

Museum of the Terracotta Warriors  
and Horses of Qin Shihuang  
Lintong, Shaanxi, PR China

Bayerisches Landesamt für  
Denkmalpflege, Ref. Z5, Zentrallabor  
München

## **Abschlussbericht 2006**

**„Erprobung und Optimierung von Konservierungstechnologien für Kunst-  
und Kulturgüter der Provinz Shaanxi, VR China“**

**Band 4**

***ABSCHLUSSBERICHT 2001-2006***  
***„DIE STEINPANZER“***

***Final Report 2006***

***“Testing and optimising conservation technologies for the preservation of  
cultural heritage of the Shaanxi Province, PR China”***

***Vol. 4***

***Final Report 2001-2006***  
***“The Stone armours”***



**Inhaltsverzeichnis**

	<b>Page</b>
Zusammenstellung der Ereignisse 2006	3
<b>2001 - 2002</b>	
Inhalt / Content	5
Untersuchung des Kalksteins / Examination of the limestone	7
Arbeitstechnologie / Technologie of manufacturing	39
Bericht Arbeitsaufenthalt München 02 / Chinese work report munich 02	51
Konservierung eines Fragmentes in München und Lintong / Conservation of stone armour in Munich and Lintong	57
Praktische Experimente zur historischen, chinesischen Bohrtechnik / Practical tests concerning the historical drilling technique	67
<b>2003</b>	
Improved Excavation Method with Cyclododecane	73
Script Working Stay Munich 2003 - Volatile binding media in restoration	79
Festigungsversuche gebrannter Kalksteinplättchen	87
Porenradienverteilung / Quecksilberporosimetrie	103
<b>2004</b>	
Überprüfung des Festigkeitszuwachses gebrannter Kalksteinplättchen nach Behandlung mit verschiedenen Festigungsmitteln	105
Working report Lintong 2004: Excavation of one stone armour fragment	111
<b>2005</b>	
Bergung einer kompletten Panzerseite mit Cyclododekan	123
Die kupferlegierten Verbindungsdrähte der Steinpanzer – Vergleichende Untersuchungen zur Leistungsfähigkeit und Eignung verschiedener Festigungsmittel	129
Notsicherung gefährdeter Strukturen eines Palastareals der Hanzeit in Xian mit Cyclododekan	135
<b>2006</b>	
Vorbereitung verschiedener Panzerfragmente für die museale Präsentation	139
Steinbearbeitung im Alten China am Beispiel von Jade	145
Zwischenbericht 2006	151



---

## Zusammenstellung der Ereignisse 2006

17. – 26. Feb.                      Arbeitsaufenthalt in China; Teilnehmer: Herr E. Greipel, Herr R. Snethlage, Frau C. Blänsdorf, Frau S. Bucher, Frau B. Oginski, Herr F. Horn; Programmpunkte:
20. – 21. Feb.                      Lenkungsausschusstreffen in Xian
22. – 24. Feb.                      Begutachtung der Steingrotten in Anuyue
21. April – 23. Juli                Ausstellung in der Kunst- und Ausstellungshalle in Bonn:  
„Xian – Kaiserliche Macht im Jenseits  
Grabfunde und Tempelschätze aus Chinas alter Hauptstadt“
24. – 28. April                      Besuch der Chinesischen Delegation in München; Delegations-  
mitglieder: Zhao Rong, Fan Yanping, Wu Yongqi, Yin  
Shenping, Han Jinke, Han Wei, Wang Dongfeng, Wang Liang
23. – 30. Juli                      Arbeitsaufenthalt in China; Teilnehmer: Herr E. Emmerling,  
Frau C. Blänsdorf, Herr M. Kocher; Anlass: Besichtigung und  
Planung
31. Aug. – 21. Okt.                Ausstellung im Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege im  
Rahmen des Wissensspeichers:  
„Chinas Terrakottaarmee“
2. – 29. Nov.                      Arbeitsaufenthalt der Herrn Rong Bo und Zhang Zhijun in  
München
2. Nov. – 14. Dez.                Arbeitsaufenthalt des Herrn Wang Dongfeng in München

## Publikationen

- April  
Katalog zur Ausstellung in Bonn: „Xian – Kaiserliche Macht im Jenseits“. Beiträge zu Terrakottafiguren, Farbfassung und Steinpanzer von Catharina Blänsdorf, Sandra Bucher, Felix Horn, Alexander Schmid, Rolf Snethlage
- August  
The Object in Context: Crossing Conservation Boundaries. Contributions to the Munich Congress, 28 August- 1 September 2006, The International Institute for Conservation (IIC), London 2006:  
Sandra Bucher Fiuza, Duan Qingbo, Wang Dongfeng, Stone armor 2200 years ago: early mass production methods in China, S. 170-176.  
Catharina Blänsdorf, Xia Yin, A colourful world for the Emperor's soul: the polychromy of the terracotta sculptures at Qin Shihuang's burial complex, S. 177-183
- November  
BMBF – Broschüre: „Der Vergangenheit eine Zukunft geben“. Beiträge zur Grabanlage des Qin Shihuang, zu Dafosi, Shuilu'an und zur Magnetometerprospektion

# Konservierung und Restaurierung der Kalksteinpanzer

## Conservation and restoration of the Stone Armours

Sandra Bucher

### TEIL I - UNTERSUCHUNGEN ZUM KALKSTEIN / EXAMINATION OF THE LIMESTONE

#### 1 VERGLEICHENDE UNTERSUCHUNGEN ZUM KALKSTEIN DES PANZERS UND DEM REFERENZMATERIAL FUPING COUNTY LIMESTONE / COMPARISON OF THE LIMESTONE FROM THE FUPING REGION WITH THE ORIGINAL ROCK MATERIAL OF THE STONE ARMOURS

<b>1.1 EINLEITUNG / INTRODUCTION</b>	<b>105</b>
<b>1.2 HISTORISCHE QUELLEN / HISTORICAL SOURCES</b>	<b>105</b>
<b>1.3 PETROGRAFISCHE UNTERSUCHUNGEN / PETROGRAPHIC ANALYSIS</b>	<b>106</b>
1.3.1 Makroskopische Beschreibung / Macroscopic Description	106
1.3.2 Dünnschliffuntersuchung / Thin Sections	106
1.3.3 Raster-Elektronenmikroskopie (REM) / SEM Analyses	109
1.3.4 Röntgendiffraktometrieanalyse / X-Ray Diffraction	110
<b>1.4 ZUSAMMENFASSUNG / ENGLISH SUMMARY</b>	<b>111</b>

#### 2 SCHADENSUNTERSUCHUNG DER BRANDGESCHÄDIGTEN STEINPLÄTTCHEN / ANALYSIS OF DETERIORATION PROCESSES OF THE BURNT LIMESTONE PLATES

<b>2.1 DÜNNSCHLIFFAUSWERTUNG UNTER DEM POLARISATIONSMIKROSKOP / POLARISATION MICROSCOPY</b>	<b>114</b>
<b>2.2 UNTERSUCHUNG DER THERMISCH BEDINGTEN VERÄNDERUNGEN VON TONMINERALIEN / THERMIC CHANGES OF CLAY MINERALS</b>	<b>116</b>
2.2.1 Einleitung / Introduction	116
2.2.2 Methoden / Methods	116
2.2.3 Ergebnis / Results	116
<b>2.3 ZUSAMMENFASSUNG / ENGLISH SUMMARY</b>	<b>118</b>

#### 3 PHYSIKALISCHE KENNWERTE / PHYSICAL PROPERTIES

<b>3.1 PORENRAUM / PORE SPACE</b>	<b>119</b>
3.1.1 Rein- und Rohdichte / Pure and Bulk Density	119
3.1.2 Effektive Porosität / Effective Porosity	119
3.1.3 Porenradienverteilung Quecksilber-Druckporosimetrie / Mercury Porosymeter	120
3.1.4 Zusammenfassung / Summary	120

<b>3.2 FEUCHTEHAUSHALT UND WASSERTRANSPORT / HYDROLOGICAL AND MOISTER TRANSPORT PROPERTIES</b>	<b>121</b>
3.2.1 Wasseraufnahme unter Atmosphärendruck / Water uptake under atmospheric pressure	121
3.2.2 Wasseraufnahme unter Vakuum / Water uptake under vacuum	122
3.2.3 Kapillare Wasseraufnahme, W-Wert / Water uptake coefficient	122
3.2.4 Sorptionsisotherme / Water Sorption Isotherm	124
3.2.5 Hygrische Dilatation / Hygric Dilatation	126
3.2.6 Wasserdampfdiffusionswiderstand / Wet Cup	126
<b>3.3 FESTIGKEIT UND VERFORMUNG / STRENGTH AND DEFORMATION PROPERTIES</b>	<b>127</b>
3.3.1 Biegezugfestigkeit / Tensile Strength	127
3.3.2 Ultraschall (Laufzeitmessung) / Ultrasonic Measurements	129
<b>3.4 ZUSAMMENFASSUNG / ENGLISH SUMMARY</b>	<b>130</b>

## TEIL 2 - ARBEITSTECHNOLOGIE / TECHNOLOGY OF PRODUCTION

### 1 ARBEITSTECHNOLOGIE DER VERKNÜPFUNGSDRÄHTE / PRODUCTION TECHNIQUE OF THE CONNECTING WIRES **131**

1.2 EINLEITUNG / INTRODUCTION	131
2.2 AKTUELLER FORSCHUNGSSTAND (LITERATURERCHE) / PRESENT STATE OF RESEARCH	131

### 2 UNTERSUCHUNG DER VERKNÜPFUNGSDRÄHTE / EXAMINATION OF THE WIRES **133**

### 3 ARBEITSTECHNOLOGIE DER BOHRUNGEN / PRODUCTION TECHNIQUE OF THE DRILLED HOLES **138**

3.1 UNTERSUCHUNG DER BOHRLÖCHER / EXAMINATION OF THE DRILLED HOLES	138
3.2 MÖGLICHE BOHRTECHNIKEN / DRILLING TECHNIQUES	139

### 4 LITERATURVERZEICHNIS / BIBLIOGRAPHY **142**

## TEIL 3 - GERMAN-CHINESE WORK REPORT 2002

### TEMPORARY CONSOLIDATION METHODS WITH CYCLODODECAN FOR ARCHAEOLOGICAL EXCAVATIONS **143**

### COMPARISON OF THE HYGRIC AND MECHANIC PROPERTIES OF THE ORIGINAL LIMESTONE PLATES (STONE ARMOUR) TO FUPING COUNTY LIMESTONE **145**

# 1. Vergleichende Untersuchungen zum Kalkstein des Panzers und dem Referenzmaterial Fuping County Limestone / Comparison of the limestone from the fuping region with the original rock material of the stone armours

## 1.1 Einleitung / Introduction

Schon während der Pilotstudie im Jahr 2000 am bayerischen Amt für Denkmalpflege, sowie Seitens der chinesischen Partner, wurden verschiedene Kalksteine ausgewählt, die dem Original entsprechen könnten.

Von deutscher Seite aus kam für Klebversuche zunächst Aachener Blaustein zum Einsatz. Von China wurden später zwei Materialproben zur Verfügung gestellt. Dabei handelt es sich um:

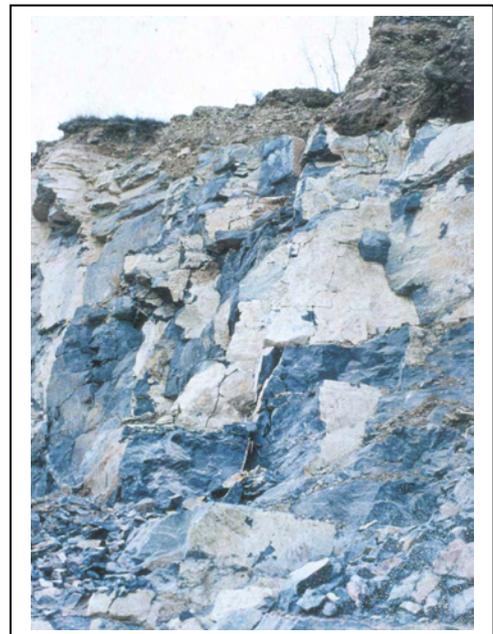
1. *Fuping-County-Limestone I* ungeschichtet,
2. *Fuping-County-Limestone II* geschichtet.

Diese sollten auf ihre Ähnlichkeit hin untersucht werden. Die genaue Bestimmung des Materials, sowie dessen physikalisch-chemische Eigenschaften, sind für spätere konservatorische und restauratorische Maßnahmen grundlegend. Sie sind notwendig, um vergleichende Versuchszyklen zur Erstellung eines adäquaten Restaurierungskonzeptes durchführen zu können.

Der Arbeitsaufenthalt in Lintong im Herbst 2001 konnte unter anderem dazu genutzt werden, den historischen Steinbruch des *Fuping County Limestones* ausfindig zu machen. Vorort wurden genügend Bohrkern entnommen, um diese in München auf ihre Ähnlichkeit mit dem historischen Material hin zu vergleichen.

Neben optischen Untersuchungen an verschieden präparierten Dünnschliffen unter dem Polarisationsmikroskop und am Rasterelektronenmikroskop, erfolgte die Materialbestimmung mittels semi-quantitativer Röntgendiffraktometrie.

Abb. 1: Bruch des geschichteten Kalksteines im Gebiet Fuping County



## 1.2 Historische Quellen / Historical Sources

Aus verschiedenen historischen Quellen geht hervor, dass schon zu frühen Zeiten Kalkstein aus dem Gebiet *Fuping County* gewonnen wurde. Es handelt sich um eine langgezogene Bergkette, das Beishan-Gebirge, ca. 70 km nördlich von Lintong, die sich von *Gan Quan* über *Baoji* bis nach *Hancheng* erstreckt. Das aus der westlichen Han-Dynastie (145-90 v.Chr.) stammende Dokument „*Shiji Qin Shihuang benji*“ (Aufzeichnungen der Historiker) des Sima Quian, geschrieben ca. 90v.Chr., berichtet, wie für die Errichtung des Mausoleums Steine aus den „nördlichen Bergen“ abgebaut wurden. Mit ihnen ist das Gebiet von *Fuping County* gemeint.

In poetischer Form beschreibt der „*Bericht von absonderlichen Dingen*“ (Bowu zhi) von Zang Hua (232-300 n. Chr), wie die Herrscher der Qin-Zeit., Werksteine von *Ganquan* (heutige Kreisstadt Chunhua, Provinz Shaanxi) orderten.

Der „*New Tang History Record*“ (*Xin tangshu*), verfasst von Qu yang, beinhaltet eine Auflistung verschiedenster Baumaterialien. Eine genaue Beschreibung befasst sich damit, welches Gestein für welche Arbeiten, sei es für konstruktive oder künstlerische Zwecke, am besten geeignet ist. Darüber hinaus wird von der großen Gesteinsvielfalt der nördlichen Berge berichtet und ganz besonders von der guten Verarbeitbarkeit der Steine aus dem Gebiet *Fuping County*.

### 1.3 Petrografische Untersuchungen / Petrographic Analysis

#### 1.3.1 Makroskopische Beschreibung / Macroscopic Description

Sowie bei den originalen Panzerplättchen, als auch bei *Fuping County Limestone II*, handelt es sich um einen braungrau bis dunkelgrau geschieferten Kalkstein (Plattenkalk) mit calcitisch verfüllten Klufrissen. Charakteristisch ist die etwa parallel zur Schichtung verlaufende Schieferung, wodurch eine einfache Aufspaltung in verhältnismäßig dünne Plättchen (ca. 3-5mm) möglich ist. Die Spaltflächen zeichnen sich dunkel ab und gehen leicht ins Bräunliche. Diese Abplattung ist bei der Varietät *Fuping County I* nicht erkennbar.

#### 1.3.2 Dünnschliffuntersuchung / Thin Sections

##### Originales Steinmaterial ungebrannt:

Selbst unter dem Polarisationsmikroskop zeigt das sedimentäre Gefüge der originalen Panzerfragmente keinen sichtbaren Porenraum.

Das calcitische Bindemittel ist geschichtet, extrem feinkritisch und nur partiell mikrosparitisch bis sparitisch (siehe Abb. 2). Einzelne Lagen sind bituminös, was dem Gestein die dunkle Farbe verleiht.

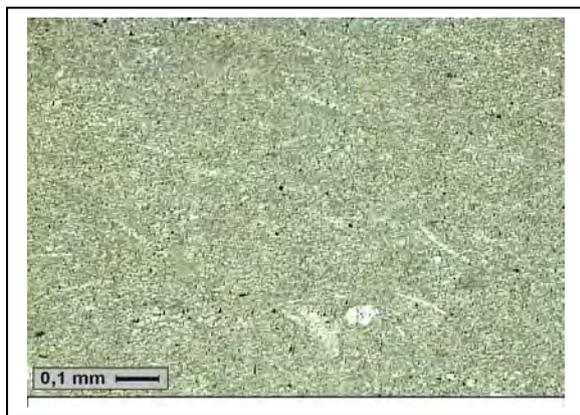


Abb. 2: Gesamtaufnahme feinkritischer Kalkstein (SA-001-99)

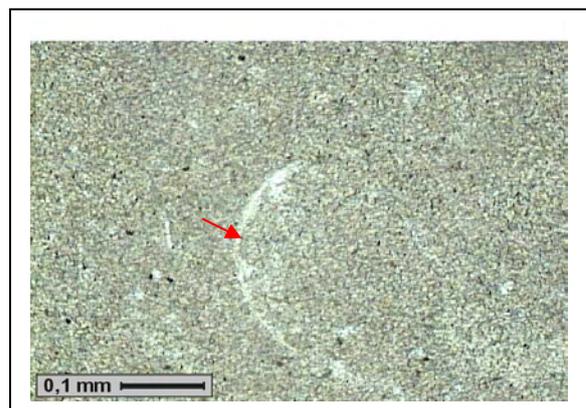


Abb. 3: Fossilrest (SA-001-99)

Nur vereinzelt sind schwach erkennbare Fossilreste festzustellen (siehe Abb. 3).

Die Calcifizierung der schichtparallelen Öffnungsfugen (Rekristallisation) lief postgenetisch ab (Abb. 4 u. 5).

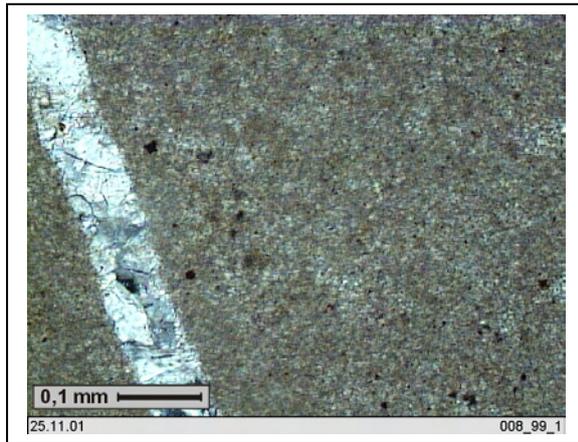


Abb. 4: Mikritisches Material mit calcitsicher Kluffüllung (gekreuzte Nicols)

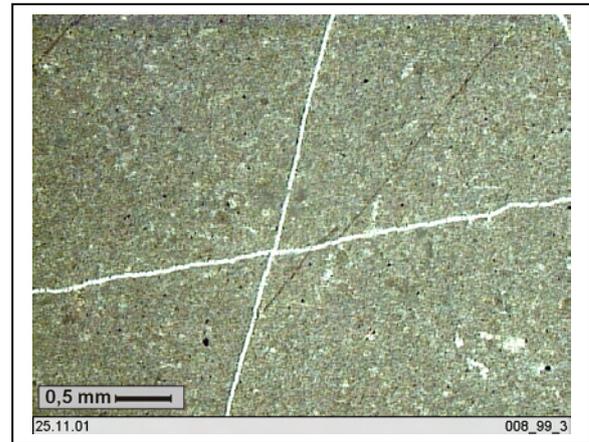


Abb.5: Gekreuzte Kluffüllung der genetisch bedingten Entlastungsrisse (SA-008-99)

Anhand dieser Ergebnisse kann das Gestein als Mikrit, d.h. Komponenten unter 1% (FOLK) oder als Mudstone mit kalzitisch verfüllten Klüften (DUNHAM), d.h. weniger als 10% Komponenten, klassifiziert werden.<sup>1</sup>

#### Vergleich originales Material mit Fuping County Limestone:

Unter dem Polarisationsmikroskop betrachtet zeigt sich eine starke Ähnlichkeit zwischen dem geschichteten Kalkstein - *Fuping-County-Limestone II*- und dem Original. Beide sind sehr dicht, extrem feinmikritisch und geschichtet (Abb. 6).

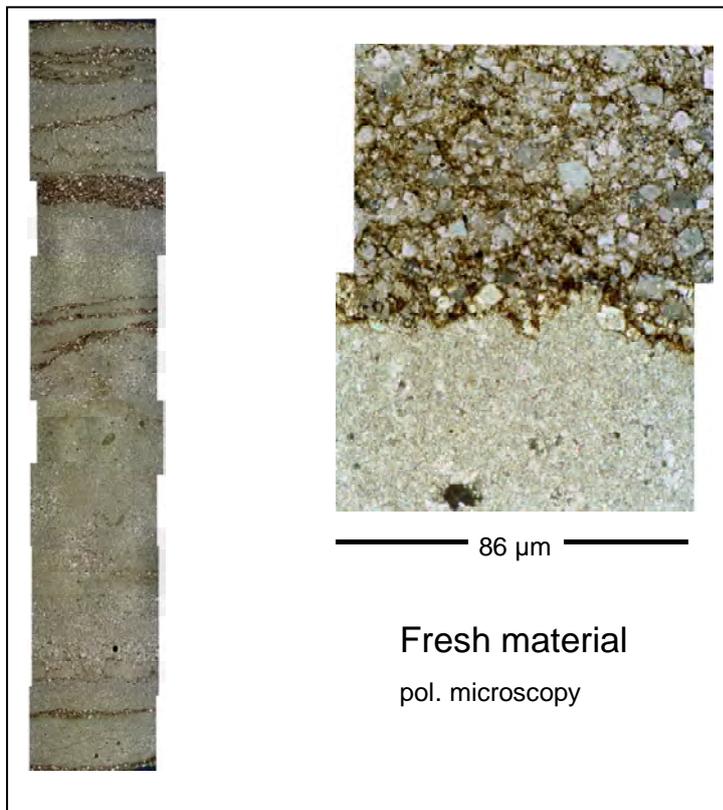


Abb. 6: Fuping County geschichtet

<sup>1</sup> Vgl. Grimm 1990, S.53f

Als wesentliches Unterscheidungsmerkmal bestimmen beim *Fuping County Limestone II* entscheidend mehr sparitische Bereiche den Kornverband, als bei dem originalen Material (Abb. 7 u. 8).

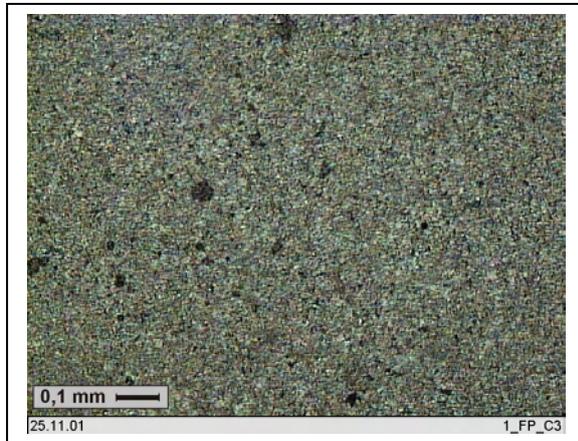


Abb. 7: Fuping County Limestone II; Feinmikritischer Bereich der Wechsellagerung

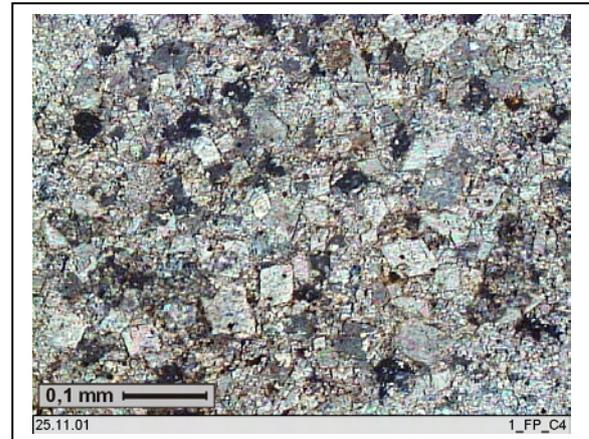


Abb. 8: Fuping County Limestone II; Grobmikritischer - sparitischer Bereich der Wechsellagerung

Die trotz aller Ähnlichkeit bestehenden Differenzen sprechen nicht dagegen, dass es sich tatsächlich um dieselbe Gesteinsvarietät handelt. Sie können z.B. genetisch bedingt, beispielsweise durch unterschiedliche Sedimentschüttungen, engräumig entstanden sein und aus verschiedenen Lagen desselben Steinbruchs stammen.

Im Vergleich zu *Fuping County Limestone I* sind die Unterscheidungsmerkmale bedeutend größer. Bei diesem ist weder eine Schichtung, noch ein geregelter Aufbau erkennbar (Abb. 9 u. 10).

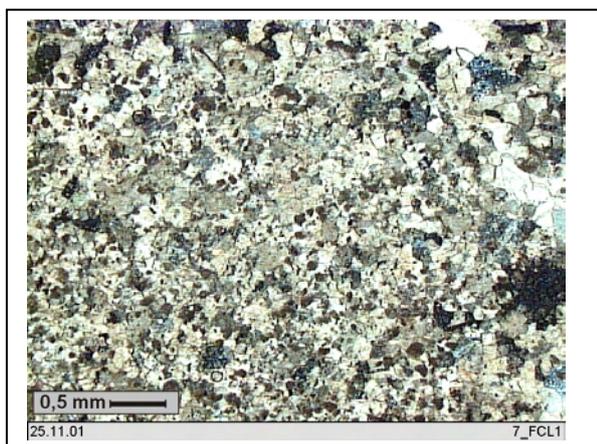


Abb. 9: Fuping County Limestone; regelloser grobkristalliner Bereich (Nicols Aufnahme)

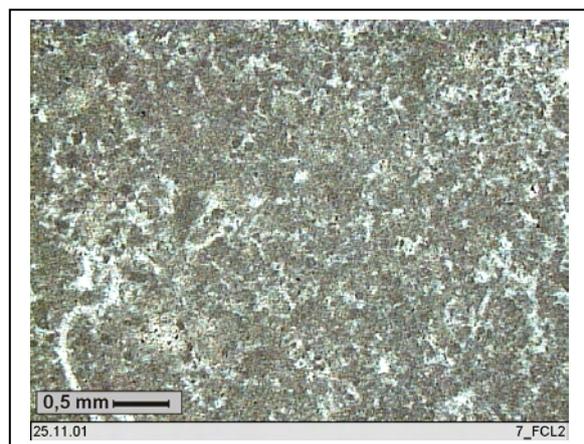


Abb. 10: Fuping County Limestone I; regelloser feinkristalliner Bereich

Der anthrazitfarbene Kalkstein besitzt eine regellose, eher knollige Textur und ist nicht plattig aufspaltbar. Er bleibt als mögliches Referenzmaterial ausgeschlossen und wird in weiteren Versuchsreihen nicht mehr herangezogen.

### 1.3.3 Raster-Elektronenmikroskopie (REM) / SEM Analyses

Vergleich originales Material (gebrannt und ungebrannt) mit Fuping County Limestone geschichtet:

Sämtliche rasterelektronische Untersuchungen wurden am geologischen Institut der TU-München durchgeführt. Die Beschichtung der Proben erfolgte durch eine Goldbedämpfung. Insgesamt wurden je drei Aufnahmen des frischen Referenzmaterialies, des ungebrannten und des gebranntem Originalmaterial bei gleicher Vergrößerung gemacht und miteinander verglichen (Abb. 11-19).

**Referenzmaterial:**

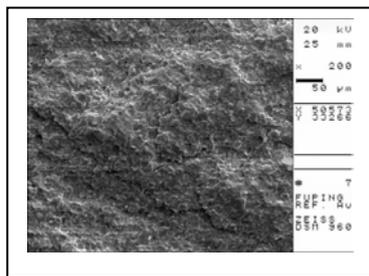


Abb. 11: Fuping County II (200x)

**Original ungebrannt:**

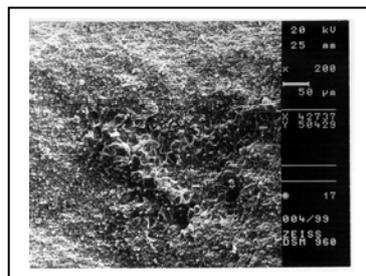


Abb. 12: SA 004/99 (200x)

**Original gebrannt:**

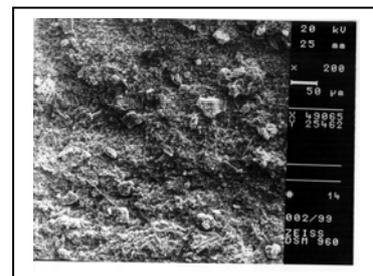


Abb. 13: SA 004/99 (200x)

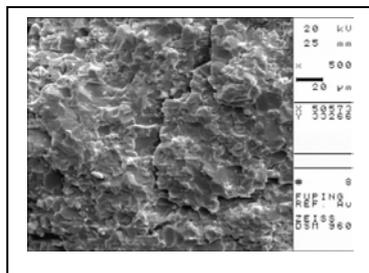


Abb. 14: Fuping County II (500x)

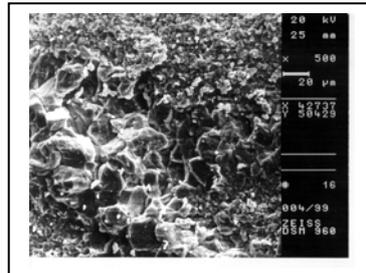


Abb. 15: SA 004/99 (500x)

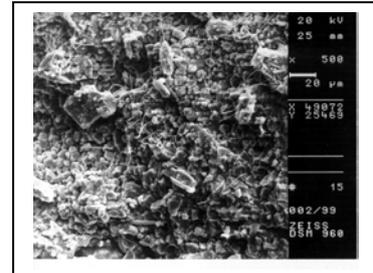


Abb. 16: SA 004/99 (500x)

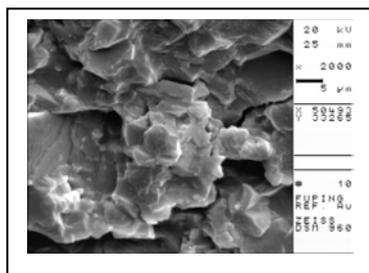


Abb. 17: Fuping County II (2000x)

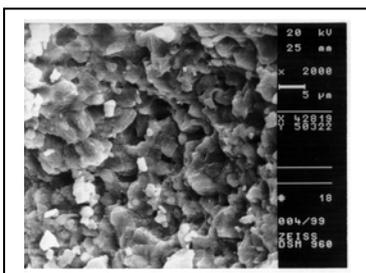


Abb. 18: SA 004/99 (2000x)

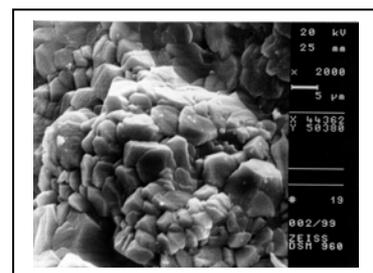


Abb. 19: SA 004/99 (2000x)

Das frische Material des Fuping County Limestone zeigt starke Ähnlichkeiten mit dem ungebrannten Originalmaterial. Beide zeigen scharfkantige, plattig bis aufgeschuppte, spatige Formen (Romboeder), wobei das frische Material deutlich gröber ist. Vor allem bei starker Vergrößerung sind die Verwitterungsspuren des originalen Materialies durch die lange Erdlagerung nicht zu übersehen. Auch ist die hohe Dichte des Materials sichtbar.

Tonmineralien sind nur schwer und ohne System zu erkennen. Nur an einer Stelle des frischen Materials konnten hexagonale Plättchen (Silikat) ausgemacht werden (Abb. 20).

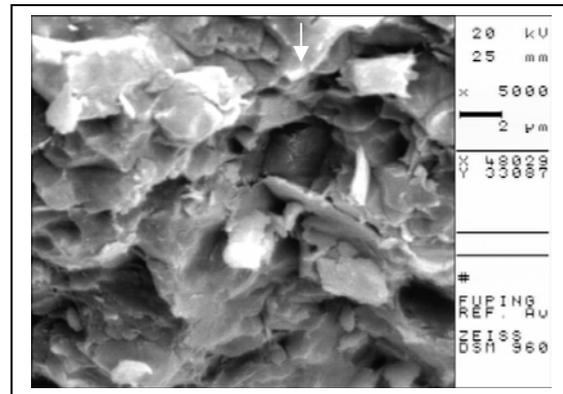


Abb.20: Tonminerale

Die gebrannten weißen Originalplättchen weisen eine etwas größere Struktur als die ungebrannten auf. Dies unterstreicht die Annahme (siehe Dünnschliffe), dass die starke Hitzeentwicklung eine Kristallvergrößerung verursachte. Im Gegensatz zu den glasartig geschmolzenen ungebrannten Material zeichnen sich hier nun die Korngrenzen deutlich ab. Zum Teil machen die Romboeder einen gefritteten Eindruck (Abb. 19). Auch der Porenraum scheint durch die entstandenen Mesoporen (2-5 µm), bzw. durch die interkristalline Porosität, vergrößert. Die Porosität des ungebrannten Materials wird ausschließlich durch wenige Risse oder Lösungsporen bestimmt. Der Lösungsporenanteil des Originals ist dabei etwas größer als bei dem frischen Material. (siehe dazu auch Kap. 2)

### 1.3.4 Röntgendiffraktometrieanalyse / XRD Analyses

Analyseergebnisse der Röntgendiffraktometrie dienen zur qualitativen und semiquantitativen Untersuchung kristalliner Festkörper. Trotz der einzukalkulierenden Fehlerquote von ca. 5-10% der semiquantitativen Bestimmung, kann diese ein wichtiger Anhaltspunkt sein. Durch die tendenzielle Verteilung von Mineralien innerhalb einer Probe, können schon wichtige Vergleichswerte erzielt werden.

Die Untersuchung des originalen Materials und der Referenzmaterialien *Fuping County II*, soll über deren Zusammensetzung und mögliche Ähnlichkeiten Aufschluss geben.

Analyseergebnis:

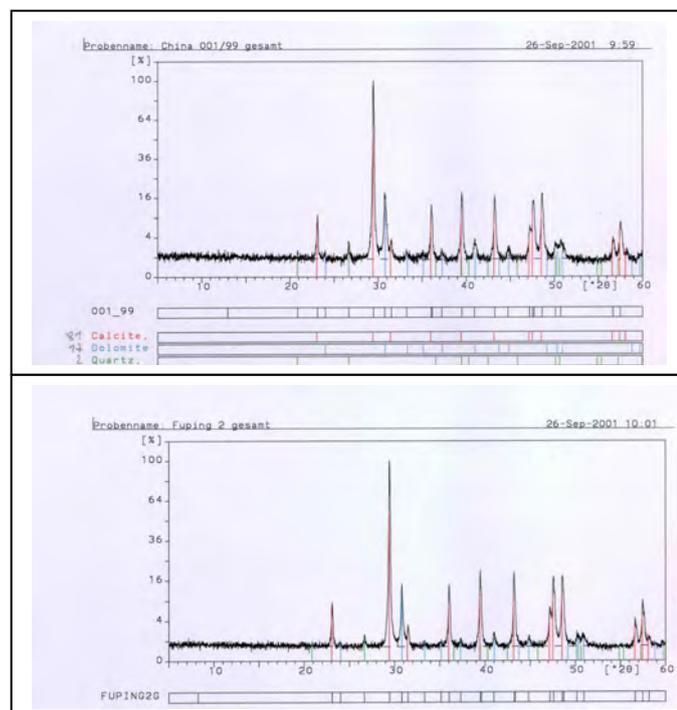
#### 1. Dunkelgrauer Kalkstein (originale Probe 001/99)

Calcit	ca. 81%
Dolomit	ca. 17%
Quarz	ca. 2%

#### 2. Fuping County Limestone II

Calcit	ca. 86%
Dolomit	ca. 13%
Quarz	ca. 1%

Abb. 21 u. 22: Vergleichsdiagramme der semiquantitativen Röntgendiffraktometrie von Probe 001/99 und Fuping County Limestone II



Anhand der beiden Diagramme und der sehr ähnlichen quantitativen Mineralienzusammensetzung der Gesteine, konnte das Ergebnis der Dünnschliffauswertung bestätigt werden.

#### ***1.4 Zusammenfassung / Summary***

Nach den vorhergegangenen Untersuchungen kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem für die Panzerplättchen verwendeten Material hauptsächlich um einen aus dem Beishan Gebirge abgebauten, geschichteten Fuping County Limestone handelt. Es ist ein extrem dichter, braun- bis dunkelgrauer Kalkstein mit plattiger Absonderung (Plattenkalk). Durch die etwa parallel zur Schichtung verlaufende Schieferung ist eine einfache Gewinnung von verhältnismäßig dünnen Plättchen möglich.

Bei Untersuchungen unter dem Polarisations- und Rasterelektronenmikroskops konnten weitgehend übereinstimmende Charakteristiken bestimmt werden. Sowohl die Proben der Panzerplättchen, als auch die der Bohrkerne, zeigen ein calcitisch, extrem mikritisches und partiell mikrosparitisch bis sparitisches Bindemittel. Die einzelnen Lagen sind bituminös, der Porenraum ist nicht erkennbar.

#### ***English Summary***

In the above chapter the laminated limestone plates of the armours were compared with laminated limestone from the *Beishan* mountains in Fuping County. Ancient Chinese literature mentions that the *Beishan* mountains are the origin of stones and that these were used for artistic works and building material.

For the comparison original material and drill cores - extracted from the quarry at the Fuping County - were used. The following investigations were carried out with microscopic thin-section analysis, scanning electron microscopy examinations and x-ray diffractions.

The results show in both cases: very compact micritic limestone with some microsparitic to sparitic areas, pore space not visible, characteristic areas and veins of diagenetic recrystallisation.

The very similar composition of the stones is showed by the results of the x-ray diffraction: 80-86% calcite, 13-17% dolomite and 1-2% quartzite.

After the evaluation of the analysis we can assume that the newly extracted stone samples correspond to the original material. This allows the use of the limestone from the Fuping County for testing different conservation methods and restoration products as consolidates and gluing.

## 2 Schadensuntersuchung der brandgeschädigten Steinplättchen / Analysis of deterioration processes of the burnt limestone plates

### 2.1 Dünnschliffauswertung unter dem Polarisationsmikroskop / Polarisation Microscopy

Die brandgeschädigten, weißen Kalksteinplättchen zeigen unter dem Polarisationsmikroskop eine große Anzahl schichtungsparalleler Risse. Es ist anzunehmen, dass diese Aufspaltung thermisch bedingt ist. Innerhalb dieser Öffnungen kam es in Verbindung mit Feuchtigkeit zu Lösungs- und Rekristallisationsprozessen.

Deutlich zu sehen ist die Kluftverfüllung durch rekristallisierten Calcit (siehe Abb. 23 u. 24). Neben der Entstehung von Klüften ist in manchen Bereichen das Gefüge durch feine Mikrorisse aufgegliedert (Abb. 26).

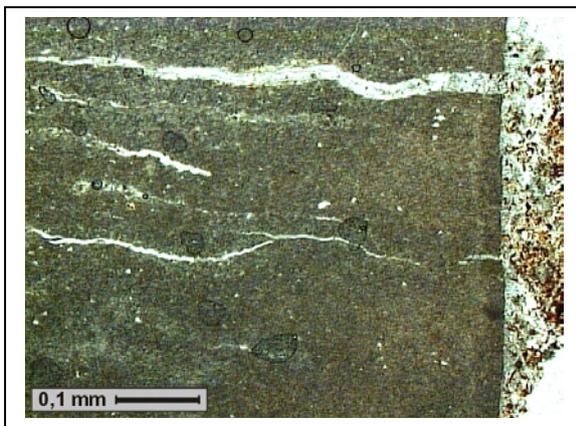


Abb. 23: Durch Brand verursachte schichtparallele Aufspaltung (helles Rissssystem) (SA-002-99)

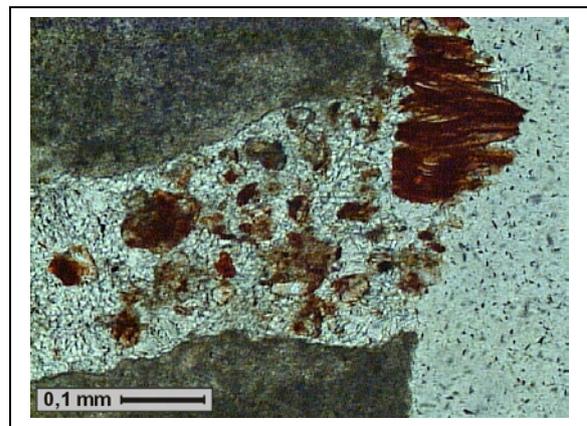


Abb. 24: Kalzifizierung (Rekristallisierung) in schichtungsparalleler Dehnungskluft (SA-002-99)

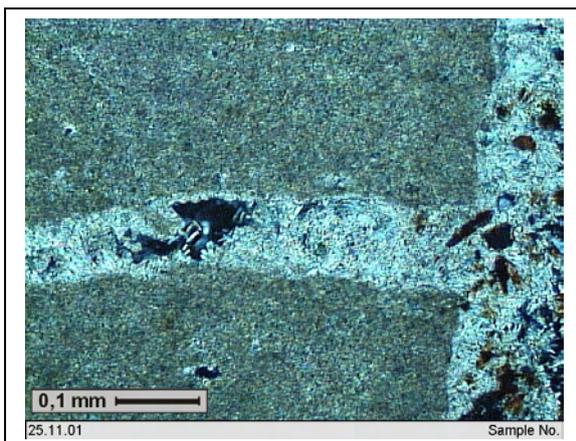


Abb. 25: Kalzifizierung (Rekristallisierung) in schichtungsparalleler Dehnungskluft (SA-002-99), (Aufnahme unter gekreuzten Nicols)

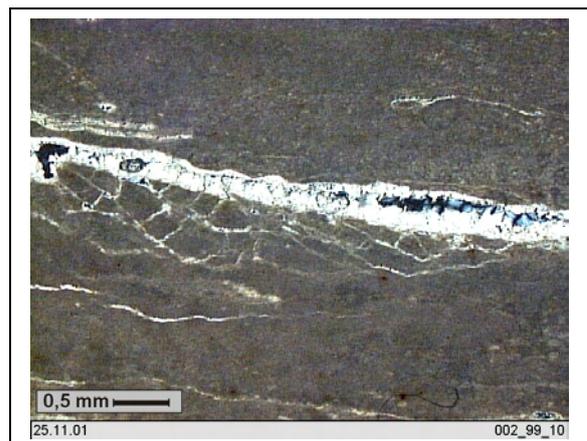


Abb. 26: Aufgegliedertes Gefüge durch feines Rissystem entlang der Dehnungsklüfte (SA-002-99)

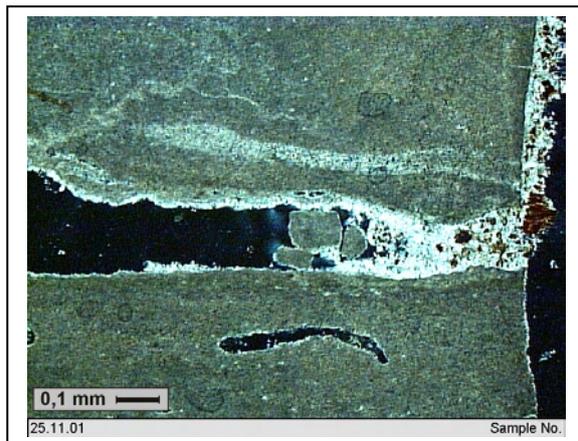


Abb. 27: Rekristallisierung in schichtungsparallelen Dehnungsklüften, (Aufnahme unter gekreuzten Nicols)

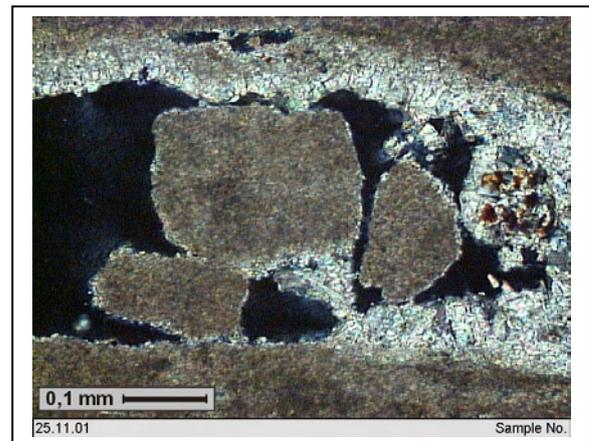


Abb. 28: Detail, Rekristallisierung in schichtungsparalleler Dehnungskluft, (Aufnahme unter gekreuzten Nicols)

Plättchen mit aufliegender Erd-Sinterkruste zeigen, dass auch diese durch den Brand verändert wird. Die Kontaktfläche zwischen Kruste und Plättchenoberfläche ist rotbraun eingefärbt (Abb. 29 u. 30).

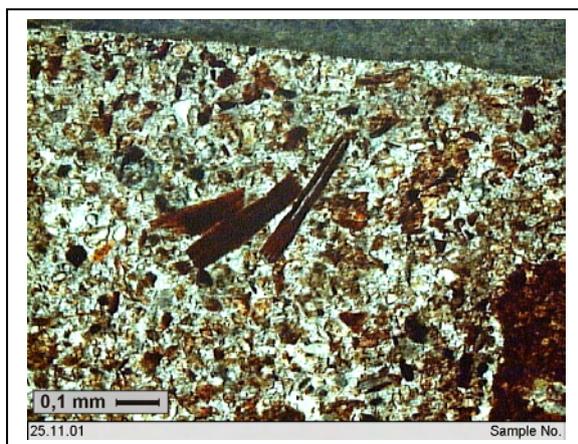


Abb. 29: Ausschnitt aus der Kruste mit Partikel (Aufnahme unter gekreuzte Nicols) SA-002-99

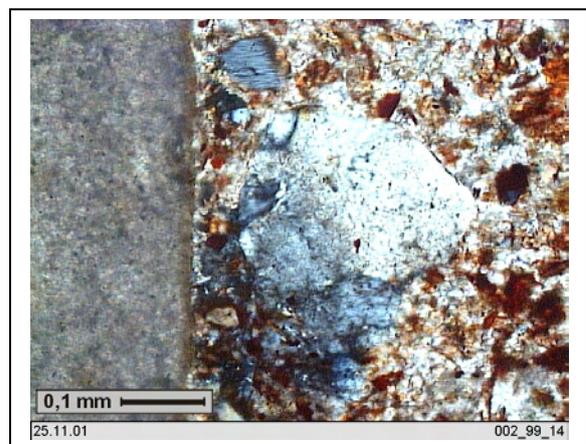


Abb. 30: Detail Kruste (Aufnahme unter gekreuzten Nicols), rote Verfärbung entlang Oberfläche (SA-002-99)

Unter gekreuzten Nicols ist von innen, Richtung Kruste, eine Materialverdunkelung erkennbar. Diese Farbveränderung kann möglicherweise durch einen erhöhten Kohlenstoffanteil an der Brandkontaktfläche, oder durch die Hitze verursachte Veränderung des Porenraums entstanden sein (Abb. 31).

Die dunklen, kreisrunden Abzeichnungen lassen auf Wurmlöcher schließen.<sup>2</sup>

<sup>2</sup> K. Rapp, frdl. mündl Mittlg. 2002

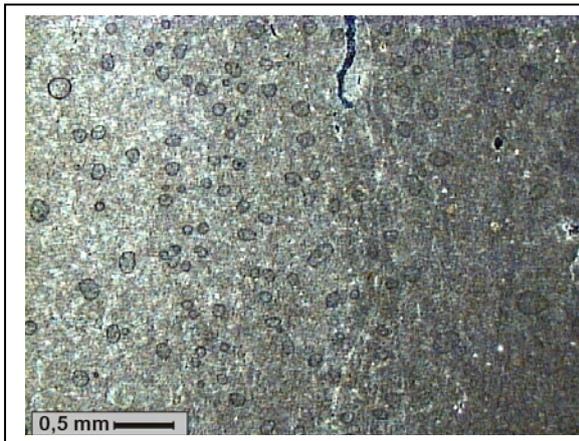


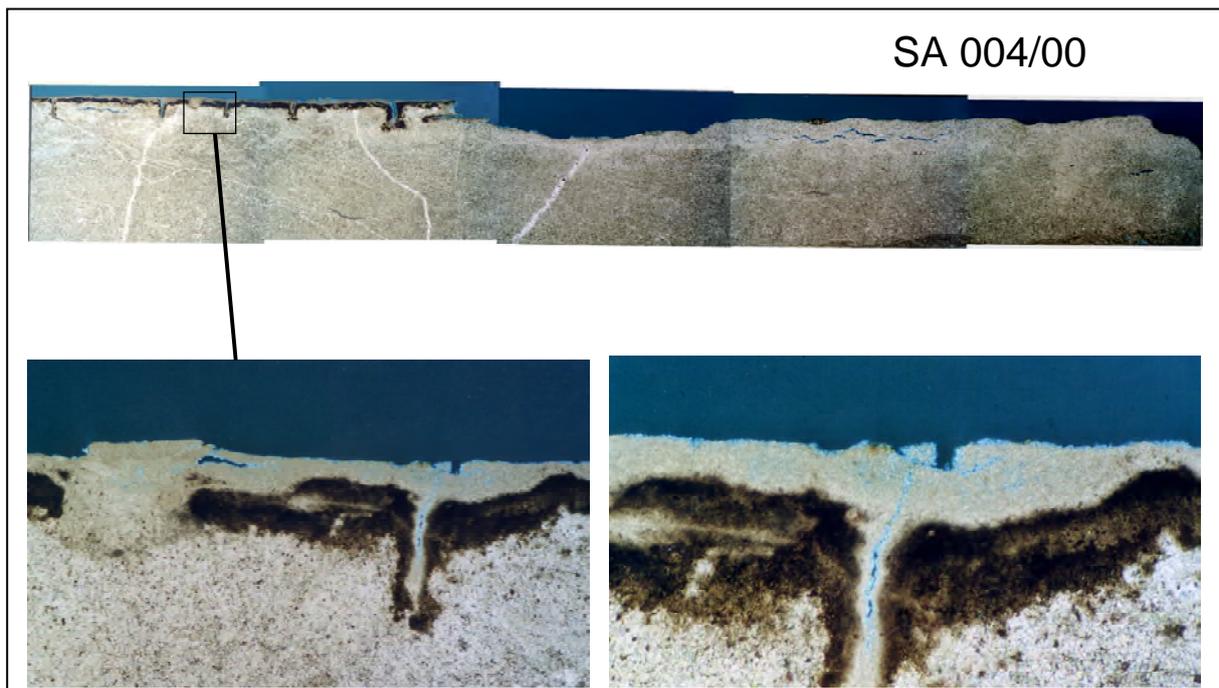
Abb. 31: Verdunkelung in Richtung Oberfläche und Wurmlöcher (gekreuzten Nicols) SA-002-99

Bei der Betrachtung der Dünnschliffe von grauen Kalksteinplättchen mit hellgrauer bis weißlicher Marmorierung (SA 004/99 sowie SA 004/00) wird klar, dass diese Verfärbung ebenfalls durch den Brand hervorgerufen wurde und ursprünglich nicht dem Erscheinungsbild der Kalksteinvarietät entspricht (Abb. 32).



Abb. 32 a u. b.: Marmoriertes Kalksteinplättchen und Dünnschliff

Anhand der Dünnschliffe wird sichtbar, dass sich die Weißverfärbung nur an der Oberfläche abgespielt hat. Es ist davon auszugehen, dass diese weiße Auflage durch thermische Belastung entstand und nicht Merkmal der Gesteinsvarietät ist.<sup>3</sup>



<sup>3</sup> Klemm, frdl. mündl. Mittlg. 2001

Des Weiteren konnte ein anderes, durch den Brand entstandenes Schadensbild ausgemacht werden. Durch die thermisch induzierte Neubildung von Calcitkristallen (Versinterungseffekt) dehnen sich diese stark aus. Die weitgehende Verdoppelung des Kristallvolumens führt zu Rissen und Brüchen innerhalb des Kristallgefüges (Abb. 33 u. 34).

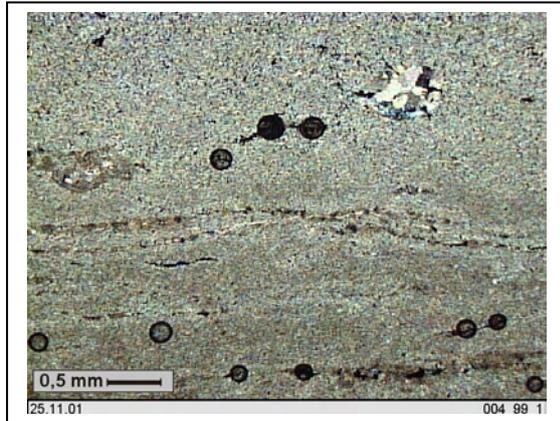


Abb. 33: Übersichtsaufnahme der durch Hitze neugebildeten Calcitkristalle (Versinterungseffekt), (gekreuzte Nicols) SA-004-99

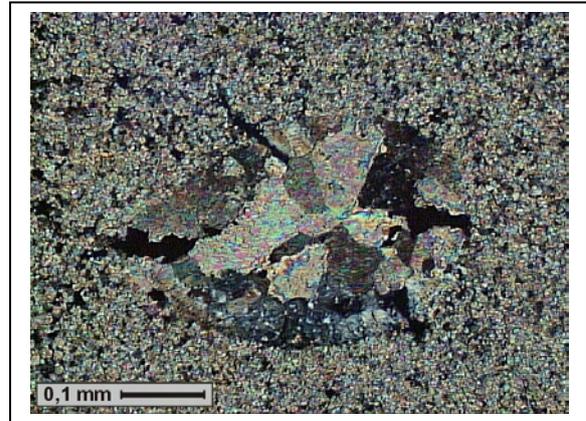


Abb. 34: Detailaufnahme der neugebildeten Calcitkristallen (Volumenvergrößerung), (gekreuzte Nicols) SA-004-99

## 2.2 Untersuchung der thermisch bedingten Veränderungen von Tonmineralien / Thermal changes of clay minerals

### 2.2.1 Einleitung / Introduction

Anhand von Analysen der Tonmineralien von gebranntem und ungebranntem Gestein wird erhofft, Aussagen über die jeweilige Brandtemperatur der Kalksteinplättchen treffen zu können.

Der Brennvorgang kann zu einer thermischen Umwandlung der einzelnen Mineralien selbst oder zu einer Reaktion zwischen den verschiedenen Mineralarten eines Tones führen. Das thermische Verhalten der verschiedenen Tonmineralien ist spezifisch, d.h. nur bei ganz bestimmten Temperaturen oder Temperaturbereichen treten diese materialverändernden Vorgänge auf.

Das thermische Verhalten des Gesteins und seiner Mineralien wird mittels XRD und Differenzialthermoanalysen (DTA) untersucht. Die DTA wird derzeit noch an der Materialprüfanstalt in Bremen ermittelt. Weiterführende Literatur zu diesem Verfahren findet man in „Keramik, Allgemeine Grundlagen und Eigenschaften“.<sup>4</sup>

### 2.2.2 XRD-Analysen

Die Untersuchung vorhandener Tonmineralien, zunächst am frischen Material des Fuping County Limestones, erfolgte mittels XRD-Analysen.

Anschließend sollten vergleichende Untersuchungen an originalem Material durchgeführt werden. Folgende Proben wurden dafür bestimmt:

- SA - 004/99 graues, ungebranntes Plättchen
- SA - 002/01 gebrannt - weiß
- SA - 002/99 gebrannt - weiß
- 01-sehr stark gebrannter Stein, z.T. in Pulver zerfallen

### 2.2.3 Ergebnis / Results

Erste XRD - Untersuchungen des frischen Fuping County Limestone zeigten nur einen sehr geringen Anteil von Tonmineralien. Festgestellt werden konnte ein ca. 1%iger Anteil an Illit.

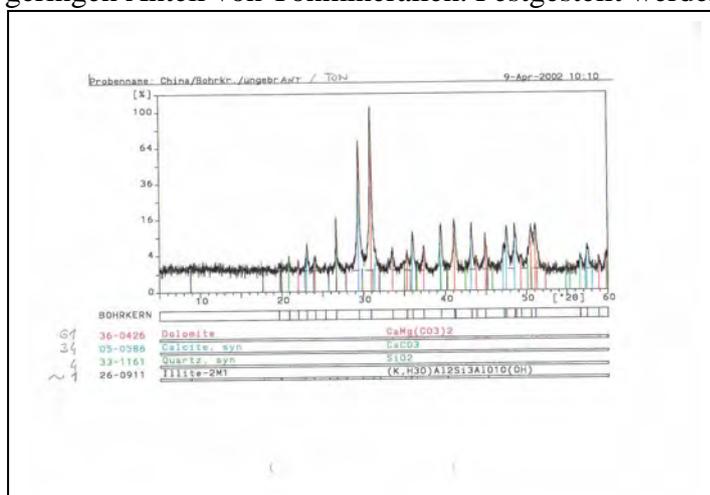


Abb. 35: Untersuchung von Tonmineralien mittels XRD Analysen, Fuping County Limestone frisch

<sup>4</sup> Salmang et al. 1982, S. 217

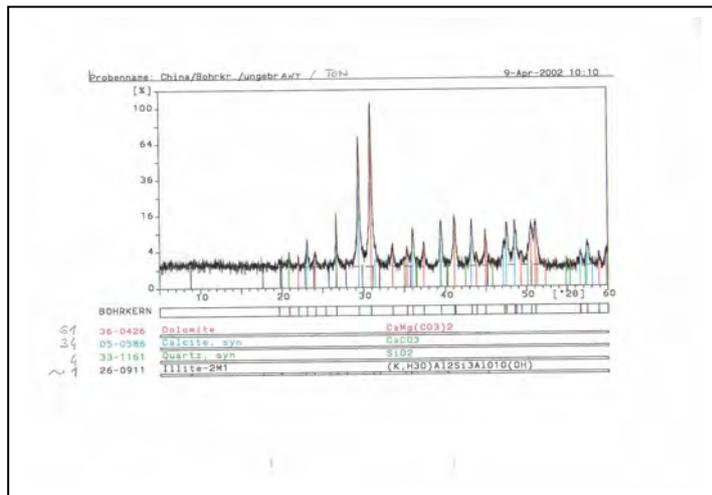


Abb. 36: Untersuchung von Tonmineralien mittels XRD Analysen, Detail Fuping County Limestone frisch

Illite lassen sich von der Gruppe der Glimmer ableiten. Sie entstehen durch deren Verwitterung, indem in die Struktur H-Ionen und H<sub>2</sub>O an die Stelle der Alkaliionen treten und werden auch als Hydroglimmer bezeichnet. Im Gegensatz zu den Glimmern, ist auch die Packungsfolge der Schichtpakete des öfteren gestört.

Bei thermischer Einwirkung spalten Glimmerminerale die OH-Gruppen erst bei relativ hohen Temperaturen ab. Illite zeigen in der DTA - Kurve schon endotherme Effekte bei ca. 100, 500 und 850°C.

Bei 100°C kommt es zur Abgabe des adsorbierten Wassers. Zwischen 450 und 550°C werden wegen der gestörten Struktur schon die OH-Gruppen abgespalten. Diese „entwässerte“ Struktur bleibt bis ca. 850°C erhalten, danach beginnt eine Phasenneubildung. Diese Neubildung kann sehr variabel ausfallen. Meistens tritt zunächst eine Spinellphase auf, ab 1200°C bildet sich, je nach Zusammensetzung, Mullit oder andere Phasen wie, z.B. Korund, Cordierit, Leucit oder Feldspat.<sup>5</sup>

Die Schwierigkeit bei der Auswertung liegt auch darin, dass reiner Illit praktisch nicht vorkommt, sondern meist in Verbindung mit anderen Tonmineralien. Bei höheren Temperaturen reagieren diese untereinander und bilden Eutektika. Aus diesem Grund weichen die tatsächlichen Phasenumwandlungen gebrannten Glimmers und Illite vielfach von den zu erwartenden Phasenumwandlungen ab.<sup>6</sup>

Leider konnten die Analysen der gebrannten Steinplättchen zu keinem Ergebnis führen. Da der Tonmineralanteil des ungebrannten Materials bei nur einem 1% liegt, sind weitere Untersuchungen mittels Extraktion nicht erfolgsversprechend und werden deshalb vorerst zurückgestellt.

### 2.3 English Summary

The purpose of this chapter is to analyse the damages of the stone plates related to the temperature in order to be able to understand its mechanism and influences on the material properties. In addition, it was not clear if the varieties of limestone, which primarily differ in their grey value, is caused by high temperatures.

<sup>5</sup> Salmang et al. 1982, S.222ff

<sup>6</sup> Vgl. Jasmund et al. 1993, Kap. 4

Series of thin sections of the original burnt limestone were examined to detect structural failings. The thin sections demonstrate that the temperature-dependent material changes, such as the expansion from quartzite crystals, the formation from micro fissures, as well as the colour changes were due to the fire.

Latter we focused on the analysis of clay minerals and their behaviour in relation with fire. This minerals have a very specific response to thermal influence, passing through different phase transitions. Analysing the different mineral phases of the burnt stone samples to determinate the specific burning temperature of each plate. But the x-ray diffraction diagram only shows less than 1% of clay minerals, in this case illite (some type of mica). Due to the little amount of clay it was not possible to make further investigations.

In the meantime Differential Scanning Calorimeter (DSC) analysis is going to be carried out.

### 3 Physikalische Kennwerte / Physical Properties

Die physikalischen Kennwerte wurden an den Bohrkernen des frischen Fuping County Limestones und so weit wie möglich, an Materialproben der originalen Steinplättchen durchgeführt. Dabei wurde zwischen gebrannten und ungebrannten Material unterschieden.

Die folgenden Untersuchungen sind in die 3 Themenkomplexe unterteilt:

- Porenraum
- Feuchtehaushalt
- Festigkeit

Die Beschaffenheit dieser Kennwerte bestimmen im Wesentlichen die Materialeigenschaft und das Verwitterungsverhalten eines Gesteins.

Von ihnen abhängig ist zudem die Art der auszuwählenden Konservierungsmitteln, deren Menge und Viskosität.

#### 3.1 Porenraum / Pore Space

##### 3.1.1 Rein- und Rohdichte ( $\text{g/cm}^3$ ) / bulk and pure density

Rein- und Rohdichte wird nach DIN 52 102 ermittelt. Die Rohdichte bezeichnet das spezifische Gewicht des Gesteins, einschließlich des vorhandenen Porenraumes (Quotient aus Gewicht und Volumen von Gesteinsgerüst und Porenraum). Die Reindichte beschreibt den Quotient aus Gewicht und Gesteinsgerüstvolumen.

Ergebnis

Probe Nr.	Reindichte $\text{g/m}^3$	Rohdichte $\text{g/m}^3$
001/00 gebrannt	2,539	2,395
001/99 ungebrannt	2,737	2,707
Fuping 1 (bruchfrisch)	2,719	2,706
Fuping 2 (bruchfrisch)	2,709	2,698

##### 3.1.2 Effektive Porosität (wasserzugängliche Porosität) / Effectiv Porosity

Die effektive Porosität beinhaltet alle offenen (wasserzugänglichen) Poren des Natursteins. In der Praxis hat sich die Messung mittels Sättigungs- oder Auftriebsmethode durchgesetzt. Dabei wird der zugängliche Porenraum (Nutzporosität) erfasst und als prozentualer Anteil des Gesteins ausgedrückt.

Die Porosität ermittelt sich aus:

$$\text{Porosität} = \frac{M_2 - M_1}{M_2 - M_3} \cdot 100 \text{ (Vol.\%)}$$

$M_1$  = Trockengewicht

$M_2$  = Nassgewicht gewogen in der Luft

$M_3$  = Gewicht unter Wasser

## Ergebnis

Probe Nr.	Porosität Vol. %
001/00 gebrannt	5,643
001/99 ungebrannt	1,095
Fuping 1	0,489
Fuping 2	0,412

### 3.1.3 Porenradienverteilung Quecksilber-Druckporosimetrie / Mercury Porosymeter

Üblicherweise wird die Porenradienverteilung mittels Quecksilberdruckporosität bestimmt. Durch sie kann auch der Mikroporenraum, der Bereich der Kapillarkondensation und Dampfdiffusion, erschlossen werden.

Weiterführende Literatur: Vgl. Fitzner und Basten, 1994 und Schuh, 1987.

Ausführung:

Zwei Proben von ca. 20g wurden von den Bohrkern entnommen und werden derzeit untersucht, das Ergebnis steht noch aus.

### 3.1.4 Zusammenfassung und Auswertung der Untersuchungen zum Porenraum / Summary

Die Ergebnisse der Messungen sind zusammenfassend in Tab.1 dargestellt.

Proben, sample	Reindichte (g/cm <sup>3</sup> ), pure density	Rohdichte (g/cm <sup>3</sup> ) bulk density	Porosität (Vol.%) porosity
originales Plättchen/ original sample, not burned	2,737	2,707	1,095
originales Plättchen gebrannt, original sample burned	2,539	2,395	5,643
frischer Fuping County Limestone, fresh fupin county limestone	2,714	2,702	0,450

Tab. 1: Vergleichende Ergebnisse zum Porenraum

Die Unterschiede der wasserzugänglichen Porosität sind markant. Das Referenzmaterial Fuping County II zeigt mit 0,4 Vol. % ein extrem dichtes Gefüge. Der Porenraum des originalen, ungebrannten Plättchens (Probe 001/99) ist ca. doppelt so groß. Der absolute Höchstwert liegt bei dem weißen Plättchen (Probe 001/00). Es zeigt sich, dass der Porenraum sich durch den Brand erheblich vergrößert hat und somit empfänglicher für äußere Schadenseinwirkungen wurde. Der Porenraum hat sich im Vergleich zur ungebrannten Probe fast verfünffacht.

Die Ergebnisse der Porenradienverteilung mittels Quecksilberdruckporosität stehen noch aus.

### ***3.2 Feuchtehaushalt und Wassertransport / Hydrological and moister transport properties***

#### **3.2.1 Wasseraufnahme unter Atmosphärendruck (WAa) / Water uptake under atmospheric pressure**

Die Wasseraufnahme gibt an, wie viel Wasser ein Gestein aufnimmt, wenn es 24 Std. lang ca. 3 - 5 cm unter der Wasseroberfläche gelagert wird<sup>7</sup>.

Der Wert dient als gesteinspezifischer Parameter. Zusätzlich soll untersucht werden, ob sich die Werte der ungebrannten Originalprobe mit denen des Referenzmaterials vergleichen lassen und sich die WA durch die Hitzeentwicklung des Brandes verändert hat.

Durchführung:

Ermittelt wurde nach DIN 52 103.

Für die Wasseraufnahme wurden repräsentativ folgende Steinproben gewählt:

1. gebranntes, weißes Plättchen (SA 001/00)
2. ungebranntes, dunkelgraues Plättchen (001/99)
3. frisches Referenzgestein Nr. 1 (Fuping Limestone II)
4. frisches Referenzgestein Nr. 2 (Fuping Limestone II)

Nach der Trocknung bei 60° bis zur Gewichtskonstanz wurden die Proben gewogen.

Nach 24 Std. Wasserlagerung war die Massenkonzanz erreicht, die Proben wurden abgetupft und nochmals gewogen.

<b>Probenbezeichnung</b>	<b>Trockengewicht</b>	<b>Nassgewicht</b>
001/00	29,798g	30,296g
001/99	14,582g	14,944g
Fuping 1	166,416g	166,654g
Fuping 2	11,801,g	11,822g

Ergebnis:

<b>Probenbezeichnung</b>	<b>Wasseraufnahm</b> WAa (M %)
001/00,	1,702
001/99	0,425
Referenz 1	0,143
Referenz 2	0,178

Wie zu erwarten, nahm der gebrannte Kalkstein die größte Wassermenge auf. Die ungebrannte Originalprobe weit weniger, jedoch mehr als das unverwitterte Referenzmaterial.

<sup>7</sup> Poschlod 1989, S. 38ff

### 3.2.2 Wasseraufnahme unter Vakuum (WAv) / Water uptake under vacuum

Versuchsdurchführung:

Für die Wasseraufnahme unter Vakuum wurden die trockenen gewogenen Proben bis zu 1/3 in aq. dest. eingetaucht und kapillar vollgesaugt. Dandach wurden die Proben im Exsikkator unter Wasser gelagert und der Exsikkator mit einer Wasserstrahl- oder Vakuumpumpe evakuiert. Nach 24 Stunden Lagerung erfolgte die Bestimmung der Wasseraufnahme:

$$W_{Av} (M\%) = \frac{(M_2 - M_1)}{M_1} \cdot 100$$

M1 = Trockengewicht

M2 = Naßgewicht gewogen an der Luft

M3 = Gewicht unter Wasser

Probenbe	Trockengewicht	Nassgewicht unter Wasser	Nassgewicht an Luft
001/00	29,798g	18,060g	30,500g
001/99	14,641g	9,254g	14,641g
Fuping 1	166,706g	105,209g	166,706g
Fuping 2	11,817,g	7,444g	11,817g

Ergebnis:

Probenbezeichnung	Wasseraufnahme WAv (M %)
001/00	2,356
001/99	0,405
Referenz 1	0,181
Referenz 2	0,153

Wie bei der Wasseraufnahme unter Atmosphärendruck nahm der gebrannte Kalkstein die größte Wassermenge auf. Die ungebrannte Originalprobe weit weniger, jedoch mehr als das unverwitterte Referenzmaterial.

### 3.2.3 Kapillare Wasseraufnahme, W-Wert / Water uptake coefficient

Die kapillare Wasseraufnahme kann durch einen direkten Steigversuch (nach DIN 52 617) oder mit dem Karsten'schen Prüfröhrchen ermittelt werden.

Der daraus resultierende Wasseraufnahmekoeffizient / W-Wert ( $\text{kg/m}^2\text{h}^{1/2}$ ) gibt die kapillare Wasseraufnahme des Gesteins an.

Der Wassereindringkoeffizient B-Wert, ( $\text{cm/h}^{1/2}$ ) gibt an, in welcher Geschwindigkeit das Wasser steigt. Durch die hohe Dichte des Fuping County Limestones, ließ sich dieser Wert nicht eindeutig bestimmen.

Steigversuch am Bohrkern:

Es wurden insgesamt 6 Bohrkern, 3 mit horizontaler und 3 mit vertikaler Schichtung, gewählt.

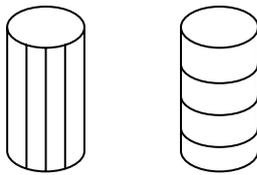


Abb. 37: Bohrkern mit vertikaler und horizontaler Lagerung

Nach der Vorkonditionierung bis zur Massenkonstanz wurden die Proben gewogen und ins Wasser gestellt. Eine Festlegung der Zeitabstände, in denen die Wägungen durchgeführt werden, ist vom Material abhängig. Vor allem in den Anfangsphasen sollten so viele Messpunkte wie möglich aufgenommen werden.

Ergebnis:

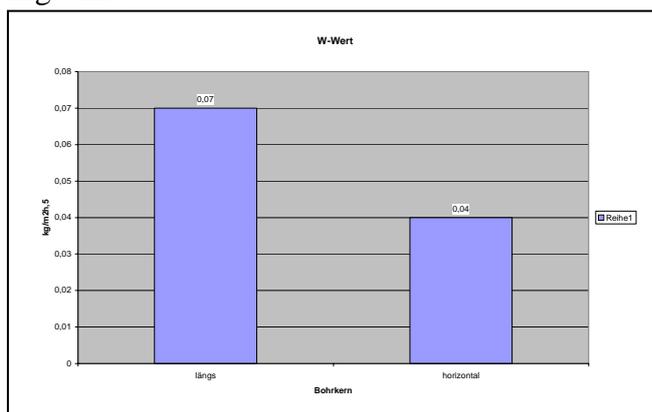


Abb. 37: Diagramm der ermittelten W-Werte

Wie zu erwarten, ist der W-Wert der Bohrkern sehr gering, jedoch bei vertikaler Schichtung etwas höher, als bei denen mit horizontaler Schichtung. Der ermittelte Durchschnittswert beträgt **0,08**  $\text{kg/m}^2\text{h}^{1/2}$ .

### 3.2.4 Sorptionsisotherme / Water Sorption Isotherm

Die Sorption beschreibt eine „Ab- oder Anreicherung von Molekülen oder Atomen einer oder mehrerer Molekülsorten aus einer flüssigen oder gasförmigen Phase an der Oberfläche eines Festkörpers“<sup>8</sup>.

Durch sie bekommt man wichtige Informationen zur hygroskopischen Wasseraufnahmefähigkeit des Materials, zur möglichen Adsorption von Schadstoffen aus der Luft, sowie Anhaltspunkte zur inneren Oberfläche des Gesteins.

Um die Sorptionsisotherme zu ermitteln, wird die Gewichtsveränderung von Gesteinsproben bei unterschiedlichen Luftfeuchtigkeiten erfasst.

<sup>8</sup> Poschold 1989, S.28

Proben:

003/99	ungebrannt
001/99	ungebrannt
001/00	gebranntes, weißes Plättchen
Referenz 1	frischer Fuping County geschichtet
Referenz 2	frischer Fuping County geschichtet

Versuchsdurchführung:

Die Proben wurden 3 Tage bei 40°C und anschließend 7 Tage über eine LiCl-Lösung (12% r.F. bei 20°C) getrocknet und anschließend in die nächst höhere Luftfeuchtigkeit gebracht. Mit verschiedenen Salzlösungen wurden bis zu einer freien Wassersättigung von einer relativen Luftfeuchte von 100% folgende Feuchtigkeitsstufen eingestellt: 12%, 45%, 58%, 75%, 85% und 96%.

Ergebnis:

Anhand der verschiedenen Sorptionsisothermen können vergleichende Aufschlüsse über den jeweiligen Porenraum der Proben gemacht werden.

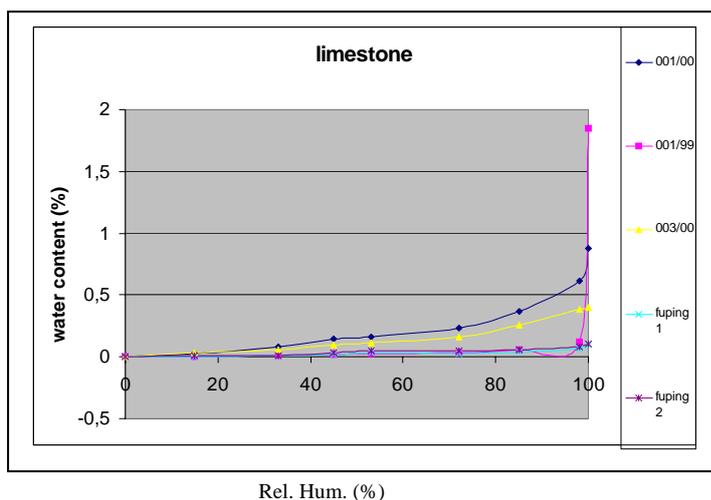


Abb. 38: Sorptionsisotherme / Kurvenverlauf der Sorption von Wasserdampf in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte

Das frische Material Fuping sowie die ungebrannte Originalprobe 001/99 nehmen nur geringfügig Wasserdampf auf, was für die hohe Dichte des Materials spricht. Die annähernd gleichen Kurven unterstreichen, dass es sich wohl um das gleiche Ausgangsmaterial handelt. Die ungebrannte Originalprobe 003 nimmt mehr Feuchtigkeit auf. Möglicherweise ist dies auf das Lösen und Aufblättern einzelner Schichten innerhalb des Gefüges zurückzuführen.

Der Kurvenverlauf der gebrannten Probe steigt schon bei niedriger Luftfeuchtigkeit relativ stark an. Eine nennenswerte Adsorption von Wasserdampf findet unterhalb von 100% relativer Feuchte (ab 75%) statt, was auf einen größeren Anteil von Poren < 1µm schließen lässt. Es scheint, dass durch den thermischen Einfluss des Brandes der Porenraum der Probe beeinflusst wurde. Eine größere Anzahl an Mikroporen führt zudem zu einer Vergrößerung der inneren Oberfläche. Diese Poren besitzen eine hohe Saugspannung, die für den Transport von Flüssigkeiten, sei es von Schadstoffen oder Konservierungsmitteln, mitbestimmend ist.

### 3.2.5 Hygrische Dilatation / Hygric Dilatation

Durch dieses Verfahren wird die Dehnung eines Materiales unter Wasserlagerung bestimmt. Die Ausdehnung der Bohrkernscheiben wird in festgelegten Zeitabständen abgelesen.

Versuchsdurchführung:

Gemessen wurde an Bohrkernscheiben senkrecht, waagrecht und parallel zur Schichtung des Gesteins.

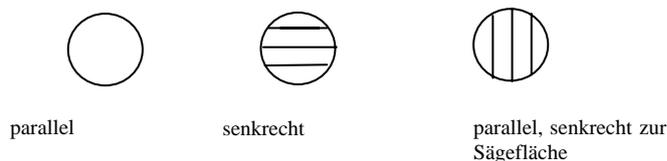


Abb. 39: Positionierung der Bohrkernscheiben

Die Messreihe ging insgesamt über 45 Stunden.

Ergebnis:

Die Dilatation des dichten Materials war äußerst gering. Wie zu erwarten, erfolgte die größte Dehnung senkrecht zur Schichtung (Messreihe 3). Parallel und senkrecht zur Sägefläche blieb die Quellneigung praktisch bei 0 (Abb. 40).

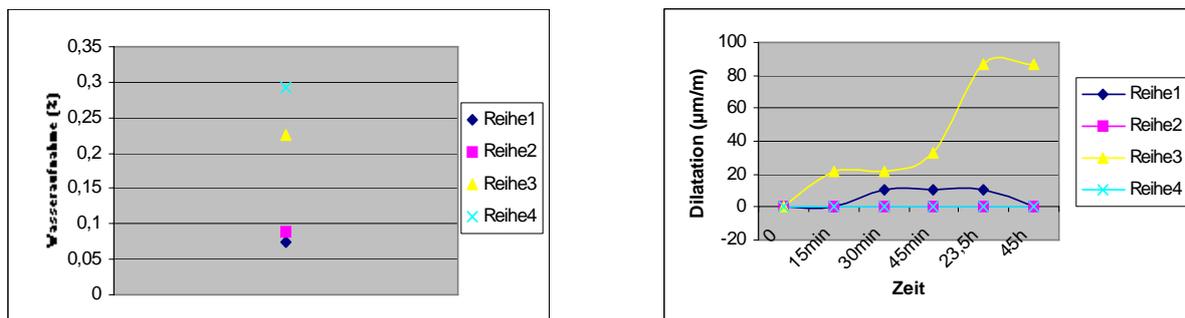


Abb. 40: Gegenüberstellung der hygrischen Längendehnung und der dazugehörigen Wasseraufnahme

### 3.2.6 Wasserdampfdiffusionswiderstand / Wet Cup

Die Wasserdampfdiffusionswiderstandstahl  $\mu$  beschreibt die Menge des durch den Stein diffundierenden Wasserdampfes. Sie gibt an, wie vielmal größer der Diffusionswiderstands des Gesteins ist als der einer entsprechenden ruhenden Luftschicht bei gleicher Temperatur (Luft hat  $\mu=1$ ).

Versuchsdurchführung:

Es wurden verschiedene Bohrkernscheiben (parallel und längs zur Schichtung) mittels Wet-Cup-Verfahren geprüft. Mit destilliertem Wasser gefüllte Gläser wurden den Steinscheiben abgedeckt und mit Wachs luftdicht geschlossen. Daraufhin folgte eine mehrtägige Lagerung im Exsikkator bei 45% Luftfeuchtigkeit. Abhängig von der Dichte des Gesteins findet ein Wasserdampftransport durch die Bohrscheibe nach oben statt, der durch ständiges Wiegen gemessen werden kann.

Ergebnis:

	<b>Diffusionswiderstandszahl <math>\mu</math></b>
Bohrkensäulen, Diffusion parallel zur Schichtung	150 - 185
Bohrkensäulen, Diffusion quer zur Schichtung	221 - 249

Ergebnis:

Wie zu erwarten erfolgt die Diffusion parallel zur Schichtung schneller als quer zur Schichtung, es ist weniger Widerstand vorhanden.

Im Vergleich zu Granit ( $\mu=120 - 240$ ) und Marmor ( $\mu= 290 - 540$ ) liegt der Fuping County Limestone im mittleren Bereich<sup>9</sup>. Der Widerstand ist dem des Rosenheimer Kalksteines sehr ähnlich ( $\mu=179-244$ )<sup>10</sup>. Im Gegensatz zum Marmor besitzt der Kalkstein einen größeren Anteil an Mikroporen, welche die Oberflächendiffusion begünstigen.

### ***3.3 Festigkeit und Verformung / Strength and deformation properties***

#### **3.3.1 Biaxiale Biegezugfestigkeit - Statischer Elastizitätsmodul / Tensile Strength**

Die biaxiale Biegezugfestigkeit beschreibt das Verhalten eines Gesteins unter mechanischer Krafteinwirkung (Belastbarkeit). Die Messwerte geben u.a. Auskunft über die Materialeigenschaft des Gesteins, dessen Verwitterungsgrad und Festigkeitsschwankungen sowie über die Wirksamkeit und Eindringtiefe eines Konservierungsmittels.

Das elastische Verhalten eines Gesteins wird durch den Elastizitätsmodul beschrieben. Durch ihn lassen sich ebenfalls Aussagen über den Verwitterungszustand eines Gesteins treffen. Je höher der Wert ( $\text{kN/mm}^2$ ), desto starrer und weniger elastisch ist das Material einzuordnen.

Die Berechnung der Biegezugfestigkeit sowie des Elastizitätsmodules, erfolgte über ein Rechenprogramm nach Wittmann und Winn (Auswertung siehe Anhang).

Ausführung:

Die Messungen wurden an einer Universal-Prüfmaschine der Fa. Zwick / Z1010 durchgeführt. Zur Verfügung standen je 4 Bohrkernscheiben mit horizontaler und vertikaler Schichtung. Die Prüfscheiben hatten einen Durchmesser von 50 mm und eine Dicke von 0,5 mm.

Ergebnis:

Die durchschnittliche Biegezugfestigkeit der vertikal geschichteten Prüfkörper beträgt  $25 \text{ N/mm}^2$  und ist demnach höher als bei den horizontal geschichteten. Sie weisen einen Durchschnittswert von  $14 \text{ N/mm}^2$  auf, was einen Gesamtdurchschnittswert von  $21 \text{ N/mm}^2$  ergibt (Abb. 41).

<sup>9</sup> Kennwerte von Granit und Marmor sind aus Poschold 1990, S.36

<sup>10</sup> Kennwert von Rosenheimer Kalkstein ist aus Niklas 2000, S.34

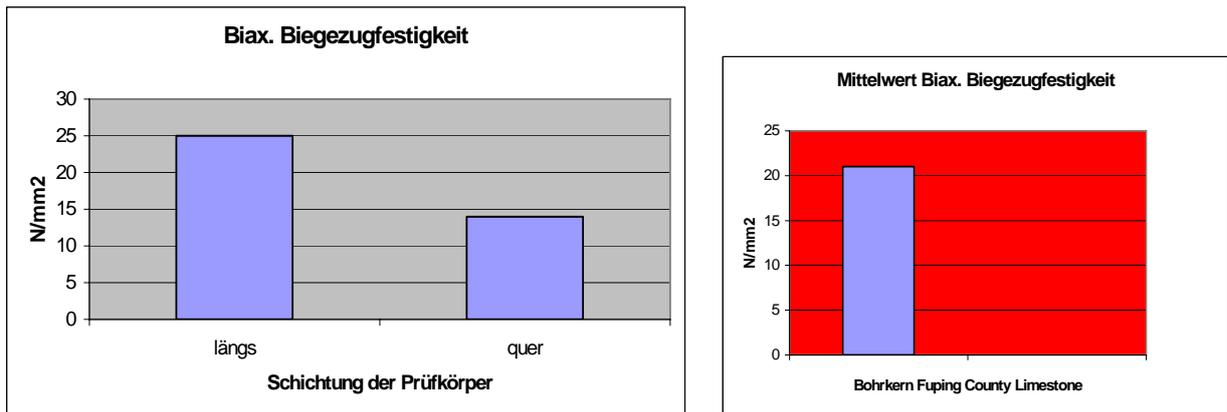


Abb.41: Biaxiale Biegezugfestigkeit des Fupin County Limestones

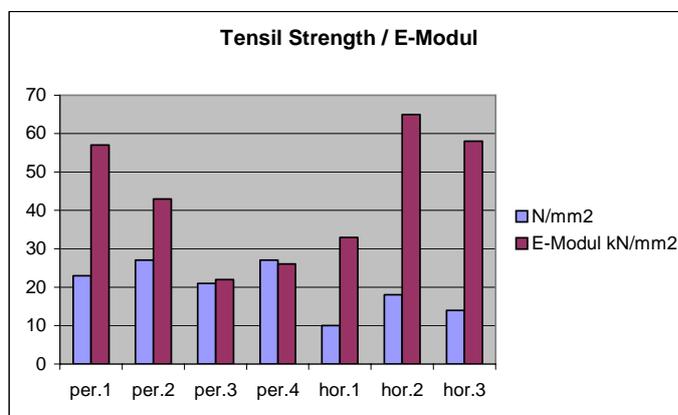


Abb. 42: Biaxiale Biegezugfestigkeit und E - Modul

**Ergebnis:**

Die Werte des Elastizitätsmoduls liegen bei den längsgeschichteten Prüfkörpern durchschnittlich bei  $37 \text{ kN/mm}^2$ , bei den horizontal geschichteten bei  $56 \text{ kN/mm}^2$ .

**3.3.2 Ultraschall (Laufzeitmessung) / Ultrasonic Measurements**

Mit Hilfe von Ultraschallmessungen sollten vergleichende Festigkeitsprofile des frischen Gesteins (Bohrkerne) und des originalen Materials erstellt werden. Zudem sollte untersucht werden, wie sich diese durch Hitzeeinwirkung verändert haben. Dazu wurden verschieden stark gebrannte Originalplättchen vermessen.

**Durchführung:**

Bei den Messungen wurde die Schichtung des Material bedacht, es wurde jeweils parallel und vertikal zu ihr ermittelt.

Eine genaue grafische Dokumentation der untersuchten Proben befindet sich im Anhang.

**Ergebnis:**

Die Ultraschallgeschwindigkeit des frischen Materials (Bohrkerne) beträgt durchschnittlich  $6 \text{ km / s}$ , wobei die Schichtrichtung kaum Einfluss nimmt. Die Werte des ungebrannten Originalmaterials sind mit denen des frischen Materials durchaus vergleichbar (siehe Abb. 43).

Auffällig bei dem originalen Material sind jedoch die großen Geschwindigkeitsspannen. Durch die z.T. stark verwitterten Originalplättchen, d.h. durch schichtparalleles Aufblättern des Materiales, kann die Messgeschwindigkeit stark beeinflusst werden. Diese Werte können nicht als aussagekräftiger Referenzwert gesehen werden.

Überraschend zeigen sich in diesem Zusammenhang die hohen Werte des gebrannten Originalmaterialies (white burned). In den vorhergegangenen Kapiteln konnte festgestellt werden, dass der Porenraum des Gesteins vergrößert und das Gefüge erheblich geschwächt wurde. Diese Aspekte sollten sich bei der Ultraschallmessung durch eine Geschwindigkeitsverminderung abzeichnen.

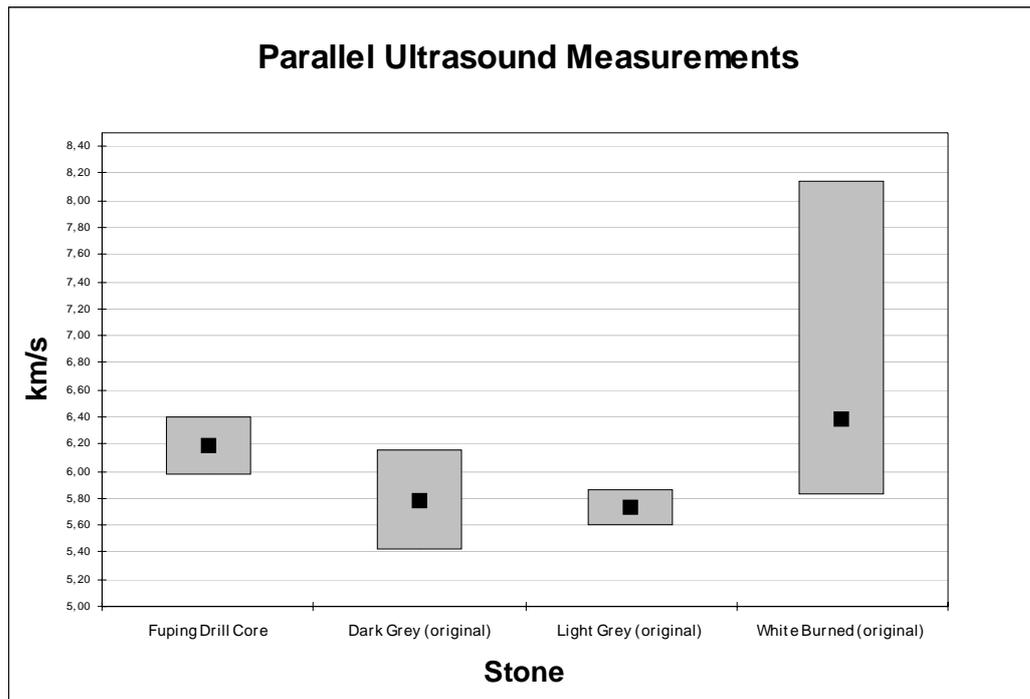
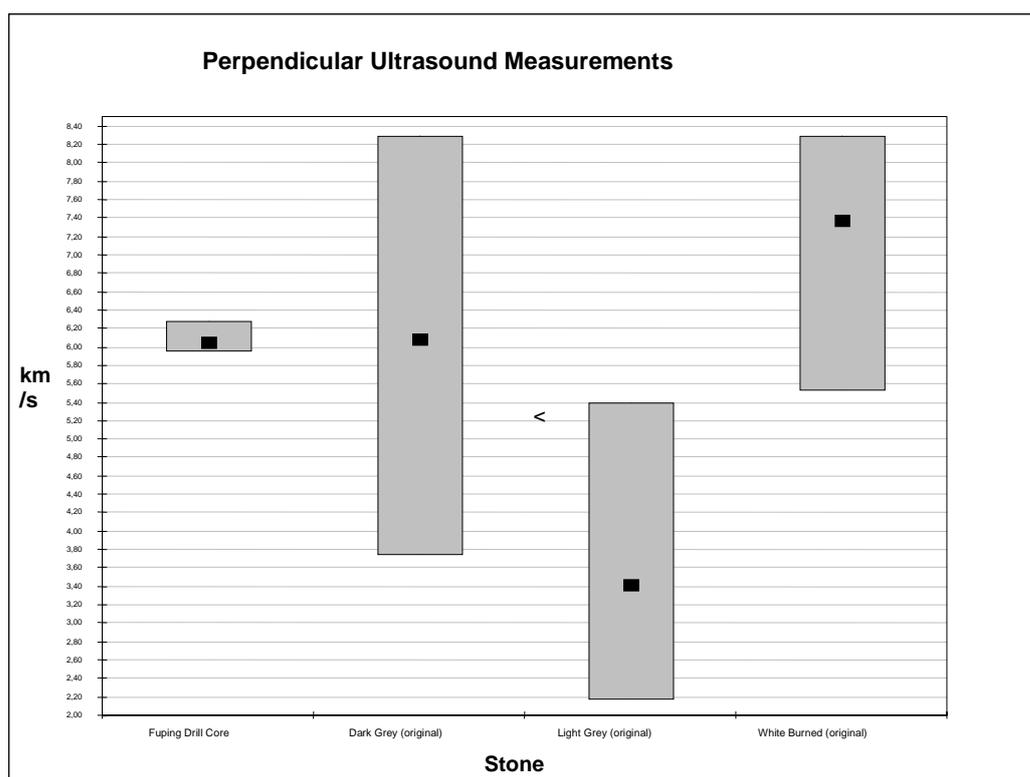


Abb. 43: Ultraschallmessungen an frischem Fuping County Limestone und originale Material (vertikal und horizontal zur Schichtung)



Um aussagekräftige Werte von gebranntem Material zu bekommen, müssen weitere Untersuchungen an kontrolliert gebranntem, frischen Material durchgeführt werden.

### ***3.4 Zusammenfassung / Summary***

Die Untersuchung der physikalischen Kennwerte des Kalksteines bestätigt die hohe Dichte, die jedoch durch thermische Belastung verringert wurde.

Wie zu erwarten, nahm bei den Untersuchungen zur Wasseraufnahme der gebrannte Kalkstein die größte Menge auf. Die ungebrannte Originalprobe weit weniger, jedoch mehr als das unverwitterte Referenzmaterial. Die Messung der Sorptionsisotherme zeigt, dass sowohl das frische Material des Fuping County Limestones, sowie die ungebrannten kompakten Originalplättchen nur geringfügig Wasserdampf aufnehmen. Die annähernd gleichen Kurven unterstreichen die Ähnlichkeit der Materialeigenschaften. Der Kurvenverlauf der gebrannten Probe steigt schon bei niedriger Lufttemperatur relativ stark an. Eine nennenswerte Adsorption von Wasserdampf findet unterhalb von 100% relativer Feuchte (ab 75%) statt, was auf einen erheblichen Anteil von Poren  $< 1\mu\text{m}$  schließen lässt. Es scheint also, dass durch den thermischen Einfluss des Brandes der Porenraum der Probe erheblich verändert wurde. Eine größere Anzahl an Mikroporen führt ebenfalls zu einer Vergrößerung der inneren Oberfläche. Diese Poren besitzen eine hohe Saugspannung, die für den Transport von Flüssigkeiten, sei es von Schadstoffen oder Konservierungsmitteln, mitbestimmend sind.

Die Dilatation des dichten Materials war äußerst gering. Wie zu erwarten, erfolgte die größte Dehnung senkrecht zur Schichtung, parallel und senkrecht zur Sägefläche blieb die Quellneigung praktisch bei 0.

Untersuchungen zur Biegezugfestigkeit erfolgten ausschließlich am frischen Fupin County Kalkstein. Die Werte des Elastizitätsmoduls liegen bei den längsgeschichteten Prüfkörpern durchschnittlich bei  $37 \text{ kN/mm}^2$ , bei den horizontal geschichteten bei  $56 \text{ kN/mm}^2$ .

Die Ultraschallgeschwindigkeit des frischen Materials (Bohrkerne) beträgt durchschnittlich  $6 \text{ km / s}$ , wobei die Schichtrichtung kaum Einfluss nimmt. Die Werte des ungebrannten Originalmaterials sind mit denen des frischen Materials durchaus vergleichbar. Messungen an gebrannten Originalplättchen geben kein verlässliches Ergebnis und müssen an konditionierten Dummies wiederholt werden.

### ***3.5 English Summary***

Physical material identification data of stone material is defined by pore space, hydrological behaviour, strength and deformation properties.

Water uptake under atmospheric pressure and vacuum as bulk and pure density help to characterise the porosity of the stone.

The results concerning the pore space of the original limestone plates (burned and not burned) and the newly extracted stone material are compiled in table 1. The result of the porosity measuring by water uptake under vacuum defined a bulk porosity of about 0,45% (fresh material), 1% (original material not burned) and 5 % (burned original material). This demonstrates again the high density of the stone, which decreases through ageing and considerably more through the heat of fire.

Measurements of the transport parameters of liquid water, water vapour, moisture dilatation and water absorption (sorption isotherm) were carried out.

The moisture transport properties of the limestone are expressed by the water-uptake coefficient  $W$  and the water-penetration coefficient  $B$ . Both values were measured according to the DIN 52617. The dilatation, which shows the expansion of the stone when immersed in water, was determined after DIN 52450. The water-vapour sorption isotherms at 20°C after DIN 50008.

As expected the water uptake (under atmospheric and vacuum pressure) is very low but increases on the burned samples. The moisture transport properties indicate the low porosity of the stone and show that the water-uptake is related to the orientation of the layers. The mean water uptake coefficient  $W$  is about  $0,08 \text{ kg/m}^2\text{h}^{1/2}$ . Because of the extreme density it was not possible to determine the water penetration coefficient  $B$ .

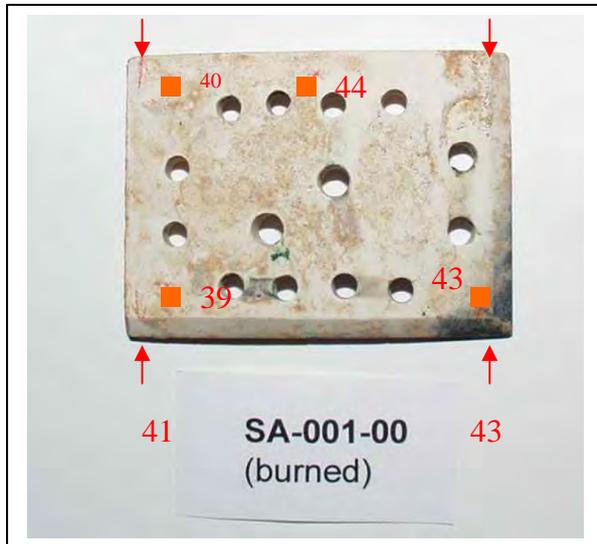
Dilatation and water-vapour sorption isotherms measurements confirm the high density of the fuping county limestone as well as the similarity between this newly extracted and the original stone material.

Because of the small number of fragments and its limited dimensions the number of test series were limited.

Test series concerning the strength and deformation properties of the stone were made by ultrasonic and tensile strength measurements. The results are described in *stone armour part 3*, "German-Chinese Work report 2002".

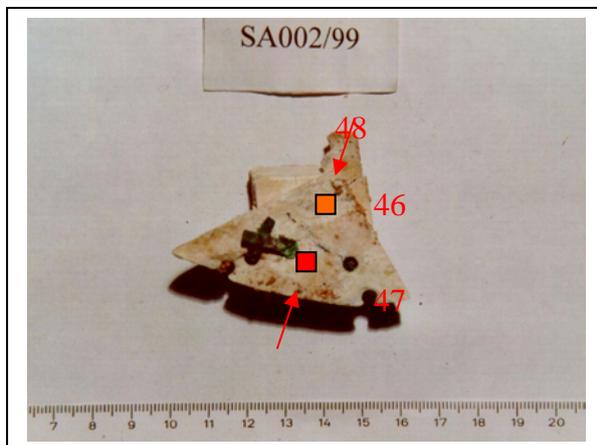
## Appendix / ultrasonic measurements

### Sample: SA - 001/00

**Description:**

White burned limestone, at one corner original colour left (black)

### Sample: SA - 002/99

**Description:**

Totally white burned limestone

- Ultrasonic measurements
- the values are listed in Appendix (ultrasonic measurements)

## Appendix / ultrasonic measurements

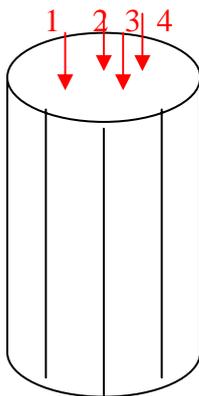
### Sample: SA - 003/00

**Description:**

Black limestone with layers.

The layers are partly separated and open.

### Drill core L1

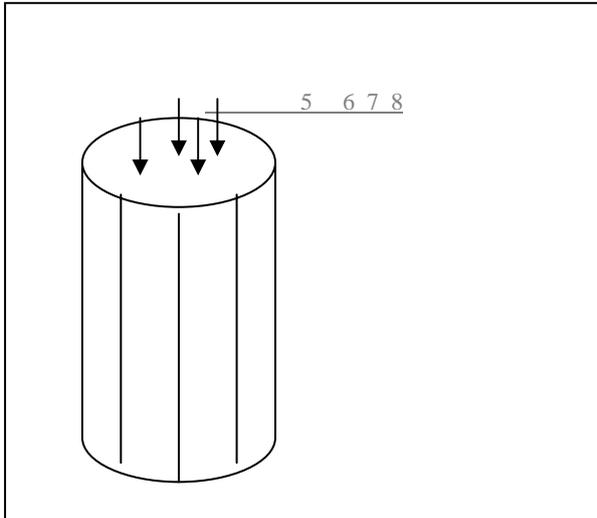
**Description:**

Drill core Fuping County Limestone with perpendicular layers

- Ultrasonic measurements
- the values are listed in Appendix (ultrasonic measurements)

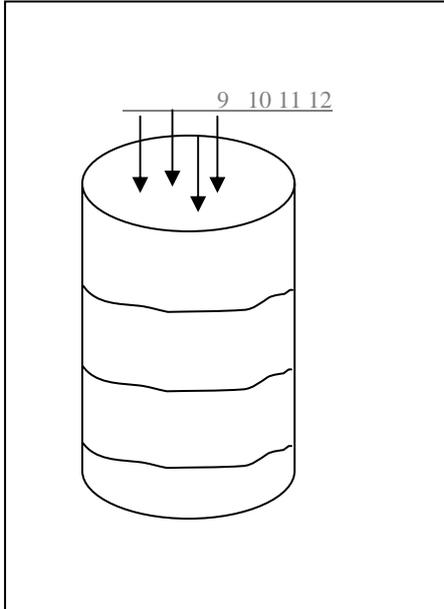
## Appendix / ultrasonic measurements

### Drill core L2

**Description:**

Drill core Fuping County Limestone with perpendicular layers

### Drill core Q5

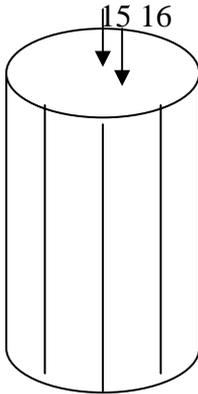
**Description:**

Drill core Fuping County Limestone with horizontal layers

- Ultrasonic measurements
- the values are listed in appendix (ultrasonic measurements)

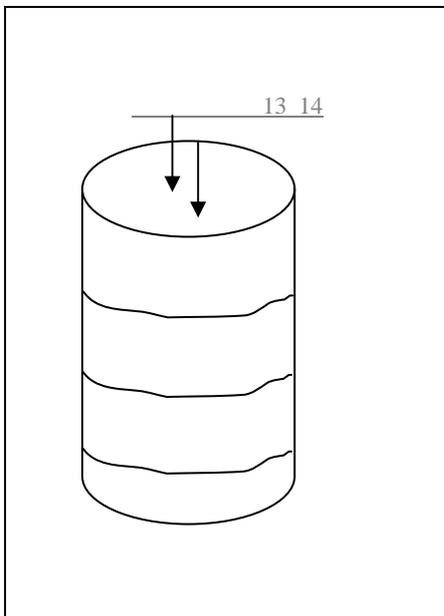
## Appendix / ultrasonic measurements

### Drill core L3

**Description:**

Drill core Fuping County Limestone with perpendicular layers

### Drill core Q4

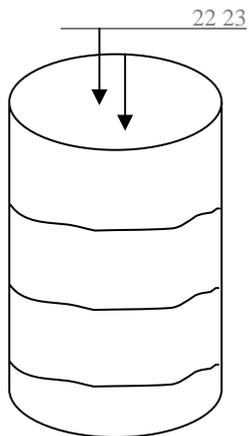
**Description:**

Drill core Fuping County Limestone with horizontal layers

- Ultrasonic measurements
- the values are listed in appendix (ultrasonic measurements)

## Appendix / ultrasonic measurements

### Drill core Q6

**Description:**

Drill core Fuping County  
Limestone with horizontal layers

- Ultrasonic measurements
- the values are listed in appendix (ultrasonic measurements)



## PART 2

### **1 Arbeitstechnologie der Verknüpfungsdrähte / Production technique of the connecting wires**

#### ***1.2 Einleitung / Introduction***

In einem Qin-zeitlichen Brunnen, in der Nähe der Grabanlage, wurden kürzlich Utensilien, die zur Herstellung der Kalksteinpanzer dienten, sowie mehrere unfertige oder zerbrochene Kalksteinplättchen gefunden.

Darunter befand sich ein Tonmodell, das für die Klärung der Arbeitstechnologie und Herstellungsmechanismen der Verknüpfungsdrähte besonders interessant sein könnte.

Die ca. 10 cm lange und ca. 4 cm breite Form ist der Länge nach perforiert. Die Löcher liegen eng beieinander und zeigen im Querschnitt genau Form und Größe der originalen Verknüpfungsdrähte auf.



Abb. 1: Tonmodell zur Herstellung der Verknüpfungsdrähte (Längsschnitt)

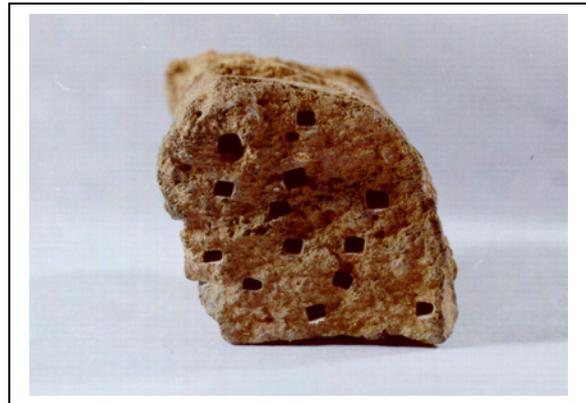


Abb. 2: Querschnitt Tonmodell

Es scheint also nahe liegend, dass die Drähte fast in industrieller Schnelligkeit gegossen und nicht - wie in Europa üblich - getrieben wurden. Diese Annahme soll in den folgenden Kapiteln durch Literaturrecherchen und naturwissenschaftlichen Untersuchungen weiter überprüft werden.

#### ***2.2 Aktueller Forschungsstand (Literaturrecherche) /Present state of research***

In der Studie „*Wissenschaft und Technik im Alten China*“<sup>1</sup> geht HUA JUEMING ausführlich auf die „*typisch chinesische Technik des Gießens*“ ein. Besonders interessant für die Herstellung der Verknüpfungsdrähte ist die Beschreibung des so genannten Lehm- bzw. Tonformengusses. Sie ist ein Vorreiter des später entwickelten Kokillengusses sowie des Schmelzformengusses („Verlorenen-Wachs-Methode“).

Die ersten Funde gegossener Drähte stammen aus der späteren neolithischen Periode Chinas, was für einen sehr frühen Gebrauch der Gusstechnik spricht. Laut HUA JUEMING<sup>2</sup> gibt es eine Vielzahl altchinesischer Berichte über den Stamm der Kun Wu (Provinz Henan), sowie über Yü den Großen, die den Kupferguss angewendet haben. Auch bei Ausgrabungen aus der Xia-Dynastie (ca. 21.-16. Jahrhundert) wurden gegossene Kupferrelikte gefunden.

<sup>1</sup> Hua Jueming 1989, S. 379f

<sup>2</sup> Hua Jueming 1989, S. 378f

Die ersten Gussmodelle wurden aus Stein angefertigt. Durch die schwierige Bearbeitung und die geringe Hitzebeständigkeit des Materials mussten diese durch Lehm oder Ton ersetzt werden. Während 3000 Jahren war dies die gebräuchlichste Methode zur Herstellung von Kupfergussformen.

Im 16.-11. Jahrhundert vor Chr., also in der frühen Shang-Dynastie, benutzte man Lehmformen zum Herstellen von Kupfergegenständen wie Schneiden, Meisel, Glocken und Gefäße. Aus der späteren Shang-Zeit sind für den Kupferguss verwendete Modelle bekannt, die das Herstellen von Stücken mit einem Gewicht bis zu 50 kg erlaubten. Der Bronzeguss kam erst später. Im 14. Jahrhundert nach Chr. erreichte er seinen Höhepunkt. Laut LITZMANN et. al.<sup>3</sup> unterscheidet sich die Zusammensetzung der chinesischen Bronze mit 79 bis 90% Kupfer und 2 bis 20% Zinn sowie 1 bis 6% Blei, von der gebräuchlichen Zusammensetzung im Vorderen Orient. Hier lag die Verteilung bei 90% Kupfer und 10% Zinn. Diese Unterschiede deuten auf eine autonome Entwicklung der chinesischen Bronzeverarbeitung hin. Um einen Bronzeguss von komplizierter Gestaltung erzeugen zu können, muss der Handwerker ein fundiertes Wissen über die geeignete Materialauswahl besitzen. Sowohl bei der Zusammenstellung der Bronze, als auch bei der Auswahl der Gussform, muss eine Vielzahl an Materialeigenschaften beachtet werden. So muss z.B. das Modell auch gegen hohe Temperaturen beständig sein. Um Schrumpfungen vorzubeugen, wurden dem Ton verschiedene Zusätze, wie z.B. Sand und Pflanzenfasern, beigegeben. Außerdem wurde er zum Trocknen lange gelagert und durch manuelle Bearbeitung intensiv geknetet, bis das Material die gewünschte Homogenität besaß und so die Rissgefahr beim Brennen stark einschränkte. Bis in die Qin-Zeit wurde die Technik immer weiter verbessert und erreichte in dieser Zeit einen sonst unerreichbaren Qualitätsstand. In einer stufenweise aufgebauten Gießmethode wurden schon während der Shang -und Zhou-Dynastie komplizierte, zumeist zeremonielle Gegenstände, Musikinstrumente, Waffen, Pferdewagen etc. hergestellt.<sup>4</sup>

---

<sup>3</sup> Litzmann et al. 1983, S.20f

<sup>4</sup> Hua Jueming 1989, S. 380

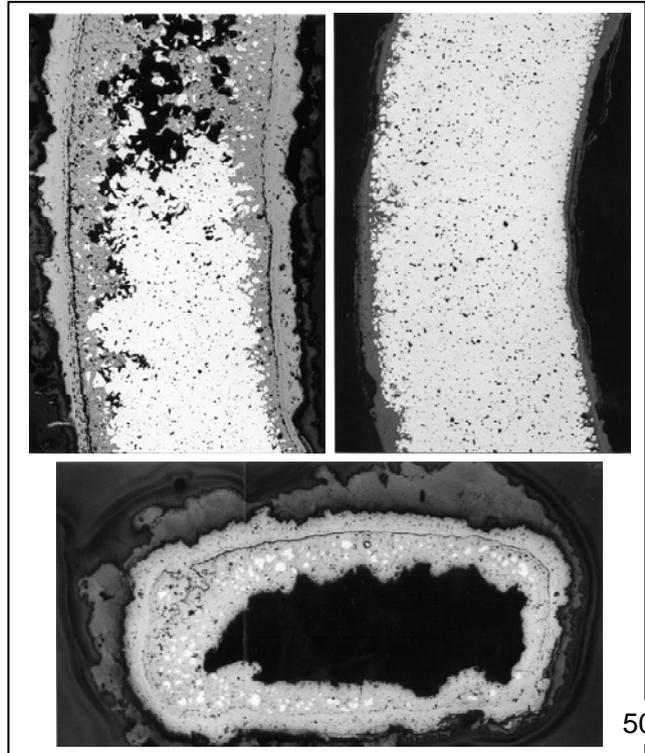
## 2 Untersuchung der Verknüpfungsdrähte / Examination of the connecting wires

The connection wires from three stone armour plate samples were investigated with thin sections and SEM (wires from SA 002/99, 007/99, 008/99).

The investigation gives results on the production technique and the degree of corrosion: The grains do not show any signs of mechanical stress, what means that the wires have been cast. This corresponds to the find of the terracotta mould for the wires.

X-ray analysis presented in the “Pilot Study Report” from 2001 revealed almost solely copper and didn’t show any alloy additives. The new investigations made by the “*Materialprüfanstalt Bremen*” could finally proof the presence of tin and lead.

SA 007/99: The etched cross section shows a grain size and grain structure which is normal for the wires. The inner core is already hollow and surrounded by corrosion layers.



The grains of copper are visible with grains of Pb and Sn in-between.

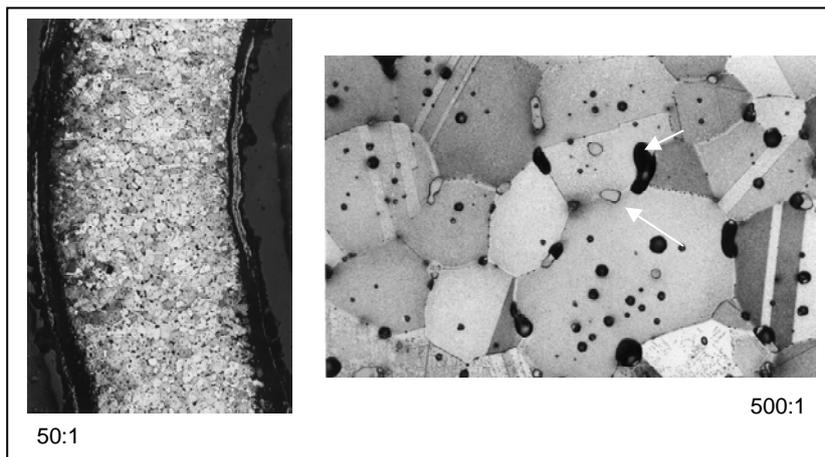


Fig. 3: SA 007/99  
Grain size and structure  
Cross section  
not etched  
(figures 3-11: Amtliche Materialprüfanstalt Bremen, H. Juling)

Fig. 4: SA 007 / 99  
Grains of copper with particles of Pb and Sn  
(etched after Klemm)

SA 002/99: There are several corrosion layers with different composition which have grown on the surface: The first layer of about 0.5 mm consists of malachite. In the malachite layer sometimes Sn can be found which comes from the bronze alloy. The corrosion layers contain S, Fe and As. The presence of arsenic could not be explained. Also the origin of the iron is not defined yet. The arsenic could come from the copper ores, if the copper was produced from copper arsenide (“Fahlerze”, dark grey). The reason for the presence of iron in the corrosion layers was discussed without a conclusion.

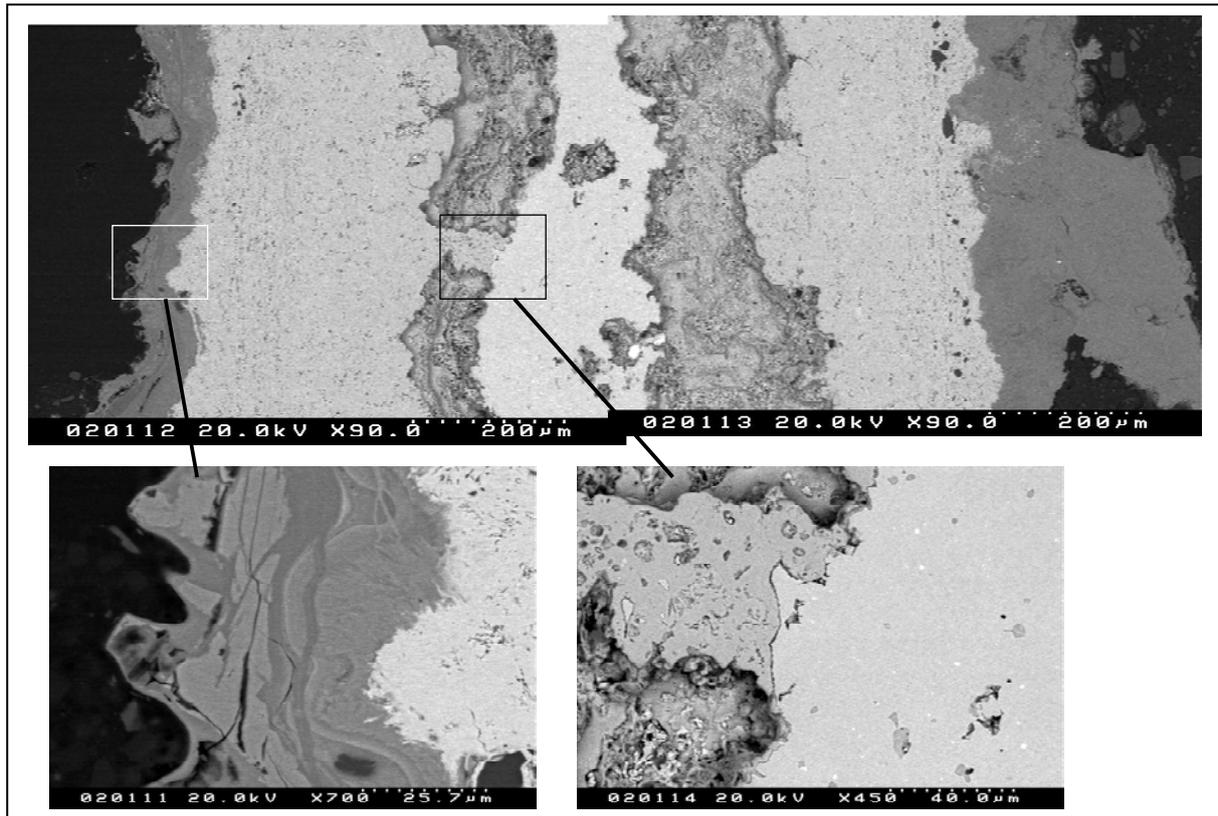


Fig. 5: SA 002 / 99, Structure of the corrosion layer (SEM)

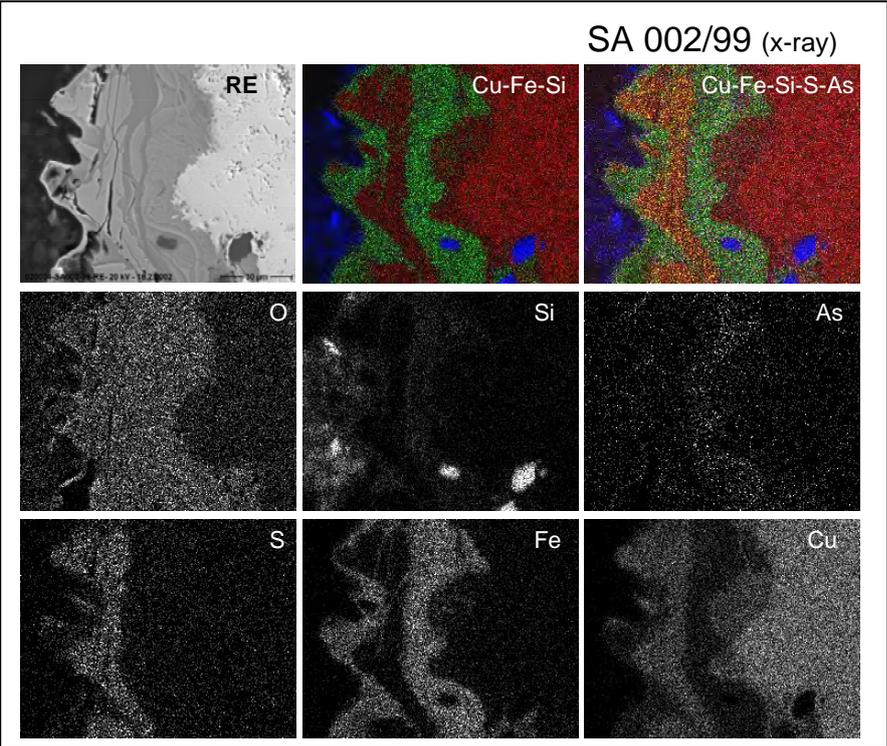
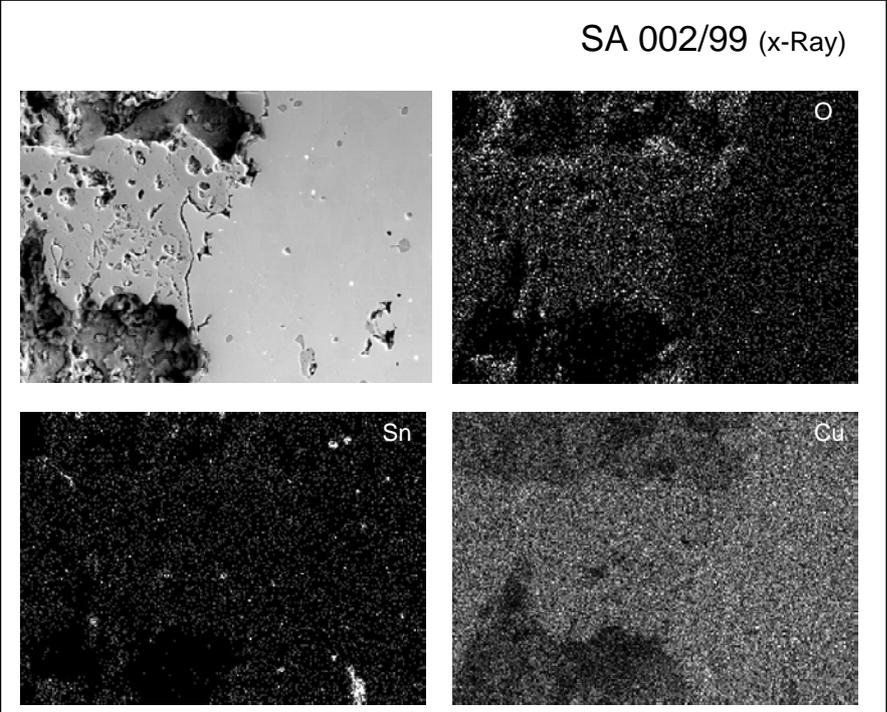


Fig. 6, 7: Composition of the wires (X-rays)



This wire shows much smaller grains probably because of a fast cooling process after casting. The inner part is still intact and not corroded. Between this inner core and the corrosion layers there are holes.

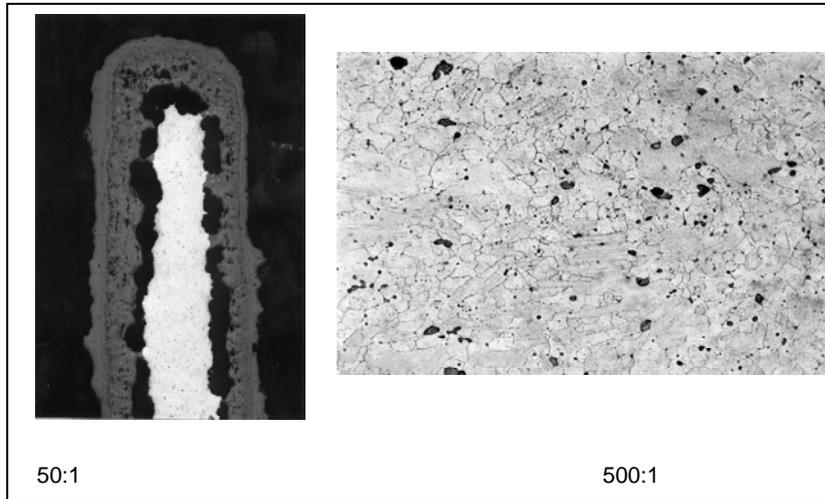


Fig. 8: Wire with small grains

SA 008/99: This wire is different to the other ones. The grain size changes from the centre towards the original surface of the wire, what can be related to the cooling conditions. The original surface is still recognisable but the corroded layers could not be removed. The interface (between wire and corrosion layer) contains sulphur. The amount of Sn and Pb corresponds to the wire from SA 007/99. The wire from SA 002/99 shows a different composition.

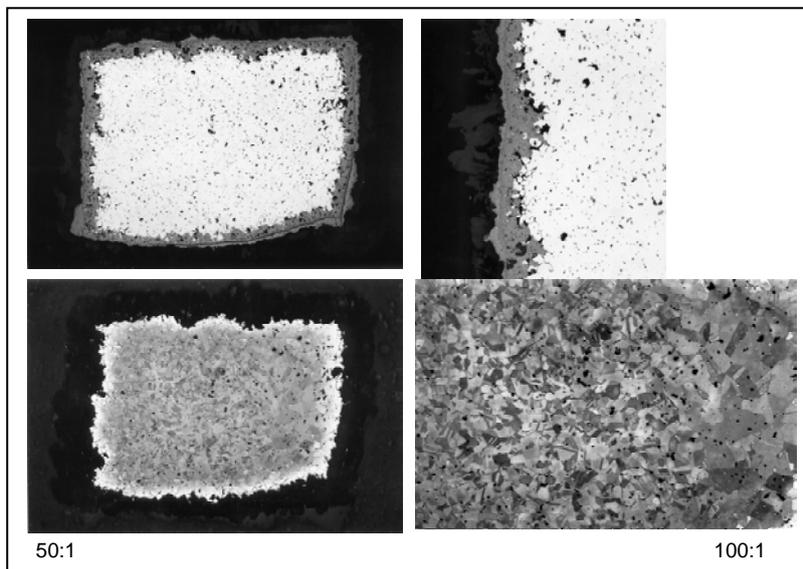
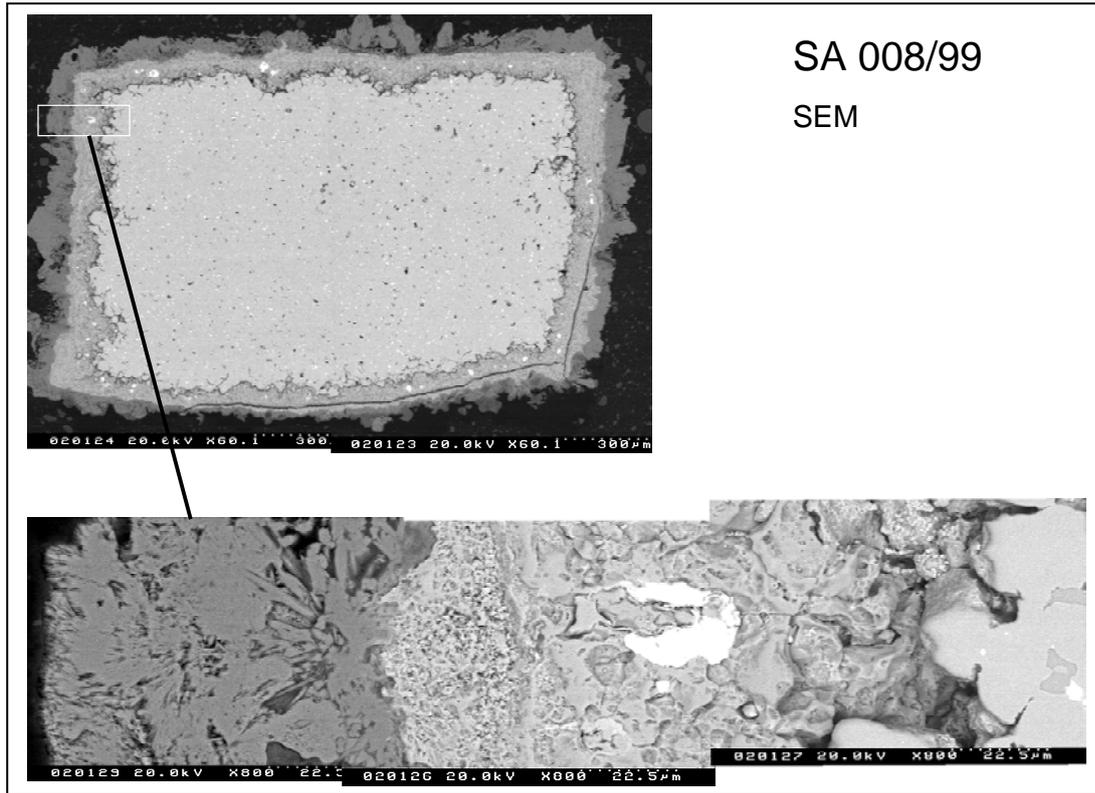


Fig. 9: Wire, SA 008/99  
Li Mi



SA 008/99  
SEM

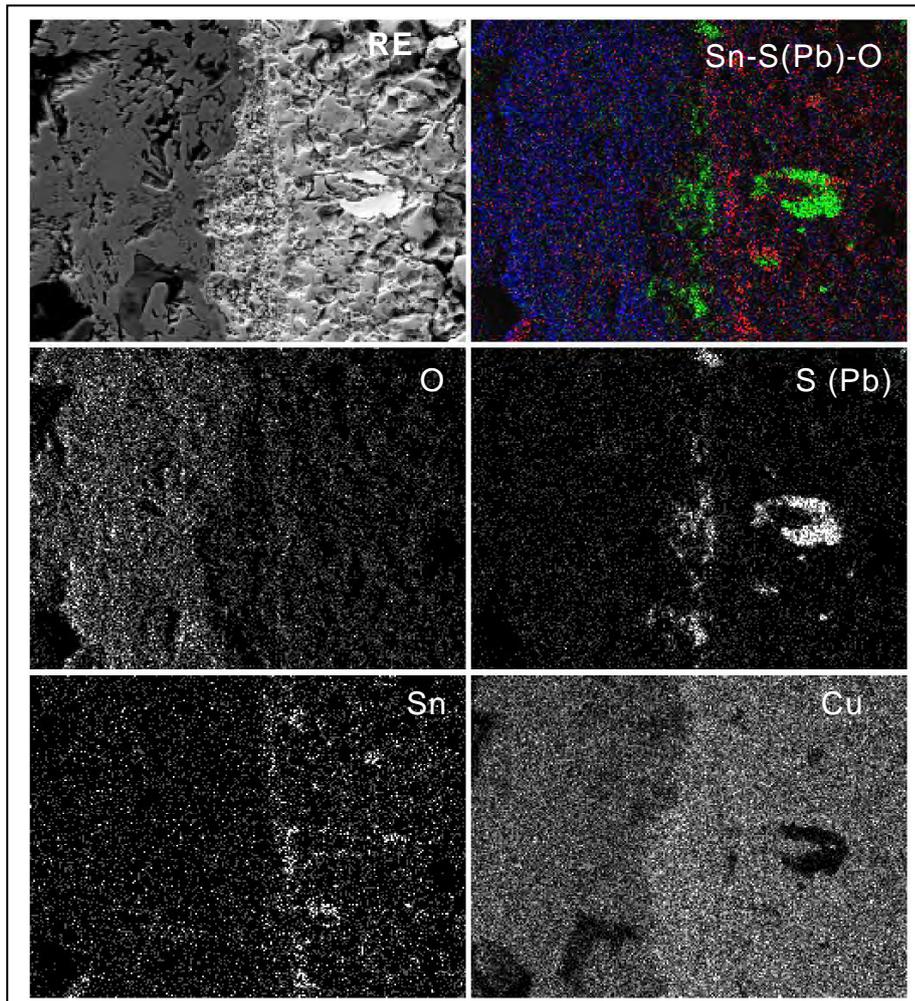


Fig. 10: SA-008/99  
Structure of the corrosion  
layer  
(SEM)

Fig. 11: SA 008 / 99  
Composition of the corrosion  
layer.  
(X - Ray)

### 3. ARBEITSTECHNOLOGIE DER BOHRUNGEN / PRODUCTION TECHNIQUE OF THE DRILLED HOLES

#### *3.1 Untersuchung der Bohrlöcher / Examination of the drilled holes*

Bei der Untersuchung eines Bohrloches mit Rasterelektronenmikroskop, konnten entlang der Wandung feine Partikel festgestellt werden (Abb. 12).

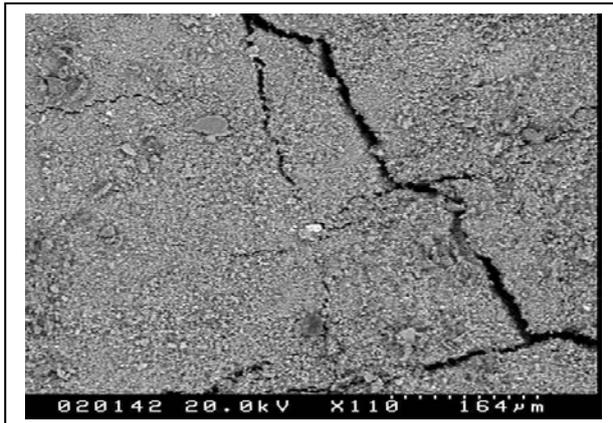


Abb. 12: Übersicht der Wand des Bohrloches mit feinen Rissen. In der Mitte des Bildes ist als helles Teilchen ein Eisenpartikel zu sehen.

(Fotos: Amtliche Materialprüfanstalt Bremen, H. Juling)

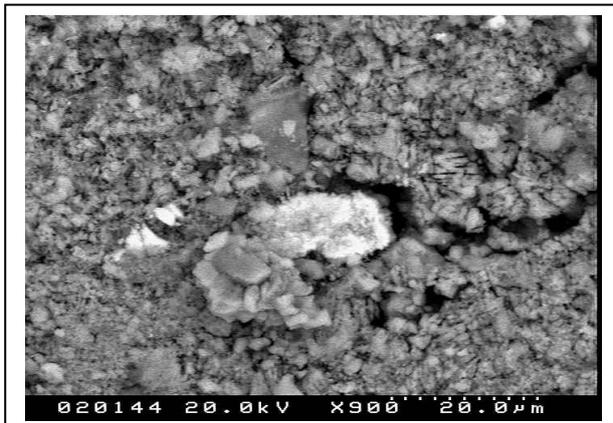


Abb. 13: Detailansicht des Eisenpartikels.

An der Wandung des Bohrloches ist ein Scherspalt in Richtung der Drehbewegung zu erkennen.

Eine Materialanalyse mittels XRD ergab, dass es sich dabei um Eisen handelt. Bei der Detailansicht ist zu erkennen, dass das kompakte Partikel in der Oberfläche des Kalksteines sitzt. Sogar die Drehrichtung des Bohrens, die von oben rechts nach unten links erfolgt sein muss, ist zu erkennen. Das „eingeriebene“ Teilchen hat aus dieser Richtung an der Wand des Bohrloches einen Scherspalt hinterlassen.

Mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit kann nun davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem benutzten Bohrer um einen Eisenbohrer gehandelt haben muss.

### 3.2 Mögliche Bohrtechniken / Drilling techniques

Während des Arbeitsaufenthaltes der chinesischen Kollegen (Jan. - Febr. 2002), wurden verschiedene historische Bohrtechniken getestet.

Die unzähligen Bohrungen, mit welchen die Kalksteinplättchen bearbeitet wurden, lassen darauf schließen, dass der Fertigungsvorgang in irgendeiner Weise „industrialisiert“ werden musste. Vorausgegangene Tests der chinesischen Kollegen zeigten, dass eine von Hand geführte Bohrung eines einzelnen Loches bis zu 20 Minuten in Anspruch nimmt.

Bei einem Besuch des Pfahlbauten Museums in Unteruhldingen am Bodensee wurden verschiedene, schon in der Steinzeit bekannte Bohrtechniken vorgestellt und getestet.

Aus der jüngeren Steinzeit sind Steinbohrer aus hohlen Holunderästen bekannt (Abb. 14). Der Vorgang lief mit Hilfe von feinem Sand ab und war sehr zeitaufwendig (Schleiftechnik).

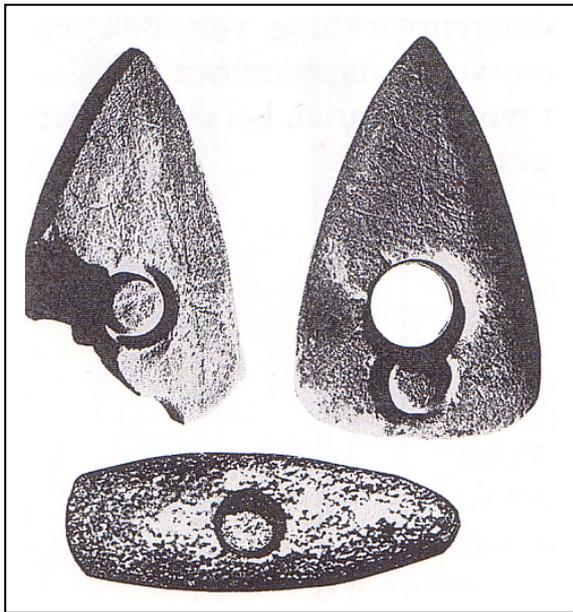


Abb. 14:  
Bohrungen von Hand geführter steinzeitlicher  
Steinbohrer aus hohlen Holunderästen  
(Pfahlbautenmuseum Unteruhldingen)

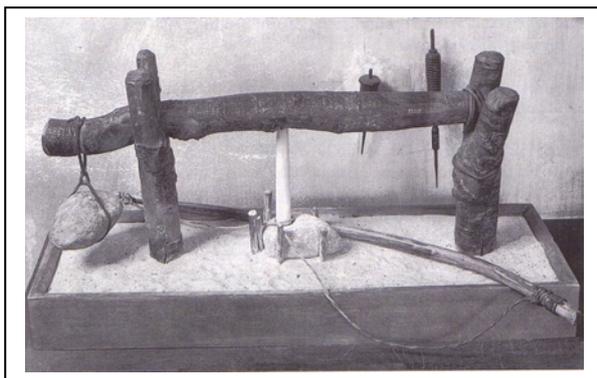


Abb. 15:  
Rekonstruktion einer steinzeitlichen Bohrmaschine  
mit Fidelbogenantrieb  
(Pfahlbautenmuseum Unteruhldingen)

Bei den ersten historischen Bohrgeräten mit ständig wechselnder Drehrichtung gehören die Quirllbohrer, die Rennspindel (Abb. 16), der Fiedelbohrer und der einfache Drillbohrer. Mit ihnen erreichte man kleinere, annähernd zylinderförmige Bohrungen ins Volle mit dem Spitzbohrer.

Die große Verbreitung dieser Bohrer ist bemerkenswert. Von ihnen gibt es frühe Zeugnisse aus Ägypten, China, Indien, Amerika und Europa.<sup>5</sup>(Abb. 17)



Abb 16.  
Indianer mit Rennspindel  
(Eisenblätter et al. 1994, S. 13)

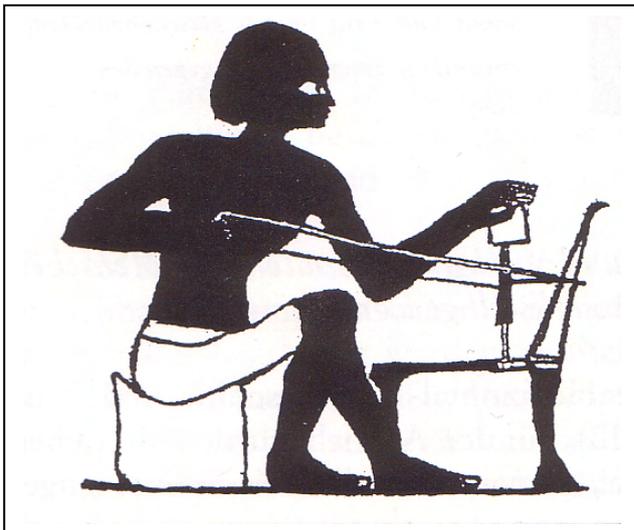


Abb 17.:  
Ägyptische Drillbohrer nach Malerei auf  
Stuck, ca. 1450 v.Chr.  
(Eisenblätter et al. 1994, S. 13)

Der große Vorteil von Fidel- und Drillbohrer ist, dass diese in jeder Lage bohren können, die Rennspindel nur in senkrechter Haltung.

Mit Hilfe eines einfachen Fiedelbogens wurden Bohrtests an Fuping-County-Limestone vorgenommen (Abb.). Die Plättchendicke entsprach mit 5 mm etwa der Dicke der originalen Panzerplättchen. Die Dauer einer Bohrung reduzierte sich auf 2-3 Minuten, im Vergleich zu den handgetriebenen Bohrungen von 20 Minuten, erheblich. Weiterführende Experimente zur historischen, chinesischen Bohrtechnik werden im anschließenden Bericht von Maya Weichert beschrieben.

<sup>5</sup> Vgl. Eisenblätter et al., S. 13f



Abb. 18, 19 u. 20:  
Bohrversuche mit Fidelbohrer am Bayerischen Landesamt für  
Denkmalpflege

#### 4. Literaturverzeichnis / Bibliography

EISENBLÄTTER, Thomas, HÄUSER, Kurt, *Die Rennspindel*, München 1994

FITZNER, B., BASTEN, D., *Gesteinsporosität - Klassifizierung, messtechnische Erfassung und Bewertung ihrer Verwitterungsrelevanz*. Jahresbericht aus dem Forschungsprogramm „Steinzerfall - Steinkonservierung“ 1992, Förderprojekt des Bundesministeriums für Forschung und Technologie, Verlag Ernst & Sohn, Berlin, 1994, 19-32

GRIMM, W.-D., *Bildatlas wichtiger Denkmalgesteine der Bundesrepublik Deutschland*. Arbeitsheft 50. Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege. München, 1990

LIETZMANN, Klaus-Dieter, SCHLEGEL, Joachim, HENSEL Arno, *Metallformung, Geschichte, Kunst, Technik*, Düsseldorf 1983

HUA JUEMING, *Wissenschaft und Technik im alten China*, Hg. Institut für Geschichte der Naturwissenschaften der chinesischen Akademie der Wissenschaften 1989

JASMUND K., LAGALY G., *Tonminerale und Tone*, Darmstadt 1993

MATTEINI, Mauro, MOLES, Arcangelo, *Naturwissenschaftliche Untersuchungsmethoden in der Restaurierung*, München 1990

POSCHOLD Klaus, *Das Wasser im Porenraum kristalliner Naturwerksteine und sein Einfluss auf die Verwitterung*, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München 1989

SALMANG H., SCHOLZE H., *Keramik, Teil 1: Allgemeine Grundlagen und wichtige Eigenschaften*, Berlin, Heidelberg 1982

SCHUH, H., *Physikalische Eigenschaften von Sandsteinen und ihre verwitterten Oberflächen*. Münchner Geowissenschaftliche Abhandlungen, Reihe B, H, 6, Verlag F. Pfeil, München 1987, S. 65

SIMA QUIAN (ca. 145-88 v. Chr.), *Shiji* [Aufzeichnungen des Historikers], um 90 v. Chr., Beijing 1972

SNETHLAGE, Rolf, *Leitfaden Steinkonservierung*, 1997

## PART 3

### Temporary Consolidation Methods with Cyclododecan for archeological excavations

Three days workshop report

Participants: Mr. Bieberstein (chief conservator of the archeological restoration workshop, Bavarian State Department of Historical Monuments), Mr. Zhang Zijun (Terracotta museum Lintong), Mr. Zhou Tie (Terracotta museum Lintong), Mr. Xia Yin (Terracottamuseum Lintong) and Mrs. Bucher (conservator, Bavarian State Department of Historical Monuments).

Mr. Xia Yin presented the situation of the pit n° 7 recently excavated where several life-size bronze birds were found. The birds were totally corroded because of the extreme humidity. On part of the surface strong granular incoherence, contour scaling and exfoliation could be seen.

Paraloid B72 was used for the consolidation during the excavation, but caused several problems.

Mr. Bieberstein presented an extraordinary excavation case. The tomb of three aristocratic members who were buried together with several burial objects.

Because of the complexity and singular importance of the find it was decided to excavate the whole tomb in one block (**Fig. 1**). The method of choice was to apply the recently for conservation aims discovered Cyclododecan - a volatile binding media - for temporary consolidation (**Fig. 2**). Cyclododecan sublimates without any remains. The sublimating time varies depending on quantity applied and temperature. This considerably facilitates further conservation and restoration processes as if they would have applied traditional consolidation products, such as Paraloid B72.



**Fig.1:** Excavation situation



**Fig. 2:** Block treated with Cyclododecan

The size of the block was about 176x200 cm big and with a weight of one ton. While lifting the block from its original place, the ropes attached to the tractor slid. There was no collision but severe movement and consequent tension increase on the ropes. It was then noticed that the Cyclododecan coating works very well also as mechanical protection.



**Fig. 3:** Copy of the buried Stone Amour

**Fig. 4:** Working situation with Cyclododecan

Mr. Bieberstein also presented practical aspects such as how to make blocks of big dimension, preparation and handling of Cyclododecan, investigation of the block with x-rays, etc. The participants had then the opportunity to practice. The excavation situation of the stone amour pit has been reproduced (**Fig. 3**). Copies of damaged stone plates with metal wires were buried in loess-soil and stored in an excavation box. Every participant had now the possibility to prepare and test the application of the melted Cyclododecan (**Fig. 4**).

Temporary consolidation with Cyclododecan was also discussed during the inspection of the original block which is temporarily stored at the facilities of the Bavarian state office of historical monuments in Thierhaupten.

The use of Cyclododecan for temporary consolidation and protection of archeological finds seems to be a promising method and is still open for further investigations and improvements.

## German-Chinese Work Report 2002

### Comparison of the hygric and mechanic properties of the original limestone plates (stone armour) to fuping county limestone

During the period of the Chinese work in Germany different samples of the original limestone plates and fuping county limestone were analysed. The original fragments were used are described in the appendix. The drill cores of the referent material are divided in: perpendicular and horizontal layers.

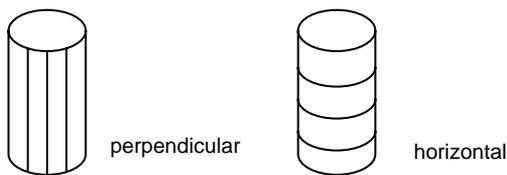


Fig.1: Positions of the layers in the drill core

The investigations were performed according to the stone armour annual report.

### *The Capillary Water Uptake*

The evaluated values of the capillary uptake are shown in **figure 2**. Four drill cores were used, 2 with perpendicular, and 2 with horizontal layers.

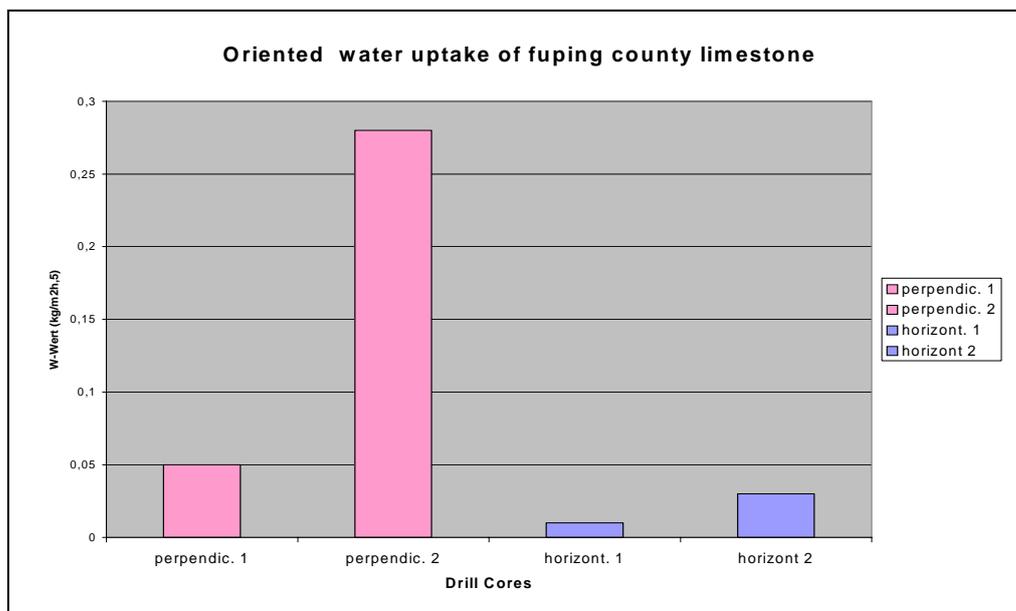


Fig. 2: Capillary water uptake on drill cores with different layer positions.

Because of the high density of the limestone, the capillary water uptake is in all situations very low. The mean value amounts to 0,08 ( $\text{kg}/\text{m}^2\text{h}^{\wedge}, 5$ ). As expected the value slightly increases in the perpendicular capillary uptake.

### ***Tensile Strength***

Rock strength is the properties which determine its behaviour under external mechanical forces. The measurements of tensile strength can be used to examine certain types of stone deterioration, the effectiveness of consolidation treatment, the durability of untreated stone and the determination of the impregnation depth (RILEM).

The measurements were made on 7 drill core discs, 4 with perpendicular layers, 3 with horizontal layers.

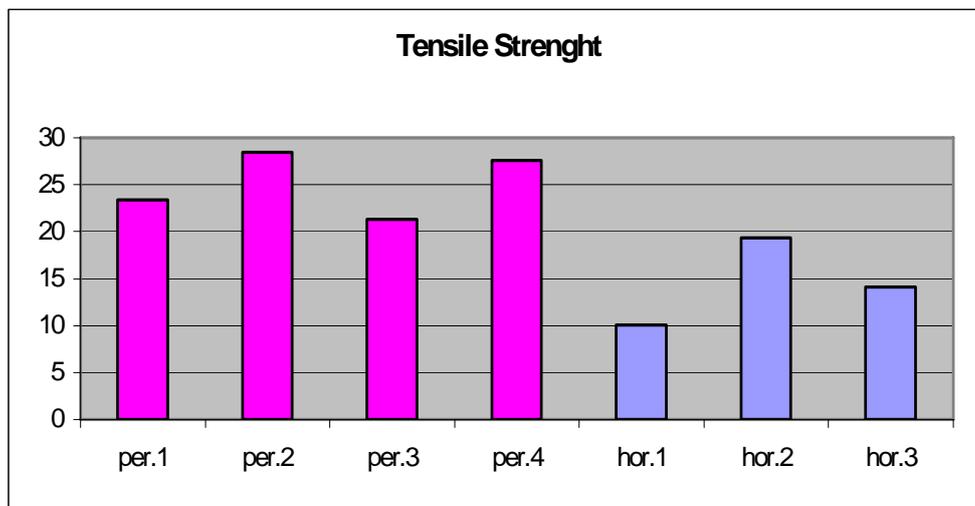
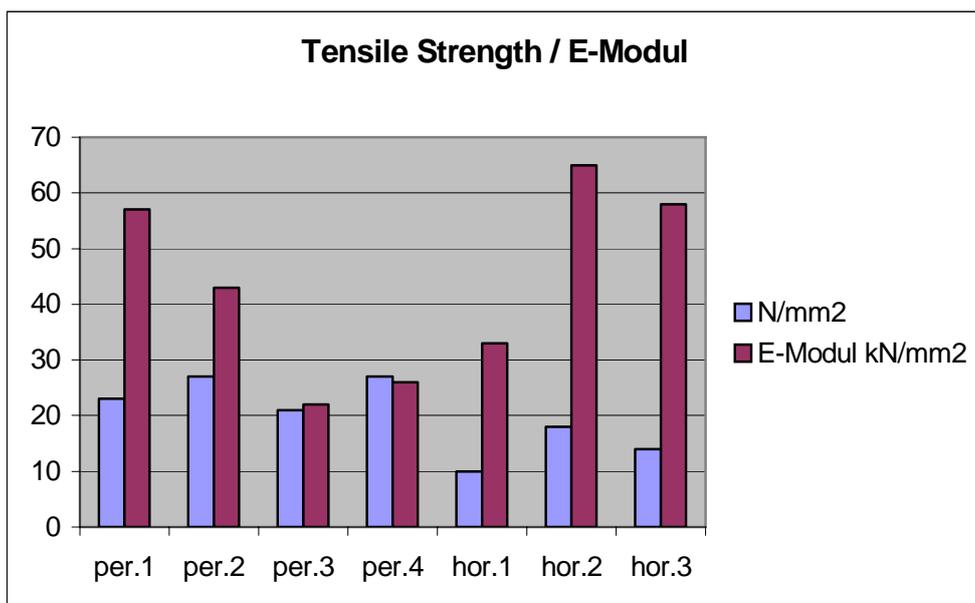


Fig. 3 and 4: Tensile strength fuping county limestone



The mean value of the perpendicular measurements is 25  $\text{N}/\text{mm}^2$ ; the mean value of the horizontal measurements decreases to 14  $\text{N}/\text{mm}^2$ , the total average value is 21  $\text{N}/\text{mm}^2$ .

### Ultrasonic Measurements

The measurement of the ultrasonic velocity was performed first on the original grey limestone plates and on the white burned plates to see if there were any differences in velocity.

Later we compared the standard samples - the fuping county limestone drill cores - with the original stone measuring the velocity parallel and perpendicular to the layers. The results of the measuring are shown in below:

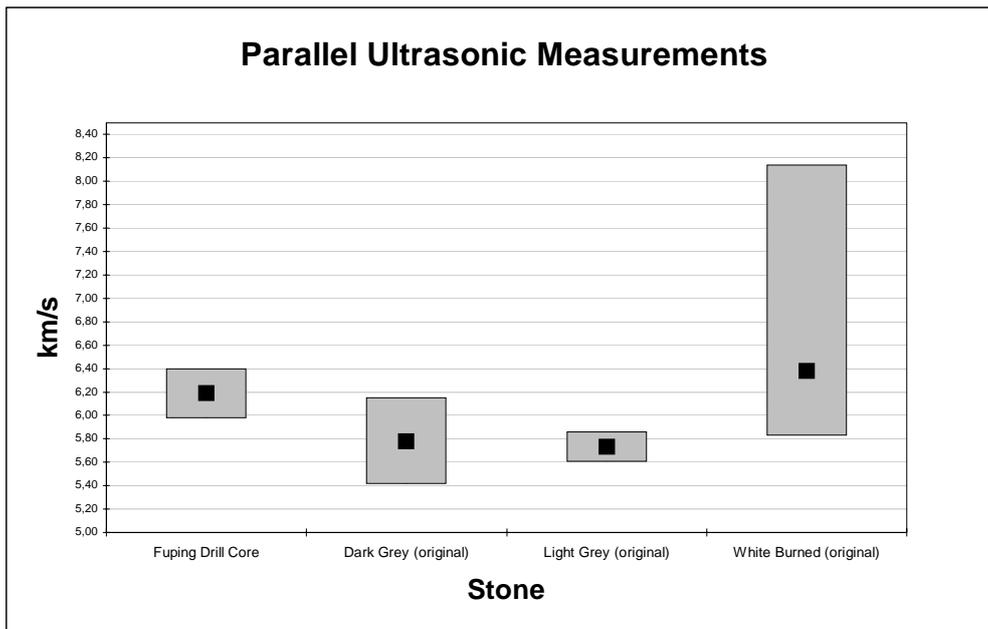
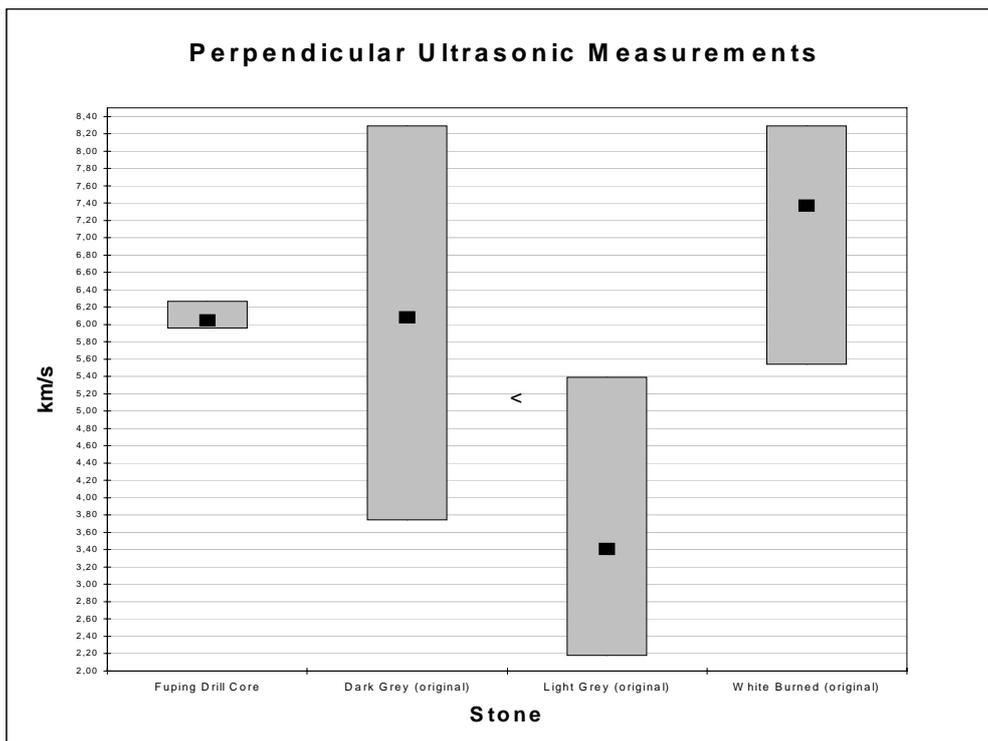


Fig. 5: Ultrasonic parallel measurements from fuping county limestone

Fig. 6: Perpendicular Ultrasonic measurements





---

## Report on the work carried out on the stone armour 15<sup>th</sup> July until 1<sup>st</sup> December

Maja Weichert

- 1. Conservation of stone armour at the Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, München and in Lintong, China**
- 2. Praktische Experimente zur historischen, chinesischen Bohrtechnik am Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege, München, und in Lintong**

### **1. Conservation of stone armour at the Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, München, and in Lintong, China**

#### **1. 1. Preparatory work at the Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege**

##### *1. 1. 1 Introduction*

In August 2002, the conservation work on a fragment of stone armour began at the Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege. It was the preparatory work for the work stay in Lintong from September 5<sup>th</sup> until October 23<sup>rd</sup>, when a larger fragment of stone armour was salvaged, conserved and mounted (see 1. 2.). The small fragment was used for an exemplary conservation including the making of a mount. A way had to be found to conserve and to mount the stone armour *in situ*, without removing the original wires. One problem was the distortion of the wires caused by the masses of earth that had been putting pressure on the stone armour during burial. Often the distorted wires made it hitherto impossible to reassemble the pieces of stone armour, so that the original wires were removed.

##### *1. 1. 2 Object description*

The small stone armour fragment, consisting of seven stone plates, was in a relatively good condition. Some plates were partially broken along the sediment layers, in some places fine cracks could be observed. The material was not damaged by fire unlike many other pieces of stone armour found in the pits. Six of the stone plates were still connected by the bronze wires, one plate was disconnected but could be put back to its original position. Two Chinese characters could be observed on the back of one plate.

The connecting wires were thickly covered with green corrosion products; some still had a metal core, others seemed to be completely mineralised. A few loose wires were kept with the fragment, but could not be ascribed to a certain position. They were used for tests on reshaping original wires using heat (see 1. 1. 3).

##### *1. 1. 3 Conservation – Reshaping of the wires – Mounting of the fragments (details see conservation report)*

Broken stone plates were glued using Paraloid<sup>®</sup> B72, solved in acetone in different concentrations. The corrosion on the wires - probably carbonates, such as malachite - was not removed, because it was considered chemically stable, and the corrosion did not disturb the appearance of the object.

One plate could not be glued because of a distorted wire – since this problem occurs quite often, a way had to be found to reshape the wires. They are very likely to break when put under mechanical stress; the heavier corroded the wires are, the more brittle they are. A test was carried out by heating the wires using a small hand held soldering device, temperatures reaching up to 1300°C. The wires were heated until they were slightly red glowing; they were reshaped using a pair of pliers while still glowing. Although this method was applied with great care, some of the wires broke. Since the wires still connected to the plates cannot be

removed from them, the flame inevitably has an impact on the stone leading to a white discolouration. The wires itself turn from green to a reddish hue; in addition, at these temperatures an irreversible change of the metal structure will take place, making it impossible to obtain an authentic metal analysis result. As a conclusion from these observations it cannot be recommended neither to treat the bronze wires with heat nor to try and reshape them in a cold state. In each single case a decision must be made whether to leave the stone plate in pieces or to remove the wire in order to glue the plate.

The fragment was mounted on an Ethafoam<sup>®</sup> board (polyethylene foam) covered with cotton wool fabric. Little blocks of Ethafoam<sup>®</sup> were cut to different levels and placed underneath the fragment. The stone plates were then fixed onto the board using brass wire which was cut to pieces and sharpened at one end. Because this type of mount is not applicable to larger fragments, another way of mounting had to be developed. For this, several tests were carried out in the laboratory of The Museum of the Terracotta Army in Lintong. Also, an alternative method for salvaging the stone armour from the pit, using cyclododecane, was tried.

## 1.2 Work carried out in Lintong

The work in Lintong mainly focussed on improving methods for the salvaging, conservation and mounting of the stone armour (method after Hangleiter et al. 1995).

Tests were carried out with cyclododecane, a temporary fixative, which was used to fix the plates of the stone armour, so it could be lifted without loss or damage. For the mounting of the stone armour, a mount consisting of so-called rice paper and acrylic dispersion was developed.

### 1.2.1 The cyclododecane method (details see)

#### 1.2.1.1 Introduction

Cyclododecane is a hydrocarbon which is solid at room temperature. It melts at 98°C and can be brushed or sprayed onto the object while in the liquid state. It cools quickly and solidifies immediately. Cyclododecane sublimates at a time rate that is determined mainly by air circulation, but also by temperature. It has been used in conservation for several years mainly for stabilizing archaeological objects during transport (Hangleiter et al. 1995).

The substance was sprayed onto the stone armour using a spray gun which is connected to an air compressor. The spray gun is made of chromed metal, the spraying container is made of aluminium. To prepare for the spraying, the spray gun and the container were heated in boiling hot water; the cyclododecane was melted in a hot water bath.

#### 1.2.1.2 Lifting the stone armour

The stone armour was lying with its back facing upwards; it consisted of app. 100 single plates (*Fig. 1*). It was documented (outline drawing and photographs), and each stone plate was labelled using self adhesive polyester film labels<sup>1</sup>. The labels were later on replaced by numbers written in ink (*Fig. 7*).

Before spraying the cyclododecane (*Fig. 2*), loose stone plates or those that were badly broken were provisionally consolidated using Paraloid<sup>®</sup> B72, 20%wt in acetone/ethanol, and Japanese paper. 'Handles' were attached to the stone armour; strips of Tyvek<sup>®</sup>, a strong, paper-like material, were fixed to the fragment using self-adhesive labels. Their ends were embedded in the layer of cyclododecane which was sprayed on the surface. Before lifting the stone armour, it was carefully loosened from the ground using spatulas. The lifting was done by two persons, one holding the 'handles', the other one holding the edges of the fragment (*Fig. 3*). The more persons there are to lift the piece, the better the weight can be distributed.

---

<sup>1</sup> Stielow company, Munich, polyester 1010, 36 my, silver.

The stone armour was put on a wooden board cushioned with soft material, such as polyester fleece.

### 1. 2. 2 *Conservation of the stone armour*

The stone armour was turned over; now the front side was facing upwards (*Fig. 5*). The armour was first cleaned using stiff paint brushes and a vacuum cleaner, then using cotton swabs and water. Visibly cracked stone plates were consolidated, broken plates were glued when possible, using Paraloid<sup>®</sup> B72 in acetone/ethanole in different concentrations.

An attempt was made to remove the corrosion from the wires with a rotating tool, because the corrosion had formed a thick layer completely covering the wires. When removing the corrosion it could be observed that the wires were almost completely mineralised. Since it was not possible to determine the original surface of the wires, and the corrosion could not be removed in a controlled manner using the rotating tool, it was decided to leave the corrosion on the wires so as not to damage them.

After cleaning and consolidating this side of the stone armour, a temporary plaster support was made, in order to turn the object over again. The armour was covered with two layers of cling film, a frame of card board was placed around it, and the plaster was poured on. To stabilise the plaster layer, bamboo chop sticks were used to form a grid-like construction which was embedded in the plaster. An alternative way to make a temporary support would be the use of polyurethane (PU) foam; it is lighter in weight, and thus puts less pressure on the stone armour. The use of polyurethane foam for making the support could not be tested yet. It is essential that it is not used for a permanent support, because of its poor long-term stability. Also it is not unlikely that PU foam may gas off harmful substances.

The stone armour was then turned over carefully. Now the side with the cyclododecane layer was facing upwards again, and the cyclododecane started to sublime (*Fig. 6*). A fan and a heat lamp were used to speed up the process. After ten days (we were in Beijing meanwhile) the cyclododecane had sublimated completely. Later on it turned out that too much heat was applied to the stone armour, which had caused the cyclododecane to melt. It had crept underneath the stone plates, adhering some of them to the plaster support.

The back of the stone armour was now cleaned and consolidated in the same way as described above (*Fig. 7*). The polyester film labels were removed. Although preliminary tests showed that the labels could be removed easily and did not leave any residues, the labels now adhered to the stone armour quite stubbornly and left dark marks on the stone plates. This is probably due to heat impact caused by the molten cyclododecane. Still, more tests have to be carried out to determine whether the spraying of the cyclododecane alone causes the labels to stick to the stone plates, or if this is only the case when the cyclododecane is heated afterwards over a relatively long period of time. The dark residues left by the labels were removed with acetone. To number the stone plates, a layer of Paraloid<sup>®</sup> B72, 20% in acetone, was applied to a very small area, and allowed to dry. The plate number was written in white ink onto the Paraloid<sup>®</sup> layer. The numbers were then coated with another layer of Paraloid<sup>®</sup> (*Fig. 8*).

Stone plates that stuck to the plaster support due to the creeping of cyclododecane had to be loosened using spatulas and scalpels. The cyclododecane was very carefully heated and softened with a hair dryer, but not melted. The stone plates had to be removed one by one; during this process, the connecting wires broke. Fragments of the wires were fixed to the stone plates with Paraloid<sup>®</sup>. After all stone plates were loosened from the plaster support, they were rearranged and connected with small pieces of Japanese paper and Paraloid<sup>®</sup> B72, 20% wt in acetone with a bit of ethanole. The paper was ripped, not cut, because ripped paper adheres better to the surface. One or two of these `bridges` were fixed to each edge of each stone plate (*Fig. 8a*), to prevent the plates from moving when the stone armour had to be turned over for the third, and last time. (Back after conservation see *Figs. 9 and 10*)

### 1. 2. 3 *Making a mount for the stone armour*

Several tests were carried out to find a suitable material for a permanent support. All materials should have a good long-term stability, they should not contain substances harmful to the stone armour, and ideally they should be available in China. The support had to be made without technical expense. Among the materials tested were different kinds of paper in combination with different water-soluble glues; a kind of paper macheé was produced, which was light weighted and thin, but very stable. Eventually, Chinese rice paper and an acrylic dispersion (Luhydran<sup>®</sup>, by BASF, Germany) was chosen.

The stone armour was covered with two layers of cling film; liquid soap was brushed onto the cling film to prevent it from sticking to the paper macheé. Small squares were ripped from the paper. They were applied to the covered stone armour with Luhydran<sup>®</sup>, diluted 1:1 in water, using stiff paint brushes. Approximately seven layers were applied; this gives a thickness of ca. 2 mm. The paper layer was left to dry for three days. During this time it had to be held down by weights, because the paper macheé tends to distort when drying. The paper support was cut to shape along the edges. For additional stabilisation, bamboo chop sticks and flat, broader pieces of bamboo were fixed to the paper layer, again using Japanese paper and Luhydran<sup>®</sup>. The cling film was removed (*Figs. 11 and 12*).

The stone armour was eventually mounted on an Ethafoam<sup>®</sup> board. As a separating layer between the stone armour and the paper support, white cotton fabric was used. Cotton is a hygroscopic material, and thus can take up condensed water which could occur due to a temperature change.

One surface of the Ethafoam<sup>®</sup> board was cut to shape and adjusted to the bamboo grid, so that the paper support would sit flat on the board. The stone armour, still lying upside down in its plaster support, was covered with the cotton fabric. Then the Ethafoam<sup>®</sup> board was carefully placed on the stone armour, and the fabric was fixed to the back of the board using strong adhesive tape. The stone armour was strapped to its mount and carefully turned over. The front side underwent a final cleaning; residues of cyclododecane were removed using a scalpel as far as possible (*Figs. 13 to 17*).

### 1.3 Conclusion and advice

#### 1.3.1 Lifting the stone armour

- It is necessary to stabilise the cyclododecane layer. Solid cyclododecane is quite brittle and may not withstand the stress when the stone armour is lifted. Particularly larger fragments are in danger of breaking. One possibility might be to place small wooden sticks (like toothpicks) on the stone armour like a grid. They are then embedded in the cyclododecane layer.
- Large fragments of stone armour maybe cannot be lifted with the cyclododecane method. More tests should be carried out.
- The layer of cyclododecane should be fairly thick, at least approximately 3 mm. After spraying, more cyclododecane can be applied using a brush. The first layer should always be sprayed to prevent the cyclododecane to creep too far between the stone plates. Another possibility might be to put pieces of thin (Japanese) paper on the stone armour and apply the cyclododecane to the paper using a brush.

#### 1.3.2 Conservation of the stone armour

- It is important to test the labels to see whether they leave any residues when cyclododecane is sprayed on.
- It is essential not to heat the cyclododecane too much to speed up the sublimation process. It must not melt. It should be taken into account that the stone plates store the heat, so the building up of heat is difficult to control.
- When consolidating cracked stone plates, great care should be taken not to apply too much Paraloid<sup>®</sup>, as it might creep to the back of the plate and adhere the plate to the support. It is often better to put Japanese paper over the crack and to apply Paraloid<sup>®</sup> to the paper using a brush.
- The corrosion should be left on the wires. It is hardly possible to reshape the wires without breaking them or, in the case of heating them, without changing their metallic structure and damaging the stone plates.
- PU foam is probably better than plaster for the making of a temporary support, because it is so much lighter and therefore does not put any pressure on the stone armour. Every time the stone armour is turned over, a support should be made.

#### 1.3.4 Making a mount for the stone armour

- The disadvantage of the paper support is that the back of the stone cannot be seen. A more `elegant` solution would be a transparent support made of Plexiglas<sup>®2</sup>, but this requires a machine which can shape a sheet of the material using subpressure and heat (Tiefziehen).
- The stone armour sits safely on the paper support, but it should not be tilted or moved around a lot. For transport, an additional fixation is necessary. Stone plates at the edges of the armour can be fixed by pricking needles through the holes into the Ethafoam<sup>®</sup> board.

---

<sup>2</sup> `Plexiglas<sup>®</sup>` in German, a trade name for transparent acrylate.

## Photos



*Fig. 1:*  
Stone armour *in situ*



*Fig. 2:*



*Fig. 3:*



*Fig. 4:*

*Fig. 2:*  
Spraying Cyclododecane (Xia Yin and Maja Weichert)  
(Photo by Novi Productions, Paris)

*Fig. 3:*  
Lifting the fragment  
(Photo by Novi Productions, Paris)

*Fig. 4:*  
Stone armour after salvaging



Fig. 5:  
Stone armour after turning over; front side, before cleaning



Fig. 6:  
Stone armour after turning over again, after sublimation of the cyclododecane  
Some plates were removed and later rearranged.



Fig. 7:  
Stone armour, back, after cleaning and consolidation;  
all plates numbered



Fig. 8:  
Stone armour, back, after cleaning and consolidation  
(detail)

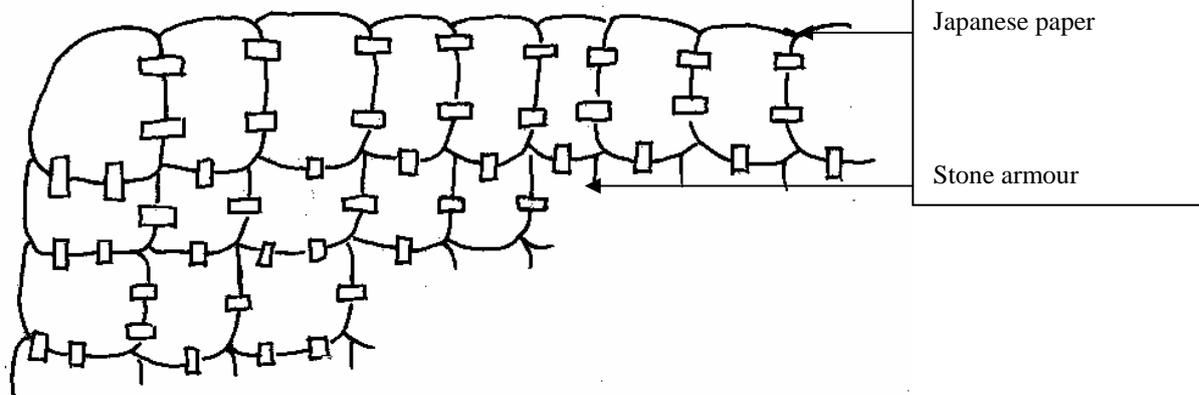


Fig. 8a:  
Stone armour plates, connected with small strips of Japanese paper



Fig. 9:  
Stone armour, back; after cleaning and consolidation  
(detail)



Fig. 10:  
Stone armour, back, after cleaning and consolidation;  
row 1 – 6

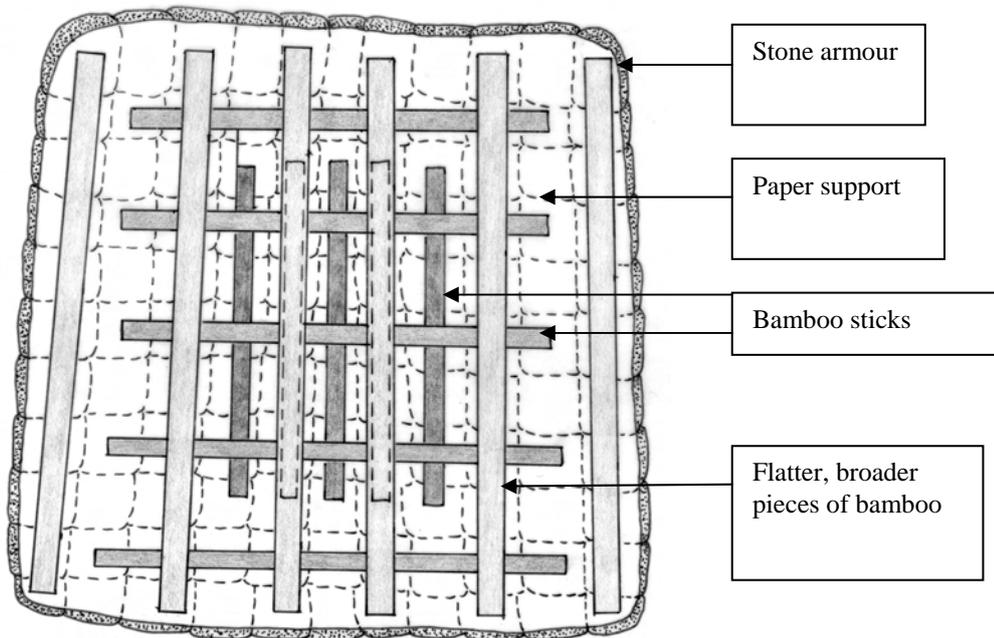
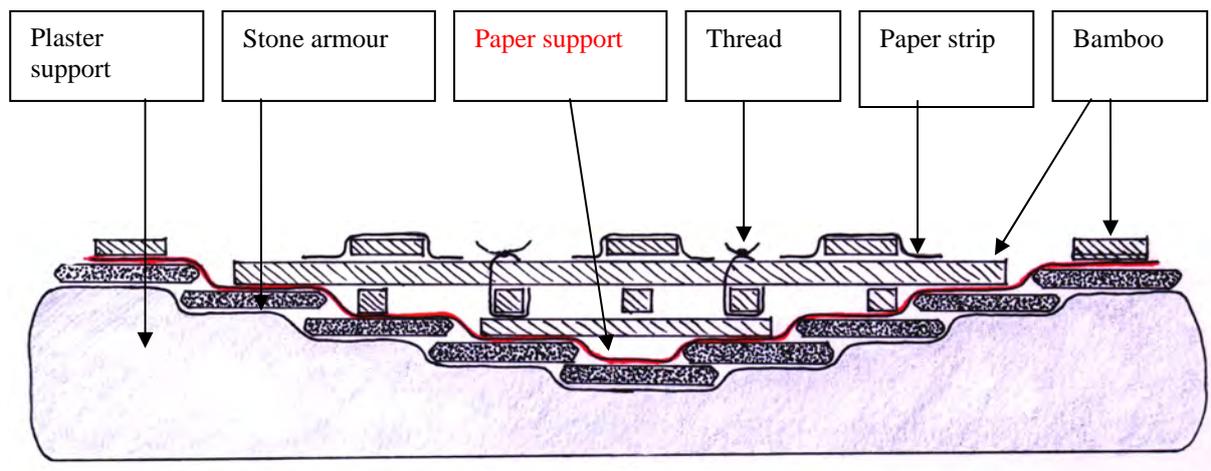


Fig. 11:  
Stone armour with paper support (stabilised with bamboo), from above



*Fig. 12:*  
Stone armour with paper support, cross section



*Fig. 13:*  
Stone armour after conservation, mounted



*Fig. 16:*  
Stone armour after conservation, mounted; detail,  
bottom left corner



*Fig. 15:*  
Stone armour after conservation, mounted; side view,  
from the left



*Fig. 14:*  
Stone armour after conservation, mounted; side view,  
from the right

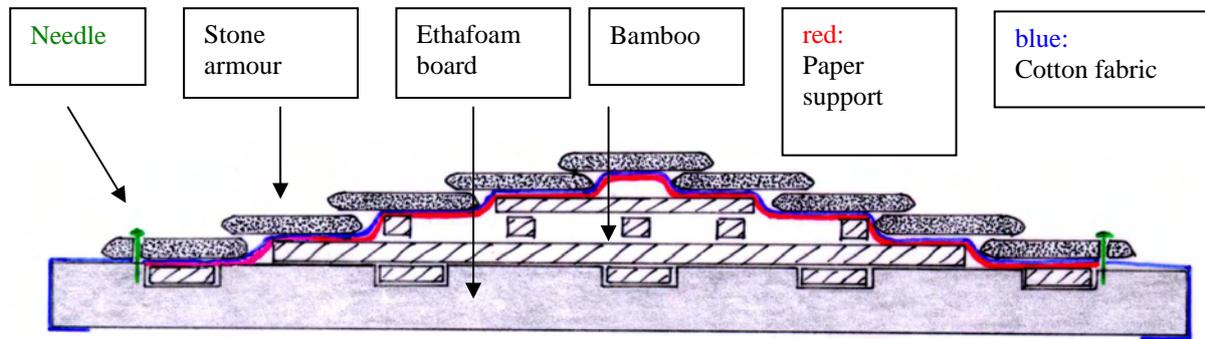


Fig. 17:  
Mounted stone armour, cross section

## 2. **Praktische Experimente zur historischen, chinesischen Bohrtechnik Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, München und in Lintong**

### 2. 1. Ziel der Versuche

Im praktischen Versuch sollte nachempfunden werden, mit welchen Werkzeugen und in welcher Technik die Kalksteinplättchen der Qin-Steinpanzer vor über 2000 Jahren durchbohrt wurden. Der Arbeitsaufwand, der für die Herstellung eines solchen Panzers nötig war, könnte somit kalkuliert werden.

Technologische Aspekte wie zum Beispiel die Form und das Material der Bohrspitze wurden ebenso untersucht wie die Abnutzung des Bohrers, der optimale Druck auf den Bohrer und geeignete Unterlagen für die Steinplättchen. Außerdem wurde ein Vergleich durchgeführt zwischen der Bohrleistung der historischen Bohrspitze und einem modernen Steinbohrer, wie er heute standardmäßig eingesetzt wird.

### 2. 2. Historische Quellen

#### *Bohrtechnik<sup>3</sup>:*

Es gibt aus der Qin-Zeit keine Darstellungen, Beschreibungen oder Funde von kompletten Bohrern; lediglich einige Bohrspitzen sind gefunden worden. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass eine Rennspindel oder ein Fiedelbohrer verwendet wurde. Beide Techniken versetzen die Bohrspitze über eine Schnur in Drehung. Eine kontinuierliche Drehung in eine Richtung ist nicht möglich, der Bohrer dreht sich vor und zurück.

#### *Bohrerspitzen:*

Es gestaltete sich äußerst schwierig, Quellen für Bohrer aus der Qin-Zeit ausfindig zu machen. Wagner (1993: 473) dokumentiert für diese Zeit beitelartige, einschneidige Bohrspitzen aus Eisen.

Nach Wagner ist die Zusammensetzung (Kohlenstoffgehalt) der Eisenwerkzeuge häufig unterschiedlich und selbst innerhalb eines Stückes inhomogen. Die Zusammensetzungen reichen von 100% eutektoiden Gefügen bis zu sehr weichem, kohlenstoffarmen Eisen<sup>4</sup>. Der Autor vermutet, dass die Gegenstände aus Renneisen hergestellt wurden, dass zum Härten zunächst aufgekocht und anschließend geschmiedet wurde. Durch das Schmieden wird nochmals eine Härtesteigerung erreicht.

In einem der Bohrlöcher eines Original-Steinpanzers wurde ein eingeriebener Eisenpartikel gefunden. Daher ist anzunehmen, dass die Löcher mit einem Eisenbohrer bearbeitet wurden (Bucher 2002: 43). Trotzdem sollte auch ein Bronzebohrer getestet werden, da man weiß, dass in China zur Qin-Zeit die Verwendung von Bronzegerät üblicher war als die Verwendung von Eisen.

---

<sup>3</sup> s. auch: S. Bucher: Konservierung und Restaurierung der Kalksteinpanzer, Kap. 2, in diesem Jahresbericht.

<sup>4</sup> C-Gehalt 0,06%, Brinell-Härte ca. 170 (Wagner 1993: 473).

### 2. 3. Auswahl des Bohrers und der Bohrspitzen für die Bohrversuche

#### *Der Bohrer*

Für die Versuche wurde ein Fiedel- bzw. Drillbohrer verwendet, wie er schon seit der Steinzeit in vielen Gebieten der Erde verwendet wurde. Der Bohrer besteht aus einem hölzernen Handstück mit einem Vierkant-Bohrfutter. Das Handstück besitzt eingefräste, parallel verlaufende Rillen, in denen die Schnur läuft. Betrieben wird der Bohrer mit einem Bogen aus Federstahl, in den eine ca. 3 mm starke Schnur eingespannt wird, in diesem Fall ein Nylonseil mit besonders hoher Abriebfestigkeit. Die Spannung des Seils kann variiert werden.

#### *Die Bohrspitzen (siehe Abb. 1)*

Die für den Versuch verwendeten Bohrspitzen wurden aus gehärtetem Werkzeugstahl bzw. Bronze (CuSn8) hergestellt. Werkzeugstahl hat eine durchschnittliche Härte von ca. 580 Brinell. Die Zusammensetzung der Bronze entspricht der größten Härte, die innerhalb dieses Zweistoffsystems erreicht werden kann, und beträgt etwa 100 Brinell.

Die Spitzen wurden durch spanabhebende Techniken (Drehen, Feilen) aus dem Material herausgearbeitet. Es erfolgte keine anschließende Härtung. In diesem Punkt entsprechen die Bohrer wohl nicht den historischen Vorlagen, da diese wahrscheinlich geschmiedet waren, was dem Material eine höhere Dichte und daher eine größere Härte verleiht.

Die Bohrspitzen wurden einschneidig gearbeitet, wobei die Schneide leicht beiteförmig gebogen ist. Praktische Versuche mit anderen Bohrerformen<sup>5</sup> (z. B. angeschrägte Schneiden) wiesen nach, dass eine asymmetrische Spitzenform ein Zentrieren unmöglich machen - der Bohrer rutscht unkontrolliert über die Fläche. Denkbar wäre ebenfalls eine mittig spitz zulaufende Schneide, wie sie bei modernen Steinbohrern zu finden ist. Interessanterweise ergibt sich eine solche Schneidenform automatisch bei der Abnutzung eines Bohrers mit beiteförmig gerundeter Schneide. Die Schneiden wurden beidseitig in einem Winkel von 60° angeschliffen.

---

<sup>5</sup> Die Versuche wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Heinz Plöckl, Feinmechaniker, durchgeführt.

## 2. 4. Versuchsaufbau

Bei den Bohrversuchen war es wichtig darauf zu achten, dass sämtliche Bohrungen exakt senkrecht und bei identischem, kontinuierlichem Druck ausgeführt wurden. Die „Fiedelsequenz“, also die Anzahl der Umdrehungen pro Minute, musste ebenfalls einheitlich sein. Nicht zuletzt sollten alle Löcher sauber gebohrt sein, d. h. das Bohrloch durfte auf der Rückseite nicht ausbrechen, da dies eine Evaluierung der Bohrleistung beeinträchtigt hätte.

Zu diesem Zwecke wurde eine Vorrichtung aus einem Stativ und einem Futter gebaut, in die der Bohrer eingesetzt werden konnte. Es wurde ermittelt, wie hoch der beim Bohren ausgeübte Druck einer Person mittlerer Statur und Körperkraft ist. Ein entsprechendes Gewicht (Bleiklotz, 1,8 kg) wurde an einem flexiblen Arm befestigt, darunter wurde der Bohrer fixiert (siehe Abb. 2). Das verwendete Gewicht gewährleistete eine relativ gute Bohrleistung, ohne dass die Lochränder übermäßig ausbrachen.

Die Schnur wurde so um den Schnurlauf des Bohrers gelegt, dass sich der Bohrer außerhalb des Raumes zwischen Bogen und Schnur befand. Der Bogen wurde etwas durchgebogen, um die Schnur unter leichter Spannung zu halten. Das Steinplättchen wurde in eine Kittmasse eingebettet, damit es beim Bohren nicht verrutschte. Bei den durchbohrten Steinplättchen handelte es sich um etwa 0,5 cm starke Scheiben aus Fuping-Sandstein.

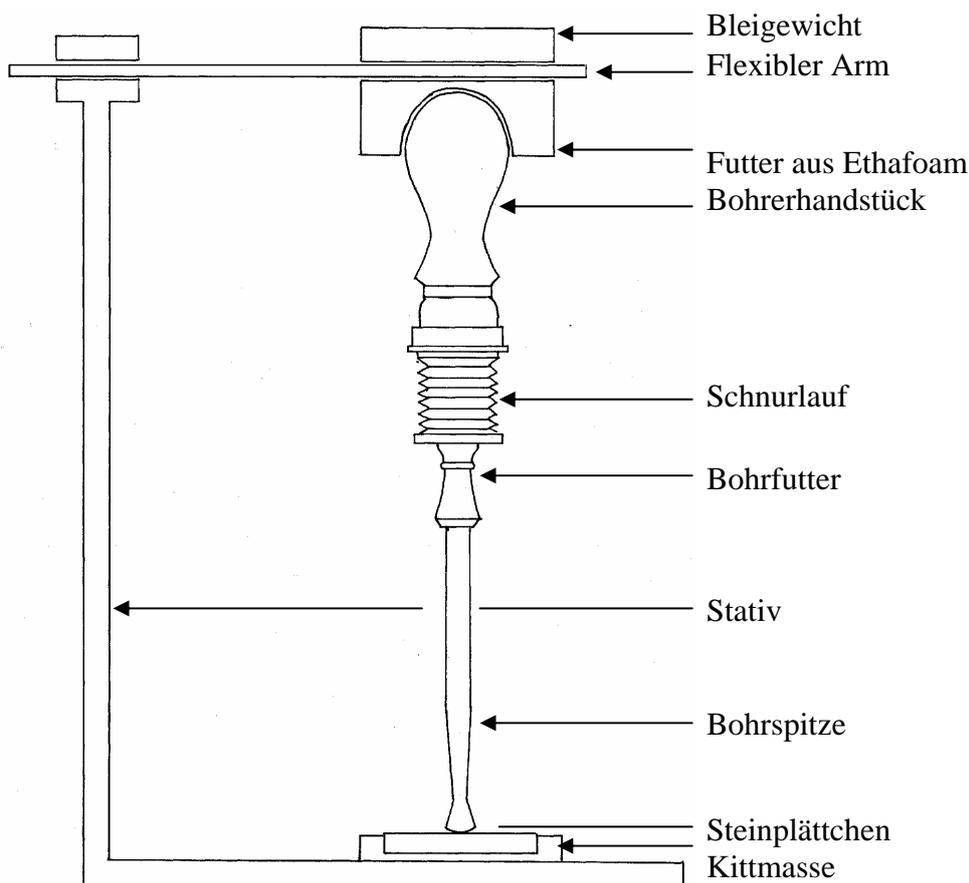


Abb. 2: Schemazeichnung des Fiedelbohrers (Versuchsaufbau)

## 2. 5. Das Bohren

Um die Bohrer-Umdrehungen pro Minute berechnen zu können, wurden zunächst die Umdrehungen des Bohrers pro Zug gezählt (vier Umdrehungen pro Zug). Die Zahl wurde multipliziert mit den Zügen, die im Schnitt pro Minute ausgeführt wurden (25 Züge pro Minute). Dies ergab die Summe von 100 Bohrer-Umdrehungen. Beim Ausführen der

Bohrungen wurden alle Züge laut mitgezählt, was eine erstaunlich gleichmäßige Bohrleistung ermöglichte. Es wurde ohne Wasser gebohrt. Bei Versuchen in Lintong stellte sich heraus, dass man die Bohrzeit um etwa ein Drittel verkürzen kann, wenn man mit Wasser bohrt (siehe Abb. 3). Der Druck beim Bohren und somit die Bohrleistung kann erheblich erhöht werden, indem man den Kopf auf den Bohrer stützt (Abb. 4).

## 2. 6. Ergebnisse und Interpretation

Bohrerform	Material	Druck	Durchbohrtes Material	Bohrzeit je Loch Ø
Beitelförmig gerundet, einschneidig	Gehärteter Werkzeugstahl	900 g	Kalkstein, parallel zur Schichtung	5 min
Beitelförmig gerundet, einschneidig	Gehärteter Werkzeugstahl	1.800 g	Kalkstein, parallel zur Schichtung	3 min
Beitelförmig gerundet, einschneidig	Gehärteter Werkzeugstahl	1.800 g	Kalkstein, senkrecht zur Schichtung	3. 43 min
Moderner Steinbohrer; spitz, gedreht	Gehärteter Werkzeugstahl	1.800 g	Kalkstein, senkrecht zur Schichtung	5. 25 min
Beitelförmig gerundet, einschneidig	Bronze CuSn8	1.800 g	Kalkstein, senkrecht zur Schichtung	Nach 15 Minuten Spitze sehr stark abgenutzt; Loch ca. 0,5 mm tief

Es wird ersichtlich, dass die Bohrleistung stark von dem beim Bohren ausgeübten Druck abhängt - je stärker der Druck, desto größer ist die Bohrleistung bei gleicher Umdrehungszahl pro Minute. Ist der Druck jedoch zu stark, bricht der Lochrand auf der Rückseite des Plättchens aus. Je höher die Umdrehungszahl pro Minute, desto größer ist die Bohrleistung. Eine Optimierung der Bohrleistung kann also erreicht werden, indem der Druck jeweils angepasst wird und der Bogen möglichst schnell hin und her bewegt wird.

Das Bohren eines Loches in Kalkstein senkrecht zur Schichtung, so wie bei den Originalplättchen der Fall, dauert länger als das Bohren eines Loches parallel zur Schichtung (3.42 min im Gegensatz zu 3 min).

Interessanterweise erzielt der moderne Steinbohrer aus gehärtetem Werkzeugstahl eine weniger gute Bohrleistung als die handgefertigten beitelförmigen Exemplare. Für den Vergleich wurde der moderne Bohrer im Bohrfutter des Fiedelbohrers verkeilt und in gleicher Weise wie die anderen Spitzen angewendet. Da die Schneide des moderne Bohrers nur einseitig geschärft ist, kann der Bohrer eigentlich nur in einer Richtung betrieben werden. Damit ein Vergleich angestellt werden kann, wurde die erreichte Bohrzeit durch zwei geteilt. Eine Abnutzung der handgefertigten Bohrer (Werkzeugstahl, beitelförmige Spitze) ist nach etwa 15 Löchern zu bemerken - die Schneide ist spürbar stumpfer. Auf die Bohrleistung wirkt sich dies jedoch nicht messbar aus. Selbst nach 50 Löchern (dies entspricht einem Dauerbetrieb von etwa drei Stunden) braucht man im Durchschnitt nicht länger, um ein Loch zu bohren (etwa 3.40 min). Im Gegensatz dazu ist der Bronzebohrer nach kürzester Zeit sehr stark abgenutzt. Nach einer Viertelstunde ist der Bohrer lediglich etwa 0,5 mm in den Kalkstein vorgedrungen, die Spitze ist stark abgerieben und entspricht ihrer Form nun annähernd dem modernen Steinbohrer (spitz zulaufend, siehe Abb. 1). Ein Bohrer aus dieser Bronzelegierung ist für das Bohren in Kalkstein offensichtlich ungeeignet, die Bohrungen wurden wohl mit ziemlicher Sicherheit mit einem Eisenbohrer ausgeführt.

In den Steinplättchen wurden runde und polygonale Löcher entdeckt; diese Lochformen konnten im Versuch reproduziert werden (siehe Abb. 5). Die Versuche ergaben, dass ein rundes Loch entsteht, wenn man entweder mit einer Bohrspitze gleich welcher Form in eine Richtung drehend bohrt, oder aber mit einer spitz zulaufenden Bohrspitze, die sich nicht nach oben hin verjüngt. Geht man davon aus, dass die Löcher in der „Fideltechnik“, also vor und zurück drehend, gebohrt wurden, kann daraus geschlossen werden, dass die runden Löcher wohl in Verwendung einer spitz zulaufenden, sich nicht verjüngenden Bohrspitze (ähnlich moderner Steinbohrer) entstanden sind.

Polygonale Löcher wurden wahrscheinlich mit einer einschneidigen Bohrspitze hergestellt. Es stellte sich in den Versuchen heraus, dass die Anzahl der „Ecken“ des Lochs mit der Anzahl der Umdrehungen der Bohrspitze pro Bogenzug zusammenhängt. Im Falle eines dreieckigen Lochs z. B. beschreibt der Bohrer drei Umdrehungen in eine Richtung (Bogen bewegt sich vor) und drei Umdrehungen in die andere Richtung (Bogen bewegt sich zurück).

### 3. Literaturnachweis

Bucher, Sandra

*Vorläufiger Zwischenbericht 2002, Stone Armour, Untersuchungen zur Arbeitstechnologie*, unveröffentlichter interner Bericht des BLfD, 2002.

Hangleiter, H.M., Jägers, Elisabeth, Jägers, Erhard,

*Flüchtige Bindemittel - Teil 1: Anwendungen, Teil 2: Materialien und Materialeigenschaften*, in: *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung* (2/1995): 385-392.

Wagner, B. Donald

*Iron and Steel in Ancient China*, in: *Handbuch der Orientalistik*, Bd. 9, Vierte Abteilung, China, E. J. Brill (ed.), Leiden (1993).

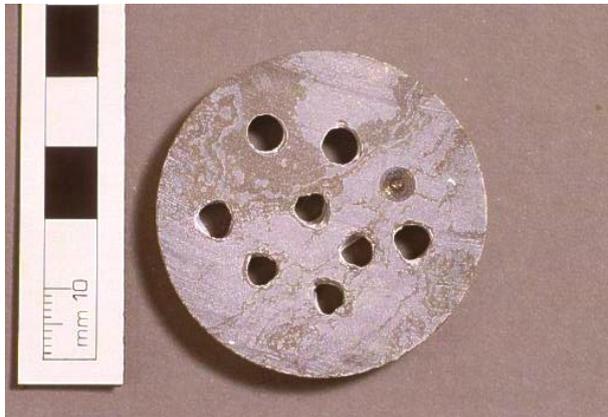
#### 4 Praktische Experimente zur historischen, chinesischen Bohrtechnik



*Abb. 1:*

Verwendete Bohrerformen; von oben:

- moderner Steinbohrer aus gehärtetem Werkzeugstahl,
- abgenutzter Bronzebohrer (Form ursprünglich wie unterer Bohrer),
- Bohrer aus Werkzeugstahl nach historischem Vorbild.



*Abb. 5:*

Ergebnis der Bohrversuche:

Runde und polygonale Löcher (in diesem Fall dreieckige), missglückter Versuch einer Bohrung mit dem Bronzebohrer



*Abb. 3:*

Bohren mit Wasser  
(Lintong)

## Improved Excavation Method with Cyclododecane

Sandra Bucher

### Introduction

Because of the high complexity of the find, excavation is quite risky and improving methods for the salvaging were tested. Very good results were carried out with Cyclododecane – a volatile binding media - recently discovered for conservation aims.

Following our experiences with Cyclododecane, the aim now was the excavation of one complete stone armour without loss of any original material. Because of the complicated arrangement of the armours inside the pit - one over the other - excavation in a block is almost impossible.

The first test was carried out in Lintong 2002 (see Annual Report 2002). It was made with a piece of 100 single stone plates. The Cyclododecane was sprayed directly onto the stone armour using a spray gun, which was connected to an air compressor. Handles were attached to the armour and embedded in the layer of Cyclododecane so it could be lifted.

The “weak point” of this technique is that the solid Cyclododecane film is quite easy to break and probably does not withstand the weight of a whole stone armour. For this reason more tests were carried out (with kind support from Mr. Hangleiter and Ms. Salzmann) and are described below.

### Experimental Set Up

Three different set ups - imitating the situation in the pit - were prepared:

1. Few stone plates firmly embedded in hard and dry loess soil in order to test if the adhered plates can be detached from the soil without any damages.
2. Several layers of stone plates connected with bronze wires in order to test if the method allows the separation from armours on top of other armours.

3. An original copy of a whole stone armour made of Fuping County Limestone in order to test if the excavation method allows its lifting considering the weight.

### 1. Preparation of the embedded dummy:

1.1 Sawing of 4 x 3cm stone plates, 0,5cm thick (as the originals)

1.2 Embedding of the stone plates into wet loess soil (Fig. 1)

1.3 Drying of the dummy



*Fig. 1: Embedded dummie plates*



*Fig. 2: Copy of In Situ situation*

### 2. Preparation of different stone armour parts, laying one on the top of each other:

2.1 Sawing of stone plates

2.2 Connection of the plates with wires made of copper

2.3 To imitate the situation in the pit, different layers were put one on the top of each other. They were prepared in an box filled with loess soil (Fig. 2).

### 3. Preparation of the original copy:

3.1 The stone armour copy was made in China. The materials and size were chosen according to the original (Fig 3).



*Fig. 3: Stone Armour Copy*

3.1 Positioning of the armour front side in a box filled with soil

### Used Materials:

- Polyurethane (PU) foam
- Cyclododecane
- Petroleum Spirit 100 - 140°C (special boiling point gasoline)
- Brushes
- Cotton
- Heating plate
- Metal grid
- Tubes / plastic grid
- Spiritus
- Heat gun
- Ethanol (sprit)



*Cyclododecaen before melting*

### Application of Cyclododecane

- Moistening of the object and the earth underground with ethanol (sprit). The alcohol allows the separation between the stone plates and the sticky earth during the excavation. Moistening with water did not show any effect, the stones remained in the loess.



*Fig. 4: Moistening with ethanol*



*Fig. 5: Drying of the stone*

- Carefully drying of the object with the heat gun. The surface must be completely dry before the application with Cyclododecane to guarantee the firm adhesion to the stone. The loess underground should stay humid.

- Lamination of the whole object. Therefore the Cyclododecane must be heated up to 80°C with 10% petroleum spirit with a melting range between 100-140°C (or hexane). Application of two layers of thin strings of cotton fabric (Fig. 6). It must be considered that the CCD has to be hot enough and therefore application with brushes must be carried out quickly.



Fig. 6: Lamination with CCD



Fig. 7: Drainage System

- Installation of a drainage system. To accelerate the removal of CCD after the excavation a drainage system with plastic tubes (or plastic grid (Fig. 7)) is fixed on the fabric layer. Tubes have to be removed leaving a canal system where the solvent can penetrate easily.
- Final covering of the object with a dense linen fabric covered by CCD. It must be considered that the film should be absolutely dense. Therefore several applications of CCD should be made.
- Time of drying should be considered. For a complete evaporation of the petroleum spirit at least 24h should be waited before going on.



Fig. 8: Support and handles



Fig. 9: PU – Foam

- Application of support made of PU (polyurethane) foam. The edges should be enclosed by a simple frame construction (made out of wood or cardboard). To

increase the stability of the support a metal grid can be embedded in the foam. Handles should be attached before the foam is hard (Fig. 8 and 9).

- The whole “package” is lifted from the earth and turned. Every single piece of the stone armour should be adhered to the Cyclododecane mounting. The plastic tubes should be removed (Fig. 10 and 11).



*Fig. 10: Lifting*



*Fig. 11: Turning*

- The back side of the “package” is facing upwards. In order to turn the object again a temporary support made of plaster (or PU-foam) has to be made. In both cases the mould should be stabilised by a grid like construction e.g. made of metal or wood. The armour has to be covered with a plastic foil and a frame of cardboard has to be placed around it before the plaster is poured (Fig. 12 and 13).



*Fig. 12: Temporary Support*



*Fig. 13: Temporary Support*

- Bath in Petroleum Spirit. The whole “package” is put into a bath with petroleum spirit. The plaster support is at the bottom and the PU-foam is facing upwards. Through the drainage system the solvent is able to penetrate the whole lamination with Cyclododecane.

- Waiting time. To guarantee the complete dissolving and separation of the Cyclododecane layers, enough waiting time must be considered (in this case 12 h). Otherwise there is a high risk to endanger the success of the method.
- Removal of the cotton layers. After the Cyclododecane completely dissolves, the cotton strips are easily removable from the surface. No residues are left.
- The object is taken out of the petroleum spirit.
- The complete excavated object is laying on its original position mounted on the support.

## Results

In all cases we achieved convincing results. We could lift stone plates firmly embedded in hard and dry loess soil (Fig. 14), separate the different layers of armours laying on top of each other (Fig. 15) and the method could withstand the weight of the whole object without any danger. Cyclododecane proved worthwhile for the excavation - and probably not only in the case of the demonstrated stone armours.



*Fig. 15: Embedded stone plates after turning, laying on a mould of plaster in a the bath of petroleum spirit*



*Fig. 16: Lifting and turning of one layer of stone armour*

After all this steps we decided to lift a whole armour out of the pit following the developed method.

## Script Working Stay Munich 2003 - Volatile binding media in restoration

Sandra Bucher

### *Material description*

Cyclododecan is a saturated, alicyclical hydrocarbon. Witch belongs to the group of volatile binding media. It is solid at room temperature, melts at 98°C and can be brushed or sprayed onto the object while in the liquid state. It cools quickly and solidifies immediately. Cyclododecan sublimates because of the high vapour pressure. The time rate of sublimation is determined manly by air circulation, but also by temperature.

### *Group of Volatile Binding media:*

Volatile Binding Material	Total formula	Polarity	Melting range	Velocity of sublimation	Glueyness	Reactivity	Toxicity
Cyclododecane	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	hydrophobic	58-63°	slow		very low	no
Menthol	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	hydrophobic	31-43°	slow	lightly		no
Camphen-Tricyclene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	hydrophobic	35°	quick			
Tricyclene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	hydrophobic	64-66°	quick			

*Fig. 1: Properties of volatile binding materials (GELLER/HIBY 2002, p. 13)*

### **They have different properties concerning:**

- Polarisation
- melting range
- Velocity of sublimation
- Toxicity
- Degree of sublimation
- Reactivity
- Glueyness

**Due to their properties they are used for:**

Temporary measurements during restoration as

- consolidation
- mechanical protection
- hydrophobic coating

**They have common Material properties as:**

- wax-like, meltable hydrocarbons
- at room temperature solid
- sublimation because of high vapour pressure without any residues, that means they evaporate without previous liquefying

**Cyclododecane (CCD)**

In comparison with the other volatile binding media, the sublimation time of Cyclododecane is relatively slow. Therefore it is used mainly for temporary consolidation which is used for a time and not only in the moment of working. For example consolidation and protection of an artefact during transportation.

***Physical Characteristics:***

melting point	58-61°C
boiling point	243°C
flash point	98°C
fire point	265°C
vapour pressure (20°)	about 0,1hPa
specific gravity at 65°C	0,830g/ccm
viscosity at 65°C	2,2 mPa s

***Solubility:***

Cyclododecan is soluble in non polar solvents (saturated, aromatic and halogenated hydrocarbons) as:

- Pentane

- Petroleum benzene, boiling range under 40°C
- Petroleum benzene, boiling range 40° - 60°C
- Dichloromethane (poisonous)

The insolubility in polar solvents like water is of central importance for any application in the field of restoration. Through this behaviour it is possible to use it as a volatile sealing, protecting the support against water or other polar systems.

***Formation of the film and its characteristics:***

Depending of the function of Cyclododecane it can be used as:

**Melted mass:**

- very dense film
- Superficial consolidation,
- Good protection against water and polar solvents

Preparation: Heating the CDD directly or in a water bath to at least 5-10°C above the melting point up to the melting point (best working temperature: 65 - 75°, hot-spraying machine at least 80°C)

The penetration of the CCD into the substrate can be augmented by heating the object carefully (approx. 40°C with infrared lamp). If CCD should stay at the surface the object should be rather cold.

The film formation depends on the temperature of the melted CCD. As higher the temperature during application, more liquid gets the melt. The film gets thinner and penetrates easier into the substrate. With brush application the film gets almost transparent if the temperature lays at least 5-10°C above the melting point

Reversibility: takes quite a long time, a rather long time of sublimation should be taken into account. Sublimation time can be accelerated with hot-air blower. 1mm film needs about 30 days to totally evaporate!

**Warning:** Using a brush to apply the pure, undiluted melted CCD can cause problems. The high melting point and the fast rate of cooling of the material often leads to unsatisfying results.

**Melted mass with added solvents:**

The applying with brush can be improved diluting the melted CCD with solvents. On absorbing surface the film is getting very dense and compact. Same use as the pure, melted Cyclododecane.

The following recipes are recommendable (HANGLEITER):

For absorbing surfaces add 10-20% petroleum spirit 40-60°C to the melted CCD.

For non absorbing surfaces add 8-10% petroleum spirit 30-40°C to the melted CCD

Reversibility: takes quite a long time, a rather long time of sublimation should be taken into account. Sublimation time can be accelerated with hot-air blower.

**Solution**

- Highly porous film
- mechanical characteristics shows much lower values compared to the pure melt
- Used for temporary structural consolidation, penetrates into the subject

Application: brush

Heatable spatula or

Hot-spraying pistol

Solution of CCD in petroleum benzenes with boiling point between 40°C - 140°C make all dense films without any significant difference. They are however significant differences in the penetration depth. Generally the solutions penetrate the deeper, the slower the solvent evaporates. The evaporating needs to be extended accordingly.

Preparation: At 20°C 40 parts of CCD dissolve into 60 parts of petroleum spirit 40-60°. Both components can be kept into a container for 2 to 3 days without stirring (you also can use a magnetic mixer).

The mechanical characteristics of the film shows much lower values compared to the pure melt. The highly porous film gives good protection against water but not against ethanol, isopropanol or acetone

Reversibility: Using hot air blower or solvents. Because the film is very porous the solvent penetrates quickly.

Warning: It's not recommended to make a protective film by using CCD in solution. A large amount of material will penetrate into the surface of the object before building a film. Better to use it for temporary consolidation, as during transportation!!!

### **Spray cans**

Cyclododecane also is available as spray cans. Inside the spray can CCD is solved in the propellant (there is no other solvent in it). The propellant, being extremely volatile, determines the major characteristics of the CCD film. Because of the fast evaporation of the propellant during spraying, the CCD gets quickly solid. To get a dense film, the distance between nozzle and object should be as short as possible. But the film never gets as dense as from a melt.

## **Applications in Conservation (after Hangleiter)**

1. Protective varnishing and sealing of sensitive surfaces
2. Temporary hydrophobic agent as protection against water
3. Temporary consolidation

### **1. Protective varnishing and sealing of sensitive surfaces**

Is used in conservation of:

- mural paintings
- stone objects
- brickwork and concrete
- panel paintings
- paintings on canvas

Application methods:

Using a spray can

Using melted CCD

⇒ Using CCD in solution is not recommendable. Because of its low viscosity it penetrates too deep into the substrate.

Examples:

- Cleaning from areas with sensitive applications (as gold plating) ⇒ sealing of the sensitive parts and clean the rest, for example with soap water.
- Taking off varnish of a painting. By sealing the backside the solved resin can not penetrate.
- Wall paintings: Sealing of the surrounding areas from losses. No dirtying of the painting during application from fillings (also water stains can be avoided)

### **2. Temporary hydrophobic agent as protection against water**

Is used in conservation of:

- mural paintings
- stone objects
- ceramic

- brickwork and concrete

Application methods:

Using a solution

⇒ In some special cases as melted mass (if the pore space is extremely big), considering the long sublimation time!

This method avoids the penetration of water (or other liquids) into porous substrate during working on the surface. This is especially the case during the cleaning from wall paintings and stone objects.

### **3. Temporary consolidation**

Is used in conservation of:

Mural paintings

Stone objects

Brickwork and concrete

Archaeological objects

Application methods:

using solution

using melted CCD

The temporary consolidation with CCD can be useful during transportation or different restoration works. The melted CCD has to be handled carefully. If it penetrates several centimetres by warming the porous material, it wont be evaporate completely or only after years.

**Literatur:**

**Geller, Birgit; Hiby, Gudrun:** Flüchtige Bindemittel in der Papierrstaurierung sowie Gemälde- und Skulpturenrestaurierung, 2002

**Hangleiter, Hans Michael:** Erfahrung mit flüchtigen Bindemitteln - Teil 1: Welche Materialien eignen sich und wie wird bei temporären Hydrophobierung von Wandmalereien vorgegangen, Restauro 104/5 (1998), p. 314-319

**Hangleiter, Hans Michael:** Erfahrung mit flüchtigen Bindemitteln - Teil 2: Vorübergehende Verfestigung, Versiegelung von Oberflächen an Gemälden, Stein oder Wandmalereien, Restauro 104/7 (1998), p. 486-473

<http://www.hangleiter.com>

## **Festigungsversuche an künstlich entfestigtem Probenmaterial aus Fuping County Kalkstein**

Sandra Bucher

### **Abstract**

Some of the original stone armours are badly burnt and must be consolidated before handling. For testing series with different consolidation products some stone samples have to be prepared.

Drill core discs of fresh fuping county limestone stayed during two hours in the muffle furnace at 900°C. To imitate the real conditions the samples were buried in humid earth during one month. The slowed cooling process as the recarbonisation of the burned lime helped to keep the stone in shape.

The used consolidation products were: a) Acrylates as Paraloid and Motema Finish X10 and b) Organic Silicon compounds as Funcosil 300, Funcosil 300E and Funcosil 300HV.

### **Untersuchungsgrundlage**

Die Wirkung verschiedener Festigungsmittel soll zunächst an nachgestelltem Probematerial getestet werden. Dazu dienen gebrannte Bohrkernscheiben und Presslinge aus gebranntem Mürbmaterial. Ausgangsmaterial ist frischer Fuping County Kalkstein.

Eine besondere Schwierigkeit bei der Nachstellung der gebrannten Steinplättchen liegt darin, dass diese unter normalen Bedingungen innerhalb von kürzester Zeit zu Gesteinspulver verfallen. Die Probekörper für eine vergleichbare Festigungsreihe sollten weitgehend übereinstimmende Eigenschaften besitzen. Jedoch sind die Reaktionsabläufe während der Hitzeeinwirkung nur bedingt kontrollierbar und Materialschwankungen nicht immer zu vermeiden. Um ein fundiertes Ergebnis zu erzielen, sollte für jedes Festigungsmittel genügend Probematerial zur Verfügung stehen. Aus diesem Grund werden zusätzlich Gesteinspresslinge aus gebranntem Pulvermaterial hergestellt. Sie garantieren eine homogene Zusammensetzung mit vergleichbaren Eigenschaften.

Von besonderer Wichtigkeit ist zudem die vorherige Überprüfung der Alkalität des Gesteins. Sollte der gebrannte Kalkstein nicht vollständig karbonatisiert sein, ist mit einer hohen Alkalität zu rechnen, was die Wirkung verschiedener Festigungsmittel beeinträchtigen kann.

## Herstellung der Probekörper

### Gepresste Prüfscheiben aus Mürbmaterial

Fuping County Kalkstein wird bei 900°C im Muffelofen 2 Stunden gebrannt und dann an der Luft abgekühlt. Nach ca. 24 Stunden zerfällt der Stein zu Pulver. Jeweils 10 g des Gesteinsmehls wird in einer Ringform ( $\varnothing$  5cm) eine Minute lang in einer elektrohydraulischen Presse gepresst (Druck 15t). Für jedes Festigungsmittel werden 3 Pressscheiben mit einem Durchmesser von 5cm und einer Höhe von 0,5 cm hergestellt.

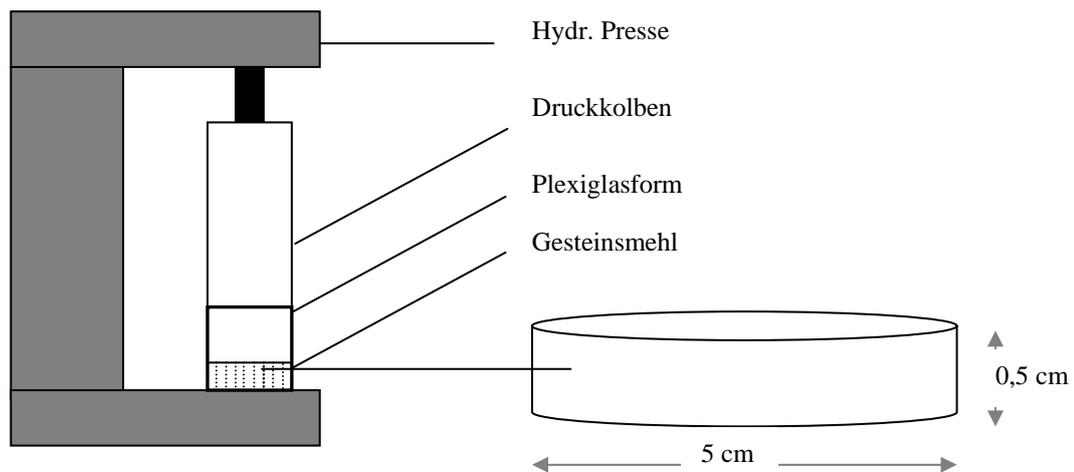


Abb. 1: Versuchsaufbau

Abb. 2: Detail Pressscheibe

### Erstellung von künstlich entfestigten Bohrscheiben

Für jedes Festigungsmittel sollen je 2 Bohrkernscheiben ( $d = 0,5\text{cm}$ ) vorbereitet werden. Zwei zusätzliche Bohrkernscheiben bleiben als Referenzmaterial unbehandelt. Die Schichtung ist wie bei den originalen Plättchen, parallel zur Sägefläche.

Wie beschrieben, verloren die originalen gebrannten Plättchen erst einige Tage nach der Ausgrabung ihre Stabilität und verfielen dann in Pulver.<sup>1</sup> Untersuchungen haben gezeigt, dass die zu Calciumoxid verbrannten Plättchen in der feuchten Erde zu Calciumhydroxid umgewandelt wurden. Bei der Ausgrabung und in Verbindung mit Luft trat dann ein erneuter Karbonatisierungsprozess ein.

Bei der thermischen Dissoziation von  $\text{CaCO}_3$  entsteht unter einer Gewichtsabnahme von 44% und einer Volumenabgabe von 13-14% Calciumoxid.<sup>2</sup> Der gebrannte Kalk reagiert mit Wasser unter einer Volumenzunahme von 70% zu Calciumhydroxid und das Gefüge zerfällt.

Die Schwierigkeit liegt nun darin, den komplexen Verwitterungszyklus nachzustellen. Dazu wurden weitere Brandversuche an frischem Fuping County Limestone durchgeführt und ausgewertet.

#### Versuchsreihe Nr. 1:

Eine Bohrkernscheibe wird bei 600°C im Muffelofen 2,5 Stunden gebrannt, die Abkühlung soll langsam innerhalb des geöffneten Ofens stattfinden. Der gleiche Vorgang erfolgt mit weiteren Proben bei einer Brenntemperatur von 800 und 900°C.

Ergebnis:

Das Ergebnis der Testreihe ist in Abb. 3 ersichtlich.

Brenntemperatur 600°C: Textur bleibt erhalten bei einer leichten Entfärbung ins Hellgraue. Auch nach einem Monat an der Luft sind keine weiteren Veränderungen erkennbar.

Brenntemperatur 800°C: Die Textur bleibt erhalten (bei Entnahme aus dem Ofen), und entfärbt sich stark zu weiß. Die ursprünglich dunkelgrauen Schichtungen zeichnen sich nun Rotbraun ab. Nach 2 Tagen ist entlang der Ränder ein feines Craquelée zu erkennen. Am 3. Tag ist ein starkes Risssystem entlang der Ränder, Aufspaltungen entlang der Schichtung und eine Separation vertikal durch das ganze Plättchen zu erkennen.

---

<sup>1</sup> SCHEDER 2001

<sup>2</sup> RITTER et al. 1997

Nach einem Monat an der Luft ist das Plättchen parallel und längs zur Schichtung stark zerklüftet. Der Zusammenhalt ist vollständig aufgelöst, das Plättchen kann nicht mehr angehoben werden.



Abb. 3: Versuch zur Herstellung gebrannter Kalksteindummies (links)

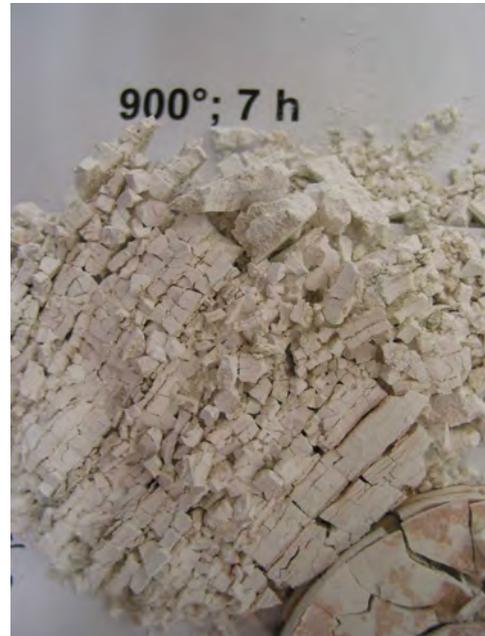


Abb. 4: Detail, gebrannter Dummy

Brenntemperatur 900°C: Das Plättchen entfärbt sich wie bei 800°C, bleibt am ersten Tag nach Entnahme noch stabil. Am folgenden Tag ist ein feines Craquelée entlang der Ränder sichtbar, das sich am 3. Tag deutlich verstärkt. Zudem zeichnet sich eine Auftrennung entlang der Schichtung sowie ein vertikaler Riss ab.

Am 5. Tag zeigt sich ein starker Bröckelzerfall, die Ränder fangen an abzurutschen. Nach einem Monat zeigt sich weitgehend das selbe Schadensbild wie bei dem mit 800°C gebrannten Plättchen.

Probeweise wurde ein Plättchen bei 900°C 7 Stunden gebrannt. Bei der Entnahme aus dem Ofen scheint es, neben vollständiger Weißfärbung, noch strukturell intakt zu sein. Am nächsten Tag wird der Schaden sichtbar, ein Längsriss zieht sich quer durch die Scheibe. Am 3. Tag beginnt ein starker Bröckelzerfall, das Plättchen ist aber noch in

seiner Form erhalten. In den nächsten Tagen zerfällt das Plättchen völlig in sehr feine Würfel bis hin zu loseem Pulver.

### Versuchsreihe Nr. 2:

Da bei der vorhergehenden Versuchsreihe alle Plättchen zu Steinpulver zerfielen und deshalb nicht für einen Festigungsversuch relevant waren, wurden weitere Möglichkeiten getestet. Dabei wurde versucht, den Einfluss von Feuchtigkeit, Luftabschluss und mechanischem Druck nachzustellen:

Je 2 Plättchen werden bei 800°C und 900°C je 2,5 Stunden gebrannt und bleiben anschließend zum langsamen Abkühlen eine Stunde im ausgeschalteten Muffelofen. Anschließend wurden sie in einem Sandbett luftdicht eingebettet und mit einem Gewicht beschwert (Abb. 5 und 6). Um weiterhin eine abrupte Abkühlung zu verhindern, bleiben die Proben noch 3 Tage bei 50°C im Trockenschrank. Danach wurde das Sandbett mit Wasser befeuchtet und eine weitere Woche abgewartet. Damit die Feuchtigkeit nicht verdunstet, war die Oberfläche mit einer Plastikfolie abgedeckt. Nach einer weiteren Woche wurde diese wieder abgenommen und das Sandbett konnte mit den Proben langsam abtrocknen.



Abb 5: Herstellung der Prüfkörper

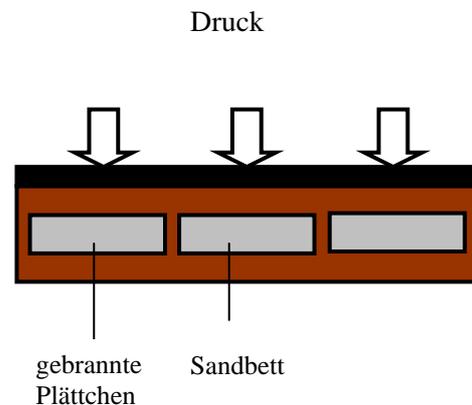


Abb. 6: Schematischer Versuchsaufbau

### Ergebnis:

Nach den 3 Tagen im Trockenschrank wurden die Plättchen nochmals überprüft. Das bei 800°C gebrannte Gestein hat sich vollständig aufgeschiefert oder ist in Würfel zerfallen. Trotzdem schienen die Plättchen nicht völlig „durchgebrannt“ zu sein, im Kern behielt der Stein noch seine ursprüngliche Farbigkeit. Dahingegen haben sich die bei 900°C gebrannten Plättchen durchgehend entfärbt und craqueliert, sind aber in ihrer Form noch weitgehend erhalten.

Das bei 800°C gebrannte Material ist für Festigungsversuche nicht verwendbar und wurde aussortiert. Die restlichen Plättchen blieben im Sandbett, das nun angefeuchtet und beschwert wurde. (Bei direktem Kontakt mit Feuchtigkeit zerfiel das Material unter Wärmeentwicklung sofort zu Calciumhydroxid).

Nach 2 Wochen Feuchtigkeit, Druckeinwirkung und langsamen Austrocknen wurden die Plättchen vorsichtig freigelegt. Der Zustand war überraschend zufriedenstellend und dem originalen Brandschaden optisch sehr ähnlich. Alle Teile blieben in ihrer Form erhalten, obwohl sie von feinen Rissen durchzogen und vom Bröckelzerfall bedroht sind.

Diese Methode diente zur Herstellung mehrerer Dummies (2 Plättchen pro Festigungsmittel), an denen dann die verschiedenen Produkte getestet wurden.

## Materialauswahl und Konzentration

Insgesamt wurden sechs verschiedene Festigungsmittel geprüft, die unterschiedliche Systeme sind in Tab 1. ersichtlich.

Gruppe	Produktname / Zusammensetzung	Hersteller
Kieselsäureester	KSE 300	Remmers
	Funcosil 300E	Remmers
	Funcosil 300 HV	Remmers
Acrylate	Motema Finish X10, Lösungsmittel Xylol 7%, wird in Lsg. geliefert	Interacryl GmbH, Frankfurt
	Paraloid 5%, 10%	Röhm

Tab. 1: Festigungssysteme

Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Anwendung von Kieselsäureester (KSE) und dessen Modifikationen sowie Acrylaten.

Besonders wichtig in der Steinkonservierung ist der Kieselsäureethylester (bzw. Tetraethylorthosilikat TEOS oder Orthokieselsäuretetraethylester)  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , ein siliziumorganisches Monomer aus organischen (Ethylalkohol  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) und anorganischen Bestandteilen ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ). Dieses wird als flüssiger Mono-Orthokieselsäureester  $\text{Si}(\text{OR})_4$  in den Stein eingebracht. Für die Bildung eines amorphen Kieselgels, das im Porenraum als eine Art „Stützgerüst“ fungiert, muss Hydrolyse und nachfolgende Kondensation ermöglicht werden.

Die Hydrolyse bei der Bildung von Kieselgel aus Orthokieselsäuretetraethylester (Tetraethylorthosilikat) läuft vereinfacht wie folgt ab: Bei der Reaktion wird durch Wasser der Ester abgespalten, wodurch  $(\text{Si}-\text{O}-\text{H})$  entsteht. Der dabei resultierende Alkohol verdampft rückstandslos.

Bei der folgenden Kondensation zweier Silanol-Gruppen resultiert - unter Abgabe von  $\text{H}_2\text{O}$  - eine stabile Siloxan-Bindung.<sup>3</sup>

Die allgemeine Reaktionsgleichung lautet:



<sup>3</sup> SNETHLAGE et al. 2000, S. 5

Bei den modifizierten Produkten handelt es sich um einen elastifiziertes KSE sowie um ein Festigungsmittel mit Haftvermittlern. Bei dem elastifizierten KSE soll die Zusetzung von Weichsegmenten in die Kieselgelstruktur einen weniger spröden und alterungsbeständigeren Film erzeugen. Bei den neu eingesetzten Bausteinen handelt es sich um elastische Polyethergruppen, bei hydrophoben Kieselgelen um Dimethylsiloxan (Abb. 7).

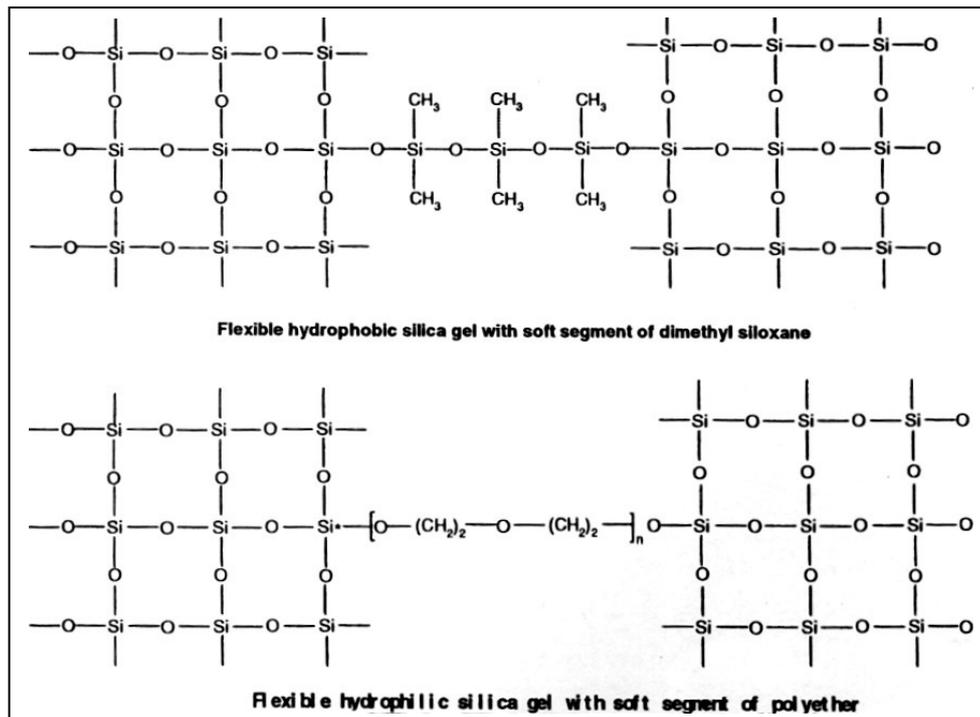


Abb7: Elastifizierter KSE, (SNETHLAGE et al. 2000, S. 11)

Durch die Elastifizierung kann eine stärkere Haftvermittlung, auch zwischen größeren Fugen und Risse erzielt werden.

KSE-Produkte mit Haftvermittlern wurden speziell für calcitische Gesteine (Marmore, Kalksteine), bei denen die herkömmlichen Silikatgele oft keinen ausreichenden Festigungseffekt bewirkten, entwickelt. Warum dies so ist, ist noch nicht vollständig geklärt. Es wird jedoch angenommen, dass es im Zusammenhang mit der gesteinstypischen Oberflächenladung der Mineraloberfläche steht. Phosphathaltige Verbindungen können sich während der Kondensation kovalent in das Silikatgel einlagern und als Haftvermittler fungieren. Durch Anziehungskräfte zwischen den negativ geladenen Phosphatgruppen und dem meist positiven Zetapotential der calcitischen Oberfläche kann die Anbindung des Festigungsmittels erheblich verbessert

werden. Allgemein werden Trialkoxysilane mit funktionellen Gruppen unterschiedlicher Polarität verwendet (Abb. 8).<sup>4</sup>

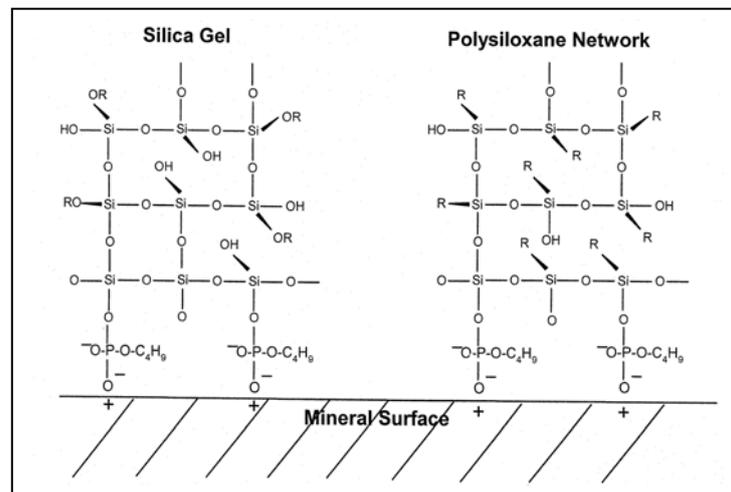


Abb. 8: Elektrostatische Anbindung von Kieselgelen mit Haftvermittlern, (SNETHLAGE et al. 2000)

Der Haftvermittler weist eine Tendenz zur Filmbildung auf. Durch eine direkte Anbindung an die Calcitpartikel und deren Auskleidung werden diese gebunden. Bei einer Tränkung eines zusammenhängenden Panzerteiles ist es möglich, die Drähte mit einem abgestimmten Lösungsmittel nachzubehandeln (durch Sprühen oder kurzes Lösungsmittelbad). Funcosil 300HV kann durch seine Stickstoffanteile im Gestein Farbveränderungen hervorrufen.<sup>5</sup>

Alternativ wird die Festigung mit Acrylharzen untersucht. In vorangegangenen In Situ Restaurierungen wurde zur Festigung und Klebung des Kalksteines Paraloid B27, ein Copolymer aus Methacrylat und Ethylmethacrylat, verwendet. Aufgrund der extremen Klimabedingungen in China, erwies sich u.a. dessen niedriger Glasübergangspunkt (T<sub>g</sub>) als problematisch. Steigt die Temperatur über 38°C wird das Polymer weich und klebrig. Es verliert die Klebekraft und wird zum Staubfänger. Aus diesem Grund wurde nun alternativ ein Acrylharz mit geeigneteren Eigenschaften gesucht. Die Auswahl fiel auf Motema Finish X10, einem Copolymer auf Basis von Butylmethacrylat und

<sup>4</sup> SNETHLAGE et al. 2000, S. 11

<sup>5</sup> BOOS, freundl. mündl. Mittlg., Fa. Remmers

Methylmethacrylat, das in der Kalksteinkonservierung erfolgversprechende Ergebnisse erzielte.<sup>6</sup> Zudem liegt dessen Glasübergangspunkt bei 65°C.

## **Durchführung der Festigung**

### **Einstellung der Tränkungszeit**

Man füllt eine Petrischale mit Festigungsmittel auf und legt sie mit einem saugenden Untergrund (z.B. Zellstoff) aus. Darauf wird ein Steinplättchen so lange gelagert, bis die Flüssigkeit auf der Oberseite durchschlägt. Durch ein mittiges Auftrennen des Plättchens kann die vollständige Durchtränkung überprüft werden. Die Zeit bis das Festigungsmittel durch das Plättchen dringt kann als Richtwert für die spätere Tränkungsdauer der Steinplättchen dienen.

### **Festigungsmethode**

Die Einbringung der Festigungsmittel erfolgt idealer Weise durch kapillare Tränkung. Bei lösungsmittelgebundenen Kunstharzen kann durch eine Tränkung im „Lösemittelklima“ eine Rückmigration an die Oberfläche vermieden werden.<sup>7</sup> Die Aushärtung sollte ohne vollständigen Luftabschluss stattfinden. Die Aushärtungszeit beträgt mind. 28 Stunden.

Die Tränkung mit modifiziertem KSE erfolgt in einem mit Ethanol gesättigten, trockenen Klima (<40% r.F.). Damit wird die Hydrolyse während der Tränkung verzögert. Die Tränkungsdauer sollte nach 20 Min. abgeschlossen sein. Zur Überprüfung werden die Proben vor, nach und während der Tränkung (nach 10 Min mattfeucht d.h. mit Ethanolläppchen abtupfen) gewogen.

Nach Erreichen der Eindringtiefe müssen die Proben bei einer r.F. von 70-75% mind. 56 Std. gelagert werden. Die Aushärtungszeit beträgt zwischen 6-8 Wochen.

Die Festigung der gebrannten Bohrkernscheiben erfolgt, wie beschrieben kapillar. Dazu werden die Proben 2mm tief in die Tränkungsflüssigkeit gestellt, wobei der Pegel konstant gehalten wird. Damit die Saugfähigkeit der Probenfläche nicht eingeschränkt wird, stehen die Proben auf einem Metallgitter.

---

<sup>6</sup> KOBLSCHKEK 1996, S. 592

<sup>7</sup> HOLTKAMP 1999, S. 36-38



*Abb. 10: Tränkung der gepressten Prüfscheiben*

Die Behandlung des gepressten Mürbmaterials erfolgt ebenfalls kapillar. Die Tränkung wird beendet, sobald die Probe vollständig durchfeuchtet ist. Auf der Oberfläche stehende Flüssigkeit wird umgehend abgetupft. Parallel wird die Tränkungszeit und die Menge des aufgenommenen Festigungsmaterials festgehalten. Es handelt sich um Mittelwerte von jeweils drei Probekörpern.

## **Untersuchungsergebnis**

### **Eindringverhalten der Festigungsmittel**

Alle Produkte zeigten ein gutes Eindringvermögen. Lediglich bei Paraloid 10% zeigt sich, dass die Viskosität zu hoch ist. Alle Festigungsmittel, außer Motema Finish X10 und Paraloid 10%, hatten die Proben in 3 Minuten getränkt. Bei Motema Finish verlängerte sich die Eindringzeit auf 5 Minuten, bei Paraloid 10% auf 10 Minuten. Die aufgenommene Festigermenge bewegte sich zwischen 6,5 und 9 Gramm (Tabb. 2).

Festigungsmittel	Tränkungsdauer	Festigermenge in gr.
Funcosil 300	3 Min.	9,2
Funcosil 300HV	3 Min.	7,7
Funcosil 300E	3 Min.	7,6
Paraloid 5%	3 Min.	7,0
Paraloid 10%	10 Min.	7,6
Motema Finish X10	5,5 Min.	6.6

*Tab. 2: Tränkungsdauer und aufgenommene Festigermenge*

### ***Vorläufiges Festigungsergebnis***

Die vorläufigen Festigungsergebnisse wurden visuell und mit einfachen mechanischen Mitteln überprüft (Tab. 3). Weitere analytische Prüfmethode stehen noch an.

Prüfung auf	Methode	Erkennung
Festigkeit	Kratzprobe mit Holzspatel	Oberfläche wird bei mäßigen Druck beschädigt
	Abreißtest mit Klebeband	Teile der Oberfläche bleiben am Klebeband hängen
	Abreiben mit der Hand	Kreiden, geringer Abrieb Starker, tiefgehender Abrieb

*Tab. 3: Prüfung auf Festigkeit*

Alle Fragmente konnten weitgehend kapillar getränkt werden. Jedoch setzte sich bei beiden Paraloidlösungen, besonders deutlich bei der 10% Konzentration, eine Glanzschicht an der Oberfläche ab. Die empfindliche Oberfläche erlaubte im Nasszustand keine Abnahme des überschüssigen Festigungsmittels, da abstehende Schuppen sofort am Tuch kleben blieben. Nach der Trocknung von 45 Stunden zeigten sich die Plättchen weitgehend stabil. Durch die konzentrierte Oberflächenanlagerung ist das Festigungsmittel nicht gleichmäßig bis in den Kern der Proben eingedrungen. In diesen Bereichen blieben fragilere Bereiche zurück. Obwohl die Oberfläche bei Kratzprobe und Abreißtest stabil ist, ist die Anwendung wegen des ungleichmäßigen Festigungsprofils nicht zu empfehlen.

Alle mit Funcosil behandelten Probekörper sind nach 6 wöchiger Reaktionszeit stabil, jedoch zeigen sich Unterschiede zwischen den einzelnen Typen. Die Oberfläche der mit Funcosil 300 behandelten Proben lässt sich mittels Kratzprobe leicht einritzen. Die Ränder zeigen leichten Bröckelzerfall und sind berührungsempfindlich. Abreißtest und Abreiben mit der Hand zeigen eine kreidende Oberflächenbeschaffenheit. Die mit elastifiziertem KSE behandelten Proben scheinen etwas stabiler zu sein, aber auch hier sind die Ränder partiell abgebröckelt. Das vorläufige beste Festigungsergebnis erzielten die mit Haftvermittlern beigesetzten Proben. Die Oberfläche bleibt gegen Kratzprobe,

Abreißtest und Abrieb stabil, störend zeigt sich jedoch der stark verdunkelnde Farbeindruck.

Die mit Motema Finish X 10 behandelten Plättchen zeigten optisch ein sehr gutes Ergebnis. Die Oberfläche blieb farblich und im Glanz unverändert. Auch die erhöhte Stabilität ist nach der Festigung deutlich erkennbar. Ein leichtes Abpudern der Oberfläche könnte durch einen zweiten Festigungszyklus scheinbar vermieden werden.

Weitere Qualitätsanforderungen an die Festigungsmaßnahme sind durch Snethlage<sup>8</sup> festgelegt und werden als Bewertungsgrundlage für die laufende Versuchsreihe noch überprüft. In der Auswertung werden die petrophysikalischen Eigenschaften der gefestigten Proben mit dem frischen Steinmaterial verglichen. Analysiert wird die Veränderung der Feuchte-Kennwerte und Festigkeitsparameter. Zum Einsatz kommen dabei Ultraschalluntersuchungen, Ermittlung der Biegezugfestigkeit und des Bohrwiderstandes.

---

<sup>8</sup> SNETHLAGE 1997

## **Anmerkung**

### **Überprüfung der Alkalität des Gesteins**

Vor dem Auftrag der Festigungsmittel muss die Restalkalität des Gesteins überprüft werden. Sollte - vor allem im Kern des Gesteins - der gebrannte Kalk noch nicht karbonisiert und noch Calciumhydroxid vorhanden sein, ist bei den mit KSE behandelten Proben mit einer beschleunigten Gelbfärbung zu rechnen. Eine Festigung würde dann nur in den äußeren Schichten des Gesteins stattfinden. In diesem Fall wäre es denkbar, die vorhandene Restalkalität durch „Auswaschen“ in Wasserbäder<sup>9</sup> oder durch Lagerung in feuchter CO<sub>2</sub> Atmosphäre<sup>10</sup>, zu reduzieren.

### **Versuchsdurchführung**

Teile verschiedener geglühter Originalplättchen werden zerkleinert und in Wasser angesetzt. Der pH-Wert wird mit Indikatorstäbchen ermittelt.

Von den 15 zubereiteten Proben hatte eine Probe eine Alkalität zwischen 10 und 11, die Restlichen lagen im neutralen Bereich (Abb. 10).

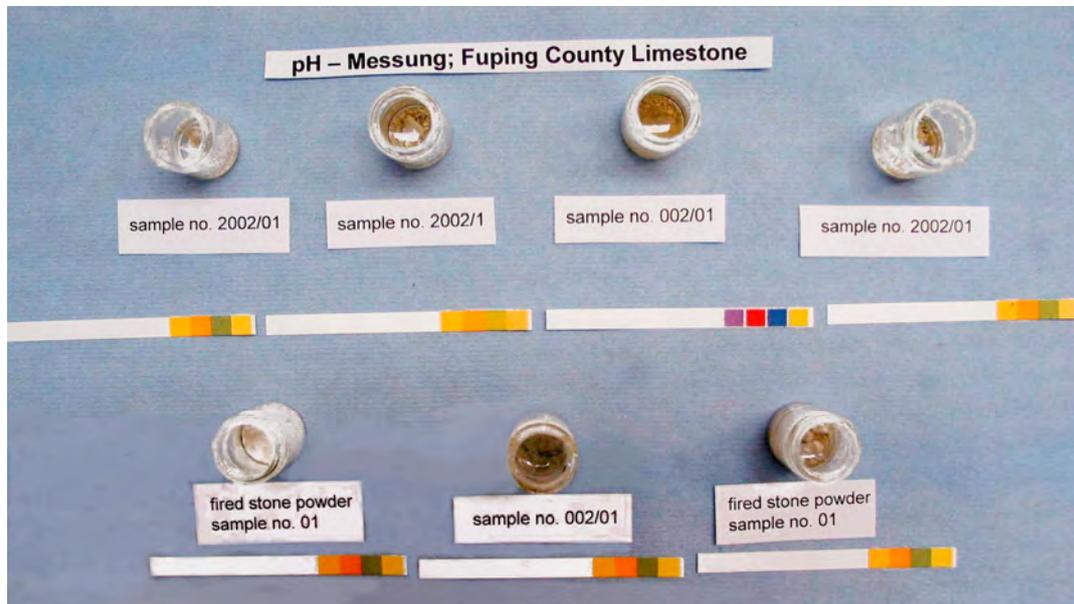


Abb. 10: Überprüfung der Restalkalität

<sup>9</sup> WENDLER, freundl. mündl. Mittlg.

Es ist also davon auszugehen, dass in den meisten Fällen eine vollständige Rekarbonatisierung stattgefunden hat. Vereinzelt kann sich aber vor allem im Inneren der Plättchen noch Calciumhydroxid befinden was zu einer erhöhten Alkalität führt. Da ein hoher pH-Wert die Kinetik und Qualität des Festigungsmittels beeinflusst, muss dies in der Auswahl und Applikation berücksichtigt werden.

## **Bibliografie**

**Holtkamp**, A., Marmorkonservierung - Vergleich ausgewählter Festigungsmittel und Applikationsmethoden an einer Probenreihe aus verwittertem Prieborner-Marmor. Diplomarbeit. FH Potsdam, 1999

**Koblischek**, P. J., Festigung von Denkmälern aus morbiden Marmor vor Ort mit PMMA-Lösungen. In: Werkstoffwissenschaften und Bauinstandsetzung. Berichtsband zum Vierten Internationalen Kolloquium. Band 1. Grundlagen Oberflächentechnologie und Natursteine. Techn. Akademie Esslingen, 17.-19.12.1996, 1996. S. 592f

**Ritter**, Matthias; **Kirchner**, Christina, Carbonate. Entstehung in der Natur, Darstellung in der Industrie und Bedeutung, Skript Universität Bayreuth SS 1996 und SS 1997 ([www.uni-bayreuth.de/departments/didaktikchemie.htm](http://www.uni-bayreuth.de/departments/didaktikchemie.htm))

**Scheder** S., unveröffentl. Bericht über Pilotstudie „Kalksteinpanzer aus dem Grabkomplex von Qin Shihuan“, 2001

**Snethlage**, R.olf, Leitfaden Steinkonservierung, 1997

**Snethlage**, Rolf; **Wendler**, Eberhard, Chemical Compounds for Conservation of Naturale Stone, Vorlesungsmanuskript LMU Fakultät Geowissenschaften, 2000

---

<sup>10</sup> SNETHLAGE, freundl. mündl. Mittlg.

## Porenradienverteilung mittels Quecksilberporosimetrie

Sandra Bucher

### Methode

Mittels Quecksilberporosimetrie sollen die Porositätskennwerte des Kalksteines weiter charakterisiert werden. Bei Quecksilber handelt es sich um eine nichtbenetzende Flüssigkeit, die demnach nicht vom Stein kapillar angesaugt wird. Unter Vakuum wird dieses in den porösen Stein gepresst und der benötigte Druck gemessen. Der Druck wird stufenweise erhöht, umso kleiner die Pore umso höher der benötigte Druckaufwand. Ermittelt wird die Größenverteilung der Porenradieneintrittsradien über die Washburn-Gleichung:

$$\Delta p = \frac{2\sigma_o \cos\theta}{r}$$

$\Delta p$  = Druckdifferenz  
 $\sigma$  = Oberflächenspannung  
 $\theta$  = Randwinkel  
 $r$  = Porenradius

Ausführlich wird die Methode bei Wesche (1981) beschrieben.

Bei der Messung diente ein Micromeritics Poresizer 9320. Die Ermittlung der Porenradienverteilung erfolgte in 26 Druckstufen von 0,54 bis 29402 psi. Untersucht wurde ungebranntes Originalmaterial eines Kalksteinpanzerplättchens und frischer Fuping County Kalkstein aus dem Steinbruch.

### Ergebnis

Die gemessenen Porenradien liegen bei beiden Proben fast vollständig im Bereich der Mikroporen ( $<0,1\mu\text{m}$ ). Die Messgrenze stellt sich bei  $0,007\mu\text{m}$  ein. Der Anteil von Kapillarporen ist äußerst gering. Bei dem frischen Kalkstein sind Poren im Bereich  $0,1\text{-}3\mu\text{m}$  sogar ganz zu vernachlässigen, bei dem originalen Plättchen liegen diese auch nur unwesentlich höher (Abb. 1 und 2). Trotzdem sind beide Diagramme miteinander vergleichbar und sprechen dafür, dass die Proben aus demselben Steinbruch in Fuping County stammen können.

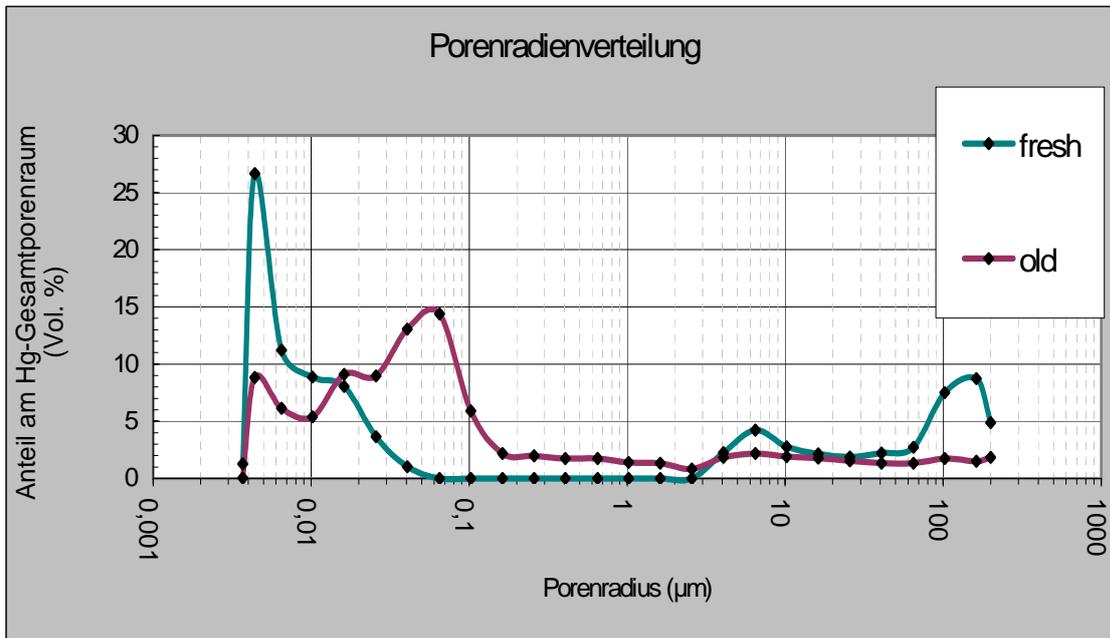
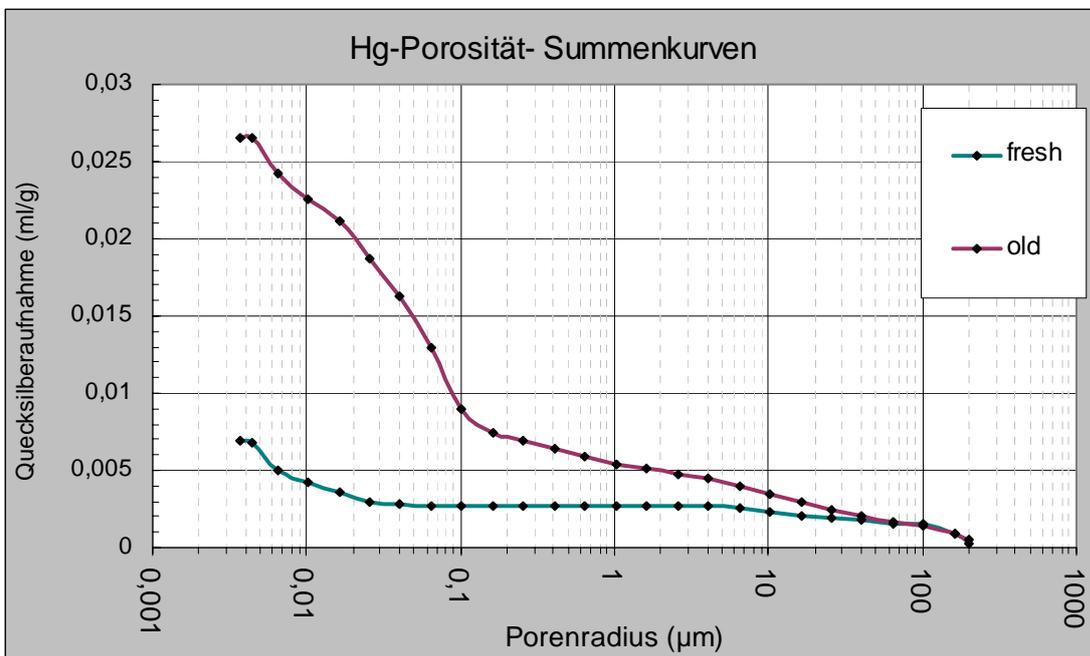


Abb. 1 und 2: Porenradienverteilung



## Bibliografie

WESCHE 1981: K. Wesche, Baustoffe für tragende Teile, Wiesbaden 1981

## Überprüfung der Festigkeitszunahme gebrannter Kalksteinplättchen nach der Behandlung mit verschiedenen Festigungsmitteln

Sandra Bucher

### Einleitung

Die Untersuchungen zur mechanischen Festigkeit fanden an gepressten Scheiben aus gebranntem, pulverisiertem *Fuping* Kalkstein statt. Die Herstellung der Presslinge sowie die Beschaffenheit der verschiedenen Steinfestiger werden im Forschungsbericht 2003 detailliert erläutert. Im folgenden Kapitel soll die Festigungswirkung der verschiedenen Produkte verglichen und ausgewertet werden.

### Ritzwiderstandsmessung

Zum qualitativen Vergleich der mechanischen Oberflächen wurden die Proben einem Ritztest unterzogen. Die Härteprüfung über die Messung des Ritzwiderstandes hat den Vorteil, dass sie auf die materialabhängige Belastungsgrenze eingestellt werden kann. So können schon geringe Festigkeitsdifferenzen zwischen den verschiedenen Prüfkörpern visualisiert werden.

Der Versuchsaufbau erfolgte nach UTZ (2004). Dazu wurde eine Metallnadel mit definierter Druckauflage, Geschwindigkeit und Laufstrecke über die Probenoberfläche gezogen. Der Spitzwinkel beträgt  $53^\circ$  und steht senkrecht zur Probenflanke. Die Druckauflage beläuft sich auf 3.4 N, die Zuggeschwindigkeit auf ca. 0.024 m/s.

Die Festigkeitsdifferenzen zwischen den einzelnen Proben konnten anhand der Tiefe und der Breite der Ritzung bestimmt werden (Abb. 1).

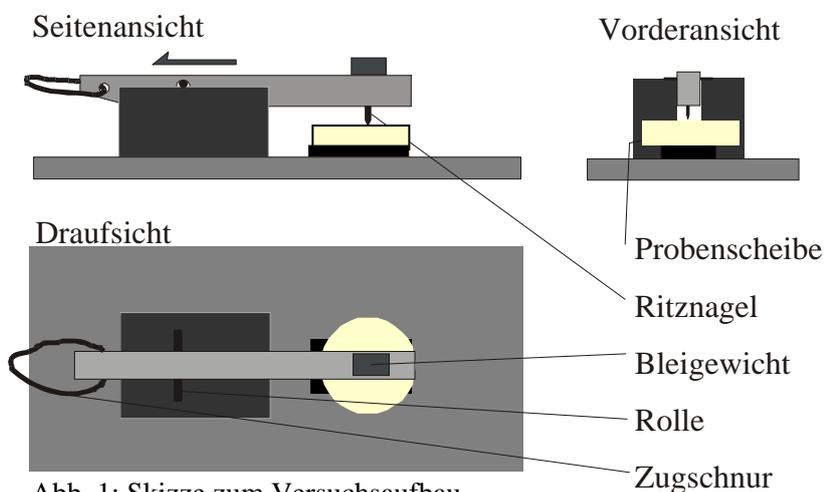


Abb. 1: Skizze zum Versuchsaufbau

## ***Ergebnis***

Die Ritzwiderstandsmessung zeigte deutliche Unterschiede zwischen den Prüflingen.

Bei den mit Paraloid und Funcosil 300HV behandelten Proben drang die Spitze kaum ein, Kratzer waren nur schwach erkennbar. Die Oberflächen wirkten durch Anreicherung des Festigungsmittels versiegelt.

Während die Kratzspuren bei den restlichen Probeflächen deutlich erkennbar waren, zeigten sich bei den mit Motema Finish und Funcosil behandelten Flächen Inhomogenitäten.

Die mit Funcosil 300 E behandelten Flächen scheinen weder zu schwach noch zu stark gefestigt zu sein. An der Oberfläche war deutlich eine gleichmäßige Ritzung erkennbar, die weder tief zerfurcht noch an den Kanten ausgerissen war. Die Oberfläche machte einen sehr stabilen Eindruck.

## **Biaxiale Biegezugfestigkeit**

### ***Methode***

Bei der Messung der biaxialen Biegezugfestigkeit wird die Belastung, bei welcher eine Gesteinsprobe bricht, festgestellt. Dabei wird die maximale Biegespannung des Materials definiert (SATTLER 1992). Die Messung zeichnet den Verlauf von Kraft und Verformung auf. Aus der Bruchkraft ( $F_{\max}$ ) wird die Biegezugfestigkeit ( $\sigma_{bz}$ ) und aus dem linearen Bereich der Belastungskurve der statische E-Modul der Biegezugfestigkeit ( $E_{bz}$ ) berechnet.

$$\sigma_{bz} = \frac{3 \cdot F_{\max}}{4 \cdot \pi \cdot d^2} \cdot \left[ 2 \cdot (1 + \nu) \cdot \ln \frac{a}{b} + \frac{(1 - \nu) \cdot (a^2 - b^2)}{a^2} \cdot \frac{a^2}{r^2} \right]$$

$F_{\max}$ : maximale Kraft auf dem Belastungsring (N)

d: Dicke der Probenscheibe (mm)

$\nu$ : Poissonzahl (0,25)

a: Radius des Auflageringes (mm)

b: Radius des Belastungsringes (mm)

r: Radius der Gesteinsscheibe (mm)

$$E = \frac{1,5 \cdot F}{f_0 \cdot d^3} \cdot (1 - \nu^2) \cdot \left[ b^2 \cdot \ln \frac{b}{a} + \frac{(a^2 - b^2) \cdot (3 + \nu)}{2 \cdot (1 + \nu)} \right]$$

F: Kraft auf dem Belastungsring (N)

$f_0$  Durchbiegung der Probenscheibe (mm)

- d: Dicke der Probenscheibe (mm)  
a: Radius des Auflagering (mm)  
b: Radius des Belastungsringes (mm)  
v: Poissonzahl (0,25)

Für die Versuchsdurchführung wird die Probenscheibe auf einen Metallring gelegt und von oben mit einer kleineren Metallschneide mit konstanter Geschwindigkeit belastet (Abb. 2).

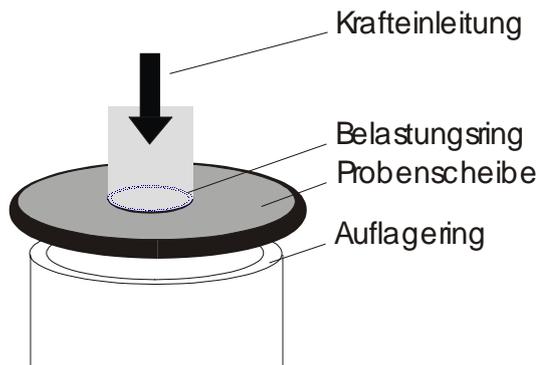


Abb.2: Prinzip der Prüfanordnung der biaxialen Biegezugfestigkeit.

Die Biegezugmessungen wurden an behandelten und unbehandelten Scheibenproben, an einer Universalprüfmaschine der Fa. Zwick (Typ: ZWICK/Z010), mit folgenden Versuchsparametern durchgeführt:

Radius Belastungsring (a):	6,5 mm
Radius Auflagering (b):	19,5 mm
Vorkraft:	5,0 N
Prüfgeschwindigkeit:	0,5 mm/min
Querdehnungszahl (v):	0,25

Die Versuche wurden jeweils an 3 Scheiben je Festigungsreihe durchgeführt. Die Proben wurden zuvor bis zur Gewichtskonstanz bei 40% rel.F. und 21° konditioniert. Zusätzlich wurden zum Vergleich drei ungefestigte Proben geprüft.

Da einige Proben schon vor der Messung feine Mikrorisse aufwiesen, mussten diese aus der Testreihe genommen werden.

## Ergebnis

Beim Vergleich der verschiedenen Festigkeitsprofile zeigten sich deutliche Unterschiede. Der Ausgangswert der mittleren biaxialen Biegezugfestigkeit der ungefestigten Scheiben ist mit  $0,95 \text{ N/mm}^2$  gering, zumal die Festigkeit eines ungebrannten, bruchfrischen *Fuping* Kalksteins bei  $14 \text{ N/mm}^2$  (Messung senkrecht zur Schichtung) liegt<sup>1</sup>. Messungen an Originalmaterial waren aufgrund der unregelmäßigen Größen und Formen der Proben nicht möglich.

Zunächst war zu erkennen, dass die mit Funcosil 300 sowie die mit elastifiziertem KSE behandelten Scheiben deutlich höhere Werte aufwiesen, als die restlichen Prüflinge.

Die Biegezugfestigkeit der mit Motema Finish X10 gefestigten Scheiben blieb im Vergleich zu unbehandelten Proben so gut wie unverändert. Der e-Modul steigerte sich um den Faktor 1,3 (130%) und liegt, ähnlich wie die mit Funcosil 300 und mit Funcosil 300 HV behandelten Scheiben, im Bereich zwischen  $4,3$  und  $4,6 \text{ N/mm}^2$ . Der e-Modul der mit elastifizierter KSE behandelten Proben erhöhte sich um den Faktor 1,05.

Die Biegezugfestigkeit von Funcosil 300 mit Haftvermittlern und Paraloid B72 lag im ähnlichen Bereich und erhöhte sich ca. um den Faktor 1,4; die Probe mit elastifizierter KSE sogar um den Faktor 4,5. Obwohl der E-Modul nicht linear ansteigt (siehe Abb. 2), konnten

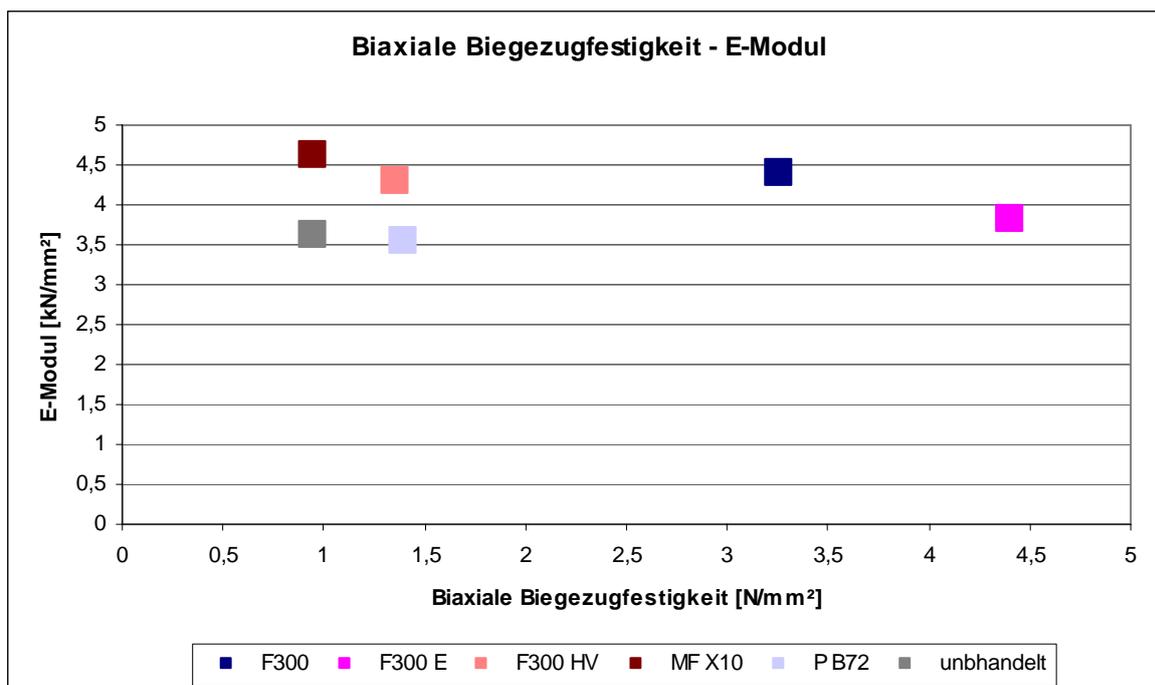


Abb. 2: Verhältnis Biegezugfestigkeit zu E-Modul der behandelten Proben

<sup>1</sup> Vergl. BUCHER 2002, Forschungsbericht für die Jahre 2001 und 2002, S. 126f

Rückschlüsse über den Grad der Festigung gezogen werden. Als Ursachedafür wurden durch den Herstellungsprozess nicht vermeidbare Inhomogenitäten innerhalb der Presslinge, sowie die z.T. oberflächliche Anlagerung von Festigungsmittel (Bildung einer Sperrschicht) angenommen.

### Auswertung / Zusammenfassung

Als Bewertungskriterium für Steinfestigung empfehlen SASSE & SNETHLAGE (1996) und SNETHLAGE (1997) folgende Regel:

$$(\beta_{\text{(behandelt)}} - \beta_{\text{(unbehandelt)}}) / \beta_{\text{(unbehandelt)}} < 0,5$$

Das heißt, dass der Anstieg von Druck-, Zug- oder Biegefestigkeit der gefestigten Probe, im Vergleich zum unbehandelten Stein, den Faktor 1,5 nicht überschreiten soll. Da in diesem Fall keine Vergleichswerte des verwitterten Originalmaterials (gebranntes Panzerplättchen) vorliegen sondern nur von bruchfrischen Material (Tab. 1), können die Bewertungskriterien nicht angewendet werden.

Unverwittert	Biaxiale Beigezugfestigkeit (N/mm <sup>2</sup> )	Stat. Elastizitätsmodul (kN/mm <sup>2</sup> )
Kalkstein allg. <sup>2</sup>	3,5 - 36	10 – 90
Halberstädter Muschelkalk <sup>3</sup>	9,7-11,51	29,46-33,27
Fuping Kalkstein	14	37
Rosenheimer Kalkstein <sup>4</sup>	20	38 – 77

Tab. 1: Festigkeitsparameter Kalkstein

Es zeigte sich, dass der Festigkeitszuwachs der mit Motema Finish, Paraloid und Funcosil 300 HV behandelten Proben zu vernachlässigen ist. Möglicherweise lag die Ursache in einer oberflächlichen Anlagerung des Festigungsmittels, wobei eine undurchlässige Sperrschicht gebildet wurde. Bei der Behandlung mit Funcosil 300 und ganz besonders mit Funcosil 300 E war der Anstieg der biaxialen Beigezugfestigkeit bemerkenswert. Die besten Ergebnisse wurden mit Funcosil 300 E erzielt, welches nun in der Praxis zum Einsatz kommen wird.

<sup>2</sup> KÖHLER, W., KREMPLE, M. C., 1997

<sup>3</sup> GRIMM C., 2001, 23

<sup>4</sup> NIKLAS B., 2000, 43

## Literaturverzeichnis

Bucher, Sandra (2003): Conservation and restoration of the Stone armors, In: Work report of the years 2001 and 2002 for the Project: „Testing and optimising of Conservation Technologies for the Preservation of Cultural Heritage of the Shaanxi Province, PR China“ – Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege -, Munich

Grimm, Corina (2001): Kalksteinkonservierung - Vergleichende Untersuchungen ausgewählter Festigungsmittel zur Festigung des Halberstädter Muschelkalkes, Diplomarbeit FH Potsdam

Köhler, W; Kremper, M. C. (1997): Kalkstein und Marmor. Zwei ungleiche Brüder? Tagungsband, 4. Fachtagung Natursteinsanierung, Bern

Niklas, Bettina (2000): Problematik der Schalenhinterfüllung am Rosenheimer Kalkstein, einem ostbayerischen Lithothamnienkalk, Diplomarbeit FH Potsdam

Sasse, H.R., Snethlage, R. (1996): Methods for the Evaluation of Stone Conservation Treatments. In: N.S. Bear, Snethlage, R. (Editor), Dahlem Workshop on saving our architectural heritage: The conservation of historic stone structures. John Wiley & Sons, Berlin, pp. 223-243

Sattler L. (1992): Untersuchungen zur Wirkung und Dauerhaftigkeit von Sandsteinfestigung mit Kieselsäureester. Forschungsbericht 1992/9 Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege –Zentrallabor, 9. Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege.

Snethlage, R. (1997): Leitfaden Steinkonservierung

Utz, R. (2004): Stabilisierung von Lösslehmoberflächen in archäologischen Grabungen am Beispiel der Terrakottaarmee des Qin Shihuangdi, Dissertation LMU München

## Excavation of stone armours using Cyclododecane – improved method

Working Report 2004

June, 14<sup>th</sup> till 31<sup>st</sup>

Sandra Bucher

### Introduction

This work was focused on improving the excavation method used in 2002. The major issue was the weight of a whole stone armour. Therefore - before the application in situ - a stone armour copy was used for testing and very good results were achieved.

Together with the Archaeological Institute and the Museum of the Terracotta Warriors the decision was made, to use the improved method this time for lifting originals. Therefore two pieces were chosen: a) part of body armour (fig. 1) and b) complete set of armour (fig. 2). During the field campaign both objects were documented and a part of body armour (fig. 1) was lifted successfully. The whole armour is planned to be lifted during the next working stay in 2005.



Fig. 1



Fig. 2

## Used Materials

- Laser pen
- Polyurethane (PU) foam
- Cyclododecane
- Heptane
- Brushes
- Cotton
- Heating plate
- Metal grid
- Tubes / plastic grid
- Heat gun
- Ethanol (sprit)

## Documentation

The documentation of the objects was done by using photos and drawings. For 1:1 drawings a laser pen was used (fig. 3 and 4). Every single plate was numbered using paper labels glued with Tylose 3% in water (hydroxyl methyl cellulose, water soluble). These labels can be easily removed with water after the excavation. The numbers were written on the labels with pencil (fig. 5).

## Application of Cyclododecane

1. **Moistening the object and the earthen underground with pure ethanol.** The alcohol allows the separation between the stone plates and the sticky earth during the excavation (fig. 6). Moistening with water did not show any effect, the stone plates could not be removed from the loess.
2. **Careful drying of the object with a heat gun.** The surface must be completely dry before the application of Cyclododecane (CCD) to guarantee firm adhesion to the stone (fig. 7). The loess underground should stay humid.

3. **Application of Cyclododecane on the whole object.** CCD is mixed with heptane (9:1) and must therefore be heated up to 80°C (fig. 8). It must be considered that the mixture has to be hot enough and application with brushes must be carried out quickly. Two layers of thin strings of cotton fabric are applied (fig. 9 to 11).
4. **Installation of a drainage system.** To accelerate the removal of CCD after the excavation a drainage system consisting of plastic tubes is fixed on the fabric layer (fig. 12). Later the tubes have to be removed leaving a canal system for the solvent to penetrate.
5. **Final covering of the object** with a dense linen fabric covered with CCD. It must be considered that the film has to be absolutely dense. Therefore several applications of CCD should be done (fig. 13 to 15).
6. **Time of drying** should be considered. For a complete evaporation of the heptane waiting time for at least 24h before going on should be maintained (fig. 16).
7. **Application of support made of PU** (polyurethane) foam. The edges should be enclosed by a simple frame construction (made out of wood or cardboard). To increase the stability of the support a wooden grid was embedded in the foam (fig. 17 to 19). Handles should be attached before the foam is hard.
8. **The whole “package” is then lifted** from the earth and turned upside down (fig. 20 to 23). Every single piece of the stone armour should adhere to the Cyclododecane mounting (fig. 24).
9. **Cleaning.** The back side of the “package” is now facing upwards. The surface is cleaned using water, brushes and spatulas (fig. 25-26). Every stone plate is numbered with white ink (fig. 27-29). Now the plastic tubes should be removed (fig. 30).

10. **Support.** In order to turn the object again a temporary support made of gypsum (or PU-foam) has to be prepared. In both cases the mould should be stabilised by a grid like construction e.g. made of metal or wood. The armour has to be covered with a plastic foil and a frame of cardboard has to be placed around it before the plaster is poured into the cast (fig 31-32).
  
11. **Bath in heptane.** The whole “package” is put into a bath with heptane. The plaster support is at the bottom and the PU-foam is facing upwards. Through the drainage system the solvent is able to penetrate the whole lamination formed by Cyclododecane (fig. 33).
  
12. **Waiting time.** To guarantee the complete dissolving and separation of the CCD layers, enough time must be considered (in this case 12 h). Otherwise there is a high risk to endanger the success of the method (fig. 34).
  
13. **Removal of the cotton layers.** After the Cyclododecane is completely dissolved, the cotton strips are easily removable from the surface. No residues are left.
  
14. The object is taken out of the bath of solvent (fig. 35).
  
15. The complete excavated object is lying in its original position mounted on top of the support and can be cleaned (fig 36).

## Results

During the working stay in Lintong 2004, an improved method for lifting the stone armours with Cyclododecane was tested. We achieved very convincing results excavating an original fragment.

After the testing we decided to lift a complete armour with the developed method. This should be carried out during the next field campaign 2005. Therefore an armour was

selected and the documentation using photos and 1:1drawings (with laser pen) was made.

Cyclododecane proved successfull for the excavation - and probably not only in the case of the stone armours.



Fig. 3 and 4



Fig.: 5



Fig.: 6



Fig.: 7



Fig.: 8



Fig.: 9



Fig.: 10



Fig.: 11



Fig.: 12



Fig.: 13



Fig.: 14



Fig.: 15



Fig.: 16



Fig.: 17



Fig.: 18



Fig.: 19



Fig.: 20



Fig.: 21



Fig.: 22



Fig.: 23



Fig.: 24



Fig.: 25



Fig.: 26



Fig.: 27



Fig.: 28



Fig.: 29



Fig.: 30



Fig.: 31



Fig.: 32



Fig.: 35



Fig.: 36



## Bergung einer kompletten Steinpanzerseite – Lintong Mai 2005

Sandra Bucher

### Einleitung

Nachdem 2004 mit verbesserter Bergungsmethode ein Panzerfragment erfolgreich geborgen werden konnte, wurde die Entnahme einer kompletten Panzerseite aus der Grube beschlossen. Das Fragment wurde im selben Jahr noch bestimmt und der Vorzustand dokumentiert.

### Bergung

#### Bestands- und Zustandsbeschreibung

Der Panzer befindet sich im südöstlichen Bereich der Grube K9801 und ist weitgehend vollständig erhalten. Die besondere Schwierigkeit zeigte sich darin, dass die Panzerseite zum Teil starke Brandschäden aufweist und durch Umstürzen größere Partien Risse und Bruchstellen im Stein entstanden. Dort wo Hitze einwirkte, waren die Panzerseiten zum Teil miteinander „verbacken“ und schwer voneinander trennbar. Der Kalkstein hatte sich in diesen Bereichen weiß verfärbt und sein Gefüge ist stark aufgelockert.



**Abb. 1:** Schaden durch mechanische Belastung: zerbrochene Steinplättchen und Drähte



**Abb. 2:** Schaden durch Feuereinwirkung: Weißfärbung, Rissbildung, Pulverisierung



**Abb. 3:** Schaden durch Feuereinwirkung: Vorderseite und Rückseite des Panzers sind miteinander „verbacken“.

Andere Partien waren von benachbarten, ebenfalls umgestürzten Panzerteilen überlagert und mussten vor der Bergung entfernt werden.

### Abnahme überlagernder Panzerteile

Die linke Panzerseite war zu einem Drittel von einem neben liegenden Panzer überlagert (Abb. 4). Zunächst wurden die Objekte von Erde und Staub mechanisch mit weichem Pinseln und Blasballen gereinigt.



**Abb. 4:** Panzerseite mit weißer Nummerierung gekennzeichnet; linker Bereich zeigt Überlappung durch benachbarten Panzer



**Abb. 5:** Mechanische Reinigung der Panzeroberseite

Die Nummerierung der Plättchen erfolgte mit Bleistift beschrifteten Papierstreifen. Angeklebt wurden diese mit einer 1%-igen Tyloselösung in Wasser. Sowie bei der Beschriftung als auch bei der Beklebung musste die Verträglichkeit mit den Bergungsmaterialien bedacht werden. Wichtig war, dass durch den späteren Einsatz von Alkohol und Siedegrenzbenzin sich weder die Etiketten ablösen noch die Schrift verläuft.

Auch die zu entfernenden Überlappungen wurden nummeriert. Besonders großen Wert wurde auf die spätere Zuordnung der einzelnen Plättchen gelegt, wofür eine genaue grafische und fotografische Dokumentation der Situation helfen sollte. Alle zu bearbeitenden Bereiche wurden zudem mit Hilfe eines Laserpens genau abgefahren und als 1:1 Zeichnung festgehalten.



**Abb. 6:** Erstellung einer 1:1 Zeichnung mit Laserpen

Anschließend wurden die Überlagerungen mit einer festeren Baumwollgaze abgedeckt und mit Cyclododecan (CCD) zweischichtig bestrichen (Abb. 7). Zuvor wurde das CCD im Wasserbad geschmolzen und 10% Heptan dazugegeben. Verarbeitbar ist es bei einer Temperatur von 80°C.

Nachdem der CCD-Film erkaltet und fest war, konnte der Stoff vorsichtig angehoben werden, wobei die Platten an der Unterseite fest verhaftet hängen blieben. Auch einzelne, nicht mehr durch die Verknüpfungsdrähte verbundene Kalksteinfragmente konnten so in ihrer ursprünglichen Lageposition abgenommen werden (Abb. 8).



**Abb. 7:** Überlagerungen mit Baumwollgaze und CCD überstrichen



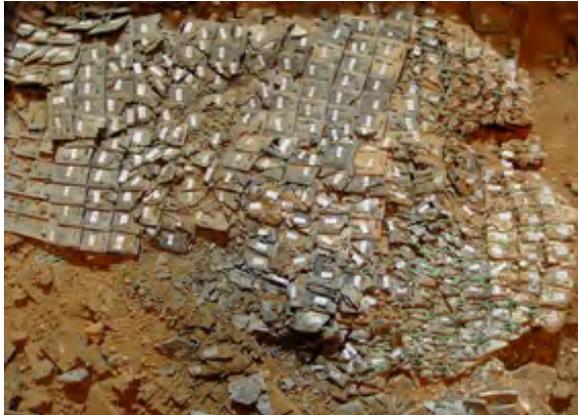
**Abb. 8:** Abgenommene Überlagerungen

### **Bergung der Panzerseite**

Als alle Überlagerungen abgenommen waren, konnte die neue Situation dokumentiert und mit der Reinigung begonnen werden (Abb. 9). Beides verlief wie oben bereits beschrieben. Nachdem die komplette Panzerseite von Erde und Stab befreit war, konnte die Bergung vorbereitet werden. Dazu wurde ein Stützpaket aus CCD und PU-Schaum angebracht. Die Methode erfolgte wie im Jahresbericht 2004 beschrieben.<sup>1</sup> Um die Stabilität zu erhöhen,

<sup>1</sup> Bucher, Excavation of stone armours using Cyclododecane – improved method, Jahresbericht 2004, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, 41-45

wurde zwischen CCD-Schicht und PU-Schaum eine Armierung aus Metalldraht eingelegt (Abb.10).



**Abb. 9:** Freiliegende Panzerseite vor der Bergung



**Abb. 10:** Panzerseite mit mehreren Schichten CCD, Metallarmierung und Tragegriffe



**Abb. 11:** Anhebung der Panzerseite



**Abb. 12:** Geborgene Panzerseite, Unterseite liegt jetzt nach oben

Nachdem der PU-Schaum ausgehärtet war, konnte der Panzer vorsichtig angehoben (Abb. 11), gedreht (Abb. 12) und in die Werkstatt transportiert werden.

## Restaurierung

### Reinigung

Steinplättchen und Bronzedrähte wurden mechanisch mit Blaseballen und Pinseln gereinigt. Festaufsitzende Erdkrusten konnten mit einem Ultraschallmeißel entfernt werden (Abb. 13). Eine Nachreinigung erfolgte mit destilliertem Wasser und Ethanol im Verhältnis 1:1 und Wattestäbchen.

### Festigung

Zur Festigung der stark pulverisierten Steinfragmente, wurden diese mit einem elastifizierten Steinfestiger auf Basis von Kieselsäureester (KSE) behandelt. In der Versuchsreihe am BLFD

konnte das beste Festigungsergebnis mit Funcosil 300E erzielt werden.<sup>2</sup> Da in China nur Funcosil 500E erhältlich ist, wurde dieses mit 30% Ethanol verdünnt. Das Festigungsmittel wurde bis zur Sättigung vorsichtig mit einer Pipette aufgetragen (Abb. 14). Überschüssiges Material konnte mittels eines mit Ethanol befeuchteten Tuchs abgetupft werden. Die Festigung erfolgte in einer Klimakammer, damit die Luftfeuchte kontrolliert werden konnte.



Abb. 13: Reinigung mit Ultraschallmeißel



Abb. 14: Festigung

Durchschnittlich wurden bei stark pulverisierten Plättchen 10ml, bei weniger pulverisierten Plättchen oder Plättchen mit feinen Fissuren 7ml Festigungsmittel verbraucht.

### **Klebung**

Zum Kleben formschlüssiger Bruchkanten wurde Mowital H15-B30 in Ethanol (30%) benutzt. Bei abgeriebenen Bruchkanten wurde der Lösung 60% Glasplättchen (Größe 15 µm) als Füllstoff zugegeben und mit Pigmenten grau eingefärbt.

Zur Vorisolierung wurde die Klebefläche drei Mal mit einer 1% Lösung, nass in nass bestrichen.

---

<sup>2</sup> Siehe Testreihe zur Steinfestigung Jahresbericht, Überprüfung des Festigkeitszuwachs gebrannter Kalksteinplättchen nach der Behandlung mit verschiedenen Festigungsmitteln, 25-40



# Die kupferlegierten Verbindungsdrähte der Steinpanzer – Überlegungen zur Leistungsfähigkeit und Eignung verschiedener Festigungsmittel.

Sandra Bucher

## Ziel: - Konservatorische Fragestellung / Anforderung

Kern der Überlegung ist die Entwicklung des Prototyps eines Festigungsmittels zur Konsolidierung von fortgeschrittenen korrodierten Drahtabschnitten aus Bronze. Neue Festigungsmittel auf der Basis eines reaktiven Acrylats bieten die Möglichkeit, die Verarbeitungseigenschaften eines Reaktions-Festigungsharzes mit den außerordentlichen Alterungseigenschaften und der Reversibilität der Acrylate zu verbinden.

Die Untersuchungen fanden mit Unterstützung von Herrn Stöckl, archäologische Werksatt BLFD, statt.

## Abstract

The focus of interest lies in developing a prototype of a reactive acrylate-consolidant for the consolidation of the degraded copper-blank. This type of consolidant allows to combine the processing qualities of a reactive consolidant with the outstanding aging properties and the reversibility of the acrylates.

The UV-curing process requires a light source which directs UV-light onto the formulated consolidant. The photoinitiators absorb the UV energy from the light source, setting in motion a chemical reaction so that the liquid formulation converts into a solid, current consolidation.

## Festigung der Bronzedrähte

### Auswahl der Festigungsmittel

Für die Versuchsreihe kamen verschiedene Produkte in Betracht:

- Paraloid B48N<sup>1</sup> / Paraloid B 72<sup>2</sup>
- Mowital B30 H15<sup>3</sup>
- Epoxidharz
- MMA<sup>4</sup> / EMA<sup>5</sup> (UV-härtend)

---

<sup>1</sup> Methylmethacrylat-Copolymer (MMA-Copolymer); der Tg beträgt ca. 50°C

<sup>2</sup> Copolymer aus Ethylmethacrylat (EMA) und Methylacrylat (MA) im Verhältnis EMA : MA = 70 : 30; der Tg beträgt 70°C (aus Horie 1996)

<sup>3</sup> Polyvinylbutyral (PVB); der Tg beträgt ca. 70°C

<sup>4</sup> Methylmethacrylat (MMA); der Tg des Polymerisats beträgt ca. 100°C

<sup>5</sup> Ethylmethacrylat (EMA); der Tg des Polymerisats beträgt ca. 45°C

Sowohl Paraloid als auch Epoxidharz sind auch in China bekannte Festigungsmittel und kommen häufig zum Einsatz. Mowital hat sich aufgrund seiner Eigenschaften für die Klebung der Kalksteinplättchen der Panzer bewährt und soll nun auch an den Drähten getestet werden.

Neu in die Versuchsreihe mit aufgenommen sind Monomere (MMA und EMA), die unter UV-Licht aushärten. Der Vorteil ist ihre einfache Handhabung und ihre im Gegensatz zu lösemittelhaltigen Systemen schwindfreie Aushärtung.

Wahl der Monomere:

Neben Methylmethacrylat –MM2 – (2-Methylpropensäuremethylester) als das Methacrylat mit den besten Alterungseigenschaften und der größten Festigkeit könnte noch Ethylmethacrylat –EMA – (2-Methylpropensäureethylester) in die Probereihe einbezogen werden. EMA ist im Vergleich weniger flüchtig und bildet als Polymerisat einen elastischeren Film.

Wahl der Startersysteme:

- Irgacure © Produkte der Fa. Ciba Speciality Chemicals ([http://www.mufong.com.tw/Ciba/ciba\\_guid/photo\\_uv\\_2.pdf](http://www.mufong.com.tw/Ciba/ciba_guid/photo_uv_2.pdf))

Entscheidend für die effektive Radikalbildung und damit eine schnelle und vollständige Härtung ist eine gute Abstimmung des Emissionsspektrums der Strahlenquelle und des Absorptionsspektrums des Initiators. Neue Erkenntnisse in der Photochemie haben zur Entwicklung einer neuen Klasse von UV-Initiatoren geführt, den Phosphinoxiden. Diese bieten die Möglichkeit zur Komposition eines leicht zu verarbeitenden und vergilbungsstabileren Festigungsmittels.

Wahl des Polymers:

Neben Verminderung der Monomerverdunstung und des Sauerstoffzutritts wird auch durch die Füllstoffwirkung des Polymers die Schrumpfung während der Aushärtung reduziert.

Bei der Wahl des geeigneten Polymers ist jedoch dessen Löslichkeit im Monomer und in dem bei der Polymerisation entstandenen Polymerisat zu beachten. Ähnlich wie bei den begrenzt mischbaren Systemen bei Metalllegierungen kann es zur Ausfällung des zugemischten Polymers im Polymerisat kommen. Dies führt zu Kohäsionsverlusten im Polymerisat und zu dessen Trübung.

Bei der thermischen Polymerisation von monomerem MMA mit Paraloid B72 oder B48 entstand bisher ein recht homogenes Polymerisat.

Konzentrationen: ca. 10-15% Polymer – 1% Initiator – 85% Monomer

**Problematik der Monomerverdunstung:**

Niedermolekulare (Meth)-Acrylat-Monomere besitzen einen relativ hohen Dampfdruck (MMA=3800 Pa bei 20°; Wasser = 2260 Pa; Ethanol = 5320 Pa). Lösungsansätze für dieses Problem sind:

- Möglichst schneller Polymerisationsstart, sodass nur wenig Zeit zur Monomerverdunstung bleibt.
- Zugabe von Zusätzen, die die Verdunstung des Monomers durch dünne Oberflächenfilme behindern; Paraffin oder im Monomer gelöstes Polymer.
- Verwendung höher molekularer Monomere mit geringem Dampfdruck (Quervernetzer)

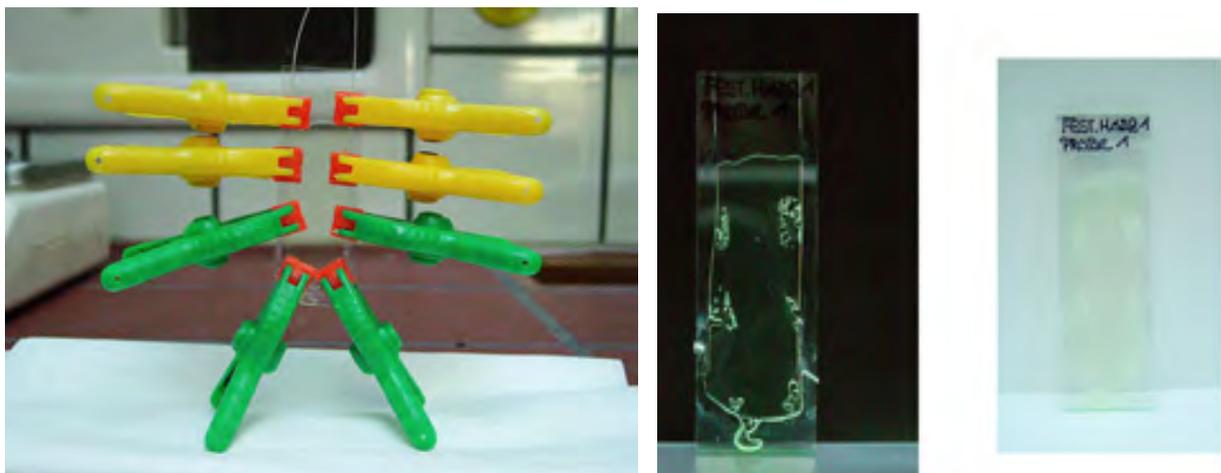
**Problematik der Sauerstoffinhibierung:**

Sauerstoff mindert Reaktionsgeschwindigkeit und Monomerumsatz. Sauerstoff aus der Luft reagiert mit den gebildeten Radikalen, so dass diese nicht mehr für die Polymerisationsinitiation zur Verfügung stehen. Demzufolge muss der Sauerstoff möglichst gering gehalten werden mit Mitteln wie:

- Abdeckung des getränkten Bereichs mit Folie
- Zugabe von Polymer (Film hindert weitgehend den Zutritt von Sauerstoff)

**Vorversuch:**

Bevor die Monomere zur Festigung der Bronzedrähte eingesetzt werden, sollten deren filmbildende Eigenschaften überprüft werden. Dazu wurden die verschiedenen Mischungen angesetzt und zwischen zwei Objektträgern unter UV-Licht ausgehärtet. Die Aufstriche werden nun 12 Monate beobachtet und dann hinsichtlich der Versprödung oder Vergilbung beurteilt.



**Abb. 4:** Anfertigung von Probefilmen

## Auftragung der Festigungsmittel

Da im Original die Drähte fest mit den Kalksteinplättchen verbunden sind, ist eine Tränkung nicht möglich. Die Festigungsmittel sollten vorsichtig mit einem Pinsel oder mit einer Pipette aufgetragen werden, dabei sollte der Kontakt zu den Steinplättchen vermieden werden.

Um eine bessere Eindringtiefe zu erreichen, kann die Festigung im Vakuum durchgeführt werden.

## Charakterisierung des Objekts

### Zusammensetzung

Die Analyse der Verknüpfungsdrähte erfolgte mittels REM (EDX) und RFA<sup>6</sup>. Die letzten Untersuchungen wurden mittels REM-EDX-Analytik auf grob angeschliffener Oberfläche durchgeführt. Drei verschiedene Fragmente standen für die Messung zur Verfügung, dabei wurde jeweils der Durchschnittswert aus je drei Messpunkten ermittelt und die Ergebnisse in Gew.-% dargestellt. Elemente aus Korrosionsprodukten wie Chlor, Schwefel, Silicium, etc. wurden in der Auswertung nicht berücksichtigt. Das Ergebnis brachte eine Zinnlegierung, bestehend aus durchschnittlich 89% Kupfer und 8,5% Zinn.

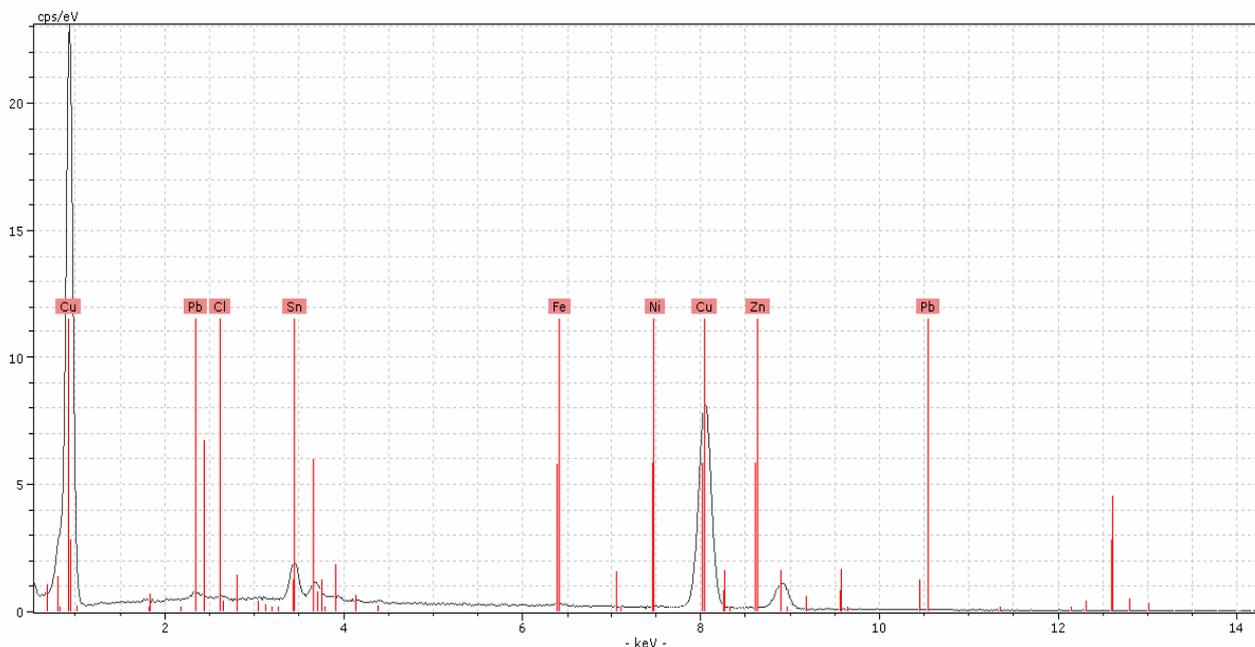


Abb. 1: Fragment 1, Elementspektrum im Messpunkt 1

	Kupfer	Zinn	Blei	Zink	Eisen	Nickel	Silber
<b>Fragment 1</b>	90,6	7,9	0,3	< 0,1	0,4	0,1	0,2
<b>Fragment 2</b>	88,5	9,2	0,2	< 0,1	0,3	0,2	0,1
<b>Fragment 3</b>	88,1	8,8	0,8	< 0,1	0,4	0,1	< 0,1

Tab. 1: Zusammensetzung der Kupferlegierung

<sup>6</sup> Siehe auch Scheder Jahresbericht 2001, 14-15, Bucher Jahresbericht 2002, 113-137

Der relativ hohe Zinnanteil ermöglicht das Gießen der Drähte und erhöht deren Stabilität. Die Eigenschaften reinen Kupfers wären für das Gussverfahren ungeeignet. Flüssiges Kupfer nimmt viel Sauerstoff auf, so dass man beim Gießen sehr poröse und uneinheitliche Objekte erhält.

Die Werkstoffeigenschaften von Kupferlegierungen hängen stark von der Zusammensetzung ab. So bewirkt die Zunahme des Zinngehalts eine deutliche Versprödung des Metalls, das jedoch bei höheren Temperaturen (ca. 500C°) problemlos formbar ist.

### Unterteilung der Proben nach Erhaltungszustand

Für die Festigungsversuche sollten die Drahtproben je nach Erhaltungszustand in zwei Gruppen eingeteilt werden:

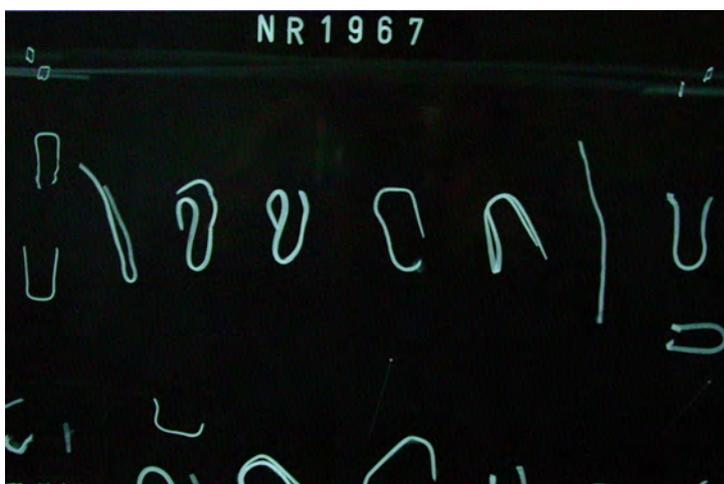
Gruppe 1: relativ guter Zustand

Gruppe 2: stark korrodiert, schlechter Zustand

Ihr Zustand sollte durch Röntgenprospektion bestimmt werden. Stark korrodierte Bereiche können auf den Aufnahmen „durchscheinend“, ohne klare Konturen erkannt werden.



**Abb. 2:**  
Auswahl der Bronzedrähte



**Abb. 3:**  
Röntgenaufnahme von  
Bronzedrähten

**Auswertung**

Die Untersuchung mittels Röntgenaufnahme zeigte, dass trotz einigen Schwankungen alle Drähte noch ein relativ dichtes Gefüge aufwiesen. Dieses verhindert ein Eindringen von Festigungsmittel bis zum Kern, was so keinen Erfolg garantiert und von einer Behandlung der Drähte abgesehen wurde.

## Notsicherung gefährdeter Strukturen eines Palastareals der Hanzeit (Changle Palace) mit Cyclododecan

Sandra Bucher

### Einleitung

Der Changle Palast wurde 202 v. Chr. durch den Han Kaiser Gao Lu (Liu Bang), an der Stelle eines ehemaligen Qin – Palasts, dem so genannten *Xingle Palace*, erbaut. Mit Vollendung des Baus wurde die Han - Hauptstadt von Liyang nach Chang´an verlegt. In Chang´an befanden sich verschiedene Palastanlagen zu den wichtigsten drei zählte der Weiyang Palast, der Janzhang Palast sowie der besagte Changle Palast. Dieser befand sich im Nordosten der Stadt, hatte einen fast rechteckigen Grundriss und wurde von einer 10.000 m langen und 20m breiten Schutzmauer umgeben. Die Größe des Palastes umfasste 6 km<sup>2</sup> und nahm damit ein Sechstel des Stadtgebiets ein.

### Archäologische Grabungen

Seit März 2004 wurden bei Ausgrabungen Teile des Palastareals freigelegt (Abb. 1). Geleitet wird die Grabung von der Akademie der Wissenschaft in Peking. Die Grabung befindet sich in unmittelbarer Nähe des Dorfes Luozhai (Weiyang District, Xian).



Abb. 1: Außenansicht



Abb. 2: Innenansicht der Grube

Spektakulär war der Fund eines über 240 m<sup>2</sup> großen und 30m langen Kellerraums (Abb. 2). Der Raum war ursprünglich von Säulengängen durchzogen. Auf den noch erhaltenen, ca. 40

cm breiten Steinbasen, standen ehemals Holzsäulen. Diese trugen ein Holzdach. Der Palast war fast vollständig abgebrannt. Derzeit wurden 4 Reihen mit je 10 Säulenbasen ausgegraben.

Die Wände sind aus Adobeziegel, worauf sich noch Reste von Putz mit weißer Grundierung befinden. Nach Aussagen der chinesischen Kollegen, gingen während den Wintermonaten große Bereiche des Putzes verloren. Zudem sind noch einige sehr poröse und durch den Brand verkohlte Holzkonstruktionen erhalten.

### Restauratorische Notsicherung

Da der Fund aus archäologischer Sicht bezüglich Bautechnik und Architektur der Hanzeit von besonderer Bedeutung ist, mussten fragile Bereiche während der Grabungsarbeiten geschützt werden. Dazu gehörten insbesondere die Putz- und Fassungsreste, sowie die verkohlten Bauelemente aus Holz. Zudem sollte die Grabung während dem ICOMOS Kongress in Xian im Oktober der Fachwelt präsentiert werden.



**Abb. 3:**  
Sprühversuche mit  
Cyclododecan

Die temporäre Notsicherung erfolgte mit Hilfe von Cyclododecan (CCD). Geplant war ursprünglich ein Besprühen der fragilen Bereiche mit einer CCD-Schmelze. Da der In situ eingesetzte Kompressor für die Sprühpistole zu schwach war, kühlte das CCD zu schnell ab und verstopfte die Ausgangsdüse (Abb. 3).



**Abb. 4a:** Verkohlter Stützbalken aus Holz

**Abb. 4b:** Auftrag des Schutzfilms mit Cyclododecan

**Abb. 4c:** Fertigstellung des Schutzfilms

Da es nicht möglich war das Problem in der Kürze der Zeit zu beheben, entschloss man sich dazu den Schutzfilm manuell aufzutragen. Dafür wurde dem CCD 10% Heptan beigegeben und im Wasserbad geschmolzen. Damit ein direkter Pinselkontakt mit den fragilen Oberflächen vermieden wird, wurde die Schmelze über Baumwollgaze bestrichen. Ein dreifacher Aufstrich war ausreichend um einen stabilen Schutz zu gewähren (Abb. 4 und 5).



**Abb. 5a:** Reste von originalem Putz und Grundierung



**Abb. 5b:** Sicherung der Putz- und Grundierungsreste mit Cyclododecan

**Datum:** 21.05.2005

**Anwesend:**

Qi Yang, Zhao Linguan, Qi Yang, Wang Dongfeng, Xia Xin, Alexander Schmid, Catharina Blänsdorf, Sandra Bucher



## Vorbereitung verschiedener Panzerfragmente für die museale Präsentation

Sandra Bucher

### Einleitung

Für die Ausstellung „Xian – Kaiserliche Macht im Jenseits“ in der Kunst- und Ausstellungshalle der Bundesrepublik Deutschland, wurden im Rahmen des Projekts zwei Panzerfragmente vorbereitet. Sie sollten dem Besucher hauptsächlich die Herstellungstechnik (originale Verknüpfungstechnik) und Art der Schadensmechanismen demonstrieren.

### Fragment Nr. 71 (Katalog)

#### Beschreibung

Das Fragment (H 0,5cm, L 39cm, B 35cm) besteht aus 104 Steinplättchen die mehrfach gebohrt und mit Bronzedrähten miteinander verknüpft sind. Jedes Plättchen enthält in der Regel sechs Lochpaare. Die Plättchen aus dunkelgrauem Kalkstein sind weitgehend gut erhalten und haben eine Größe von ca. 5 x 3x 0,5 cm. Zum Teil war der Stein lamellenartig aufgeschiefert und von Rissen durchzogen.

Die einzelnen Verbindungsdrähte haben einen rechteckigen Querschnitt von 1 x 2,5 mm bis 3mm und sind ca. 6 cm lang. Die Drahtenden verzüngen sich leicht. Durch die Löcher zweier Steinplättchen geführt, wurden die Drähte zu rechteckigen Ösen gebogen, wobei die Enden nicht „verzwirlt“, sondern parallel zueinander auslaufen.

Die Plättchen wurden zunächst in horizontalen Reihen zusammengefügt und dann in vertikaler Richtung miteinander verknüpft.



**Abb. 1:** Fragment nach Bergung auf provisorischer Gipsplatte



**Abb. 2:** Objektsicherung mit Japanpapierstreifen

### Restaurierung

Das Fragment wurde im Jahr 2004 zusammen mit Mitarbeitern des Museums der Terrakottaarmee geborgen (siehe Jahresbericht 2004) und im Mai 2005 gemeinsam restauriert.

Das Fragment befand sich nach der Bergung auf einem provisorischen Gipsträger (Abb. 1) der nun ersetzt werden musste.

Zunächst wurde die Oberseite des Panzers abgesaugt und vorsichtig mit kleinen Bürsten und Pinseln mechanisch von aufliegenden Erdresten befreit. Die Endreinigung erfolgte mit dest. Wasser/Ethanol 1:1 und Wattestäbchen.

Nachdem lose Steinschollen und Bruchstücke mit Mowital B30H15 (20%) Ethanol geklebt wurden, sollte das Fragment gedreht und die Rückseite bearbeitet werden. Dazu wurden alle Plättchen temporär mit Streifen aus Japanpapier gesichert. Die Streifen verbanden die Plättchen in horizontalen und vertikalen Reihen, geklebt wurden sie mit 3%iger Tylose (Abb. 2). Diese kann anschließend wieder problemlos mit Wasser entfernt werden. Zum Drehen wurde eine formschlüssige Auflage aus PU-Schaum angefertigt. Dafür wurde das Fragment mit einer Pappumrahmung versehen, das Objekt zweischichtig mit einer dünnen Plastikfolie abgedeckt und der PU-Schaum eingegossen (Abb. 3). Nach Aushärtung des Schaums, konnte das Objekt vorsichtig gedreht und die Gipsform abgenommen werden. Jetzt lag das Fragment mit der Unterseite nach oben und konnte gereinigt und geklebt werden (Abb. 4).



**Abb. 3:** Erstellung des PU-Trägers



**Abb. 4:** Drehen des Objekts



**Abb. 5:** Anpassung der X-lite Streifen



**Abb. 6:** Versteifung mit Bambusstäbchen

Für die endgültige Präsentation musste das Fragment wieder in seine ursprüngliche Lage gebracht und gedreht werden. Die brüchige und schwere Gipsform sollte durch ein leichtes

und transportsicheres Material ausgetauscht werden. Die Wahl fiel auf ein *X-lite*, ein Material, das im medizinischen Bereich für feste Bandagen benutzt wird. Es handelt sich dabei um ein mit Harz (Niedertemperatur-Thermoplast) laminiertes Baumwollgewebe. Dieses ist ungiftig und laut Hersteller unbegrenzt haltbar. In heißem Wasser zwischen 55 und 70° C wird es weich und formbar. Durch die niedrige Arbeitstemperatur kann es direkt auf dem Objekt angewendet werden denn es klebt nur auf sich selbst und nicht auf dem Substrat.

Eine präzise Anformbarkeit selbst filigraner Strukturen ist möglich. Die Anzahl der Lagen bestimmt die individuelle Steifigkeit. *X-lite* gibt es in 3 unterschiedlichen Stärken und ist besonders leicht, einfach zu bearbeiten und wasserfest. Für die Auflageform wurden 3 Schichten aufgelegt, wobei mit der feinsten Stärke begonnen wurde (Abb. 5). Zwischen dem ersten und zweiten Schichtaufbau wurde eine Versteifung aus Bambusstäbchen eingelegt (Abb. 6).



**Abb. 7:** Montur auf Ethafoamplatte



**Abb. 8:** Montur auf Ethafoamplatte



**Abb. 9:** Fragment in Transportkiste

Bevor das Fragment mit der *X-lite* Auflage gedreht werden konnte, wurde die Auflageform mit einem gewaschenen Baumwollstoff überzogen. Alles zusammen konnte dann auf eine Ethafoamplatte mit Stecknadeln montiert werden (Abb. 7 u. 8). Für den Transport nach Deutschland wurde eine gepolsterte Kiste hergestellt (Abb. 9).

In München entschloss man sich, das Objekt auf einer durchsichtigen Plexiglasplatte zu präsentieren. Sie sollte es für den Betrachter ermöglichen, auch die Objektunterseite und somit das komplizierte Verknüpfungssystem der Drähte, sichtbar zu machen.



**Abb. 10:** Plexiglasträger

Um eine sichere Auflage zu ermöglichen, musste eine passgenaue Auflage hergestellt werden. Dafür wurde die Auflagefläche mit einem Laserscanner vermessen. Mit Hilfe dieser Daten konnte eine Vakuumtiefziehform gefräst werden. Diese ermöglichte das Tiefziehen einer Acrylglasplatte mit einer Stärke von nur 2 mm (Abb. 10). Die Platte mit eingebettetem Fragment wurde auf 4 Tragesäulen über einem Spiegel positioniert und konnte so beidseitig betrachtet werden.

## **Fragment Nr. 72**

### **Beschreibung**

Das Fragment besteht aus 10 Steinplättchen die mehrfach gebohrt und mit Bronzedrähten miteinander verknüpft sind (Abb. 11 und 12). Es hat eine Größe von H 0,5cm, L 23cm, B 19cm und stammt aus dem Bereich einer Bauchschrürze. Die Art der Verknüpfungstechnik ist so gestaltet, dass die Plättchen in sich beweglich sind.

Das Objekt ist durch Feuereinwirkung stark beschädigt. Dreiviertel der Plättchen haben sich von dunkelgrau in weiß entfärbt. Feine Mikrorisse durchziehen den ganzen Stein. Ein Plättchen weist extreme Gefügeschäden auf. Durch die Hitzeinwirkung ist das Plättcheninnere vollständig zermürbt.

Die unterste Plättchenreihe ist durch eine fest aufliegende Erdkruste überzogen.



Abb. 11: Fragment Vorderseite



Abb. 12: Fragment Rückseite

## Restaurierung

### Dokumentation

Die Restaurierung erfolgte in München in Zusammenarbeit mit chinesischen Kollegen. Zunächst wurde eine exemplarische Dokumentation des Fragments erstellt (Abb. 13). Erfasst wurden Bestand, Zustand und Restaurierungsmaßnahmen.

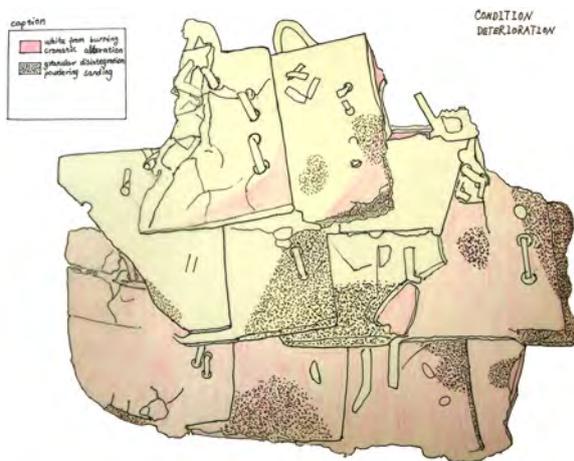


Abb. 13: Beispiel Kartierung



Abb. 14: Mechanische Reinigung mit Pinsel



Abb. 15: Mechanische Reinigung mit Ultraschallmeißel

### Reinigung

Steinplättchen und Bronzedrähte wurden mechanisch mit Blaseballen und Pinseln (Abb. 14) gereinigt.

Die Reinigung der Erdkrusten erfolgte mittels Ultraschallmeißel (Abb. 15) und Mikroschleifgerät, wobei sich besonders das Schleifgerät bewährte. Aufgrund der kleinen Schleifscheiben war ein sehr detailliertes Abarbeiten der Auflagen möglich. Da bei dem Schleifvorgang kaum oberflächlicher Druck ausgeübt wurde, bleiben auch extrem fragile Steinpartien unbeschadet.

Eine Nachreinigung erfolgte mit destilliertem Wasser und Ethanol im Verhältnis 1:1 und Wattestäbchen.

### Festigung

Die Festigung der stark pulverisierten Steinpartien erfolgte mit einem elastifizierten Steinfestiger auf der Basis von Kieselsäureester (Remmers 300E) behandelt. Das Festigungsmittel wurde mit einer Pipette so lange aufgetropft, bis das mürbe Material keine Flüssigkeit mehr aufnahm. Überschüssiges Material konnte mittels eines mit Ethanol befeuchteten Tuchs abgetupft werden.

### Klebung

Zum Kleben formschlüssiger Bruchkanten wurde Mowital H15-B30 in Ethanol (30%) benutzt. Bei abgeriebenen Bruchkanten wurde der Lösung 60% Glasplättchen (Größe 15 µm) als Füllstoff zugegeben und mit Pigmenten grau eingefärbt.

Zur Vorisolierung wurde die Klebefläche drei Mal mit einer 1% Lösung, nass in nass bestrichen.

### Museale Präsentation

Der passgenaue Objektträger wurde aus mehreren Schichten X-lite (siehe Beschreibung Fragment 71) hergestellt und auf eine Ethafoamplatte montiert. Zur Vitrine farblich abgestimmt, wurde der gesamte Träger mit einem roten Stoff überzogen.

## Steinbearbeitung im Alten China am Beispiel von Jade

Sandra Bucher

### Einleitung

Nachdem die Herstellungstechnologie der Steinpanzer weitgehend untersucht wurde, blieben trotzdem Fragen offen, wie der Kalkstein grob in seine Form gebracht werden konnte. Die Oberfläche der einzelnen Plättchen zeigen keinerlei Bearbeitungsspuren von Sägeblättern oder Rotationsscheiben, die dazu dienten, den Stein aufzuspalten. Auch die Entdeckung der antiken Werkstätten für Steinpanzer, in welchen verschiedenste Werkzeuge und unfertigen Plättchen gefunden wurden, konnte diesbezüglich keinen Aufschluss geben. Zudem blieb die Literaturrecherche zur Bearbeitung von Kalkstein im Alten China erfolglos. Aus diesem Grund wurden Literaturangaben zur Bearbeitung von Jade konsultiert und ausgewertet. Jadebearbeitung hat in China eine jahrtausendlange Tradition. Es ist nahe liegend, dass die Bearbeitungstechnik des äußerst zähen Gesteins durchaus auch auf den um ein vielfaches weicheren Kalkstein übertragen wurde.

### Historische Entwicklung bis zur Qin Zeit

Grabbeigaben aus Jade sind schon aus dem Neolithikum bekannt. Dabei handelt es sich hauptsächlich um Messer, Dolchhäxte und Schneiden (Abb. 1).



Abb. 1: Neolithische Jade

Untersuchungen zur Altersbestimmung weisen auf die Zeit zwischen 2000 und 1500 v. Chr. hin. Das typische Oberflächendekor bilden geometrische Muster aus gesägten Kerben.

Auch in der Shang Dynastie (1600-1100 v. Chr.) hatten Jadeobjekte als Grabbeigaben eine außerordentliche Bedeutung. Dafür spricht u.a., dass sie sich immer in unmittelbarer Nähe der bestatteten Personen befinden. Die Jaden der frühen Shang Zeit dienten überwiegend als rituelle Objekte.

Jade wurde auch schon zur „Einsegnung“ von Bauwerken benutzt. Dazu wurden Jadescheiben in das Fundament der Bauwerke eingelassen.

Charakteristisch für die späte Shang Zeit sind silhouettenartige, flache aber auch vollplastische Anhänger, die phantastische Tiere darstellen. Ein wichtiges Stilmerkmal der Jadekunst der Zeit ist das Aussägen der komplizierten Konturen. Auch der Einsatz metallener Werkzeuge ist zu dieser Zeit schon bewiesen.

Die Zhou-Dynastie (11. Jh.-222 v. Chr.) dauerte von allen chinesischen Dynastien am längsten. Die Westliche Zhou schloss an die Shang Dynastie an und übernahm auch in der Jadebearbeitung viele Stilmerkmale der Zeit. Trotzdem fiel die Oberflächengestaltung im Vergleich eher schlicht aus. Als Grabbeigaben wichtiger Persönlichkeiten sind ebenfalls große Mengen an figürlichen Silhouettenplättchen mit naturalistischen Tierdarstellungen bekannt.

Auch aus der Östlichen Zhou Dynastie stammen die Jaden hauptsächlich aus Grabanlagen. Typisch für diese Zeit sind viereckige Plättchen, die zur Dekoration von Totentüchern benutzt wurden.

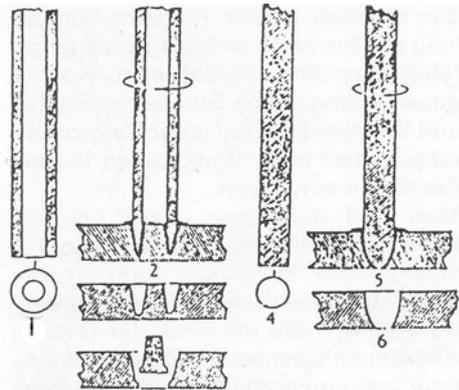
Erst ab der Periode der Streitenden Reiche lässt sich auch in der Ladekunst der Einfluss bedeutender Krieger erkennen. Jetzt wird der Stein auch als Schmuck für Personen und Waffen eingesetzt. Die darauf folgende Qin Dynastie hat bezüglich der Jadekunst keine nennenswerte Weiterentwicklung erfahren und kann nicht als eigenständige Stilperiode erfasst werden.

## **Bearbeitung**

Jade ist ein Sammelbegriff für die Minerale Nephrit (ein Calciummagnesiumsilikat) und Jadeit (Natriumtonerdesilikat). Der Name sorgt oft für Verwirrung, auch andere grüne Steine werden oft fälschlicherweise so bezeichnet. Die Chinesen bezeichnen Jade als Yu, was soviel wie „Stein des Himmels“ bedeutet (STAHLBERG et al., S. 121).

Eine wichtige Materialeigenschaft der Jade ist ihre große Zähigkeit, die durch ihre faserige Struktur verursacht wird. Jade ist so zäh, dass es schon fast unmöglich ist, einen Block davon einfach mit dem Hammer zu zerschlagen. Vor diesem Hintergrund kann man sich vorstellen, wie viel Mühe und Geschicklichkeit die Handwerker im Alten China aufbringen mussten, um mit primitiven Geräten und Hilfsmitteln Schnitzereien, Axtklingen und Schalen aus Jade zu fertigen. Vieles über die genauen Methoden ist nicht mehr bekannt. Charakteristisch für die chinesische Steintechnologie ist aber wohl, dass diese sich über Jahrtausende kaum verändert hat. Schon während des Neolithikums wurde die Technik hoch entwickelt und von den folgenden Kulturen übernommen. Technische Erneuerungen wurden von den Handwerkern nur zögerlich übernommen. Die Prinzipien der verschiedenen Bearbeitungsschritte von Jade konnten ohne weiteres auch auf andere Gesteine angewendet werden.

Wegen der extremen Härte von Jade musste die Schleiftechnik besonders ausgefeilt werden. In langwierigen Arbeitsschritten wurde der Stein mit Schleifsteinen mühsam abgetragen und in seine gewünschte Form gebracht (XIA, S. 19). Eine Formgebung durch Abschlagen war auf Grund des spröden Materials unmöglich. In Verbindung mit abrasiven Sanden wurde der Stein oft mit Hilfe von Hanfseilen zeitaufwändig in feine Plättchen gesägt (RAWSON, S. 20). Neolithische Drillbohrer wurden teilweise aus Holzstäben und Röhrenknochen hergestellt, hauptsächlich aber aus Bambusrohr (STAHLBERG et al., S. 123, LION-GOLDSCHMIDT et al., S. 92). Um die Bohrzeit zu verkürzen, wurde das Bohrloch oftmals mit einem runden Steinmeißel vorbereitet. Durch eine um den Bohrer geschlungene Bogensehne wurde dieser durch Hin- und Herbewegen angetrieben. Die Zugabe von Wasser und Sand erhöhte die Bohrgeschwindigkeit und verhinderte eine Überhitzung des Materials (BURKART-BAUER, S. 10). Unterschieden wird hauptsächlich zwischen hohlen und massiven Bohrern (Abb. 2).

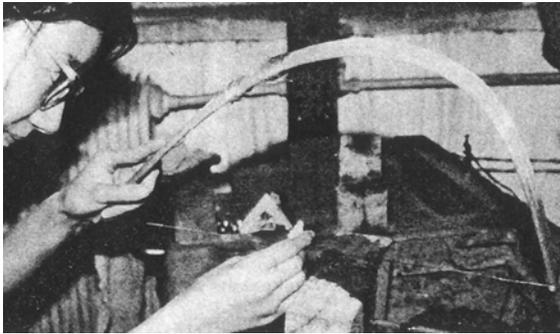


**Abb. 2:** Hohl- und Massivbohrer (BURKART-BAUER, S. 11)

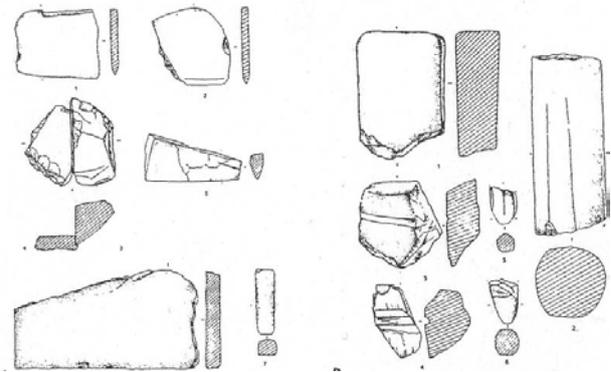
Vorteil der Hohlbohrer ist der geringere Bohrwiderstand sowie die Möglichkeit der Wiederverwertung der Bohrkern. Durch die schnelle Abnutzung der Bohrer verlaufen die Löcher stark konisch zu. Aus diesem Grund wurden die Bohrungen oft von beiden Seiten ausgeführt, oft treffen sie sich nicht exakt in der Mitte. Sollte eine Bohrung nicht durchgehend werden, wurde der Kern mit einem schräg geführten Schlag möglichst nahe der Basis abgesprengt (RAWSON, S. 20).

Die ersten durchbohrten Steinplättchen wurden in einer Höhle gefunden und stammen schon aus der spätpaläologischen Epoche (ca. 10000 v. Chr.). Im Neolithikum wurden prinzipiell die selben Methoden angewendet und weiter verbessert. Es begann die Zeit der Arbeitsaufteilung und Spezialisierung der einzelnen Handwerkszünfte. Die gewonnenen Erfahrungen innerhalb der einzelnen Gruppen wurden über Generationen weitergegeben. Es wird davon ausgegangen, dass schon Kinder mit den Aufgaben vertraut und für die langwierigen Arbeitsschritte mit eingesetzt wurden. Typisch ist auch die Spezialisierung innerhalb der einzelnen Werkstätten. So wurde ein Objekt nie von einer Person hergestellt sondern durchlief verschiedenen

Werkstätten die sich die unterschiedlichen Arbeitsschritte wie Sägen, Schleifen, Bohren und Polieren aufteilten.



**Abb. 3:** Schnursäge (PETERSON, S. 11)



**Abb.4:** Verschiedene Schleifsteine  
(CHILDS- JOHNSON S. 39)

Der Fund einer neolithischen Werkstatt zur Jadebearbeitung in der Provinz von Jangsu, brachte zudem Aufschluss über die gängigen Arbeitstechniken der Zeit (CHILDS-JOHNSON, S. 38). Eine Vielzahl unfertiger Artefakte und verschiedenste Werkzeuge brachten die Archäologen einen bedeutenden Schritt weiter. Unter anderem stieß man auf Sägespuren von Schnursägen und Steinklingen (Abb. 3). Zur Oberflächenbearbeitung wurden unterschiedlichste Schleifsteine verschiedenster Formen und Körnungen benutzt. Sie zeigen deutliche Parallelen zu den Schleifsteinen, die zur Herstellung der Plättchen der Kalksteinpanzer benutzt wurden (Abb. 4).

Die ersten nachweisbaren Funde von Bronzezeugen stammen aus der Provinz Henan und werden der Erlitou Phase (19. – 16. Jd. v. Chr.) zugeordnet. Eisen wurde wahrscheinlich ab 500 v. Chr. benutzt (HANSFORD, S. 104). Der Zeitpunkt der Einführung schwingender oder rotierender Kreissägen ist nicht eindeutig, HANSFORD (S. 106) geht erst von der Shang Zeit aus.

Die äußerst komplizierte Oberflächengestaltung der Objekte aus der Zeit der Streitenden Reiche spricht für die Verwendung erster Werkzeuge aus Eisen. Archäologische Beweise stehen jedoch bislang noch aus.

Die Einführung mechanischer Werkbänke fand laut Hansford (1950, S. 23) schon in der Östlichen Zhou Epoche statt. Zum Einsatz kamen rotierende Schneideinstrumente, Bohrer und Schleifköpfe (Abb. 5).



**Abb. 5:** Mechanische Werkbank (PETERSON, S. 11)

Als Schleifmittel werden bis heute verschiedene Sande benutzt. Der so genannt „Gelbe Sand“ *huangsha*, setzt sich aus einem fein gemahlenen Quarz zusammen, der kaum härter als Nephrit ist (Mohs Härte 7). Er eignet sich besonders zum Polieren von Oberflächen. In Verbindung mit Löss konnte die Poliereigenschaft zudem individuell eingestellt werden. Härter ist der „Rote Sand“ *hongsha* (Härtegrad 7,5) aus pulverisiertem Granat. Dieses Mineral kommt in China in großen Mengen vor, seine Verwendung ist daher nahe liegend. Das härteste Schleifmittel das schon im Alten China zum Einsatz kam, war Korund, der so genannte „Schwarze Sand“ (BURKART-BAUER, S. 12, HANSFORD, S. 67).

Karborund und Diamant wurden erst ab dem 19. Jhd. benutzt (XIA, S. 20). Trotz dem Einsatz von Motorantrieb, verschiedenen neuen Metalllegierungen und synthetischen Schleifmitteln, hatte die Technologie schon zur Zeit der Östlichen Zhou Dynastie ihren Höhepunkt erreicht und erfuhr in der Neuzeit - außer vielleicht in der Effizienz - keine wesentlichen Verbesserungen mehr.

## **Bibliografie**

BURKART-BAUER 1986: Marie-Fleur Burkart-Bauer, *Chinesische Jaden aus drei Jahrtausenden*, Museum Rietberg, Zürich 1986

CHILDS-JOHNSON 2002: Elizabeth Childs-Johnson, *Enduring Art of Jade Age China*, Vol 2, Chinese Jades of Late Neolithic Through Han Periods, New York 2002

HANSFORD 1950: S. Howard Hansford, *Chinese Jade Carving*, London 1950

HELMER STALBERG et al. 1980: Roberta Helmer Stalberg, Ruth Nesi, *China's Crafts, the story of how they're made and what they mean*, New York 1980

LION et al. 1963: Daisy Lion-Goldschmidt, Jean Claude Moreau-Gobard, *Chinesische Kunst*, Zürich 1963

LOEHR 1975: M. Loehr, *Ancient Chinese Jades from the Winthrop Collection*, Harvard 1975

PETERSON 1978: Harold Peterson, *Chinese Jade: Archaic and Modern*, London 1975

RAWSON 1995: Jessica Rawson, *Chinese Jade from the Neolithic to the Qing*, London 1995

XIA 2000: Xia Nai, *Jade and Silk of Han China*, Kansas City 2000

**ZWISCHENBERICHT FÜR DEN ZEITRAUM: 01.01.06 BIS 31.12.06**

Förderkennzeichen: 01GWS038

Abgabetermin: 30. 04. 2007

Vorhaben:

Erprobung und Optimierung von Konservierungstechnologien für Kunst- und Kulturgüter der Provinz Shaanxi / VR China

Darstellung der wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ereignisse und anderer für das Vorhaben wesentlicher Ereignisse (z.B. personelle Veränderungen)

1. Personelle Veränderungen

Frau Sandra Bucher hat am 15.11.06 ihren Mutterschaftsurlaub angetreten.

2. Arbeitsaufenthalte, Delegationen2.1. Nov./Dez. 2006 – Arbeitsaufenthalt chinesischer Kollegen vom Museum der Terrakottaarmee in München

Die Schwerpunkte des Arbeitsaufenthalts vom 3. bis 29. November der chinesischen Kollegen Herrn Rong Bo und Herrn Zhang Zhijun im Jahr 2006 waren die folgenden Themen: Klimamessungen in der Krypta St. Seebald in Nürnberg sowie Messung und Auswertung der Salzgehalte im Mauerwerk eines Bauernhauses in Schupf bezüglich der Höhen- und Tiefenverteilung.

Bei einer Exkursion nach Bamberg besuchten die chinesischen Kollegen zusammen mit Hr. Prof. Snethlage und Hr. Horn am 20. 11. 2006 Prof. Dr. Rainer Drewello. Am Lehrstuhl für Konservierungswissenschaft und Denkmalpflege der Otto-Friedrich-Universität Bamberg wurde der Einsatz von modernsten 3D-Technologien wie 3D-Scannern, 3D-Software und Texturierungsprogrammen in der Denkmalpflege und die virtuelle Rekonstruktion von Kulturgütern vorgestellt.

Herr Wang Dongfeng, der bereits in den vergangenen Jahren mit Frau Bucher zusammen an der Bergung und Konservierung der Steinpanzer gearbeitet hat, setzte in der Zeit vom 3. November bis 15. Dezember die Arbeiten zur Entfernung der Korrosionsschicht von den Drähten fort und bereitete die bereits konservierten Fragmente vor, in dem einen neue Transportsicherung aufgebracht wurde.

Fast alle in München gelagerten Fragmente, insgesamt 29 Terrakottafragmente sowie ein großes und ein kleines Steinpanzerfragment wurden von den chinesischen Kollegen nach China zurücktransportiert. In München verblieben sind einige bereits beprobte Fragmente für die Untersuchung der Terrakottaeigenschaften sowie bemalte Terrakottafragmente mit noch ungesicherter Farbfassung. Weiterhin sind Einzelplatten, Steinbruchstücke und Einzeldrähte der Steinpanzer für weiterführende Versuche in München verblieben.

Von deutscher Seite fanden 2006 keine Arbeitsaufenthalte in China statt.

2.2. Lenkungsausschusstreffen

Das Lenkungsausschusstreffen fand am 20/21. Februar 2006 in Xi'an im Tanghua Hotel statt. Die Arbeiten in den einzelnen Teilprojekten wurden vorgetragen, diskutiert und das weitere Vorgehen geplant. Es wurde im Besonderen auf die Planung der Ausstellung in der Bundeskunsthalle in Bonn eingegangen. Für die Übersetzung wurde von der Münchner Seite Herr Chen beauftragt.

2.3. Aufenthalt in China zum Zweck der Besichtigung und Planung

Vom 23. – 30.7. hielten sich Herr Emmerling, Frau Blänsdorf und Herr Kocher in China auf. Die Reise diente der Besichtigung des Museum der Terrakottaarmee in Lintong und der Steingrotten in Anyue sowie der Planung weiterer Arbeiten in den Teilprojekten. Besucht wurden das Museum der Terrakottaarmee, das Zentrum für die Konservierung und Restaurierung von Kulturgütern der Provinz Shaanxi und das Archäologische Institut der Provinz Shaanxi in Xi'an. Während des Besuchs in Anyue, Sichuan, konnten die für die Zusammenarbeit geplanten Grotten, Huayan-Grotte bei Shiyangshi und Yuanjue-grotte bei Anyue, eingehend besichtigt werden. Bei dem anschließenden Treffen im National Institute for Cultural Property (NICP) wurden neben den Arbeiten in Anyue auch weitere mögliche Projekte einer Zusammenarbeit vorgestellt und abgestimmt.

2.4. Besuch einer chinesischen Delegation

Die Delegationsmitglieder Prof. Dr. Zhao Rong, Fan Yanping, Wu Yongqi, Yin Shenping, Han Jinke und Han

Wei waren vom 24. – 28. April in München. Die Herren Wang Dongfeng und Wang Liang kamen bereits am 18. April in München an und flogen ebenfalls am 28.4. zurück. Im Rahmen des Besuchs wurden Besichtigungen des Schlosses Neuschwanstein, der Wieskirche, der Porzellanmanufaktur und des Schlosses Nymphenburg, des Schlosses Herrenchiemsee, der Fraueninsel sowie der Münchner Innenstadt unternommen. Da die Herren Zhao Rong und Wu Yongqi auf Einladung der KAH Bonn den 24. und 25.4. in Salzburg verbrachten, nahmen sie an den ersten drei Ausflügen (Neuschwanstein, Wieskirche, Nymphenburg) nicht teil. Als Übersetzer wurden Herr Chen Ganglin bzw. Frau Ma Yimin beauftragt.

### 3. Kongresse, Tagungen

#### 3.1. Symposium „Unter der Gelben Erde“ in Bonn

Zum Auftakt der Ausstellung „Xi'an – Kaiserliche Macht im Jenseits“ in Bonn fand vom 21. bis 23. 4. 2006 ein Fachkongress mit internationalen Teilnehmern statt. Unter dem Titel ‚Unter der gelben Erde‘ wurden die wissenschaftlichen Ergebnisse vorgestellt, auf denen die Ausstellung beruht. Die Beiträge werden in einem Kongressband veröffentlicht, im Januar 2007 erschienen ist.

#### 3.2. IIC – Kongress in München

Vom 28.8 bis 1.9. 2006 fand der Kongress ‚Objects in context: Crossing conservation boundaries‘, organisiert vom International Institute for Conservation (IIC) in London und dem Doerner-Institut, in München statt. Frau Bucher und Frau Blänsdorf präsentierten in Vorträgen ihre Arbeiten innerhalb des Projektes: ‚Stone armor 2200 years ago: early mass production methods in China‘ bzw. ‚A colourful world for the Emperor's soul: the polychromy of the terracotta sculptures at Qin Shihuang's burial complex‘. Herr Horn stellte anhand eines Posters mit dem Thema „3D Models of Terracotta Warriors – Virtual colour reconstruction of the polychromy“ seine Arbeiten zu virtuellen Farbrekonstruktionen an Figuren der Tonkriegerarmee vor.

### 4. Ausstellungen

#### 4.1. Ausstellung in Bonn

Vom 21.4 – 23.7. fand in der Kunst- und Ausstellungshalle in Bonn die Ausstellung „Xian – Kaiserliche Macht im Jenseits“ statt. Die Ausstellung zeigte chronologisch geordnet, Stücke der Qin- bis Tang-Dynastie. Die Auswahl der Einzelstücke basierte auf dem chinesisch-deutschen Forschungsprojekt. Insbesondere konnten Stücke gezeigt werden, die normalerweise China nicht verlassen dürfen, jedoch ausnahmsweise gezeigt werden konnten, weil sie im Rahmen des Projektes konserviert worden sind. Die Forschungen zur Technik und die Konservierungsmethoden und –erfolge wurden in gesonderten Vitrinen, Wandtafeln und Computeranimationen vorgestellt. Zwei Animationsfilme der TU Darmstadt gaben einen tiefen Einblick in das historische und geographische Umfeld der beiden großen Grabanlagen Qin Shihuangling und Zhaoling. In drei Monaten besuchten 110 000 Besucher die Ausstellung.

Während der Ausstellung fanden Themenführungen zu bestimmten Aspekten statt, die auch von Mitarbeitern des Forschungsprojektes gehalten wurden. Frau Blänsdorf stellte die Farbfassung der Terrakottafiguren vor (21. 6.), Frau Zorn aus dem Römisch-Germanischen Zentralmuseum die daoistische und buddhistische Symbolik ausgewählter Ausstellungsstücke (14. 6.).

#### 4.2. Ausstellung im Rahmen des Wissensspeichers

Als Rahmenprogramm des IIC-Kongresses in München fand eine Reihe von Studio-Ausstellungen statt, bei denen die einzelnen Institutionen besondere Projekte der Forschung und Konservierung vorstellten. Das Bayerische Landesamt erstellte zwei Ausstellungen, von denen eine das Forschungsprojekt mit China präsentierte. Dieses war mit zwei Vorträgen auch auf dem Kongress vertreten. Die Ausstellung zeigte die verschiedenen Aspekte des Projektes mit Postertafeln, welche die Konservierung der Erdarchitektur, die Forschung zu Technologie und Konservierung der Farbfassung, Untersuchungen zur Terrakotta und deren Klebung sowie die Bergung und Erhaltung der Steinpanzer vorstellte. Fünf Vitrinen enthielten originale Bruchstücke sowie die Materialien und Werkzeuge, die zur Herstellung der Steinpanzer und zur Bemalung der Terrakottafiguren dienten. Die zwei in Bonn gezeigten großen Kopien von Kriegerern mit rekonstruierter Bemalung bildeten den Mittelpunkt der Ausstellung.

Auf zwei Monitoren wurden Arbeiten zum Einsatz der Virtuellen Realität am Beispiel des Grabkomplexes des Ersten Kaisers vorgestellt: Am Computer bearbeiteten 3D-Modellen gezeigten werden, welche farbenprächtige Erscheinung die Tonkrieger ursprünglich besessen haben. Ein Video visualisierte die Farbrekonstruktion eines Generals der Terrakottaarmee. Durch eine virtuelle „Szene“, die aus mehreren Panorama-Filmen zusammengesetzt war, konnte man sich durch die Gruben der Tonkrieger bewegen.

Weiterhin wurde ein Modell eines Ganges aus Grube 2 ausgestellt, das zu diesem Anlass gebaut worden war. Einführende Texttafeln und der erste Teil des Animationsfilmes aus Darmstadt konnten aus der Bonner Ausstellung nach München übernommen werden.

Ausstellungseröffnung war 31. 8. Wegen großen Interesses wurde die zunächst für 10 Tage konzipierte Ausstellung verlängert. Sie war auch am Tag des offenen Denkmals (9. 9.) und bis zur ‚Langen Nacht der Museen‘ (21. 10.) zu sehen. In dieser letzten Nacht benutzten 200 Besucher die Möglichkeit, die Ausstellung zu besuchen.

## 5. Arbeiten zu kunsthistorischen und kunsttechnologischen Fragestellungen

### 5.1. Farbfassungen der Terrakottafiguren: Kleidung, Muster und Materialillusionen

Die Rekonstruktion der Farbfassung ganzer Figuren muss sich mit der Farbverteilung und der Schließung fehlender Bereiche beschäftigen, da keine Figur und kein Muster ohne Fehlstellen erhalten sind. Um korrekte Rekonstruktionen anfertigen zu können, ist es erforderlich zu verstehen, was diese Farbfassungen darstellen sollten, besonders den Schnitt der Kleidung und die Art ihrer Verzierungen. In derselben Weise können auch Skulpturen von Tieren wie Wasservögel oder Pferde und Gegenstände wie die Bronzekutschen untersucht werden.

Beispiele erhaltener Textilien aus der Zeit der Streitenden Reiche (*zhanguo*) bis Han Dynastie sowie gemalte oder modellierte Darstellungen von Bekleidungen und Mustern wurden mit den Terrakottafiguren verglichen. Diese Arbeit wird dadurch erschwert, dass es fast keine Publikationen in westlichen Sprachen gibt und auch in Chinesisch wenig grundlegende Arbeiten. Die Untersuchungen sind deshalb erst begonnen, konnten jedoch bereits einige Fragen klären. Die Terrakottakrieger tragen Jacken und haben dicke bauschige Ärmelaufschläge und Kragen. Die Untersuchungen der Farbigkeit und die Vergleiche konnten zeigen, dass die Jacken selbst mit glatten Kanten enden, Ärmelaufschläge und Kragen also zu einem Untergewand gehören. Die Generäle tragen doppelte Jacken, wobei die Kanten der Außenjacke mit schmalen Borten eingefasst sind. Zumindest in zwei Fällen ließ sich darauf eine feine Musterung nachweisen. An der Außenjacke enden die Borten in der Taille, während sie an der Innenjacke, wenn vorhanden, um alle Kanten herumlaufen. Dieselbe Art der Jacken konnte auch an den knienden Tierpflegern nachgewiesen werden. Dort sind allerdings nur die Halsausschnitte, nicht die Ärmelkanten mit Borten besetzt. Ärmelaufschläge und Kragen zeigen dieselbe Farbabfolge und sind ein- bis zweifarbig. Als dritte Farbe ist manchmal noch das Futter zu sehen, das meist hell gestaltet ist. Das Vorkommen von rosa Futterstoffen ist insofern erstaunlich, als an historischen Textilien der Zeit nur ungefärbte Futterstoffe nachgewiesen wurden.

Die an Gipskopien im Maßstab 1:1 realisierten Rekonstruktionen von Fassungen zeigten nicht nur, wie erstaunlich kräftig die Farbtöne sind, wenn sie ohne Fehlstellen und Verschmutzungen zur Wirkung kommen, und wie viele Farben zum Einsatz kamen. Die extrem farbenfrohe, aber harmonische Farbwirkung war ein überraschender Effekt dieser Rekonstruktionen, da trotz Beschreibungen dieser „Farbigkeit“ in grafischen Rekonstruktionen immer sehr viel gedecktere Farben dargestellt wurden. Die Farbigkeit der Kopien ist jedoch durch zahlreiche Pigmentanalysen zuverlässig nachgewiesen. Die Bemalung der Inkarnate klärte nicht nur technische Fragen, sondern zeigte auch, dass die Maler bis in die Details der Augenbrauen realistische Darstellungen schufen.

Die Muster auf den Panzerborten herausgehobener Offiziere wurden bereits 2004 und 2005 untersucht. 2006 wurden die Muster auf den Rücken der Akrobaten untersucht, die sich technisch insofern von den Soldaten unterscheiden, als sie einfarbig und plastisch gestaltet sind. Die verwendeten geometrischen Formen sind teilweise ähnlich, z.B. die gebrochenen Rauten, gewinkelte Ornamente und achtsackige Himmelskörper (meist als „Sonne“ interpretiert), teilweise aber auch ganz anders, mit geschwungenen Formen oder rosettenartigen Applikationen. Ähnlichkeiten lassen sich vor allem zu Textilien aus Mawangdui bei Changsha nachweisen. Dort wurden Stoffe gefunden, die fast identische Muster aus gebrochenen Rauten in versetzt angeordneten Reihen zeigen. Es handelt sich um Seidengazen und einen Damast. Stoffe mit rosettenartigen Dekorationen könnten Stickereien, Damaste oder auch samtartige Textilien darstellen. Die Interpretation der Muster ist auch in diesem Fall nicht einfach. Vor allem die rosettenartigen Dekorationen, die an Streublüten erinnern, sind ungeklärt, da es noch keine floralen Ornamente in dieser Zeit in China gibt. Die Erklärung als „Kreuz“- oder „Punkt“- und „Kreis“- Ornamente erscheint jedoch auch unbefriedigend. Die Herkunft dieser Formen ist auch noch unklar.

Neben Textilien sind auch andere Materialien fasstechnisch nachgeahmt worden: Am Wagenlenker der Bronzekutsche Nr. 1 stellt eine weiße, mit Pünktchen besetzte Scheibe eine *bi* Scheibe aus Jade mit dem typischen Kornmuster dar. Der Wagenlenker zeigt somit auch, dass die rituellen *bi* Scheiben als Gürtelanhänger getragen wurden. Ähnlich strukturierte weiße Flächen am Schild dieses Wagenlenkers erinnern an Einlegearbeiten, z.B. die Silber- und Goldtauschierungen an qinzeitlichen Bronzeobjekten. Dass Silber- und Beinobjekte mit weißer Farbe dargestellt wurden, zeigen die Gürtelschnallen (im Original Bronze oder Silber) und die Haarspangen und Knebelknöpfe (im Original aus Knochen) an den Terrakottakriegern.

Technisch faszinierend und einzigartig sind die Gestaltungen der Bronzevögel mit einem lebensechten Gefieder. Verschieden gestaltete Federarten, wie Flaum, Dauen und Schwungfedern und ihre Anordnung auf dem Körper können als Nachweis gelten, dass die Handwerker-Künstler der Zeit lebende Vögel genau studierten.

## 5.2. Aufnahme und Auswertung der Inschriften in der Jinchuanwan-Grotte

Unter der finanziellen Unterstützung der BLFD habe ich in der zweiten Hälfte des Jahres 2006 die folgenden wissenschaftlichen Arbeiten erfolgreich durchgeführt:

1. Englische Übersetzung der Texte. Die vier Texte von dem Mönch Xinxing (540-593), dem Begründer der Drei Stufen Lehre, wurde zusammen mit anderen orthodoxen buddhistischen Texten in einer Grotte in Jinchuanwan in der Provinz Shaanxi, eingemeißelt und dadurch überliefert. Drei von den Texte Xinxings sind besonders wertvoll, weil sie anderwärtig nicht überliefert sind und neue historische Materialien für die Forschung der einst populären buddhistischen Lehre bringen. Die übersetzten Texte sind:

- 1) Clarifying the Methods in the Scriptures about Arousing the Mind to Enlightenment in Accord with One's Depth of Capacity 明諸經中對根淺深發菩提心法
- 2) Clarifying the Methods in the Scriptures of the Great Vehicle about the Difference of the Mundane and Transmundane two Stages Persons Arousing the Mind to Enlightenment 明諸大乘修多羅中世間出世間兩階人發菩提心同異法
- 3) The Abridged Excerpts from the "Chapter of Moon Store" of the *Great Collection Sutra* 《大集月藏分經》略抄出
- 4) Sutra of Buddha Names of Seven Rosters 七階佛名經

2. Fotodokumentation der Grotte. Die eingemeißelten Texte und die Grotte mit ihrer Umgebung sind systematischen digital mit der Auflösung 3456x2304 Pixels dokumentiert. Von den zahlreichen Dokumentationsfotos sind 83 Bilder exemplarisch wie vereinbart mit dem A4 (210x297mm) Format entwickelt. Diese sollen der Restaurierung sowie der weiteren Forschung der Grotte dienen.

## 6. Untersuchung zur Maltechnik und Rekonstruktionen von Farbfassungen

Der Schwerpunkt der Arbeiten im Jahr 2006 war die Umsetzung der gewonnenen Erkenntnisse über die Farbfassung in Form von Rekonstruktionen, die auf Abgüssen, kleinen Kopien oder Musterplatten ausgeführt wurden. Zwei Abgüsse im Maßstab 1:1, eine General und ein kniender Bogenschütze, waren Ende 2005 in China vorbereitet und lackiert worden. Die Bemalung erfolgte in München und wurde Anfang April fertig gestellt. Die beiden Figuren waren in der Ausstellung in Bonn zu sehen. Die Bemalung der Kopien erbrachte über die bereits erfolgte Dokumentation der Farbfassungen weitere wichtige Erkenntnisse, welche die Wirkung der Figuren und die technische Realisierung solcher Farbfassungen betreffen.

Die Pigmente wurden den nachgewiesenen Farbmitteln entsprechend ausgewählt und zum größeren Teil in einer Beijinger Fabrik für mineralische Pigmente gekauft. Das heute nicht mehr erhältliche Chinesisch Violett wurde extra zu dem Zweck der Bemalung von Prof. H. Berke an der Universität Zürich hergestellt (insgesamt 1 kg), so dass auch hier mit dem nachgewiesenen Material gearbeitet werden konnte. Als Bindemittel wurde experimentell eine Mischung aus Hühnererei und Hasenhautleim als das Material ermittelt, das den Originalen am ähnlichste Schichten ermöglichte. Durch die Analysen an der Universität Pisa durch Prof. Maria Perla Colombini und Ilaria Bonaduce wurde Ei als Bindemittel in der Fassung der Terrakottaarmee und den Bronzevögeln zur gleichen Zeit nachgewiesen. Die Bemalung wurde durch die Dipl. Restauratorin Carolin Roth ausgeführt. Für Fragestellungen, die sich während der Arbeit ergaben, wurden von Frau Blänsdorf weitere Untersuchungen durchgeführt, wie z.B. zur Partikelgröße von Zinnober in rosafarbenen Farbschichten, sowie Farbmuster erarbeitet. Alle Flächen wurden farbig geschlossen, auch wenn für einzelne Flächen das Wissen über die Farbigkeit fehlte. Für die Schließung dieser Flächen wurden andere Figuren als Vergleich herangezogen und auch Muster der Generäle der Bronzekutschen einbezogen. Somit ergab sich ein Gesamteindruck, der zwar in Details diskutiert und korrigiert werden kann, aber eine realistische Möglichkeit für die Bemalung darstellt. Anhand der Bemalung konnten auch Fragen nach dem Pigmentverbrauch, der Art der zu verwendenden Pinsel und Werkzeuge, Auftragsstärken und Empfindlichkeit der Farbschichten geklärt werden.

Anschließend an die zeitlich auf den Ausstellungsbeginn in Bonn ausgerichteten Arbeiten wurden weitere Rekonstruktionsversuche unternommen. Elf farbig gefasste kleine Kopien von knienden Bogenschützen wurden in einer Kiste aufgestellt, die im Inneren als Modell des Ganges G18 aus Grube 2 gestaltet ist, aus dem zumindest neun der Bogenschützen stammen. Die Farbfassung zweier Tierpfleger in halber Lebensgröße wurden an kleinen Kopien ausgeführt, welche die sehr unterschiedlichen Farbigkeiten und die Art der Kleidung mit aufgesetzten Borten deutlich zeigen.

Die plastisch gestalteten Muster auf den Rücken der Akrobaten, einem Gürtelanhänger des Generals der Bronzekutsche Nr. 1 und der Bronzevogel wurde auf Musterplatten nachgestellt. Es zeigte sich, dass die gewählte Bindemittelmischung auch hier zu sehr guten Resultaten führte. Für die aufwendige Gestaltung des Federkleides der Bronzevogel konnte ein Arbeitsablauf und eine Auftragstechnik gefunden werden, die möglicherweise der ursprünglichen Technik entspricht.

Die Analysen an der Universität Pisa waren die erste erfolgreiche Bindemittelbestimmung an Proben der Terrakottaarmee. Dies wurde durch ein spezielles Verfahren erzielt, bei dem das Probenmaterial gereinigt, durch mikrowellenunterstützte saure Hydrolyse aufbereitet und mit GC-MS analysiert wurde. Die Kombination von

molekularbiologischen Verfahren und analytischer Chemie ermöglichte, auch aus den sehr geringen Probenmengen trotz Verunreinigungen und Abbau des Bindemittels noch eindeutige Ergebnisse zu erzielen. Da ein solches Verfahren bislang nicht zur Verfügung stand, waren alle bisherigen Versuche ohne positives Ergebnis geblieben.

#### 7. Untersuchungsschwerpunkt Farbfassungskonservierung

Die Versuche im Jahr 2006 konzentrierten sich auf die Optimierung der Festigerzusammensetzung für die Elektronenstrahlmethode (EB-Methode). Die bisher verwendete Formulierung erfordert eine hohe Energiedosis zum Aushärten und der resultierende Film ist nicht flexibel genug. Polymerisationsversuche mit einem neuen, in hohem Maße hydrophilen Monomer (Glycerolmethacrylat, GMA) ergaben viel versprechende Ergebnisse. Die Zugabe dieses neuartigen Monomers zur Festigermischung hat drei große Vorteile gegenüber dem herkömmlichen HEMA (Hydroxyethylmethacrylat): Zum einen ist die zur Aushärtung erforderliche Energie deutlich herabgesetzt, der resultierende Film weist eine stärkere Haftung zur Terrakotta auf und ist zudem hydrophiler, kann also besser Wasser speichern. Im Laufe des Jahres wurde zunächst die Eignung von GMA für Elektronenstrahlhärtung untersucht, danach der optimale Anteil der Substanz in der Festigerformulierung ermittelt. Alle Tests wurden auf Objektträgern sowie auf standardisierten Terrakottaproben mit aufgelegten originalen Lackschollen durchgeführt.

Parallel wurde eine effektive Synthesemethode für das Monomer GMA im Labormaßstab entwickelt. Da GMA relativ neu auf dem Markt ist und zur Zeit noch teuer, ist eine günstige Synthesemöglichkeit von Vorteil.

Ein weiterer Punkt 2006 war die Suche nach einer geeigneten Analyseverfahren zur Charakterisierung der Polymere, aus denen die gefestigten Filme in der EB-Methode bestehen (v. a. PolyHEMA, PolyGMA,). Ein großes Problem ist, dass es sich um unlösliche Polymere handelt, was die meisten gängigen Analysemethoden zur Bestimmung von Molmasse und Vernetzungsgrad ausschließt. Eine spezielle Anwendung der Feststoff-NMR-Spektroskopie könnte hilfreich sein, dies muss jedoch noch weiter erprobt werden.

#### 8. Virtuellen Farbrekonstruktionen von Figuren der Terrakottaarmee. Entwicklung und Ausführung von virtuellen Objekt- und Panoramavideos.

##### *Farbrekonstruktion an 3D-Modellen von Kriegern der Terrakottaarmee*

Der Schwerpunkt der Arbeiten für das Jahr 2006 lag auf der Vorbereitung und Ausführung der Präsentation der 3D-Modelle für die Ausstellung „Xian – Kaiserliche Macht im Jenseits“ in der Kunst- und Ausstellungshalle der Bundesrepublik Deutschland (KAH) in Bonn. Ziel der virtuellen Bearbeitung war es zu zeigen, welche Farbigkeit die Figuren der Tonkriegerarmee ursprünglich besessen haben. Mit Hilfe von am Computer bearbeiteten 3D-Modellen sollte das ungefähre ursprüngliche Erscheinungsbild der Tonkrieger visualisiert werden. Das heutige Erscheinungsbild diente dabei als Ausgangspunkt für die Ergänzung der gealterten Farbigkeit sowie für die Rekonstruktion der ursprünglichen Farbigkeit.

Für die Bearbeitung am Computer wurde die Oberfläche mehrerer Tonkrieger mit 3D-Scannern digitalisiert. Die dabei entstandenen Gitter-Modelle bilden die Grundlage für die Gestaltung der Oberfläche mit Texturen. Als Texturen wurden Digitalfotos verwendet, die den heute sichtbaren Zustand der Krieger zeigen. Auf diesen Texturen aufbauend, erfolgte die virtuelle Bearbeitung der 3D-Modelle mit einer 3D-Paintsoftware.

Anhand von zwei unterschiedlichen Ansätzen sollten die Möglichkeiten der virtuellen Realität aufgezeigt werden. Beim der ersten Variante wurde am Beispiel des knienden Armbrustschützen T21G18-01 mit dem „grünem Gesicht“ eine virtuelle Ergänzung der Farbigkeit durch Retuschen anhand gealterter Farbwerte ausgeführt. Die zweite Variante erfolgte am Beispiel des hochrangigern Generals T9:1 mit einer virtuellen Rekonstruktion der annähernd ursprünglichen Farbigkeit.

Zur Veranschaulichung der Vorgehensweise für beide Varianten wurden 3D-Animation erstellt, welche in chronologischer Abfolge die einzelnen Arbeitsschritte zeigen. Abgespeichert auf zwei DVD's konnten beide Animationen in Form einer Endlosschleife mit DVD-Abspielgeräten kontinuierlich auf Monitoren in der Ausstellung vorgeführt werden.

##### *Entwicklung und Ausführung von virtuellen Objekt- und Panoramavideos*

Da dem Besucher der Terrakottaarmee in China der Zutritt zu den Gruben der Krieger und Pferde verwehrt ist, verbleibt ihm nur der Blick vom Grubenrand. Durch eine in der Grube angefertigte virtuelle Rundumsicht können die Tonkrieger aus unmittelbarer Nähe studiert werden. Mit Hilfe der Panorama-Videos ist es möglich, sich virtuell in die Gruben zu begeben.

Für die Ausstellung in Bonn im Jahr 2006 wurde ein Entwurf für die Präsentation von Panoramavideos erstellt; im Anschluss daran erfolgte die Ausführung und Umsetzung dieses Konzepts. Für die Präsentation auf einem Monitor in der Ausstellung wurden mehrere Panorama-Movies aus dem Grabkomplex des Ersten Kaisers zu einer „virtuellen „Szene“ zusammengefasst. Ausgehend von einer Startseite konnte hier zu drei unterschiedlichen Panoramen navigiert werden, welche den „Blick in die Grube“ von besonders eindrucksvollen Plätzen aus den Gruben 1 und 3 ermöglichte.

### 9. Konservierung der Steinpanzer

Die Arbeit im Jahr 2006 konzentrierte sich auf die praktische Umsetzung des Restaurierungskonzepts. Dafür wurden verschiedenen Partien von Steinpanzern für die museale Präsentation fertig gestellt. Mit Hilfe der Lasertechnologie konnte die bisherige Präparation des Objekts optimiert werden: Man entschloss man sich, das Objekt auf einer durchsichtigen Plexiglasplatte zu präsentieren. Sie sollte es für den Betrachter ermöglichen, auch die Objektunterseite und somit das komplizierte Verknüpfungssystem der Drähte, sichtbar zu machen. Um eine sichere Auflage zu ermöglichen, musste eine passgenaue Auflage hergestellt werden. Dafür wurde die Auflagefläche mit einem Laserscanner vermessen. Mit Hilfe dieser Daten konnte eine Vakuumentiefziehform gefräst werden. Diese ermöglichte das Tiefziehen einer Acrylglasplatte mit einer Stärke von nur 2 mm. Die Platte mit eingebettetem Fragment wurde auf 4 Tragesäulen über einem Spiegel positioniert und konnte so beidseitig betrachtet werden.

Die Restaurierung erfolgte in München in Zusammenarbeit mit chinesischen Kollegen. Zunächst wurde eine exemplarische Dokumentation des Fragments erstellt. Erfasst wurden Bestand, Zustand und Restaurierungsmaßnahmen. Steinplättchen und Bronzedrähte wurden mechanisch mit Blaseballen und Pinseln gereinigt. Die Reinigung der Erdkrusten erfolgte mittels Ultraschallmeißel und Mikroschleifgerät, wobei sich besonders das Schleifgerät bewährte. Aufgrund der kleinen Schleifscheiben war ein sehr detailliertes Abarbeiten der Auflagen möglich. Da bei dem Schleifvorgang kaum oberflächlicher Druck ausgeübt wurde, bleiben auch extrem fragile Steinpartien unbeschadet. Die Festigung der stark pulverisierten Steinpartien erfolgte mit einem elastifizierten Steinfestiger auf der Basis von Kieselsäureester (Remmers 300E) behandelt. Das Festigungsmittel wurde mit einer Pipette so lange aufgetropft, bis das mürbe Material keine Flüssigkeit mehr aufnahm. Zum Kleben formschlüssiger Bruchkanten wurde Mowital H15-B30 in Ethanol (30%) benutzt. Bei abgeriebenen Bruchkanten wurde der Lösung 60% Glasplättchen (Größe 15 µm) als Füllstoff zugegeben und mit Pigmenten grau eingefärbt. Zur Vorisolierung wurde die Klebefläche drei Mal mit einer 1% Lösung, nass in nass bestrichen. Ein weiterer Schwerpunkt lag auf der Literaturrecherche zum Thema Steinbearbeitung am Beispiel von Jade. Nachdem die Herstellungstechnologie der Steinpanzer weitgehend untersucht wurde, blieben Fragen offen. Die Oberfläche der einzelnen Plättchen zeigen keinerlei Bearbeitungsspuren von Sägeblättern oder Rotations scheiben, die dazu dienen, den Stein aufzuspalten. Auch die Entdeckung der antiken Werkstätten für Steinpanzer, in welchen verschiedenste Werkzeuge und unfertigen Plättchen gefunden wurden, konnte diesbezüglich keinen Aufschluss geben. Zudem blieb die Literaturrecherche zur Bearbeitung von Kalkstein im Alten China erfolglos. Aus diesem Grund wurden Literaturangaben zur Bearbeitung von Jade konsultiert und ausgewertet. Jadebearbeitung hat in China eine jahrtausendlange Tradition. Es konnte davon ausgegangen werden, dass die Bearbeitungstechnik des äußerst zähen Gesteins durchaus auch auf den um ein vielfaches weicheren Kalkstein übertragen wurde.

### Stand der Arbeiten im Vergleich zum geltenden Arbeits-, Zeit- und Finanzierungsplan, Gründe für eventuelle Änderungen

Arbeits- und Zeitplan: Der Stand der Arbeiten entspricht den Vorgaben der Vorhabensbeschreibung.

Finanzierungsplan: Die Finanzierung der Forschungsarbeiten im Jahr 2006 erfolgte nach den Vorgaben des Finanzierungsplans. Einzelheiten sind der Jahresabrechnung aufgelistet.

Haben sich die Aussichten für das Erreichen der Vorhabensziele geändert?

Wenn ja, welche Probleme sind entstanden?

Die Vorhabensziele konnten erreicht werden.

Haben sich die Vorhabensziele geändert? Wenn ja, warum?

Die Ziele des Vorhabens haben sich nicht geändert. Die Forschungen in den Bereichen Terrakottarestaurierung, Polychromie der Tonkrieger, Steinpanzer und virtuelle Rekonstruktion wurden planmäßig fortgesetzt. Die Vorhabensbeschreibung ist im Antrag für die Projektphase 2004 bis 2006 enthalten.

Sind inzwischen Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen bekannt geworden, die für das Vorhaben von Bedeutung sind? Wenn ja, welche?

Trifft nicht zu

### Sind für Vorhabensergebnisse

- Patente angemeldet worden?
- Erfindungen in Anspruch genommen worden?
- Neuerungen und / oder Verbesserungen bereits gemachter Erfindungen angefallen?

Wenn ja, bitte spezifizieren.

Trifft nicht zu

### Liste eigener Publikationen von Vorhabensergebnissen (bitte Sonderdruck gemäß Zuwendungsbescheid beifügen)

#### Publikationen

Die Publikationen befinden sich im Ausstellungskatalog und in der Publikation des BMBF „Der Vergangenheit eine Zukunft geben“. Die Publikation des IIC Kongresses kann auf Wunsch in Kopie angefordert werden.

‘Xi’an – Kaiserliche Macht im Jenseits. Grabfunde und Tempelschätze aus Chinas alter Hauptstadt’. Ausstellungskatalog der Kunst- und Ausstellungshalle der Bundesrepublik Deutschland in Bonn. Philipp von Zabern, Mainz 2006. 5 Essays:

Yuan Zhongyi, Rolf Snethlage, Die Herstellung und Zerstörung der Tonkrieger des Ersten Kaisers Qin Shihuangdi, p. 165-168

Catharina Blänsdorf, Xia Yin, Die Terrakottaarmee – Befunde und Analysen für eine originalgetreue Rekonstruktion der Farbigekeit, p. 169-173

Sandra Bucher, Duan Qingbo, Wang Dongfeng, Ein Puzzlespiel aus Stein – Herstellung, Bergung und Restaurierung der Steinpanzer aus der Grabanlage des Qin Shihuangdi, p. 174-176

Alexander Schmid, Daniela Bathelt, Ingo Rogner, Christoph Herm, Ulrike Ring, Zhou Tie, Zhang Zhijun, Die Erhaltung wassergesättigter Lack- und Farbschichten auf den Terrakottafiguren – Eine große Herausforderung für die Chemie, p. 177-179

Felix Horn, Die virtuelle Retusche – Rekonstruktion verlorener Farbschichten am 3D-Modell, p. 180-184

Objektbeschreibungen von C. Blänsdorf, Xia Yin und S. Bucher. Panoramafotos von F. Horn.

Sandra Bucher Fiuza, Duan Qingbo, Wang Dongfeng, Stone armor 2200 years ago: early mass production methods in China. In: Contributions to the congress ‘The Object in Context: Crossing Conservation Boundaries’, IIC, London 2006, S. 170-176

Catharina Blänsdorf, Xia Yin, A colourful world for the Emperor’s soul: the polychromy of the terracotta sculptures at Qin Shihuang’s burial complex, In: Contributions to the congress ‘The Object in Context: Crossing Conservation Boundaries’, IIC, London 2006, S. 177-183

Bundesministerium für Bildung und Forschung (ed.), ‘Der Vergangenheit eine Zukunft geben. 15 Jahre deutsch-chinesische Entwicklung und Erprobung von Verfahren zur Erhaltung von Kulturgut.’ Berlin 2006. 17 Essays zu den Projekten der „Münchner Seite“

Rolf Snethlage, Hou Weidong, Die Zusammenarbeit zwischen dem Zentrum für die Erhaltung der und Restaurierung der Kulturgüter der Provinz Shaanxi und dem Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege, S. 32-35

Rolf Snethlage, Wu Yongqi, Die Zusammenarbeit zwischen dem Museum der Terrakottaarmee und dem Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege, S. 36-43

Catharina Blänsdorf, Qin Shihuangling, die Grabanlage des Ersten Chinesischen Kaisers, S. 44-49

Catharina Blänsdorf, Xia Yin, Rong Bo, Die Farbfassungen der Terrakottafiguren aus der Grabanlage des Qin Shihuangdi, S. 50-63

Daniela Bathelt, Catharina Blänsdorf, Zhou Tie, Rong Bo, Konservierung der Farbfassung der Terrakottaarmee des Ersten Chinesen Kaisers Qin Shihuangdi, S. 64-69

Akram El Jarad, Gerd Gülker, Arne Kraft, Videoholografische Mikroskopie zur Detektion feuchtebedingter Verformungen an gefestigten Farbschichten auf den Terrakottafiguren des Qin Shihuangdi, S. 70-73

Herbert Juling, Elektronenmikroskopische Untersuchungen an den Lackschichten, S. 74-77

Felix Horn, Meng Zhongyuan, Virtuelle Realität – Panorama- und Objektmovies von Skulpturen der Grabanlage des Qin Shihuangdi, S. 78-85

Catharina Blänsdorf, Rupert Utz, Untersuchungen zur Terrakotta und zum Kleben der zerbrochenen Figuren aus der Grabanlage des Qin Shihuangdi, S. 86-97

Rupert Utz, Rolf Snethlage, Stabilisierung von Lösslehmoberflächen in den Ausgrabungen der Terrakottaarmee des Qin Shihuangdi, S. 98-109

Rong Bo, Cao Junji, Catharina Blänsdorf, Innenraummessung an Aerosolen in den Ausstellungshallen der Terrakottaarmee, S. 110-113

Thomas Warscheid, Untersuchungen zum mikrobiellen Befall in den Gruben der Terrakottaarmee und während der Konservierung der Farbfassungen, S. 114-126

Sandra Bucher, Wang Dongfeng, Neue Ausgrabungen in der Grabanlage des Ersten Chinesischen Kaisers: die Steinpanzergrube, S. 118-127

Catharina Blänsdorf, Rong Bo, Xia Yin, Materialanalysen der Metallkörper und der Farbschichten der Bronzевögel, S. 128-135

Hou Weidong, Rolf Snethlage, Die Tempelanlage Dafosi in Binxian, S. 136-149

Catharina Blänsdorf, Ma Tao, Zhang Xiaorong, Siegfried Scheder, Die Tempelanlage Shuilu'an – Buddhistische Lehmplastik der Ming-Zeit, S. 150-161

Jörg E.W. Fassbinder, Doris Ebner, Magnetometerprospektion in der Provinz Shaanxi, S. 162-171

Rolf Snethlage, Catharina Blänsdorf, Xia Yin, Ma Tao, Blick in die Werkstätten, S. 172-179

Rong Bo, Lan Desheng, Catharina Blänsdorf, 秦陵7号坑严重锈蚀青铜水禽分析研究 (Analyse der schwer erodierten bronzenen Wasservögel aus der Grube 7 am Mausoleum des Qin Shihuang). In: 青铜文化研究 *Qintong wenhua, yanjiu* 2006, vol. 4, S. 126-131

Rong Bo, Nie Li, Catharina Blänsdorf, 秦彩绘两种加固方法之比较 (Vergleich von den zwei Methoden zur Festigung der Polychromie der Terrakottasoldaten des Qin Shihuang). In: 博物馆论文集 *bowuguan xuelunwenji*, November 2006, S. 292-301

### Vorträge und mündliche Vorstellungen des Projektes

„Unter der Gelben Erde“, Internationales Symposium zur Deutsch-chinesischen Zusammenarbeit im Kulturgüterschutz in der Provinz Shaanxi, 21.-22. April 2006, KAH Bonn, gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung, 3 Beiträge:

Sandra Bucher, Wang Dongfeng, „Ein Puzzle aus Stein“ - Herstellungstechnik, Bergung und Konservierung der Steinpanzer aus der Grabanlage des Ersten Chinesischen Kaisers

Catharina Blänsdorf, Felix Horn, „Eine farbige Armee, Eindruck des Lebendigen. ;Maltechnik, Rekonstruktion und 3D-Modelle der Terrakottaarmee des Qin Shihuangdi

Jörg Fassbinder, „Magnetometerprospektion zur Erforschung kaiserlicher Grabanlagen und Paläste der chinesischen Antike“

“The Object in Context: Crossing Conservation Boundaries”, Kongress organisiert vom IIC (International Institute for Conservation in London), 28. 8. bis 1. 9. 2006 in München. Vorträge:

Sandra Bucher Fiuza, Duan Qingbo, Wang Dongfeng, Stone armor 2200 years ago: early mass production methods in China

Catharina Blänsdorf, Xia Yin, A colourful world for the Emperor's soul: the polychromy of the terracotta sculptures at Qin Shihuang's burial complex

Poster: Felix Horn, '3D Models of Terracotta Warriors – Virtual colour reconstruction of the polychromy'

21. 6. Themenführung „Restaurierung und farbliche Rekonstruktion der Terrakottafiguren“ in der Ausstellung in Bonn durch Frau Blänsdorf, sowie drei weitere Führungen auf Anfrage am 21. und 22. 6.

1. 9. – 21. 10. Verschiedene Führungen durch Mitarbeiter des China-Projektes in der Ausstellung „Chinas Terrakottaarmee“ im Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege München