurden insgesamt 48 Sorten von Schimmelpilzen festgestellt, darunter 6 Sorten von Zygomycotina, 23 Sorten von Ascomycota und 12 Sorten von Deuteromycota.

Statistisch gesehen nahmen Penicillium, Aspergillus, Rhizopus, Trichoderma und Cephalasper über 70 % der Gesamtmenge ein, sie tauchten sowohl in der Menge als auch in der Art am meisten auf und waren die Hauptarten der Schimmelpilze in der Grube.

**Choice of treatment to control the microbial contamination**

According to the examination results concerning the causes of fungi contamination in pit no. 2, the surrounding conditions have to be improved. This means that the temperature and humidity as well as the water content of the ground and terracotta sculptures have to be reduced in order to successfully control the fungi contamination on a long-term basis. All methods used to improve and control these factors cannot achieve positive results in a certain time period because the hall above the pit has a floor area of c. 8 000 $m^2$. Furthermore, the current large-scale excavations also hinder an improvement of these factors. A radical dehumidification would cause an extremely rapid loss of water in the ground and the excavated objects. This would not only impede the excavations but would also lead to the development of cracks in the soil and the flaking of the polychromy. Therefore, during the course of the constant improvement of climate conditions, other measures such as a biocide treatment, have to be carried out in order to keep the microbial activity under control. One of the most significant measures is the use of biocides. For this reason, it is important to choose the most effective ones.

**Investigation and comparison of different biocides**

Identification of the existing microorganisms

*Investigation of fungi species*

A number of samples were taken from the hall of pit no. 2 during the four different seasons (from May 1995 to October 1996). This was undertaken in order to identify the fungi species so that a specific and effective biocide could be selected. The target groups were air at different levels, soil and terracotta sculptures at varying locations which showed spots on the surface caused by fungi contamination. In the course of the examination, 432 pure cultures were grown from which 125 single families were characterized. From these families altogether 48 fungi species were identified, from which six belonged to the Zygomycotina family, 23 to the Ascomycota family, and twelve to the Deuteromycota family. The statistics show that Penicillium, Aspergillus, Rhizopus, Trichoderma, and Cephalasper made up 70 % of the total amount. They were the main, most common species found in the pit.

*The fungi species chosen for experimental use*

On the basis of these results, 24 fungi species from pit no. 2 were chosen for treatment with biocides. The chosen fungi appear in high concentrations and possibly could cause material damage (tab. 3).

Biocides

*Choice of biocides*

Pit no. 2 of the terracotta army is a large underground area with numerous excavated objects protected by an exhibition hall. This hall was opened to the public shortly after the beginning of the excavations. The exhibition hall is therefore not only a place for excavations, but also a sightseeing attraction frequented by

| Handelsname<br>*trade name*<br>品名 | Handelsform<br>*purchase form*<br>状态 | Toxizität $LD_{50}$<br>*toxicity* $LD_{50}$<br>毒性 $LD_{50}$ | Stabilität<br>*stability*<br>稳定性 |
|---|---|---|---|
| TBZ | farblose durchsichtige Kristalle<br>*colourless transparent crystals*<br>无色透明结晶 | >3600 mg/kg | durch Säuren und Alkalien nicht zersetzt, hitzebeständig bis 300° C<br>*not decomposed by acids and alcalines, heat proof up to 300° C*<br>酸碱不分解，耐热 300° C |
| Meidi<br>霉敌 | weißes oder hellgelbes Pulver<br>*white or light yellow powder*<br>白色或淡黄色粉末 | >2000 mg/kg | säuren- und alkalienbeständig, hitzebeständig bis 120° C<br>*acid and alcali proof, heat proof up to 120° C*<br>耐酸碱、耐热 120° C |
| W800 | weiße, cremige Dispersion<br>*white, creamy dispersion*<br>白色膏状 | 1800 mg/kg | pH: 5-10, hitzebeständig bis 120° C<br>*pH 5-10, heat proof up to 120° C*<br>PH: 5-10, 耐热 120° C |
| BCM | weiße, cremige Dispersion<br>*white, creamy dispersion*<br>白色膏状 | >1500 mg/kg | säure- und alkalienbeständig, hitzebeständig bis 180 °C<br>*acid and alcali proof, heat proof up to 180 ℃*<br>耐酸碱、耐热 180 °C |

Tab. 4. Eigenschaften von vier der ausgewählten Biozide
*Tab. 4. Properties of four of the selected biozides*
表 4. 所选四种发霉剂的性能

| Biozid / Lösungsmittel<br>*biozide / solvent*<br>防霉剂及溶剂 | Konzentration<br>*concentration*<br>浓度 [ppm] | pH-Wert<br>*pH value*<br>PH 值 | Ansatz<br>*preparation*<br>溶解方式 |
|---|---|---|---|
| TBZ / Ethanol<br>TBZ / 乙醇 | 3000 | 6.0 | in 95 %igem Ethanol auflösen<br>*dissolve in ethanol (95 %)*<br>用 95 %的乙醇溶解 |
| TBZ / D- Glukosesäure<br>*TBZ / D-glucose acid*<br>TBZ /D 葡萄糖酸 | 3000 | 4.5 | in D-Glukosesäure auflösen und auf 75° C erwärmen<br>*dissolve in D glucsoe acid and heat up to 75° C*<br>用 8 %D-葡萄糖酸溶解，加热至 75° C |
| Meidi / Ethanol<br>霉敌 / 乙醇 | 3000 | 6.0 | in 95 %igem Ethanol auflösen<br>*dissolve in ethanol (95 %)*<br>用 95 %的乙醇溶解 |
| Meidi / $H_2O$<br>霉敌 / $H_2O$ | 3000 | 6.5 | in destilliertem Wasser auflösen und auf 75° C erwärmen<br>*dissolve in distilled water and heat up to 75° C*<br>用蒸馏水溶解加热至 75° C |
| W800 / $H_2O$ | 3000 | 6.5 | in destilliertem Wasser bei Raumtemperatur auflösen, Emulsion herstellen<br>*dissolve in distilled water at room temperature, produce emulsion*<br>用蒸馏水溶解，室温，制成乳浊液 |
| BCM / $H_2O$ | 3000 | 6.5 | in destilliertem Wasser bei Raumtemperatur auflösen, Emulsion herstellen<br>*dissolve in distilled water at room temperature, produce emulsion*<br>用蒸馏水溶解，室温，制成乳浊液 |
| Aldrich / $H_2O$ | 3000 | 6.0 | in destilliertem Wasser auflösen und auf 75° C erwärmen<br>*dissolve in distilled water and heat up to 75° C*<br>用蒸馏水溶解加热至 75° C |

Tab. 5. Für Versuchsreihen ausgewählte Biozide, Ansatz für die Verwendung
*Tab. 5. Biozides selected for test series, preparation for application*
表 5. 实验所用发霉剂、溶剂和溶解方式

6 MA ZHENYING 1988.

*

6 MA ZHENYING 1988.

*Die für Versuche ausgewählten Sorten von Pilzen*

Aufgrund dieses Ergebnisses haben wir 24 Sorten von Pilzen aus der Grube 2 für die Versuche mit Bioziden ausgesucht (Tab. 3), da sie in hohen Konzentrationen auftreten und materialschädigende Wirkung besitzen.

Biozide

*Auswahl der Biozide*

Die Grube 2 der Terrakottaarmee ist eine große unterirdische Anlage mit zahlreichen Fundstücken, die heute mit einer Ausstellungshalle überdacht ist. Kurz nach Beginn der Ausgrabung wurde die Halle für die Öffentlichkeit zugänglich gemacht. Die Ausstellungshalle ist somit sowohl Ort archäologischer Grabungen, als auch täglicher Besichtigungen durch ein zahlreiches Publikum. Chemikalien zur Bekämpfung des Schimmels in der Grube 2 müßten deshalb folgende Forderungen erfüllen:

1. breites Wirkungsspektrum, d. h. stark und langanhaltend wirksam;
2. geringe Giftigkeit für Menschen und wenig reizend;
3. keine Beeinträchtigung von Qualität und Aussehen der Kulturgüter und Erdstrukturen;
4. keine Belastung der Umwelt.

Diesen Forderungen entsprechend haben wir zahlreiche Literatur und die neuesten Informationen aus dem Ausland über Biozide studiert. Danach wurde eine Vorauswahl von insgesamt sechs Bioziden (TBZ, Meidi, W800 und BCM u. a) getroffen, deren Eigenschaften in Tabelle 4 zusammengefaßt sind.

Das Biozid TBZ ist hochwirksam und wenig giftig und besitzt ein breites Wirkungsspektrum. Chemisch gehört es zu den Imidazol-Verbindungen. Weiterhin ist es hitzebeständig bis 300° C, und wird durch Säuren und Alkalien nicht zersetzt. TBZ ist in Wasser schwer löslich und in bestimmten organischen Lösungen wenig löslich. Seine wichtigste Eigenschaft ist seine große Desinfektionsfähigkeit und seine gute bakteriostatische Wirkung. Das Jingshang Institut für mikrobiologischen Befall in Japan und das Nuke Institut in den USA haben TBZ in bezug auf die Minimalhemmkonzentration gegenüber vielen Mikroorganismen untersucht. Das Ergebnis zeigt: Die Minimalhemmkonzentration von TBZ beträgt gegenüber vielen Sorten von Pilzen wie Aspergillus, Penicillium, Trichoderma, Macor sp., Cephalasper, Fusarium u. a. durchschnittlich unter 20 ppm. Die Toxizität des TBZ ist sehr gering, seine $LD_{50}$ beträgt: 3 600 mg/kg für weiße Labormäuse, 3 100 mg/kg für weiße Laborratten, 3 800 mg/kg für Kaninchen.[6] Der TBZ-Test mit Menschen hat gezeigt, daß keine anormalen körperlichen Veränderungen nach 2 Jahren feststellbar waren, nachdem jede Versuchsperson pro Tag 4 g TBZ eingenommen hatte. 200 Leute haben an diesem Test teilgenommen.

Meidi (= Schimmelfeind) ist ein von der Nordwest Universität Xian in jüngster Zeit entwickeltes Biozid mit breitem Spektrum, das hochwirksam und wenig giftig ist. Chemisch gehört es zu den heterocyclischen Verbindungen. Es hat eine hohe chemische Stabilität und wirkt leicht reizend. Es ist wenig löslich in Wasser, die höchste Löslichkeit bei Zimmertemperatur beträgt 5000 ppm, während die Löslichkeit beim Erwärmen erhöht werden kann. In Ethanol und anderen organischen Lösungen ist es vollständig löslich. Das Institut für die vorbeugende Medizin der medizinischen Hochschule Xian und die Sanitäts- und Quarantänestation der Provinz Shaanxi führten in ihrem physi-

many visitors. For this reason, the fungi to be treated with the chemicals in pit no. 2 have to meet the following requirements:

1. Broad spectrum of effectiveness (strong and prolonged effect);
2. Minimal poisonous effect for people with minimal irritation;
3. Cannot damage nor impair the quality and appearance of the monuments, soil structures and surfaces;
4. Environmentally friendly.

According to these demands, numerous articles and the newest information concerning biocides from abroad have been studied. Afterwards a pre-selection of six biocides (e. g. TBZ, Meidi, W800, and BCM) took place. Their characteristics are summarized in tab. 4.

The biocide TBZ is very effective and not very poisonous. It possesses a broad spectrum of effectiveness and has a chemical structure belonging to the Imidazol compounds. Furthermore, it is heat-resistant at temperatures reaching 300° C, and cannot be decomposed by acids or alkalis. TBZ is not readily soluble in water or in certain organic solutions**.** The most important characteristics are its disinfection capabilities and its good bacteriostatic effect. The Jingshang Institute for Microbiological Contamination in Japan and the Nuke Institute in the USA have examined TBZ because of its minimal inhibitory concentration concerning numerous microorganisms. The result shows: the minimal inhibitory concentration of TBZ towards Aspergillus, Penicillium, Trichoderma, Macor sp., Cephalasper, and Fusarium averages under 20 ppm. The toxicity of TBZ is very low. The $LD_{50}$ amounts to: 3600 mg/kg for white laboratory mice, 3100 mg/kg for white laboratory rats, and 3800 mg/kg for rabbits.[6] The TBZ-test on humans showed that no abnormal changes took place in the body after 2 years. The 200 people that were tested had consumed 4 g of TBZ daily.

Meidi (= fungi enemy) is a new biocide developed at the Xi'an Northwest University. It has a broad spectrum, high effectiveness, and is only slightly poisonous. According to its chemical structure, it belongs to the heterocyclic compounds. It possesses a high chemical stability and has a slight irritational effect. It is only slightly soluble in water. The maximum solubility at room temperature amounts to 5000 ppm, whereas the solubility may be increased by heating the solution. It is totally soluble in ethanol and other organic solutions. The Institute of Preventive Medicine at the Xian Medical University and the Shaanxi Medical and Quarantine Station conducted physical and chemical tests on toxicity and food hygiene. During these tests they also checked the toxicity of rats that were fed Meidi during a total of 90 days. According the evaluation of all data, the highest dose of Meidi that can be given to the rats without any harmful effects is 32,4 mg/kg per weight/day. A dose of pure Meidi under 50.62 mg/kg did not cause any malformation. Today the biocide Meidi is used in many ways in agriculture, medicine and industry as well as other fields for the treatment of fungi. It is also used for rot protection.

Mergal W800 is a German biocide originating from Zineb compounds. This product can be acquired as a creamy dispersion or suspension. It can be used by pH-values ranging from 5 to 10 and is stable at a temperature of 120° C. The oral $LD_{50}$ amounts to 1800 mg/kg (for rats). The effect of the product is weaker than TBZ and Meidi. In practice it is mostly mixed with other biocides.

The German chemical firm Troy produces Mergal BCM-paste with a chemical composition of benzimidazol derivatives. The product is a white emulsion with a low viscosity. It is resistant to

最低抑制浓度 (MIC) 表明： TBZ 对曲霉、青霉、木霉、毛霉、头孢霉、镰刀霉菌等多数属种的最低抑制浓度均在 20 ppm 以下。[6] TBZ 的毒性很小，它对几种动物的急性口服 $LD_{50}$ 如下：

小白鼠: 3600 mg/kg; 大白鼠: 3100 mg/kg; 兔子: 3800 mg/kg 。其用于人体的实验得出，每人每天口服 4 克 TBZ, 2 年后完全没有发生身体异常，被检者涉及 200 人。

“霉敌”是西安西北大学新开发生产的一种高效、低毒、广谱防毒剂，属杂环类化合物。化学稳定性高。有轻微刺激性。微溶于水，常温下最大溶解度为 5000 ppm ，加热溶解度增大。完全溶于乙醇等有机溶剂中。

西安医科大学预防医学系和陕西省卫生防疫站的“理化毒理检验报告”及“食品卫生检验报告”结论为：据对大鼠 90 天喂养试验的各项观察指标结果的综合分析，霉敌对大鼠的最大无作用剂量为 32.4 mg/kg 体重/日，霉敌纯品在 50.62 mg/kg 体重以下剂量范围无致畸胎作用。霉敌目前已广泛用于农业、医学、工业等领域的防霉防腐。

MERGAL W800 是德国生产的一种代森锌类防霉剂。产品为膏状，水基分散型。适用的 PH 值为: 5-10, 120° C 以下稳定。毒性指标为 $LD_{50}$oral: 1800 mg/kg ，单独效能不如 TBZ 和霉敌，主要考虑用于复配。

MERGAL BCM paste ，是德国 Troy 化学公司生产的苯基咪达唑类防腐剂，产品为白色低黏度膏状物，水基分散型，耐酸碱， 180° C 以下稳定，广谱、高效、低毒 ($LD_{50}$>15000 mg/kg)。

### *4.2.2. 防霉剂对比实验*

用以上防霉剂分别对前述 24 种受试菌种进行最大抑菌圈的实验，所用防霉剂、溶剂及溶解方式见表 5 。

(1). 用以上 4 种防霉剂 (浓度均为 3000 ppm) 对二号坑的混合霉菌采用无菌操作法做了最大抑菌圈的实验 (菌种孢子悬浮液含量 $10^5$-$10^6$ 个/ml ，培养基 10ml/培养皿，∅＝9 cm ，接种量为 1 ml/皿，培养时间 5-7 天，培养温度 28° C)。结果如表 6 。

表 6 的数据表明： TBZ 及霉敌的总体防霉效果优于其它二种，因此，我们先用 TBZ 和霉敌分别对上述 24 种菌种做了最大抑菌圈的实验。

(2). 分别用 TBZ-乙醇、 TBZ-D-葡萄糖酸、霉敌-乙醇、霉敌-$H_2O$ 等四种溶液 (浓度、操作方法同上)、对前述 24 种霉菌进行了最大抑菌圈的抑菌实验 (图 4, 5)。

(3). 接着我们又做了 W800 和 BCM 对同样 24 种霉菌的最大抑菌圈的实验，条件方法同前，实验结果如表 7 。

6 《 防霉剂手册 》，马震瀛编，轻工业出版社， 1988 年版。

| | Hemmhof [⌀ cm]<br>*zone of inhibition [⌀ cm]*<br>抑菌圈 cm |
|---|---|
| TBZ / Ethanol<br>TBZ / 乙醇 | 3.5 |
| Meidi / $H_2O$<br>霉敌 / $H_2O$ | 3.2 |
| W800 / $H_2O$ | 2.6 |
| BCM/$H_2O$ | 2.0 |

**Tab. 6. Wirksamkeit der Biozide: Durchmesser des Hemmhofes, in dem kein Pilzwachstum zu beobachten war**

*Tab. 6. Effect of biozides: Diameter of inhibition zone where no growth of fungi was observed*

表 6. 发霉剂的效果: 抑菌圈的直径

Abb. 4. Wirkung von zwei Bioziden (in zwei verschiedenen Lösemitteln) auf *P. cyclopium* ▷
links: Meidi in Ethanol (oben) und Wasser (unten); rechts: TBZ in Ethanol (oben) und D-Glucosesäure (unten); Mitte: Referenzprobe ohne Biozidbehandlung

*Fig. 4. Effect of two biocides (with two different solvents) on* P. cyclopium
*left side: Meidi in ethanol (above) and water (below); right side: TBZ in ethanol (above) and D glucose acid (below); middle: reference sample without biocide treatment*

图 4. 两种生物杀灭剂 (两种不同的溶剂) 对圆弧青霉的抑菌效果

左：霉敌和乙醇 (上) 和水 (下)；右： TBZ 和乙醇 (上) 和 D-葡萄糖酸 (下)；中： 未经杀菌处理的参照试样

Abb. 5. Wirkung von zwei Bioziden (in zwei verschiedenen Lösemitteln) auf *Cephalosporium acremonium* ▷
links: TBZ in Ethanol (oben) und D-Glucosesäure (unten); rechts: Meidi in Ethanol (oben) und Wasser (unten); Mitte: Referenzprobe ohne Biozidbehandlung

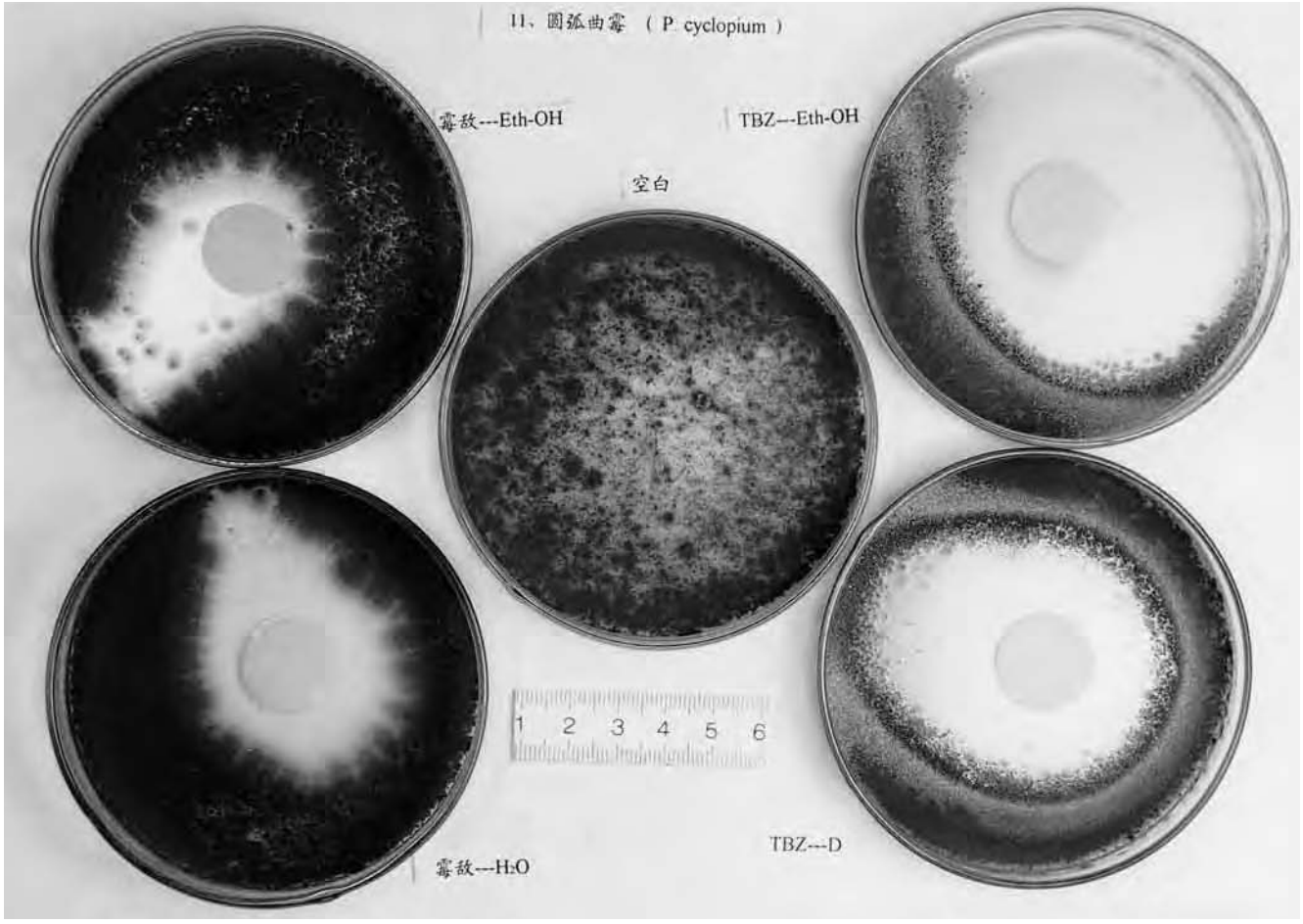
*Fig. 5. Effect of two biocides (with two different solvents) on* Cephalosporium acremonium
*left side: TBZ in ethanol (above) and D glucose acid (below); right side: Meidi in ethanol (above) and water (below); middle: reference sample without biocide treatment*

图 5. 两种生物杀灭剂 (两种不同的溶剂) 对顶头孢菌的抑菌效果

左： TBZ 和乙醇 (上) 和 D-葡萄糖酸 (下)；右：霉敌和乙醇 (上) 和水 (下)；中： 未经杀菌处理的参照试样

22、顶头孢霉 ( Cephalosporium acremonium )
TBZ---Eth-OH
霉敌---Eth-OH
空白
TBZ---D
霉敌---H2O
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

△ 4 5 ▽


11、圆弧曲霉 ( P. cyclopium )
霉敌---Eth-OH
TBZ---Eth-OH
空白
1 2 3 4 5 6
霉敌---H2O
TBZ---D

## 5. 结果与讨论

(1). TBZ 和霉敌溶于不同溶剂的四种溶液对受试的大多数霉菌抑菌效果很好，但对少根根霉、葡枝根霉几乎没有抑制作用。

(2). 对于不同的菌种， TBZ 和霉敌的抑菌效果有所差异。 TBZ 对互隔交链孢霉，粉红枯霉霉等霉菌抑制效果不明显。霉敌则对灰绿曲霉，康宁木霉，顶头孢霉，构巢曲霉等霉菌抑制作用不大。就多数霉菌而言 TBZ 抑菌效果更佳。

(3). TBZ 的两种不同溶剂的溶液对受试霉菌的抑制作用有较小差异，而霉敌因溶剂不同造成的抑菌效果的差异比 TBZ 明显，霉敌的水溶液的抑菌作用优于乙醇溶液。

(4). TBZ 和霉敌对于一些对方抑菌作用不大的菌种，除少根根霉和葡枝根霉外，具有互补抑制作用(见表 8)。

(5). W800 和 BCM 对 24 种受试菌种的最大抑菌圈实验结果于 TBZ 和霉敌的相同实验结果相比，总体上 TBZ 和霉敌强于 W800 和 BCM，对约 51 %的受试菌种抑菌效果好于 W800 和 BCM；对约 25 %的受试菌种抑菌效果相当于 W800 和 BCM；对约 24 %的受试菌种效果不如 W800 和 BCM 。

(6). 根据以上实验结果，防霉剂 W800 和 BCM 可以与 TBZ 和霉敌复配或轮流使用，复配配方有待于进一步实验 (彩图 XX, 2, 5)。

(7). 溶剂强于乙醇溶剂，乙醇溶剂又强于 D-葡萄糖酸溶剂。原因是：酒精比水易于挥发，不利于防霉剂对菌体和土壤的渗透；用 D-葡萄糖酸作溶剂导致土壤酸性过高 (PH<6.5)，利于霉菌生长，造成抑菌效果较差。

(8). 混合菌种与单一菌种的抑菌及实地抑菌效果有一定差异，实际应用时还需要做现场及复配实验。

Farbtafel XX

1. Weiße und rosafarbene Schimmel in Grube 2, T21; 15.09.1995
2. Flaumiger, weißer Schimmelbefall, Grube 2, T21, 16.09.1995
3. Schimmelwachstum auf den ehemaligen Deckenbalken; Grube 2, T18, Bereich C; 11.08.1995
4. Probebehandlung auf den Deckenbalken; Grube 2, T 18 (südöstliche Ecke), 12.11.1994
links: unbehandelt; rechts Behandlung mit Meidi
5. Vergleich einiger Biozide durch Behandlung an der Wand eines Laufstegs der Grube 2; 08.11.1994, 28 Tage nach Aufsprühen der Biozide; 2. Testfeld von links: Meidi (beste Wirkung); ganz rechts: TBZ

*Colour plate XX*

*1. White and pink coloured fungi in pit no. 2, T21; Sept. 15, 1995*
*2. Fluffy white fungi in pit no. 2, T21; Sept. 16, 1995*
*3. Fungal growth on the remnants of the wooden roof beams; pit no. 2, T18, area C; Aug. 11, 1995*
*4. Test area for biozide treatment on the roof beams; pit no. 2, T18 (southeastern corner), Nov. 11, 1994*
*left part: not treated; right part: treated with Meidi*
*5. Comparison of some of the biocides on the wall of a walking path of pit no. 2; Nov. 08, 1994, 28 days after application of biocides by spraying; 2nd test area from the left: Meidi (most effective); right border: TBZ*

彩图 XX

1. 白色和粉红色霉害；二号坑， T21 ， 1995 年 9 月 15 日
2. 绒毛状、白色霉害；二号坑， T21 ， 1995 年 9 月 16 日
3. 原顶棚木上的霉害；二号坑， T18 ， C 区， 1995 年 8 月 11 日
4. 原顶棚木上的杀菌试验；二号坑， T18 (东南角)， 1994 年 11 月 12 日
左边：未经处理；右边：用霉敌处理
5. 几种生物杀灭剂在二号坑一过道壁上的抑菌效果比较；1994 年 11 月 8 日，喷洒生物杀灭剂 28 天后；左边第二块试验区：霉敌 (效果最佳)；最右边： TBZ

△ 1

△ 2

3 ▽

4 ▽

▽ 5

| | | TBZ / Ethanol 乙醇 | TBZ / Ethanol 乙醇 | TBZ / Glukosesäure *glucose acid* 葡萄糖酸 | Meidi / Ethanol 霉敌 / 乙醇 | Meidi / $H_2O$ 霉敌 / $H_2O$ | W800 / $H_2O$ | BCM / $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A. versicolor | 杂色曲霉 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 9.0 | 9.0 | 5.0 | 7.0 |
| A. oryzae | 米曲霉 | 8.5 | 8.5 | 7.5 | 3.7 | 3.7 | 4.5 | 5.0 |
| Cladosporium herbarum | 腊叶芽枝霉 | 9.0 | 9.0 | 9.0 | 5.8 | 6.5 | 3.0 | 6.5 |
| A. alternata | 互隔交链孢霉 | 3.5 | 3.5 | 3.0 | 5.0 | 5.0 | 4.0 | 3.0 |
| P. varioti | 宛氏拟青霉 | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 5.3 | 5.3 | 6.0 | 6.0 |
| Trichoderma viride | 绿色木霉 | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 6.0 |
| A. niger | 黑曲霉 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 3.0 | 4.0 |
| P. citrinum | 桔青霉 | 6.0 | 6.0 | 7.0 | 3.8 | 5.8 | 4.5 | 7.0 |
| A. glaucus | 灰绿曲霉 | 7.3 | 7.3 | 7.3 | 1.8 | 2.0 | 3.5 | 6.0 |
| A. flavus | 黄曲霉 | 8.0 | 8.0 | 7.3 | 4.0 | 4.3 | 2.0 | 1.8 |
| P. cyclopium | 圆弧青霉 | 6.7 | 6.7 | 5.8 | 3.8 | 4.5 | 3.5 | 7.0 |
| R. stolonifer | 葡枝根霉 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4.0 | 5.5 |
| R. arrhizus | 少根根霉 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| R. chinensis | 华根霉 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 3.0 | 6.0 | 3.0 | 5.5 |
| P. chrysogenum | 产黄青霉 | 8.0 | 8.0 | 7.8 | 4.5 | 5.5 | 5.5 | 7.0 |
| T. koningii | 康宁木霉 | 7.0 | 7.0 | 6.5 | 2.0 | 0.8 | 2.0 | 5.5 |
| G. roseum | 粉红枯帚霉 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 5.0 | 6.5 | 5.0 | 7.5 |
| F. moniliforme | 串珠镰刀菌 | 6.0 | 6.0 | 5.5 | 5.5 | 5.5 | 4.5 | 5.0 |
| S. chrysospermum | 黄珠瘤孢菌 | 6.5 | 6.5 | 4.3 | 2.8 | 6.0 | 7.0 | 5.5 |
| S. atra | 黑葡萄穗霉 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 3.0 | 3.0 | 5.0 | 6.0 |
| P. herguei | 郝克青霉 | 7.5 | 7.5 | 7.0 | 4.0 | 4.0 | 3.0 | 7.0 |
| C. acremonium | 顶头孢霉 | 7.0 | 7.0 | 6.8 | 1.0 | 1.0 | 4.0 | 6.0 |
| A. nidulans | 构巢曲霉 | 6.0 | 6.0 | 5.0 | 1.0 | 1.0 | 3.0 | 7.0 |
| F. camptoceras | 弯角镰刀菌 | 9.0 | 9.0 | 9.0 | 8.8 | 8.8 | 7.0 | 6.5 |

Tab. 7. Wirkung der ausgewählten Biozide auf die verschiedenen Schimmelpilzarten, Durchmesser des Hemmhofes [cm]
*Tab. 7. Effect of the selected biozieds on the various spezies of mould, diameter of the inhibition zone in [cm]*
表 7. 所选发霉剂对各种霉菌的防霉效果，抑菌圈的直径 (cm)

| | | TBZ / | | Meidi / | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Ethanol *ethanol* 乙醇 | Glukosesäure *glucose acid* 葡萄糖酸 | Ethanol *ethanol* 乙醇 | Wasser *water* 水 |
| A. oryzae | 米曲霉 | 8.5 | 7.5 | 3.7 | 3.7 |
| A. glaucus | 灰绿曲霉 | 7.3 | 7.3 | 1.8 | 2.0 |
| T. koningii | 康宁木霉 | 7.0 | 6.5 | 2.0 | 0.8 |
| C. acremonium | 顶头孢霉 | 7.0 | 6.8 | 1.0 | 1.0 |
| A. nidulans | 构巢曲霉 | 6.0 | 5.0 | 1.0 | 1.0 |
| G. roseum | 粉红枯帚霉 | 2.0 | 2.0 | 5.0 | 6.5 |
| A. alternata | 互隔交链孢霉 | 3.5 | 3.0 | 5.0 | 5.0 |

Tab. 8. Wirkung von TBZ und Meidi in unterschiedlichen Lösemitteln, Durchmesser des Hemmhofes [cm]
*Tab. 8. Effect of TBZ and Meidi in different solvent agents, diameter of inhibition zone [cm]*
表 8. 溶于不同溶剂的 TBZ 和霉敌的抑菌效果，抑菌圈的直径 (cm)

kalischen und chemischen Test der Toxizität und ihrem Test der Lebensmittelhygiene einen Test zur Toxizität an Ratten durch, die 90 Tage lang mit Meidi gefüttert wurden. Nach der zusammenfassenden Schlußanalyse aller Kenndaten beträgt die höchste Dosis ohne schädliche Wirkung von Meidi gegenüber den Ratten 32,4 mg/kg nach Gewicht/Tag. Eine Dosis unter 50,62 mg/kg von reinem Meidi führte nicht zu Mißbildungen. Im Moment wird Meidi in der Landwirtschaft, Medizin, Industrie und auf anderen Gebieten für Schimmelbekämpfung und Fäulnisschutz vielseitig eingesetzt.

Mergal W800 ist ein deutsches Biozid vom Typ der Zineb-Verbindungen. Dieses Produkt ist als cremige Dispersion oder Suspension im Handel erhältlich. Der optimale Einsatzbereich liegt bei pH-Werten zwischen 5 und 10. Bis 120° C bleibt es beständig. Die orale $LD_{50}$ beträgt 1800 mg/kg (für Ratten). Die Wirkung des Produktes ist schwächer als die von TBZ und Meidi, in der Praxis wird es meistens mit anderen Bioziden gemischt.

Mergal BCM-Paste ist ein von der deutschen Chemiefirma Troy produziertes Biozid mit der chemischen Zusammensetzung eines Benzimidazolderivats. Das Produkt ist eine weiße Emulsion mit niedriger Viskosität. Es ist säure- und alkalibeständig, unter 180° C stabil, mit breitem Spektrum, hochwirksam und wenig giftig ($LD_{50}$ > 15 000 mg/kg).

*Vergleich der Biozide*

Die Wirkung dieser Biozide auf die 24 ausgewählten Arten von Schimmelpilzen wurde einzeln mit dem Filtertest untersucht. Die dabei verwendeten Biozide, Lösungsmittel und Ansätze sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

Die Wirkung der ersten vier der aufgelisteten Biozide (Konzentration jeweils 3000 ppm) wurde an Kulturen aus verschiedenen Schimmelpilzsorten der Grube 2 mittels Filtertest untersucht (der Gehalt der Schimmelpilze und Sporen in der Suspension betrug $10^5$-$10^6$ Stück/ml, Kultursubstrat 10 ml/Glasbehälter, Ø = 9 cm, Impfungsmenge: 1 ml/Behälter, Züchtungszeit: 5-7 Tage, Züchtungstemperatur: 28° C). Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefaßt: TBZ und Meidi haben insgesamt eine bessere Wirkung zur Bekämpfung des Schimmelbefalls als die anderen beiden Biozide. Deshalb haben wir zuerst TBZ und Meidi mit den 24 Schimmelpilzsorten mittels Filtertest untersucht.

Die vier Lösungen, TBZ/Ethanol, TBZ/D-Glukosesäure, Meidi/Ethanol und Meidi/$H_2O$ (Konzentration und Ansatz wie oben), wurden einzeln mit diesen 24 Schimmelpilzsorten auf den Fungizid-Filterstest hin untersucht (Abb. 4, 5). Anschließend haben wir W800 und BCM ebenfalls mit den 24 Schimmelpilzsorten mittels Filtertest untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 dargestellt.

**Ergebnis und Diskussion**

Die in verschiedenen Lösemitteln angesetzten vier Lösungen von TBZ und Meidi zeigen einen hervorragenden Bekämpfungseffekt gegen die meisten Schimmelpilze, sind aber gegen R. chinensis und R. stolonifer fast wirkungslos.

Den unterschiedlichen Schimmelpilzen gegenüber zeigen TBZ und Meidi verschiedene Wirkung in der Hemmung. TBZ hat gegen A. alternata, G. roseum u. a. Schimmelsorten keine sichtbare Wirkung, Meidi hingegen hat gegen A. glaucus, T. konin-

acids and alkalis and is stable at temperatures of up to 180° C. BCM-paste has a broad spectrum and is a very effective biocide that is only slightly poisonous ($LD_{50}$ > 15000 mg/kg).

*Comparison of biocides*

The effectiveness of the biocides on the 24 chosen fungi species were examined with the filter test. The biocides, solvents, concentrations and charges can be found in table 5.

The effectiveness of the first four biocides in the list (3000 ppm concentration) were examined with a filter test on cultures of different fungi species found in pit no. 2 (the content of fungi and spores in suspension amounted to $10^5$-$10^6$ piece/ml, culture substrate 10 ml/glass container, Ø = 9 cm, inoculation quantity: 1 ml/container, cultivation duration: 5-7 days, cultivation temperature: 28° C). The results are summarized in tab. 6: TBZ and Meidi are the most effective by the treatment of fungi contamination in comparison to the other two biocides. This is why we chose TBZ and Meidi to be examined with the filter test.

The four solutions, TBZ/ethyl alcohol, TBZ/D-glucose acid, Meidi/ethanol, and Meidi/$H_2O$ (concentration and charge as above) were examined on the 24 fungi species with the fungicide-filter test (fig. 4, 5). The biocides W800 and BCM were also tested in exactly the same way. The results are presented in table 7.

**Results and discussions**

The four solutions of TBZ and Meidi in different solvents have an excellent controlling effect on almost all fungi types. They have almost no effect against the species R. chinensis and R. stolonifer.

TBZ and Meidi show a differing effectiveness towards the growth hindrance of different fungi types. TBZ did not have any visible effect on A. alternata and G. Roseum. On the other hand, Meidi was not very effective against A. glaucus, T. koningii, C. acremonuim and A. nidulans. The biocide TBZ was the most effective regarding most fungi species.

The solutions of TBZ in different solvents differ only slightly in their effectiveness towards the examined fungi types. In comparison Meidi solutions showed greater differences in effectiveness due to the solvents. The effectiveness of Meidi in water is better than ethanol. Therefore TBZ and Meidi are able to complement each other (tab. 8).

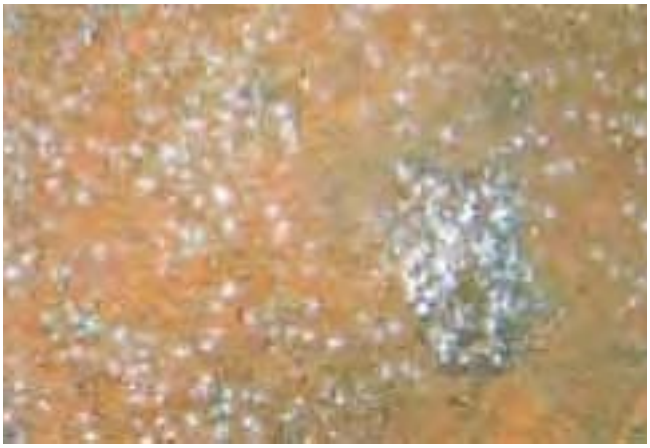
The comparison of different biocides and their effectiveness on 24 fungi species revealed that TBZ and Meidi were more effective than W800 and BCM. This was the case by 51 % of the investigated fungi. The effectiveness of the biocides was equal by approximately 25 % of the fungi and by 24 % the biocides W800 and BCM were more effective.

On the basis of these investigation results, the biocides W800 and BCM can either be used together with TBZ and Meidi or in succession. A recipe for a combined use still needs further testing (col. pl. XX, 2, 5).

The same biocide can have a varying effectiveness with different solvents. Water proved to be a better solvent than ethyl alcohol whereas ethyl alcohol was more suitable than D-glucose acid. The reasons for these variations are ethyl alcohol evaporates easier than water, which is unfavourable for the penetration of the biocide in the fungi and the soil; the solvent D-glucose acid leads to a higher acidity of the ground (pH < 6,5) promoting the growth of microorganisms and effecting the results of the treatment.

1. Mikrobieller Befall auf Fragment 004–1996 während der Lagerung bei 99 % rF vor der Konservierung der Farbfassung; auf der Oberfläche sind noch Reste von Erde

*1. Microbial contamination on fragment 004–1996 during the storage at 99 % rh before the consolidation of the polychromy; on the surface there are still rests of the soil*



2. Fragment 006–1998 nach Entfernung der Erde von der Farbschicht bei 99 % rF vor der Konservierung der Farbfassung; weißlicher Schimmelbefall

*2. Fragment 006–1998 after removal of the soil from the surface at 99 % rh before the consolidation of the polychromy; whitish fungal contamination*

3. Fragment 011–1998 nach Entfernung der Erde bei 99 % rF vor der Konservierung der Farbfassung; der Schimmelbefall überzieht die gesamte Oberfläche (Terrakotta und Lackschichten)

*3. Fragment 011–1998 after removal of the soil at 99 % rh before the consolidation of the polychromy; the fungal contamination covers the whole surface (Terracotta and lacquer layers)*

4. Fragment 011–1998 nach Entfernung der Erde bei 99 % rF vor der Konservierung der Farbfassung; Schimmelbefall auf einer Zinnoberschicht

*4. Fragment 011–1998 after removal of the soil at 99 % rh before the consolidation of the polychromy; fungal contamination on a layer of pure cinnabar*

5. Testflächen für die Wirksamkeit von Biopziden gegen den Pilzbefall in situ (Grube 2, T 8, Probegrabung 9) im Juni 1998

*5. Test fields the effiancy of biocidal treatments against fungal contamination in situ (pit no. 2, T 8, test area 9), June 1998*

6. Wirksamkeitsprüfung von Bioziden in einer Feuchtekammer mit nachgestelltem Bodenmaterial im Labor in Bremen

*6. Testing the effiancy of biocides in a cliamte chamber at high humidity on reproduced soil material in the laboratory in Bremen*

gii, C. acremonuim, A. nidulans u. a. Schimmelsorten nicht besonders gut gewirkt. In bezug auf die meisten Sorten von Schimmelpilzen zeigt TBZ die beste Wirkung.

Die in verschiedenen Lösemitteln angesetzten zwei Lösungen von TBZ unterscheiden sich in der Wirkung gegen die untersuchten Schimmel wenig. Bei Lösungen von Meidi in verschiedenen Lösemitteln sind dagegen größere Unterschiede in der Wirkung festzustellen, die auf den Lösemitteln beruhen. Die Wirkung von Meidi in Wasser ist besser als in Ethanol. TBZ und Meidi können sich gegenseitig ergänzen (Tab. 8).

Der Vergleich der Wirkung von verschiedenen Bioziden auf 24 Sorten von Schimmelpilzen hat ergeben, daß TBZ und Meidi insgesamt eine bessere Wirkung zeigen als W800 und BCM. Dies trifft auf 51 % der untersuchten Schimmelpilze zu; bei ca. 25 % der Schimmelpilze sind sie gleich wirkungsvoll; bei ca. 24 % sind W800 und BCM in der Wirkung besser.

Aufgrund des Untersuchungsergebnisses können die Biozide W800 und BCM entweder in Verbindung mit TBZ und Meidi oder nacheinander eingesetzt werden. Ein Rezept für eine kombinierte Verwendung muß noch weiter ausgetestet werden (Farbtaf. XX, 2, 5).

Das gleiche Biozid kann bei verschiedenen Lösemitteln eine unterschiedliche Wirkung haben. So erwies sich Wasser als Lösemittel besser als Ethanol, Ethanol wiederum besser als D-Glukosesäure. Der Grund ist: Ethanol verdunstet leichter als Wasser, das ist ungünstig für das Eindringen des Biozids in die Schimmelpilze und in die Erde; D-Glukosesäure als Lösungsmittel führt zum einen zu hohem Säuregehalt des Bodens (pH < 6,5), was das Wachsen des Schimmels befördert und das Ergebnis der Bekämpfung beeinträchtigt.

Die Bekämpfung von gemischten Schimmelkulturen und reinen Sorten kann unterschiedlich wirken, was besonders in der Praxis der Fall ist. So ist es notwendig, an Ort und Stelle zu untersuchen und eine Kombination der Biozide zu testen.

The treatment of mixed and pure fungi cultures can lead to differing results, often experienced by practical work. This makes it necessary to examine the in situ and test a combination of biocides.

(Translated into English by Mark Richter)

彩图 XXI

1. 彩绘保护前，004-1996 残片在 99 % 的相对湿度下储藏时所受到的微生物侵害；表面上还附有残土

2. 彩绘保护前，置于 99 % 的相对湿度下的 006-1998 残片，彩绘上覆土已清除：白霉

3. 彩绘保护前，置于 99 % 的相对湿度下的 011-1998 残片，覆土已清除；整个表面发霉 (陶体和漆层)

4. 彩绘保护前，置于 99 % 的相对湿度下的 011-1998 残片，朱砂层发霉

5. 现场设置的防霉剂试验区 (二号坑 T8 探方 9 号试掘方)

6. 在不来梅的温、湿度可控的实验室用模拟的土壤材料对防霉剂的效果进行检验

瓦塞特　鲁道夫

# 中国秦汉彩绘保护的微生物学研究

## 引言

此项研究课题的目的在于，用化学的、物理的、微观的以及微生物学的方法，对施有彩绘的考古出土文物的老化机制进行研究，以便改进临潼秦始皇兵马俑彩绘和类似出土文物的保护技术。

对于保护临潼陶俑彩绘层来说，纯有机底色层的分解起着特殊的作用。彩绘层对湿度变化异常敏感，会剧烈地干缩和变形，由此已经造成了彩绘层的损失。因此，保护工作首先在于减缓干缩和加固彩绘层，同时必须检查随着湿度提高而在残片上聚集的微生物。几乎在临潼所有出土的材料上（陶俑、木材、粘土），都生长了微生物。尤其对保护陶俑彩绘来说，这是一个严重问题。因此，有必要确定微生物的种类、传播及活度，找出促使其生长的外在条件，制定控制霉害的措施，包括有目的地调节气候和进行相应的防霉处理。与此相关，还要分析有待进行的保护工作对微生物的生长所起的作用，是促进还是阻碍，并通过有目的地选择防霉剂，来减少微生物对要保护文物的危害。

如上所述，多层彩绘对外界环境影响十分敏感，研究中就要求使用的方法尽可能对文物不造成损坏。而在社会科学领域投入新技术，亦是本项自然科学研究的目标。对于微生物分析来说，在这种情况下，就要通过相应的培养技术和代谢生理学的方法（如 Rodac-翻贴法、腺苷三磷酸/荧光素酶测试、呼吸测量），尽可能对发掘的、以及修复试验室中的受微生物侵害的文物进行无损的分析，同时对各种抗霉处理的效果进行评估。

在这里阐述的微生物研究的第一年里，主要是弄清临潼发掘现场和修复车间的气候条件；了解中国同行迄今在微生物研究方面的成果，并针对挖掘中及已出土的陶俑残片上产生的霉害，调整迄今为止采取的保护和防霉措施。除此之外，还要借助上面提到的尽可能无损害的技术方法，对未做保护的和经过保护处理的残片、以及挖掘现场进行微生物研究。另外，针对防霉措施，还在挖掘现场和实验室设置了不同防霉剂的实验区。

## 现场巡视及考查

1998 年 5 月 17 至 26 日，托马斯·瓦塞特先生参观了临潼的发掘现场和修复车间。访问期间，他与当地的科学工作者，其中包括化学家周铁先生、生物化学家严苏梅女士，以及化学家张志军先生、容波先生和何帆先生进行了交流。这些会谈为我们迅速了解发掘现场和陶俑残片的温、湿度及微生物方面的现状，提供了机会。对那些陶俑残片，迄今使用了各种方法进行了保护。

### 气候现状

临潼俑坑区域的潮湿危害问题，在以前的报告和研究中均有详细的报导。所使用的测量仪主要是机械式温湿度记录器；这些仪器是如何校准的，这些报告则很少提及，令人遗憾。由此我们可以这样说：迄今为止所获得的测量数据只有参考价值，特别是若凭自己的室内气候研究结果来判断的话，对测量地的选择和下准确的定义便显得尤其重要（见下）。

根据张志军先生（1991 年）的报告，一号坑的温度在年周期内波动于 −3° C 至 +30° C 之间（波动幅度为 6° C），相对空气湿度处于 24 %至 88 %之间（波动幅度为 26 %）。五月至九月的气候特别不利，这几个月的温度和相对空气湿度常常对微生物的生长，提供了有利条件（温度大于 18° C，相对湿度大于 65 %）。由于房间缺乏隔热，室内气候基本上受外界气候的影响，受到参观者带入的潮气和地面上升的湿气的影响（没有防潮层，当然也没有明显地带入盐）。张志军先生认为，陶俑的材料湿度与其说是取决于空气湿度，毋宁说是取决于上升的地面湿度。他所做的干燥陶俑残片的吸水试验得出了这一结果：将残片浸入水中，吸水率为 16 %；将残片放在坑底地面上，吸水率为 2.6 %；放在离地面 40 厘米高处，吸水率只有 0.2 %。整个二号坑包括大厅的湿度明显地比一号坑的湿度

**Thomas Warscheid, Curt Rudolph**

# Mikrobiologische Untersuchungen zur Erhaltung chinesischer Polychromien der Qin- und Han-Zeit

## *Microbiological examinations for the preservation of Chinese polychromy from the Qin and Han Dynasty*

### Einleitung

Es ist das Ziel des vorliegenden Forschungsprojektes, die Mechanismen der Alterung der polychrom gefaßten archäologischen Funde mit chemischen, physikalischen, mikroskopischen und mikrobiologischen Methoden zu erforschen. Damit sollen die Konservierungstechnologien für die Erhaltung der Farbfassungen auf den Tonkriegern der Terrakottaarmee des Ersten Chinesischen Kaisers Qin Shihuang in Lintong sowie vergleichbarer archäologischer Objekte verbessert werden.

Bei der Konservierung der Farbfassungen der Terrakottafiguren aus Lintong spielt die Zersetzung der rein organischen Grundierungsschicht eine besondere Rolle. Die Farbschicht ist extrem empfindlich gegenüber der Änderung des Feuchtegehalts und zeigt starke Trockenschwindung und Verformung. Dies hat bereits zu Verlusten der Fassungen geführt. Die Konservierung setzt daher an der Reduzierung des Trockenschwindens und der Festigung der Farbfassung an, wobei gleichzeitig die mit der hohen Feuchtigkeit einhergehende mikrobielle Besiedlung der Fragmente kontrolliert werden muß. Das Wachstum von Mikroorganismen auf praktisch allen Materialien der Ausgrabung (Terrakotta, Holz, Lehmerde) stellt insbesondere für die Erhaltung der Fassung der Terrakottafiguren ein extremes Problem dar. Aus diesem Grunde ist es notwendig, den mikrobiellen Befall in seiner Art, Ausbreitung und Aktivität zu bestimmen, die wachstumsförderlichen Expositionsbedingungen herauszustellen und befallskontrollierende Maßnahmen über eine gezielte Klimaregulierung sowie begleitende biozide Behandlungen zu entwickeln. In diesem Zusammenhang gilt es auch, die förderlichen wie hemmenden Auswirkungen der anstehenden Konservierungsarbeiten auf das Wachstum der Mikroorganismen zu analysieren und die mikrobielle Gefährdung der zu konservierenden Fundstücke durch eine gezielte Schutzmittelauswahl zu reduzieren.

Die oben geschilderte Sensibilität der polychromen Farbfassung gegenüber mechanischen Einflüssen erfordert die Anwendung weitgehend zerstörungsfreier Untersuchungsmethoden, deren Evaluation und Applikation in Hinblick auf den Einsatz neuer Technologien in den Geisteswissenschaften als naturwissenschaftliches Ziel dieses Forschungsprojektes festgeschrieben wurde. Für die mikrobiologische Analyse gilt es in diesem Zusammenhang, über entsprechende kulturtechnische wie auch stoffwechselphysiologische Verfahren (d. h. Rodac-Abklatschverfahren, ATP/Luciferase-Test, Respirationsmessung) den mikrobiellen Befall an originalen Fundstücken in den Ausgrabungen sowie im Restaurierungslabor weitestmöglich zer-

### Introduction

The aim of the research project presented here is to investigate the ageing mechanisms of the polychrome archaeological objects with chemical, physical, microscopic and microbiological methods. These methods have been employed to improve the conservation technology for the preservation of the polychromy of the terracotta army of the First Chinese Emperor Qin Shihuang as well as other comparable archaeological objects.

The decaying, organic ground layer has played a special role during the conservation of the polychromy of the terracotta sculptures. The paint layer is extremely sensitive towards changes in moisture content and shows drying shrinkage and deformation when too dry. This process has already led to losses of polychromy. For this reason the conservation focuses on the reduction of drying shrinkage and the consolidation of the polychromy. Furthermore, the microbial contamination of the fragments caused by high humidity must be controlled. The growth of microorganisms on almost all materials of the excavation (terracotta, wood, clay containing soil) represents a very complex problem, especially for the preservation of the polychromy on the terracotta soldiers. Therefore it is necessary to determine the taxonomy, distribution and activity as well as exposure conditions, which promote their growth. Furthermore it is important to develop climate-regulating measures together with biocide treatments that will help to control contamination. In connection with this it is necessary to analyze the promoting and inhibiting effects of the conservation materials on the growth of microorganisms. It is also necessary to reduce the danger of microbial contamination of objects to be treated by choosing the most suitable protective agent.

The described sensitivity of the polychromy towards mechanical influences requires the use of non-destructive-analysis methods whose evaluation and application with regard to the use of new technology in the arts was established as a scientific goal of this research project. In connection with this it is important that cultural techniques as well as metabolic-physiological methods (e. g. Rodac-impression plates, ATP-Luciferase-test, respiration measurement) are at disposal for non-destructive analysis of the microbial contamination on original objects at the excavation sites as well as the restoration laboratory. Furthermore the evaluation of different conservation treatments have accompanied this analysis.

The first year of the microbiological research work was spent with the examination of the present climatic exposure conditions

大。为了挖掘遗址的干燥，这几正有规律地进行通风。据称，二号坑的气温在20° C左右，相对空气湿度在60 %至80 %之间，呈周期性的波动。它的湿气储量还要大于一号坑。但归根结底，二号坑还要进一步干燥。尽管二号坑空气湿度大，但从土隔梁上可清楚地看到，一旦粘土表面变干，这儿就会产生裂缝。这里还要提到，据中方专家告之，在三年之内，一号坑的材料湿度先从19 %降到5-10 %，最后降至2-5 %，土隔梁的牢度受到威胁。根据克里斯托夫·赫尔姆博士(1996 年) 的报告，不时有人给土隔梁浇水，同时试着用石灰水来加固。 1997 年新的气候监测说明，五月至九月间，气温升高，相对空气湿度加大，这几个月对二号坑也特别不利。此期在土隔梁区 (即高离坑底2 米处) 测到的数值最高，其数值随高度的增加而递减。遗憾的是，在现有的监测报告中，缺少挖掘坑最低处的补充气候数据。但根据我们的测量来看，气温经常超过露点，以致于形成冷凝湿度 (表1)。为了更好地把握二号坑的湿度变化，未来要争取进一步对室内气候做全面监测，同时还要测量地下水位。

1991 年，三号坑的相对空气湿度值还位于90-98 %之间 (根据周铁先生和张志军先生的测试)，夏季开始通风后，相对湿度降至80 %。可以发现空气湿度恒定，这大概是建筑具有良好的隔温性所致。现在大厅里相对干燥。在发掘不久的1987 年，曾经报导过霉害，而今天已看不见沾染的痕迹。在坑壁上，可相应地找到很多干燥裂缝。

总之可以确定，假定所有俑坑不断干燥，其中一号坑(大厅建于1977 年) 是所有坑中最干燥的，其次是三号坑 (1987 年-89 年) 和二号坑 (1989 年-92 年)。这里还必须注意到，各大厅的建筑结构各异，其空气调节状况亦不相同。地下水位在今天地表下大约 15 米，其地势从西 ( 一号厅) 向东 (二号厅) 倾斜。一号坑的地面大约高出二、三号坑的地面2 米，其中二号坑的地面最深。

## 微生物学研究

对二号坑进行的微生物学研究，迄今为止是由周铁先生和严苏梅女士进行的，二号坑当时的现状也拍照做过记录。从二号坑待挖掘地域和已挖掘出的陶俑身上，总共分离出 23 种不同的霉菌群，并在西安西北大学作了其分类鉴定。其中包括：*构巢曲霉、杂色曲霉、 黑曲霉，米曲霉、黄曲霉、假灰绿曲霉、产黄青霉、弯角镰镰刀菌、圆弧青霉、桔青霉、郝克青霉、黑葡萄穗霉、黄珠瘤孢菌、腊叶芽枝霉、串珠镰刀菌、葡枝根霉、华根霉、少根根霉、绿色木梅、康宁木霉、粉红桔帚霉、互隔交链孢霉、宛氏拟青霉*。

对这些在实验室里培养的菌群，先后使用溶解于不同溶剂的各种杀菌剂进行了试验。按其使用的范围，共对八种不同杀菌剂作了实验。

对挖掘遗址表面/粘土的处理：

TBZ (噻苯达唑)： 1-(4-噻唑基-)苯并咪唑)。杀真菌剂；使用于食品保鲜；毒性 LD50 > 5000 ppm = mg/kg，也就是说实际无毒； TBZ 在乙醇中最大溶解度为0.6 %。

霉敌 (5 环用硫， 6 环用氮- 置换于 p 位- $LD_{50}$ < 2400 ppm = mg/kg)，低毒。

BCM (多菌灵)：甲基苯并咪唑-2-yl-氨基甲酸酯。杀真菌剂， $LD_{50}$ > 15000 ppm = mg/kg 鼠重量，也就是说实际无毒；使用浓度为0.5-1.5 %。

W 800 (福美双)：锌-二甲基-二硫氨基甲酸酯。杀真菌剂-杀藻剂； $LD_{50}$ < 1800 ppm = mg/kg 鼠重量，即低毒；农业化学剂；不溶于水；使用浓度为1-3 %；因含硫，故带有重金属颜料如铜、水银、铅染色的危险！

对残片的处理 (1996 年)：

Preventol CMK (对-氯-间-甲酚)。杀真菌剂-杀细菌剂： $LD_{50}$ < 1800 -5000 ppm = mg/kg 鼠重量；即低毒；使用浓度1 %。

Preventol DN (2 苯基苯酚钠)。杀真菌剂- 杀细菌剂； $LD_{50}$ < 1720 ppm = mg/kg 鼠重量，即低毒；使用浓度2 %。

加上另外两种杀生物剂 (也许是有机锡类)，但未作详细说明。

根据杀生物剂-过滤实验结果的分量，二号坑目前正在轮流 (而不是同时) 使用杀生物剂TBZ (300 ppm TBZ = 3mg/kg ，溶剂不详)和霉敌 (5000 ppm 霉敌 = 5mg/kg ，溶剂为水或70 %乙醇)。在1995 年和1996 年各用过五次；在1997 年使用过三次。通过处理，霉菌的生长虽然得到控制，但问题并未解决，在二号坑所有较深区域仍出现大量的微生物危害，个别地方从潮湿地域甚至长出担子菌(Basidiomycet)。

除了使用杀生物剂， 1998 年还天天在二号坑进行了通风，所有窗子从8:30 到17:30 都给打开。但这种做法是否能使空气充分流通并让二号坑达到保存文物所需的干燥程度，尚不清楚。

赫尔姆在1996 年也曾提到，中国专家在1981 年曾经试过，在一号坑地面加铺聚乙酸乙烯酯 (PVA) 以阻止霉菌的生长。在这里确实几乎见不到霉菌的形成。这一状况看来要归功于上面提到的干燥状况，干燥的结果使土隔梁的稳固性大大减弱。

störungsfrei zu analysieren und in Hinblick auf verschiedene Konservierungsbehandlungen begleitend bewerten zu können.

Im ersten Jahr der mikrobiologischen Forschungsarbeiten ging es um die Erstellung einer Bestandsaufnahme zu den klimatischen Bedingungen in den Ausgrabungen und Restaurierungswerkstätten in Lintong, den bisherigen Ergebnissen mikrobiologischer Untersuchungen der chinesischen Kollegen und den bisher durchgeführten konservatorischen wie bioziden Maßnahmen in Hinblick auf die mikrobielle Belastung in den Ausgrabungen und an den geborgenen Terrakottafragmenten. Darüber hinaus galt es, eigene mikrobiologische Untersuchungen an unbehandelten wie konservatorisch behandelten Fragmenten sowie in den aktuellen Ausgrabungen mit Hilfe der oben genannten, weitgehend zerstörungsfreien Verfahrenstechniken durchzuführen. In Hinblick auf die Empfehlung befallskontrollierender Maßnahmen wurden außerdem auch Musterflächen für verschiedene biozide Behandlungen in den Ausgrabungen sowie im Labormaßstab angelegt.

**Ortsbegehung und Bestandsaufnahme**

Die Besichtigung der Gruben und Restaurierungslabors in Lintong durch Thomas Warscheid fand zwischen dem 17. und 26. Mai 1998 statt. Im Rahmen dieses Besuchs fanden auch Austauschgespräche mit den dortigen Wissenschaftlern, u. a. Herrn Zhou Tie, Chemiker, Frau Yan Sumei, Biochemikerin, sowie die Herren Zhang Zhijun, Rong Bo und He Fan, Chemiker, statt. Diese Gespräche erleichterten eine aktuelle Bestandsaufnahme der klimatischen und mikrobiologischen Situation in den Ausgrabungen sowie an den bisher unterschiedlich konservatorisch behandelten Terrakottafragmenten.

Klimasituation

Frühere Reiseberichte und Untersuchungen gehen ausführlich auf das Problem der Feuchtebelastung in den Grabungsarealen in Lintong ein. Als Meßgeräte wurden und werden dabei hauptsächlich mechanische Thermohygrographen eingesetzt, über deren Kalibrierung in den vorliegenden Berichten leider wenig ausgesagt wird. Es ist daher davon auszugehen, daß die bislang registrierten Meßdaten nur Orientierungswerte darstellen, zumal – nach den eigenen raumklimatischen Untersuchungsergebnissen zu urteilen – die Auswahl und genaue Definition des Meßstandortes außerordentlich wichtig erscheint.

Nach dem Bericht von Zhang Zhijun (1991) schwankte die Temperatur in Grube 1 im Jahreszyklus zwischen –3° C und +30° C (Schwankungsbreite 6° C). Die relative Luftfeuchtigkeit reichte hierbei von 24 bis 88 % (Schwankungsbreite 26 %). Besonders ungünstig zeigte sich das Klima in den Monaten zwischen Mai und September, in denen die Temperatur und die relative Luftfeuchte besonders häufig gute Bedingungen für das Wachstum von Mikroorganismen bot (>18° C und >65 % rF). Das Raumklima steht aufgrund einer fehlenden Isolierung im wesentlichen unter dem Einfluß des Außenklimas, dem Feuchteeintrag über Besucher und der aufsteigenden Bodenfeuchte (keine Dampfsperre, allerdings auch kein auffälliger Salzeintrag). Zhang Zhijun nimmt an, daß die Materialfeuchte der Terrakotta mehr von der aufsteigenden Grundfeuchte als von der Luftfeuchtigkeit bestimmt wird: Dies haben seine Wasseraufnahmeversuche an getrockneten Terrakottafragmenten ergeben, wonach beim Einlegen der Fragmente in Wasser eine Aufnahme

at the excavations and the restoration workshops in Lintong. This also included studying the results of the microbiological investigations of the Chinese colleagues. The conservation work and biocidal treatment previously done with regard to the microbial contamination in the excavation sites and on terracotta fragments stored in the laboratory were also examined. Furthermore it was necessary to carry out our microbiological examinations with the above mentioned, to a large degree non-destructive analytical techniques on untreated and treated fragments including the present excavation sites. With regard to contamination controlling measures a number of smaller test-surfaces were prepared at the excavation sites and in the laboratory.

**Site inspection and registering existing conditions**

The inspection of the pits and the restoration laboratories in Lintong by Thomas Warscheid took place between 17 and 26 May 1998. During this visit there was the opportunity to exehange information with the scientists such as the chemist Zhou Tie, the biochemist Yan Sumei as well as the chemists Zhang Zhijun, Rong Bo and He Fan. These talks made it easier to register the present climatic and microbiological situation at the excavations. They were also useful for the examination of the terracotta fragments which until then had been treated in different ways.

Climate situation

Reports of previous journeys and examinations give a detailed description of the moisture strain in the excavation areas of Lintong. The measuring instruments which mainly were and still are used, are mechanical hygrothermometers. Unfortunately there is little information on the calibration of these instruments in the reports at hand. That is why the data from measurements taken until now only give a general idea. Judging from our own interior climate investigation results the choice and exact definition of the measuring site seems to be very important.

According to the report from Zhang Zhijun (1991) the temperature in pit no. 1 fluctuated throughout the year between –3° C and 30° C (variation 6° C). The relative humidity reached levels of 24 to 88 % (variation 26 %). The climate was especially unfavorable from May to September during which the temperature and the relative humidity were ideal for the growth of microorganisms (> 18° C and 65 % rh). Due to a missing climate isolation barrier this room is greatly influenced by the climate outside, the moisture brought in by visitors and the rising ground moisture (no vapour barrier and also no noticeable salt transfer). Zhang Zhijun assumes that the moisture content of the terracotta is more influenced by the rising ground moisture than the air humidity. This was proven by his water absorption tests on dried terracotta fragments. The fragments in water absorbed up to 16 %, on the ground they absorbed 2,6 % water and 40 cm above ground level only 0,2 %.

The whole site of pit no. 2 including the climate inside the hall has a considerably higher moisture content than pit no. 1. Here an attempt is being made to dry out the excavation site through constant air circulation. According to verbal information the temperature in pit no. 2 is approximately 20° C and the relative humidity fluctuates periodically between 60 % and 80 % rh. The moisture reservoir is still larger than in pit no. 1, but a drying out similar to pit no. 1 is expected. Despite the high humid-

| Standort<br>*location*<br>地点 | Temperatur<br>*temperature*<br>温度<br>[°C] | Luftfeuchtigkeit (rF)<br>*humidity (RH)*<br>湿度<br>[%] | Taupunkt<br>*dew point*<br>露点<br>[°C] | Oberflächentemp.<br>*surface temp.*<br>表面温度<br>[°C] |
|---|---|---|---|---|
| **Labor / *Laboratory* /** 实验室 | | | | |
| Raum<br>*room*<br>室内 | 23.0 | 54.0 | 12.9 | – |
| Schublade[1]<br>*drawer*[1]<br>抽屉[1] | 22.8 | 53.1 | 13.1 | 23.0 |
| **Grube 2 / *Pit No. 2* /** 二号坑 | | | | |
| T21[2],<br>Nordost-Ecke, Bodennähe<br>*north-eastern part, near ground*<br>东北角，近地面 | 20.8<br>(Lampe / *lamp* / 灯)[3] | 95.6 | 19.4 | – |
| T21,<br>Luft (1 m Höhe)<br>*air (height: 1 m)*<br>空气 (1米高处) | 21.0<br>(Lampe / *lamp* / 灯)[3] | 87.6 | 18.4 | – |
| T8,<br>nördlicher Teil der Grube,<br>Bodennähe<br>*northern area of the pit, near ground*<br>坑的北面部分，近地面 | 17.7 | 100.0 | 17.7 | 17.7 |
| T8<br>nördlicher Teil der Grube, Luft<br>(1 m Höhe)<br>*northern area of the pit, air (height: 1 m) /*<br>坑的北面部分，空气 (1米高处) | 20.9<br>(Lampe / *lamp* / 灯)[3] | 81.2 | 17.4 | – |
| T8<br>nördlicher Bereich, Höhe des Erdsteges (ca. 2 m)<br>*northern part, height of partition wall (c. 2 m)*<br>土隔梁的高度 (约2米) | 19.2 | 79.7 | 18.5 | – |
| 1. Umgang, nördlicher Bereich<br>(Höhe ca. 5 m)<br>*First viewing path, northern part (height c. 5 m)*<br>北部第一处参观者通道<br>(高度约5米) | 20.7<br>(Lampe / *lamp* / 灯)[3] | 73.9 | 15.4 | – |
| 2. Umgang, nördlicher Bereich<br>(Höhe ca. 8 m)<br>*Second viewing path, northern part (height c. 8 m)*<br>北部第二处参观者通道 (约8米) | 21.2 | 57.0 | 14.0 | – |

[1] Schublade zur Aufbewahrung der konservierten Fragmente
*drawer used to store the consolidated fragments*
抽屉，用以存放保护后的残片

[2] T = Grabungssektoren (20 x 20 m, die Zählung beginnt in der südwestlichen Ecke der Grube)
*T = excavation sectors ( 20 x 20 m; the numbers start at the south western corner of the pit)*
T = 挖掘方 (20 x 20 m，从坑的西南角开始数)

[3] Lampe: Beleuchtung für die Archäologen bzw. Besucher, ca. 1 m über dem Boden
*lamp: Lighting for the archaeologists and visitors, c. 1 m over the ground*
灯光：为考古学家和参观者提供照明，高于地面约一米

Tab 1. Ergebnisse der Klimamessungen im Museum der Terrakottarmee, Lintong, Mai 1998
*Tab. 1. Results of climate measurements in the Museum of the Terracotta Warriors and Horses, Lintong, May 1998*
表1. 临潼秦俑博物馆气候监测结果，1998年5月

von 16 %, beim Aufliegen auf den Grubenboden von 2,6 % und 40 cm über dem Grubenboden von lediglich 0,2 % festzustellen war.

Die gesamte Anlage der Grube 2 einschließlich des Raumklimas in der Halle ist wesentlich feuchter als in Grube 1. Es wird hier versucht, die Austrocknung der Ausgrabung über eine regelmäßige Lüftung zu unterstützen. Nach mündlichen Angaben liegen die Temperaturen in Grube 2 um 20° C, die Luftfeuchte schwankt periodisch zwischen 60 und 80 % rF. Noch ist das Feuchtereservoir größer als in Grube 1, doch in letzter Konsequenz ist auch hier eine ähnliche Austrocknung zu erwarten. Trotz der hohen Luftfeuchte in Halle 2 war an den Laufstegen für die Archäologen deutlich zu sehen, daß Risse entstehen, sobald der Lehm oberflächlich getrocknet ist. Dazu sei angemerkt, daß in Grube 1 nach mündlichen Angaben die Materialfeuchte innerhalb von drei Jahren von 19 % über zwischenzeitlich 5-10 % bis hin zu 2-5 % gesunken ist. Die Stabilität der Erdstege wird durch die Austrocknung bedroht. Nach Angaben von Dr. Christoph Herm (1996) werden die Erdstege von Zeit zu Zeit gewässert und dabei versuchsweise mit Hilfe von Kalkwasser gefestigt. Neuere Klimauntersuchungen aus dem Jahre 1997 unterstreichen, daß auch in Grube 2 die Monate zwischen Mai und September als besonders ungünstig in Hinblick auf erhöhte Temperaturen und eine erhöhte relative Luftfeuchtigkeit gelten müssen. Dabei liegen die höchsten Meßwerte im Bereich der Erdstege (d. h. bis ca. 2 m über dem Boden der Grube), während sie mit zunehmender Raumhöhe abnehmen. Leider fehlen in den vorliegenden Meßreihen ergänzende Klimadaten aus den tiefsten Bereichen der Ausgrabung. Hier scheint nach eigenen Messungen der Taupunkt wesentlich häufiger unterschritten zu werden, so daß Kondensationsfeuchtebildung auftritt (Tab. 1). Um den Feuchtigkeitshaushalt der Grube 2 besser verstehen zu können, werden weitere umfassende Klimamessungen sowie eine Bestimmung des Grundwasserspiegels für die Zukunft angestrebt.

Die Werte der relativen Luftfeuchte in Grube 3 lagen 1991 noch bei 90-98 %. In den Sommermonaten sank dabei die rF mit Beginn der Lüftungszeiten auf 80 % ab. Die dabei festzustellende Konstanz der Luftfeuchtigkeit erklärt sich vermutlich aus der guten Isolierung des Gebäudes. Heute wirkt die Halle relativ trocken. Während kurz nach der Ausgrabung 1987 von Schimmelbefall berichtet wurde, findet sich heute keine sichtbare Kontamination mehr. Entsprechend sind zahlreiche Trockenrisse an den Wänden der Grube zu finden.

Insgesamt läßt sich festhalten, daß unter der Annahme einer fortschreitenden Austrocknung in allen Gruben Grube 1 (Errichtung der Halle 1977) die trockenste ist, gefolgt von Grube 3 (1987-89) und Grube 2 (1989-92). Hierbei müssen die unterschiedlichen Konstruktionen der Hallen und deren Klimatisierung in Betracht gezogen werden. Der Grundwasserspiegel liegt etwa 15 m unter dem heutigen Geländeniveau, das von Westen (Halle 1) nach Osten (Halle 2) abfällt. Die Grube 1 liegt im Bodenniveau ca. 2 m höher als die Gruben 2 und 3, der Boden der Grube 2 liegt insgesamt am tiefsten.

## Mikrobiologische Untersuchungen

Die bisherigen mikrobiologischen Untersuchungen in Grube 2 wurden von Herrn Zhou Tie und Frau Yan Sumei durchgeführt. Dabei wurde der Zustand der Grube auch photographisch dokumentiert. Aus dem anstehenden Erdreich und von den freigelegten Tonkriegern der Grube 2 wurden insgesamt 23 verschiedene

ity in pit no. 2 distinct cracks occurred on the catwalks for the archaeologists as soon as the clay surface had dried. Furthermore it must be noted that in pit no. 1 the material moisture content sank from 19 % to 2-5 % in three years. Through the moisture reduction the soil partition walls had become increasingly instable. According to Christoph Herm (1996) the partition walls are sprinkled with water from time to time. At the same time they have been stabilized with lime water as an experimental measure. Recent climate measurements from 1997 also showed that from May to September the temperature and relative humidity increased in pit no. 2. According to this information the highest measurements were recorded at the level of the partition walls (this means up to 2 meters above the ground of the pit) whereas the values dropped the higher the measurements were taken. Unfortunately there is no data on these measurements from the lowest areas of the excavation sites. Here the temperature and relative humidity often seem to be below the dew point so that condensation occurs (tab. 1). In order to understand the moisture conditions in pit no. 2 further extensive climate measurements as well as the determination of the ground-water level are planned for the future.

In 1991 the values of relative humidity in pit no. 3 still had been about 90-98 %. In the summer months the relative humidity dropped to 80 %. The determined constancy of the relative humidity can be explained by the good isolation of the building. Today the hall appears to be relatively dry. Although fungal contamination was reported shortly after the excavations in 1987 there seems to be no visible contamination today. At the same time there are a number of visible cracks on the walls of the pit.

Assuming that the drying out of all pits is taking place it has been noted that pit no. 1 (construction of hall in 1977) is the driest followed by pit no. 3 (1987-89) and pit no. 2 (1989-92). Here the different hall constructions and their climate conditions have to be taken into consideration. The ground-water level is located c. 15 meters under the present level of the site that slopes from the west (hall 1) to the east (hall 2). The ground level of pit no. 1 is approximately 2 m higher than pits 2 and 3 whereas the ground of pit no. 2 is the deepest.

## Microbiological examinations

The microbiological examinations that were carried out until now in pit no. 2 were done by Zhou Tie and Yan Sumei. The condition of the pit was also documented photographically. A total of 23 different fungi species were isolated from the surrounding soil and the excavated terracotta soldiers of pit no. 2. Their taxonomical determination was carried out at the Northwest University in Xian. They are: *Aspergillus nidulans, Aspergillus versicolor, Aspergillus niger, Aspergillus oryza, Aspergillus flavus, Aspergillus pseudoglaucus, Penicillium chrysogenum, Fusarium camptoceras, Penicillium cyclopium, Penicillium citricum, Penicillium herguei, Stachybotrys atra, Sepedonium chrysospermum, Cladosporium herbarum, Fusarium moniliforme, Rhizopus stolonifer, Rhizopus arrhizus, Rhizopus chinensis, Trichoderma viride, Trichoderma koningii, Gliocladium roseum, Alternaria alternata, Paecilomyces varioti.*

Tests with various fungicides in different solvents were carried out on the cultivated cultures in the laboratory. According to the field of application a total of eight different fungicides were tested.

For the treatment of the excavation surfaces / clay soil:

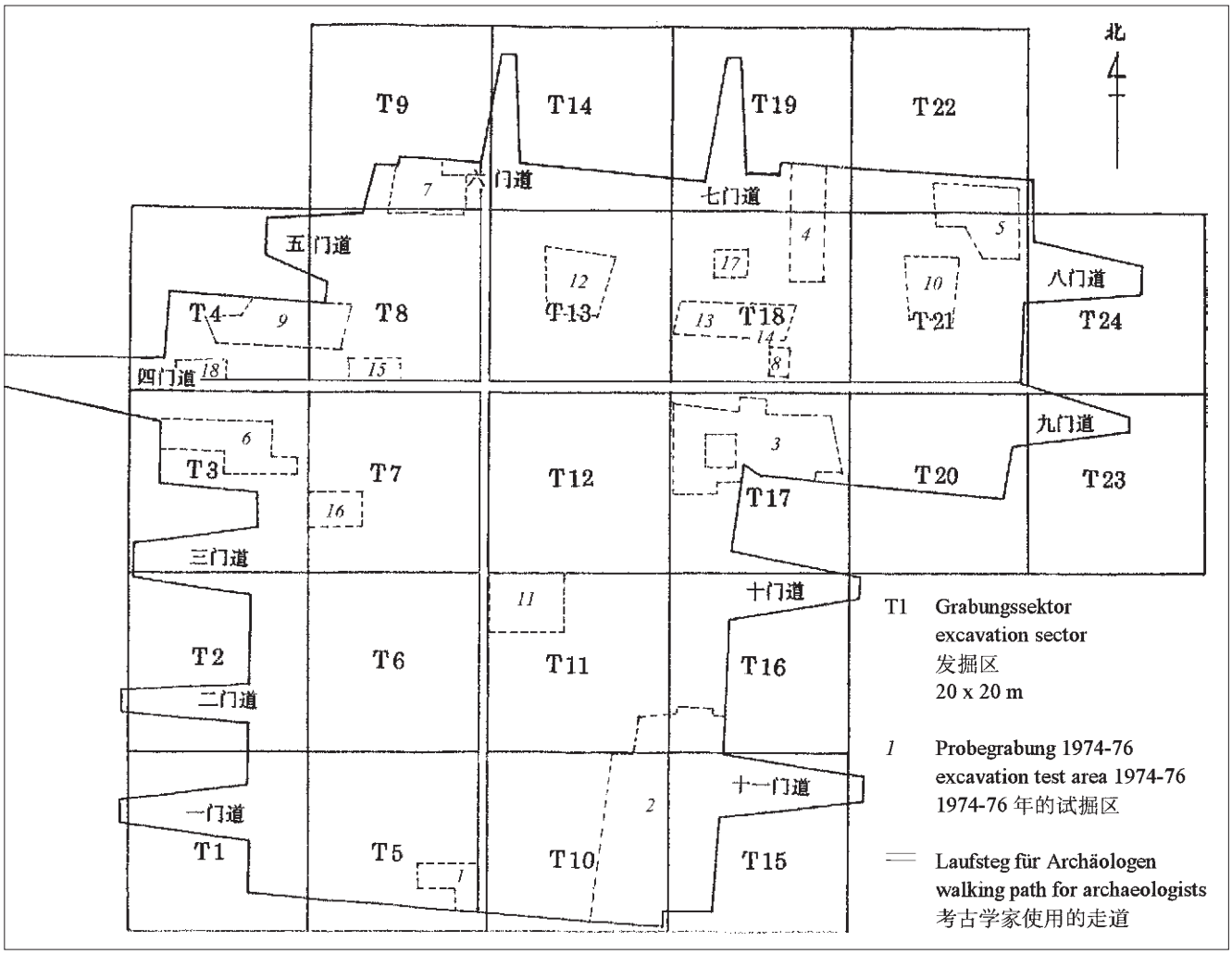



Abb. 1. Grundriß der Grube 2 mit Einteilung in Grabungssektoren (T1 - T24) und Probegrabungen bis 1998

*Fig. 1. Layout of pit no. 2, with grid of the excavation sectors (T1 - T24) and test areas of excavation before 1998*

图 1. 二号坑 T1-T24 探方和截至 1998 年试掘方的平面分布图

## 取样和设置试验区

微生物研究的对象既包括近年来保护过的带彩绘的陶俑残片，也包括二号坑北部 8 号挖掘方的土隔梁和陶体表面 (陶俑、铺地砖)。在这儿设置了杀生物剂试验区 (彩图 XXI, 5)，并在实验室蛭石碗里，以缩小的比例对这一试验区作了模拟 (彩图 XXI, 6)。

## 对保护过的彩绘残片的研究

在临潼进行的微生物研究中，曾对保护彩绘的各种保护措施的效果、以及后来存放中发生微生物侵袭的情况作了示范分析。共对下列陶俑残片进行了微生物研究： F 002–1996, F 003–1996, F 004–1996, F 006–1996 以及 F 008–1996 (彩图 XXI, 1-4)。

## 对二号坑挖掘方的微生物研究

在本文作者访问期间，二号坑的挖掘工作主要集中在东北角的 18 号和 21 号方(图 1)。在东部 21 号方，直接在坑壁挖出较大一块面积，直通坑底，以前在这个方也设置了试验区，但面积较小。一部分陶俑在这儿还处于发现时的状态。尽管能感觉到气候潮湿，但在东北区只发现了少量霉害。在二号坑西北部以前发掘的 17 号和 20 号方里，地上大面积、残破的陶俑上以及土隔梁上长满了霉菌，尤其严重的是在棚木层以下的挖掘区(图 2)。大面积霉菌散发出潮湿的霉味。根据周铁先生的照片记录，霉菌在一定时期内甚至爬到较高位置的走道壁。这里所报道的微生物研究和试验区试验，就是在这些区域中进行的。据何帆先生报道，就连大厅墙壁的上部及展厅的顶部也出现了大量

Schimmelpilzstämme isoliert, deren taxonomische Bestimmung an der Nordwest-Universität in Xian erfolgte. Festgestellt wurden: *Aspergillus nidulans, Aspergillus versicolor, Aspergillus niger, Aspergillus oryza, Aspergillus flavus, Aspergillus pseudoglaucus, Penicillium chrysogenum, Fusarium camptoceras, Penicillium cyclopium, Penicillium citricum, Penicillium herguei, Stachybotrys atra, Sepedonium chrysospermum, Cladosporium herbarum, Fusarium moniliforme, Rhizopus stolonifer, Rhizopus arrhizus, Rhizopus chinensis, Trichoderma viride, Trichoderma koningii, Gliocladium roseum, Alternaria alternata, Paecilomyces varioti.*

An den im Labor gezüchteten Kulturen wurden Versuche mit verschiedenen Fungiziden in unterschiedlichen Lösemitteln durchgeführt. Insgesamt wurden dabei acht verschiedene Fungizide je nach Einsatzgebiet getestet.

Für die Behandlung der Ausgrabungsoberflächen/Lehmerde:

TBZ (Thiabendazol): 1-(4-Thiazolyl-)benzimidazol. Fungizid; wird in der Lebensmittelkonservierung eingesetzt; $LD_{50}$ > 5 000 ppm = mg/kg, d. h. praktisch nicht toxisch; in Ethanol lösen sich maximal 0,6 % TBZ;

Meidi (chin. „Schimmelfeind"): 5-Ring mit Schwefel und 6-Ring mit Stickstoff – substituiert in para-Stellung. $LD_{50}$ < 2 400 ppm = mg/kg, d. h. leicht toxisch;

BCM (Carbendazim): Methylbenzimidazol-2-yl-carbamat. Fungizid, $LD_{50}$ > 15 000 ppm = mg/kg Ratte, d. h. praktisch nicht toxisch; Einsatzkonzentration 0,5-1,5 %;

W 800 **(**Thiram**):** Zn-Dimethyl-Dithiocarbamat. Fungizid-Algizid; $LD_{50}$ < 1 800 ppm = mg/kg Ratte, d. h. leicht toxisch; Agrochemikalie; wasserunlöslich; Einsatzkonzentration 1-3 %; Verfärbungsgefahr mit Schwermetallen aus Pigmenten wie Kupfer, Quecksilber und Blei, da schwefelhaltig.

Für die Behandlung der Fragmente (1996):

Preventol CMK (p-Chlor-m-Kresol). Fungizid-Bakterizid; $LD_{50}$ < 1 800-5 000 ppm = mg/kg Ratte, d. h. leicht toxisch; Einsatzkonzentration 1 %;

Preventol ON (Natrium-2-phenylphenolat). Fungizid-Bakterizid; $LD_{50}$ < 1 720 ppm = mg/kg Ratte, d. h. leicht toxisch; Einsatzkonzentration 2 %;

sowie zwei weitere, nicht näher beschriebene Biozide (evtl. auf zinnorganischer Basis).

Nach Maßgabe der Ergebnisse des Biozid-Filtertests befinden sich aktuell in der praktischen Anwendung in Grube 2 abwechselnd (nicht gleichzeitig) die Biozide TBZ (3 000 ppm TBZ = 3 mg/kg, Lösungsmittel nicht bekannt) und Meidi (5000 ppm Meidi = 5 mg/kg Lösungsmittel Wasser bzw. 70 % Ethanol). In den Jahren 1995 und 1996 wurden je fünf Anwendungen durchgeführt; im Jahr 1997 fanden drei Anwendungen statt. Durch die Behandlung wird das Schimmelpilzwachstum zwar kontrolliert, das Problem jedoch nicht gelöst, d. h. massiver mikrobieller Befall tritt weiterhin an allen tiefergelegenen Bereichen der Grube 2 auf. Stellenweise wachsen sogar Ständerpilze (Basidiomyceten) aus dem feuchten Erdreich.

Neben dem Einsatz von Bioziden erfolgte 1998 täglich eine Belüftung der Grube 2 in der Form, daß alle Fenster im Zeitraum von 8.30 Uhr bis 17.30 Uhr geöffnet wurden. Ob dieses Vorgehen allerdings zu einem ausreichenden Luftaustausch und damit zu einer konservatorisch vertretbaren Austrocknung der Grube 2 führt, ist noch unklar.

Von Christoph Herm werden 1996 auch Versuche der chinesischen Experten aus dem Jahre 1981 erwähnt, das Schimmelwachstum durch eine Beschichtung des Erdreichs in Grube 1 mit Polyvinylacetat (PVA) zu unterbinden. Schimmelpilzbil-

TBZ (thiabendazol): 1-(4-thiazolyl-)benzimidazol. Fungicide; is applied in food preservation; LD50 > 5 000 ppm = mg/kg, i.e. practically not toxic; maximum solubility in ethanol 0,6 % TBZ;

Meidi (Chinese for "enemy of mould"): 5-ring with sulphur and 6-ring with nitrogen**,** which is substituted in para-position: LD50 < 2 400 ppm = mg/kg, i.e. slightly toxic;

BCM (carbendazim): methylbenzimidazol-2-yl-carbamate. Fungicide, LD50 > 15 000 ppm = mg/kg rat i. e. practically not toxic; concentration for application 0,5-1,5 %;

W 800 (thiram): Zn-dimethyl-dithiocarbamate; fungicide–algicide; LD50 < 1 800 ppm = mg/kg rat, i.e. slightly toxic; agricultural chemical; insoluble in water; concentration for application 1-3 %; danger of discoloration with heavy metals from pigments such as copper, mercury and lead due to sulphur content.

For the treatment of the fragments (1996):

Preventol CMK: p-chloride-m-kresol; fungicide-bactericide; LD50 < 1 800-5 000 ppm = mg/kg rat, i.e. slightly toxic; concentration for application 1 %;

Preventol ON: sodium-2-phenolate; fungicide-bactericide; LD50 < 1 720 ppm = mg/kg rat, i.e. slightly toxic; concentration for application 2 %;

as well as two further biocides, which have not been described (possibly on tin-organic base).

According to the results of the biocide filter tests the biocides TBZ (3 000 ppm TBZ = 3 mg/kg solvent unknown) and Meidi (5 000 ppm Meidi = 5 mg/kg solvent water or 70 % ethanol) are being applied at the moment. Five applications of each biocide were carried out in 1995 and 1996 and three in 1997. Through the treatment the fungi growth could be controlled but the problem could not be solved completely. Massive fungi growth is still occurring on all lower situated areas of pit no. 2. In some places there are even basidiomycetes growing out of the moist ground.

Besides the application of biocides a ventilation of pit no. 2 was also carried out in 1998. This means that all the windows were opened between 8:30 am and 5:30 pm. It is doubtful whether this action will lead to a sufficient air exchange and drying-out of pit no. 2 which is justifiable from a conservation point of view. The reasons for this are the small size of the windows and their unfavourable positions as well as the depth of the excavations.

In 1996 Christoph Herm also mentioned that Chinese colleagues had performed tests in 1981 where they tried to stop the fungal growth in pit no. 1 by coating the ground with polyvinyl acetate (PVAC). The growth of fungi here has indeed almost completely stopped. The inhibition of the growth seems to be caused by the drying out of the pit, in which the partition walls have become dramatically unstable.

**Sampling and test surface arrangements**

The microbiological examinations were carried out on fragments and their polychromy, which had been consolidated during the past few years, as well as on partition walls and terracotta surfaces (terracotta soldiers, floor bricks) in the northern excavation sector T 8 of pit no. 2. There, a biocide test surface sample area (col. pl. XXI, 5) was arranged. A test on a smaller scale was simulated in vermiculite trays in the laboratory (col. pl. XXI, 6).

的霉害，这种霉害会对挖掘产生何种污染，对此通过研究空气菌落进行了分析。

对微生物的调查，集中在二号坑西北角 8 号方的一块试验区，这个试验区在几年前已经发掘建立。这里整个面直至棚木的高度都长满了成片厚厚的霉斑。地面的相对空气湿度接近 100 %rF，周围环境的温度为 19° C，而露点大约低于环境温度 0.2° C (见表 1)。在参观区下面探照灯照射的区域里，陶俑表面上长满了绿色斑点。尽管这里光线微弱，但明显生长着光合微生物 (推测是氰细菌 Cyanobakterien)；据报道，为加固一号坑的土隔梁曾喷洒了含量为 20 %的硅酸钾溶剂，在此之后，那儿也长过绿藻。显而易见，表面变色是生霉所致。

研究

气候监测

在进行微生物研究的同时，用电子测量仪“Testo 635”对所有采样地点的气候条件 (室内温度、空气湿度、露点及表层温度) 进行了测试。

微生物研究

对二号坑的陶俑残块、土隔梁和陶俑表面 (M) 的霉菌培养是通过 Rodac-复压法，依靠专门对异位的 (即使用有机养料的) 微生物如菌类、细菌、放线菌的培

Abb. 2. Weißlicher Schimmelbefall in einer der Probegrabungen in Grube 2, Situation im Juni 1998

*Fig. 2. Whitish fungal contamination in one of the excavation areas of pit no. 2, situation in June 1998*

图 2. 二号坑的一个试掘方所生的白霉，1998 年 6 月的情景

dung ist hier in der Tat kaum mehr zu beobachten. Dieser Umstand scheint sich jedoch eher der oben erwähnten Austrocknung zu verdanken, in deren Folge auch die Instabilität der Erdstege dramatisch zugenommen hat.

**Probenahme und Musterflächenanlage**

Die mikrobiologischen Untersuchungen erfolgten sowohl an Fragmenten, deren Farbfassung in den vergangenen Jahren konserviert wurde, als auch an Erdstegen und Terrrakottaoberflächen (Tonkrieger, Bodenziegel) in Grube 2 im nördlichen Ausgrabungssektor T 8. Dort erfolgte auch die Anlage einer bioziden Musterfläche (Farbtaf. XXI, 5), die zudem in kleinerem Maßstab im Labor in Vermikulit-Schalen simuliert wurde (Farbtaf. XXI, 6).

Untersuchung der Fragmente mit konservierter Farbfassung

Die Wirkung verschiedener Konservierungsmaßnahmen zur Erhaltung der Farbfassung und der späteren Lagerung auf den mikrobiellen Befall wurde im Rahmen der mikrobiologischen Arbeiten in Lintong exemplarisch analysiert. Folgende Terrakottafragmente wurden dieser mikrobiologischen Untersuchung unterzogen: F 002–1996, F 003–1996, F 004–1996, F 006–1996 und F 008–1996 (Farbtaf. XXI, 1-4).

Mikrobiologische Untersuchungen in der Ausgrabung in Grube 2

Zum Zeitpunkt des Besuchs konzentrierten sich die Ausgrabungsaktivitäten in Grube 2 vorwiegend auf die nordöstliche Ecke in den Sektoren T 18 und 21 (Position der Grabungssektoren: siehe Abb. 1). Im östlichen Bereich von Sektor T 21 war direkt an der Grubenwand ein größeres Feld bis auf den Boden der Grube freigelegt; kleinere Testfelder waren in diesem Sektor schon früher freigelegt worden. Die Tonkrieger liegen hier z. T. noch in Fundsituation. Obwohl man die feuchte Atmosphäre fühlt, war hier noch wenig Schimmelbildung zu beobachten. In den bereits früher ausgegrabenen Probegrabungen im nordwestlichen Teil der Grube 2 in den Sektoren T 17 und 20 überziehen massive Schimmelkulturen große Bodenflächen, zerbrochene Figuren und die Erdstege, insbesondere dort, wo unter das Niveau der Deckenbalken ausgegraben wurde (Abb. 2). Ein feucht muffiger Geruch begleitet den flächendeckenden Schimmelbefall, der sich nach der photographischen Dokumentation von Herrn Zhou Tie zeitweise sogar an den Wänden der höher gelegenen Laufstege hochzieht; an einem der Erdstege wurden die hier dokumentierten mikrobiologischen Untersuchungen und Musterflächenanlagen durchgeführt. Herr He Fan berichtet, daß auch im oberen Teil der Hallenwände und an der Decke der Ausstellungshalle ein erheblicher Schimmelbefall aufgetreten sei; die Auswirkungen dieses Befalls für die Kontamination der Ausgrabung wurde im Rahmen einer Luftkeimuntersuchung analysiert.

Die mikrobiologischen Untersuchungen konzentrierten sich auf ein schon seit einigen Jahren ausgegrabenes Testfeld im Sektor 8 in der nordwestlichen Ecke der Grube 2. Sämtliche Oberflächen sind hier bis auf die Höhe der Deckenbalken deutlich mit Schimmel überzogen. Die Luftfeuchte beträgt am Boden annähernd 100 % rF wobei der Taupunkt ca. 0,2° C unter der Umgebungstemperatur von 19° C liegt (Tab. 1). In den von den Scheinwerfern unterhalb des Besucherumgangs beleuchteten Bereichen sind die Oberflächen der Terrakottafiguren mit

Examination of fragments with preserved polychromy

The effect of various conservation methods for the preservation of the polychromy and the effect of the following storage on the microbial contamination was analysed in an exemplary way during the microbiological work in Lintong. The following terracotta fragments were examined for this purpose: F 002–1996, F 003–1996, F 004–1996, F 006–1996 and F 008–1996 (col. pl. XXI, 1-4).

Microbiological examinations at the excavation site of pit no. 2

During the visit the excavation activities in pit no. 2 were mainly concentrated in the north-eastern corner of sector T 18 and 21 (see fig. 1). In the eastern section of sector T 21 a larger area situated directly on the pit wall was uncovered all the way down to the ground. Smaller test areas had already been excavated at an earlier time. In these areas the terracotta figures are still in the exact position where they had been found. Although the moist atmosphere is very noticeable there was almost no fungal contamination in that area. In earlier excavated test areas in the north-western part of pit no. 2 (sector T 17 and 20) there is a large contamination covering the ground, the broken sculptures and the partition walls. The contamination is especially serious in the areas where excavations have been carried out below the level of the ceiling beams (fig. 2). A damp musty odour accompanies the mould infested areas, which, according to the photographic documentation of Zhou Tie, temporarily spreads up the walls of the catwalks. On one of these contaminated partition walls the microbiological examinations and test surface area arrangements described in this article were carried out. He Fan reports that a severe contamination in the upper section of the hall walls and on the ceiling of the exhibition hall has occurred. The effect of this contamination on the fungi-infested excavation sites was analysed within measurements of air-borne microorganisms.

The microbiological examinations concentrated on one test area in sector 8 in the north-western corner of pit 2, which had been excavated a few years earlier. All surfaces are thickly covered with fungi to the level of the ceiling beams. The humidity on the ground reaches almost 100 % rh whereas the dew point temperature was approximately 0.2° C below the surrounding temperature of 19° C (table 1). In the areas under the visitor's viewing paths, which are illuminated with spot lights, the surfaces of the terracotta figures are covered with green spots as well as larger green areas. In spite of the minimal light incidence there are photosynthetic microorganisms (possibly cyanobacteria) growing here. The growth of green algae was also reported in pit no. 1 after the unstable soil partition walls had been consolidated with a 20 % potassium water glass solution. The surface discoloration is clearly caused by microbial contamination.

**Investigations**

Climate measurements

The microbiological investigations were accompanied by climate measurements (room temperature, humidity, saturation temperature and surface temperature) carried out with the electronic measuring instrument 'Testo 635'.

养基来进行的 (图 3)。在实验室用螺旋喷仪 (spiral plater)，可了解取自挖掘区的两块黄土样的微生物的富集数目。另外，对二号坑空气菌落也作了初步测定 (LK)。

为研究材料而在当地使用的培养基有如下各种：Czapek-Dox (CzD)，针对寡营养(即能适应养料贫瘠地区)的菌； Bunt & Rovira (BR)，针对寡营养的细菌；甘油-硝酸-酪蛋白(GNC)，针对放线菌； BG11 ，针对光合的藻类和氰细菌(仅在二号坑)。

另外，在二号坑使用了专门的媒介，以证实微生物酸的形成 (碳酸盐-琼脂)，黑素-色素形成 (PIA)，金属氧化作用 (BF-Mn 和 BF-Fe)。

在黄土样的菌量培养中还扩大了培养基谱，以便证实硝化作用的细菌(BNM/BNB)，旱生(即喜欢干燥的)菌 (DG18)，富营养(即能适应养料丰富地区的)菌 (牙琼脂)，酵母菌(Sabouraud-琼脂； SAB)，以及富营养的细菌(Plate Count [PC9 和德国单位法[DEV])。

作二号坑的空气菌落实验时，在(8 号方)挖掘区的地上、14 号方的测台上 (高于走道 1.2 米)以及 (9 号方上)高处的通道上，将装有培养基的培养皿打开放置一小时。针对寡营养的菌用 Czapek-Dox (CzD)培养基，针对寡营养的细菌用 Bunt & Rovira (BR)培养基，针对放线菌使用甘油-硝酸-酪蛋白(GNC)培养基，针对光合的藻类和氰细菌则使用 BG11 培养基。

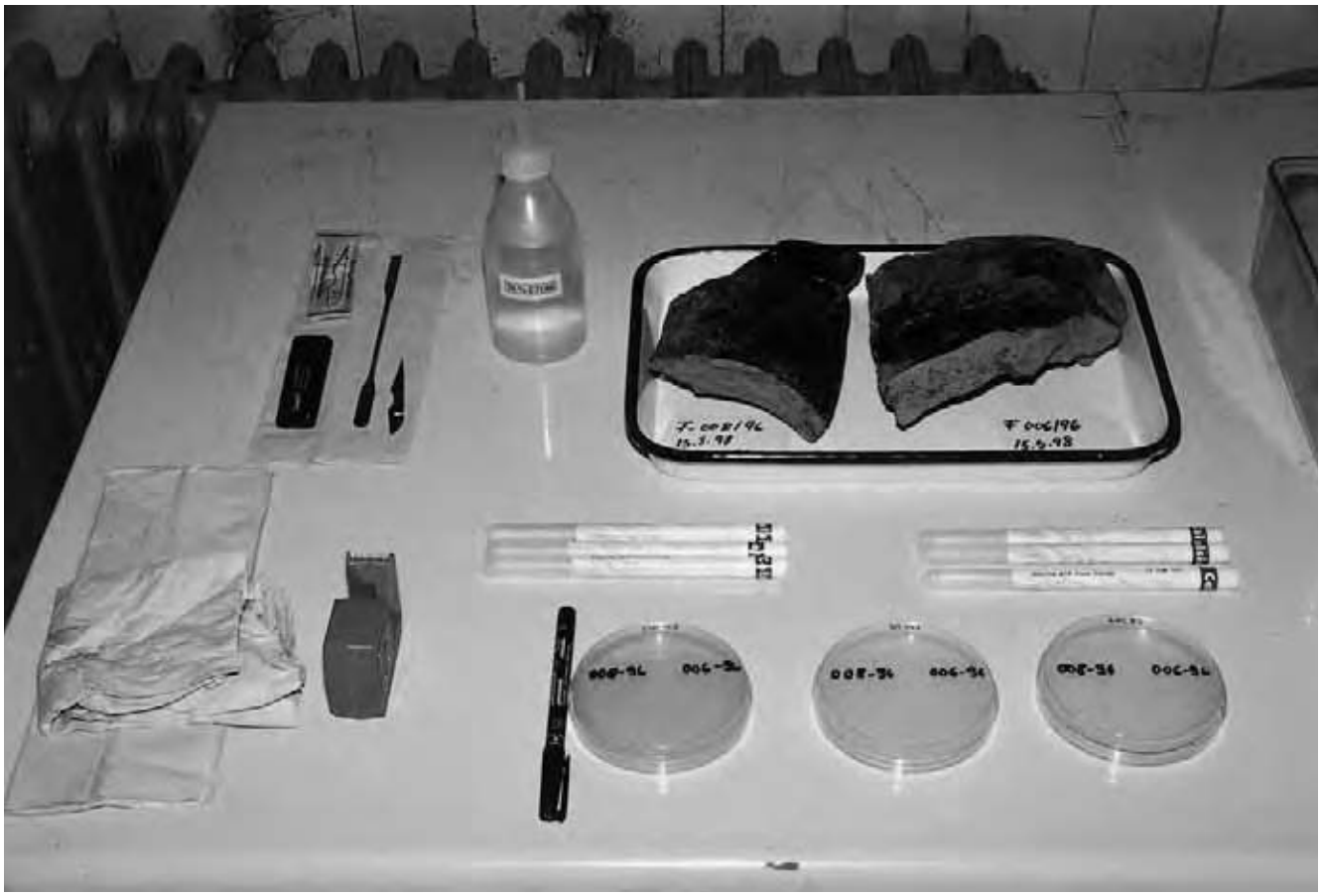
按照每 10 $cm^2$ (Rodac-复压试样)尤其是每克黄土(在螺旋喷仪上加工)中的细菌单位的测定(KBE)，从不同位置的培养基样中选出最常出现的菌，并加以分类 (图 4)。

对黄土中生物量的定量分析是按照 Lowry 测定蛋白含量法来进行的。对文物残块表面和土地表层生物污染的、生理新陈代谢活动的测定，乃是用棉棒

Abb. 3. Analytische Werkzeuge (u. a. Nährmedien wie Kontaktager, ATP-Stäbchen) zur zerstörungsfreien Erfassung des mikrobiellen Befalls und seiner Stoffwechselaktivitäten auf den Terrakottafragmenten

*Fig. 3. Analytical tools (e. g. nutrient agar, ATP-stick) for non-destructive assessment of the microbial contamination and its metabolic activity on the terracotta fragments*

图 3. 无损探查陶片上微生物侵害和微生物新陈代谢活动的分析仪器 (包括营养基如营养琼脂、 ATP 棉签)



grünen Inseln und Flächen überzogen. Trotz des geringen Lichteinfalls wachsen hier offensichtlich photosynthetische Mikroorganismen (vermutlich Cyanobakterien); ein Wachstum von Grünalgen wurde auch aus Grube 1 berichtet, nachdem zur Festigung der instabilen Erdstege eine 20 %ige Kaliwasserglas-Lösung aufgesprüht worden war. Verfärbungen der Oberfläche sind hier eindeutig auf mikrobiellen Befall zurückzuführen.

**Untersuchungen**

Klimamessungen

Die mikrobiologischen Untersuchungen begleitend wurden an allen Probestandorten die jeweiligen Klimabedingungen (Raumtemperatur, Luftfeuchtigkeit, Taupunkt und Oberflächentemperatur) mit dem elektronischen Messgerät „Testo 635“ gemessen.

Mikrobiologische Untersuchungen

Die kulturtechnischen Untersuchungen an den Terrakottafragmenten, den Erdstegen und Terrkottaoberflächen (M) in Grube 2 erfolgten nach dem Rodac-Abklatschverfahren auf spezifischen Anreicherungsmedien für heterotrophe (d. h. organische Nährstoffe nutzende) Mikroorganismen, wie Pilze, Bakterien und Aktinomyceten (Abb. 3). Eine quantitative Anreicherung und Zählung von Mikroorganismen konnte im Labor an zwei Lößbodenproben aus dem Ausgrabungsbereich über den Spiralplater ermittelt werden. Darüber hinaus wurde eine grobe Bestimmung der mikrobiellen Luftkeimbelastung in Halle 2 durchgeführt (LK).

Die zu den Materialuntersuchungen vor Ort eingesetzten Anreicherungsmedien umfaßten im einzelnen: Czapek-Dox (CzD) für oligotrophe (d. h. an nährstoffarme Standorte angepaßte) Pilze, Bunt & Rovira (BR) für oligotrophe Bakterien, Glyzerin-Nitrat-Casein (GNC) für Actinomyceten und BG 11 für phototrophe Algen und Cyanobakterien (nur in Grube 2).

Darüber hinaus wurden in Grube 2 spezielle Medien zum Nachweis der mikrobiellen Säurebildung (Carbonat-Agar), Melanin-Pigmentbildung (PIA), Metalloxidation (BF-Mn und BF-Fe) eingesetzt.

Bei den quantitativen Keimanreicherungen der Lößbodenproben wurde das Medienspektrum noch für den Nachweis nitrifizierender Bakterien (BNM/BNB), xerophiler (d. h. trockenheitsliebende) Pilze (DG 18), copiotropher (d. h. an nährstoffreiche Standorte angepaßte) Pilze (Malzagar), von Hefepilzen (Sabouraud-Agar; SAB) sowie copiotropher (d. h. an nährstoffreiche Standorte angepaßte) Bakterien (Plate Count [PC] und Deutsches Einheitsverfahren [DEV]) erweitert.

Für die Luftkeimuntersuchungen in Halle 2 wurden Petrischalen mit den Anreicherungsmedien Czapek-Dox (CzD) für oligotrophe (d. h. an nährstoffarme Standorte angepaßte) Pilze, Bunt & Rovira (BR) für oligotrophe Bakterien, Glyzerin-Nitrat-Casein (GNC) für Actinomyceten und BG 11 für phototrophe Algen und Cyanobakterien für eine Stunde geöffnet am Boden der Ausgrabung (Sektor T 8), auf einem Meßtisch in Sektor T 14 (1,20 m über dem Laufsteg) sowie auf dem oberen Umlauf der Halle 2 (über Sektor T 9) aufgestellt (Abb. 4).

Nach Bestimmung der koloniebildenden Einheiten (KBE) pro 10 $cm^2$ (Rodac-Abklatschproben) bzw. pro Gramm Lößboden (Aufarbeitung am Spiralplater) wurden von allen Standorten

Microbiological investigations

The culturo-microbiological examinations on the terracotta fragments, the partition walls and the terracotta surfaces (M) in pit no. 2 were carried out with the Rodac Impression Plate technique in which specific enrichment mediums for heterotrophic microorganisms (i. e. using organic nutrients) such as fungi**,** bacteria and actinomycetes were used (fig. 3). A quantitative enriching and counting of microorganisms was also done on two loess soil samples from the excavation site in the laboratory with a spiral plater. In addition a determination of air-borne microbes in pit no. 2 was carried out (LK).

The applied enrichment media used for the material investigations in situ included Czapek-Dox (CzD) for oligotrophic fungi (e.g. conform with nutrient poor sites); Bunt & Rovira (BR) for oligotrophic bacteria; Glycerol-nitrate-casein (GNC) for actinomycetes; BG 11 for phototrophic algae and cyanobacteria (-just in pit no. 2). Beyond this special test media for the identification of microbial acid development (carbonate-agar), the melanin pigment development (PIA) and metal oxidation (BF-Mn and Bf-Fe) were applied.

The medium spectrum of the quantitative microbe enrichment of the loess soil samples was extended for the identification of nitrifying bacteria (BNM/BNB), xerophilic (i. e. accustomed to a dry climate) fungi (DG 18), copiotrophic (i. e. conforming with nutrient rich sites) fungi (malzagar), yeast (sabouraud-agar; SAB) as well as copiotrophic (i.e. conforming with nutrient rich sites) bacteria (Plate Count [PC] and Deutsches Einheitsverfahren [DEV]).

For measurements of air-borne microorganisms, Petri dishes were set up in hall 2 with the enrichment medium Czapek-Dox (CzD) for oligotrophic (i. e. conforming with nutrient poor sites) fungi, Bunt and Rovira (BR) for oligotrophic bacteria, glycerin-nitrate-casein (GNC) for actinomycetes and BG 11 for phototrophic algae as well as cyano bacteria. For one hour the dishes were placed open on the ground of the excavation site (sector T 8), on a measurement table in sector T 14 (c. 1.20 m above the catwalks) as well as on the upper viewing path of hall 2 (above sector T 9) for investigation of airborne microbes (fig. 4).

After determining the colony forming units (CFU) per 10 $cm^2$ (Rodac Impression Plates) or per gram loess soil (reconditioning of the spiral plater) the fungi that occurred most frequently at all locations and object samples were chosen and differentiated taxonomically.

The quantitative analysis of the microbial biomass in the loess soil was made possible by the determination of the protein content according to Lowry. The measurement of the metabolic-physiological activity of the microbial contamination on the fragment and ground surface was done through quantifying of the respective ATP concentration on the materials after removal with a cotton swab (smear sample according to the directions of the Stratec-Celsis Company).

Arrangement of the test surfaces for biocide treatment

The moisture in the pits represents the biggest problem for the control and reduction of the microbial contamination. In addition to this, one can assume that the loess soil containing roots is rich in nutrients (e. g. ammonium sulphate). Beyond this the loess soil with its cation exchange capacity has the capability to inactivate biocide substances by binding them in the clay mineral layers. Under these conditions the organic biocides used

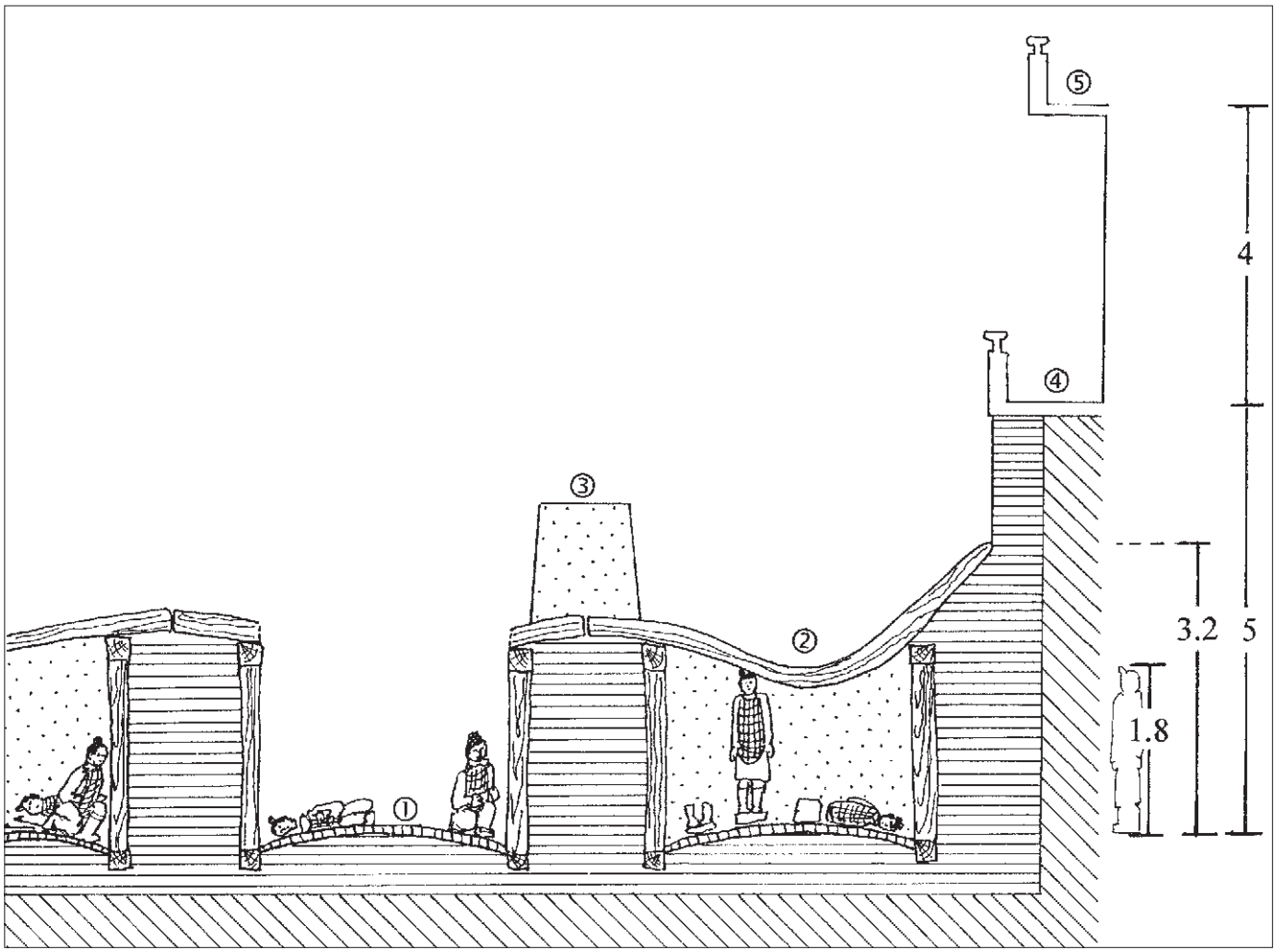



Abb. 4. Schnitt durch Grube 2, Ausgrabungssektor T 21, mit Position der Meßpunkte der Klimamessung und der Luftkeimuntersuchung
① Ziegelboden der Grube ② durchgebogene Deckenbalken ③ Laufsteg für die Archäologen ④ 1. Umgang für Besucher ⑤ 2. Umgang für Besucher

*Fig. 4. Vertical section of pit no. 2, area of excavation sector T 21, with position of the points of climatic measurements and investigation on airborne bacteria*
*① brick tile floor of the pit ② sagged roof beams ③ walking path, access for the archaelogists ④ 1st viewing path for visitors ⑤ 2nd viewing path for visitors*

图 4. 二号坑 T21 挖掘方的剖视图，附气候监测点和空气细菌检测点
① 铺地砖 ② 弯曲的顶棚 ③ 考古学家使用的走道 ④ 参观者的 1 号通道 ⑤ 参观者的 2 号通道

取样后，通过测定材料上不同的腺苷三磷酸-浓缩量得出的 (根据 Stratec-Celsis 公司的说明所做的涂片实验)。

设置防治霉害的试验区

坑内潮湿是治理生物污染的最大问题。此外还有迹象表明，黄土里根系密布，养料丰富 (如硫酸铵)，另外，基于它的交换容量，黄土还能通过化合反应使杀生物剂的成分在现存的粘土矿层里失去作用。迄今为止所使用的是有机杀生物剂，随着时间的推移，它会在化学性和酶催作用上减弱，这恰好为存活下来的微生物起到了肥料的作用。因此提出了作其它选择的问题。

按照布莱梅材料检验所的准备工作，双方达成了协议，建立一块试验区，对无机的杀生物剂 (尤其是硼酸盐)进行检验，并与有机的品种作对比。在一个土隔梁发霉的墙壁的中区，使用了下列杀生物剂：Preventol CMK (0.5 % 于异丙醇中), Solbrol M + P (PHB-甲基-和丙基酯；按物质定， 1.5 %于异丙醇中)，硼砂 ($Na_2B_4O_7 \times 10\ H_2O$； 10 % 于水中), Solbrol M + A + P (PHB-甲基-, 乙酯-和丙基酯； 2/1, 5/1 % 于异丙醇中), Mergal S 90 (三嗪-氨基甲酸酯-Isothiaolin; 杀真菌剂-杀藻剂； 1.5 % 于水中)， Barrycidal (四元的铵化合物；成品)。试验区涂抹的宽度为 40 厘米，各门间隔 10 厘米；涂抹面的高度各不相同，视杀生物剂的所需量而定。

und Objektproben die zahlenmäßig am häufigsten auftretenden Pilze ausgewählt und taxonomisch differenziert.

Die quantitative Analyse der mikrobiellen Biomasse im Lößboden erfolgte über die Bestimmung des Proteingehaltes nach Lowry. Die Messung der stoffwechselphysiologischen Aktivität der mikrobiellen Kontamination auf den Fragment- und Bodenoberflächen erfolgte über die Quantifizierung der jeweiligen ATP-Konzentration auf den Materialien nach Abnahme mit einem Wattestab (Abstrichprobe nach Angaben der Firma Stratec-Celsis).

Anlage der Musterfläche für biozide Behandlungen

Die Feuchtigkeit in den Gruben stellt das größte Problem bei der Bekämpfung der mikrobiellen Kontamination dar. Darüber hinaus kann man davon ausgehen, daß der von Wurzeln durchzogene Lößboden reich an Nährstoffen (z. B. Ammoniumsulfat) ist und aufgrund seiner Austauschkapazität in der Lage ist, biozide Substanzen durch Bindung in den vorhandenen Tonmineralschichten zu inaktivieren. Da unter diesen Umständen auch noch die bislang angewandten organischen Biozide im Laufe der Zeit chemisch und enzymatisch abgebaut werden und somit für die überlebenden Mikroorganismen geradezu als Dünger wirken können, stellte sich die Frage nach einer möglichen Alternative. Den Vorbereitungen der Materialprüfungsanstalt Bremen gemäß wurde vereinbart, anorganische Biozide (insbesondere Borate) im Vergleich zu organischen Vertretern in einer Musterfläche zu prüfen.

Folgende Biozide wurden im Mittelbereich einer verschimmelten Wand eines Erdsteges appliziert: Preventol CMK (0,5 % in Isopropanol), Solbrol M + P (PHB-Methyl- und Propylester; 1,5 % je Substanz in Isopropanol), Borax ($Na_2B_4O_7$ x 10 $H_2O$; 10 % in Wasser), Solbrol M+A+P (PHB-Methyl-, Ethyl- und Propylester; 2/1,5/1 % in Isopropanol), Mergal S 90 (Triazin-Carbamat-Isothiazolin; fungizid-algizid; 1,5 % in Wasser) und Barrycidal (Quaternäre Ammoniumverbindung; gebrauchsfertig). Der Auftrag erfolgte in Musterflächen mit einer Breite von 40 cm in jeweils 10 cm Abstand; die Höhe der Flächen variierte abhängig von dem Biozidverbrauch pro Fläche.

Parallel zur Anlage der Musterfläche in Lintong wurde eine Miniatur-Musterfläche im Labor in der Materialprüfungsanstalt in Bremen angelegt. Dazu wurde sichtbar unterschiedlich stark schimmelbefallener Lößboden auf eine Glasscheibe aufgeschwemmt und nach dem Eintrocknen an der Luft in einer feuchten Vermikulit-Wanne bei Zimmertemperatur inkubiert. Nach Aufwachsen der Schimmelpilze erfolgte eine Behandlung mit bioziden Lösungen (1 ml pro Fläche): Trdes (Wasserstoffperoxid mit Silberionen; 1 bzw. 5 % in Wasser), Solbrol M + P (1,5 % in Isopropanol), Thymol (1 % in Isopropanol), Borax (5 bzw.10 % in Wasser), Mergal S 88 (Carbamat, fungizid; 2,5 % in Wasser), Mergal S 90 (1,5 % in Wasser) und Preventol CMK (0,5 % in Isopropanol).

## Ergebnisse

Klimamessungen

Die Ergebnisse der Klimamessungen im Labor und in den Ausgrabungen in Lintong sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Die Daten machen deutlich, daß die im Labor gelagerten Fragmente einer sehr geringen Feuchtigkeitsbelastung unterliegen, die ein

until now can be degraded chemically and enzymatically during the course of time and virtually become a fertilizer for the surviving microorganisms. Consequently possible alternatives should be discussed. In accordance with the preparations of the material testing laboratory (Materialprüfungsanstalt) Bremen the decision was made to test and to compare inorganic biocides (especially borates) with commercial biocides on a test surface.

The following biocides were applied in the middle section of one of the contaminated partition walls: Preventol CMK (0,5 % in propan-2-ol); Solbrol M + P (PHB-methyl and propyl ester, 1,5 % of either substance in propan-2-ol); Borax ($Na_2B_4O_7$ x 10 $H_2O$; 10 % in water); Solbrol M+A+P (PHB-methyl, ethyl and propyl ester, 2/1,5/1 % in propan-2-ol); Mergal S 90 (Triazin-carbamate-isothiazoline, fungicide-algicide; 1,5 % in water) and Barrycidal (quaternary ammonium compound, ready for use). Each application was carried out on a 40 cm wide test area with 10 cm distance on each side. The height of the test surface varied according to the biocide consumption.

A comparable miniature test surface was set up in the laboratory of the material testing laboratory (Materialprüfungsanstalt) Bremen parallel to the test surface arrangement in Lintong. In the course of these experiments visually altered strongly contaminated loess soil was dispersed on a glass sheet and dried by the surrounding air. After the fungi sample was dried it was incubated in a moist vermiculite pan at room temperature. After the fungi had grown the panel was treated with biocide solutions (1 ml per surface): Trdes (Hydrogen peroxide with silver ions; 1 to 5 % in water); Solbrol M+P (1,5 % in propan-2-ol); Thymol: (1 % in propan-2-ol); Borax (5 to 10 % in water); Mergal S 88 (Carbamate; fungicide; 2,5 % in water); Mergal S 90 (1,5 % in water) and Preventol CMK (0,5 % in propan-2-ol).

## Results

Climate measurements

The results of the climate measurements in the laboratory and at the excavations in Lintong are presented in table 1. The data clearly indicate that the fragments in the laboratory are stored in a relatively stable climate with rather low strain by changes of humidity moisture values. This almost prevents microbes to grow. At the same time these storage conditions demand higher standards on the stability of the preserved polychromy of the terracotta sculptures.

The moisture distribution throughout the hall of pit no. 2 differs. The air is saturated near the ground of the excavation site in sector T 8, which is kept dark. In sector T 21 where excavation work has been continuing since January 1998 the relative humidity has decreased slightly due to the warmth caused by lamps. The moisture content in the hall decreases with the surrounding room height starting by the partition walls and continuing to the first and second visitor viewing paths. The positioned hygrothermographs always showed lower measurements with deviations reaching up to 10 % rh. From these results one can see that the influence of the condensation seems to play an important role on the fungi growth in pit no. 2, especially in the dark and only slightly ventilated areas of the excavation. Together with the ground water level, the condensation levels also have to be controlled with suitable measures. This means that further detailed climate measurements and ground water investigations have to be carried out.

| Probe<br>*sample*<br>试样编号 | Pilze [KBE/10 $cm^2$]<br>*fungi [CFU/10 $cm^2$]*<br>霉菌 [菌落单位/10 $cm^2$]<br>+<br>Taxonomie / *species* / 分类 | Bakterien<br>[KBE/10 $cm^2$]<br>*bacteria*<br>*[CFU/10 $cm^2$]*<br>细菌<br>[菌落单位/10 $cm^2$] | Aktinomyceten<br>[KBE/10 $cm^2$]<br>*actinomycetes*<br>*[CFU/10 $cm^2$]*<br>放线菌<br>[菌落单位/10 $cm^2$] | Bereich (Material)<br>*Area (material)*<br>部位（材料） | ATP-Gehalt<br>*ATP-content*<br>腺苷三磷酸-含量<br>[RLU/25 $cm^2$] |
|---|---|---|---|---|---|
| Fragment<br>002–1996<br>残片 | 8 | 6 | 0 | Bänder (Zinnober)<br>*straps (cinnabar)*<br>联甲带（朱砂层）<br>Panzerplatte (Lack)<br>*armour plate (lacquer)*<br>甲片（漆层）<br>PEG-Überschuß<br>*PEG-surplus*<br>PEG-过量 | 9 146<br>3 405<br>2 774 |
| Fragment<br>003–1996<br>残片 | – | – | – | Bänder (Zinnober)<br>*straps (cinnabar)*<br>联甲带（朱砂层）<br>Panzerplatte (Lack)<br>*armour plate (lacquer)*<br>甲片（漆层） | 1 978<br>3 414 |
| Fragment<br>004–1996<br>残片 | 16<br>*Alternaria alternata,*<br>*Blastomyces dermatitidis,*<br>*Cladosporium*<br>*sphaerospermum,*<br>*Myriodontium keratinophilum* | 8 | 0 | Bänder (Zinnober)<br>*straps (cinnabar)*<br>联甲带（朱砂层）<br>Panzerplatte (Lack)<br>*armour plate (lacquer)*<br>甲片（漆层） | 12 669<br>17 371 |
| Fragment<br>006–1996<br>残片 | 27<br>*Alternaria alternata,*<br>*Aspergillus niger,*<br>*Blastomyces dermatitidis,*<br>*Penicillium chrysogenum,*<br>*Rhizopus stolonifer* | 4 | 0 | Bänder (Zinnober)<br>*straps (cinnabar)*<br>联甲带（朱砂层）<br>Panzerplatte (Lack)<br>*armour plate (lacquer)*<br>甲片（漆层） | 1 865<br>1 554 |
| Fragment<br>008–1996<br>残片 | 18<br>*Alternaria alternata,*<br>*Blastomyces dermatitidis,*<br>*Myriodontium keratinophilum,*<br>*Stachybotrys atra* | 3 | 6 | Panzerplatte (Lack)<br>*armour plate (lacquer)*<br>甲片（漆层） | 4 345 |

Tab. 2. Ergebnisse der mikrobiologischen Untersuchungen (Rodac-Abklatschproben, ATP–Luciferase-Test) an konservierten Fragmenten im Restaurierungslabor in Lintong

*Tab. 2. Results of the microchemical investigations (Rodac spread-proof method, ATP-luciferase-test) on consolidated fragments at the restoration laboratories in Lintong*

表2. 对临潼修复实验室内保护后的残片所进行的微生物研究的结果 (Rodac - 复压试样，腺苷三磷酸 – 荧光素酶 – 试验)

在临潼设置试验区的同时，也在布莱梅材料检验所的实验室里设置了一块微型试验区。在这里将明显不同程度发霉的黄土浸泡到一块玻璃片上，在空气中风干，然后放在一个潮湿的蛭石盆里在室温下培育。生霉之后，用杀生物剂溶液 (每块涂抹面 1 ml)进行处理： Trdes (过氧化氢与银离子； 1 或5 % 于水中)， Solbrol M + P (1.5 %于异丙醇中), Thymol (1 %于异丙醇中)，硼砂 (5 或 10 %于水中), Mergal S 88 (氨基甲酸酯，杀真菌剂； 2.5 %于水中), Mergal S 90 (1.5 %于水中)和 Preventol CMK (0.5 %于异丙醇中)。

## 结果

### 气候监测

表 1 列出了实验室和临潼挖掘现场的气候监测结果。数据清楚地表明，放在实验室的文物残片受潮甚微，几乎可以排除微生物生长的可能。当然，这种存放条件对保持陶俑的彩绘层的稳固性也提出了更高的要求。二号坑大厅里的湿度分布不均匀。在保持黑暗的 8 号方接近挖掘地面处，空气达到了绝对的饱和湿度，而在 1998

Wachstum mikrobieller Keime nahezu ausschließen. Allerdings stellen diese Lagerungsbedingungen auch erhöhte Anforderungen an die Stabilität der konservierten Farbfassungen der Terrakottafragmente.

Die Feuchteverteilung in der Halle der Grube 2 ist unterschiedlich. Während in Bodennähe der Ausgrabung des dunkel gehaltenen Sektors 8 eine absolute Feuchtesättigung der Luft erreicht wird, sinken die Werte der relativen Luftfeuchtigkeit im gleichen Tiefenbereich im Ausgrabungssektor T 21, in dem seit Januar 1998 gegraben wird, unter dem Wärmeeinfluß der dort eingeschalteten Lampen etwas ab. Eine weitere Abnahme der Feuchtebelastung in der Halle ist mit zunehmender Raumhöhe, beginnend bei den Erdstegen, über den ersten bis zum zweiten Besucherumlauf festzustellen; die aufgestellten Thermohygrographen zeigten stets geringere Werte, mit Abweichungen von bis zu 10 % rF an. Aus diesen Ergebnissen ist zu schließen, daß der Einfluß von Kondensationsfeuchte auf den Schimmelbewuchs in der Grube 2, insbesondere in den dunkel und wenig belüfteten Bereichen der Ausgrabung, eine wichtige Rolle zu spielen scheint. Sie muß neben dem anstehenden Grundwasserspiegel durch geeignete Maßnahmen kontrolliert werden. Dies setzt allerdings weitere detaillierte Raumklimamessungen und Grundwasseruntersuchungen voraus.

## Mikrobiologische Untersuchungen an den Terrakottafragmenten

Die Ergebnisse der mikrobiologischen Untersuchungen an den Terrakottafragmenten sind in Tabelle 2 dargelegt. Sie zeigen, daß die behandelten Fragmente allgemein nur einem geringen mikrobiellen Befall unterliegen und nur noch einige der in den Ausgrabungen vorzufindenden Pilzspezies aufweisen (vgl. Tab. 3). Entsprechend finden sich auch kaum Aktinomyceten als Anzeiger einer bodenverwandten Mikroflora im untersuchten Probenmaterial. Die Stoffwechselaktivität (als ATP-Gehalt) fällt daher auch entsprechend gering aus. Allerdings macht die mikrobiologische Analyse von Fragment 004–96 deutlich, daß ein Überschuß von PEG 200 (verwendet zur Stabilisierung ohne zusätzliches Festigungsmittel) eine leichte Aktivierung des Pilzbefalls zur Folge haben kann, der sich auch bei der lichtmikroskopischen Analyse andeutete. Ferner kann gezeigt werden, daß der mikrobielle Befall nicht an spezifischen Bereichen (z. B. Pigmente, Lackschicht) der Fragmente ansetzt, sondern nahezu gleichmäßig über die Oberflächen verteilt ist.

An den sich in Behandlung befindlichen Fragmenten, die weiterhin bei hoher Luftfeuchtigkeit gehalten werden müssen, zeigen sich jedoch immer wieder Kontaminationsprobleme, die nur bedingt mit Desinfektionsbehandlungen (z. B. 70 %iges Ethanol) kontrolliert werden können. Dabei ist festzustellen, daß der mikrobielle Befall flächendeckend vonstatten geht und nicht lokal auf bestimmte Bereiche der Terrakotta bzw. der Fassungsschichten begrenzt bleibt. Für diese Fälle wird es jedoch notwendig sein, eine Alternative zu den bisherigen phenolhaltigen und damit stark riechenden Bioziden (u. a. Preventol CMK oder ON) zu finden.

## Mikrobiologische Untersuchungen in Grube 2

Die Ergebnisse der Luftkeimuntersuchungen in Halle 2 sind in Tabelle 3 dargestellt. Die Ergebnisse, wenn auch mit der Einschränkung einer begrenzt aussagekräftigen Sedimentationsanreicherung behaftet, zeigen deutlich die Konzentration aller un-

## Microbiological investigations on the terracotta fragments

The results of the microbiological examinations on the terracotta fragments are presented in table 2. The examination has proven that the treated fragments are only slightly contaminated. Only a small number of the fungi species found in the excavations were identified (compare table 3). Corresponding to these results was the fact that almost no actinomycetes**,** an indicator of related micro-flora, was found in the examined sample material. Therefore the metabolic activity (as ATP content) is at a very low level. The microbiological analysis of fragment 004–96 points out that a surplus of PEG 200, used for stabilisation without addition of an adhesive, could lead to a slight reactivation of the microbial contamination. The microbial growth could also be detected by light microscopy. Furthermore, it can be shown that the microbial contamination is not only found on specific areas (e. g. pigments, lacquer layers) of the fragments, but is evenly spread over all surfaces.

During the conservation treatment the fragments have to be stored at a high humidity level. They always show contamination problems, which can be controlled only partially by disinfection applications (e. g. 70 % ethanol). Yet at the same time the microbial contamination tends to cover the whole surface and is locally not restricted to certain areas of the terracotta and the polychromy layers. For these cases it is going to be necessary to find an alternative to the previously applied, strong smelling phenol containing biocides (e. g. Preventol CMK or ON).

## Microbiological investigations in pit no. 2

The investigation results concerning the air-borne microbes in pit no. 2 are presented in table 3. Even though the sedimentation enrichment, which has been carried out, is only partially representative, the results of this investigation clearly show the concentration of all examined microbes in the immediate area of the ground. The number of microbes decreases with the height of the room. At the same time the great number of visitors at the excavation sites are probably also responsible for the increase of the bacterial microbes around the second viewing path. The airborne types of microbes match with the species identified on the ground surface of the excavations and the terracotta sculptures.

The results of the microbiological investigations on the loess ground (table 4) point out the serious infestation of the visually contaminated areas. Especially important is the high amount of xerophilic (i. e. resistant to drying) microbes which can exist very well in fluctuating moisture conditions. Furthermore the actinomycetes, which are typically found in the soil, are obviously more abundant and are accompanied by oligotrophic microbes that can survive on a low nutrient level. In areas that visually seem to be less contaminated, the photo-synthetically active algae and cyano-bacteria (lyngbya-phormidium-plectonema-group) are especially noticeable even in almost totally dark excavation areas. They still seem to be getting enough light for photosynthesis. Whether these microorganisms are able to contribute to the nutrient household, even through nitrogen fixation in the ground is currently being examined. A sign that this is possible taking place is the fact that nitrifying bacteria, which clearly rely on such nitrogen containing substrates for their metabolism, have been identified in these areas.

The physiological investigations the present of ground microflora as well as microorganisms on the surface of the examined terracotta sculptures (table 5) resulted in the clear identification

| Beprobungsbereich<br>*Area of sampling*<br>试验区 | Pilze/ *Fungi* /<br>霉菌<br>[KBE/Platte]*<br>Taxonomie / *taxonomy* / 分类 | Bakterien<br>*bacteria*<br>细菌<br>[KBE/Platte]* | Aktinomyceten<br>*actinomycetes*<br>放线菌<br>[KBE/Platte]* | Algen<br>*algae*<br>藻类<br>[KBE/Platte]* |
|---|---|---|---|---|
| Luftkeim I<br>Ziegelboden der Grube<br>*Airborne microbe I*<br>*Brick floor of pit*<br>空气菌落 I<br>坑内砖地 | 140<br>*Aspergillus versicolor, Penicillium chrysogenum, Penicillium citrinum, Penicillium cyclopium, Penicillium regulosum, Myriodontium keratinophilum* | 189 | 60 | 175 |
| Luftkeim II<br>1. Umgang<br>*Airborne microbe II*<br>*1. Viewing path*<br>空气菌落 II<br>第一处通道 | 116<br>*Alternaria alternata, Aspergillus flavus, Myriodontium keratinophilum, Penicillium chrysogenum, Penicillium cyclopium, Penicillium regulosum, Trichoderma viride* | n. g. | 11 | 0 |
| Luftkeim III<br>2. Umgang<br>*Airborne microbe III*<br>*2. Viewing path*<br>空气菌落 III<br>第二处通道 | 70<br>*Aspergillus flavus, Fusarium spec., Myriodontium keratinophilum, Penicillium chrysogenum, Penicillium citrinum, Penicillium cyclopium* | 294 | 6 | 0 |
| * Platte: Sedimentationsplatten; Auslegezeit 1 Std.; KBE: Kolonienbildene Einheiten<br>*Sedimentation plate; exposition time: 1 hour; KBE: colony forming units (CFU)*<br>沉积盘；放置时间1小时；KBE: 菌落单位 | | | | |

Tab. 3. Ergebnisse der Luftkeimuntersuchungen in der Halle der Grube 2
*Tab. 3. Investigation results of airborne microbes in the hall of pit no. 2*
表3. 二号坑大厅空气菌落调查结果

tersuchten, mikrobiellen Keime im unmittelbaren Bodenbereich der Ausgrabung. Die Keimzahlen gehen mit zunehmender Raumhöhe zurück. Ein Anstieg der bakteriellen Keime im zweiten (oberen) Umlauf ist wahrscheinlich auf den Einfluß der zahlreichen Besucher der Ausgrabung zurückzuführen. Die Art der Luftkeime deckt sich sehr deutlich mit den Spezies, die auf den Bodenoberflächen und den Terrakottafiguren am Boden der Ausgrabung nachgewiesen werden konnten.

Die Ergebnisse der mikrobiologischen Untersuchung des Lößbodens (Tab. 4) macht die massive mikrobielle Belastung der bereits visuell sichtbar kontaminierten Bereiche deutlich. Besonders bedeutsam sind die hohen Anteile xerophiler (d. h. trockenresistenter) Keime, die gerade unter wechselfeuchten Bedingungen sehr gut bestehen können. Darüber hinaus sind die bodentypischen Aktinomyceten hier ebenfalls deutlicher vertreten und werden von oligotrophen, d. h. an geringe Nährstoffkonzentrationen angepaßten Keimen begleitet. Bei den visuell weniger belasteten Bodenbereichen fallen besonders die photosynthetisch wirksamen Algen und Cyanobakterien (Lyngbya-Phormidium-Plectonema-Gruppe) auf, die anscheinend selbst in den nahezu dunklen Ausgrabungsbereichen genügend Licht finden, um Energie zu gewinnen. Ob diese Mikroorganismen durch Stickstoff-Fixierung auch zum Nährstoffhaushalt des Bodens beitragen, wird derzeit untersucht: Ein möglicher Hinweis auf etwaige Zusammenhänge bietet hierzu der Nachweis nitrifizierender Bakterien in diesen Bereichen, die für ihren Stoffwechsel auf derartige stickstoffhaltige Substrate angewiesen wären.

Die physiologischen Untersuchungen an der vorliegenden Bodenmikroflora sowie den Mikroorganismen auf den Oberflächen der untersuchten Terrakotta-Figuren (Tab. 5), ergaben den deutlichen Nachweis auf eine ausgeprägte Biokorrosivität der angereicherten Keime (Carbonat-Agar) und den Nachweis einer beträchtlichen Anzahl manganoxidierender Mikroorganismen (BF+Mn). Dagegen fanden sich keine Kulturen, die zur Bildung von Pigmenten (z. B. Melanin PIA) in der Lage gewesen wären.

Die Art der nachgewiesenen Schimmelpilze an den untersuchten Standorten decken sich teilweise mit den in den chinesischen Untersuchungen nachgewiesenen Keimen; zwölf Stämme konnten bestätigt werden, drei weitere Spezies konnten ergänzend festgestellt werden (*Penicillium regulosum*, *Penicillium expansum* und *Myriodontium keratinophilum*). Aufgrund des geringen Untersuchungsumfangs ist verständlich, daß die festgestellten Spezies nur einen Teil der in China nachgewiesenen Bandbreite abdecken. In beiden Aufstellungen finden sich die Pilzarten, die einen mikrobiellen Angriff der Farbschichten und der Terrakotta verursachen können. Mit welcher Stoffwechselaktivität diese Mikroorganismen zu Werke gehen, wird aus den ATP-Daten in Tabelle 5 ersichtlich. Die dort für die Terrakottafiguren aufgeführten Werte machen auf eine dramatische Situation aufmerksam. Mikrobielle Schadensprozesse in Form von Biokorrosion, nachgewiesen in den stoffwechselphysiologischen Untersuchungen und Biofouling in Form des Unterwanderns und Ablösen der Fassungsschichten, setzen den Ausgrabungsgegenständen zu; dabei scheint der Befall durch das umliegende Erdreich unterstützt zu werden.

| Anreicherung<br>*Enrichment*<br>富集 | Bodenprobe I (visuell geringer Befall)<br>*Soil sample I (visually small contamination)*<br>土样 I (看上去霉害较轻) | Bodenprobe II (visuell starker Befall)<br>*Soil sample II (visually strong contamination)*<br>土样 II (看上去霉害较重) |
|---|---|---|
| pH-Wert<br>*pH-value*<br>pH-值<br>[$H_2O$/KCL] | 8.8 / 8.3 | 8.6 / 8.4 |
| Proteingehalt<br>*Protein content*<br>蛋白含量<br>[µg/g ] | 878 | 897 |
| Oligotrophe Pilze<br>*Oligotrophic fungi*<br>寡营养霉菌<br>[KBE/g] | 7 150 | 365 000 |
| Copiotrophe Pilze<br>*Copiotrophic fungi*<br>富营养霉菌<br>[KBE/g] | 14 000 | 275 000 |
| Xerophile Pilze<br>*Xerophilic fungi*<br>旱生霉菌<br>[KBE/g ] | 9 400 | 615 000 |
| Hefen<br>*Yeast*<br>酵母菌<br>[KBE /g] | 8 100 | 175 000 |
| Oligotrophe Bakterien<br>*Oligotrophic bacteria*<br>寡营养细菌<br>[KBE/g] | 52 000 | 1 895 000 |
| Copiotrophe Bakterien<br>*Copiotrophic bacteria*<br>富营养细菌<br>[KBE/g] | Bakterienschleim (nicht auszählbar)<br>*bacteria slime (not countable)*<br>细菌粘质 (不可数) | Bakterienschleim (nicht auszählbar)<br>*bacteria slime (not countable)*<br>细菌粘质 (不可数) |
| Xerophile Bakterien<br>*Xerophilic bacteria*<br>旱生细菌<br>[KBE/g] | 16 000 | 130 000 |
| Nitrifizierende Bakterien<br>*Nitrification bacteria*<br>硝化细菌<br>[MPN/g] | 2 300 | 400 |
| Manganoxidierer<br>*Manganese oxidizers*<br>锰氧化剂<br>[KBE/g] | 66 000 | 79 500 |
| Aktinomyceten<br>*Actinomycetes*<br>放线菌<br>[KBE/g] | 47 000 | 150 000 |
| Algen<br>*Algae*<br>藻类<br>[MPN/g] | 7 500 | 0 |

Tab. 4. Ergebnisse der mikrobiologischen Untersuchungen in Grabungssektor T 8 der Grube 2, Teil 1: Kulturtechnische Untersuchungen des Lößbodens, Anreicherung pro g Probenmenge

*Tab. 4. Microbiological investigation results from the excavation sector T 8 of pit no. 2, part 1: Culturo-technical investigations of the loess soil; enrichment per g of sample*

表4. 对二号坑大厅 T8 挖掘方中微生物研究的结果，第1部分：对黄土的培养基的技术研究，每克取样量的富集

| Beprobungsbereich<br>*Area of sampling*<br>试验 | Taxonomie<br>*Taxonomy*<br>分类 | Stoffwechselaktivität als ATP–Gehalt<br>*Metabolic activity as ATP-content*<br>代谢活动作为腺苷三磷酸-含量<br>[RLU / 25 $cm^2$] | |
|---|---|---|---|
| Bodenprobe I, Seitenwand eines Erdsteges (visuell geringer Befall)<br>*Soil sample I, side of a partition wall (visually small contamination)*<br>土样 I，一处土隔梁的侧壁<br>(看上去霉害较轻) | *Myriodontium keratinophilum, Penicillium chrysogenum, Penicillium citrinum, Penicillium cyclopium, Cladosporium herbarum* | oben (2 m über Grubenboden)<br>*upper area (2 m above pit ground)*<br>上部 (高于坑底2米) | 279 504 |
| | | Mitte (1 m über Grubenboden)<br>*middle area (1 m above pit ground)*<br>中部 (高于坑底1米) | 488 052 |
| | | unten (10 cm über Grubenboden)<br>*lower area (10 cm above pit ground)*<br>下部 (高于坑底10厘米) | 84 267 |
| Bodenprobe II, Seitenwand eines Erdsteges (visuell starker Befall)<br>*Soil sample II, side of a partition wall (visually strong contamination)*<br>土样 II，一处土隔梁的侧壁<br>(看上去霉害较重) | *Aspergillus flavus, Myriodontium keratinophilum, Paecilomyces variotii, Penicillium chrysogenum, Penicillium citrinum, Penicillium cyclopium* | oben (2 m über Grubenboden)<br>*upper area (2 m above pit ground)*<br>上部 (高于坑底2米) | 496 100 |
| | | Mitte (1m über Grubenboden)<br>*middle area (1 m above pit ground)*<br>中部 (高于坑底1米) | 1 856 768 |
| | | unten (10 cm über Grubenboden)<br>*lower area (10 cm above pit ground)*<br>下部 (高于坑底10厘米) | 227 342 |
| Terrakottafigur 1 (visuell starker Befall)<br>*Terracotta figure 1 (visually strong contamination)*<br>陶俑 1 (看上去霉害较重) | *Alternaria alternata, Cladosporium herbarum, Myriodontium keratinophilum, Paecilomyces variotii, Penicillium citrinum* | Gewand / *garment* / 俑衣 | 1 197 023 |
| | | Schuppenpanzer / *plated armour* / 鳞甲 | 595 280 |
| | | Bruchfläche / *surface of break* / 断面 | 780 025 |
| | | Ziegelboden / *brick floor* / 砖地 | 695 426 |
| Terrakottafigur 2 (visuell starker Befall)<br>*Terracotta figure 2 (visually strong contamination)*<br>陶俑 2 (看上去霉害较重) | *Aspergillus flavus, Aspergillus versicolor, Myriodontium keratinophilum, Penicillium chrysogenum, Penicillium expansum* | Gewand / *garment* / 俑衣 | 1 538 690 |
| | | Schuppenpanzer / *plated armour* / 鳞甲 | 1 054 222 |
| | | Bruchfläche / *surface of break* / 断面 | 1 355 245 |
| | | Ziegelboden / *brick floor* / 砖地 | 864 336 |

Tab. 5. Ergebnisse der mikrobiologischen Untersuchungen in Grabungssektor T8 der Grube 2, Teil 2: Taxonomische und stoffwechselphysiologische Untersuchungen des Lößbodens und der Terrakottafiguren

*Tab. 5 Microbiological investigation results from the excavation sector T8 of pit no. 2, Part 2:Taxonomic and metabolic-physical investigations of the loess soil and terracotta figures*

表5. 对2号坑大厅 8 号挖掘方中微生物的研究结果，第2部分：黄土和陶俑的分类学及代谢生理学的研究

年 1 月开始挖掘的 21 号方，虽处于同一深度，但受那儿开灯的热源影响，相对空气湿度则有些下降。可以确定，随坑内空间高度的上升，从土隔梁到一层直至二层参观者通道，湿度会不断下降，装置的电热温度计经常显示出较低值，相对湿度偏差直至 10 %。从这些结果可得出结论：在影响二号坑，尤其是黑暗、很少通风的挖掘区的霉菌生长方面，冷凝湿度看来起着重要作用。应采取相应措施，对此和即至的地下水位加以控制。当然，前提条件是对室内气候进行进一步精密的测量，对地下水进行研究。

## 对陶俑残块的微生物研究

表 2 列出了对陶俑残片进行的微生物研究的结果。研究清楚地表明了一点，即处理过的残片一般只受到较少的微生物侵害，仅找出几种在挖掘现场出现的菌种

Zur Wirkung der Biozide in der angelegten Musterfläche in Lintong sowie in der Simulationsanlage in der Materialprüfungsanstalt Bremen können beim gegenwärtigen Stand der Untersuchungen noch keine abschließenden Aussagen getroffen werden. Es läßt sich allerdings feststellen, daß der oberflächliche Pilzrasen eine extreme hydrophobe Barriere darstellt, die eine unmittelbare biozide Behandlung der Oberfläche erschwert; darüber hinaus behindert die Austauschkapazität des Lößbodens die Wirkung biozider Applikationen. Es wird daher zu prüfen sein, wie durch eine eventuell zweistufige Behandlung (1. Vornässen, 2. biozide Applikation) der massive Befall an der weiteren Ausbreitung gehindert bzw. zurückgedrängt werden kann. Dabei erscheint der Einsatz anorganischer Wirksubstanzen dringend geboten, um eine weitere Nährstoffzufuhr zum Boden durch die Applikation organisch synthetischer Biozide zu beenden.

**Vorläufige Bewertung der Ergebnisse**

Die Ergebnisse der hier dargestellten mikrobiologischen Untersuchungen an Fragmenten mit konservierter Farbfassung sowie an den Erdstrukturen und Fundstücken in Grube 2 geben ein sehr differenziertes Bild von der mikrobiellen Gefährdung der Ausgrabungsgegenstände und ihrer Fassungsschichten. In diesem Zusammenhang konnte gezeigt werden, daß die Anwendung der zerstörungsfreien Bestimmung mikrobieller Stoffwechselaktivität über den ATP-Luciferase-Test repräsentative und differenzierte Ergebnisse liefert. Diese macht eine begleitende Bewertung des Erfolgs der restauratorischen Arbeiten in Hinblick auf die Behandlung des mikrobiellen Befalls möglich.

Während die Fragmente mit konservierter Farbfassung nur noch vergleichsweise geringe Spuren mikrobiellen Befalls zeigen, unterliegen Erdstrukturen und Fundstücke in Grube 2 einem massiven mikrobiellen Schadenseinfluß. Die mikrobielle Schädigung reicht von Biokorrosion, d. h. Ausscheidung organischer Säuren, bis hin zu Biofouling, d. h. die mechanische Einflußnahme der mikrobiellen Biofilme beim Unterwandern und Ablösen der Fassungsschichten auf den Terrakottaoberflächen. Die Anpassungsfähigkeit der nachgewiesenen Mikroorganismen (Trockenresistenz, geringer Nährstoffbedarf) bei gleichzeitig zeitweise idealen Wachstumsbedingungen im Hinblick auf Feuchte, Temperatur und Oberflächenangebot (d. h. austauschfähiger, tonmineralhaltiger Lößboden) machen eine Kontrolle der Mikroorganismen sehr schwierig. Die einseitige Applikation organisch synthetischer Biozide dürfte allerdings kaum zu einem dauerhaften Erfolg führen, wie bereits die bisherigen Erfahrungen gezeigt haben. Die regelmäßige Zuführung dieser stickstoff- und kohlenstoffhaltigen Substrate wird bei der vorliegenden Bodenstruktur vielmehr das Wachstum der jeweils überlebenden Keime von neuem anregen und damit das vorliegende Problem eher verschlimmern.

Darüber hinaus bleibt festzustellen, daß die im Lößboden, auf den Terrakottaoberflächen und in der Raumluft nachweisbaren Keime eine gesundheitliche Gefährdung zumindest für die unmittelbar mit der Ausgrabung betrauten Archäologen darstellen. Einige der nachgewiesenen Pilze stellen gelegentliche Erreger von Mykosen, d. h. Pilzinfektionen (z. B. Aspergillen: Aspergillose) dar. Andere gehören weitverbreiteten Verunreinigern von Wohn- und Arbeitsbereichen an, die selten pathogen in Erscheinung treten (z. B. *Fusarium spec.*, *Rhizopus spec.*). Die gesundheitliche Reaktion auf Pilzsporen fällt individuell verschieden

of a pronounced bio-corrosiveness of the enriched germs (carbonate agar) and the identification of a large number of manganese oxidizing microorganisms (BF + Mn). In contrast there are no cultures that have the capability of producing pigments (e.g. melanin PIA).

The species of identified fungi at the examined locations matched the results of the Chinese investigation. Twelfe species could be confirmed and three additional species were indentified (*Penicillium regulosum, Penicillium expansum* and *Myriodontium keratinophilum*). Due to the low investigation scope it is understandable that the species determined can cover just a part of the even more extensive spectrum of identification in China. In both lists these fungi species, which are responsible for the microbial contamination of polychromy and terracotta, can be found**.** The metabolic activity of the microorganisms is clearly indicated by the results in the ATP-data in table 5. The data for the terracotta sculptures indicate a dramatic situation. Microbial damage processes such as bio-corrosion, which was identified in the metabolic-physiological investigations, biofouling seen in the infiltration and peeling of the polychromy layers are causing problems for the excavation objects. Furthermore, the contamination seems to be supported by the surrounding soil.

At the present stage of investigation no final comments can be made on the effect of the biocides in the prepared sample surfaces in Lintong as well as the simulation installation in the material testing laboratory (Materialprüfungsanstalt) Bremen. On the other hand it has been determined that the microbial film represents an extreme hydrophobic barrier making it difficult for an immediate biocidal treatment of the surface. Beyond this the exchange capacity of the loess soil hinders the effect of biocidal treatments. Therefore it is necessary to test if a two-step treatment (first step: premoisturizing, second step: biocidal application) can hinder the severe contamination and its further spreading. At the same time the application of inorganic active substances seems to be urgently necessary in order to stop further nutrient supply to the ground through the application of organic synthetic biocides.

**Preliminary evaluation of the results**

The results of the here described microbiological investigations on fragments with preserved polychromy, as well as on soil structures and excavated objects portray a very differentiated picture of the microbial threat to the excavated objects and their polychromy. In this context we have seen that the application of the non-destructive ATP-luciferase-test, which determines the microbial metabolic activity achieved representative and differentiated results. This makes an accompanying evaluation of the success of the restoration work possible with regard to the treatment of the microbial contamination.

While the fragments with consolidated polychromy only show comparatively small traces of microbial contamination, the soil structures and excavated objects in pit no. 2 are suffering from a massive microbial attack. The microbial damages range from biocorrosion (excretion of organic acids) to biofouling (mechanical influences of the microbial films by the infiltration and peeling of the paint layers on the terracotta surfaces). The adaptability of the determined microorganisms (drying resistance, low nutrient demand) together with simultaneous, at times ideal growth conditions with regard to humidity, temperature and sur-

(参见表 3)。与此相应，在检验过的样品材料中，几乎找不到表明近土壤的微植物区系的放线菌，因此，也几乎没有新陈代谢活动(作为腺苷三磷酸-值)。不过对 004–96 号残片的微生物分析则清楚地表明，使用加固剂 PEG200 (不含其它的加固剂)过量，可以导致霉害的轻微活动，光显分析也显示出这一点。结果另外表明，微生物并不是侵害残块的特定部位 (如颜料，漆层)，而是几乎均匀地分布于表层，而且多数可在不同方法处理过的残块上加以区别。

反复出现污染问题的是那些必须存放在高空气湿度中的、正在处理的残块。这个问题只能在一定范围内，通过杀菌处理 (如含量 70 %的酒精)得到控制。情况表明，微生物的侵害发生在整个面积之上，而不是局限在陶俑或彩绘层的某一部位。对此急需找到替代品，以取代目前使用的因含酚而气味浓烈的杀生物剂 (包括 Preventol CMK 或 ON)。

对二号坑的微生物研究

表 3 列出了对二号坑空气菌落研究的结果。尽管这些结果具有说服力不足的沉淀类集的局限，但它们还是清楚地表明，所用检查过的微生物菌都集中在紧靠挖掘现场的区域。细菌数量随着空间高度的上升而递减。二层通道的细菌有所增加，这可能归因于参观挖掘现场的大量游客的影响。空气菌落的类别明显地与地表及挖掘现场的陶俑上证实出来的菌类相符。

对黄土土壤的微生物研究的结果 (表 4)清楚地表明，在肉眼已能看出污染的区域里，微生物侵害很重。特别严重的是耐旱菌的比例很大，这种菌恰恰能在潮湿变化的条件下很好地生存。此外较明显的还有土壤典型的放线菌，伴以寡营养的细菌。在看上去受侵害较小的区域，特别明显的是光合作用产生的藻类和氰细菌(Lyngbya-Phormidium-Plectonema-群)。它们看来在几乎黑暗的挖掘区内也能找到足够的光线，以获取能源。这种菌类是否通过氮-固定增加土壤的养料成分，目前正在研究。这些区域里证实的硝化菌也许提示了这一联系，因硝化菌进行新陈代谢有赖于这一类含氮的基质。

对现存土壤微植物区系及受检的陶俑表面的微生物的生理研究 (表 5)，清楚地证实富集细菌 (碳酸盐-琼脂)的明显的微腐蚀作用和存在数量显著的氧化锰微生物(BF+Mn)。相反，并不存在能形成色素(如黑色素 PIA)的培养基。

在调查地点经证实的霉菌种类有一部分与中国同事在研究中证实的细菌相符， 12 种可加证实，其它三种可补充证实 (Penicillium regulosum, Penicillium expansum 及 Myriodontium keratinophilum)。由于调查范围较小，可以理解，这里确认的种类只是在中国证实的带宽中的一部分。双方调查都发现了可对彩绘层和陶俑产生微生物侵害作用的霉菌种类。通过表 5 的腺苷三磷酸-数据，可以看出这些微生物具有何等的新陈代谢的活力。表中有关陶俑的数据让人注意到一种严重情况：在代谢生理的研究中，生物腐蚀形式的微生物侵害过程得到了证实，这种侵害和分化形式的生物污垢以及彩绘层的瓦解使出土文物遭到破坏，同时周围的土壤环境看来有利于这一侵蚀。

鉴于目前的研究现状，还不可能对分别于临潼试验区和布莱梅材料检验所模拟试验区投入的杀生物剂的作用下定论。但是可以确定，处于表面的霉菌层是一个严重的疏水障栏，这给表层作直接的杀菌处理带来了困难；另外黄土的交换能量也阻碍了杀生物剂的使用效果。因此，有必要检验，能否通过比如两级处理 (1. 先浸湿， 2. 使用杀生物剂)来阻止大量霉害的继续扩散，并除掉霉害。与此同时，投入无机的药剂也显得十分迫切，以结束通过使用有机合成杀生物剂向地面继续输入养料的状况。

对结果的暂时性评估

上面描述了对带有加固过的彩绘残块以及二号坑的土壤结构和出土文物的微生物研究的结果，这些结果表明，出土文物和其彩绘层受到了不同程度的微生物侵害。在这种情况下，通过腺苷三磷酸-荧光素酶-试验进行无损测定微生物新陈代谢活动，能够提供有代表性的和更细的结果。这使边治理微生物侵害，边评估修复工作成果成为了可能。

相比之下，在其彩绘已经加固的残片上，只留下很少的微生物侵害的痕迹，而二号坑的土壤结构和出土文物却受到了微生物的严重侵蚀。微生物侵害的范围从生物腐蚀开始，即有机酸的排放，直到生物污垢，即微生物生物膜在分化和分解陶表面彩绘层时产生的力的影响。我们分析出来的微生物具备较强的适应能力(耐旱、需要养料甚微)，遇到湿度、温度和表面适当 (即有交换能力、含粘土矿物的黄土)的理想生长条件，微生物的控制会变得十分棘手。单方面使用有机合成的杀生物剂，收效无论如何不会长久，这一点已由今日的经验所证实。在现有的土壤结构下，定期施用这种含氮和含碳的基质，反而会重新诱发幸存下来的细菌的生长，使现存的问题变得更加严重。

此外有待证实的是，在黄土里，陶俑表面以及在室内空气中能证实的细菌，至少会损坏直接从事挖掘的考

aus, wobei jedoch insbesondere immungeschwächte oder ältere Personen, aber auch Kinder empfindlich auf die nachgewiesenen Pilze und ihre freigesetzten Gifte reagieren können. Pilzsporen gelten darüber hinaus als Inhalationsallergene und mögliche Urheber einer allergischen Alveolitis, d. h. Entzündung der Lungenbläschen (z. B. von *Aspergillus spec.*, *Penicillium spec.*).

**Empfehlungen und zukünftige Forschungsaktivitäten**

Beim gegenwärtigen Stand der Erkenntnisse der mikrobiologischen Untersuchungen an den Farbfassungen der Tonkrieger der Terrakottaarmee im Mausoleum des Ersten Chinesischen Kaisers Qin Shihuang in Lintong lassen sich folgende vorläufige Empfehlungen formulieren:

1. Vorsichtige Klimatisierung und Ventilation in den Ausgrabungsbereichen unter Kontrolle der Austrocknungsgeschwindigkeit (Farbfassung).
2. Für die biozide Behandlung der Ausgrabungen wird empfohlen, die Erdstege mit einer desinfizierenden Lösung vorzubehandeln und auf die somit hydrophil gewandelte Bodenoberfläche eine 5-10 %ige Boraxlösung aufzubringen.
3. Bei der Reinigung der zu konservierenden Fragmente ist auf eine weitgehende Entfernung der Bodenreste zu achten, da hier ein wichtiger Kontaminationsherd besteht.

Um eine gezieltere und dauerhaftere Konservierung der Lackschichten gewährleisten zu können, sollten folgende Fragen im Rahmen des Forschungsprojektes weiter verfolgt werden:

1. Besitzen die gealterten Lackschichten der Terrakottafiguren nach über zweitausendjähriger Lagerung noch Nährstofffunktion für die nachgewiesenen Mikroorganismen ?
2. Welche Rolle spielt der Lößboden beim mikrobiellen Befall der Terrakottafundstücke, d. h. ist er Quelle der Kontamination, Nährstofflieferant oder Biozidpuffer?
3. Wird die Wasseraufnahme bzw. Kondensationswirkung der Terrakottaoberfläche durch die hydrophilen, mikrobiellen Biofilme erhöht?
4. Ist die mechanische Schädigung der polychromen Farbschichten durch die Schimmelpilze mittels Videoholographie darstellbar?
5. Stellen die zur Konservierung der Farbfassung verwendeten Materialien (z. B. PEG 200, PU, HEMA) neue Nährstoffquellen für die aus den Ausgrabungen angereicherten Mikroorganismen dar?

face supply (this means substitutable, clay-mineral-containing loess soil) make a control of the microorganisms very difficult. The one-sided application of organic synthetic biocides will probably not be successful considering the previous experience made. The regular supply of these nitrogen and carbon containing substrates by the existing ground structure will support a new growth of the surviving microbes, causing the existing problem to become even worse.

Over and above that, it is still necessary to determine if the microbes in the loess soil, on the terracotta surfaces and in the room air represent a danger to the health of the archaeologists working at the excavation sites. Some of the identified fungi are occasionally activators of mycoses, meaning fungal infections (e. g. *aspergillus: aspergillose*). Others belong to the wide-spread polluters of living areas and work areas, which seldom have a pathogenic effect (e. g. *Fusarium spec.*, *Rhizopus spec.*). The individual reactions to fungal spores vary, but immunodeficient or elderly persons as well as children can react sensitively towards the identified fungi and their released poisons. Moreover, fungal spores are also inhalation allergens and possible sources of an allergic Alveolitis which is the infection of the pulmonary alveolus (e. g. caused by *Aspergillus spec.*, *Penicillium spec.*).

**Recommendations and future research activities**

The following recommendations apply to the microbiological examinations of the polychromy of the terracotta soldiers in the mausoleum of the First Chinese Emperor Qin Shihuang in Lintong:

1. Careful conditioning and ventilation in the excavation areas while controlling the drying speed with respect to the sensible polychromy.
2. For the biocidal treatment of the excavations it is recommended that the partition walls should be pretreated with a disinfective in order to apply thereafter a 5-10 % borax solution on the ground surface, which has become hydrophilic.
3. During the cleaning of the fragments it is absolutely necessary to remove the remaining soil as far as possible due to the high contamination risks.

In order to guarantee a more specific and lasting conservation of the lacquer layers the following questions have to be investigated for this research project:

1. Do the aged lacquer layers of the terracotta sculptures still provide a nutrient function for the identified microorganisms after 2000 years of storage?
2. What influence does the loess soil have during the microbial contamination of the excavated terracotta objects (source of contamination, nutrient supplier or biocidal buffer)?
3. Does the water absorption or condensation effect of the terracotta surface increase due to the hydrophilic, microbial biofilm?
4. Can the mechanical damage of the polychromy layers by contamination be shown with videoholography?
5. Do the materials (e. g. PEG 200, PU, HEMA) used for the conservation of the polychromy represent new nutrient rich sources for the microorganisms from the excavations?

(Translated into English by Mark Richter)

古工作者的健康。几种证实的霉菌有时能引起霉菌病，即霉菌感染(如曲霉病)，另外一些分布广泛，会污染居住和工作环境，而很少显示为病原体(如Fusarium spec, Rhizopus spec.)。对霉孢的反应因人而异，特别是抵抗力弱的人和老人以及儿童，对已证实的霉菌及其施放的毒素可能会反应敏感。此外菌孢作为呼吸过敏源，可能引起过敏性肺泡，即肺泡发炎(如Aspergillus spec., Penicillium spec.)。

## 建议及未来的研究工作

在对秦始皇陵兵马俑彩绘层进行的的微生物研究中，我们取得了新的认识，鉴于目前的认识水平，暂可提出下列建议：

1. 在挖掘现场应谨慎调节气温和通风，以便控制干燥过程的速度 (彩绘层)。
2. 在挖掘现场进行的防霉治理时，建议对土隔梁用消毒液进行预处理，再对吸水性的土地表面喷洒含量为 5-10 %的硼砂液。
3. 在清理要保护的残片时，要注意尽量清除上面的残土，因为残土是主要污染病灶。

为了目标更加明确、更加持久地保护漆层，应在研究项目的范围内继续探讨下列问题：

1. 陶俑的老化漆层在地下埋藏两千多年之后，对发现的霉菌还具有营养作用吗？
2. 在陶俑残片遭到微生物侵害时，黄土起了什么作用，也就是说，它是污染源，养料提供者或是杀生物剂的缓冲剂？
3. 陶体表面的吸水性和冷凝作用会通过亲水的微生物的生物膜得到提高吗？
4. 可以用视频全息摄影来表现霉菌对多层彩绘造成的机械损坏吗？
5. 为保护彩绘层而使用的保护剂 (如 PEG200, PU, HEMA)是否构成在挖掘地富集的微生物的新的养料来源？

(德译中：李理；校对：陈钢林)

# Anhang
# *Appendix*
# 附录

布楞斯多福　艾默林　赫尔姆　林春美

# 1990 年至 1999 年的大事记

1988 年 10 月，以巴伐利亚州文物护保局局长米夏艾尔·佩策特教授、美茵兹罗马-日耳曼中央博物馆馆长康拉德·魏德曼博士、以及联邦教育、研究、科学和技术部处长伯恩哈德·多尔博士为首的德方代表团访问西安，为巴伐利亚州文物保护局与陕西省文物事业管理局之多年合作揭开序幕。

合作重点在于保护与修复：对象为秦兵马俑彩绘层、壁画、室外石雕及青铜塑像等。巴州文保局的工作重点是：

- 临潼秦始皇陵兵马俑及俑坑的保护技术的开发
- 大佛寺石窟的保护
- 壁画的保护

美茵兹罗马-日耳曼中央博物馆在西安市陕西省考古研究所建立修复实验室，以便对出土文物进行研究及修复，并在西安及美茵兹二地，为中方培训修复师。

与秦俑博物馆之保护合作集中在攻克以下难题：

- 兵马俑彩绘的保护
- 俑坑上隔梁之加固
- 坑内木头以及炭化木结构之保护
- 微生物的防治
- 破碎兵马俑的拼接及加固

以下是合作十年以来的大事记：

**1990 年**

3 月 12 日至 30 日

在西安就合作重点的公报达成协议：

高级修复师埃尔文·艾默林先生、迪特尔·马丁博士 、高级修复师约尔根·普尔舍先生以及罗尔夫·史奈特拉格教授应陕西省文物事业管理局之邀请，参观了该省重要的考古挖掘遗址及具有特别文物保护意义的单位。在 3 月 20 日的公报中，双方就合作之具体内容达成协议，并同意通过对合作项目各点提出评估和推荐意见使合作得到不断的补充。

8 月 20 日

值多特蒙德市八月至九月举办《 长城那方 》文物展之际，陕西省代表团访问慕尼黑。

9 月 22 日至 10 月 7 日

中方代表团访问巴伐利亚州：中方成员为秦始皇兵马俑博物馆副馆长吴永琪先生以及陕西省文物保护技术中心建筑师贺林先生。吴先生带来尚具彩绘的兵马俑残片及一粘结兵马俑残片彩绘之土块。 1980 年在秦始皇陵区发现了两辆铜车马，吴先生做了有关一号铜车马的修复报告。贺先生提供大佛寺壁画采样，窟中石雕佛像线描，以及一篇论大佛寺史地意义的专文。贺先生和吴先生参观了慕尼黑市青铜文物以及巴州重要文化古迹、各地博物馆、实验室及修复车间。

为加固秦俑坑中有坍裂之危的土隔墙而订购了一具压缩钻机，并将赠送工作室的一批维修小工具托俩人带回。

10 月 12 日

中国社会科学院考古研究所驻西安分处卢连成先生应德国研究委员会之邀，参观巴州文保局之考古部及修复车间。

**1991 年**

4 月 5 日至 7 日

《 中国项目 》之首次讨论会于史诺森巴赫召开。出席者：米夏艾尔·佩策特教授、罗尔夫·史奈特拉格教授、埃尔文·艾默林高级修复师、约尔根·普尔舍高级修复师、马丁·马赫先生、伯恩特·聚曼克先生、林春美博士，召集人为迪特尔·马丁博士；被邀者还有来自富耳达的曼弗莱德·葛尔纳先生、格尔特·古德胡斯教授、吴永琪先生、韩忠浩教授，阿德乐·史珞普斯博士以及冯·萨尔费尔德博士女士。会上商讨了中德文物保护合作项目的各个领域以及经费预算等事宜。

珂莉斯娣娜·蒂美修复师开始在慕尼黑巴州文保局的修复车间针对兵马俑彩绘技术、绘画材料、以及彩绘破坏原因等问题进行研究和分析，并初步着手保护试验。

6 月 13 日至 24 日

西安陕西历史博物馆落成：迪特尔·马丁博士应邀参加该馆于 6 月 20 日举行的开馆典礼。开幕仪式由李睿山先生、一位党的高级官员以及北京文化部副部长主持，应邀出席者有联合国科教文组织的代表以及来自亚洲和欧洲的佳宾。

出席开馆仪式之后，马丁博士询问了陕西省文保技术中心的情况以及兵马俑坑的挖掘进展。邀请中方负责兵马俑彩绘及壁画彩绘的修复师来慕尼黑访问。

随后，马丁博士及林春美博士赴上海与上海博物馆实验室主任谭德睿教授会晤，商谈上海博物馆与巴州文保局合作进行青铜保护事宜。

9月22日至10月9日
局长米夏艾尔·佩策特教授率领德方代表访问陕西。随行者计有高级修复师埃尔文·艾默林、格尔特·古德胡斯教授、佩策特夫人、罗尔夫·史奈特拉格教授，修复师珂莉斯娣娜·蒂美女士，林春美博士及吴伟工程师。
德方代表在9月22日至30期间参观秦兵马俑博物馆。双方均确认，兵马俑彩绘底层对湿度变化极其敏感。蒂美女士就她对有单层和双层底色的彩绘结构的观察做了说明，此外她还介绍了迄今所做的工作记录，讲解了自慕尼黑带来的立体显微镜（最大放大倍数为40倍）的使用方法。
为打加固锚杆，在一号坑土隔墙上做了试钻，吴伟及艾默林二位先生对试钻工作进行了评估并讨论了如何改进方法。为未来的合作制定了确切的工作计划。挑选了一些陶俑残片，准备送到慕尼黑做研究及保护试验。

11月28日至30日
第二次讨论会于史诺森巴赫召开。与会者有德国联邦教研科技部的约尔根·冯·谢文先生、韩忠浩教授、罗尔夫·史奈特拉格教授、埃尔文·艾默林高级修复师，马丁·马赫先生、林春美博士、珂莉斯娣娜·蒂美修复师、迪特里希·安科纳先生、迪特尔·马丁博士。会上讨论了各项工作进度和下一步合作的新目标。

**1992年**

2月25日至3月10日
来自西安的中方代表团访问巴州：成员为陕西省文物局副局长常宁州先生、西安文保技术中心主任曹峰泉先生及技术室主任叶新时先生。访问期间，双方就临潼、大佛寺合作项目工作重点进行了密切商谈，并讨论了班贝克市郊泽霍福宫内丝质壁衣复制计划。此外还商讨了兵马俑展览、博物馆、环保合作及奖学金等方面的问题。

**4月3日**
第三次讨论会于慕尼黑市召开：罗尔夫·史奈特拉格教授传达了他与海因茨·朗哈尔斯教授重点有关兵马俑研究及指导工作的会谈结果。朗哈尔斯教授的博士生乌尔莉克·林恩女士由项目出资受聘，以便在材料分析上加强珂莉斯娣娜·蒂美修复师的修复工作。

4月5日至13日
为在法国梅斯举行数件兵马俑展览事宜，林春美博士访问临潼，借此机会澄清了未来合作的组织问题。

6月28日至30日
来自西安的中方政府代表团访问巴州：置梅斯展览之际，陕西省文物局局长王文清先生率团赴欧，并顺便访问巴州。他们在泽霍福宫参观了巴洛克丝质壁衣的复制工作以及纺织品修复车间。与局长佩策特先生签署了有关临潼的正式合作协定。

9月12日至1993年3月13日
临潼秦俑博物馆专家周铁及张志军二位先生赴慕尼黑，作为期半年的研究访问。二位与珂莉斯娣娜·蒂美修复师共同对1991年9月选出的8块陶俑残片进行研究，并做了加固实验。

9月25日
应邀庆祝中秋节：中方专家邀请巴州文保局中国项目组同仁赴其位于温特斯莱施海姆专门接待中方客人的寓所，共度中秋佳节。6位专家大显其烹饪手艺。包的饺子数量不亚于兵马俑的数量。主人特意准备了陕西地方香辣菜肴以及回族小吃，以娱佳宾。

10月12日
珂莉斯娣娜·蒂美修复师及罗尔夫·史奈特拉格教授访问罗马的中东及东方研究所。该所为陕西省文保技术中心的合作伙伴。双方就文物保护领域的中德合作进行了会谈。

10月19日
第四次讨论会在慕尼黑召开：会上介绍了中国项目的工作进展。雷德侯教授作为客人参加了讨论会。珂莉斯娣娜·蒂美修复师介绍了她用各种调漆所做实验的结果。

**1993年**

1月14日至24日
置第二次中德文保合作会议之际，中方代表团访德。该团五人，由陕西省文物局副局长张廷皓先生率领，经由罗马抵达德国，客人参观了许多著名的文物古迹。
代表团还访问了西安来的画家，这些画家自1992年5月24日至1993年2月22日一直在班贝克附近的泽霍福宫复制巴洛克壁衣。

1月21日至22日
第二次中德文保合作会议在慕尼黑召开：陕西省文物局副局长张廷皓先生与局长米夏艾尔·佩策特教授共同主持开幕仪式。
会上为第一次工作会议成立了指导委员会。成员：约尔根·冯·谢文先生、雷德侯教授、维尔纳·席德迈尔博士、张廷皓副局长（黄克忠先生及党耀武先生缺席）。
应邀与会者：局长米夏艾尔·佩策特教授、罗尔夫·史奈特拉格教授、中国大使馆科技参赞汤卫城先生、王长生先生、葛修润教授、康拉德·魏德曼博士、迪特里希·安科纳先生、莎蒂先生、埃尔文·艾默林高级修复师、林春美博士、吴伟博士、陈钢林先生（翻译）、格奥尔格·波尔曼博士（记录）。

专家们在会上做了专题报告，介绍了大佛寺石窟的研究与加固工作进展、兵马俑项目以及法门寺珍藏金属文物的修复。接着又按项目分组，就未来工作进行了讨论。

2 月 18 日至 20 日

秦俑博物馆张志军及周铁二位先生访问柏林：他们与玻加蒙农博物馆陶器修复车间的一位女修复师讨论了兵马俑残片的保护及粘结，以及合适的粘结剂等问题。接着还参观了普鲁士文化珍藏基金会的东亚与印度馆。由印度馆修复车间修复的克孜尔壁画引起了浓厚的兴趣。大家讨论了揭取壁画的复原问题。

3 月 4 日至 6 日

张志军和周铁二位先生随林春美博士访问美因兹罗马-日耳曼中央博物馆，听取了用于复制的电镀技术，金属修复法和其它方法的介绍。其中冻干法的使用为兵马俑彩绘层的加固提供了新思路。

3 月 13 日

张志军与周铁二位先生回国。临飞前几天，他们与珂莉斯娣娜·蒂美修复师共同进行了冻干实验。

8 月 28 日至 31 日

置 1993 年 8 月至 11 月在多特蒙德市举办《中国的黄金时代》展览之际，中方代表团访问慕尼黑，并参观了巴州文物局的中央实验室以及慕尼黑的名胜古迹。

9 月 29 日至 10 月 21 日

1993 年 10 月 2 日至 8 日的敦煌国际会议。由敦煌学会、盖蒂文保研究所及中国国家文物局共同在敦煌举办了以丝绸之路沿线文物的保护和修复为题的国际会议。樊娟女士、葛修润教授、格尔特·古德胡斯教授、林春美博士、埃尔文·艾默林高级修复师、罗尔夫·史奈特拉格教授均与会，并就中德文物保护合作的成果做了报告。

主办单位发表了中美合作的第一批成果，尤以物理、化学、以及生物的方法阻止风沙侵蚀而引人注目。会议还组织参观了迄今尚未对外开放的榆林窟。

10 月 4 日至 21 日

第三次中德文物保护合作会议及第二次指导委员会会议 (1993 年 10 月 10 日至 16 日) 在西安举行。

指导委员包括北京中国文物研究所黄克忠先生，陕西省科学委员会党曜武先生，陕西省文物事业管理局副局长张廷皓先生，巴州文教科学艺术部维尔纳·席德迈尔博士，联邦政府教研科技部的约尔根·冯·谢文先生，海德堡大学雷得侯教授。与会者计有陕西省文物局王文清先生及刘玥兰女士，副省长范肖梅女士，武汉岩土力学研究所葛修润教授，陕西省文保技术中心王长生先生，西安考古研究所巩启明先生，尹申平先生，石兴邦先生，秦俑博物馆吴永琪副馆长，原大使馆科技参赞冯锡嘉先生，埃尔文·艾默林高级修复师，珂莉斯娣娜·蒂美修复师，林春美博士，美因兹罗马-日耳曼中央博物馆迪特里希·安科纳先生，巴州文保局陈钢林先生 (翻译)。

会上报导了彬县大佛寺、秦俑博物馆、以及陕西省考古研究所修复实验室等三个合作项目的工作现状，讨论了蒲城桥陵及麟游慈善寺的考古测量工作，介绍了 1993 年的研究报告，并通过了 1994 年的工作计划。

副省长范肖梅女士与陕西省文物局王文清局长亦出席会议，并表明要全力支持合作项目。

德方指导委员约尔根·冯·谢文先生，雷得侯教授，以及维尔纳·席德迈尔博士随同罗尔夫·史奈特拉格教授和陈钢林先生，访问了北京故宫博物院科技部。

**1994 年**

3 月 22 日至 30 日

联邦教研科技部国务议会秘书诺伊曼先生 3 月 24 日至 26 日访问西安，局长米夏艾尔·佩策特教授、馆长康拉德·魏德曼博士和林春美博士因此专程来华汇报项目的进展。

3 月 25 日，诺伊曼先生在康拉德·魏德曼博士的陪同下，参观了西安的考古研究所的修复车间，局长米夏艾尔·佩策特教授介绍了与秦俑馆的合作项目。

3 月 26 日，各位又与张廷皓副局长先生，考古研究所尹申平先生及西安文保技术中心侯卫东先生深入讨论了各工作重点。

6 月 22 日至 24 日

冷冻及微波干燥法介绍：在罗马-日耳曼中央博物馆，柏克攸斯博士先生和葛德克-邱莱克博士女士介绍了冷冻和微波干燥器。大家讨论了用它们来干燥临潼带彩绘的兵马俑残片的可能性。乌尔莉克·林恩女士在赫尔特的 AMSCO/Finn-Aqua 公司的应用实验室里对涂漆陶片做了试验。签订租借 LYOVAG GT 2., 10 型冷冻机的合同，以便进行冷冻干燥。

7 月 7 日至 8 日

在瑞士 MIPRO 公司进行冷冻干燥实验。乌尔莉克·林恩女士和珂莉斯娣娜·蒂美修复师在林春美博士的陪同下，对原始残片进行了多项实验，该公司老板萨林纳先生从旁予以指导。

10 月 20 日

德方指导委员会成员会议。

**1995 年**

1 月 4 日至 22 日

德方专家在秦俑博物馆逗留工作：由于预先在慕尼黑进行的冷冻试验预示有成功的希望，所以德方将冷冻机运至临潼。德中工作组成员为何帆先生、张志军先生、周铁先生、埃尔文·艾默林高级修复师、乌尔莉克·林恩女士、珂莉斯娣娜·蒂美修复师和林春美博士。工作组以刚出土的陶俑残片为对象，用冷冻干燥法进行了两周的彩绘保护实验。

3 月 2 日至 11 日

置第三次指导委员会会议之际，中方高级代表团访问慕尼黑以及美因兹罗马-日耳曼中央博物馆。访问参观计划安排得丰富多彩。

3 月 8 日在巴州文保局举行了中德文物保护合作指导委员会第三次会议。与会者：指导委员有雷德侯教授、州政府处长维尔纳·席德迈尔博士、联邦政府主管史泰芬·易申泽工程师、党耀武先生、黄克忠先生、张廷皓先生；被邀出席会议的还有局长米夏艾尔·佩策特教授、馆长康拉德·魏德曼博士、各分组组长、林春美博士、陈钢林先生 (翻译)，罗尔夫·史奈特拉格教授，埃尔文·艾默林高级修复师。局长米夏艾尔·佩策特教授介绍了项目的现状。中方希望，能把兵马俑二号坑棚木的保护和法门寺出土丝织品的保护作为两个重点纳入下一步的合作。政府主管易申泽先生明确表示，整个项目将延长到 1997 年，但与以往相比，经费会有所缩减。

5 月 20 日至 27 日

林春美博士为研究陶上髹漆的传统在杭州逗留，访问了浙江省博物馆及省考古研究所。

5 月 25 日至 8 月 23 日

秦俑博物馆专家周铁和张志军二位先生在慕尼黑逗留工作。二位用携自临潼的样品做了彩绘层及土隔墙的保护加固实验。德方珂莉斯娣娜·蒂美修复师在保护方面，克里斯托夫·赫尔姆博士和史泰凡·西蒙在自然科学分析方面举行了协助。巴州局租借了一台冷冻机 (LYOVAG GT 20)，以便进行冷冻干燥试验。化学物理实验均在巴州文保局中央实验室进行。其间访问了布鲁塞尔、拜罗伊特、布来梅港以及柏林的实验室。鉴定了二号坑棚木树种，分析了漆底层。介绍了多种分析粘合剂的方法。

用各种人工树脂和生漆中的胶液做了系列试验。

8 月 23 日至 9 月 2 日

巴伐利亚电台拍摄纪录片报导中德文物保护合作。巴伐利亚电台的艾丽·柯理思女士在巴州文保局及陕西省文物事业管理局的支持下，赴西安拍摄中德合作保护兵马俑和大佛寺石窟。1995 年 9 月 19 日，该片在德国电视一台播出，片长 30 分钟。

10 月 18 日至 24 日

林春美博士陪同巴州文保局泽霍福宫纺织品修复师马利亚·特蕾西亚·沃尔西女士赴临潼。

11 月 18 日至 26 日

德方代表团访问西安：局长米夏艾尔·佩策特教授、雷德侯教授，林春美博士及慕尼黑艺术之家美术馆馆长克里斯托夫·威塔力先生探讨在艺术之家举办兵马俑展览的可能性。与陕西省文物事业管理局的谈判没有成功，双方在展品数量上有分歧。但双方还要继续讨论展览这个项目。

**1996 年**

5 月 22 日至 30 日

来自巴州文保局、慕尼黑大学的专家组和独立鉴定家访问临潼及西安：

德方成员：埃尔文·艾默林高级修复师、宋馨女士、英格·罗格纳先生、克里斯托夫·赫尔姆博士、史泰凡·西蒙博士。在临潼与秦俑馆的专家一道，从保护专题 (土隔墙、地表、棚木结构、室内气候) 的角度对俑坑做了鉴定和研究。按计划，中方专家将于 1996 年 10 月至 12 月来慕尼黑工作，这次访问亦为此做准备。在西安参观了考古研究所、陕西历史博物馆、半坡博物馆和碑林博物馆，与各单位专家讨论了专业问题。植物学家张继祖教授在西安植物园带领大家参观了各种漆树。

8 月 30 日

巴州文保局举办以东亚漆为题的专家讨论会：

与会者：日本东京国家文物研究所的熊野谿從教授和芦和 (Achiwa) 博士，慕尼黑德尔纳研究所的科勒博士，克里斯托夫·赫尔姆博士，史泰凡·西蒙博士，珂莉斯娣娜·蒂美修复师和卡塔琳娜·瓦尔西女士。

9 月 12 日至 19 日

第四次中德文物保护合作指导委员会会议在西安召开：

与会者：陕西省文物事业管理局王文清先生、张廷皓先生、刘玥兰女士、齐扬先生和李斌先生，北京国家科委国际合作司李刚先生，北京中国文物研究所黄克忠先生，西安考古研究所尹申平先生，陕西省文保技术中心王长生先生和侯卫东先生，秦俑博物馆吴永琪先生、张志军先生、周铁先生和何帆先生，巴州文保局局长米夏艾尔·佩策特教授、罗尔夫·史奈特拉格教授、埃尔文·艾默林高级修复师、珂莉斯娣娜·蒂美修复师、史泰凡·西蒙博士、克里斯托夫·赫尔姆博士，美因兹罗马-日耳曼中央博物馆馆长康拉德·魏德曼博士、迪特里希·安戈纳尔先生、亚历山大·科赫博士，巴州文教科学艺术部处长维尔纳·席德迈尔博士，联邦教研科技部处长史泰芬·易申泽先生，德国驻华使馆科技处毛蕾尔女士，陈钢林先生和宋馨女士 (翻译)。

会上介绍了 1995 至 1996 年的工作情况，讨论了工作中出现的困难以及工作成果。会上亦展示了新的出版物。商讨了项目的下一步工作和经费问题。

1996 年 10 月 11 日至 1997 年 2 月 4 日
秦俑博物馆周铁先生和何帆先生在慕尼黑逗留工作：他们在珂莉斯娣娜·蒂美修复师和克里斯托夫·赫尔姆博士的指导下，在巴州文保局的修复车间和中央实验室进行了漆底层和彩绘层的一系列加固实验。

**1997 年**

1 月 22 日至 24 日
在克里斯托夫·赫尔姆博士的陪同下，何帆先生和周铁先生在柏林作学术逗留：在拉特根研究实验室、马克斯-伯恩非线性光学、瞬时分光研究所 (柏林鹰堡)和柏林鹰堡的应用化学研究所，做了漆样分析实验。此外在柏林鹰堡的马克斯-伯恩研究所又与马尔加-马蒂纳·波尔女士一起以环境扫描电子显微镜和原子力显微镜分析了漆样。

1 月 30 日至 31 日
何帆先生和周铁先生赴不来梅和奥尔登堡做漆底层显微分析和保护实验。奥尔登堡大学应用光学工作组的格尔特·顾而克博士用视频全息摄影检测，用这种方法可以在微观范围内观察到漆层在温湿度变化下产生的变形。
在不来梅国家材料检验所，赫尔波特·尤林博士用低温扫描电子显微镜观察了漆层，目的是搞清，是否可以看见潮湿漆膜中所含的水分，以及是否能够确定处理过和未处理的样品之间的区别。

2 月 23 日至 3 月 1 日
应希尔德斯海姆《世界文化遗产—全球性的挑战》国际研讨会的邀请，秦俑博物馆馆长袁仲一教授于 1997 年 2 月 21 日至 3 月 4 日赴德。袁教授在国际研讨会上做了两次有关临潼发掘的报告。珂莉斯娣娜·蒂美修复师和克里斯托夫·赫尔姆博士亦在会上发言，介绍了他们的研究工作。会后袁教授参观了柏林、波茨坦、慕尼黑以及巴州的考古发掘地。

10 月 14 日至 31 日
秦俑博物馆副馆长吴永琪先生应国际金属会议和巴州文保局之邀访德，在巴州文保局进行了详细的会谈，并参观巴州多处。

10 月 18 日至 22 日
在埃尔文·艾默林高级修复师的陪同下，吴先生于 10 月 18 至 19 日访问柏林和波茨坦，10 月 20 日赴卡尔斯鲁尔大学访岩土力学研究所格尔特·古德胡斯教授，10 月 21 至 22 日参观科隆东亚艺术馆，并与科隆高等专科学校文物艺术品保护修复专业的汉斯·赖森教授会面。当晚与联邦教研科技部伯恩哈德·多尔博士共进晚宴。

10 月 23 日至 24 日
10 月 24 日，吴永琪先生在慕尼黑国际金属会议上做报告。

10 月 26 日至 28 日
吴永琪先生访巴黎，随行者有陈钢林先生、德特勒夫·柯尼平博士、珂莉斯娣娜·蒂美修复师和克里斯托夫·赫尔姆博士。在罗浮宫、国际博物馆协会和贵美博物馆进行了正式会谈。

11 月 28 日至 12 月 9 日
克里斯托夫·赫尔姆博士在临潼逗留工作，就地检验 1996 年在慕尼黑并于 1997 年在临潼继续加固的彩绘残片，深入讨论了下一步工作，对挖掘已进展到棚木处的二号坑进行了评定，并讨论了临潼当地的土壤盐分的分析结果。
介绍了新申请的研究项目 (1998-2001 年“幽里希”项目)。
访问西安文保技术中心：马涛先生晋升为修护实验室主任。
在当地对携自慕尼黑的 Testo 空气调节器进行了试验。

**1998 年**

自 1998 年 2 月起
“幽里希”研究项目上马，合作者包括奥尔登堡大学和不来梅国家材料检验所，旨在借助视频全息摄影和低温扫描电子显微镜对漆研究并在微生物学领域进行研究。

5 月 8 日至 26 日
德国专家在临潼工作，德方代表访问西安：
在临潼讨论了工作进度，对自 1996 年以来加固的残片和二号坑挖掘现状做了评估。预先讨论了中方专家至慕尼黑工作事宜。
5 月 18 日，在西安文保技术中心就分项目的进展举行了会谈。与会的德方代表有联邦教研科技部伯恩哈德·多尔博士和安妮·普拉茨-艾尔塞尔博士女士，美因兹中央博物馆馆长康拉德·魏德曼博士和库尔特·席策尔教授，巴州文保局局长米夏艾尔·佩策特教授，慕尼黑艺术之家美术馆馆长克里斯托夫·威塔力先生及夫人，埃尔文·艾默林高级修复师，英格·罗格纳先生，陈钢林先生 (翻译)，卡塔琳娜·布楞斯多福修复师 (记录)。中方代表为陕西省文物事业管理局局长张廷皓先生、刘玥兰女士，秦俑博物馆新任馆长吴永琪先生，郭宝发先生，王长生先生，考古所尹申平先生以及多位西安文保技术中心、考古所和秦俑馆同仁。
会上谈及合作现状、成果和问题，对分项目下一步工作做了计划。与文保技术中心的未来合作项目为蓝田水陆庵与出土青铜文物和纺织品的修复。会议之余，还安排大家数日至多处参观。

9月19日至23日
英格·罗格纳先生与卡塔琳娜·布楞斯多福修复师赴格瑞诺波，参加国际博物馆协会工作组有关"浸水有机考古材料"年会。在开"髹漆器"会议时，英格·罗格纳先生与现任瑞士艺术科学研究所实验室主任克里斯托夫·赫尔姆博士先生介绍了对秦俑残片的研究和所进行的一系列保护试验。

9月29日
秦俑博物馆何帆先生在慕尼黑科技大学注册，攻读修复、艺术工艺和保护科学专业。

10月2日至12月25日
张志军先生、周铁先生与容波先生在慕尼黑逗留工作：在慕尼黑对新近出土的一批带彩陶俑残片进行了实验，以便改进加固方法。地质学家鲁佩尔特·吴茨先生与中方专家合作研究陶俑以及坑内土壤组成成分与特性。
11月25日至26日，在德累斯顿聚合研究所首次用丙烯酸单体处理，再用电子束硬化对原始残片进行彩绘加固实验。实验结果相当令人满意。
11月18日至19日，中方专家在德方伴同下赴累欧本参观《中国秘藏》展，又于12月9日赴法兰克福西恩艺术馆参观《南越王墓》展。12月10日在奥尔登堡大学，格尔特·顾而克博士，阿尔奈·柯拉夫特女士和阿克拉姆·艾尔·夏拉德先生用激光视频全息摄影对加固后原始残片举行了检测。

**1999年**

3月22日至28日
秦俑博物馆，巴州文保局，德国国际古迹遗址协会共同举办秦始皇兵马俑彩绘国际研讨会。开会动机是纪念(1974年3月29日)发现兵马俑二十五周年。国际研讨会在西安陕西历史博物馆召开。除了兵马俑彩绘工艺及其保护问题，会上还介绍了中国与西方古代彩绘，以及新的有关纺织品和纺织纹饰方面的研究。
大会结束后组织了考察，与会者参观了秦俑博物馆，法门寺以及水陆庵。参观高潮为临潼以及阳陵之最新考古挖掘：秦始皇陵区内发现石质铠甲坑以及阳陵陪葬坑内动物和骑士均首次与外国和中国客人见面。

（德译中：宋馨博士；校对：陈钢林）

**Catharina Blänsdorf, Erwin Emmerling, Christoph Herm, Lin Chunmei**

# Termine und Veranstaltungen von 1990 bis 1999

Die Zusammenarbeit des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege mit dem Amt für den Schutz und die Erhaltung der Kulturgüter der Provinz Shaanxi im Bereich der Denkmalpflege hat im Oktober 1988 mit dem Besuch einer deutschen Delegation in Xi'an begonnen. Teilnehmer der Delegation waren Prof. Dr. Michael Petzet, Generalkonservator des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege, Dr. Konrad Weidemann, Generaldirektor des Römisch-Germanischen Zentralmuseums Mainz und Ministerialrat Dr. Bernhard Döll, Bundesministerium für Bildung, Forschung, Wissenschaften und Technologie.

Die Zusammenarbeit umfaßt die Bereiche der Konservierung und Restaurierung von polychrom gefaßten Terrakottafiguren, Wandmalereien, Steinplastiken und Bronzen im Freien. Aufgabenschwerpunkte des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege sind:

– Entwicklung von Technologien zur Erhaltung der Anlagen der Terrakottaarmee aus der Grabanlage des Ersten Chinesischen Kaisers Qin Shihuang, Lintong
– Erhaltung der Grottentempelanlage Dafosi bei Binxian
– Erhaltung von Wandmalereien

Das Römisch-Germanische Zentralmuseum in Mainz hat am Archäologischen Institut der Provinz Shaanxi in Xi'an ein Werkstattlabor zur Untersuchung und Restaurierung von Grabungsfunden eingerichtet. In Xi'an und in Mainz werden chinesische Restauratoren ausgebildet.

Die Zusammenarbeit mit dem Museum der Terrakottaarmee im Bereich Konservierung konzentriert sich auf folgende Fragestellungen:

– Konservierung der Polychromie der Terrakottafiguren
– Sicherung der Erdstege in den Gruben
– Konservierung von Holz und Holzkohle aus den Gruben
– Bekämpfung des mikrobiologischen Befalls
– Zusammenfügung und Stabilisierung der zerbrochenen Tonfiguren

Im Folgenden werden die wichtigsten Termine und Veranstaltungen der nun zehnjährigen Zusammenarbeit vorgestellt.

**1990**

12.-30. März
Vereinbarung eines Abschluß-Kommuniques über die Schwerpunkte der Kooperation in Xi'an: Ltd. Dipl.-Rest. Erwin Emmerling, Dr. Dieter Martin, Ltd. Rest. Jürgen Pursche und Prof. Rolf Snethlage besuchen auf Einladung des Ministeriums für Kulturgüter, Museen und Archäologie der Provinz Shaanxi bedeutende archäologische Fundstätten und Orte besonderen denkmalpflegerischen Interesses. Am 20. März wird bei einem Abschluß-Kommunique eine Vereinbarung über die Inhalte der Kooperation ausgearbeitet, welche durch Gutachten und Empfehlungen zu den einzelnen Punkten der Zusammenarbeit ergänzt wird.

20. August
Besuch einer Delegation aus Shaanxi in München anläßlich der Ausstellung „Jenseits der Großen Mauer" von August bis September in Dortmund.

22. September-7. Oktober
Besuch einer chinesischen Delegation in Bayern, bestehend aus Wu Yongqi, Vizedirektor des Museums der Terrakottaarmee, und Dipl.-Architekt He Lin, Technisches Zentrum für die Erhaltung der Kulturgüter Xi'an. Herr Wu überbringt Fragmente der Tonkrieger mit noch erhaltener Farbfassung sowie eine Erdscholle mit anhaftenden Farbschichten eines Terrakottafragments. Er hält einen Vortrag über die Restaurierung des Wagens Nr. 1 der beiden Bronzequadrigen, die 1980 im Areal der Grabanlage des Qin Shihuang entdeckt wurden. Herr He übergibt Proben von Wandmalereien, Zeichnungen der Steinskulpturen in der Tempelanlage Dafosi und einen Artikel über die Lage und Bedeutung von Dafosi. Herr He und Herr Wu besichtigen Bronzedenkmäler in München und wichtige Kulturdenkmäler in Bayern, sowie Museen, Labors und Werkstätten in verschiedenen Städten.

Für Lintong wird eine Bohranlage mit Kompressor für die Fixierung der statisch gefährdeten Erdstege in den Gruben der Terrakottaarmee bestellt. Den Werkstätten werden restauratorische Kleinwerkzeuge mitgegeben.

12. Oktober
Herr Lu Lianchen von der Außenstelle der Archäologischen Abteilung der Akademie der Sozialwissenschaften der Volksrepublik China in Xi'an besucht auf Einladung der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG die Abteilung für Bodenfunde und die Restaurierungswerkstätten des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege.

**1991**

5.-7. April
1. Workshop des „China-Projektes" in Schnodsenbach. Teilnehmer: Prof. Dr. Michael Petzet, Prof. Rolf Snethlage, Ltd. Dipl.-Rest. Erwin Emmerling, Ltd. Rest. Jürgen Pursche, Dr. Martin Mach, Bernd Symank, Frau Dr. Lin Chunmei, Dr. Dieter Martin als Veranstalter; Herr Manfred Gerner (Fulda), Prof. Gerd Gudehus, Herr Wu Yongqi, Prof. Han Zhonggao, Dr. Adele Schlombs, Fr. Dr. von Saalfeld als Gäste. Besprechung der einzelnen Arbeitsgebiete und des Finanzierungsplans für die Projekte der chinesisch-deutschen Zusammenarbeit in der Denkmalpflege.

In den Werkstätten des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege München beginnt Dipl.-Rest. Cristina Thieme mit der Untersuchung zur Maltechnik, der Analyse der Maltmaterialien und der Schadensursachen der Farbfassung der Terrakottaarmee und führt erste Konservierungsversuche durch.

13.-24. Juni
Eröffnung des Geschichtsmuseums Shaanxi, Xi'an: Zur Eröffnung des Museums am 20. Juni ist Dr. Dieter Martin eingeladen. Herr Li Ruishan, sowie ein hoher Parteivertreter und der Vizeminister des Kulturministeriums in Beijing eröffnen die Feier, zu der ein Vertreter der UNESCO sowie asiatische und europäische Gäste eingeladen sind.

Nach der Eröffnung informiert sich Dr. Martin über das Technische Zentrum für die Erhaltung von Kulturgütern und den aktuellen Stand der Ausgrabungen der Terrakottaarmee. Chinesische Restauratoren für die Farbfassung auf den Terrakottafiguren und für Wandmalerei werden nach München eingeladen.

Bei einem anschließenden Besuch von Dr. Martin und Frau Dr. Lin Chunmei in Shanghai wird mit Prof. Tan Derui, dem Leiter des Labors des Shanghai Museums, die Grundlage einer Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Bronze zwischen dem Shanghai Museum und dem Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege gelegt.

22. September-9. Oktober
Besuch der deutschen Delegation unter Leitung von Generalkonservator Prof. Dr. Michael Petzet in Shaanxi. Weitere Mitglieder der Delegation: Ltd. Dipl.-Rest. Erwin Emmerling, Prof. Gerd Gudehus, Frau Detta Petzet, Prof. Dr. Rolf Snethlage, Dipl.-Rest. Cristina Thieme, Dr. Lin Chunmei und Dipl.-Ing. Wu Wei.

Vom 22.-30. September besucht die deutsche Delegation das Museum der Terrakottaarmee. Die Erfahrungen über das Verhalten der gegen Feuchtigkeitsänderungen hochempfindlichen Grundierung auf den Terrakottafiguren wird von beiden Seiten bestätigt. Frau Thieme erläutert ihre Beobachtungen zum maltechnischen Aufbau der Farbfassungen mit ein- oder zweischichtiger Grundierung. Sie präsentiert die bisher erstellten Arbeitsdokumentationen und führt die Bedienung des aus

München mitgebrachten Technoskops (Stereomikroskop mit max. 40facher Vergrößerung) vor.

Herr Wu und Herr Emmerling begutachten die Probebohrung zur Einbringung eines Festigungsankers in einem Erdsteg der Grube 1 und diskutieren Verbesserungsmöglichkeiten. Ein genauer Arbeitsplan für die weitere Zusammenarbeit wird erstellt. Für die gemeinsame Forschung werden einige Fragmente der Tonkrieger ausgewählt, die für Untersuchungen und Konservierungsversuche nach München gebracht werden sollen.

28-30. November
2. Workshop in Schnodsenbach. Teilnehmer: Jürgen von Schaewen, Bundesministerium für Bildung, Forschung, Wissenschaft und Technologie, Prof. Han Zhanggao, Prof. Rolf Snethlage, Ltd. Dipl.-Rest. Erwin Emmerling, Dr. Martin Mach, Frau Dr. Lin Chunmei, Dipl.-Rest. Cristina Thieme, Dietrich Ankner, Dr. Dieter Martin. Besprechungen über den Stand der Arbeiten in den Einzelvorhaben und neue Ziele für die weitere Zusammenarbeit.

**1992**

25. Februar-10. März
Besuch einer chinesischen Delegation aus Xi'an in Bayern, bestehend aus Herrn Chang Ningzhou, Vizeminister für Kulturgüter; Herrn Cao Fengquan, Leiter des Technischen Zentrums für die Erhaltung von Kulturgütern in Xi'an und Herrn Ye Xinshi, Abteilungsleiter des Technischen Zentrums. Es finden intensive Gespräche zu den Schwerpunkten der Zusammenarbeit in Lintong, Dafosi und zu der geplanten Rekonstruktion der Seidentapeten im Schloß Seehof statt, darüber hinaus auch zu Ausstellungen der Terrakottaarmee, Museumsfragen, Kooperation in Umweltfragen und Stipendien.

3. April
3. Workshop in München: Prof. Dr. Rolf Snethlage berichtet von den Gesprächen mit Prof. Heinz Langhals über die Forschungs- und Betreuungsarbeit im Schwerpunkt Terrakottaarmee. Frau Ulrike Ring, Doktorandin bei Prof. Langhals, wird mit Projektmitteln eingestellt, um die restauratorischen Arbeiten von Dipl.-Rest. Cristina Thieme analytisch zu begleiten.

5.-13. April
Besuch von Frau Dr. Lin Chunmei in Lintong aus Anlaß der Ausstellung einiger Tonkrieger in Metz/Frankreich. Dabei können Fragen in Bezug auf die Organisation der weiteren Zusammenarbeit geklärt werden.

28-30. Juni
Besuch einer chinesischen Regierungsdelegation aus Xi'an in Bayern: Aus Anlaß der Ausstellung in Metz reist die Delegation unter der Leitung des Ministers für Kulturgüter, Museen und Archäologie der Provinz Shaanxi, Herrn Wang Wenqing, nach Europa und besucht dabei auch Bayern. Im Schloß Seehof werden die Rekonstruktionsarbeiten der barocken Seidentapeten und die Werkstätten der Textilrestaurierung besichtigt. Während eines Gesprächs mit Generalkonservator Petzet wird ein offizieller Vertrag über die Zusammenarbeit in Lintong unterzeichnet.

12. September-13. März 1993
Sechsmonatiger Arbeitsaufenthalt von den Herren Zhou Tie und Zhang Zhijun, zwei Wissenschaftlern aus dem Museum der Terrakottaarmee, in München. Sie führen in Zusammenarbeit mit Dipl.-Rest. Cristina Thieme an den im September 1991 ausgewählten acht Fragmenten Untersuchungen und Festigungsversuche durch.

25. September
Einladung zur Feier des chinesischen Mondfestes: Als Zeichen der guten Zusammenarbeit laden die chinesischen Wissenschaftler die mit dem Chinaprojekt befaßten Experten des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege zum chinesischen Mondfest in das Haus in Unterschleißheim ein, das als Unterkunft der chinesischen Gäste dient. Die sechs Wissenschaftler zeigen ihre Kochkunst. Ebenso zahlreich wie die Tonsoldaten sind die „jaozi" (Maultaschen) vorbereitet. Pikante Gerichte aus der Provinz Shaanxi und moslemische Spezialitäten erfreuen alle Gäste.

12. Oktober
Besuch von Dipl.-Rest. Cristina Thieme und Prof. Dr. Rolf Snethlage im Istituto Medio Estremo Orientale (ISMEO) in Rom, dem italienischen Projektpartner des Technischen Zentrums für die Erhaltung der Kulturgüter Xi'an. Es werden Gespräche über die chinesisch-deutsche Zusammenarbeit im Bereich der Denkmalpflege geführt.

19. Oktober
4. Workshop in München: Der Stand der Arbeiten in den chinesischen Projekten wird besprochen. Prof. Lothar Ledderose nimmt als Gast an der Besprechung teil. Frau Dipl.-Rest. Cristina Thieme stellt ihre Versuche mit verschiedenen Qi-Lackrezepten vor.

**1993**

14.-24. Januar
Anläßlich der 2. Konferenz zur chinesisch-deutschen Zusammenarbeit in der Denkmalpflege besucht eine chinesische Delegation Deutschland. Die aus fünf Personen bestehende Delegation unter der Führung von Herrn Zhang Tinghao, Vizeminister im Ministerium für Kulturgüter, Museen und Archäologie der Provinz Shaanxi, reist über Rom nach Deutschland und besucht verschiedene berühmte Kulturdenkmäler.

Die Delegation besucht auch die Gruppe der Maler aus Xi'an, die in der Zeit vom 24. Mai 1992 bis zum 22. Februar 1993 mit der Rekonstruktion der barocken Seidentapeten im Schloß Seehof bei Bamberg beschäftigt sind.

21./22. Januar
Zweite Konferenz zur chinesisch-deutschen Zusammenarbeit in der Denkmalpflege in München: Vizeminister Zhang Tinghao und Generalkonservator Prof. Michael Petzet eröffnen die Konferenz.

Anschließend wird der Lenkungsausschuß für die Erste Arbeitssitzung konstituiert. Mitglieder: Jürgen von Schaewen, Prof. Lothar Ledderose, Dr. Werner Schiedermair und Vizeminister Zhang Tinghao (Herr Huang Kezhong und Herr Dang Yaowu sind abwesend). Gäste: Generalkonservator Prof. Michael Petzet; Prof. Dr. Rolf Snethlage; Herr Tang Weicheng, Botschaftsrat für Wissenschaft und Technologie; Herr Wang Changsheng; Herr Prof. Ge Xiurun; Dr. Konrad Weidemann; Dietrich Ankner; Herr Schaaff, Ltd. Dipl.-Rest. Erwin Emmerling; Frau Dr. Lin Chunmei; Dr. Wu Wei; Herr Chen Ganglin (Übersetzung), Dr. Georg Pöhlmann (Protokoll).

Der Stand der Forschungen und Arbeiten in der Grottentempelanlage Dafosi, an der Terrakottaarmee und den Metallgegenständen aus dem Famen Tempelschatz werden in verschiedenen Vorträgen vorgestellt. Anschließend diskutieren die einzelnen Arbeitsgruppen das weitere Vorgehen.

18.-20. Februar
Studienreise der Herren Zhang Zhijun und Zhou Tie aus dem Museum der Terrakottaarmee nach Berlin: Mit einer Restauratorin aus den Werkstätten für Keramikrestaurierung am Pergamonmuseum können die Probleme der Konservierung und Zusammenfügung von Terrakottafragmenten sowie geeignete Klebemittel diskutiert werden. Anschließend Besuch der Abteilungen Ostasien und Indien der Stiftung Preußischer Kulturbesitz: Die Wandmalereien aus Kyzil, die in den Werkstätten der Abteilung Indien konserviert worden sind, wecken großes Interesse. Die Wiederherstellung abgenommener Wandmalereien wird diskutiert.

4.-6. März
Zhang Zhijun und Zhou Tie besuchen gemeinsam mit Frau Dr. Lin Chunmei die Werkstätten des Römisch-Germanischen Zentralmuseums Mainz. Das Verfahren der Galvano-Technik zum Kopieren, Restaurierungsverfahren für Metall und andere Methoden werden vorgestellt. Die Informationen zur Gefriertrocknung sind eine Anregung für weitere Festigungsversuche der Farbschichten der Terrakottafiguren.

13. März
Abflug der Herren Zhang Zhijun und Zhou Tie. In den letzten Tagen ihres Aufenthalts führen sie zusammen mit Dipl.-Rest. Cristina Thieme Versuche zur Gefriertrocknung durch.

28.-31. August
Besuch einer chinesischen Delegation in München anläßlich der Ausstellung „Chinas Goldenes Zeitalter“ vom August bis November 1993 in Dortmund. Besichtigung des Zentrallabors des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege, sowie von Sehenswürdigkeiten in München.

29. September-21. Oktober
Internationale Konferenz in Dunhuang, 2.-8. Oktober 1993. Die Dunhuang Akademie, das Getty Conservation Institute und das Staatsamt für Kulturgüter China veranstalten in Dunhuang eine internationale Konferenz zur Konservierung und Restaurierung von Kulturdenkmälern entlang der Seidenstraße. Frau Fan Juan, Herrn Prof. Ge Xiurun, Prof. Gerd Gudehus, Frau Dr. Lin Chunmei, Ltd. Dipl.-Rest. Erwin Emmerling und Prof. Dr. Rolf Snethlage sind mit Vorträgen über Ergebnisse der chinesisch-deutschen Zusammenarbeit im Bereich der Denkmalpflege vertreten.

Die Gastgeber präsentieren die ersten Ergebnisse der chinesisch-amerikanischen Zusammenarbeit, besonders die Möglichkeiten zur Verhinderung der Sandverwehungen in Dunhuang durch physikalische, chemische und biologische Maßnahmen. Eine Exkursion führt zu der bisher nicht zugänglichen Grottentempelanlage Yulin.

4.-21. Oktober
Dritte Konferenz zur chinesisch-deutschen Zusammenarbeit in der Denkmalpflege und Zweite Sitzung des Lenkungsausschusses in Xi’an, 10.-16. Oktober 1993:

Mitglieder des Lenkungsausschusses: Herr Huang Kezhong, Forschungsinstitut für Denkmalpflege, Beijing; Herr Dang Yaowu, SKWT Shaanxi, Herr Zhang Tinghao, Amt für den Schutz und die Erhaltung der Kulturgüter der Provinz Shaanxi; Dr. Werner Schiedermair, Bayerisches Staatsministerium für Unterricht, Kultus, Wissenschaft und Kunst; Jürgen von Schaewen, Bundesministerium für Bildung, Forschung, Wissenschaft und Technologie (BMBF); Prof. Lothar Ledderose, Universität Heidelberg. Gäste: Herr Wang Wenqing und Frau Liu Yuelan, Amt für den Schutz und die Erhaltung der Kulturgüter der Provinz Shaanxi; Frau Fan Xiaomei, Provinzregierung Shaanxi; Herr Prof. Ge Xiurun, Institut für Fels- und Bodenmechanik, Wuhan; Herr Wang Changsheng, Technisches Zentrum für die Erhaltung von Kulturgütern Xi’an; Herr Gong Qiming, Herr Yin Shenping und Herr Shi Xingbang vom Archäologischen Institut Xi’an, Herr Wu Yongqi, Museum der Terrakottaarmee; Herr Feng Xijia, ehem. Botschaftsrat für Wissenschaft, Ltd. Dipl.-Rest. Erwin Emmerling, Dipl.-Rest. Cristina Thieme, Frau Dr. Lin Chunmei, Dietrich Ankner, Römisch-Germanisches Zentralmuseum Mainz (RGZM); Herr Chen Ganglin, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege (Übersetzung).

Der Stand der Projekte in Dafosi/Binxien, im Museum der Terrakottaarmee und im Restaurierungslabor des Archäologischen Instituts Xi’an wird besprochen. Die archäologische Vermessung der Grabanlagen Qiaoling in Pucheng und Cishansi in Linyou werden diskutiert. Die Forschungsberichte 1993 werden vorgestellt und der Arbeitsplan für 1994 bewilligt.

Vizegouverneur Frau Fan Xiaomei und Herr Wang Wenging, Ministerium für Kulturgüter, Museen und Archäologie der Provinz Shaanxi, nehmen an der Sitzung teil und drücken ihre volle Unterstützung für die Projekte aus.

Die deutschen Mitglieder des Lenkungsausschusses, Jürgen von Schaewen, Prof. Lothar Ledderose und Dr. Werner Schiedermair besichtigen zusammen mit Herrn Prof. Dr. Rolf Snethlage und Herrn Chen Ganglin die Abteilung für Wissenschaft und Technologie des Palastmuseums Beijing.

**1994**

22.-30. März
Generalkonservator Prof. Dr. Michael Petzet, Generaldirektor Dr. Konrad Weidemann und Frau Dr. Lin Chunmei reisen nach China, um den parlamentarischen Staatssekretär des Bundesministeriums für Forschung und Technik, Herrn Neumann, der vom 24.-26. März die Stadt Xi’an besucht, über den Stand der Projekte zu informieren.

Am 25. März besichtigt Herr Neumann unter Führung von Dr. Konrad Weidemann die Restaurierungswerkstätten des Archäologischen Instituts in Xi’an; anschließend erläutert Generalkonservator Prof. Michael Petzet das Projekt mit dem Museum der Terrakottaarmee.

Am 26. März finden ausführliche Diskussionen über die einzelnen Schwerpunkte mit Herrn Vizeminister Zhang Tinghao, Herrn Yin Shenping vom Archäologischen Institut und Herrn Hou Weidong vom Technischen Zentrum Xi’an statt.

22-24. Juni
Einführung in die Gefrier- und Mikrowellentrocknung: Im Römisch-Germanischen Zentralmuseum demonstrieren Herr Dr. Bockius und Frau Dr. Goedecker-Ciolek die Anlagen zur Gefrier- und Mikrowellentrocknung. Die Möglichkeiten für eine Anwendung zur Trocknung der Terrakottafragmente mit Farbfassung aus Lintong wird erörtert. Beim Applikationslabor der Firma AMSCO/Finn-Aqua in Hürth führt Ulrike Ring Versuche an Lackaufstrichen auf Terrakottaplättchen durch. Ein Mietvertrag für eine Kryo-Anlage LYOVAG GT 2., Typ 10 zur Gefriertrocknung wird vereinbart.

7.-8. Juli
Versuche zur Gefriertrocknung bei der Firma MIPRO in der Schweiz: Ulrike Ring und Dipl-Rest. Cristina Thieme in Begleitung von Frau Dr. Lin Chunmei führen unter der Betreuung des Firmeninhabers Herrn Salina verschiedene Versuche an Originalfragmenten durch.

20. Oktober
Sitzung der deutschen Mitglieder des Lenkungsausschusses.

**1995**

4.-22. Januar
Arbeitsaufenthalt deutscher Wissenschaftler im Museum der Terrakottaarmee: Nach erfolgversprechenden Voruntersuchungen in München wird die Kryo-Anlage zur Gefriertrocknung nach Lintong versandt. Das deutsch-chinesische Arbeitsteam, bestehend aus Herrn He Fan, Herrn Zhang Zhijun, Herrn Zhou Tie, Ltd. Dipl.-Rest. Erwin Emmerling, Ulrike Ring, Dipl. Rest. Cristina Thieme und Frau Dr. Lin Chunmei, führt zwei Wochen lang Versuche zur Konservierung der Farbschicht mittels Gefriertrocknung an frisch ausgegrabenen Terrakottafragmenten durch.

2.-11. März
Aus Anlaß der dritten Sitzung des Lenkungsausschusses besucht eine hochrangige chinesische Delegation München und das Römisch-Germanische Zentralmuseum Mainz. Ein vielseitiges Programm, verbunden mit Besichtigungen, wird durchgeführt.

Am 8. März findet im Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege München die dritte Sitzung des Lenkungsausschusses zur chinesisch-deutschen Zusammenarbeit in der Denkmalpflege statt. Teilnehmer: als Mitglieder: Prof. Lothar Ledderose, Ministerialrat Dr. Werner Schiedermair, Regierungsdirektor Dipl.-Ing. Steffen Isensee, Herr Dang Yaowu, Herr Huang Kezhong, Herr Zhang Tinghao; als Gäste: Prof. Dr. Michael Petzet, Direktor Dr. Konrad Weidemann, die Leiter der Teilprojekte, Frau Dr. Lin Chunmei und Chen Ganglin (Übersetzung), Prof. Rolf Snethlage, Ltd. Dipl.-Rest. Erwin Emmerling. Generalkonservator Prof. Michael Petzet erläutert den Stand des Projektes. Die chinesische Seite wünscht zwei weitere Schwerpunkte in die Zusammenarbeit aufzunehmen: Die Konservierung der Holzbalken in der Grube 2 der Terrakottaarmee und die Konservierung von Textilien aus dem Famen Tempelschatz. Regierungsdirektor Isensee stellt fest, daß das Gesamtprojekt bis 1997 verlängert wird, jedoch unter deutlichen Einsparungen gegenüber den bisherigen Ansätzen.

20.-27. Mai
Studienaufenthalt von Frau Dr. Lin Chunmei in Hangzhou: Besuch des Museums und des Archäologischen Instituts der Provinz Zhejiang in Hangzhou zur Erforschung der Tradition von Fassungen mit Qi-Lack auf Terrakotta.

25. Mai-23. August
Studienaufenthalt von Herrn Zhou Tie und Herrn Zhang Zhijun, Wissenschaftler am Museum der Terrakottaarmee, in München: Beide

führen Versuche zur Konservierung der Farbfassung und der Erdstege an mitgebrachten Proben aus Lintong durch. Die Betreuung von deutscher Seite wurde durch Dipl.-Rest. Cristina Thieme für die Konservierungsarbeiten sowie Dr. Christoph Herm und Dr. Stefan Simon für die naturwissenschaftlichen Analysen geleistet.

Zur Erprobung der Gefriertrocknung wird eine Kryo-Anlage (LYOVAG GT 20) gemietet. Naturwissenschaftliche Arbeiten werden im Zentrallabor am Bayerischen Landesamt in München durchgeführt, weitere Labors in Brüssel, Bayreuth, Bremerhaven und Berlin können besucht werden. Die Holzarten der Deckenbalken aus der Grube 2 werden bestimmt und Analysen der Lackgrundierung durchgeführt. Verschiedene Methoden zur Bindemittelanalyse werden vorgestellt.

Testreihen mit verschiedenen Kunstharzen und Gummen aus Rohlack werden durchgeführt.

23. August-2. September
Filmaufnahmen für einen Bericht über die chinesisch-deutsche Zusammenarbeit in der Denkmalpflege durch den Bayerischen Rundfunk. Frau Elli Kriesch vom Bayerischen Rundfunk kann dank der Unterstützung des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege und des Ministeriums für Kulturgüter, Museen und Archäologie der Provinz Shaanxi nach Xi'an fahren, um einen Film über die Zusammenarbeit in der Konservierung der Terrakottaarmee und der Dafosi-Grotte zu erstellen. Der dreißigminütige Film wird am 19.09.1995 in der ARD ausgestrahlt.

16.-24. Oktober
Frau Dr. Lin Chunmei begleitet Maria Teresia Worch, Textilrestauratorin am Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege, Schloß Seehof, nach Lintong.

18.-26. November
Studienaufenthalt einer deutschen Delegation in Xi'an: Bei einem Studienaufenthalt von Generalkonservator Prof. Michael Petzet, Prof. Lothar Ledderose, Frau Dr. Lin Chunmei und Dr. Christoph Vitali, Direktor des Hauses der Kunst München, wird die Möglichkeit einer Ausstellung über die großen Armeen im Haus der Kunst erörtert. Die Verhandlungen mit dem Ministerium für Kulturgüter, Museen und Archäologie der Provinz Shaanxi scheitern an Uneinigkeiten im Bezug auf die Zahl der Exponate. Das Projekt einer Ausstellung wird jedoch weiterhin diskutiert.

**1996**

22.-30. Mai
Studienaufenthalt einer Expertengruppe des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege, der Universität München sowie selbständiger Gutachter in Lintong und Xi'an:

Teilnehmer: Ltd. Dipl.-Rest. Erwin Emmerling, Frau Shing Soong-Müller, Ingo Rogner, Dr. Christoph Herm, Dr. Stefan Simon. In Lintong werden zusammen mit den Experten des Museums der Terrakottaarmee die Gruben im Hinblick auf spezielle Konservierungsprobleme begutachtet und untersucht (Erdwände, Erdoberflächen, Holzkonstruktionen, Raumklima). Der Aufenthalt dient auch der Vorbereitung des geplanten Arbeitsaufenthalts chinesischer Wissenschaftler in München von Oktober bis Dezember 1996.

In Xi'an wird das Archäologische Institut, das Geschichtsmuseum Shaanxi, die Grabungsstätte Banpo und das Stelenwaldmuseum (Beilin) besucht und Fachdiskussionen mit Experten aus den einzelnen Institutionen geführt. Im Botanischen Garten Xi'an können unter Anleitung von Prof. Zhang Jizu Lackbäume studiert werden.

30. August
Expertendiskussion im Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege zum Thema Ostasiatischer Lack: Teilnehmer: Prof. Dr. Ju Kumanotani und Dr. Achiwa vom Tokyo National Research Institute of Cultural Properties, Japan; Dr. Manfred Koller, Doerner-Institut München; Dr. Christoph Herm, Dr. Stefan Simon, Dipl.-Rest. Cristina Thieme, Katharina Walch.

12.-19. September
Vierte Sitzung des Lenkungsausschusses zur chinesisch-deutschen Zusammenarbeit in der Denkmalpflege in Xi'an: Teilnehmer: Herr Wang Wenqing, Herr Zhang Tinghao, Frau Liu Yuelan, Qi Yang und Li Bin, Ministerium für Kulturgüter, Museen und Archäologie der Provinz Shaanxi; Herr Li Gang, SKWT Beijing; Herr Huang Kezhong, Forschungsinstitut für Denkmalpflege Beijing, Herr Yin Shenping, Archäologisches Institut Xi'an; Herr Wang Changsheng und Herr Hou Weidong, Technisches Zentrum für die Erhaltung von Kulturgütern Xi'an; Herr Wu Yongqi, Zhang Zhijun, Herr Zhou Tie und Herr He Fan, Museum der Terrakottaarmee; Prof. Dr. Michael Petzet, Prof. Rolf Snethlage, Ltd. Dipl.-Rest. Erwin Emmerling, Dipl.-Rest. Cristina Thieme, Stefan Simon, Dr. Christophg Herm, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege; Dr. Konrad Weidemann, Dr. Alexander Koch, Dietrich Ankner, Römisch-Germanisches Zentralmuseum Mainz; Min.-Rat Dr. Werner Schiedermair, Bayerisches Staatsministerium für Bildung, Kultur, Wissenschaft und Kunst; Min.-Rat Steffen Isensee, Bundesministerium für Bildung, Forschung, Wissenschaft und Technologie; Herr Chen Ganglin und Frau Shing Soong-Müller (Übersetzung).

Die Bilanz der Arbeiten 1995/96 wird vorgestellt und die Schwierigkeiten und Erfolge diskutiert, neue Veröffentlichungen werden präsentiert. Besprechungen zur Weiterführung des Projektes und der Finanzierung finden statt.

11. Oktober 1996-4. Februar 1997
Arbeitsaufenthalt von Herrn Zhou Tie und Herrn He Fan aus dem Museum der Terrakottaarmee in München: Unter Anleitung von Dipl.-Rest. Cristina Thieme und Dr. Christoph Herm führen sie in den Werkstätten des Bayerisches Landesamtes für Denkmalpflege und dem Zentrallabor Versuchsreihen zur Konservierung der Lackgrundierung und der Farbfassung durch.

**1997**

22.-24. Januar
Studienreise von Herrn He Fan und Zhou Tie in Begleitung von Dr. Christoph Herm nach Berlin: Am Rathgen-Forschungslabor, am Max-Born-Institut für nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie (Berlin-Adlerhof) und am Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlerhof werden Versuche zur Analyse von Lackproben unternommen.

Am Max-Born-Institut, Berlin-Adlerhof, werden unter Betreuung von Frau Marga-Martina Pohl Lackproben mit ESEM (enviromental scanning electron microscopy) und AFM (atomic force microscope) untersucht.

30.-31. Januar
Studienreise von Herrn He Fan und Herrn Zhou Tie nach Bremen und Oldenburg zur Durchführung von Versuchen zur Mikroskopie und Konservierung der Lackgrundierung. In der Universität Oldenburg, AG Angewandte Optik, werden von Dr. Gerd Gülker Messungen mit Videoholographie durchgeführt, mit denen bei Änderungen der Feuchte und Temperatur auftretende Deformationen der Lackschichten im Mikrobereich beobachtet werden können.

In der Amtlichen Materialprüfungsanstalt der Freien Hansestadt Bremen, werden von Dr. Herbert Juling Lackschichten mit Cryo-REM (Cryo Scanning Electron Microscopy) untersucht. Ziel ist herauszufinden, ob das in feuchten Lackfilmen enthaltene Wasser sichtbar gemacht und ob Unterschiede zwischen behandelten und unbehandelten Proben festgestellt werden können.

23. Februar-1. März
Aus Anlaß des internationalen Symposiums „World Cultural Heritage – A Global Challenge" in Hildesheim reist Herr Prof. Yuan Zhongyi, Direktor des Museums der Terrakottaarmee, vom 21. Februar bis 4. März 1997 nach Deutschland. Er hält zwei Vorträge in Hildesheim über die Ausgrabungen in Lintong. Dipl.-Rest. Cristina Thieme und Dr. Christoph Herm stellen ihre Forschungsarbeiten in Vorträgen vor. Nach dem Symposium besichtigt Prof. Yuan Berlin, Potsdam, München sowie Ausgrabungen in Bayern.

14.-31. Oktober
Vom Internationalen Metallkongreß und dem Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege eingeladen, besucht Herr Wu Yongqi, Vizedirektor des Museums der Terrakottaarmee, Deutschland. Es finden ausführliche Besprechungen im Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege und Besichtigungen in Bayern statt.

18.-22. Oktober
Studienreise von Herrn Wu in Begleitung von Dipl.-Rest. Erwin Emmerling nach Berlin und Potsdam (18./19. Oktober), zur Universität Karlsruhe, Institut für Boden- und Felsmechanik, Prof. Dr. Gerd Gudehus (20. Oktober) und nach Köln (21./22. Oktober) zum Museum für Ostasiatische Kunst und zur Fachhochschule Köln, Fachbereich Konservierung und Restaurierung von Kunst- und Kulturgut, Prof. Dr. Hans Leisen. Abendessen mit Dr. Bernhard Döll vom Bundesministerium für Bildung, Forschung, Wissenschaft und Technologie.

23.-24. Oktober
Herr Wu Yongqi hält am 24. Oktober einen Vortrag auf dem internationalen Metallkongreß in München.

26.-28. Oktober
Besuch von Herrn Wu Yongqi in Paris, in Begleitung von Herrn Chen Ganglin, Dr. Detlef Knipping, Dipl.-Rest. Cristina Thieme und Dr. Christoph Herm. Offizielle Gespräche im Louvre, ICOM und Musée Guimet.

28. November-9. Dezember
Arbeitsaufenthalt von Dr. Christoph Herm in Lintong: Begutachtung der Fragmente, deren Farbfassung 1996 in München bzw. 1997 in Lintong gefestigt wurde und eingehende Diskussion des weiteren Vorgehens. Die Grube 2, in der die Ausgrabung bis auf die Höhe der ehemaligen Deckenbalken fortgeschritten ist, wird begutachtet und Salzanalysen der Erde aus Lintong diskutiert.

Die neuen Forschungsanträge (Projekt „Jülich“ 1998-2001) werden vorgestellt.

Besuch des Technischen Zentrums für die Erhaltung von Kulturgütern in Xi’an: Herr Ma Tao ist zum Abteilungsleiter für das Restaurierungslabor befördert worden. Aus München mitgebrachte Testo-Klimageräte werden erprobt.

**1998**

Ab Februar 1998
Beginn des Forschungsprojektes „Jülich“, das die Zusammenarbeit mit der Universität Oldenburg und der Amtlichen Materialprüfungsanstalt Bremen im Bereich der Lackuntersuchung (Videoholographie, Cryo-REM) und der Mikrobiologie beinhaltet.

8.-26. Mai
Arbeitsaufenthalt deutscher Wissenschaftler in Lintong und Besuch einer deutschen Delegation in Xi’an:

In Lintong werden Besprechungen zum Stand der Arbeiten durchgeführt, die seit 1996 gefestigten Fragmente und der Stand der Ausgrabungen in der Grube 2 werden begutachtet. Es finden Vorbesprechungen für den geplanten Arbeitsaufenthalt chinesischer Wissenschaftler in München statt.

Am 18. Mai findet eine Besprechung zum Stand der Teilprojekte im Technischen Zentrum Xi’an statt. Anwesend ist die deutsche Delegation, bestehend aus Dr. Bernhard Döll und Dr. Anne Platz-Elsässer, Bundesministerium für Bildung, Forschung, Wissenschaft und Technologie; Generaldirektor Dr. Konrad Weidemann und Prof. Kurt Schietzel, Römisch-Germanisches Zentralmuseum Mainz; Generalkonservator Prof. Dr. Michael Petzet, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege; Dr. Christoph Vitali, Haus der Kunst München in Begleitung seiner Frau; weiterhin Ltd. Dipl.-Rest. Erwin Emmerling, Ingo Rogner, Herr Chen Ganglin (Übersetzung), Dipl.-Rest. Catharina Blänsdorf (Protokoll). Von chinesischer Seite sind vertreten Herr Zhang Tinghao, der vor kurzem zum Minister für Kulturgüter, Museen und Archäologie der Provinz Shaanxi ernannt worden ist; Frau Liu Yuelan; Herr Wu Yongqi, jetzt amtierender Direktor des Museums der Terrakottaarmee, Herr Guo Baofa; Herr Wang Changsheng; Herr Yin Shengping, Archäologisches Institut Xi’an sowie verschiedene Mitarbeiter des Technischen Zentrums, des Archäologischen Instituts und des Museums der Terrakottaarmee.

Es werden Gespräche über den Stand der Zusammenarbeit, Ergebnisse, Probleme und weitere Planungen der Teilprojekte geführt. Als zukünftige Projekte der Zusammenarbeit mit dem Technischen Zentrum werden das Nonnenkloster Shuilu’an, Bronzen und Textilien aus archäologischen Funden festgelegt. Daneben findet ein mehrtägiges Besichtigungsprogramm statt.

29. September 1998
Herr He Fan vom Museum der Terrakottaarmee wird als Student in den Studiengang Restaurierung, Kunsttechnologie und Konservierungswissenschaften an der Technischen Universität München aufgenommen.

2. Oktober-25. Dezember
Arbeitsaufenthalt von Herrn Zhang Zhijun, Herrn Zhou Tie und Herrn Rong Bo in München: An einer großen Zahl frisch geborgener Fragmente mit Farbfassung werden Versuche zur Verbesserung der Festigungsmethoden durchgeführt. Rupert Utz, Geologe, führt in Zusammenarbeit mit den chinesischen Wissenschaftlern Untersuchungen zur Zusammensetzung und den Eigenschaften der Terrakotta und der Erde aus den Gruben durch.

25./26. November 1998: Im Institut für Polymerforschung, Dresden, werden erstmals Versuche zur Festigung der Farbfassung mit einem Acrylat-monomer und anschließender Elektronenstrahlhärtung an Originalfragmenten durchgeführt. Die Ergebnisse sind sehr zufriedenstellend.

Zusammen mit den chinesischen Wissenschaftlern werden die Ausstellungen „China, Verborgene Schätze“ in Leoben (18./19. November) und „Schätze für König Zhao Mo. Das Grab von Nan Yue“, Kunsthalle Schirn, Frankfurt (9. Dezember) besucht. Am 10. Dezember werden in der Universität Oldenburg durch Dr. Gerd Gülker, Arne Kraft und Akram El Jarad weitere Messungen an gefestigten Originalfragmenten mit Hilfe von Laser-Videoholographie durchgeführt.

19.-23. September
Ingo Rogner und Dipl.-Rest. Catharina Blänsdorf nehmen an der Jahrestagung der ICOM-Arbeitsgruppe für „Waterlogged Organic Archaeological Materials“ (WOAM) in Grenoble teil. Am Tag der „Lacquerware session“ stellen Herr Ingo Rogner und Dr. Christoph Herm, jetzt Leiter des Labors im Schweizerischen Institut für Kunstwissenschaften Zürich, die Untersuchungen und Konservierungstestreihen an den Fragmenten der Terrakottaarmee vor.

**1999**

22.-28. März
Das Museum der Terrakottaarmee, das Bayerische Landesamt für Denkmalpflege und ICOMOS Germany veranstalten einen internationalen Kongreß zur Farbfassung der Terrakottaarmee des Ersten Chinesischen Kaisers Qin Shihuang. Anlaß ist das 25jährige Jubiläum der Entdeckung der Terrakottaarmee vom 29. März 1974. Der Kongreß findet im Geschichtsmuseum Shaanxi, Xi’an statt. Neben der Technik der Farbfassung der Terrakottaarmee und deren Konservierungsproblematik werden die Polychromien in der westlichen und chinesischen Antike und neue Forschungen zu Textilien und Textildarstellungen vorgestellt.

Das anschließende Exkursionsprogramm umfaßt die Besichtigung der Terrakottaarmee, des Famen Tempel und des Shuilu’an. Höhepunkte sind die neuen Ausgrabungen in Lintong und Yangling: Die Grube der Steinpanzer am Mausoleum des Qin Shihuang und die Gruben der Tiere und Reiter am Yangling-Grabhügel sind zum ersten Mal für ausländische und chinesische Gäste zugänglich.

**Catharina Blänsdorf, Erwin Emmerling, Christoph Herm, Lin Chunmei**

# Calendar of Events, 1990-1999

The cooperation in the field of preservation between the Bavarian State Conservation Office and the Ministry for Cultural Goods, Archaeology and Museums of Shaanxi Province began in October 1988 with a visit by a German delegation to Xi'an. Members of the delegation were Prof. Dr. Michael Petzet, Conservator General of the Bavarian State Conservation Office, Dr. Konrad Weidemann, Director of the Roman-Germanic Central Museum in Mainz, and Ministerialrat Dr. Bernhard Döll of the Federal Ministry for Education, Research, Science and Technology. The collaborative work includes the conservation and restoration of polychrome terracotta figures, wall paintings, stone sculptures and outdoor bronzes. The main emphasis of the Bavarian State Department of Historical Monuments' work is on:

– development of techniques for preserving the site of the terracotta army from the burial complex of Qin Shihuang, the First Chinese Emperor, at Lintong
– preservation of the grotto temple complex Dafosi near Binxian
– preservation of wall paintings

The Roman-Germanic Central Museum in Mainz established a laboratory for the study and restoration of excavated artifacts at the Archaeology Institute of Shaanxi Province in Xi'an. Chinese restorers are being trained in Xi'an and in Mainz.

Collaborative efforts with the Museum of the Terracotta Army are concentrated on the following problems in the field of conservation:

– conservation of the polychromy on the terracotta figures
– stabilization of the earthen banks in the excavation pits
– conservation of wood and charcoal from the pits
– control of microbiological infestation
– reassembly and stabilization of the broken clay figures

The most important dates and events of this ten-year cooperative effort are presented below.

**1990**

March 12-30

Agreement is reached in Xi'an concerning the main points for the cooperative work. At the invitation of the Ministry for Cultural Goods, Archaeology and Museums of Shaanxi Province, Ltd. Dipl.-Rest. Erwin Emmerling, Dr. Dieter Martin, Ltd. Rest. Jürgen Pursche and Prof. Rolf Snethlage visit significant archaeological sites and places of special preservation interest. On March 20 in a final communiqué an agreement is worked out on the substance of the cooperation; it is supplemented by consulting reports and recommendations on individual points.

August 20

Visit to Munich by a delegation from Shaanxi on the occasion of the exhibition 'Beyond the Great Wall' in Dortmund from August to September.

September 22-October 7

Visit to Munich by a Chinese delegation: Wu Yongqi, Vice Director of the Museum of the Terracotta Army, and architect He Lin of the Technical Center for the Conservation of Cultural Property of the Shaanxi Province in Xi'an. Mr. Wu brings fragments of clay warriors with surviving polychromy and a clod of earth with the adhered pigment layers from a terracotta fragment. He presents a lecture on the restoration of chariot no. 1, one of two bronze quadrigae discovered in 1980 in Qin Shihuang's burial complex. Mr. He hands over samples of wall paintings, drawings of the stone sculptures at the Dafosi temple complex, and an article on the site and significance of the Dafosi. Mr. He and Mr. Wu inspect bronze monuments in Munich and important cultural sites in Bavaria, as well as museums, laboratories and workshops in various cities.

A drilling rig with a compressor is ordered for stabilizing the statically endangered earthen banks in the pits of the terracotta army at Lintong. Small tools for restoration work are sent back for the workshops.

October 12

At the invitation of the German Research Association (DFG) Mr. Lu Lianchen from the Xi'an field office of the archaeology department of the Academy of Social Sciences of the People's Republic of China visits the archaeology department and the restoration workshops of the Bavarian State Department of Historical Monuments.

**1991**

April 5-7

First workshop for the 'China Project', in Schnodsenbach. Participants: Prof. Dr. Michael Petzet, Prof. Rolf Snethlage, Ltd. Dipl.-Rest. Erwin Emmerling, Ltd. Rest. Jürgen Pursche, Dr. Martin Mach, Bernd Symank, Dr. Lin Chunmei, and Dr. Dieter Martin as organizers; as guests Mr. Manfred Gerner (Fulda), Prof. Gerd Gudehus, Mr. Wu Yongqi, Prof. Han Zhonggao, Dr. Adele Schlombs, Dr. von Saalfeld. Discussion of the individual spheres of work and the financial plan for the Chinese-German collaborative projects in the field of preservation.

In the workshops of the Bavarian State Department of Historical Monuments in Munich Dipl.-Rest. Cristina Thieme begins investigations and analyses of painting techniques and painting materials and of the causes of damages on the polychromy of the terracotta army; initial conservation experiments are carried out.

June 13-24

Opening of the Shaanxi History Museum in Xi'an: Dr. Dieter Martin is invited to the museum's opening on June 20. Mr. Li Ruishan, a high-level representative of the Party, and the vice minister of the Ministry of Culture in Beijing open the ceremony, to which representatives of UNESCO and Asian and European guests are invited.

After the opening Dr. Martin gathers information on the Technical Center for the Conservation of Cultural Property and on the current state of the excavations of the terracotta army. Chinese restorers working on the polychromy of the terracotta figures and on wall paintings are invited to Munich.

In a subsequent visit by Dr. Martin and Dr. Lin Chunmei in Shanghai the foundations are laid with Prof. Tan Derui, director of the laboratory of the Shanghai Museum, for collaborative work between the Shanghai Museum and the Bavarian State Department of Historical Monuments concerning bronze objects.

September 22-October 9

Visit to Shaanxi by a German delegation under the direction of Conservator General Prof. Dr. Michael Petzet and including Ltd. Dipl.-Rest. Erwin Emmerling, Prof. Gerd Gudehus, Ms. Detta Petzet, Prof. Dr. Rolf Snethlage, Dipl.-Rest. Cristina Thieme, Dr. Lin Chunmei and Dipl.-Ing. Wu Wei.

From September 22-30 the German delegation visits the Museum of the Terracotta Army. The difficulties experienced with the behavior of the priming or ground on the terracotta figures, which is highly sensitive to changes of humidity, are confirmed from both sides. Ms. Thieme explains her observations on the technical build-up of the pigments over a one or two-layer ground. She presents documentation of the work that has been carried out so far and demonstrates the use of the stereomicroscope (with maximum 40-fold enlargement) that has been brought from Munich.

Mr. Wu and Mr. Emmerling evaluate the test drilling done for a consolidation anchor in an earthen bank in pit no. 1 and discuss possibili-

ties for improvement. A detailed work plan for further collaboration is established. Several fragments of the clay warriors are selected for joint research; these are to be brought back to Munich for investigations and conservation experiments.

November 28-30
Second workshop, in Schnodsenbach. Participants: Jürgen von Schaewen, Federal Ministry for Education, Research, Science and Technology, Prof. Han Zhanggao, Prof. Rolf Snethlage, Ltd. Dipl.-Rest. Erwin Emmerling, Dr. Martin Mach, Dr. Lin Chunmei, Dipl.-Rest. Cristina Thieme, Dietrich Ankner, Dr. Dieter Martin. Discussions of the status of the individual projects and new objectives for continued collaboration.

**1992**

February 25-March 10
Visit to Bavaria by a Chinese delegation from Xi'an: Mr. Chang Ningzhou, Vice Minister for Cultural Property; Mr. Cao Fengquan, director of the Technical Center for the Conservation of Cultural Property Xi'an; and Mr. Ye Xinshi, department director from the Technical Center. There are intensive discussions of the main points of the collaborative work in Lintong and Dafosi and concerning the planned reconstruction of the silk wallcoverings in Seehof Palace, exhibitions of the terracotta army, museum issues, cooperation on environmental problems and stipends.

April 3
Third workshop, in Munich: Prof. Dr. Rolf Snethlage reports on discussions with Prof. Heinz Langhals regarding research and guidance for the work on the terracotta army. Ms. Ulrike Ring, doctoral candidate with Prof. Langhals, is hired with project funds to provide analytical support for the restoration work carried out by Dipl.-Rest. Cristina Thieme.

April 5-13
Visit by Dr. Lin Chunmei in Lintong in connection with the exhibition of several clay warriors in Metz in France. Questions concerning organization of the continued collaboration can be clarified.

June 28-30
Visit in Bavaria by a Chinese governmental delegation from Xi'an. Under the leadership of the Minister for Cultural Property, Archaeology and Museums of Shaanxi Province, Mr. Wang Wenqing, the delegation travels to Europe on the occasion of the exhibition in Metz, paying a visit to Bavaria as well. In Seehof Palace the textile workshops and the reconstruction work underway on the Baroque silk wallcoverings are inspected. During a meeting with Conservator General Petzet an official contract concerning the collaborative work in Lintong is signed.

September 12-March 13, 1993
Six-month working visit in Munich by Mr. Zhou Tie and Mr. Zhang Zhijun, two scientists from the Museum of the Terracotta Army. In cooperation with Dipl.-Rest. Cristina Thieme they carry out investigations of and consolidation experiments on the eight fragments selected in September 1991.

September 25
Invitation to a celebration of the Chinese moon festival: as a sign of the effective cooperation the Chinese scientists invite the experts from the Bavarian State Department of Historical of Monuments who are involved in the China project to a Chinese moon festival in the Unterschleissheim house that serves as their accommodations. The six scientists demonstrate their cooking skills. The 'jaozi' (Chinese dumplings) are as numerous as the clay soldiers. Spicy dishes from Shaanxi Province and Muslim specialties delight the guests.

October 12
Visit by Dipl.-Rest. Cristina Thieme and Prof. Dr. Rolf Snethlage to the Istituto Medio Estremo Orientale (ISMEO) in Rome, the Italian project partner of the Technical Center for the Conservation of Cultural Property is Xi'an. The Chinese-German collaboration in the field of preservation is discussed.

October 19
Fourth workshop, in Munich. The status of the work on the China projects is discussed. Prof. Lothar Ledderose participates as a guest. Dipl.-Rest. Cristina Thieme presents her experiments with different recipes for Qi lacquer.

**1993**

January 14-24
A Chinese delegation visits Germany on the occasion of the second conference on Chinese-German cooperation in the field of preservation. Under the direction of Mr. Zhang Tinghao, Vice Minister for Cultural Property, Archaeology and Museums of Shaanxi Province, the five-member delegation travels to Germany via Rome and visits various famous cultural monuments.

The delegation also visits the group of painters from Xi'an who are working (from May 24, 1992 until February 22, 1993) on reconstruction of the Baroque silk wallcoverings in Seehof Palace near Bamberg.

January 21-22
Second conference on Chinese-German cooperation in the field of preservation, in Munich: Vice Minister Zhang Tinghao and Conservator General Prof. Michael Petzet open the conference.

The steering committee for the first work session is established subsequently. Members: Jürgen von Schaewen, Prof. Lothar Ledderose, Dr. Werner Schiedermair and Vice Minister Zhang Tinghao (Mr. Huang Kezhong and Mr. Dang Yaowu are absent). Guests: Conservator General Prof. Michael Petzet; Prof. Dr. Rolf Snethlage; Herr Tang Weicheng, Embassy Counselor for Science and Technology; Mr. Wang Changsheng; Prof. Ge Xiurun; Dr. Konrad Weidemann; Dietrich Ankner; Mr. Schaaff; Ltd. Dipl.-Rest. Erwin Emmerling; Dr. Lin Chunmei; Dr. Wu Wei; Mr. Chen Ganghin (translations); Dr. Georg Pöhlmann (protocol).

The status of the research and work on the grotto temple complex at Dafosi, on the terracotta army and on the metal objects from the Famen temple treasures is presented in various lectures. Individual working groups subsequently discuss the course of further action.

February 18-20
Study trip to Berlin by Mr. Zhang Zhijun and Mr. Zhou Tie from the Museum of the Terracotta Army. The problems of conservation and reassembly of terracotta fragments and of suitable adhesive materials are discussed with a restorer from the ceramic restoration workshops at the Pergamon Museum. Visit to the departments for East Asia and India at the Foundation for Prussian Cultural Properties; the wall paintings from Kyzil which were conserved by the India department's workshops arouse great interest. The restoration of detached wall paintings is discussed.

March 4-6
Together with Dr. Lin Chunmei, Zhang Zhijun and Zhou Tie visit the workshops of the Roman-Germanic Central Museum at Mainz. The electroplating procedure (galvanotechniques) for reproductions, the restoration procedures for metal and other methods are presented. Information on freeze drying inspires further consolidation experiments on the pigment layers of the terracotta figures.

March 13
Departure of Mr. Zhang Zhijun and Mr. Zhou Tie. In the final days of their stay they carry out experiments with freeze drying, together with Dipl.-Rest. Cristina Thieme.

August 28-31
Visit to Munich by a Chinese delegation in connection with the exhibition 'China's Golden Age' from August through November 1993 in Dortmund. Visit to the central laboratory of the Bavarian State Department of Historical Monuments and to sights in Munich.

September 29-October 21
International conference in Dunhuang, October 2-8. The Dunhuang Academy, the Getty Conservation Institute and the Chinese State Office for Cultural Property organize an international conference on the con-

servation and restoration of cultural monuments along the Silk Road. Ms. Fan Juan, Prof. Ge Xiurun, Prof. Gerd Gudehus, Dr. Lin Chunmei, Ltd. Dipl.-Rest. Erwin Emmerling and Prof. Dr. Rolf Snethlage present lectures on the results of the Chinese-German collaboration in the field of preservation.

The hosts present the first results of the Chinese-American collaboration, in particular the possibilities for preventing sand drifts in Dunhuang using physical, chemical and biological measures. An excursion goes to the grotto temple complex of Yulin which was not previously accessible.

October 4-21
Third conference on Chinese-German cooperation in the field of preservation and the second meeting of the steering committee, in Xi'an, October 10-16.

Members of the steering committee: Mr. Huang Kezhong, Research Institute for Preservation, Beijing; Mr. Dang Yaowu, State Committee for Science and Technology, Shaanxi; Mr. Zhang Tinghao, Ministry for Cultural Property, Archaeology and Museums of Shaanxi Province; Dr. Werner Schiedermair, Bavarian State Ministry for Education, Culture, Science and Art; Jürgen von Schaewen, Federal Ministry for Education, Research, Science and Technology (BMBF); Prof. Lothar Ledderose, University of Heidelberg. Guests: Mr. Wang Wenqing and Ms. Liu Yuelan, Ministry for Cultural Property, Archaeology and Museums of Shaanxi Province; Ms. Fan Xiaomei, Shaanxi provincial government; Prof. Ge Xiurun, Institute for Soil and Rock Mechanics, Wuhan; Mr. Wang Changsheng, Technical Center for the Conservation of Cultural Property, Xi'an; Mr. Gong Qiming, Mr. Yin Shenping and Mr. Shi Xingbang from the Archaeological Institute Xi'an; Mr. Wu Yongqi, Museum of the Terracotta Army; Mr. Feng Xijia, former Embassy Counselor for Science; Ltd. Dipl.-Rest. Erwin Emmerling; Dipl.-Rest. Cristina Thieme; Dr. Lin Chunmei; Mr. Dietrich Ankner, Roman-Germanic Central Museum in Mainz (RGZM); Mr. Chen Ganglin, Bavarian State Department of Historical Monuments (translations).

The status of the projects in Dafosi/Binxian, at the Museum of the Terracotta Army and in the restoration laboratory of the Archaeological Institute Xi'an are reviewed. The archaeological survey of the burial sites Qiaoling in Pucheng and Cishansi in Linyou are discussed. The research report for 1993 is presented and the work plan for 1994 approved.

Vice Governor Fan Xiaomei and Mr. Wang Wenging, Ministry for Cultural Property, Archaeology and Museums of Shaanxi Province, participate in the meeting and express their full support of the projects.

The German members of the steering committee, Jürgen von Schaewen, Prof. Lothar Ledderose and Dr. Werner Schiedermair, visit the Department for Science and Technology of the Beijing Palace Museum, together with Prof. Dr. Rolf Snethlage and Mr. Chen Ganglin.

**1994**

March 22-30
Conservator General Prof. Dr. Michael Petzet, Director Dr. Konrad Weidemann and Dr. Lin Chunmei travel to China to provide information on the state of the projects to Parliamentary Undersecretary Neumann of the Federal Ministry for Research and Technology, who visits the city of Xi'an from March 24 to 26.

On March 25 Mr. Neumann inspects the restoration workshops of the Archaeological Institute Xi'an under the guidance of Dr. Konrad Weidemann; afterwards Conservator General Prof. Michael Petzet explains the project at the Museum of the Terracotta Army.

On March 26 there are detailed discussions of the individual projects with Vice Minister Zhang Tinghao, Mr. Yin Shenping from the Archaeological Institute and Mr. Hou Weidong from the Technical Center at Xi'an.

June 22-24
Introduction to freeze and microwave drying: in the Roman-Germanic Central Museum Dr. Bockius and Dr. Goedecker-Ciolek demonstrate the facilities for freeze and microwave drying. The possibilities for using this technique for drying polychrome terracotta fragments from Lintong are debated. Ulrike Ring carries out experiments with lacquer coatings on terracotta plates at the laboratory of AMSCO/Finn-Aqua in Hürth. A rental contract for a cyro-apparatus LYOVAG GT 2, type 10, for freeze drying is worked out.

July 7-8
Experiments with freeze drying at MIPRO in Switzerland: Ulrike Ring and Dipl.-Rest. Cristina Thieme, accompanied by Dr. Lin Chunmei, carry out various experiments on historic fragments under the guidance of the owner of the firm, Mr. Salina.

October 20
Meeting of the German members of the steering committee.

**1995**

January 4-22
Working visit by German scientists to the Museum of the Terracotta Army. After promising preliminary experiments in Munich the cryo-apparatus for freeze drying is sent to Lintong. For two weeks the German-Chinese team, consisting of Mr. He Fan, Mr. Zhang Zhijun, Mr. Zhou Tie, Ltd. Dipl.-Rest. Erwin Emmerling, Ulrike Ring, Dipl.-Rest. Cristina Thieme and Dr. Lin Chunmei, carries out experiments to conserve pigment layers by freeze drying freshly excavated terracotta fragments.

March 2-11
On the occasion of the third meeting of the steering committee a high-level Chinese delegation visits Munich and the Roman-German Central Museum in Mainz. A diverse program is carried out.

The third meeting of the steering committee for Chinese-German cooperation in the field of preservation takes place on March 8 at the Bavarian State Department of Historical Monuments in Munich. Member participants: Prof. Lothar Ledderose, Ministerialrat Dr. Werner Schiedermair, Regierungsdirektor Dipl.-Ing. Steffen Isensee, Mr. Dang Yaowu, Mr. Huang Kezhong, Mr. Zhang Tinghao. Guests: Prof. Dr. Michael Petzet, Director Dr. Konrad Weidemann, the directors of the individual projects, Dr. Lin Chunmei and Mr. Chen Ganglin (translations), Prof. Rolf Snethlage, Ltd. Dipl.-Rest. Erwin Emmerling. Conservator General Prof. Michael Petzet explains the status of the projects. The Chinese representatives wish to take up two additional points of emphasis in the collaborative work: the conservation of the wooden beams in pit no. 2 at the site of the terracotta army and the conservation of textiles from the Famen temple treasures. Regierungsdirektor Isensee establishes that the overall project will be extended until 1997, but with pronounced cuts in comparison to the appropriations so far.

May 20-27
Study visit by Dr. Lin Chunmei in Hangzhou: visit to the museum and the Archaeological Institute of Zhejiang Province in Hangzhou to study the tradition of Qi lacquer layers on terracotta.

May 25-August 23
Study visit in Munich by Mr. Zhou Tie and Mr. Zhang Zhijun, scientists from the Museum of the Terracotta Army. Both carry out experiments on the conservation of the polychromy and the earthen banks using samples brought from Lintong. From the German team Dipl.-Rest. Cristina Thieme supports the conservation work and Dr. Christoph Herm and Dr. Stefan Simon the scientific analyses.

A cryo-apparatus (LYOVAG GT 20) is rented for experiments with freeze drying. Scientific analyses are carried out at the Bavarian State Department of Historical Monuments in Munich; additional laboratories in Brussels, Bayreuth, Bremerhaven and Berlin are visited. The types of wood for the ceiling beams from pit no. 2 are identified and analyses of the priming or ground for the lacquer are carried out. Various methods are introduced for analyzing the binding agents. Series of tests are carried out with different synthetic resins and raw lacquer gums.

August 23-September 2
Filming by the Bayerischer Rundfunk for a report on Chinese-German collaboration in the field of preservation. Thanks to support by the Bavarian State Department of Historical Monuments and the Ministry for Cultural Property, Archaeology and Museums of Shaanxi Province,

Ms. Elli Kriesch from the Bayerischer Rundfunk can travel to Xi'an to produce a film on the cooperative conservation work on the terracotta army and the Dafosi grotto. The thirty-minute film is broadcast on September 19 on ARD.

October 16-24
Dr. Lin Chunmei accompanies Maria Teresia Worch, textile restorer from the Bavarian State Department of Historical Monuments at Seehof Palace, to Lintong.

November 18-26
Study visit by a German delegation to Xi'an. During a study visit by Conservator General Prof. Michael Petzet, Prof. Lothar Ledderose, Dr. Lin Chunmei and Dr. Christoph Vitali, director of the Haus der Kunst in Munich, the possibility of an exhibition on the terracotta army at the Haus der Kunst is debated. Negotiations with the Ministry for Cultural Property, Archaeology and Museums of Shaanxi Province fail because of differences concerning the number of exhibits. However, the exhibition project continues to be discussed.

**1996**

May 22-30
Study visit to Lintong and Xi'an by a group of experts from the Bavarian State Department of Historical Monuments, the University of Munich and independent consultants. Participants: Ltd. Dipl.-Rest. Erwin Emmerling, Ms. Shing Soong-Müller, Ingo Rogner, Dr. Christoph Herm, Dr. Stefan Simon. Together with experts from the Museum of the Terracotta Army the pits in Lintong are studied in light of their special conservation problems (earth walls, earth surfaces, wooden structures, room climate). The visit also serves to prepare the planned working visit by Chinese scientists to Munich from October to December 1996.

In Xi'an the Archaeological Institute, the Shaanxi History Museum, the Banpo excavation site and the 'stele forest' museum (Beilin) are visited and discussions are held with experts from the individual institutions. In the Xi'an Botanical Garden lacquer trees are studied under the guidance of Prof. Zhang Jizu.

August 30
Discussions by experts on the subject of East Asian lacquer, at the Bavarian State Department of Historical Monuments.

Participants: Prof. Dr. Ju Kumanotani and Dr. Achiwa of the Tokyo National Research Institute of Cultural Properties, Japan; Dr. Manfred Koller, Doerner Institute, Munich; Dr. Christoph Herm, Dr. Stefan Simon, Dipl.-Rest. Cristina Thieme, Katharina Walch.

September 12-19
Fourth meeting of the steering committee for Chinese-German cooperation in the field of preservation, in Xi'an. Participants: Mr. Wang Wenqing, Mr. Zhang Tinghao, Ms. Liu Yuelan, Qi Yang and Li Bin, Ministry for Cultural Property, Archaeology and Museums of Shaanxi Province; Mr. Li Gang, State Committee for Science and Technology, Beijing; Mr. Huang Kezhong, National Institute for Cultural Heritage, Beijing; Mr. Yin Shenping, Shaanxi Archaelogical Institute Xi'an; Mr. Wang Changsheng and Mr. Hou Weidong, Technical Center for the Conservation of Cultural Property; Mr. Wu Yongqi, Mr. Zhang Zhijun, Mr. Zhou Tie and Mr. He Fan, Museum of the Terracotta Army; Dipl.-Rest. Cristina Thieme, Prof. Dr. Michael Petzet, Prof. Rolf Snethlage, Ltd. Dipl.-Rest. Erwin Emnmerling, Stefan Simon, Dr. Christoph Herm, Bavarian State Conservation office; Dr. Konrad Weidemann, Dr. Alexander Koch, Mr. Dietrich Ankner, Roman-Germanic Central Museum in Mainz; Min.-Rat Dr. Werner Schiedermair, Bavarian State Ministry for Education, Research, Science and Technology; Mr. Chen Ganglin and Mrs. Shing Soong-Müller (translations).

The results of the work in 1995/96 are presented and the difficulties and successes discussed; new publications are presented. The continuation of the project and financial issues are discussed.

October 11, 1996 – February 4, 1997
Working visit in Munich by Mr. Zhou Tie and Mr. He Fan from the Museum of the Terracotta Army. With the support of Dipl.-Rest. Cristina Thieme and Dr. Christoph Herm they carry out a series of experiments for conservation of the lacquer ground and the polychromy, using the workshops and the central laboratory of the Bavarian State Department of Historical Monuments.

**1997**

January 22-24
Study trip to Berlin by Mr. He Fan and Zhou Tie, with Dr. Christoph Herm. Experiments for the analysis of lacquer samples are undertaken at the Rathgen Research Laboratory, at the Max Born Institute for Non-Linear Optics and Short-Term Spectroscopy (Berlin-Adlerhof) and at the Institute for Applied Chemistry at Berlin-Adlerhof.

At the Max Born Institute lacquer samples are examined using environmental scanning electron microscopy (ESEM) and atomic force microscopy (AFM), under the guidance of Ms. Marga-Martina Pohl.

January 30-31
Study trip by Mr. He Fan and Mr. Zhou Tie to Bremen and Oldenburg to carry out experiments in microscopy and conservation of the lacquer ground. At the University of Oldenburg (Working Group for Applied Optics) Dr. Gerd Gülker carries out measurements with video holography, through which deformations in the lacquer layers brought on by changes in humidity and temperature can be observed at a microscopic scale.

In the city of Bremen's Materials Testing Institute lacquer layers are studied by Dr. Herbert Juling with cryo scanning electron microscopy (Cryo-REM). The objective is to ascertain if it is possible to make the water contained in damp lacquer films visible and if differences can be established between treated and untreated samples.

February 23 – March 1
On the occasion of the international symposium 'World Cultural Heritage – A Global Challenge' in Hildesheim, Prof. Yuan Zhongyi, director of the Museum of the Terracotta Army, travels to Germany from February 21 through March 4. He gives two lectures in Hildesheim about the excavations in Lintong. Dipl.-Rest. Cristina Thieme and Dr. Christoph Herm present their research work in the form of lectures. After the symposium Prof. Yuan visits Berlin, Potsdam and Munich, as well as excavation sites in Bavaria.

October 14-31
At the invitation of the International Congress of Metals and the Bavarian State Department of Historical Monuments Mr. Wu Yongqi, vice director of the Museum of the Terracotta Army, visits Germany. Detailed discussions take place at the Bavarian State Department of Historical Monuments and during visits in Bavaria.

October 18-22
Study trip by Mr. Wu in the company of Dipl.-Rest. Erwin Emmerling to Berlin and Potsdam (October 18-19); to the University of Karlsruhe, Institute for Soil and Rock Mechanics, Prof. Dr. Gerd Gudehus (October 20); and to Cologne (October 21-22) to the Museum of East Asian Art and to Cologne Technical College, department for conservation and restoration of artistic and cultural property, Prof. Dr. Hans Leisen. Dinner with Dr. Bernhard Döll of the Federal Ministry for Education, Research, Science and Technology.

October 23-24
Mr. Wu Yongqi gives a lecture on October 24 at the International Congress on Metals, in Munich.

October 26-28
Visit to Paris by Mr. Wu Yongqi, accompanied by Mr. Chen Ganglin, Dr. Detlef Knipping, Dipl.-Rest. Cristina Thieme and Dr. Christoph Herm. Official discussions at the Louvre, ICOM and Musée Guimet.

November 28 – December 9
Working visit by Dr. Christoph Herm in Lintong. Examination of the fragments whose pigments were consolidated in Munich in 1996 or in Lintong in 1997, and detailed discussions of further procedures. Pit no. 2, in which the excavations have reached the height of the former

ceiling beams, is inspected and salt analyses of the soil from Lintong are discussed.

The new research applications ('Jülich' project for 1998-2001) are presented.

Visit to the Technical Center for the Conservation of Cultural Property in Xi'an. Mr. Ma Tao is promoted to department director for the restoration laboratory. 'Testo' climate instruments brought from Munich are tried out.

**1998**

Starting in February
Beginning of the 'Jülich' research project: collaboration with the University of Oldenburg and the Bremen Materials Testing Institute in microbiology and the study of lacquer (video holography, cryo-REM).

May 8-26
Working visit by German scientists to Lintong and visit by a German delegation to Xi'an.

In Lintong the status of the work is discussed, the fragments that have been consolidated since 1996 and the excavations in pit no. 2 are examined. There are preliminary discussions of the planned working visit to Munich by Chinese scientists.

On May 18 there is a discussion of the status of the individual projects in the Technical Center in Xi'an. The German delegation consists of Dr. Bernhard Döll and Dr. Anne Platz-Elsässer, Federal Ministry for Education, Research, Science and Technology; Director Dr. Konrad Weidemann and Prof. Kurt Schietzel, Roman-Germanic Central Museum in Mainz; Conservator General Prof. Dr. Michael Petzet, Bavarian State Department of Historical Monuments; Dr. Christoph Vitali, Haus der Kunst in Munich, with his wife; also Ltd. Dipl.-Rest. Erwin Emmerling, Ingo Rogner, Chen Ganglin (translations), Dipl.-Rest. Catharina Blänsdorf (protocol). The Chinese are represented by Mr. Zhang Tinghao, recently named Minister of Cultural Goods, Archaeology and Museums of Shaanxi Province; Ms. Liu Yuelan; Mr. Wu Yongqi, now holding the office of director of the Museum of the Terracotta Army; Mr. Guo Baofa, Mr. Wang Changsheng, Mr. Yin Shengping of the Archaeological Institute Xi'an as well as various staff members of the Technical Center, the Archaeology Institute and the Museum of the Terracotta Army.

The state of the cooperation, results, problems and further plans for the individual projects are discussed. It is established that future collaborative projects will focus on the convent Shuilu'an, on bronzes and on textiles from archaeological sites. Sights are visited over a period of several days.

September 29
Mr. He Fan from the Museum of the Terracotta Army is enrolled as a student in the field of restoration, art technology and conservation sciences at the Technical University of Munich.

October 2-December 25
Working visit in Munich by Mr. Zhang Zhijun, Mr. Zhou Tie and Mr. Rong Bo. Experiments for improving consolidation methods are carried out on a large number of recently excavated polychrome fragments. Together with the Chinese scientists geologist Rupert Utz carries out investigations on the composition and properties of the terracotta and the soil from the pits.

November 25-26: At the Institute for Polymer Research in Dresden initial experiments to consolidate the polychromy with an acrylate monomer and subsequent electron beam hardening are carried out using original fragments. The results are very satisfactory.

Together with the Chinese scientists the exhibitions 'China, Hidden Treasures' in Leoben (November 18-19) and 'Treasures for King Zhao Mo. The Nan Yue Grave' at the Kunsthalle Schirn in Frankfurt (December 9) are visited. On December 10 further measurements on consolidated original fragments are carried out with the help of laser video holography by Dr. Gerd Gülker, Arne Kraft and Akram El Jarad at the University of Oldenburg.

October 19-23
Ingo Rogner and Dipl.-Rest. Catharina Blänsdorf take part in the annual meeting of the ICOM working group on 'Waterlogged Organic Archaeological Materials' (WOAM) in Grenoble. During the session on lacquerware Mr. Ingo Rogner and Dr. Christoph Herm, now director of the laboratory of the Swiss Institute for Art in Zürich, present the investigations and conservation tests carried out on fragments of the terracotta army.

**1999**

March 22-28
The Museum of the Terracotta Army, the Bavarian State Department of Historical Monumentse and ICOMOS Germany organize an international congress on the polychromy of the Terracotta Army of the first Chinese emperor Qin Shihuang. The occasion is the 25th anniversary of the discovery of the Terracotta Army on March 29, 1974. The congress takes place at the Shaanxi History Museum in Xi'an. In addition to the techniques used for the polychromy on the terracotta army and the issues surrounding its conservation, there are presentations on polychromy from Western and Chinese antiquity and on new research on textiles.

The subsequent excursion includes inspection of the terracotta army, the Famen temple and Shuilu'an. The highpoints are the new excavations in Lintong and Yangling: the pit with stone armour at the Qin Shihuang mausoleum and the pits of the animals and riders at the Yangling grave mound are accessible for the first time for foreign and Chinese guests.

(Translated from the German by Margaret Thomas Will)

# Literaturverzeichnis / *Bibliography* / 参考文献


| | |
|---|---|
| *1975 nian Anyang Yinxu de xin faxian* 1976 | *1975 nian Anyang Yinxu de xin faxian* 1975年安阳殷墟的新发现 [Neue Funde des Jahres 1975 in Yinxu bei Anyang/New archaeological discoveries of the year 1975 from Yinxu near Anyang], in: Kaogu, 4, 1976, p. 263-272 |
| AGNEW 1997 | AGNEW, NEVILLE (ed.), *Conservation of Ancient Sites on the Silk Road* 古代丝绸之路遗址的保护 Proceedings of an International Conference on the Conservation of Grotto Sites, The Getty Conservation Institute, Los Angeles 1997 |
| ALETTI 1951 | ALETTI, E., *La tecnica della pittura greca e romana e l'encausto* 古希腊罗马的彩陶技术, Roma 1951 |
| ANDÉS 1909 | ANDÉS, LOUIS EDGAR, *Die Fabrikation der Kopal-, Terpentin- und Spirituslacke* 松节油和挥发清漆的生产, Wien/Leipzig 1909 |
| AUGUSTI 1967 | AUGUSTI, SELIM, *I colori pompeiani* 庞培的色彩, in: Ministèro della Pubblica Istruzione, Direzione Generale delle Antichità e Belle Arti (ed.), Studi e Documentazioni, vol. I, Roma 1967 |
| BARKLEY 1957 | BARKLEY, F. A., *Generic Key to the Sumac Family* 漆树属的秘诀, in: Anacardiaceae, Lloydia, 20, no. 4, 1957, p. 255-265 |
| *Beilstein* 1918 | *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie* 拜尔史泰因有机化学手册, Berlin 1918 und folgende Jahre/and following years |
| *Bencao gangmu* | LI SHIZHEN (1518-1593) 明李时珍撰, *Bencao gangmu* 本草纲目 [Abriß der Arzneimittelkunde/The Great Pharmacopeia] |
| *Bencaojing jizhu* | TAO HONGJING (456-536), um 494 南北朝梁陶弘景撰, *Bencaojing jizhu* 本草经集注 [Kommentar zum Klassiker der Arzneimittelkunde/Collected commentaries on the classical pharmacopeia] |
| BERGER 1904 | BERGER, ERNST, *Die Maltechnik des Altertums nach den Quellen, Funden, chemischen Analysen und eigenen Versuchen* 古代彩绘技术 - 史料、考古发现、化学分析和个人研究, München 1904, Reprint 1992 |
| BERTKAU 1893 | BERTKAU, *Sitzung der naturwissenschaftlichen Sektion vom 5. Juni 1893* 1893年6月5日的自然科学领域的会议, in: Sitzungsberichte des Naturhistorischen Vereins der preußischen Rheinlande, Westfalens und des Regierungs-Bezirks Osnabrück, naturwissenschaftliche Section, 1893, p. 25-27 |
| BETTERMANN ET AL. 1992 | BETTERMANN, H./DASTING, I./SCHROERS, H. J., in: Peakinfo, vol. 3, 1992, p. 1 |
| BIRSTEIN 1975A | BIRSTEIN, VADIM J., *On the Technology of Central Asian Wall Paintings: the Problem of Binding Media* 中亚壁画的技术: 粘和剂问题, in: Studies in Conservation, 20, no. 1, 1975, p. 8-19 |
| BIRSTEIN 1975B | BIRSTEIN, VADIM J., *A Study of Organic Components of Paints and Grounds in Central Asian and Crimean Wall Painting* 中亚和克里米亚壁画中颜料和底色的有机成分的研究, in: 4th Triennial Meeting, Venice 1975, vol. 1, p. 1-9 |
| BLANCHON 1992 | S. (见) CAT. METZ 1992 |
| BODDE 1967 | BODDE, DERK, *China's First Unifier* 统一中国第一人, Hongkong 1967 |
| BODDE 1986 | BODDE, DERK, *The State and Empire of Ch'in* 秦国和秦帝国, in: Twitchett, Denis/Loewe, Michael (eds.), The Cambridge History of China, vol. 1: The Ch'in and Han Empires 221 B.C.-A.D. 220, Cambridge 1986 |

| | |
|---|---|
| BRANDIS 1972 | BRANDIS, D., *The Forest Flora of North-West and Central India. A Handbook of the Indigenous Trees and Shrubs of those Countries* 印度西北和中部的森林植物, 1874, Reprint Dehra Dun 1972 |
| BRANDT 1988 | BRANDT, KLAUS JOACHIM, *Chinesische Lackarbeiten* 中国漆器, Ausstellungskatalog/Exhibition catalogue, Stuttgart 1988 |
| BRINKER/GOEPPER 1980 | s. (见) CAT. ZÜRICH 1980 |
| BRINKMANN 1996 | BRINKMANN, VINZENZ, *Farbigkeit der Terrakotten* 陶俑的色彩, in: Hauch des Prometheus, Meisterwerke in Ton, Ausstellungskatalog/Exhibition Catalogue, Staatliche Antikensammlungen und Glyptothek, München 1996, p. 25-30 |
| BROMMELLE/SMITH 1988 | BROMMELLE, N. S./SMITH, P. (eds.), *Urushi.* Proceedings of the Urushi Study Group, 传统髹漆艺术的科学研究, Tokyo, June 10-27, 1985, The Getty Conservation Institute, Los Angeles 1988 |
| BRUNELLO 1975<br>BRUNELLO 1992 | BRUNELLO, FRANCO, *De Arte Illuminandi e altri trattati sulla tecnica della miniatura medioevale* 论细密画艺术和其它有关中世纪细密画技术的论文, 1975, Reprint Padova 1992 |
| BRUNORI 1988 | BRUNORI, MAURIZIO, *La Cina. Storia e civiltà del Paese di Mezzo* 中国。历史与文化, Milano 1988 |
| BUDNIKOW ET AL. 1953 | BUDNIKOW, P. P. ET AL., *Technologie der keramischen Erzeugnisse*,制陶工艺, Moskau 1950, Reprint 1953 |
| BURMESTER 1988 | BURMESTER, ANDREAS, *Technical Studies of Chinese Lacquer* 中国髹漆技术研究, in: BROMMELLE/SMITH 1988, p. 163-188 |
| BURMESTER/BRANDT 1982 | BURMESTER, ANDREAS/BRANDT, KLAUS JOACHIM, *Beitrag zur Archäometrie organischer Materialien - Ostasiatischer Lack* 有机材料 - 东亚漆的考古测定, in: Berliner Beiträge zur Archäometrie, 7, Berlin 1982, p. 216-251 |
| CALEY/RICHARDS 1956 | CALEY, EARLE R./RICHARDS, JOHN F. C., *Theophrastus on Stones. Introduction, Greek Text, English Translation and Commentary* 泰奥弗拉斯特论石料, Columbus (Ohio), 1956 |
| CAO JINZHU 1979 | CAO JINZHU 曹金柱, *Zhongguo shengqi de lishi: zhongguo yuanshi shehui moqi zhi zhanguo shiqi de qishu dili fenbu* 中国生漆的历史：中国原始社会末期至战国时期的漆树地理分布 [Geschichte des Chinesischen Rohlacks: Die geographische Verteilung der Lackbäume in China vom Ende der Urgesellschaft bis zur Periode der Streitenden Reiche/History of Chinese raw lacquer: The geographic distribution of lacquer trees in China from the end of primitive society until the age of the Warring States], in: Shaanxi shengqi/Journal of Shaanxi Lacquer, 3, 1979, p. 10-16 |
| CAO JINZHU 1982 | CAO JINZHU 曹金柱, *Zhongguo Qin zhi Qingdai qishu dili fenbu de shiliao kaozheng* 中国秦至清代漆树地理分布的史料考证 [Quellenforschungen zur topographischen Verteilung der Lackbäume in China von der Qin- bis zur Qing-Dynastie/Research into sources on the topographical distribution of lacquer trees in China from the Qin to the Qing dynasties], part I, in: Zhongguo shengqi/Journal of Chinese Lacquer, 1, no. 1, 1982, p. 38-41 |
| CAPON 1982 | CAPON, EDMUND (ed.), *Qin Shihuang, Terracotta Warriors and Horses* 秦始皇，兵马俑, Ausstellungskatalog/Exhibition catalogue, Clayton/Victoria (Australia) 1982 |
| CAT. DORTMUND 1990 | LEDDEROSE, LOTHAR/SCHLOMBS, ADELE (eds.), *Jenseits der Großen Mauer. Der Erste Kaiser von China und seine Terrakottaarmee* 长城那方 - 秦始皇和他的兵马俑, Ausstellungskatalog/Exhibition catalogue, Dortmund 1990 |
| CAT. ESSEN 1995 | *Das Alte China* 古代中国, Ausstellungskatalog/Exhibition catalogue Essen 1995 |
| CAT. HAMBURG/ HEIDELBERG 1995 | KAUSCH, ANKE (ed.), *Krieger des Jenseits* 地下大军, Ausstellungskatalog/Exhibition catalogue, Hamburg/Heidelberg 1995 |
| CAT. METZ 1992 | BLANCHON, FLORA (ed.), *Qin Shihungdi - Les Guerriers de l'Eternité* 秦始皇帝 - 永恒的大军, Ausstellungskatalog/Exhibition catalogue, Metz 1992 |
| CAT. LOS ANGELES 1987 | *The Quest for Eternity. Chinese Ceramic Sculptures from the People's Republic of China* 寻求永生。中华人民共和国的陶俑, Ausstellungskatalog/Exhibition catalogue, Los Angeles 1987 |
| CAT. ZÜRICH 1981 | BRINKER, HELMUT/GOEPPER, ROGER (eds.), *Kunstschätze aus China* 中国艺术珍宝, Ausstellungskatalog/Exhibition catalogue, Zürich/Berlin/Hildesheim/Köln1980/81 |

CHEN SHAOLI 1983 — CHEN SHAOLI 陈绍棣, *Xianqin qiqi gaishu* 先秦漆器概述 [Einführung in die Lackarbeiten aus der Vor-Qin-Zeit/Introduction into the lacquerware from the time before Qin], in: Zhong-guo shengqi/Journal of Chinese Lacquer, 2, 1983, p. 4-9

CHEN SHAOLI 1984 — CHEN SHAOLI 陈绍棣, *Qin qiqi shitan* 秦漆器试探 [Erste Untersuchung zu Lackarbeiten aus der Qin-Zeit/Preliminary investigation on lacquerware from the Qin Dynasty], in: Zhongguo shengqi/Journal of Chinese Lacquer, 2, 1984, p. 10-16

CHEN/JIA 1958 — CHEN DAZHANG/JIA E. 陈大章、贾峨, *Fuzhi Xinyang chumu chutu mu qiqi moxingde tihui* 复制新阳楚墓出土漆器模型的体会 [Gedanken zu Versuchen, die ausgegrabenen Lackarbeiten aus einem Grab im Lehnstaats Chu in Xinyang nachzubauen/Reflections on the attempts to reconstruct the excavated lacquerware from a grave of the feudal state Chu in Yinyang], in: Wenwu cankao ziliao, 1, 1958, p. 24-28

CHEN/LI 1979 — CHEN HUAGUI/LI FUDI (eds.), *Turang wei shengwu xu* 土壤微生物学 [Mikrobiologie des Bodens/Microbiology of the soil], Shanghai 1979

CHENG TE-K'UN 1965 — CHENG TE-K'UN, *Lacquer Work* 漆器, in: Cheng Tê-K'un, Chou China, vol. III, Archaeology in China, Toronto 1965, p. 275-280

CHENG/MING 1980 — CHENG, MIEN/MING, TIEN LU, *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* 中国植物志, vol. 45, 1, Beijing 1980

CHIAVARI/BOCCHINI/GALLETTI 1992 — CHIAVARI, G./BOCCHINI, P./GALLETTI, G. C., *Rapid Identification of Binding Media in Paintings using Simultaneous Pyrolysis Methylation Gas Chromatography* 使用同时甲基化热解气相色谱分析法迅速鉴定绘画中的粘合剂, in: Science and Technology for Cultural Heritage, 1, 1992, p. 153-158

CIARALLO 1994 — CIARALLO, ANNAMARIA, *Die Grünflächen in den pompejanischen Häusern* 庞培房屋中的绿色, in: Pompeji wiederentdeckt, Ausstellungskatalog/Exhibition catalogue, Basel 1994

COLOMBO 1995 — COLOMBO, LUCIANO, *I colori degli antichi* 古代色彩, Firenze/Fiesole 1995

COOMARASWAMY 1937 — COOMARASWAMY, ANADA K., *The Time-Factor in Indian Wall Painting* 印度壁画中的时间因素, in: Technical Studies, V, 1937-38, p. 106-108

COTT/UNGER 1991 — COTT, J./UNGER, ACHIM, *Resultate der Naßholzkonservierung mit Zucker. Der "Holzgötze" von Oberdorla, Kreis Mühlhausen* 用糖保护湿木的结果。慕而豪森县欧贝多拉的"木偶像", in: Restauro, 6, 1991, p. 392-397

COTTERELL 1981 — COTTERELL, ARTHUR, *Der Erste Kaiser von China* 中国的始皇帝, Frankfurt 1981

CROISSANT 1964 — CROISSANT, DORIS, *Funktion und Wanddekor der Opferschreine von Wu Liang Tz'u. Typologi-sche und ikonographische Untersuchungen* 武梁寺祭祀龛的功能和壁饰。类型和图像的研究, in: Monumenta Serica, 23, 1964, p. 95-97

CROISSANT 1990 — CROISSANT, DORIS, *Der unsterbliche Leib. Ahneneffigies und Reliquienporträt in der Porträtplastik Chinas und Japans* 不朽的身躯。中国和日本人物雕塑中的祖先模拟像和圣人肖像, in: KRAATZ ET AL. 1990

CRONQUIST 1981 — CRONQUIST, A., *An Integrated System of Classification of Flowering Plants* 显花植物分类的综合系统, New York 1981

CRUMP 1970 — CRUMP, JR., J. I. (ed.), *Chan-Kuo Ts'e* 战国策, Oxford 1970 (englische Übersetzung des/English translation of *Zhanguo ce*)

DERRICK 1991 — DERRICK, M. R./LANDRY, J. M./STULIK, D. C., in: Methods in Scientific Examination of Works of Art: Infrared Spectroscopy 艺术品科学鉴定方法: 红外线光谱分析, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 1991

D'INCARVILLE 1774 — D'INCARVILLE, *Mémoire sur le vernis de Chine. Mémoires de Mathématique et de Physique, présentes à l'académie Royale des Sciences ...* 论中国漆。对数学和物理学的思考, vol. III, Paris 1760, in: Watin, Jean Felix, Der Staffirmaler ..., Leipzig 1774

DITTRICH 1981 — DITTRICH, EDITH, *Grabkult im alten China* 中国古代的陵墓崇拜, Taschenbücher des Museums für Ostasiatische Kunst der Stadt Köln, vol. 2, Köln 1981

*Donghan huiyao* 1226 — XU TIANLIN 南宋徐天麟撰, *Donghan huiyao* 东汉汇要 [Sammlungen wichtiger Dokumente der Östlichen Han-Dynastie/Collection of important documents of the Eastern Han Dynasty], fertiggestellt um/finished about 1226

| | |
|---|---|
| DORSCHNER/LAPPAN/LUNKWITZ 1998 | DORSCHNER, H./LAPPAN, U./LUNKWITZ, K., *Electron beam facility in polymer research: radiation induced functionalisation of polytetrafluoroethylene* 电子辐射设备与聚合研究：聚四氟乙烯的减弱辐射的功能, in: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 139, 1998, p. 495-501 |
| DU/OSHIMA/KUMANOTANI 1984 | DU, YUMIN/OSHIMA, RYUICHI/KUMANOTANI, JU, *Reversed-Phase Liquid Chromatographic Separation and Identification of Constituents of Urushiol in the Sap of the Lac Tree,* Rhus vernicifera 漆树液中漆酚成分的反相色谱液体的分离和鉴定, in: Journal of Chromatography 光谱学专刊, 284, 1984, p. 463-473 |
| DU/OSHIMA/IWATSUKI/KUMANOTANI 1984 | DU, YUMIN/OSHIMA, RYUICHI/IWATSUKI, HIDEHUMI/KUMANOTANI, JU, *High-Resolution Gas-Liquid Chromatographic Analysis of Urushiol of the Lac Tree,* Rhus vernicifera, *without Derivatization* 漆树液中漆酚的无衍生的、高分解气相色谱的分析, in: Journal of Chromatography 光谱学专刊, 295, 1984, p. 179-186 |
| DUBS 1938/1954 | DUBS, HOMER, *The History of the Former Han Dynasty by Pan Ku* 班固的前汉书, 2 vols., vol. 1 Baltimore 1938, vol. 2 Baltimore 1944, Reprint 1954 |
| DUKE/AYENSU 1985 | DUKE, JAMES A./AYENSU, EDWARD S., *Medicinal Plants of China* 中国的药用植物, Algonac (Michigan) 1985 |
| DUMKOW/PREUSS 1990 | DUMKOW, M./PREUSS, H., *Konservierung von Naßholz mit Rübenzucker* 用甜菜糖保护湿木, in: Arbeitsblätter für Restauratoren, 8, 1, 1990, p. 186-192 |
| EBERHARDT 1888 | EBERHARDT, LOUIS A., *Über den Japantalg. Ein Beitrag zur Kenntnis der Pflanzenfette* 论日本油脂，植物脂肪研究, Inaug.-Diss. Straßburg 1888 |
| EL GORESY/JAKSCH/RAZEK/WEINER 1986 | EL GORESY, AHMED/JAKSCH, H./RAZEK, M. ABDEL/WEINER, KARL LUDWIG, *Ancient Pigments in Wall Paintings of Egyptian Tombs and Temples: an Archaeometric Project* 古代埃及墓室和神庙壁画的颜料：考古测定项目, Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg 1986 |
| EMMERLING 1993 | EMMERLING, ERWIN, *Konservierungstestreihen an den polychromierten Fragmenten der Tonfigurenarmee des Ersten Kaisers Qin Shihuangdi* 保护秦俑彩绘残片的一系列试验, in: Forschungsbericht des Bayerischen Landesamts für Denkmalpflege, 8, München 1993 |
| EMMERLING/THIEME/ZHOU 1990 | EMMERLING, ERWIN/THIEME, CRISTINA/ZHOU, TIE, *Die Tonfiguren-Armee des Kaisers Qin Shihuangdi* 秦始皇的兵马俑, Entwicklung und Erprobung von Konservierungstechnologien für Kunst- und Kulturgüter der Provinz Shaanxi/VR China, Jahresbericht 1989/1990 |
| EMMERLING/FAN JUAN/KARBACHER/HE LIN/THIEME 1996 | EMMERLING, ERWIN/FAN JUAN/KARBACHER, RUPERT/HE LIN/THIEME, CRISTINA, *Gestaltung, Bemalung und Sicherung der Figuren im Höhlentempel des Großen Buddha von Dafosi* 大佛寺石窟寺中塑像的造型、彩绘和加固, in: Der Große Buddha von Dafosi, Arbeitsheft des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege, no. 82, München 1996, p. 248-279 |
| EMOTO 1985 | EMOTO, YOSHIMICHI, *Coloring Materials Used on Japanese Painting* 日本画中使用的颜料, in: International Symposium on the Conservation and Restoration of Cultural Property, Tokyo 1985, p. 157-165 |
| ENGLER 1881 | ENGLER, A., *Über die morphologischen Verhältnisse und die geographische Verbreitung der Gattung Rhus, wie der mit ihr verwandten, lebenden und ausgestorbenen Anacardiaceae* 论漆属与它相近的、尚生存和已灭绝的漆树科的地貌关系和地理分布, in: Engler, A. (ed.), Botanische Jahrbücher für Systematik, Pflanzengeschichte und Pflanzengeographie, 1, Leipzig 1881 |
| ENGLER 1883 | ENGLER, A., *Burseraceae et Anacardiaceae* 橄榄科和漆树科, in: de Candolle, Alphonso/de Candolle, Casimir (eds.), Monographiae Phanerogamarum, 4, Paris 1883, p. 371-375, 398-401 |
| ERDBERG 1990 | ERDBERG, ELEANOR VON, *Die Soldaten Shih Huang Ti's – Porträts?* 秦俑是肖像吗?, in: KRAATZ ET AL. 1990, p. 221-234 |
| FALKENHAUSEN 1993 | FALKENHAUSEN, LOTHAR VON, *Suspended Music. Chime-Bells in the Culture of Bronze Age China* 悬挂的音乐。编钟与中国青铜时代文化, Berkeley/Los Angeles/Oxford 1993 |
| *Fangyan* | YANG XIONG (53 v. Ch.-18 n. Chr./53 BC-18 AD) 西汉杨雄撰, *Fangyan* 方言 [Sprachen der Regionen/Dictionary of local expressions] |
| FEDDERSEN 1958 | FEDDERSEN, MARTIN, *Chinesische Lackarbeiten* 中国漆艺, Braunschweig 1958 |
| FIESER/PETERS 1931 | FIESER, L. F./PETERS, M. A., in: Journal of the American Chemical Society 美国化学协会会刊, 53, 1931, p. 793-803 |

| | |
|---|---|
| FRANKE 1976 | FRANKE, ANITA, *Ostasiatische Lackarbeiten und das Problem ihrer Konservierung* 东亚漆器及其保护问题, in: Arbeitsblätter für Restauratoren, Gruppe 11, 1976, p. 1-13 |
| FRANKEL 1991 | FRANKEL, EDWARD, *Poison Ivy, Poison Oak, Poison Sumac and their Relatives* 气根毒藤、栎叶漆树和美国毒漆, Pacific Grove 1991 |
| GABBERT 1972 | GABBERT, GUNHILD, *Buddhistische Plastik aus China und Japan* 中国和日本的佛教雕塑, Bestandskatalog des Museums für Ostasiatische Kunst der Stadt Köln, Wiesbaden 1972 |
| GAO/LUO/WILCOCK 1988 | GAO LIMING/LUO HONGJIE/WILCOCK, J., *Ceramic Change in Ancient China* 中国古代陶器的变革, in: Science and Archaeology, 30, 1988, p. 15-21 |
| GARNER 1963 | GARNER, SIR HARRY, *Technical Studies of Oriental Lacquer* 东亚漆的技术研究, in: Studies in Conservation, 8/3, 1963, p. 84-98 |
| GATES/MCLEOD 1981 | GATES, ROBIN D. S./MCLEOD, KATRINA, *Forms of Ch'in Law* 秦律的形式, in: Harvard Journal of Asian Studies, 41, 1981, p. 111-163 |
| GETTENS 1937-38A | GETTENS, RUTHERFORD J., *The Materials in the Wall Paintings of Kizil in Chinese Turkestan* 中国土尔其斯坦克孜尔的壁画材料, in: Technical Studies in the Field of the Fine Arts, VI, 1937/38, p. 281-294 |
| GETTENS 1937-38B | GETTENS, RUTHERFORD J., *The Materials in the Wall Paintings of Bamiyan, Afghanistan* 阿富汗巴米扬的壁画材料, in: Technical Studies in the Field of the Fine Arts, VI, 1937/38, p. 186-193 |
| GETTENS 1938-39 | GETTENS, RUTHERFORD J., *Pigments in a Wall Painting from Central China* 中国中原地区的壁画颜料, in: Technical Studies in the Field of the Fine Arts, VII, 1938/39, p. 100-105 |
| GETTENS/FELLER/CHASE 1972 | GETTENS, RUTHERFORD J./FELLER, R. L./CHASE, W. T., *Vermilion and Cinnabar* 银铢和朱砂, in: Studies in Conservation, 17, 1972, p. 45-69 |
| GETTENS/KÜHN/CHASE 1967 | GETTENS, RUTHERFORD J./KÜHN, HERRMANN/CHASE, W. T., *Lead White* 铅白, in: Studies in Conservation, 12, 1967, p. 125-139 |
| GETTENS/STOUT 1942 | GETTENS, RUTHERFORD J./STOUT, GEORGE L., *Painting Materials, a Short Encyclopaedia* 绘画材料简明百科全书, New York 1942, Reprint New York 1966 |
| GETTENS/WEST FITZHUGH 1966 | GETTENS, RUTHERFORD J./WEST FITZHUGH, ELISABETH, *Azurite and Blue Verditer* 石青和蓝色铜盐颜料, in: Studies in Conservation, 11, 1966, p. 54-61 |
| GETTENS/WEST FITZHUGH 1974 | GETTENS, RUTHERFORD J./WEST FITZHUGH, ELISABETH, *Malachite and Green Verditer* 孔雀石和绿铜盐颜料, in: Studies in Conservation, 17,1974, p. 45-69, op. loc cit., 19, 1974, p. 2-23 |
| GIANNO 1987 | GIANNO, ROSEMARY ET AL., *The Identification of Insular Southeast Asians Resins and other Plant Exudates for Archeological and Ethnological Application* 东南亚岛屿的树脂和其它植物分泌液在考古和人种方面的鉴定, in: Recent Advances in the Conservation and Analysis of Artifacts, London 1987, p. 229-238 |
| GILLIS 1971 | GILLIS, W. T., *Systematics and Ecology of Poison-ivy and the Poison-oaks Toxicodendron, Anacardiaceae* 气根毒藤和栎叶漆树的分类和生态学问题, in: Rhodora, 73, 1971, p. 72-159, 161-237, 370-443, 465-540 |
| GILLIS 1975 | GILLIS, W. T., *Poison Ivy and Its Kin* 气根毒藤和其近属, in: Arnoldia, 35, no. 2, 1975, p. 93-123 |
| *Gmelin* 1969 | *Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie* 格迈林无机化学手册, Weinheim $^{8}$1969 |
| GOEPPER 1968 | GOEPPER, ROGER, *Kunst und Kunsthandwerk Ostasiens* 东亚艺术和工艺美术, München 1968 |
| GOEPPER 1988 | GOEPPER, ROGER (ed.), *Das alte China. Geschichte und Kultur des Reiches der Mitte* 古代中国, München 1988 |
| GREGG/SING 1982 | GREGG, S. J./SING, K. S. W., *Adsorption, Surface Area and Porosity* 吸附、表面面积和孔隙度, London 1982 |
| *Grundlagen der Gefriertrocknung* | *Grundlagen der Gefriertrocknung* 冷冻干燥基础, Informationsheft/Leaflet FA 00.03.01/02.92.50 GK, AMSCO/Finn Aqua, Hürth, o. J./without year |
| *Guangyun* | CHEN PENGNIAN (961-1017), *Guangyun* 广韵 [Erweiterung der Reime/Dictionary of the Sounds of Characters], 北宋陈彭年撰, gedruckt/printed 1008 |

*Gujin zhu* — CUI BAO 崔豹 (um 300 n. Chr./about 300 AD), *Gujin zhu* 古今注 [Notizen über die alte und neue Zeit/Commentary on things old and new]

GUO BAOJUN 1963 — GUO BAOJUN 郭宝钧, *Zhongguo qingtong shidai* 中国青铜时代 [Das chinesische Bronzezeitalter/The Chinese bronze age], Hong Kong 1963

HAAS 1985 — HAAS, A., *Neue Entwicklung bei der Naßholzkonservierung mit Melamin-Formaldehyd-Kondensat* 用蜜胺－甲醛－冷凝液保护湿木的新进展, in: Arbeitsblätter für Restauratoren, 8, No. 1, 1985, S. 122-127

*Han Feizi* — HAN FEI (gest. 233 v. Chr./died in 233 BC) 战国末期韩非撰, *Han Feizi* 韩非子 [Meister Han Fei/The Book of Master Han Fei]

*Han guanyi* — YING SHAO (168-197) 汉应劭撰, *Han guanyi* 汉官仪 [Zeremoniell für Beamte der Han-Dynastie/The civil service of the Han Dynasty and its Regulations]

*Hanshu* — BAN GU (32-92)/BAN ZHAO, *Hanshu* 汉书 [Geschichte der Han-Dynastie/History of the Han Dynasty], 东汉班固、班昭撰. Moderne Ausgabe/Modern edition: Beijing 1962. Auch *Qian Hanshu* genannt/also called *Qian Hanshu* 前汉书 [Geschichte der Frühen Han-Dynastie/History of the Earlier Han Dynasty] zur Unterscheidung vom/for differentiation of the *Hou Hanshu* [Geschichte der Späten Han-Dynastie/History of the Later Han Dynasty]

HAYASHI 1976 — HAYASHI, MINAO 林已奈夫, *Kandai no bunbutsu* 汉代の文物 [Die Kulturgüter der Han-Dynastie/The cultural heritage of the Han Dynasty], Kyoto 1976

HE/LI/YANG/FAN/WANG 1993 — HE, KELIANG/LI, YINDE/YANG, JIALING/FAN, CHENGGAO/WANG, CHANGSUI, *Analysis on the Pottery with Lacquer of West Han excavated from Xuzhou City* 中国徐州出土的西汉绘漆陶器的分析, Poster for the International Conference on the Conservation of Grotto Sites, Dunhuang 1993

HEBEISHENG BOWUGUAN/HEBEISHENG WENGUANCHU TAIXI FAJUE XIAOZU 1974 — HEBEISHENG BOWUGUAN/HEBEISHENG WENGUANCHU TAIXI FAJUE XIAOZU 河北省博物馆、河北省文管处太西发掘小组 [Hebei Provinzmuseum, Taixi Ausgrabungsteam des Amtes für Kulturgüter der Provinz Hebei/Hebei Province Museum, Taixi Excavation Team of the Office for Monuments and Sites of the Hebei Province], *Hebei Gaocheng xian taixicun shangdai yizhi, 1973 nian de zhongyao faxian* 河北藁城县太西村商代遗址，1973年的重要发现 [Wichtige Funde des Jahres 1973: Ein Architekturfund aus der Shang-Dynastie im Kreis Gaocheng, Hebei Provinz/Important findings of 1973: A site of architecture relics from the Shang Dynasty in the Gaocheng district, Hebei Province], in: Wenwu, 8, 1974, p. 42-49

HECK 1996 — HECK, GERHARD, *Anwendung der PY-GC auf die Herkunftsbestimmung von Bernstein* 使用PY-GC鉴定琥珀产地, in: Acta Praehistorica et Archaeologica, 28, 1996, p. 154-165

HEINTZE/FISCHBACH 1957 — HEINTZE, J./FISCHBACH, Z., *Physik* 物理, 147, 1957

HEMUDU YIZHI KAOGUDUI 1980 — HEMUDU YIZHI KAOGUDUI 河姆度遗址考古队 [Archäologisches Team des Architekturfundes in Hemudu/Archaeological Team of the Hemudu Site], *Zhejiang Hemudu yizhi dierqi fajue de zhuyao shouhuo* 浙江河姆度遗址第二期发掘的主要收获 [Haupterfolge der Grabung des Architekturfundes in Hemudu, zweite Phase/Main efforts of the excavation of the achitecture relics of Hemudu, second period], in: Wenwu, 5, 1980, p. 1-15

HERBERTS 1959 — HERBERTS, KURT, *Das Buch der ostasiatischen Lackkunst* 东亚漆艺, Düsseldorf 1959

HERM 1992 — HERM, CHRISTOPH, *Untersuchung der Terrakotta und Lehmerde* 陶俑和粘土研究, in: Entwicklung und Erprobung von Konservierungstechnologien für Kunst- und Kulturgüter der Provinz Shaanxi/VR China, Jahresbericht 1992, München 1993

HERM 1993 — HERM, CHRISTOPH, *Pigment- und Bindemittelanalyse der Farbfassung der Terrakotta-Armee* 兵马俑彩绘的颜料和粘合剂分析, in: Forschungsbericht 8, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, München 1993

HERM ET AL. 1995 — HERM, CHRISTOPH/THIEME, CRISTINA/EMMERLING, ERWIN/WU YONG QI/ZHOU TIE/ZHANG ZHIJUN, *Analysis of Painting Materials of the Polychrome Terracotta Army of the First Emperor Qin Shi Huang* 秦始皇兵马俑彩绘的绘画材料的分析, in: Vincenzini, P. (ed.), The Ceramics Cultural Heritage, Techna-Monographs in Materials and Society, 2, Faenza 1995, p. 675-684

HOFFMANN ET AL. 1991 — HOFFMANN, P./RIENS, R./ECKSTEIN, DIETGER, *Zur Gefriertrocknung schwer zu konservierender Naßhölzer* 难以保护的湿木的冷冻干燥, in: Arbeitsblätter für Restauratoren, 8, 1, 1991, p. 193-205

HOLLEMANN/WIBERG 1985 — HOLLEMANN, A. F./WIBERG, EGON, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* 无机化学教程, New York/Berlin, 1985

HOOKER 1881 — HOOKER, J. D., *Report on the Progress and Conditions of the Royal Gardens at Kew, during the Year 1880* 1880年间皇家丘园的进展状况的报告, London 1881

*Hou Hanji* — YUAN HONG (328-376) 东晋袁宏撰, *Hou Hanji* 后汉纪 [Aufzeichnungen der Späteren Han-Dynastie/Records of the Later Han Dynasty]

*Hou Hanshu* — FAN YE (398-446) 南朝宋范晔撰, *Hou Hanshu* 后汉书 [Geschichte der Späteren Han-Dynastie/History of the Later Han Dynasty], kommentiert von/Commentary by LI XIAN et al. 唐李贤等人注, Beijing 1965

HU JIGAO 1978 — HU JIGAO, *Conservation of Water-logged Lacquerwares unearthed in China* 中国出土的水浸漆器的保护, in: International Symposium on the Conservation and Restoration of Cultural Property ISCRCP, Tokyo 1978

*Huainanzi* — LIU AN (179-122 v. Chr./BC) 西汉刘安编, *Huainanzi* 淮南子 [Meister aus Huainan/The Book of (the Prince of ) Huai-Nan]

HUANG ZHANYUE 1984 — HUANG*unmeng Qinhan muzang de fajue he qinjian de yanjiu* 云孟秦汉墓葬的发掘和秦简的研究 [Ausgrabung von Gräbern der Qin- u ZHANYUE 黄展岳, *Y* nd Han-Zeit in Yunmeng und Studien zu Bambusstäbchen der Qin-Zeit/Excavation of tombs from the Qin and Han Period in Yunmeng Province and studies on bamboo sticks of the Qin Period], in: Xin Zhongguo de kaogu faxian he yanjiu, Beijing 1984

HUBEISHENG BOWUGUAN 1979 — HUBEISHENG BOWUGUAN ET AL. (ed.) 湖北省博物馆等 [Hubei Provinzmuseum/Province Museum Hubei], *Hubei Suixian Leigudun yihao mu pizhou de qingli he fuyuan* 湖北随县擂鼓墩一号墓皮胄的清理和复原 [Restaurierung und Rekonstruktion eines Lederpanzers aus dem Grab Nr. 1 in Leigudun im Kreis Sui, Hubei/Restoration and reconstruction of a leather suit of amour from the tomb no. 1 in Leigudun in the Sui district, Hubei Province], in: Kaogu, 6, 1979, p. 542-553

HUBEISHENG BOWUGUAN 1989 — HUBEISHENG BOWUGUAN (ed.) 湖北省博物馆编 [Hubei Provinzmuseum/Province Museum Hubei], *Zeng hou Yi mu* 曾侯乙墓 [Das Grab des Marquis Yi von Zeng/The grave of Marquis Yi of Zeng], 2 vols., Beijing 1989

HUCKER 1985 — HUCKER, CHARLES O., *A Dictionary of Official Titles in Imperial China* 中国古代职官词典, San Francisco, 1985

HULSEWÉ 1978 — HULSEWÉ, A. F. P., *The Ch'in Documents Discovered in Hupei in 1975* 1975年湖北发现的秦文献, in: T'oung Pao, 64, 1978, p. 175-217

HULSEWÉ 1985 — HULSEWÉ, A. F. P., *Remnants of Ch'in Law. An Annotated Translation of the Ch'in Legal and Administrative Rules of the 3rd Century B. C. Discovered in Yün-meng Prefecture, Hu-pei Province in 1975* 残存的秦法。1975年湖北省云孟地区发现的公元前三世纪秦国法律的注释译本, Leiden 1985

HUMMEL/SCHOLL 1978 — HUMMEL/SCHOLL, *Atlas der Polymer- und Kunststoffanalyse* 聚合物和塑料分析图集, München/Wien/Weinheim/New York 1978

HUNANSHENG BOWUGUAN 1972 — HUNANSHENG BOWUGUAN 湖南省博物馆 [Hunan Provinzmuseum/Province Museum Hunan], *Changsha Liuchengqiao yihao mu* 长沙浏城桥一号墓 [Grab Nr. 1 in Liuchengqiao bei Changsha/Grave no. 1 in Liuchengqiao near Changsha], in: Kaogu xuebao, 1, 1972, p. 59-72

*Instructions for use for the freeze-drying* — *Instructions for use for the freeze-drying device Lyovac GT 2* 冷冻干燥机 Lyovac GT2的使用说明, AMSCO/Finn Aqua, Hürth, o. J./without year

JAESCHKE 1992 — JAESCHKE, H. F., *Oriental Lacquer: a Natural Polymer* 东方漆：自然聚合物, in: Allen, N. S./Edge, M./Horie, C. V. (eds.), *Polymers in Conservation*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge 1992, p. 47-61

JÄGERS 1984 — JÄGERS, ELISABETH, *Synthetische Materialien für die Malschichtfestigung* 加固彩绘层的合成材料, in: Mitteilungen des deutschen Restauratorenverbandes, 1984/85

*Jahresbericht* 1989/90 — *Entwicklung und Erprobung von Konservierungstechnologien für Kunst- und Kulturgüter der Provinz Shaanxi/VR China, Jahresbericht 1989/1990* 中国陕西省艺术品和文物保护技术的开发和试验，1989-90年报告, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, München 1990

*Jahresbericht* 1993 — *Entwicklung und Erprobung von Konservierungstechnologien für Kunst- und Kulturgüter der Provinz Shaanxi/VR China, Jahresbericht 1993* 中国陕西省艺术品和文物保护技术的开发和试验，1993年报告, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, München 1993

*Jahresbericht* 1997 — *Entwicklung und Erprobung von Konservierungstechnologien für Kunst- und Kulturgüter der Provinz Shaanxi/VR China, Jahresbericht 1997* 中国陕西省艺术品和文物保护技术的开发和试验，1997年报告, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, München 1998

JENYNS/WATSON 1963 — JENYNS, SOAME/WATSON, WILLIAM, *Chinese Art, The Minor Arts* 中国艺术，工艺美术, dt. Übersetzung /translated into German by Dietrich Seckel: Chinesische Kunst, Freiburg 1963

JIANGSUSHENG WENWU GONGZUODUI 1963 — JIANGSUSHENG WENWU GONGZUODUI 江苏省文物工作队 [Arbeitsteam für Kulturgüter der Provinz Jiangsu/Work Team for Cultural Heritage of the Jiangsu Province ], *Jiangsu Wujiang Meiyan xinshiqi shidai yizhi* 江苏吴江梅堰新石器时代遗址 [Die jungsteinzeitlichen Architekturreste von Meiyan bei Wujiang in Jiangsu/The Neolithic Architecture Relics of Meiyan near Wujiang, Jiangsu Province], in: Kaogu, 6, 1963

JONES/WYKES 1983 — JONES, R./WYKES, C., *Holographic and Speckle Interferometry* 全息和斑点干涉测量, Cambridge 1983

JULING/SCHLÜTTER/LANGENFELD/BLASCHKE 1996 — JULING, HERBERT/SCHLÜTTER, FRANK/LANGENFELD, MARTIN/BLASCHKE, ROCHUS, *Cryo-Preparation during Scanning Electron Microscope Investigations to visualize Salt Solutions inside the Pores of Historical Building Materials* 为直观历史建筑材料的洞孔中的盐溶液而对扫描电镜的冷冻试样所做的研究, EU-Workshop: Origin, Mechanism and Effects of Salts on Degradation of Monuments in Marine and Continental Environments, Bari 1996

KAEMPFERT 1712 — KAEMPFERT, E., *Amoenitatum Exoticarum Politico-Physico-Medicarum Fasiculi V, Quibus continentur variae Relationes, Observationes & Descriptiones Rerum Persicarium & ulterioris Asiae, multa attentione, in peregrinationibus per universum Orientum, collectam ab Auctore* 异国的政治 - 物理 - 医学特点的第五集，其中包括对波斯和东亚事物的各种关系的观察和描述。在整个东方旅行时由作者勤奋收集, Lemgoviae 1712. Reprint und Kommentar/Reprint and commentary by Wolfgang Muntschick, Wiesbaden 1983

KAISER/LANGENFELD/BLASCHKE/HELING 1994 — KAISER, PETER/LANGENFELD, MARTIN/BLASCHKE, ROCHUS/HELING, D., *Feuchtigkeitsidentifizierung in Sanierputzen durch Cryo-REM-Untersuchungen* 通过低温扫描电子显微镜试查修房灰浆的湿度, in: Bautenschutz & Bausanierung 7, 1994, p. 45-49

KATO/KUMANOTANI 1969A — KATO, TAKASHI/KUMANOTANI, JU, *Studies on Japanese Lacquer: Isolation of a Diphenyl Dimer of Urushiol*, in: Bulletin of the Chemical Society of Japan 日本化学学会学报, 42, 1969, p. 2375-2376

KATO/KUMANOTANI 1969B — KATO, TAKASHI/KUMANOTANI, JU, *Studies of Japanese Lacquer: Urushiol Dimerisation by the Coupling Reaction between Urushiol Quinone and a Trioleofinic Component of Urushiol,* in: Journal of Polymer Science 聚合科学专刊, part A–1, 7, 1969, p. 1455-1465

KATO/TANIAI/YOKOO/KUMANOTANI 1969 — KATO, TAKASHI/TANIAI, MAKOTO/YOKOO, KAZUYUKI/KUMANOTANI, JU, *Coupling Reaction between 4-t-butyl-o-benzoquinone and Methyl Linoleate*, in: Canadian Journal of Chemistry 加拿大化学专刊, 47, 1969, p. 2106-2107

KAUSCH 1995 — S. (见) CAT. HAMBURG/HEIDELBERG 1995

KENJO 1973A — KENJO, TOSHIKO, *Eine einfache Methode zum Nachweis von Zusätzen im Japanlack* 一种鉴定日本漆中添加物的简易方法, in: Japanese Lacquer, Hozon Kagaku Kyokaishi, 11, 1973, p. 91-93 (Deutsche Übersetzung/Translation into German: TIB/ü-6428, TIB-Hannover)

KENJO 1973B — KENJO, TOSHIKO, *Investigations on Japanese Lacquer films, III (Untersuchungen über Japanlack-Filme III. Veränderungen der IR-Spektren von Japanlackfilmen während der Härtung und des Abbaus und Diskussion über die Erhaltung von lackierten japanischen Kunstgegenständen)* 日本漆膜研究 3。在硬化和分解时日本漆膜的红外光谱的变化及有关保护髹漆的日本艺术品的讨论, in: Shikizai Kyokaishi, 46, 1973, p. 419-428 (Deutsche Übersetzung/Translation into German: TIB/ü-6132, TIB-Hannover)

KENJO 1976 — KENJO, TOSHIKO, *Investigations of Japanese lacquer films, VIII* 日本漆膜的研究(8), in: Shikizai kyokai-shi [Journal of the Japan Society of Colour Material], vol. 49, 1976, p. 639-642 (Deutsche Übersetzung/Translation into German: TIB/ü-6183, TIB-Hannover)

KENJO 1978 — KENJO, TOSHIKO, *Effect of Humidity on the Hardening of Lacquer,* in: International Symposium on the Conservation and Restoration of Cultural Property, Conservation of Wood 文物保护和修复国际研讨会，木头保护, 24-28 November 1977, Tokyo, Nara and Kyoto, Tokyo 1978, p. 151-163

KENJO 1979 — KENJO, TOSHIKO, *Painting Materials of the Late Jomon-Time* [Anstrichmittel der späten Jomon-Zeit] 绳纹时代晚期的绘画材料, in: Hozon kagaku [Science for Conservation], vol. 18, 1979, p. 1-7 (Deutsche Übersetzung/Translation into German: TIB/ü-6674, TIB Hannover)

KENJO 1985 — KENJO, TOSHIKO, *Scientific Approach to Traditional Lacquer Art* 传统漆艺的科学探索, in: BROMMELLE/SMITH 1985, p. 155-162

KENJO/MABUCHI 1978 — KENJO, TOSHIKO/MABUCHI, HISAO, *Determination of Copper, Iron and Manganese in Japanese Lacquers by Atomic Absorption Spectroscopy* 通过原子吸收光谱检测日本漆器中的铜、铁和锰, in: International Symposium on the Conservation and Restoration of Cultural Property ISCRCP, Tokyo National Research Institute of Cultural Properties, Tokyo 1978, p. 63-69

KENJO/MIHARA VII 1976 — KENJO, TOSHIKO/MIHARA, KAZUYUI, *Untersuchungen an Lackfilmen VII. Der Einfluß von modifizierten Alkydharzen auf die Härtung von Lackfilmen* 漆膜研究之七。改良的醇酸树脂对硬化漆膜的影响, in: Shikizai Kyokaishi 49, 10, 1976, p. 605-611 (Deutsche Übersetzung/Translation into German: TIB/ü-6259, TIB Hannover)

KENJO/MIHARA VIII 1976 — KENJO, TOSHIKO/MIHARA, KAZUYUI, *Untersuchungen der Filme von japanischen Lacken VIII. Über die Härtungsprozesse bei japanischen, thailändischen, burmesischen und taiwanesischen Lacken und einige Eigenschaften ihrer getrockneten Filme* 日本漆膜研究之八。论日本、泰国、缅甸和台湾漆的硬化过程以及其硬化漆膜的一些特性, in: Shikizai Kyokaishi 49, 11, 1976, p. 639 (Deutsche Übersetzung/Translation into German: TIB/ü-6183, TIB Hannover)

KERN/WILLERSINN 1955 — KERN, W./WILLERSINN, H., *Die Katalyse der Autoxydation ungesättigter Verbindungen*, in: Angewandte Chemie 应用化学, 67, 1955, p. 537-581

KESNER 1995 — KESNER, LADISLAV, *Likeness of No One. (Re)presenting the First Emperor's Army* 不是某个人的肖像。秦始皇大军的(再)现, in: Art Bulletin, 77, 1995, p. 115-132

KILB/HENNIKE 1980 — KILB, LOTHAR/HENNIKE, HANS, *Structural Analytical Studies of Historical Stoneware-type* 古代粗陶的结构分析研究, in: Keramische Zeitschrift, 32, no. 7, 1980, p. 370-375; no. 9, 1980, p. 509-513

KNIGHT 1983 — KNIGHT, BARRY, *Packing and storage of freshly artefacts from archaeological sites* 考古遗址发掘文物的包装和贮藏, in: Conservation Guidelines, 2, Archaeology Section, London 1983

KOESLING 1991 — KOESLING, V., *Bericht zur Arbeitstagung "Konservierung von achäologischem Naßholz mit Zucker"* 用糖保护考古湿木的会议报告, in: Arbeitsblätter für Restauratoren, 8, 1, 1991, p. 206-208

KÖSTER 1967 — KÖSTER, HERMANN, *Hsün-tzu* 荀子, Siegburg 1967

KOLB 1991 — KOLB, RAIMUND THEODOR, *Die Infanterie im Alten China. Ein Beitrag zur Militärgeschichte der Vor-Zhan-Guo-Zeit* 古代中国的骑兵。论战国前军事史, in: Materialien zur allgemeinen und vergleichenden Archäologie, 43, Mainz 1991

KOPP 1843 — KOPP, H. *Geschichte der Chemie* 化学史, vol. 4, Braunschweig 1843-47, p. 184-188

KORSCHELT/YOSHIDA 1885 — KORSCHELT, O./YOSHIDA, H., *The Chemistry of Japanese Lacquer* 日本漆化学, in: Transactions of the Asiatic Society of Japan, 12, 1885, p. 182-220

KOSTER ET AL. 1995 — DE KOSTER, C. G. ET AL., *Endgroup analysis of polyethylene glycol polymers by matrix-assisted laser desorption/ionisation fourier-transform ion cyclotron resonance mass spectro-metry* 用基质辅助激光解吸对聚乙二醇聚合物做末组分析/电离傅里叶变换离子回旋共振质普计, in: Rapid Communications in Mass Spectrometry, 9, 1995, p. 957-962

KRAATZ ET AL. 1990 — KRAATZ, MARTIN ET AL., *Das Bildnis in der Kunst des Orients* 东亚艺术中的肖像, Abhandlungen für die Kunde des Morgenlandes, vol. L, 1, Stuttgart 1990

KRÜGER 1981 — KRÜGER, WERNER, *Shihuang Di und der Alltag im alten China* 秦始皇和古代中国的日常生活, Köln 1981

KUCHITSU/DUAN/CHIE/GUO/LI 1997 — KUCHITSU, NOBUAKI/DUAN, XIUYE/CHIE, SANO/GUO, HONG/LI, JUN, *Color Change of Pigments in the Mogao Grottoes of Dunhuang* 敦煌莫高窟颜料的色彩变化, in: AGNEW 1997, p. 329-333

| | |
|---|---|
| KÜHN 1984 | KÜHN, HERMANN, *Farbmaterialien. Pigmente und Bindemittel* 颜色材料。颜料和粘合剂, in: Reclams Handbuch der künstlerischen Techniken, Stuttgart 1984, vol. 1, p. 7-54 |
| KUMANOTANI 1973 | KUMANOTANI, JU, *Urushi (Japanese Lac)* 日本漆, in: Kobunshi, 28, 12, 1973, p. 871 (Deutsche Übersetzung/Translation into German: TIB/ü-6604, TIB-Hannover) |
| KUMANOTANI 1978 | KUMANOTANI, JU, in: Journal of Macromolecular Chemistry, 179, 1978, p. 47 |
| KUMANOTANI 1979 | KUMANOTANI, JU, *Lernen von überlieferten natürlichen Materialien/Lack* 向生存下来的自然材料 - 漆学习, in: Kobunshi 28, 12, 1979, p. 871-873 (Deutsche Übersetzung/Translation into German: TIB/ü-6604, TIB-Hannover) |
| KUMANOTANI 1995 | KUMANOTANI, JU, *Urushi (oriental lacquer) – a natural aesthetic durable and future-promising coating* 东方漆) - 一种自然的美观耐用的、未来大有可为的涂层, in: Progress in Organic Coatings, 26, 1995, p. 163-195 |
| KUMANOTANI/ACHIWA/ OSHIMA/ADACHI 1979 | KUMANOTANI, JU/ACHIWA, MUNEO/OSHIMA, RYUICHI/ADACHI, KIMIKAZU, *Attempts to Understand Japanese Lacquer as a Superdurable Material* 对日本漆作为一种特耐用材料的理解尝试, in: International Symposium on the Conservation and Restoration of Cultural Property, Tokyo and Tsukuba, Japan, 27-30 November 1978, Tokyo 1979, p. 50-62 |
| KUMANOTANI/KATO/ HIKOSAKA 1968 | KUMANOTANI, JU/KATO, TAKASHI/HIKOSAKA, A. in: Journal of Polymer Science 聚合科学专刊, Part C–23, 6, 1968, p. 519 |
| KUMANOTANI/TANAKA/ MATSUI 1988 | KUMANOTANI, JU/TANAKA, SEISHI/MATSUI, TOMOKO, *Heterogenity in the Surface of Oriental Lacquer Films*, in: Advances in Organic Coating; Science and Technology Series 有机涂层的进展, 10, 1988, p. 108-113 |
| KÜMMEL | KÜMMEL, OTTO, *Das Kunstgewerbe in Ostasien* 东亚的工艺美术, in: Illustrierte Geschichte des Kunstgewerbes, 2, Berlin, o.J./without year |
| KÜMMEL 1929 | KÜMMEL, OTTO, *Die Kunst Chinas, Japans und Koreas* 中国、日本和朝鲜艺术, Potsdam 1929 |
| *Kuodizhi* | LI TAI 唐李泰主编, *Kuodizhi* 括地志 [Zusammenfassende Topographie/Comprehensive Geography], 642 n. Chr./AD |
| LAMBERT/FRYRE/ CARRIVEAU 1991 | LAMBERT, J. B./FRYE, J. S./CARRIVEAU, G. W., *The Structure of Oriental Lacquer by Solid State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 用固态核磁共振光谱来看东方漆的结构, in: Archaeometry, 33, 1991, p. 87-93 |
| LANGENFELD/JULING/ BLASCHKE 1994 | LANGENFELD, MARTIN/JULING, HERBERT/BLASCHKE, ROCHUS, *Kryo-Untersuchungen zum Feuchte- und Salztransport in porösen Baustoffen* 透气的建筑材料中湿度和盐分运动的低温研究, in: Wissenschaftliche Zeitschrift der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar, 40, 7, 1994, p. 95-102 |
| LANGENFELD/KAISER/ JULING/BLASCHKE 1994 | LANGENFELD, MARTIN/KAISER, PETER/JULING, HERBERT/BLASCHKE, ROCHUS, *Darstellung des Porenwassers in porösen Baustoffen mit einem Rasterelektronenmikroskop mit Kryo-Einrichtung* 用配备低温设备的扫描电镜来表现透气建筑材料中细孔中的水份, Tagungsband der 16. Vortragsveranstaltung des Arbeitskreises Rastermikroskopie in der Materialprüfung des DVM (Deutscher Verband für Materialforschung und -prüfung e.V.)/ Proceedings of the 16th series of lectures of the working group scanning microscopy in the field of material testing of the DVM (German Association for material research and material testing), Dresden, April 1994, p. 261-266 |
| LAURIE 1967 | LAURIE, A. P., *The Painter's Method and Materials* 画家的方法和材料, London 1960, Reprint New York 1967 |
| LEDDEROSE 1991 | LEDDEROSE, LOTHAR, *Massen und Module* 数量和模数, in: Unispiegel, 23/24, Heidelberg 1991, p. 3-4 |
| LEDDEROSE 1995 | LEDDEROSE, LOTHAR, *Qualitätskontrolle im Alten China* 古代中国的质量检验, in: Breuninger, Helga/Sieverle, Rolf Peter (eds.), Markt und Macht in der Geschichte, Stuttgart 1995, p. 239-264 |
| LEDDEROSE/SCHLOMBS 1990 | s. (见) CAT. DORTMUND 1990 见1990年 |
| LEGGE I 1960 | LEGGE, JAMES, *The Chinese Classics*. I. *Confucian Analects, the Great Learning, the Doctrine of the Mean* 中国经典第一卷: 论语、大学、中庸, Hong Kong 1960 |
| LEGGE IV 1960 | LEGGE, JAMES, *The Chinese Classics. IV. The She King* 中国经典第四卷: 诗经, Hong Kong 1960 |

LEGGE V 1960 — LEGGE, JAMES, *The Chinese Classics*. V. *The Ch'un Ts'ew with the Tso Chuen* 中国经典第五卷：春秋和左传, Hong Kong 1960

LEGGE 1967 — LEGGE, JAMES, *Li Chi. Book of Rites* 礼记, 2 vols., New York 1967

LESLIE 1951 — LESLIE, E. P., *Lacquer, Oriental and Western, Ancient and Modern* 漆－东方与西方，古代与现代, New York 1951

LEWIS 1990 — LEWIS, MARK EDWARD, *Sanctioned Violence in Early China* 中国古代惩罚的暴力, Albany 1990

LI XUEQIN 1985 — LI XUEQIN, *Eastern Zhou and Qin Civilizations* 东周和秦文明, übersetzt von/translated by Chang, K. C., New Haven/London 1985

LIANG YE 1993 — LIANG YE, *Ein wichtiger Fund in der Geschichte der chinesischen Archäologie – Gedanken zur Terrakotta-Armee des Qin Shi Huang* 中国考古史的一次重要发掘 - 论秦始皇兵马俑, Beijing 1993

LIAO 1939 — LIAO, W. K., *The Complete Works of Han Fei Tzu. A Classic of Chinese Legalism* 韩非子全集。中国法家的经典, London 1939

*Liji* — DAI SHENG (ed.), *Liji* 礼记 [Buch der Riten/Book of rites], Westliche Han-Dynastie/Western Han Dynasty (206 v.-9 n. Chr./206 BC- 9 AD) 西汉戴圣编辑

LIN 1992 — LIN CHUNMEI 1992, s. (见), *Qin Shihuang ling bingmayong keng 1988* 秦始皇陵兵马俑坑

LIN CHUNMEI 1993 — LIN CHUNMEI 林春美, *Lack und Lackverwendung im frühen China* 中国古代的漆和漆的利用, in: Entwicklung und Erprobung von Konservierungstechnologien für Kunst- und Kultur-güter der Provinz Shaanxi/VR China, Jahresbericht 1993, Bayerisches Landesamt für Denk-malpflege, München 1993, p. 41-45

LINTONGXIAN BOWUGUAN 1979 — LINTONGXIAN BOWUGUAN (ed.) 临潼县博物馆 [Kreismuseum Lintong/County Museum Lintong], *Qin Shihuangling bei er san si hao jianzhu yiji* 秦始皇陵北二、三、四号建筑遗迹 [Ruinen Nr. 2, 3 und 4 nördlich der Grabanlage des Qin Shihuang/Ruinss no. 2, 3 and 4 north of the burial complex of Qin Shihuang], in: Wenwu, 12, 1979, p. 13-16

LINTONGXIAN WENHUAGUAN 1973 — LINTONGXIAN WENHUAGUAN (ed.) 临潼县文化馆 [Kulturbehörde des Kreises Lintong/ Cultural Office of Lintong District], *Qin Shihuangling fujin xin faxian de wenwu* 秦始皇陵附近新发现的文物 [In der Nähe der Grabanlage des Qin Shihuang neu entdeckte Kulturgüter/ Newly discovered findings near the mausoleum of Qin Shihuang], in: Wenwu, 5, 1973, p. 66

LINTONGXIAN WENHUAGUAN 1974 — LINTONGXIAN WENHUAGUAN (ed.) 临潼县文化馆 [Kulturbehörde des Kreises Lintong/ Cultural Office of Lintong District], *Qin Shihuangling xin chutu de wadang* 秦始皇陵新出土的瓦当 [Neu ausgegrabene Traufziegel von der Grabanlage des Qin Shihuang/ Recently excavated margin tiles from the burial complex of Qin Shihuang], in: Wenwu, 1, 1974

LINTONGXIAN WENHUAGUAN 1980 — LINTONGXIAN WENUAGUAN (ed.) 临潼县文化馆 [Kulturbehörde des Kreises Lintong/ Cultural Office of Lintong District], *Qin Shihuangling youming lishanyuan* 秦始皇陵又名骊山园 [Die Grabanlage des Ersten Chinesischen Kaisers Qin Shihuang heißt auch Lishanyuan/ The burial complex of the First Chinese Emperor is also called Lishanyuan], in: Kaogu yu wenwu 1980, 3

LIU SHI'E 1985 — LIU SHI'E 刘士莪, *Shangzhou shiqi de qiqi* 商周时期的漆器 [Lackwaren aus der Shang- und Zhou-Dynastie/Lacquerware of the Shang and Zhou Dynasty ], in: Zhongguo shengqi/Journal of Chinese Lacquer, 3, 1985, p. 24-31

LIU YUNHUI 1989 — LIU YUNHUI 刘云辉, *Lishan tukao* 骊山徒考 [Untersuchung über die Zwangsarbeiter vom Berg Li/Investigation on the forced labourers at Li Mountain], in: Wenbo, 1, 1985. Reprint in: Lunwen xuan 1989, p. 401-407

LOEWE 1960 — LOEWE, MICHAEL, *The Orders of Aristocratic Rank of Han China* 中国汉代官职制, in: T'oung Pao, 48, 1960

LUCAS 1962 — LUCAS, A., *Ancient Egyptian Materials and Industries* 古代埃及的材料和工业, 1926, bearbeitet von/edited by HARRIS, J. R., London $^{4}$1962

LUK/NEUMAN/MARTIN/BERRY/GREENFIELD 1997 — LUK, CYNTHIA/NEUMAN, INGRID/MARTIN, JAMES/BERRY, CYNTHIA KUNIEJ/GREENFIELD, JUDY, *The treatment of two Chinese wall painting fragments* 对两幅中国残壁画的处理, in: AGNEW 1997, p. 95-104

*Lunwen xuan 1989* s. (见) YUAN/ZHANG W. 1989

*Lunyu* *Lunyu* 论语 [Gespräche des Konfuzius/Conservations and discourses of Confucius], verfaßt von Konfuzius' Schülern, Anfang der Streitenden Reiche, heutige Ausgabe: Zusammenstellung von ZHENG XUAN, Östliche Han-Dynastie (9-220 n. Chr.)/written down by the disciples of Confucius, beginning of the Warring States Period, actual edition compiled by ZHENG XUAN, Eastern Han Dynasty (9-220 AD) 孔子弟子记录，今本由东汉郑玄综合多种版本而成

*Lüshi Chunqiu* *Lüshi Chunqiu* 吕氏春秋 [Frühling und Herbst des Herrn Lü/Spring and autumn of Master Lu], LÜ BUWEI (ed., gest. 235 v. Chr./died in 235 BC) 战国末秦国丞相吕不韦主编

MA ZHENYING 1988 MA ZHENYING (ed.), 马振瀛编, *Fangmeiji shouce* 防霉剂手册 [Handbuch der Biozide/Handbook of Biozides], Beijing 1988

MAJIMA 1909/1922 MAJIMA, RIKO, *Über den Hauptbestandteil des Japan-Lacks, IX. Mitteilung: Chemische Untersuchung der verschiedenen natürlichen Lackarten, die dem Japan-Lack nahe verwandt sind* 对各种与日本生漆相似的自然生漆的化学研究, in: Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 德国化学协会报告, vol. 42, 1909, p. 1418-1423, 3664-3673; loc. cit., vol. 45, 1912, p. 2727-2730; loc. cit., vol. 48, 1915, p. 1593-1597; loc. cit., vol. 55, 1922, p. 172-214

MAJIMA/TAKAYAMA 1920 MAJIMA, RIKO/TAKAYAMA, GITARO, *Über den Hauptbestandteil des Japan-Lacks, VII. Der Urushiol-monoethyläther und der Mechanismus der Oxydation des Urushiols* 论日本生漆的主要成份 7。漆酚－一乙醚及漆酚的氧化, in: Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 德国化学协会报告, vol. 53, 1920, p. 1907-1916

MALENKA/PRICE 1997 MALENKA, SALLY/PRICE, BETH A., *A Chinese Wall Painting and a Palace Hall Ceiling: Materials, Technique and Conservation* 中国壁画和宫殿天花：材料、技术和保护, in: AGNEW 1997, p. 127-138

MÄNCHEN-HELFEN 1937 MÄNCHEN-HELFEN, OTTO VON, *Zur Geschichte der Lackkunst in China* 论中国髹漆艺术的历史, in: Wiener Beiträge zur Kunst- und Kulturgeschichte Asiens, XI, 1937, p. 2-64

MATTEINI/MOLES 1989 MATTEINI, MAURO/MOLES, ARCANGELO, *La chimica nel restauro – I materiali dell'arte pittorica* 保护化学-绘画艺术的材料, Firenze 1989

MCHERRON/WILKES 1993 MCHERRON, D. C./WILKES, G., *Apparent reversal of physical ageing in amorphous glassy polymers by electron beam irradiation* 用电子束辐射非晶体的玻璃状聚合物的物理老化的可视反转, in: Polymer, 34, 1993, p. 915-924

MEHNERT 1993 MEHNERT, R., *Radiation Chemistry* 放射化学, Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry 乌尔曼工业化学百科全书, vol. A 22, $^{5}$1993

MEHRA 1970 MEHRA, VISHWA RAJ, *Notes on the technique and conservation of some Thang-ka paintings* 一些唐卡的技术和保护说明, in: Studies in Conservation 15, 3, London 1970, p. 206-214

MILLS 1987 MILLS, JOHN STUART, *Natural resins and laquers* 天然树脂和生漆, in: Mills, J. S., The organic chemistry of museum objects, London 1987

MING TIANLU 1980 MING TIANLU 闵天禄, 中国漆树科植物的地理分布及其区系特性, *The geographic distribution and floristic character of Chinese Anacardiaceae*, in: Acta Botanica Yunnanica, 2, no. 4, 1980, p. 390-401

MINOR 1987 MINOR, JUTTA, *Studien zur Europäischen und Ostasiatischen Lacktechnologie* 欧洲和东亚漆艺的研究, Diplomarbeit Stuttgart 1987 (unveröffentlicht/not published)

MÖBIUS 1899 MÖBIUS, M., *Der japanische Lackbaum, Rhus vernicifera D. C., eine anatomisch-morphologische Studie* 关于日本漆树的结构上和形态上的研究, in: Abhandlungen der Senckenbergischen naturforschenden Gesellschaft, 20, no. 2, Frankfurt 1899

NAKASATO 1975 NAKASATO, TOSHIKATSO, *Reinforcement and conservation treatment on "Igi" of lacquered wooden saddle; property of Kahime shrine* 髹漆木鞍 "Igi" 的加固和保护处理; Kahime神龛的特性, in: Science for Conservation, 16, 1975, p. 77

NAKASATO 1978 NAKASATO, TOSHIKATSO, *Techniques for restoration of urushi art* 髹漆艺术的保护技术, in: International Symposium of the Conservation and Restoration of Cultural Property, Conservation of Wood, Tokyo 1978, p. 174-183

NAKASATO 1983 — NAKASATO, TOSHIKATSO, *Technical data of lacquer work in the Herian Period (XI) lacquered articles which were used for decoration of the interior of Chuson-ji Temple* 时期(XI)漆器的技术资料 - 寺寺内装饰的髹漆件, in: Science for Conservation, 22, 1983, p. 59-88

NAKASATO/EMOTO/ISHIKAWA 1971 — NAKASATO, TOSHIKATSO/EMOTO, YOSHIMICHI/ISHIKAWA, R., *Notes on the structure and technique of a neolithic tomb of lacquer work unearthed at Sanno site, miyagi perfecture and preservative treatment on it* Sanno一座新石器墓葬中出土的漆器的结构和技术说明，完善和保护处理, in: Science for Conservation, 7, 1971, p. 47

NEEDHAM 1956 — NEEDHAM, JOSEPH 李约瑟, *Science and Civilisation in China* 中国科学技术史, vol. 2, History of Scientific Thought, Cambridge 1956

NEUMANN 1955 — NEUMANN, KARLHEINZ, *Grundriß der Gefriertrocknung*, 冷冻干燥基础, in: Studies in Conservation, vol. 25, 1980, p. 5-37

NIELSEN 1985 — NIELSEN, HANS-OTTO, *Die Konservierung eines Wikingerschiffes und der Naßholzfunde aus dem Hafen von Haithabu* 一艘海塔布港出土的威津船和湿木的保护, in: Arbeitsblätter für Restauratoren, 8, 1, 1985, p. 128-136

NIELSEN 1987 — NIELSEN, HANS-OTTO, *Aufbau und Betrieb einer Gefriertrocknungsanlage zur Naßfaserkonservierung* 用于保护湿纤维的冷冻干燥机的结构和使用, in: Arbeitsblätter für Restauratoren, 8, 1, 1987, p. 137-144

NOLL 1991 — NOLL, WALTER, *Alte Keramiken und ihre Pigmente. Studien zu Material und Technologie* 古代陶器及其颜料。材料和工艺之研究, Stuttgart 1991

OGAWA/YABU/SAKAMOTO 1993 — OGAWA, TOSHIO/YABU, TAKENOBU/SAKAMOTO, MAKOTO, *Weather resistance of oriental lacquerfilms observed by the methods of surface analysis* 利用表面分析的方法观察东方漆膜对气候的耐久性, in: Proceedings of the International Symposium on Oriental Lacquers, Fuzhou, China, May 2-5, 1993, p. 83-88

*Organikum* 1984 — *Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum* 有机化学的基本实习, Berlin (Ost), 1984

OSHIMA/YAMAUCHI/WATANABE/KUMANOTANI 1985 — OSHIMA, RYUICHI/YAMAUCHI, YOSHIO/WATANABE, CHUICHI/KUMANOTANI, JU, *Enzymic Oxi-dative Coupling of Urushiol in Sap of the Lacquer Tree*, Rhus vernicifera 漆液中漆酚的酶氧化偶联, in: Journal of Organic Chemistry 有机化学专刊, 50, 1985, p. 2613-2621

PARAMASIVAN 1936 — PARAMASIVAN, P., *The Mural Paintings in the Brihadisvara Temple at Tanjore - an Investigation into the Method* 坦焦尔巴利赫蒂希瓦尔神庙的壁画 - 方法的研究, in: Technical Studies, V, London 1936-37, p. 221-240

PARRENT 1985 — PARRENT, JAMES M., The Conservation of waterlogged Wood using Sucrose 用蔗糖保护处理湿木, in: Studies in Conservation, 30, 1985, p. 63-72

PIERT-BORGES 1987 — PIERT-BORGES, BARBARA, *Restaurieren mit Urushi. Japanischer Lack als Restauriermittel* 漆的保护。东亚漆作为保护材料, Köln 1987

PIQUÉ 1997 — PIQUÉ, FRANCESCA, *Scientific Examination of the Sculptural Polychromy of Cave 6 at Yungang* 对云岗六窟石雕彩绘的科学检查, in: AGNEW 1997, p. 348-361

PLINIUS DER ÄLTERE/PLINY THE ELDER — PLINIUS SECUNDUS D. Ä./THE ELDER, CAIUS 老普林尼, *Naturalis historiae Libri XXXVII*, 1. Jh. v. Chr./First century BC, Edition und deutsche Übersetzung/Edition and translation into German: KÖNIG, RODERICH/WINKLER, GERHARD, *Naturkunde* 博物志, Liber 33, München 1984; Liber 34, Darmstadt 1989; Liber 35, Düsseldorf/Zürich 1997; Liber 36, Darmstadt 1992; Liber 37, Kempten 1978

PORTSTEFFEN 1985 — PORTSTEFFEN, HANS, *Studien zur Wandmalerei in Ladakh. Dokumentation zur Kampagne 1984* 拉达克的壁画研究。1984年阶段的工作记录, Institut für Technologie der Malerei, Staatliche Akademie der Bildenden Künste, Stuttgart 1985 (unveröffentlicht/not published)

PRETSCH/SEIBL/SIMON/CLERC 1981 — PRETSCH, E./SEIBL, J./SIMON, W./CLERC, T., *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden* 利用光谱学方法分析有机化合物的结构表, Berlin 1981

QIN LINGYUN 1958 — QIN LINGYUN, *Minjian huagong shiliao* 民间画工史料, Beijing 1958 (auszugsweise übersetzt von/translation in excerpts by Lin Chunmei, manuscript)

QIN SHIHUANG BINGMAYONG BOWUGUAN 1996 — QIN SHIHUANG BINGMAYONG BOWUGUAN (ed.) 秦始皇兵马俑博物馆 [Museum der Terrakottaarmee des Qin Shihuang/Museum of the Terracotta Army of Qin Shihuang], *Qinyong xue yanjiu* 秦俑学研究 [Studien zur Terrakottaarmee vom Mausoleum des Qin Shihuang/A research on the terracotta army from the mausoleum of the Qin Shihuang], Xi'an 1996

QIN SHIHUANG BINGMAYONG BOWUGUAN 1999 — QIN SHIHUANG BINGMAYONG BOWUGUAN (ed.) 秦始皇兵马俑博物馆 [Museum der Terrakottaarmee des Qin Shihuang/Museum of the Terracotta Army of Qin Shihuang], *Qinshihuang bingmayong bowuguan* 秦始皇兵马俑博物馆 [Das Museum der Terrakottaarmee des Qin Shihuang /The museum of the terracotta army of the Qin Shihuang], Beijing 1999

*Qin Shihuang ling bingmayong* 1983 — *Qin Shihuang ling bingmayong* 秦始皇陵兵马俑坑 [Die Gruben der Terrakottaarmee des Qin Shihuang /The pits of the terracotta army of Qin Shihuang], in: *Qinyong kaogu* 秦俑考古 [Archäologie von qinzeitlichen Tonfiguren/Archaeology of terra-cotta figures from the Qin period], Beijing 1983

*Qin Shihuang ling bingmayong keng* 1988 — *s.* (见) SHAANXI SHENG KAOGU YANJIUSUO .... 1988

QINYONG KAOGUDUI 1975 — QINYONG KAOGUDUI (ed.) 秦俑考古队编 [Archäologische Gruppe für die Ausgrabung der Tonfiguren am Mausoleum des Qin Shihuang/Archaeological team for the excavation of the terracotta figures at the mausoleum of Qin Shihuang], *Lintong qinyong keng shijue de yihao jianbao* 临潼秦俑坑的试掘的一号简报 [Kurzer Bericht über die Probegrabungen in Grube 1 der Terrakottaarmee von Lintong/Short report about the excavation of test areas in pit no. 1 of the terracotta army in Lintong], in: Wenwu, 11, 1975, p. 1-18

QINYONG KAOGUDUI 1978 — QINYONG KAOGUDUI (ed.) 秦俑考古队 [Archäologische Gruppe für die Ausgrabung der Tonfiguren am Mausoleum des Qin Shihuang/Archaeological team for the excavation of the terracotta figures at the mausoleum of Qin Shihuang], *Qin Shihuang ling dongce di erhao bingmayong keng shijue baogao* 秦始皇陵东侧第二号兵马俑坑试掘报告 [Kurzer Bericht über die Probegrabungen in Grube 2 der Terrakottaarmee östlich des Mausoleums des Qin Shihuang/Short report about test areas of excavation in pit no. 2 of the terracotta army east of the mausoleum of Qin Shihuang], in: Wenwu, 5, 1978, p. 1-19

QINYONG KAOGUDUI 1979 — QINYONG KAOGUDUI (ed.) 秦俑考古队编 [Archäologische Gruppe für die Ausgrabung der Tonfiguren am Mausoleum des Qin Shihuang/Archaeological team for the excavation of the terracotta figures at the mausoleum of Qin Shihuang], *Qin Shihuang ling dongce de sanhao bingmayong keng qingli jianbao* 秦始皇陵东侧的三号兵马俑坑清理简报 [Kurzer Bericht über die Einordnung der Funde aus Grube 3 der Terrakottaarmee östlich des Mausoleums des Qin Shihuang/Short report on the classification of findings from pit no. 3 of the terracotta army east of the mausoleum of Qin Shihuang], in: Wenwu, 12, 1979, p. 1-12

QINYONG KAOGUDUI 1980 — QINYONG KAOGUDUI (ed.) 秦俑考古队编 [Archäologische Gruppe für die Ausgrabung der Tonfiguren am Mausoleum des Qin Shihuang/Archaeological team for the excavation of the terracotta figures at the mausoleum of Qin Shihuang], *Lintong Shangjiaocun qinmu qingli jianbao* 临潼上焦村秦墓清理简报 [Kurzer Bericht zur Einordnung der Funde aus einem qinzeitlichen Grab im Dorf Shanjiao, Kreis Lintong/Short report on the classification of findings from a Qin-time tomb in the Shanjiao village], in: Kaogu yu wenwu, 2, 1980, p. 42-50

QINYONG KAOGUDUI 1981 — QINYONG KAOGUDUI (ed.) 秦俑考古队编 [Archäologische Gruppe für die Ausgrabung der Gruben der Tonfiguren am Mausoleum des Qin Shihuang/Archaeological team for the excavation of the pits of the terracotta figures at the mausoleum of Qin Shihuang], *Lintong Zheng zhuang Qin shiliao jiagongchang yizhi* 临潼郑庄秦石料加工厂遗址 [Untersuchungsbericht über die architektonischen Relikte bei der Steinmetzwerkstatt im Dorf Zhenzhuang, Kreis Lintong/Research report about the architecture relics near the stone mason's workshop in the Zhenzhuang village, Lintong district] in: Kaogu yu wenwu, 1, 1981, p. 39-43

QINYONG KENG KAOGUDUI 1980 — QINYONG KENG KAOGUDUI (ed.) 秦俑坑考古队 [Archäologische Gruppe für die Ausgrabung der Gruben der Terrakottaarmee des Ersten Chinesischen Kaisers/Archaeological team of the pits of the terracotta army of the First Chinese Emperor], *Qin Shihuang ling bingmayong keng chutu de taoyong taoma zhizuo gongyi* 秦始皇陵兵马俑坑出土的陶俑陶马制做工艺 [Die Herstellungstechnik der Terrakottafiguren und -pferde aus den Gruben der Terrakottaarmee der Grabanlage von Qin Shihuang/The production techniques of the terracotta figures and horses excavated from the pits of the terracotta army at the burial complex of Qin Shihuang], in: Kaogu yu wenwu, 3, 1980, p. 108-119. Reprint in: Qinyong yanjiu wenji 1990, p. 78-94

QINYONG KENG KAOGUDUI 1980 (1987) — QINYONG KENG KAOGUDUI (ed.) 秦俑坑考古队 [Archäologische Gruppe für die Ausgrabung der Gruben der Terrakottaarmee des Ersten Chinesischen Kaisers/Archaeological team of the pits of the terracotta army of the First Chinese Emperor], *Qin Shihuang ling dongce majiu keng zhantan qingli jianbao* 秦始皇陵东侧马厩坑钻探清理简报 [Kurzer Bericht über die Einordnung der Funde aus dem Pferdestall östlich des Mausoleums des Qin Shihuang/Short report about the classification of the findings from the horse stable east of the Mausoleum of Qin Shihuang], in: Kaogu yu wenwu, 4, 1980, p. 39-43 (Wenwu 5, 1987, p. 1-19)

QINYONG KENG KAOGUDUI 1982 — QINYONG KENG KAOGUDUI (ed.) 秦俑坑考古队 [Archäologische Gruppe für die Ausgrabung der Gruben der Terrakottaarmee des Ersten Chinesischen Kaisers/Archaeological team of the pits of the terracotta army of the First Chinese Emperor], *Qin Shihuang lingyuan peizangkeng zuantan qingli jianbao* 秦始皇陵园陪葬坑钻探清理简报 [Kurzer Bericht über Sondierungen von Begleitgruben des Mausoleums des Qin Shihuang/Short report about sondages carried out on side pits of the mausoleum of Qin Shihuang], in: Kaogu yu wenwu, 1, 1982, p. 25-29

QINYONG KENG KAOGUDUI 1990 — QINYONG KENG KAOGUDUI (ed.) 秦俑坑考古队 [Archäologische Gruppe für die Ausgrabung der Gruben der Terrakottaarmee des Ersten Chinesischen Kaisers/Archaeological team of the pits of the terracotta army of the First Chinese Emperor], *Qin Shihuang ling xice zhaobeihucun Qin xingtu mudi* 秦始皇陵西侧赵背户村秦刑徒墓地 [Gräber von Zwangsarbeitern der Qin Dynastie in der Nähe des Dorfes Zhaobeihucun westlich des Mausoleums des Qin Shihuang/ Graves of forced labourers of the Qin-Dynasty near Zhaobeihucun village west of the mausoleum of Qin Shihuang], in: Wenwu, 3, 1982, p. 1-11. Reprint in Qin yong yanjiu wenji, 1990

*Qinyong xiao qihou yanjiu baogao* 1996 — *Qinyong xiao qihou yanjiu baogao* 秦俑小气候研究报告 [Forschungsbericht über das Mikroklima in den Gruben der Terrakottaarmee des Qin Shihuang/ Research report about the microclimatic conditions in the pits of the terracotta army of Qin Shihuang], Projekt in Zusammenarbeit zwischen dem Institut für Umweltschutz der Provinz Shaanxi und dem Museum der Terrakottaarmee des Qin Shihuang/Project of co-operation between the Institute for Environmental Protection of the Shaanxi Province and the Museum of the Terracotta Warriors and Horses of Qin Shihuang, 1996

*Qinyong yanjuiwenji* 1990 — s. (见) YUAN/ZHANG Z. 1990

*Qizheng jiwen lu* — YE SHAOYUAN (1589-1648) 叶绍袁撰, *Qizheng jiwen lu* 启祯记闻录 [Notizen aus der Ära Tianqi and Chongzhen/Records of things heard in the Tianqi and Congzhen Era]

QU/CHENG/WU 1991 — QU, H. J./CHENG, Z. U./WU, XIAO JIE, *Research on the Techniques Making Pottery Figurines of the Qin Army* 秦俑制做技术研究, in: Materials Research Society, Symposium Proceedings 185, 1991, p. 459-477

QUIN 1882 — QUIN, J. J., *The Lacquer Industry of Japan* 日本的漆工业, in: The Pharmaceutical Journal and Transactions, 3rd Series, 13, London 1882, p. 266-268, 305-309, 326-330

QUIN LINGYUN 1958 — QUIN LINGYUN, *Minjian Huagong shiliao* 民间画工史料 [Dokumente über Volksmaler/ Records on Folk Painters], Beijing 1958 (auszugsweise übersetzt von/translation in excerpts by Lin Chunmei, manuscript)

RAEHLMANN 1914 — RAEHLMANN, ERNST, *Über die Farbstoffe der Malerei in den verschiedenen Kunstperioden* 论不同艺术时期绘画中的颜色, Leipzig 1914

RAFF 1994 — RAFF, THOMAS, *Die Sprache der Materialien. Anleitung zu einer Ikonologie der Werkstoffe* 材料的语言。材料图象学导论, in: Kunstwissenschaftliche Studien, 61, München 1994

RAWSON/FARRER/PORTAL 1992 — RAWSON, JESSICA/FARRER, ANNE/PORTAL, JANE ET AL., *The British Museum Book of Chinese Art* 大英博物馆中国艺术专集, London 1992

REHDER/WILSON 1988 — REHDER, A./WILSON, E. H., *Anacardiaceae* 漆树科, in: Sargent, C. S. (ed.), Plantae Wilsonianae, An enumeration of the woody plants collected in western China for the Arnold Arboretum of Harvard University during the years 1907, 1908 and 1910 by E. H. Wilson, vol. II. Publications of the Arnold Arboretum, no. 4, 1916. Reprint Portland (Oregon) 1988

REICHLIN-MINORETTI 1983 — REICHLIN-MINORETTI, A., *Bindemittelanalysen an vorindustriellen Malereien* 工业化时期以前的绘画中的粘合剂分析, Diss. ETH Zürich 1983

REIN 1882 — REIN, J. J., *Das Japanische Kunstgewerbe* 日本的工艺美术, in: Orientalisches Museum in Wien (ed.), Monatszeitschrift für den Orient, 1, Wien 1882, p. 1-7, 20-24, 52-58, 68-70, 88-93, 100-106

REIN 1886 — REIN, J. J., *Japan nach Reisen und Studien im Auftrag der Königlich Preußischen Regierung dargestellt* 受普鲁士王室政府之托对日本作旅行和研究之后的介绍, vol. 2, Leipzig 1886

REINHARDT 1911 — REINHARDT, L., *Die Erde und die Kultur, die Eroberung und Nutzbarmachung der Erde durch den Menschen* 土地和文化，人对土地的控制和利用, vol. IV, München 1911

REN SHINAN 1984 — REN SHINAN 任式楠, *Taihu pingyuan he hangzhouwan diqu de xinshiqi shidai wenha* 太湖平原和杭州湾地区的新石器时代文化 [Kultur der Jungsteinzeit aus der Taihu-See-Ebene und dem Bezirk der Hangzhou Bucht/ Neolithic Culture from the plain of Lake Taihu and the district of the Hangzhou Bay], in: Xin Zhongguo de kaogu faxian he yanjiu, Beijing 1984, p. 143-157

RIEDERER 1977 — RIEDERER, JOSEF, *Technik und Farbstoffe der frühmittelalterlichen Wandmalereien Ostturkestans* 东土尔其斯坦中世纪早期壁画的技术和颜料, in: Beiträge zur Indienforschung, Museum für Indische Kunst Berlin, 4, Berlin 1977

RIEDERER 1978 — RIEDERER, JOSEF, *Die Gewinnung von Urushi und die Herstellung von Lackarbeiten in Japan*, 日本的生漆生产和漆器制造, in: Berliner Beiträge zur Archäometrie, 3, Berlin 1978, p. 135-142

RINALDI 1986 — RINALDI, SIMONA (ed.), *La fabbrica dei colori. Pigmenti e coloranti nella pittura e nella tintoria* 颜料工厂。绘画和染厂中的颜料和染色, Roma 1986

RING 1995 — RING, ULRIKE, *Chemische Untersuchungen an Ostasiatischem Lack (Qi-Lack)* 东亚漆的化学研究, Diss. München 1995, part 2

ROGNER ET AL. 1996 — ROGNER, INGO/BIRKETT, P./CAMPBELL, E. E. B. ET AL., *Hydrogenated and chlorinated fullerenes detected by "cooled" modified matrix-assisted laser desorption and ionisation mass spectroscopy MALDI-MS)* 用"冷冻"改变的基质辅助激光解吸和分离质谱分析法来检测氢化和氯化的$C_{60}$, in: Mass Spectrometry and Ion Processes, 156, 1996

*Römpp* 1983 — *Römpps Chemie-Lexikon* 略蟠化学词典, Neumüller, Otto-Albrecht (ed.), Stuttgart [9]1983

ROOSEN-RUNGE 1988 — ROOSEN-RUNGE, HEINZ, *Buchmalerei* 古代手抄本细密画, in: Reclams Handbuch der künstlerischen Techniken, Stuttgart 1988, vol. 1, p. 55-123

ROSSI-MANARESI/ ALESSANDRINI/FUZZI/ PERUZZI 1979 — ROSSI-MANARESI, R./ALESSANDRINI, G./FUZZI, S./PERUZZI, R., *Assessment for the Effectiveness of Some Preservatives for Marble and Limestones* 大理石和石灰岩的某些保护剂的有效性的评价, in: 3rd International Congress on the Deterioration and Preservation of Stones, Venice, October 24-27, 1979, p. 357-376

ROY 1993 — ROY, ASHOK (ed.), *Artists' Pigments. A handbook of their history and characteristics* 艺术家的颜料。颜料史和颜料特性手册, vol. 2, Washington/New York/Oxford 1993

*San fu huang tu* — *San fu huang tu* 三辅黄图 [Illustrierte Beschreibung der drei Städte Hauptstadtareal/ Illustrated description of the three cities of the metropolitan area], 3. Jh./3rd century AD or Han Dynasty

*Sanguo zhi* — CHEN SHOU (233-297) 西晋陈寿撰, *Sanguo zhi* 三国志 [Geschichte der Drei Königreiche/ History of the Three Kingdoms], Beijing 1982, 2. Auflage

SCHAFER 1968 — SCHAFER, EDWARD H., *Hunting parks and animal enclosures in ancient China* 古代中国的狩猎和动物围场, in: Journal of the Economic and Social History of the Orient, 11, 1968, p. 318-343

SCHEIBLER 1994 — SCHEIBLER, INGEBORG, *Griechische Malerei der Antike* 古代希腊绘画, München 1994

SCHENDEL 1972 — SCHENDEL, A. F. E. VAN, *Manufacture of vermilion in 17th-century Amsterdam. The Pekstok papers* 阿姆斯特丹17世纪朱砂的制作, in: Studies for Conservation, 17, 1972, p. 70-82

SCHIEGL/WEINER/ EL GORESY 1989 — SCHIEGL, S./WEINER, K. L./EL GORESY, A., *Discovery of copper chloride cancer in Ancient Egyptian polychromic wall paintings and faiences: a developing archaeological desaster, Entdeckung von Kupferchlorid-Krebs in altägyptischen Wandmalereien und Fayencen: Eine archäologische Katastrophe* 在古代埃及壁画和釉陶上发现氯化铜癌：一场考古的灾难, Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg 1989

SCHLOMBS 1990 — SCHLOMBS, ADELE, *Die Terrakottaarmee* 兵马俑, in: CAT. DORTMUND 1990, p. 272-278

SCHLÜTTER/JULING/ BLASCHKE 1994 — SCHLÜTTER, FRANK/JULING, HERBERT/BLASCHKE, ROCHUS, *Mikroanalytische Untersuchungen ausgewählter Ziegelschäden am Beispiel des Kampischen Hofes in Stralsund – Erste Ergebnisse zu Kryo-REM-Untersuchungen* 以施特拉尔松卡姆皮斯宫为例，对砖瓦损坏情况的微观分析研究–低温扫描电镜的初步研究结果, in: Wissenschaftliche Zeitschrift der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar 40, 5, 1994, p. 71-74

SCHLÜTTER/JULING/BLASCHKE 1997 — SCHLÜTTER, FRANK/JULING, HERBERT/BLASCHKE, ROCHUS, *The hardening process of specific mortar applied on salt stained brick masonry – Cryo-SEM-investigations concerning the formation of the micro structure and the migration of salt solutions during the first 75 days* 铺于盐污砖石建筑上特种灰泥的硬化过程 – 对头75天盐溶液微观结构的形成和迁移的低温 – 扫描电镜研究, Proceedings of the Sixth Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials, Reykjavik (Iceland), June 25-27 1997, p. 307-315

SCHLÜTTER/LANGENFELD/JULING/BLASCHKE 1997 — SCHLÜTTER, FRANK/LANGENFELD, MARTIN/JULING, HERBERT/BLASCHKE, ROCHUS, *Die ersten 75 Tage im Leben eines Putzes – Kryo-REM-Untersuchungen zur Gefügeentwicklung eines HAZ-Putzes auf salzbelastetem Ziegel* 灰泥的头75天 – 对刷于盐蚀砖上的HAZ-灰泥结构发展的低温扫描电镜研究, 13. Internat. Baustofftagung ibausil, 24.-26. 9. 1997, Weimar 1997

SCHNEIDER 1969 — SCHNEIDER, ADOLF, *Grundlegende Untersuchungen zur Dimensionsstabilisierung des Holzes mit Polyethylenglycol* 用聚乙二醇加固木结构的基础研究, in: Holz als Roh- und Werkstoff, 27, 1969, p. 209-224

SCHNEIDER 1970 — SCHNEIDER, ADOLF, *Untersuchungen über Eigenschaftsänderungen des Holzes durch Tränkung mit Polyethylenglycol und über die Wirksamkeit verschiedener Tränkverfahren*, 渗透聚乙二醇改变木材特性以及各种渗透方法之作用的研究, in: Holz als Roh- und Werkstoff, 28, 1970, p. 20-34

SCHRAMM/HERING 1988 — SCHRAMM, H.-P./HERING, B., *Historische Malmaterialien und ihre Identifizierung* 历史的绘画材料及其鉴别, Graz 1988

SCHUH 1980 — SCHUH, FRIEDER, *Enzyklopädie Naturwissenschaft und Technik* 自然科学与技术百科全书, vol. 2, München 1980, p. 1599

SEGALEN/VOISINS/LARTIGUE 1923 — SEGALEN, VICTOR/VOISINS, GILBERT DE/LARTIGUE, JEAN, *Mission archéologique en Chine* 中国的考古使命, 3 vols., Paris 1923–1935

SHAANXI SHENG KAOGU YANJIUSUO/SHIHUANGLING QIN YONG GENG KAOGU FAJUEDUI 1988 — SHAANXI SHENG KAOGU YANJIUSUO/SHIHUANGLING QIN YONG GENG KAOGU FAJUEDUI (eds.) 陕西省考古研究所、始皇陵秦俑坑考古发掘队编 [Archäologisches Institut der Provinz Shaanxi, Archäologische Gruppe für die Ausgrabung der Gruben der Terrakottaarmee am Mausoleum des Ersten Chinesischen Kaisers/Archaeological Institute of the Shaanxi Province, archaeological team for the excavation of the terracotta army at the mausoleum of the First Chinese Emperor], *Qin Shihuang ling bingmayong keng. Yihao keng fajue baogao 1974-1984* 秦始皇陵兵马俑坑。一号坑发掘报告 1974-1984 [Die Gruben der Terrakottakrieger und -pferde aus der Grabanlage des Ersten Kaisers von Qin. Bericht über die Ausgrabung von Grube 1, 1974–1984/The pits of the terracotta warriors and horses from the mausoleum of the First Emperor of Qin. Report on the excavation of pit no. 1, 1974–1984], 2 vols., Beijing 1988. (Deutsche Übersetzung in Auszügen von/translation into German in extracts by Lin Chunmei, Forschungsbericht Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege-Zentrallabor, 7, München 1992)

SHAANXI SHENG QINYONG KAOGUDUI ET AL. 1983 — SHAANXI SHENG QINYONG KAOGUDUI/QIN SHIHUANG BINMAYONG BOWUGUAN (eds.) 陕西省秦俑考古队、秦始皇兵马俑博物馆 [Archäologische Gruppe der Terrakottaarmee des Ersten Chinesischen Kaisers der Provinz Shaanxi, Museum der Terrakottaarmee des Qin Shihuang/Archaeological team of the terracotta army of the First Chinese Emperor from the Shaanxi Province, Museum of the Terracotta Army of Qin Shihuang], *Qin ling er hao tong che ma* 秦陵二号铜车马 [Der Bronzewagen Nr. 2 aus der Grabanlage des Ersten Kaisers von Qin/Bronze chariot and horses no. 2 from Qinshihuang's tomb complex], Xi'an 1983

SHAANXI SHENG WENWU GUANLI WEIYUANHUI 1962 — SHAANXI SHENG WENWU GUANLI WEIYUANHUI (ed.) 陕西省文物管理委员会编 (Ministerium für Kulturgüter, Archäologie und Museen der Provinz Shaanxi/Ministry for Monuments and Sites, Archaeology and Museums of the Shaanxi Province), *Qin Shihuang ling diaocha baogao* 秦始皇陵调查报告 [Untersuchungsbericht über die Grabanlage des Qin Shihuang/Research report about the mausoleum of Qin Shihuang], in: Kaogu wenwu, 8, 1962

SHANDONG SHENG WENWU KAOGU YANJIUSUO 1984 — SHANDONG SHENG WENWU KAOGU YANJIUSUO (ed.) 山东省文物考古研究所编 (Institut für Kulturgüter und Archäologie der Provinz Shandong/Institute for Monuments and Archaeological Sites of Shandong Province), *Qi gucheng wu hao Dong Zhou mu ji daxing xunmageng de fajue* 齐故城五号东周墓及大型殉马坑的发掘 [Ausgrabung des Grabes Nr. 5 aus der Östlichen Zhou-Zeit in der ehemaligen Hauptstadt von Qi und von der großen Grube mit Opferpferden/Excavation of grave no. 5 from the Eastern Zhou-Dynasty in the former capital of Qi and from the great pit with the sacrificial horses], in: Wenwu, 9, 1984, p. 14-19

*Shanhaijing* — *Shanhaijing* 山海经 [Der Klassiker der Gebirge und der Meere/The classic work on mountains and the seas], Kommentiert von/commentary by GUO PU (276-324) 东晋郭璞注

SHEDRINSKY/WAMPLER/BEAR 1988 — SHEDRINSKY, A. M./WAMPLER, T. P./BEAR, N. S., *The Identification of Dammar, Mastic, Sandarac and Copals by Pyrolysis Gas Chromatography* 使用热解气相色谱分析鉴别达马脂、乳香、山达脂和珂巴脂, in: Wiener Berichte über Naturwissenschaften in der Kunst, 4/5, 1988, p. 13-25

SHEN FUWEN 1957 — SHEN FUWEN 沈福文, *Qiqi gongyi jishu ziliao jianyao* 漆器工艺技术资料简要 [Einführung in das Lackkunstwerk/Introduction into the art of lacquerware], in: Wenwu cankao ziliao, 7, 1957, p. 33-40 (auszugsweise Übersetzung von/translated in excerpts by Lin Chunmei)

SHEN FUWEN 1992 — SHEN FUWEN 沈福文, *Zhongguo qiyi meishushi* 中国漆艺美术史 [Geschichte der chinesischen Lackkunst/History of the Art of Lacquering in China], Beijing 1992

SHIHUANGLING QIN YONGKENG KAOGU FAJUEDUI 1982 — SHIHUANGLING QIN YONGKENG KAOGU FAJUEDUI 始皇陵秦俑坑考古发掘队 [Archoläogische Gruppe für die Ausgrabung der Terrakottaarmee aus der Grabanlage des Ersten Chinesischen Kaisers/Archaeological team for the excavation of the terracotta army at the mausoleum of the First Chinese Emperor], *Qin Shihuangling xice Zhaobeihucun Qin xingtu mu* 秦始皇陵西侧赵北户村秦刑徒墓 [Gräber aus der Qin-Dynastie von Zwangsarbeitern nahe dem Dorf Zhaobeihucun westlich der Grabanlage des Qin Shihuang/Graves of forced labourers of the Qin Dynasty near the Zhaobeihucun Village at the west side of the mausoleum of Qin Shihuang], in: Wenwu, 3, 1982, p. 1-11. Reprint in: Qinyong yanjiu wenji, p. 569-570

*Shiji* — SIMA QIAN (ca. 145-88 v. Chr./c. 148-88 BC) 西汉司马迁撰, *Shiji* 史记 [Aufzeichnungen des Historikers/Records of the Historian], um 90 v. Chr./about 90 BC, 130 vols., Beijing 1972. Übersetzung/Translation s. (见) YANG/YANG 1979

*Shijing* — *Shijing* 诗经 [Buch der Lieder/Book of Odes], 305 Gedichte vom Anfang der Westlichen Zhou-Dynastie bis zur Mitte der Frühling- und Herbst-Periode/305 poems from the beginning of the Western Zhou to the middle of the Spring and Autumn Period

*Shiming* — LIU XI 汉末刘熙撰, *Shiming* 释名 [Erläuterung von Begriffen/Explanation of names], um 200 n. Chr./about 200 AD

SHU ZHIMEI 1994 — SHU ZHIMEI 舒之梅等, *Zhanguo dixia yuegong-Hubei suixian Zeng hou Yi mu* 战国地下乐宫－湖北随县曾候乙墓 [Der unterirdische Musikpalast der Periode der Streitenden Reiche – Das Grab des Marquis Yi von Zeng/The subterrean palace of music from the Warring States' Period – The grave of the Marquis Yi of Zeng], Beijing 1994

*Shuihudi qinmu zhujian* 1978 — *Shuihudi qinmu zhujian* 睡虎地秦墓竹简 [Bambusbücher aus einem qinzeitlichen Grab in Shuihudi/Bamboo Stick Books from a Grave of the Qin Period in Shuihudi], Beijing 1978

*Shuijing zhu* — LI DAOYUAN (466 oder/or 472-527), *Shuijing zhu* 水经注 [Kommentar zum Klassiker des Wassers/Commentary on the classic work of the water], 北魏郦道元撰

*Shuowen jiezi* — XU SHEN (um/about 58-147), *Shuowen jiezi* 说文解字 [Aufklärung über die Schriftzeichen/Analytical dictionary of the characters], 121 n. Chr./121 AD, 东汉许慎撰, kommentiert von/commented by DUAN YUCAI, 1807 清段玉裁注

SIEBERT 1897 — SIEBERT, A., *Der japanische Lackbaum* (Rhus vernicifera D. C.) 日本漆树, in: Hesdörffer, M. (ed.), Hesdörffers Monatshefte für Blumen- und Gartenfreunde, 1, no. 3, 1897, p. 93-98

SIMA QIAN (1972) — s. (见) YANG/YANG 1979

STEPHAN 1927 — STEPHAN, KARL, *Die Lackierkunst der Völker in der Vergangenheit und Gegenwart. Technische Erläuterungen für Maler und Lackierer* 各民族以往和现在的髹漆艺术。适用于画家和漆工的有关工艺的说明, vol. 1, München 1927

STILLMANN 1960 — STILLMANN, J. M., *The Story of Alchemy and Early Chemistry* 炼金术和早期化学史, New York 1960, p. 185-197

STODULSKI/FARRELL/NEWMAN 1984 — STODULSKI, LEON/FARRELL, EUGENE/NEWMAN, RICHARD, *Identification of ancient Persian pigments from Persepolis and Pasargadae* 鉴别来自波斯波利斯和帕萨尔加德的古代波斯颜料, in: Studies in Conservation, 29, 1984, p. 143-154

STREITWIESER/HEATHCOCK 1980 — STREITWIESER JR., A./HEATHCOCK, C. H., *Organische Chemie* 有机化学, Weinheim 1980

| | |
|---|---|
| STRUNZ 1977 | STRUNZ, HUGO, *Mineralogische Tabellen* 矿物表, Leipzig $^{6}$1977 |
| *Suixian leigudun yihaomu kaogu fajuedui* 1979 | *Suixian leigudun yihaomu kaogu fajuedui* 随县擂鼓墩一号墓考古发掘队 [Archäologisches Ausgrabungsteam des Grabes Nr. 1 in Leigudun, Suixian, Provinz Hubei/Archaeological excavation team of the grave no. 1 at Leigudun, Suixian, Province Hubei), *Hubei suixian zenhou yi mu fajue jianbao* 湖北随县曾侯乙墓发掘简报 [Kurzer Grabungsbericht über das Grab des Marquis Yi von Zeng/Short report on the excavation of the grave of the Marquis Yi of Zeng], in: Wenwu, 7, 1979, p. 1-24 |
| *Sun zi bingfa* | SUN WU 春秋末孙武撰 (Zeitgenosse von Konfuzius/Contemporary of Confucius), *Sun zi bingfa* 孙子兵法 [Kriegskunst von Meister Sun/Art of warfare from Master Sun] |
| SUNTHANKAR/DAWSON 1954 | SUNTHANKAR, S.V./DAWSON, CHARLES R., *The Structural Identification of the Olefinic Components of Japanese Lac Urushiol* 日本生漆中乙烯成分的结构鉴定, in: Journal of the American Chemical Society, 76, 1954, p. 5070-5076 |
| SUO YUMING 1990 | SUO YUMING 索予明, *Zhongguo qigongyi yanjiu lunji* 中国漆工艺研究论集 [Studien zur Technologie chinesischer Lackkunst/Studies on the Technology of Chinese Art of Lacquering], Taipeh 1990 |
| SYMES/DAWSON 1954 | SYMES, WILLIAMS F./DAWSON, CHARLES R., *Poison Ivy "Urushiol"* 毒叶藤"漆酚", in: Journal of the American Chemical Society 美国化学学会会刊, 76, 1954, p. 2959-2963 |
| *Taiping Yulan* | LI FANG (925-996) ET AL. 宋李昉等人奉太宗敕撰, *Taiping Yulan* 太平御览 [Vom Kaiser durchgesehenes Werk aus der Regierungsperiode Taiping/Taiping reign-period imperial Encyclopedia (lit. the Emperor's daily readings)], fertiggestellt/ finished in 983 |
| TAKADA/OSHIMA/ YAMAUCHI/ KUMANOTANI/SENO 1988 | TAKADA, MASAYUKI/OSHIMA, RYUICHI/YAMAUCHI, YOSHIO/KUMANOTANI, JU/SENO, MANABU, *Coupling Reactions of 4-tert-butyl-o-benzochinone with Olefinic Compounds* 4叔丁基-苯醌与乙烯化合物的结合反应, in: Journal of Organic Chemistry, 53, 1988, p. 3073-3080 |
| TAN DANJUNG 1972 | TAN DANJUNG, *Zeichnungen und Erkärungen von Kunstwerken in China* 中国艺术品图解, Taipeh 1972 (Übersetzung der Seite 192/translation of page 192 by Lin Chunmei) |
| TERRAKOTTA-ARMEE MUSEUM 1999 | TERRAKOTTA-ARMEE MUSEUM (ed.) 秦始皇兵马俑博物馆, *Die Terrakotta-Armee im Mausoleum vom Kaiser Qin Shihuang* 秦始皇陵兵马俑, Beijing 1999 |
| THEOPHRASTUS | THEOPHRASTUS (4./3. Jh. v. Chr./BC), De lapidipus, CALEY, EARLE R./RICHARDS, JOHN F. C., *Theophrastus on Stones* 泰奥弗拉斯特论石料, *Introduction, Greek Text, English Translation and Commentary*, Columbus (Ohio), 1956 |
| THIEME 1993 | THIEME, CRISTINA, *Zur Farbfassung der Terracottaarmee des I. Kaisers Qin Shihuangdi. Untersuchung und Konservierungskonzept. Forschungsbericht 12/1993* 论秦始皇兵马俑的彩绘。研究和保护方案。研究报告 12/1993, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, Restaurierungswerkstätten und Zentrallabor, München 1993 |
| THORP 1987 | THORP, ROBERT L., *The Qin and Han imperial tombs and the development of mortuary architecture* 秦汉帝王陵墓和陵墓建筑的发展, in: CAT. LOS ANGELES 1987 |
| TOMIOKA/FUKAO/ IZAWA 1978 | TOMIOKA, H./FUKAO, H./IZAWA, Y. in: Bulletin of the Chemical Society of Japan 日本化学学会专刊, 51, 1978, p. 540 |
| TREUMANN 1898 | TREUMANN, J., *Die Mittel zur Verhütung des Rostes* 防锈剂, in: Stahl und Eisen, Zeitschrift für das Deutsche Eisenhüttenwesen, 18, no. 19, Düsseldorf 1898, p. 882-889, 940-945 |
| TSCHIERSCH 1990 | TSCHIERSCH, CHUN-MEI, *Die Terrakotta-Armee als Spiegel der Kriegskunst.* 兵马俑对战争艺术的反映, in: CAT. DORTMUND 1990, p. 80-87 |
| VIETSCH 1744 | VIETSCH, BEN DANIEL, *Neuer Tractat von Firniß=Laquir und Mahler Künsten. Nach dem Original des beruehmten Pater Bonani in Rom* 清漆、生漆和髹漆艺术新论。据罗马波纳尼神父的原著, Breslau 1744 (italienische Originalausgabe/original Italian edition: Buonanni, Filippo, Vera vernix Sinica/Trattato sopra la vernice detta communemente cinese, Roma 1720) |
| VITRUV | MARCUS VITRUVIUS POLLIO 威特鲁威, *De architectura libri decem*, 1. Jh. v. Chr./First century BC, Lat. Text und deutsche Übersetzung/Latin text and translation into German: Fensterbusch, Curt, *Vitruv, Zehn Bücher über Architektur* 建筑十书, Darmstadt 1964 |

VOGEL 1994 — VOGEL, HANS ULRICH, *Bergbau in China* 中国的采矿, in: China, eine Wiege der Weltkultur, 5000 Jahre Erfindungen und Entdeckungen, Ausstellungskatalog/Exhibition Catalogue Hildesheim/Mainz 1994, p. 118-122

VOGTHERR/GÜRKE — VOGTHERR, M./GÜRKE, M., *Köhlers Medizinal-Pflanzen in naturgetreuen Abbildungen mit kurz erläuterndem Texte, Atlas zur Pharmacopoea germanica, austriaca, belgica, danica, helvetica, hungarica, rossica, suecica, Neerlandica, British Pharmacopoeia, zum Codex medicamentarius, sowie zur Pharmacopoeia of the United States of America* 科勒图解药用植物。德国、奥地利、比利时、丹麦、瑞士、匈牙利、俄国、荷兰药典图册，英国药典，药师药典及美国药典, vol. III, Berlin ohne Jahr/without year

WAINWRIGHT/MOFFAT/SIROIS/YOUNG 1997 — WAINWRIGHT, IAN N. M./MOFFAT, ELIZABETH A./SIROIS, JANE P./YOUNG, GREGORY. S., *Analysis of Wall Painting Fragments from the Mogao and the Bingling Temple Grottoes* 莫高窟和炳灵寺壁画残片的分析, in: AGNEW 1997, p. 334-340

WANG CHAOWEN 1988 — WANG CHAOWEN 王朝闻, *The First Emperor's Terracotta Legion* 秦始皇兵马俑, Beijing 1988

WANG GUOWEI 1968 — WANG GUOWEI 王国维, *Hufu kao* 胡服考 [Untersuchung über *hu*-Kleidung/Investigation on the *hu* garment], in: Wang Guowei, *Guantang jilin* 观堂集林, Kap. 22. in: *Wang Guantang xiansheng quanji* 王观堂先生全集 [Gesamtausgabe von Herrn Wang Guantang/Complete works of Mr. Wang Guantang], vol. 3, Taipeh 1968, S. 1051-1095

WANG KUIKE 1989 — WANG KUIKE, *Alchimie im alten China* 古代中国的炼金术, in: Wissenschaft und Technik im alten China, Basel/Boston/Berlin 1989, p. 201-214

WANG RENBO 1987 — WANG RENBO 王仁波, *General Comments on Chinese Funerary Sculpture* 中国陪葬雕塑概论, in: CAT. LOS ANGELES 1987

WANG SHIXIANG 1983 — WANG SHIXIANG 王世襄, *Xiushi lujieshuo* 髹饰录解说 [Kommentar zu den Aufzeichnungen über Lackkunst/Comment to the records about the art of lacquering], Beijing 1983 (Deutsche Übersetzung in Auszügen von/translated into German in excerpts by Lin Chunmei)

WANG XUELI 1994 — WANG XUELI, *Qin yong zhuanti yanjiu* 秦俑专题研究 [Spezielle Forschungen über die Figuren der Qin-Dynastie/Special research on the figures of the Qin Dynasty], Xian 1994

WANG ZHIMIN 1957 — WANG ZHIMIN, *Mantan gu qiqi de chuli* 漫谈古漆器的处理 [Zur Konservierung alter Lackwaren/About the preservation of antique lacquerwares], in: Wenwu cankao ziliao, 7, 1957

WATSON 1961 — WATSON, BURTON, *Records of the Grand Historian of China. Translated From the Shih Chi of Ssu-ma Ch'ien* 中国大史家的记录。译自司马迁史记, vol. 1, *Early Years of the Han Dynasty 209 to 141 B.C.*, New York/London 1961

*Wei shengwu xu* 1979 — *Wei shengwu xu* 微生物学 [Mikrobiologie/Microbiology], Institute für Biologie der Wuhan Universität und Fudan Universität 武汉大学生物和复旦大学系(eds.), Beijing 1979

WENDEHORST 1994 — WENDEHORST, *Bautechnische Zahlentafeln* 建筑技术数据表, Stuttgart 1994

WEST FITZHUGH/ZYCHERMAN 1983 — WEST FITZHUGH, ELISABETH/ZYCHERMAN, LYNDA A., *An early man-made blue pigment from China - barium copper silicate* 一种中国早期人造的蓝色颜料－硅酸钡铜, in: Studies in Conservation, 28, 1983, p. 15-23

WEST FITZHUGH/ZYCHERMAN 1992 — WEST FITZHUGH, ELIZABETH/ZYCHERMAN, LYNDA A., *A purple barium coppersilicate pigment from early China* 中国早期的一种紫色硅酸钡铜颜料, in: Studies in Conservation, 37, 1992, p. 145-154

WESTMORELAND 1988 — WESTMORELAND, ROSAMOND, *Solvent testing method for identification of oriental lacquer used in European furniture* 溶剂检测法来鉴定欧洲家具中使用的东方漆, in: BROMMELLE/SMITH 1988, p. 235-242

WHITFIELD 1982 — WHITFIELD, RODERICK, *The Arts of Central Asia. The Stein Collection in the British Museum* 中亚艺术。大英博物馆斯坦因收藏的艺术品, 3 vols., Tokyo 1982-1985

WIEDEMANN/BAYER 1997 — WIEDEMANN, HANS/BAYER, GERHARD, *Formation and Stability of Chinese Barium Copper-Silicate Pigments* 中国硅酸钡铜颜料的形成和稳定性, in: AGNEW 1997, p. 379-387

WIEDEMANN/BOLLER/BAYER 1988 — WIEDEMANN, HANS G./BOLLER, ANDREAS/BAYER, GERHARD, *Thermoanalytical Investigations on Terracotta Warriors of the Qin Dynasty* 秦代兵马俑的热分析研究, in: Materials Research Society, Symposium Proceedings, vol. 123, 1988, p. 129-134

| | |
|---|---|
| WILHELM 1928 | WILHELM, RICHARD, *Frühling und Herbst des Lü Bu We* 吕不韦的春秋, Jena 1928 |
| WILLETS 1968 | WILLETS, WILLIAM, *Das Buch der chinesischen Kunst* 中国艺术史, Düsseldorf 1968 |
| WINTER 1981 | WINTER, JOHN, *"Lead White" in Japanese Paintings* 日本画中的"铅白", in: Studies in Conservation, 26, 1981, p. 89-101 |
| WOOD 1978 | WOOD, NIGEL, *Oriental glazes, their chemistry, origins and recreation* 东方釉，其化学、起源和创新, London 1978 |
| WU HUNG 1988 | WU HUNG, *From Temple to Tomb* 从寺庙到陵墓, in: Early China, 13, 1988, p. 95-96 |
| WU HUNG 1995 | WU HUNG, *Monumentality in Early Chinese Art and Architecture* 中国早期艺术和建筑中的宏伟性, Stanford 1995 |
| WU XIAOCONG 1992 | WU XIAOCONG 吴晓丛, *Haudegen des Reiches vor 2200 Jahren. Die Grabanlage des Ersten Kaisers der Qin Dynastie* 2200年前的帝国勇士 - 秦始皇陪葬墓, Hongkong 1992 |
| WU XIAOCONG 1998 | WU XIAOCONG 吴晓丛, *Die Tonarmee des Ersten Kaisers von China. Vom sensationellen Fund bis zur jüngsten Analyse*/English edition: *The Subterrean Army of Emperor Qin Shi-huang. The Eigth Wonder of the World* 秦始皇帝地下军团：世界第八奇迹, Beijing 1998 |
| XIAO YUTAN 1979 | XIAO YUTAN 肖育檀, *Zhongguo qishu shengtai dili fenbu de chubu yanjiu* 中国漆树生态地理分布的初步研究 [Erste Untersuchung zur ökologisch-geographischen Verteilung der Lackbäume in China/Preliminary study on the ecological-geographic distribution of the Lacquer Tree in China], in: Shaanxi shengqi/Journal of Shaanxi Lacquer, 3, 1979, p. 17-24 |
| XIAO YUTAN 1982 | XIAO YUTAN 肖育檀, *Woguo qishu de fenbu zhongxin he keneng de qiyuandi* 我国漆树的分布中心和可能的起源地 [Das Zentrum der Verbreitung des chinesischen Lackbaums und sein möglicher Ursprung/The propagation center of the Chinese lacquer tree and its possible origin], in: Zhongguo shengqi/Journal of Chinese Lacquer, 1, supplement, 1982, p. 22 |
| XIAOGAN DIQU DIERQI YI GONG YI NONG WENWU KAOGU XUNLIANBAN 1976, 6 | XIAOGAN DIQU DIERQI YI GONG YI NONG WENWU KAOGU XUNLIANBAN 孝感地区第二期亦工亦农文物考古训练班 [Teilnehmer des zweiten Kurses für Archäologie des Bezirks Xiaogan/ Participants of the second course in archaeology of the Xiaogan District], *Hubei Yunmeng Shuihudi shiyihao Qinmu fajue jianbao* 湖北云孟睡虎地十一号秦墓发掘简报 [Kurzbericht zur Ausgrabung des qinzeitlichen Grabes Nr. 11 in Shuihudi bei Yunmeng, Hubei/Short report on the excavation of grave no. 11 from the Qin Period in Shuihudi near Yunmeng, Hubei Province], in: Wenwu, 6, 1976, p. 1-10 |
| XIAOGAN DIQU DIERQI YI GONG YI NONG WENWU KAOGU XUNLIANBAN 1976, 9 | XIAOGAN DIQU DIERQI YI GONG YI NONG WENWU KAOGU XUNLIANBAN 孝感地区第二期亦工亦农文物考古训练班 [Teilnehmer des zweiten Kurses für Archäologie des Bezirks Xiaogan/ Participants of the second course in archaeology of the Xiaogan District], *Hubei Yunmeng Shuihudi shiyi zuo Qinmu fajue jianbao* 湖北云孟睡虎地十一座秦墓发掘简报 [Kurzbericht zur Ausgrabung von elf Qin-Gräbern in Shuihudi bei Yunmeng, Hubei/Short report on the excavation of eleven graves from the Qin Period in Shuihudi, near Yunmeng, Hubei Province], in: Wenwu, 9, 1976, p. 51-62 |
| XIBEI NONGXUEYUAN LINXUEXI 1977 | XIBEI NONGXUEYUAN LINXUEXI 西北农学院林学系 [Fakultät der Forstwissenschaft des Nordwest-Instituts für Landwirtschaft/Faculty of Forestry Sciences, Northwest Institute for Agricultural Science],中国生漆历史资料 [Historische Quellen zum Chinesischen Rohlack/ Historical written sources on Chinese Raw Lacquer], in: Shaanxi shengqi/Journal of Shaanxi Lacquer, 2, 1977, p. 26-33 |
| XIE/ZHOU ET AL. 1991 | XIE WEI/ZHOU TIE/GENG JICANG, 谢炜 / 周铁 / 耿继仓, *Qinyong san hao keng fangmei baohu chutan* 秦俑三号坑发霉保护初探 [Erster Versuch zur Schimmelbekämpfung in Grube 3 der Terrakottaarmee des Qin Shihuang/Preliminary attempts to control the mould in pit no. 3 of the terracotta army of Qin Shihuang], in: Kaogu yu wenwu, 5, 1991 |
| *Xihan huiyao* | XU TIANLIN 南宋徐天麟撰, *Xihan huiyao* 西汉会要 [Sammlungen wichtiger Dokumente der Westlichen Han-Zeit/Collection of important documents of the Western Han Dynasty], fertiggestellt um/finished about 1211 |
| *Xu Hanshu* | SIMA BIAO 晋司马彪撰, *Xu Hanshu* 续汉书（续汉志）[Fortsetzung der historischen Aufzeichnungen aus der Han-Dynastie/Continuation of the historical records from the Han Dynasty], 3. Jh./Third century AD |

XU SHEN 1977 — XU SHEN 许慎: *Interpretation of the Characters* 说文解字, in: Faculty for Forestry Sciences, Northwestern Institute for Agricultural Sciences: Historical Sources on Chinese Raw Lacquer, in: Shaanxi shengqi/Journal of Shaanxi Lacquer, 2, 1977

*Xunzi* — XUN KUANG (ca. 300-237 v.Chr./BC) 战国末荀况撰, *Xunzi* 荀子 [Meister Xun/Master Xun]

YAMAUCHI/OSHIMA/KUMANOTANI 1982 — YAMAUCHI, YOSHIO/OSHIMA, RYUICHI/KUMANOTANI, JU, *Configuration of the olefinic bounds in the heteroolefinic side-chains of Japanese lacquer urushiol, separation and identification of components of dimethylurushiol by means of reductive ozonolysis and high-performance liquid chromatography*, in: Journal of Chromatography 色谱法专刊, 243, 1982, p. 71-84

YANG HONG 1985 — YANG HONG 杨泓, *Zhongguo gu bingqi luncong* 中国古兵器论丛 [Abhandlung über alte chinesische Waffen/Treatise on Old Chinese Weapons], Beijing 1985

YANG JIANHONG 1989 — YANG JIANHONG, *Cong Yunmeng Qin jian kan Qindai shougongye he shangye de ruogan wenti* 从云孟秦简看秦代手工业和商业的若干问题 [Aspekte von Leichtindustrie und Handel in der Qin Dynastie im Lichte des Rechtscodex der Qin aus Yunmeng/Aspects of light industry and commerce in the Qin Dynasty in the light of the codex of the Qin from Yunmeng], in: Jiang Han kaogu, 2, 1989, p. 87-92

YANG WENHENG 1989 — YANG WENHENG, *Gesteine, Mineralien und Bergbau* 岩石、矿石和采矿, in: Wissenschaft und Technik im alten China, Basel/Boston/Berlin 1989, p. 242-252

YANG/YANG 1979 — YANG, HSIEN-YI/YANG, GLADYS, *Selections from Records of the Historian by Szuma Chien* 司马迁的史记。英译本, Beijing 1979

YETTS 1926 — YETTS, W. P., *Chinese Lacquer* 中国漆, Burlington 1926

*Yili* — *Yili* 仪礼 [Buch der Etiketten und Zeremonien/Ceremony and ritual], entstanden in der Zeit der Streitenden Reiche/written down during the Warring States Period

YU FEIAN 1988 — YU FEIAN 于非闇, *Chinese Painting Colors, Studies of Their Preparation and Application in Traditional and Modern Times* 中国画颜色的研究, Hong Kong/Seattle/London 1988

YUAN ZHONGYI 1980 — YUAN ZHONGYI 袁仲一, *Qin Shihuangling dongce di er, san hao yongkeng junzhen neirong shitan* 秦始皇陵东侧第二、三号俑坑军阵内容试探 [Inhalt der Gruben 2 und 3 der Terrakottaarmee östlich des Mausoleums des Qin Shihuang/Content of the pits no. 2 and 3 of the terracotta army east of the mausoleum of Qin Shihuang], in: Zhongguo kaogu xuehui diyici nianhui lunwenji 1979, Beijing 1980

YUAN ZHONGYI 1982 — YUAN ZHONGYI 袁仲 一, *Qindai jinwen, taowen zakao sanze* 秦代金文、陶文杂考三则 [Drei Studien zur Bronze- und Tonschrift der Qin-Dynastie/Three studies on inscriptions in bronze and terracotta of the Qin Dynasty], in: Kaogu yu wenwu, 4, 1982, p. 92-96

YUAN ZHONGYI 1984 — YUAN ZHONGYI 袁仲一, *Qin zhongyang duzao de bingqi keci zongshu* 秦中央督造的兵器刻辞综述 [Allgemeiner Bericht über gravierte Inschriften auf den unter staatlicher Aufsicht hergestellten Waffen von Qin/General report on engraved inscriptions on the weapons of Qin produced under supervision of the state], in: Kaogu yu Wenwu, no. 5, 1984, p. 100-112. Reprint in: Lunwen xuan 1989, p. 333-358 and in: Qinyong xue yanjiu, Xi'an 1996, p. 595-611

YUAN ZHONGYI 1986 — YUAN ZHONGYI 袁仲一, *Qin ling bingmayong de zuozhe* 秦陵兵马俑的作者 [Die Hersteller der Terrakottaarmee der Grabanlage des Ersten Kaisers von Qin/The manufacturers of the terracotta army of the mausoleum of the First Emperor of Qin], in: Wenbo, 4, 1986, p. 52-62. Reprint in Qinyong yanjiu wenji, p. 186-192 and in: Qinyong xue yanjiu, Xi'an 1996, p. 43-57

YUAN ZHONGYI 1987 — YUAN ZHONGYI 袁仲一, *Qindai taowen* 秦代陶文 [Inschriften auf Keramik der Qin-Dynastie/Inscriptions on ceramics from the Qin Dynasty], Xi'an 1987

YUAN ZHONGYI 1988 — YUAN ZHONGYI 袁仲一, *Qin Shihuangling kaogu jiyao* 秦始皇陵考古纪要 [Zusammenfassung zu den Ausgrabungen in der Grabanlage of Qin Shihuang/Summary on the excavations in the grave complex of Qin Shihuang], in: Wenwu yu kaogu, 5-6, 1988, p. 133-146. Reprint in: Lunwen xuan 1989, p. 1-27

YUAN ZHONGYI 1989 — YUAN ZHONGYI 袁仲一, *Krieger- und Pferdefiguren aus Ton am Mausoleum von Qin Shi Huang, dem Ersten Kaiser von China* 秦始皇陵兵马俑, Beijing 1989

YUAN ZHONGYI 1990 — YUAN ZHONGYI 袁仲一, *Qin Shihuangling bingmayong yanjiu* 秦始皇陵兵马俑研究 [Forschungen zur Terrakottaarmee aus der Grabanlage von Qin Shihuang/Research on the terracotta army of the grave complex of Qin Shihuang], Beijing 1990

YUAN/CHENG 1980 — YUAN ZHONGYI/CHENG XUEHUA 袁仲一、程学华, *Qin Shihuang ling xice xingtu mudi chutude wawen* 秦始皇陵西侧刑徒墓地出土的瓦文 [Schriftzeichen auf ausgegrabenen Dachziegeln vom Friedhof westlich der Grabanlage des Qin Shihuang/Characters on excavated roof tiles from the cemetery west of the Mausoleum of Qin Shihuang], in: Zhonggou kaogu wuehui dierci nianhui lunwenji, Beijing 1980

YUAN/CHENG 1983 — YUAN ZHONGYI/CHENG XUEHUA 袁仲一、程学华, *Qinling erhao tongchema* 秦陵二号铜车马 [Der zweite Bronzewagen aus der Grabanlage des Qin Shihuang/The bronze chariot no. 2 from the grave complex of Qin Shihuang], in: Kaogu yu wenwu congkan, 1, 1983, p. 3-61

YUAN/ZHANG W. 1989 — YUAN ZHONGYI/ZHANG WENLI ET AL. (eds.) 袁仲一、张文立编, *Qin shihuangling bingmayong bowuguan lunwen xuan* 秦始皇陵兵马俑博物馆论文选 [Ausgewählte Aufsätze vom Museum der Terrakottaarmee aus der Grabanlage von Qin Shihuang/Selected articles of the museum of the terracotta army at the mausoleum of Qin Shihuang], Xian 1989

YUAN/ZHANG Z. 1990 — YUAN ZHONGYI/ZHANG ZHANMIN (eds.) 袁仲一、张占民编, *Qinyong yanjiu wenji* 秦俑研究文集 [Forschungen zu den Figuren der Qin-Dynastie/Research on statues of the Qin Dynasty], Xian 1990

*Yufu zhi* — *Yufu zhi* 舆服志 [Abhandlungen über Wagen und Kleidung/Treatise on carriages and robes], in: *Xu Hanshu*, 3. Jh. n. Chr./3rd century AD

*Yugon* — *Yugon* 禹贡 [Tribute des Yu/Tribute of Yu], Geographisches Kapitel/Geographic chapter, in: *Shangshu* oder/or: *Shujing* [Buch der Urkunden/The classic book of documents], Östliche Zhou-Dynastie/Eastern Zhou Dynasty (9-220 n. Chr./9-220 AD)

YUN-KREMER 1990 — YUN-KREMER, MYONG-OK, *Waffen* 武器, in: CAT. DORTMUND 1990, p. 206-221

*Yupian* — GU YEWANG (519-581) 梁顾野王撰, *Yupian* 玉篇 [Jadeblätter/Jade pages dictionary], fertiggestellt/finished in 543

ZHANG CHANGSHOU 1984 — ZHANG CHANGSHOU 张长寿, *Yinzhou youtao qi de faxian he yanjiu* 殷周釉陶器的发现和研究 [Entdeckung und Forschung zu glasierten Tonwaren aus der Yin- und Zhou-Zeit/Discovery and research on glazed earthernware from the Yin and Zhou Period], in: Xin Zhongguo de Kaogu faxian he yanjiu, Beijing 1984, p. 328-332

ZHANG JIZU 1982 — ZHANG JIZU 张继祖, *Qishu shu he qishu xueming de kaozheng* 漆树属和漆树学名的考证 [Untersuchung zur wissenschaftlichen Nomenklatur und Gattung der Lackbäume/Investigation on the scientific nomenclature and genus of lacquer trees], in: Zhongguo shengqi [Journal of Chinese Lacquer], 1, supplement, 1982

ZHANG SHENGFU 1993 — ZHANG SHENGFU, *Die Terrakottaarmee des Qin Shihuang* 秦始皇兵马俑, Beijing 1993

ZHANG WENLI 1996 — ZHANG WENLI 张文立, *The Qin Terracotta Army. Treasures of Lintong* 秦兵马俑, London 1996

ZHANG ZHIJUN 1987 — ZHANG ZHIJUN 张志军, 温湿度对秦俑影响情况的实验研究, The Experimental Study of How the Temperature and the Degree of Humidity Influence the Qin Pottery Figures, unveröffentlichte englische Übersetzung des Autors 1987/English translation by the author 1987, not published; Chinesisch/Chinese in: 秦俑学研究, *A Research in the Studies of the Terracotta Warriors in the Mausoleum of the Emperor Qin Shi-Huang*, Xi'an 1996, p. 1358-1362

ZHANG ZHIJUN 1993 — ZHANG ZHIJUN 张志军, *Konservierungstestreihen an den polychromierten Fragmenten der Tonfigurenarmee des Ersten Kaisers Qin Shihuangdi* 秦始皇兵马俑彩绘残片的一系列保护试验, in: Forschungsbericht 8 des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege, München 1993

*Zhanguo ce* — *Zhanguo ce* 战国策 [Pläne der Streitenden Reiche/Records of the Warring States], zusammengestellt von LIU XIANG 西汉刘向编辑, Westliche Han-Dynastie/Western Han Dynasty (206 v.-9 n. Chr./206 BC-9 AD)

ZHAO KANGMIN 1980 — ZHAO KANGMIN 赵康民, *Qin Shihuang ling youming Lishanyuan* 秦始皇陵又名骊山园 [Das Mausoleum des Qin Shihuang, auch Lishanyuan (Garten am Li-Berg) genannt/The Mausoleum of Qin Shihuang, also called Lishanyuan], in: Kaogu yu wenwu, 3, 1980, p. 34-35

ZHAO/DING 1964 — ZHAO KANGMING/DING YAOZU 赵康民, *Qin Shihuang ling fujin chutu qin taoyang he shizhuchu* 秦始皇陵附近出土秦陶样和石柱础 [Die in der Nähe der Grabanlage des Qin Shihuang ausgegrabenen Tonstücke und steinernen Säulenbasen der Qin-Zeit/The terracotta fragments and stone column basis from the Qin period, excavated close to the burial complex of Qin Shihuang ], in: Wenwu, 9, 1964

ZHEJIANGSHENG WENWU GUANLI WEIYUANHUI 1978 — ZHEJIANGSHENG WENWU GUANLI WEIYUANHUI/ZHEJIANGSHENG BOWUGUAN 浙江省文物管理委员会、浙江省博物馆 [Verwaltungskomitee der Kulturgüter der Provinz Zhejiang, Provinzmuseum Zhejiang/Administration Committee for Cultural Properties of the Zhejiang Province, Museum of Zhejiang Province], *Hemudu yizhi diyiqi fajue baogao* 河姆度遗址第一期发掘报告 [Erster Ausgrabungsbericht über die Architekturfunde von Hemudu/First excavation report on the architecture relics found in Hemudu], in: Kaogu xuebao, 1, 1978, p. 39-94

ZHONGGUO GISUANYAN XUEHUI 1982 — ZHONGGUO GISUANYAN XUEHUI (ed.) 中国硅酸盐学会编 [Chinesische Gesellschaft für Keramik/Chinese Ceramic Society], *Zhongguo taozi shi* 中国陶瓷史 [Geschichte chinesischer Keramik und Porzellan/History of Chinese pottery and porcelain], Beijing 1982

ZHONGGUO KEXUEYUAN KAOGU YANJIUSUO 1984 — ZHONGGUO KEXUEYUAN KAOGU YANJIUSUO/BEIJINGSHI WENWU GONGZUODUI 中国科学院考古研究所、北京市文物工作队 [Archäologisches Institut der Chinesischen Akademie der Wissenschaft, Arbeitsteam für Kulturgüter der Stadt Beijing/Archaeological Institute of the Chinese Academy of Science, Work Team for Cultural Properties of the City of Beijing]. *1981–1983 nian Liulihe xizhou yanguo mudi fajue jianbao* 1981-1983年琉璃河西周燕国墓地发掘简报 [Kurzer Bericht über Gräber aus der Westlichen Zhou-Dynastie im Lehnstaat Yan, bei Liulihe, 1981-1983/Short report about tombs from the Western Zhou Dynasty in the feudal state of Yan, near Liulihe, 1981-1983], in: Kaogu, 5, 1984, p. 405-416, 404

*Zhonghua gujin zhu* — *Zhonghua gujin zhu* 中华古今注 [Notizen über die alte und neue Zeit/Commentary on things old and new in China], MA GAO, Fünf Dynastien/Five Dynasties (907-960)

ZHOU GUOXIN 1984 — ZHOU GUOXIN 周国新, *Untersuchungen der Pigmente der alten chinesischen Wandmalerei* 中国古代壁画颜料研究, in: Meishu yanjiu, 3, 1984, p. 61-68 (Deutsche Übersetzung von/translation into German by Han Zhonggao 1991, unveröffentlicht/not published)

ZHOU/ZHANG 1990 — ZHOU TIE/ZHANG ZHIJUN 周铁、张志军, 秦俑表面彩绘的保护研究 [Forschung über die Restaurierung und Konservierung der Farbschichten der Terracottasoldaten/Research on restoration and conservation of the polychromy of the terracotta warriors], deutsche Übersetzung des Artikels/German translation of the article in: Wenbo, 5, 1990

ZHOU/ZHANG 1995 — ZHOU TIE/ZHANG ZHIJUN 周铁、张志军, *Yijian caihui yongtou de baohu ji Qin yong caihui zise, huangse yanliao de fenxi* 一件彩绘俑头的保护及秦俑彩绘紫色、黄色颜料的分析 [Über die Konservierung der Farbfassung eines Kopfes einer Tonfigur und die Analyse der purpurnen und gelben Pigmente/On the conservation of the polychromy of a head of a terracotta figure and the analysis of the purple and yellow pigments], in: Wenbo, 1, 1995, p. 75-76

*Zhouli* — *Zhouli* 周礼 [Riten der Zhou-Dynastie/The Rites of the Zhou], Westliche Han-Dynastie/Western Han Dynasty (206 v.-9 n. Chr./206 BC-9 AD)

# Abbildungsnachweis / *Photo credits* / 图片索引

**A. Öffentliche Institutionen / *Public Institutions* / 公共机构**

– **Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege / *Bavarian State Department of Historical Monuments* / 巴伐利亚州文物保护局**
– Archiv: 590 l. o., 590 r. o., 591 l. o., 591 M. l.
– Catharina Blänsdorf: 24 u., 198 u., 337 3. Reihe, 341 1. Reihe, 388, 614 r. o., 646 M., 648 M., 652, 654, 656, 658, 660, 662, 664, 666, 668, 670, 672, 700 r. o., M l., M. r., 714
– Erwin Emmerling: 16, 25, 48 l. u.
– Christoph Herm: 21, 373, 396, 397, 399, 496, 498, 502, 503, 504, 506, 508, 512, 518, 591 r. u., 642 o., 644 o., 646 o.
– Ingo Rogner: 596, 598, 606, 610, 612, 614 l. o., 614 r. u.
– Stefan Simon: 558
– Peter Striewski: 372, 375, 549
– Cristina Thieme: 18, 337 Reihe 1, 2 und 4, 338, 340, 341 Reihe 2-4, 344, 426, 446, 447, 452, 454, 455, 456, 457, 458, 459, 460, 461, 462, 474, 536, 537, 538, 539, 542, 544, 545, 591 l. u., 618, 620, 621, 622, 623, 624, 626, 628, 630, 632, 634, 636, 638, 640, 642 u., 644 M., 644 u., 646 u., 648 o., 648 u., 650, 700 l. o.
– Claudia Wenzel/Angelika Borchert: 41

– **Museum der Terrakottaarmee, Lintong / *Museum of the Terracotta Warriors and Horses, Lintong* / 临潼秦始皇兵马俑博物馆**
– Archiv: 11, 12, 13, 24 o., 27, 37 o., 48 M. r., 48 r. u., 278, 281, 308, 312, 316, 318, 323, 494, 590 M. l., 590 l. u., 590 r. u., 591 r. o., 591 M. r., 708
– He Fan: 188 r.
– Yuan Zhongyi: 217 l., 219
– Zhou Tie: 22, 26, 28, 220, 684, 686, 688, 695, 697

– **Weitere Institutionen / *Other institutions* / 其他机构**
– Bremen, Amtliche Materialprüfungsanstalt, Herbert Juling: 524, 526, 528, 529, 530, 532, 533
– Bremen, Amtliche Materialprüfungsanstalt, Thomas Warscheid: 700 l. u., r. u., 710, 712
– Dresden, Institut für Polymerforschung: 602
– Nanjing, Nanjing Museum: 415, 416
– Oldenburg, Universität, Institut für angewandte Physik, Gerd Gülker: 516, 517, 518, 519, 521, 561, 564, 566, 577, 578
– Washington, Freer Gallery of Art and Arthur Sackler Gallery, Smithonian Institute: 294
– Xi'an, Botanischer Garten, Archiv: 400 r. o., 400 l. u., 400 r. u., 403, 404, 405; Zhang Jizu: 394, 400 l. o.

**B. Privatpersonen / *Private persons* / 个人**

– Rüdiger Prasse: 378, 384, 386
– Ulrike Ring: 467, 469, 470, 472, 476, 479, 490, 497

**C. Publikationen / *Publications* / 出版物**


– Cao Jinzhu 1979: 409 o.
– Capon 1982: 217 r., 218 r., 274
– Cat. Dortmund 1990: 14, 51 o., 53, 61 l., 132 u., 144, 277, 282, 286, 287, 288, 297, 298, 299, 303
– Cat. Essen 1995: 679
– Cat. Hamburg/Heidelberg 1995: 48 o., 50, 51 u.
– Cat. Metz 1992: 30, 162 o.
– Cat. Zürich 1981: 57, 680
– Cheng/Ming 1980: 383
– Hebeisheng bowuguan/Hebeisheng wenguanchu taixi fajue xiaozu 1973: 418
– Jiangsusheng wenwu gongzuodui 1963: 416
– Kaempert 1712: 383
– Kaogu 4, 1972: 290
– Möbius 1899: 383
– Qin Shihuang bingmayong bowuguan 1999: 153, 158 l. o., M. o., r. o., 159 l. o., M. o., r. o., l. u., r. u., 235, 254, 255, 306 u., 307
– Qin Shihuang ling bingmayong 1983: 42, 47 r., 60 r., 62 l., 158 M. l., M., M. r., l. u., M. u., r. u., 159 M. l., M., M. r., M. u., 180 u., 183, 230, 236 u.
– Qin Shihuang ling bingmayong keng 1988, Bd. 1: 44, 47, 64, 65 o., 66, 83, 84, 96, 97, 98, 99, 100, 102, 103, 104, 105, 106, 108, 109, 110, 112, 114, 115, 116, 117, 118, 120 u., 121, 122 o., 126, 128, 131, 135 M., 161, 206 l., 238, 289, 300, 302, 305, 306 o.
– Qin Shihuang ling bingmayong keng 1988, Bd. 2: 70, 72, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 82, 296
– Segalen/Voisins/Lartigue 1923: 280
– Shaanxi sheng Qinyong kaogudi et al.: 36, 37 u.
– Shandong sheng wenwu kaogu yanjiusuo 1984: 293
– Shen Fuwen 1957: 414
– Suixian Zenghou Yi mu, Beijing 1982: 419
– Terrakotta-Armee Museum 1999: 207, 246, 249, 319 l. o., r. o.
– Terracotta Warriors and Horses at the Tomb of Qin Shi Huang, Beijing 1986: 62 r., 63
– Wenwu cankao ziliao 9 (1957): 420
– Wu Xiaocong 1992: 584
– Wu Xiaocong 1998: 34, 38, 134 l. u.
– Xiao Yutan 1979: 409 u.
– Yuan Zhongyi 1987: 284
– Yuan Zhongyi 1990: 65 u., 67, 68, 69, 120 o., 122 u., 132 l. o., 132 r. o., 134 l. o., 134 r., 135 l., 136 u., 147, 148, 150, 151, 152, 154, 157, 160, 162, 164, 165, 170, 172, 174, 175, 176, 177, 180 o., 182, 184, 188 l., 190, 192, 193, 196, 197, 198 o., 200, 204, 206 r., 208, 228, 232, 233, 236 o., 240, 242, 244, 245, 248, 251, 252, 256, 258, 259, 261, 262
– Zhang Shengfu 1993: 56, 59, 60 l., 61 r., 135 r., 136 o., 140, 141, 142, 218 l.
– Zhang Wenli 1996: 319 u.

# Autoren / *Authors* / 作者


**Archäologisches Institut der Provinz Shaanxi**, 3 Leyou Lu, Xi'an 710054, Shaanxi, VR China

**Archäologisches Team für die Ausgrabung der Terrakotta-armee von der Grabanlage des Qin Shihuang**: Das Team bestand vorwiegend aus Mitarbeitern, die heute im Museum der Terrakottaarmee und im Archäologischen Instituts der Provinz Shaanxi arbeiten

**Catharina Blänsdorf**, Dipl. Restauratorin, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, China-Projekt, Hofgraben 4, 80539 München

**Prof. Erwin Emmerling**, Technische Universität München, Lehrstuhl für Restaurierung, Kunsttechnologie und Konservierungswissenschaft, Oettingenstr. 15, 80331 München

**He Fan**, Chemiker, Helene-Mayer-Ring 7, München (bis 1996: Museum der Terrakottaarmee des Qin Shihuang, Lintong)

**Dr. Christoph Herm**, Schweizerisches Institut für Kunstwissenschaft, Zollikerstr. 31, 8032 Zürich

**Dr. Herbert Juling**, Amtliche Materialprüfungsanstalt (MPA) Bremen, Paul-Feller-Str. 1, 28199 Bremen

**Prof. Dr. Heinz Langhals**, Ludwig-Maximilians-Universität München, Institut für Organische Chemie, Butenandtstr. 5-13, Haus F, 81377 München

**Prof. Li Rujuan**, Botanischer Garten Xi'an, Akademie der Wissenschaften der Provinz Shaanxi, 710061 Xi'an, Shaanxi, VR China

**Prof. Dr. Lin Chunmei,** Tainan College of the Arts, 66 Tachi, Kuantien, 720 Tainan, R.O.C. Taiwan

**Prof. Dr. Lothar Ledderose**, Kunsthistorisches Institut der Universität Heidelberg, Abteilung Ostasien, Seminarstr. 4, 69117 Heidelberg

**Dr. Rüdiger Prasse**, Kolbergerstr. 6, 13357 Berlin

**Dr. Ulrike Ring**, Kazmairstr. 61, 80339 München

**Curt Rudolph**, Diplom-Biologe, Amtliche Materialprüfungsanstalt (MPA) Bremen, Abteilung Mikrobiologie, Paul-Feller-Str. 1, 28199 Bremen

**Dr. Ingo Rogner**, Sustrisstr. 17, 85049 Ingolstadt (bis 2000 Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, China-Projekt)

**Rong Bo**, Chemiker, Museum der Terrakottaarmee des Qin Shihuang, Lintong 710 600, Shaanxi, VR China

陕西省考古研究所，中国陕西西安乐游路3号，邮编710 054

始皇陵秦俑坑考古发掘队：多数成员由现陕西省临潼秦始皇兵马俑博物馆的考古学家组成

艾尔文·艾默林 (Erwin Emmerling)，教授，慕尼黑科技大学，修复、艺术工艺和文物保护专业

卡塔琳娜·布楞斯多福 (Catharina Blänsdorf)，修复师，巴伐利亚州文物保护局中国项目组

何帆，化学家，（至1996年：临潼秦始皇兵马俑博物馆）

克里斯托夫·赫尔姆 (Christoph Herm)，博士，瑞士艺术科学研究所

海因茨·朗哈尔斯 (Heinz Langhals)，教授，慕尼黑路德维希-马克西米连大学，有机化学研究所

雷德侯 (Lothar Ledderose)，教授，海德堡大学艺术史研究所，东亚系

李汝娟，研究员，陕西省科学院西安植物园，邮编710 061

林春美，教授，台南艺术学院博物馆学研究所，台南县大崎村66号

乌尔莉珂·林恩 (Ulrike Ring)，博士，慕尼黑

库尔特·鲁道夫 (Curt Rudolph)，生物学家，不来梅国家材料检验所

英郭·罗格纳 (Ingo Rogner)，博士，（至2000年：慕尼黑巴州文物局中国项目组）

吕迪格尔·普拉舍 (Rüdiger Prasse)，博士，柏林

容波，化学家，陕西省临潼秦始皇兵马俑博物馆

尚宗燕，研究员，陕西省科学院西安植物园，邮编710 061

珂莉斯娣娜·蒂美 (Cristina Thieme)，修复师，慕尼黑科技大学，修复、艺术工艺和文物保护专业

托马斯·瓦塞特 (Thomas Warscheid)，博士，不来梅国家材料检验所微生物组

吴永琪，陕西省临潼秦始皇兵马俑博物馆馆长，邮编710 600

施泰凡·西蒙 (Stefan Simon)，化学家，慕尼黑

严素梅，微生物学家，陕西省临潼秦始皇兵马俑博物馆

赫尔波特·尤林 (Herbert Juling)，博士，不来梅国家材料检验所

袁仲一，教授，（至1998年：秦始皇兵马俑博物馆馆长）

张继组，教授，陕西省科学院西安植物园，邮编710 061

张志军，化学家，陕西省临潼秦始皇兵马俑博物馆

周铁，化学家，陕西省临潼秦始皇兵马俑博物馆

**Prof. Shang Zongyan**, Botanischer Garten Xi'an, Akademie der Wissenschaften der Provinz Shaanxi, 710061 Xi'an, Shaanxi, VR China

**Stefan Simon**, Dipl. Chemiker, Technische Universität München, Lehrstuhl für Restaurierung, Kunsttechnologie und Konservierungswissenschaft, Oettingenstr. 15, 80331 München

**Cristina Thieme**, Dipl. Restauratorin, Technische Universität München, Lehrstuhl für Restaurierung, Kunsttechnologie und Konservierungswissenschaft, Oettingenstr. 15, 80331 München

**Dr. Thomas Warscheid**, Amtliche Materialprüfungsanstalt (MPA) Bremen, Abteilung Mikrobiologie, Paul-Feller-Str. 1, 28199 Bremen

**Wu Yongqi**, Direktor des Museums der Terrakottaarmee des Qin Shihuang, Lintong 710 600, Shaanxi, VR China

**Yan Sumei**, Mikrobiologin, Museum der Terrakottaarmee des Qin Shihuang, Lintong 710 600, Shaanxi, VR China

**Prof. Yuan Zhongyi**, Museum der Terrakottaarmee des Qin Shihuang, Lintong 710 600, Shaanxi, VR China (bis 1998 Direktor des Museums)

**Prof. Zhang Jizu**, Botanischer Garten Xi'an, Akademie der Wissenschaften der Provinz Shaanxi, 710061 Xi'an, Shaanxi, VR China

**Zhang Zhijun**, Chemiker, Museum der Terrakottaarmee des Qin Shihuang, Lintong 710 600, Shaanxi, VR China

**Zhou Tie**, Chemiker, Museum der Terrakottaarmee des Qin Shihuang, Lintong 710 600, Shaanxi, VR China

---

# MONUMENTS AND SITES
# MONUMENTS ET SITES
# MONUMENTOS Y SITIOS

**Published so far / publiés jusqu'à présent / publicados hasta el momento**

Australia, Bolivia, Bulgaria, Canada, Cuba, Cyprus, Czech Republic, Dominican Republic, Egypt, Hungary, India, Israel, Jamaica, Japan, Russia, Sri Lanka, South Africa, Zimbabwe (18 vol.), Colombo 1996 (out of print / épuisés / agotados)

Monumentos y Sitios de Chile, Santiago de Chile 1999
Monuments and Sites: Finland, Helsinki 1999
Monuments and Sites: Indonesia, West Java 1999

**New Series / Nouvelle Série / Nueva Serie**

I International Charters for Conservation and Restoration / Chartes Internationales sur la Conservation et la Restauration / Cartas Internacionales sobre la Conservación y la Restauración, 2001

II The Terracotta Army of the First Chinese Emperor Qin Shihuang, 2001

III The Terracotta Army, Studies on the Polychromy of Antique Sculptures (in the press / en train d'être imprimé / es en prensa)

IV Puebla, Patrimonio de Arquitectura Civil de Virreinato, 2001

V Vernacular Architecture (in the press / en train d'être imprimé / es en prensa)

VI Magnetic Prospecting in Archaeological Sites, 2001

to be obtained from / s'adresser à / comprar a: Karl M. Lipp Verlag, Meglingerstr. 60, 81477 München, Tel. +49-89-785808-0, Fax +49-89-78580833, info@lipp.de

# ICOMOS · HEFTE DES DEUTSCHEN NATIONALKOMITEES

I. ICOMOS PRO ROMANIA

Exposition/Exhibition/Ausstellung Paris, London, München, Budapest, Kopenhagen, Stockholm 1989/1990, München 1989. ISBN 3-87490-620-5

II. GUTSANLAGEN DES 16. BIS 19. JAHRHUNDERTS IM OSTSEERAUM – GESCHICHTE UND GEGENWART

Tagung des Deutschen Nationalkomitees von ICOMOS in der Akademie Sandelmark, 11.-14.9.1989, München 1990. ISBN 3-87490-310-9

III. WELTKULTURDENKMÄLER IN DEUTSCHLAND

Deutsche Denkmäler in der Liste des Kultur- und Naturerbes der Welt, eine Ausstellung des Deutschen Nationalkomitees von ICOMOS in Zusammenarbeit mit der Dresdner Bank, München 1991. 2. erweiterte Auflage von 1994. ISBN 3-87490-311-7

IV. EISENBAHN UND DENKMALPFLEGE I

Erstes Symposium. Eine Tagung des Deutschen Nationalkomitees von ICOMOS, Frankfurt am Main. 2.-4.4.1990, München 1992. ISBN 3-87490-619-1

V. DIE WIES

Geschichte und Restaurierung/History and Restoration, München 1992. ISBN 3-87490-618-3

VI. MODELL BRANDENBURG

Eine Tagung des Deutschen Nationalkomitees von ICOMOS und der GWS – Gesellschaft für Stadterneuerung mbH Berlin/Brandenburg zum Thema Stadterneuerung und Denkmalschutz in den fünf neuen Bundesländern, München 1992. ISBN 3-87490-624-8

VII. FERTÖRÁKOS

Denkmalpflegerische Überlegungen zur Instandsetzung eines ungarischen Dorfes/Műemlékvédelmi megfontaolások egy magyar falu megújításához, hrsg. vom Deutschen Nationalkomitee von ICOMOS mit der Arbeitsgemeinschaft Alpen-Adria, München 1992. ISBN 3-87490-616-7

VIII. REVERSIBILITÄT – DAS FEIGENBLATT IN DER DENKMALPFLEGE?

Eine Tagung des Deutschen Nationalkomitees von ICOMOS und des Sonderforschungsbereichs 315 der Universität Karlsruhe, 24.-26.10.1991, München 1992. ISBN 3-87490-617-5

IX. EISENBAHN UND DENKMALPFLEGE II

Eine Tagung des Deutschen Nationalkomitees von ICOMOS, Frankfurt am Main, 2.-4.4.1992, München 1993. ISBN 3-87490-614-0

X. GRUNDSÄTZE DER DENKMALPFLEGE / PRINCIPLES OF MONUMENT CONSERVATION / PRINCIPES DE LA CONSERVATION DES MONUMENTS HISTORIQUES

München 1992. ISBN 3-87490-615-9 (vergriffen)

XI. HISTORISCHE KULTURLANDSCHAFTEN

Eine Tagung des Deutschen Nationalkomitees von ICOMOS mit dem Europarat und dem Landschaftsverband Rheinland, Abtei Brauweiler, 10.-17.5.1992, München 1993. ISBN 3-87490-612-4

XII. ARCHITEKTEN UND DENKMALPFLEGE

Eine Tagung des Deutschen Nationalkomitees von ICOMOS, des Instituts für Auslandsbeziehungen in Zusammenarbeit mit der Deutschen UNESCO-Kommission und der Architektenkammer Baden-Württemberg, 18.-20.6.1992, München 1993. ISBN 3-87490-613-2

XIII. BILDERSTURM IN OSTEUROPA

Eine Tagung des Deutschen Nationalkomitees von ICOMOS, des Instituts für Auslandsbeziehungen und der Senatsverwaltung Berlin, 18.-20.2.1993, München 1994. ISBN 3-87490-611-6

XIV. Christoph Machat (Hrsg.), DENKMÄLER IN RUMÄNIEN / MONUMENTS EN ROUMANIE

Vorschläge des Rumänischen Nationalkomitees von ICOMOS zur Ergänzung der Liste des Weltkulturerbes / Propositions du Comité National Roumain de l'ICOMOS pour la Liste du Patrimoine Mondial, München 1995. ISBN 3-87490-627-2

XV. Michael Petzet und Wolf Koenigs (Hrsg.), SANA'A

Die Restaurierung der Samsarat al-Mansurah/The Restoration of the Samsarat al-Mansurah, München 1995. ISBN 3-87490-626-4

XVI. DAS SCHLOSS UND SEINE AUSSTATTUNG ALS DENKMALPFLEGERISCHE AUFGABE

Eine Tagung des Deutschen Nationalkomitees von ICOMOS und des Facharbeitskreises Schlösser und Gärten in Deutschland, 5.-8.10.1994, München 1995. ISBN 3-87490-628-0

XVII. DER GROSSE BUDDHA VON DAFOSI / THE GREAT BUDDHA OF DAFOSI

München 1996. ISBN 3-87490-610-8

XVIII. DIE TONFIGURENARMEE DES KAISERS QIN SHIHUANG/

Monuments and Sites, Bd. II, München 2001

XIX. Matthias Exner (Hrsg.), STUCK DES FRÜHEN UND HOHEN MITTELALTERS

Geschichte, Technologie, Konservierung
Eine Tagung des Deutschen Nationalkomitees von ICOMOS und des Dom- und Diözesanmuseums Hildesheim, 15.-18.6.1995, München 1996. ISBN 3-87490-660-4

XX. STALINISTISCHE ARCHITEKTUR UNTER DENKMALSCHUTZ?

Eine Tagung des Deutschen Nationalkommitees von ICOMOS und der Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umweltschutz in Berlin, 6.-9.9.1995, München 1996. ISBN 3-87490-609-4

XXI. DAS DENKMAL ALS ALTLAST?

Auf dem Weg in die Reparaturgesellschaft. Eine Tagung des Deutschen Nationalkommitees von ICOMOS und des Lehrstuhls für Denkmalpflege und Bauforschung der Universität Dortmund, 11.-13.10.1995, München 1996. ISBN 3-87490-629-9

XXII. DIE BISCHOFSBURG ZU PÉCS. ARCHÄOLOGIE UND BAUFORSCHUNG

Eine Publikation des Deutschen und des Ungarischen Nationalkomitees von ICOMOS mit dem Ungarischen Denkmalamt, Budapest 1999 (in Bearbeitung)

XXIII. Matthias Exner (Hrsg.), WANDMALEREI DES FRÜHEN MITTELALTERS. BESTAND, MALTECHNIK, KONSERVIERUNG

Eine Tagung des Deutschen Nationalkomitees von ICOMOS mit der Verwaltung der Staatlichen Schlösser und Gärten in Hessen, Lorsch, 10.-12.10.1996, München 1998. ISBN 3-87490-663-9

XXIV. KONSERVIERUNG DER MODERNE?

Über den Umgang mit den Zeugnissen der Architekturgeschichte des 20. Jahrhunderts. Eine Tagung des Deutschen Nationalkomitees von ICOMOS mit der ›denkmal '96‹, der Europäischen Messe für Denkmalpflege und Stadterneuerung, Leipzig, 31.10.-2.11.1996, München 1998. ISBN 3-87490-662-0

XXV. DOM ZU BRANDENBURG

Eine Tagung des Deutschen Nationalkomitees von ICOMOS und des Brandenburgischen Landesamtes für Denkmalpflege, mit Unterstützung des Domstifts Brandenburg und des Fördervereins ›Dom zu Brandenburg‹, Brandenburg, 2.-3.12.1996, München 1998. ISBN 3-87490-661-2

XXVI. LEGAL STRUCTURES OF PRIVATE SPONSORSHIP

International Seminar organized by the German National Committee of ICOMOS with the University of Katowice, Weimar, 17th-19th of April, München 1997. ISBN 3-87490-664-7

XXVII. EISENBAHN UND DENKMALPFLEGE III

Drittes internationales Eisenbahnsymposium des Deutschen Nationalkomitees von ICOMOS, Frankfurt am Main, 14.-16.4.1997, München 1998. ISBN 3-87490-667-3

XXVIII. DIE GARTENKUNST DES BAROCK

Eine internationale Tagung des Deutschen Nationalkomitees von ICOMOS in Zusammenarbeit mit dem Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege und dem Arbeitskreis Historische Gärten der Deutschen Gesellschaft für Gartenkunst und Landschaftskultur e.V., Schloß Seehof bei Bamberg, 23.-26.9.1997, München 1998. ISBN 3-87490-666-3

XXIX. Martin Mach (Hrsg.),
METALLRESTAURIERUNG / METAL RESTORATION

Internationale Tagung zur Metallrestaurierung, veranstaltet vom Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege und vom Deutschen Nationalkomitee von ICOMOS, München, 23.-25.10.1997, München 1998. ISBN 3-87490-665-5

XXX. Michael Petzet, PRINCIPLES OF CONSERVATION / PRINCIPES DE LA CONSERVATION DES MONUMENTS HISTORIQUES

München 1999. ISBN 3-87490-668-X

XXXI. OPERNBAUTEN DES BAROCK

München 1999. ISBN 3-87490-669-8

XXXII. DAS KONZEPT „REPARATUR". IDEAL UND WIRKLICHKEIT

München 2000. ISBN 3-87490-671-X

XXXIII. THIRD INTERNATIONAL CONFERENCE ON ARCHAEOLOGICAL PROSPECTION

München 1999. ISBN 3-87490-670-1

XXXIV. Michael Kühlenthal/Helge Fischer,
PETRA. DIE RESTAURIERUNG DER GRABFASSADEN / THE RESTORATION OF THE ROCKCUT TOMB FAÇADES

München 2000. ISBN 3-87490-672-8

XXXV. Michael Kühlenthal (Hrsg./Ed.),
OSTASIATISCHE UND EUROPÄISCHE LACKTECHNIKEN / EAST ASIAN AND EUROPEAN LACQUER TECHNIQUES

Internationale Tagung des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege und des Deutschen Nationalkomitees von ICOMOS in Zusammenarbeit mit dem Tokyo National Research Institute of Cultural Properties, München, 11.-13. März 1999, München 2000. ISBN 3-87490-673-6

XXXVI. HERITAGE AT RISK/PATRIMOINE EN PÉRIL/PATRIMONIO EN PELIGRO

ICOMOS World Report 2000 on Monuments and Sites in Danger, München 2000, ISBN 3-598-24240-9

Zu beziehen über Karl M. Lipp Verlag, Meglingerstraße 60, 81477 München, Telefon 089/7858 08-0, Telefax 089/7858 08 33, E-mail: info@lipp.de

---

# Arbeitshefte des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege

1. Inventarisation, Dokumentation und Pflege von Museumsgut, 1978 (vergriffen)

2. Die Lindenhardter Tafelbilder von Matthias Grünewald, 1978 (vergriffen)

3. Vom Glaspalast zum Gaskessel – Münchens Weg ins technische Zeitalter, 1978

4. Steinkonservierung, 1979 (vergriffen)

5. Torsten Gebhard, Denkmalpflege und Museum, 1979 (vergriffen)

6. Konservierung, Restaurierung, Renovierung – Grundsätze, Durchführung, Dokumentation, 1979 (vergriffen)

7. Bauen in München 1890-1950. Eine Vortragsreihe in der Bayerischen Akademie der Schönen Künste, 1980 (vergriffen)

8. Dieter Klein, Martin Dülfer – Wegbereiter der deutschen Jugendstilarchitektur, 1981, 2. erw. Aufl. 1993

9. Denkmalinventarisation in Bayern. Anfänge und Perspektiven, 1981 (vergriffen)

10. Heinrich Habel, Das Bayerische Armeemuseum in München, 1982

11. Der Schwabacher Hochaltar, 1982

12. Michael Kühlenthal/Martin Zunhamer, Der Passauer Dom und die Deckengemälde Carpoforo Tencallas, 1982 (vergriffen)

13. Dagmar Dietrich, Der Kirchenbau und seine Ausstattung, 1982, 2. Aufl. 1983

14. Das Kurhaustheater in Augsburg-Göggingen, 1982

15. Paul Werner, Der Zwiehof des Berchtesgadener Landes, 1983

16. Der Englische Gruß des Veit Stoß zu St. Lorenz in Nürnberg, 1983

17. Schätze aus Bayerns Erde, 1983

18. Denkmalpflege in Bayern, 75 Jahre Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, 1983 (vergriffen)

19. Hans Maier, Denkmalpflege in Bayern – eine Bilanz 1972–1982/Vierter Mehrjahresplan 1983–1985, 1983 (vergriffen)

20. Michael Kühlenthal, Irsee. Geschichte und Instandsetzung des ehem. Benediktiner-Reichsstifts, 1984 (vergriffen)

21. Farbige Architektur – Regensburger Häuser. Bauforschung und Dokumentation, 1984

22. Rolf Snethlage, Steinkonservierung. Forschungsprogramm des Zentrallabors für Denkmalpflege 1979–1983, 1984

23. Das Südportal des Augsburger Domes – Geschichte und Konservierung, 1984

24. Handwerk und Denkmalpflege, 1984 (vergriffen)

25. Rolf Snethlage/Wolf-Dieter Grimm, Adneter Rotmarmor. Vorkommen und Konservierung, 1984

26. Archäologische Denkmalpflege in Niederbayern – 10 Jahre Außenstelle des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege in Landshut (1973–1983), 1985

27. Die Römer in Schwaben I: Katalog der Jubiläumsausstellung 2000 Jahre Augsburg, 1985 (vergriffen)

28. Die Römer in Schwaben II: Ausstellungsdokumentation der Jubiläumsausstellung 2000 Jahre Augsburg, 1986 (vergriffen)

29. Manfred Schuller, Die Kaskade von Seehof – Bauforschung und Dokumentation, 1986 (vergriffen)

30. Lusus Campanularum. Beiträge zur Glockenkunde, 1986

31. Natursteinkonservierung. Internationales Kolloquium in München am 21./22. Mai 1984, 1985

32. Glaskonservierung, 1985 (vergriffen)

33. Textile Grabfunde aus der Sepultur des Bamberger Domkapitels, 1987 (vergriffen)

34. Umweltbedingte Gebäudeschäden. Eine Bestandsaufnahme der Forschungstätigkeit in der Bundesrepublik Deutschland, 1986 (vergr.)

35. Hans Graßl, Monumente bayerischer Geschichte. Sieben Denkmäler von europäischem Rang, 1987

36. Silvia Codreanu-Windauer, Der romanische Schmuckfußboden in der Klosterkirche Benediktbeuern, 1988 (vergriffen)

37. Bernd-Peter Schaul, Das Prinzregententheater und die Reform des Theaterbaus um 1900. Max Littmann als Theaterarchitekt, 1987

38. Denkmalinventarisation. Denkmalerfassung als Grundlage des Denkmalschutzes, 1989

39. Harald Gieß, Fensterarchitektur und Fensterkonstruktion in Bayern vom ausgehenden 18. Jahrhundert bis zum Ersten Weltkrieg, 1990 (vergriffen)

40. Fritz Buchenrieder, Gefaßte Bildwerke, 1990 (vergriffen)

41. Denkmäler am Münchner Hofgarten. Forschung und Berichte zu Planungsgeschichte und historischem Baubestand, 1988

42. Die Bamberger „Himmelfahrt Mariä" von J. Tintoretto, 1988 (vergriffen)

43. Denkmäler jüdischer Kultur in Bayern, 1994

44. Wolf Schmidt, Das Raumbuch als Instrument denkmalpflegerischer Bestandsaufnahme und Sanierungsplanung, 1989 u. 1993 (vergriffen)

45. Konservierung und Restaurierung von verputzten Mauerflächen, 1990 (vergriffen)

46. Denkmalpflege und Kirche. Jahrestagung 1989 der Vereinigung der Landesdenkmalpfleger in der Bundesrepublik Deutschland, 1991

47. Paul Werner, Der Hof des Salzburger Flachgaus, 1992

48. Das Panorama in Altötting, 1990 (vergriffen)

49. Die Restaurierung der Wallfahrtskirche Vierzehnheiligen, 1990, 2 Bde.

50. Wolf-Dieter Grimm, Bildatlas wichtiger Denkmalgesteine der Bundesrepublik Deutschland, 1990 (vergriffen)

51. Detta und Michael Petzet, Die Hundinghütte König Ludwigs II., 1990

52. Die Barockorgel der Maihinger Klosterkirche, 1991 (vergriffen)

53. Wolf Schmidt, Das Templerhaus in Amorbach, 1991 (vergriffen)

54. Beiträge zur Heimatforschung. Wilhelm Neu zum 70. Geburtstag, 1991

55. Die Wies. Geschichte und Restaurierung/History and Restoration, 1992

56. Beiträge zur Denkmalkunde. Tilmann Breuer zum 60. Geburtstag, 1991

57. Industrie Museum Lauf. Spuren der Industriekultur im Landkreis Nürnberger Land, 1992

58. Forschungen zur Geschichte der Keramik in Schwaben, 1993

59. Helmut Becker, Archäologische Prospektion. Luftbildarchäologie und Geophysik, 1996

60. Michael Petzet, Denkmalpflege heute. Zwanzig Vorträge zu grundsätzlichen Fragen der Denkmalpflege 1974–1992, 1993

61. Hans Zehetmair, Denkmalschutz in Bayern. Zur Verleihung der Bayerischen Denkmalschutzmedaille 1991, 1993

62. Die Deckengemälde der Lindauer Stiftskirche. Rekonstruktion und Restaurierung, 1993

63. Heinrich Habel, Der Marstallplatz in München, 1993

64. Leonie von Wilckens, Der Paramentenschatz der Landsberger Jesuitenkirche Heiligkreuz, 1994

65. Klosterlangheim, 1994

66. Das Buxheimer Chorgestühl, 1994 (vergriffen)

67. Der heilige Alexius im Augsburger Maximilianmuseum, 1994

68. Jagdschlösser Balthasar Neumanns in den Schönbornlanden, 1994

69. Wilfried Lipp/Michael Petzet (Hrsg.), Vom modernen zum postmodernen Denkmalkultus, 1994

70. Michael Petzet/Wolf Koenigs (Hrsg.), Sana'a. Die Restaurierung der Samsarat al-Mansurah/The Restoration of the Samsarat al-Mansurah, 1995

71. Die Restaurierung von Schloß Oberschwappach, 1996

72. Die Restaurierung der Basilika St. Lorenz in Kempten, 1994

73. Holzschutz, Holzfestigung, Holzergänzung, 1995

74. Gerhard Ongyerth, Kulturlandschaft Würmtal, 1995

75. Holzschädlingsbekämpfung durch Begasung/Fumigation as a Means of Wood Pest Control, 1995

76. Brigitte Huber, Denkmalpflege zwischen Kunst und Wissenschaft, 1996

77. Karlheinz Hemmeter, Bayerische Baudenkmäler im 2. Weltkrieg, 1995 (vergriffen)

78. Salzschäden an Wandmalereien, 1996

79. Putzsicherung. Sicherung von Malereien auf gemauerten und hölzernen Putzträgern, 1996 (vergriffen)

80. Rolf Snethlage, Natursteinkonservierung in der Denkmalpflege (Verlag Ernst & Sohn GmbH, Berlin, ISBN 3-433-01248-2), 1996 (vergr.)

81. Katharina Walch/Johann Koller, Lacke des Barock und Rokoko/Baroque and Rococo Lacquers, 1997 (vergriffen)

82. Der Große Buddha von Dafosi/The Great Buddha of Dafosi, 1996

83. Catharina Blänsdorf/Erwin Emmerling/Michael Petzet (Hrsg./Ed.), Die Terrakottaarmee des Ersten Chinesischen Kaisers Qin Shihuang/The Terracotta Army of the first Chinese Emperor Qin Shihuang, 2001

84. Das Antonierhaus in Memmingen, 1996

85. Das Heilige Kreuz von Polling. Geschichte und Restaurierung, 1996

86. König Max I. Joseph. Modell und Monument, 1996

87. Michael Petzet, Die Alte Münze in München, 1996

88. St. Lukas in München, 1996

89. Erwin Emmerling/Cornelia Ringer (Hrsg.), Das Aschaffenburger Tafelbild. Studien zur Tafelmalerei des 13. Jahrhunderts, 1997

90. Susanne Fischer, Die Münchner Schule der Glasmalerei, 1997

91. Gabriele Wimböck, Der Ingolstädter Münsteraltar, 1998

92. Hinterer Bach 3. Bauforschung in Bamberg, 1998

93. Thomas Gunzelmann/Manfred Mosel/Gerhard Ongyerth, Denkmalpflege und Dorferneuerung. Der denkmalpflegerische Erhebungsbogen zur Dorferneuerung, 1999

94. Martin Mach (Hrsg.), Metallrestaurierung/Metal Restoration, 1998

95. Die Schatzkammer von St. Andreas in Weißenburg, 2000

96. Michael Kühlenthal (Hrsg./Ed.), Japanische und europäische Lackarbeiten/Japanese and European Lacquerware, 2000

97. Produkt Denkmal. Denkmalpflege als Wirtschaftsfaktor, 1998

98. Peter Mottner/Martin Mach (Hrsg.), Zinkguß. Die Konservierung von Denkmälern aus Zink, 1999

99. Nikolaus Lang. Spurensicherung, 1999

100. Monumental. Festschrift für Michael Petzet, 1998 (vergriffen)

101. Gerhard Klotz-Warislohner/Martim Saar, Reparatur in der Baudenkmalpflege. Das Bayerische Bauarchiv Thierhaupten, 1999

102. Thomas Gunzelmann/Angelika Kühn/Christiane Reichert, Kulmbach. Das städtebauliche Erbe, 1999

103. Die Gartenkunst des Barock, 1999

104. Konservierung von Wandmalerei, 2001

105. Michael Kühlenthal/Helge Fischer, Petra. Die Restaurierung der Grabfassaden/The Restoration of the Rockcut Tomb Façades, 2000

106. Das Portal der Hl.-Geist-Kirche in Landshut (Arbeitstitel)

107. Heike Fastje/Harald Gieß/Helmut-Eberhard Paulus/Karl Schnieringer, Vom Handelshaus zur Schnupftabakfabrik. Dokumente zur Geschichte zweier Regensburger Patrizierhäuser, 1999

108. Jörg W. E. Fassbinder/Walter E. Irlinger (Hrsg.), Archaeological Prospection. Third International Conference on Archaeological Prospection, 1999

109. Ursula Schädler-Saub, Gotische Wandmalereien in Mittelfranken. Kunstgeschichte, Restaurierung, Denkmalpflege, 2000

110. Michael Petzet, z. A. Presse GK. 25 Jahre Denkmalpflege in Bayern im Spiegel der Presse, 2000

111. The Polychromy of the Terracotta Army of the First Chinese Emperor Qin Shihuangdi (Arbeitstitel)

112. Michael Kühlenthal (Hrsg./Ed.), Ostasiatische und europäische Lacktechniken/East Asian and European Lacquer Techniques, 2000

113. Der Hirsvogelsaal in Nürnberg (Arbeitstitel)

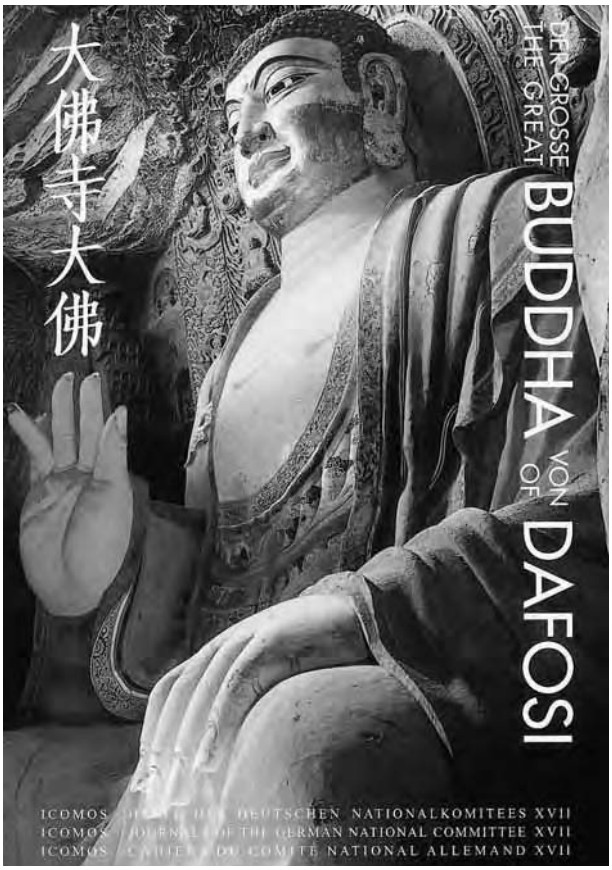
114. Die Alte Kapelle in Regensburg, 2001

**Der Große Buddha von Dafosi**
***The Great Buddha of Dafosi***

**Arbeitshefte des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege, Vol. 82 (ISBN 3-87490-648-5), as ICOMOS Journals of the German National Committeee, Vol. XVII (ISBN 3-87490-610-8), Munich 1996**, 226 pp., b/w ill., 21 col. pl., € 34.77

The publication refers to a project undertaken under the Agreement on Scientific-Technical Cooperation between the Federal Republic of Germany and the People´s Republic of China in which scientists and restorers from both countries were involved: the preservation and restoration of the Great Buddha Temple (Dafosi) near the county seat of Binxian with its figures carved directly out of the rock. The volume presents the results of five years of research and the conservation model developed during this time to preserve the grotto and its three main figures and protect them from further weathering and the threat of earthquakes. It also contains reports of experience with initial restoration work. In addition, some articles by the international team of authors deal with the history of the construction, art and restoration of this sanctuary.

To be obtained from Karl M. Lipp Verlag,
Meglingerstr. 60, D-81477 München,
Fax +49-89-785808-33, e-Mail: info@lipp.de



**Publikationen des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege über die Ergebnisse des Deutsch-Japanischen Forschungsprojektes zur Untersuchung und Restaurierung historischer Lacke**

***Publications of the Bavarian State Department of Historical Monuments about the results of the German-Japanese Research Project of research and conservation of lacquers and varniched surfaces***

Katharina Walch/Johann Koller: Lacke des Barock und Rokoko/*Baroque and Rococo Lacquers, München* 1997, ISBN 3-87490-651-5, 398 pp., b/w ill., 14 col. pl. [out of print] (Arbeitsheft 81)

Michael Kühlenthal (Hrsg./Ed.): Japanische und europäische Lackarbeiten/ *Japanese and European Lacquerware,* München 2000, ISBN 3-87490-703-1, 604 pp., 438 b/w ill., 22 col. pl., € 69,54 (Arbeitsheft 96)

Michael Kühlenthal (Hrsg./Ed.): Ostasiatische und europäische Lacktechniken/*East Asian and European Lacquer Techniques*, München 2000, ISBN 3-87490-710-4, 244 pp., 250 b/w ill., 12 col. pl., € 39,88 (Arbeitsheft 112)