

Museum of the Terracotta Army

Museum of the Terracotta Army

Annual Report 2007–2009

BMBF Project 01 GWS 079

Technische Universität München,
Lehrstuhl für Restaurierung, Kunsttechnologie und
Konservierungswissenschaft

Emperor Qin's Terra-cotta Warriors & Horses Museum
Lintong, China

Gefördert mit den Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF)



© Technische Universität München, München 2010

Herausgeber: Technische Universität München
Lehrstuhl für Restaurierung, Kunsttechnologie und
Konservierungswissenschaft
Oettingenstr. 15, 80538 München, www.rkk.arch.tu-muenchen.de

Redaktion: Prof. Erwin Emmerling, Dipl. Restaurator Felix Horn (Univ.), Dipl. Restaurator
Melanie Eibl (Univ.)

Inhalt/Content

Klebung der Terrakotta

<i>Sandra Bucher Fiuza</i> Optimierung der Klebung von gefassten und ungefassten Terrakottafiguren.	9
<i>Sandra Bucher Fiuza</i> Versuche zur Verklebung von Terrakottabruchstücken von Projektbeginn bis heute	13
<i>Sandra Bucher Fiuza</i> Klebstoffe in der Keramikrestaurierung	19
<i>Sandra Bucher Fiuza</i> Praktische Klebeversuche	23
<i>Sandra Bucher Fiuza</i> Sandwichmethode, Klebetest und Zusammenfügen der Fragmente	25
<i>Sandra Bucher Fiuza</i> Zur Klebetechnik der zerbrochenen Figuren der Terrakottaarme	31
<i>Sandra Bucher Fiuza</i> Auswertung des Anforderungskatalogs	37

Brustpanzer

<i>Barabara Jändl, Stefan Gußmann, Sandra Bucher Fiuza, Wang Dongfeng</i> Removal of the PU-foam supports of the front and the rear part of a limestone armour and preparations for its long-term storage	45
---	----

Chemie der Festigungsmittel

<i>Beata Oginski</i> Evaluierung potenziell geeigneter Analyseverfahren für die in der EB-Methode verwendeten Festigungsmittel	59
<i>Beata Oginski</i> Experimentelle Daten	69

<i>Beata Oginski</i> Vergleich und Diskussion der Aushärtebedingungen unterschiedlicher Methacrylate bei Elektronenbestrahlung77
<i>Beata Oginski</i> Modifizierung des Festigungsmittels für die EB-Methode und Anwendung auf Originalfragmente81
<i>Beata Oginski</i> Modellversuche zur Glanzfleckenbildung85
<i>Beata Oginski</i> Voruntersuchungen von drei Rhoplex-Dispersionen auf Eignung für die PEG-Methode89
<i>Beata Oginski</i> Reisebericht zum Arbeitsaufenthalt in Lintong 27.08. bis 19.09.200791
 Erdfeuchtemessungen	
<i>Rupert Utz</i> Untersuchungen zum Schutz der Polychromie in der trocknenden Erde in Halle 295
<i>Rupert Utz</i> 博士 研究对象: 秦始皇兵马俑 主题: 对2号博物馆内干燥土壤里的彩绘保护进行的研究 2008年工作阶段的成果.	131
 3D-Dokumentation	
<i>Jens Schneider, Felix Horn</i> Visualisierung digitaler Modelle der Terrakottakrieger des ersten chinesischen Kaisers Qin Shihung	155
<i>Felix Horn, Lin Zhang Cheng, Jie Hua Cai</i> Das Kampfgewand der Terrakottakriegerarmee des Qin Shihung.	159
<i>Felix Horn, Agustina Laskowski</i> Dokumentation des knienden Armbrustschützen T21 G18-01 mit „grünem Gesicht“	171
<i>Felix Horn, Jan Sommer</i> Datenreduktion von 3D-Modellen	183



10 03 05



Optimierung der Verklebung von gefassten und ungefassten Terrakottafiguren

Sandra Bucher Fiuza

Problemstellung

Die heutige Situation der Terrakottaarmee stellt sich wie folgt dar: circa tausend Krieger sind restauriert und aufgestellt in der Grube. Annähernd sechstausend Figuren befinden sich größtenteils noch unter der Erde. Diese sind in eine Vielzahl von Einzelfragmenten zerbrochen. Bei der Schadensklassifizierung werden zwei Defizite in der Herstellungstechnik deutlich:

- Häufig Bruchstellen an Kontaktstellen zwischen einzelnen Tonplatten und Wülsten
- Vermehrte Brüche an exponierten Bereichen, wie z.B. Verbindungsstellen zwischen Korpus und Armen sowie Fußknöcheln

Die Mehrzahl der Krieger ist in 70 bis 80 Einzelteile zerbrochen. Seit die Armee 1974 gefunden wurde, werden die Figuren mit einem Epoxidharz aus chinesischer Produktion geklebt. Als Arbeitsplatz dient ein Bereich im westlichen Teil der Grube 1. Dieser wurde in fünf Sektoren von einer Größe von 20 x 20 m aufgeteilt. Dort werden die Bruchstücke sortiert, gereinigt und zusammengefügt. Vorteil bei der Arbeit vor Ort ist, dass die Figuren nicht weiter transportiert werden müssen und ausgetrocknet werden können. Für restauratorische Tätigkeiten bestehen jedoch keine optimalen Bedingungen. Die Umgebung ist staubig, es herrschen extreme Klimaschwankungen und die Ausstattung ist nicht optimal.

Bis heute werden die Bruchstücke nach Figuren sortiert und passende Fragmente zuerst provisorisch an Innen- und Außenseite mit Gips, Schnüren oder Markern gekennzeichnet. Fundstücke, die nicht zuzuordnen sind,

werden auf Plastikfolie ausgelegt und gelagert. Die Reinigung der Bruchkanten erfolgt mit Pinseln und Skalpell. Dann werden die Figuren zunächst „trocken“, d. h. ohne Klebemittel zusammengesetzt. Die Positionierung zweier zusammenhängender Fragmente wird innenseitig mit einem schwarzen Dreieck oder Kreis markiert (Abb. 1). Das verwendete Epoxidharz mit der Seriennummer „E-44“ wird in China produziert.¹ Als Härter wird ein nicht näher definiertes Polyamid zugegeben, bei noch erdfeuchter Terrakotta besteht dieser aus Ketoaminen.² Das Klebemittel ist von schwarzbrauner Farbe und niedrigviskos, bei unvorsichtigem Auftrag kommt es auf der historischen Oberfläche schnell zu Läuferspurten und Tropfspuren (Abb. 2). Um die mechanische Stabilität der Figuren zu erhöhen, werden die Innenseiten der Figuren oft großflächig mit Bändern aus einem Glasfasergewebe verstärkt, welches mehrschichtig mit Epoxidharz aufgetragen wird. Auch Fehlstellen werden damit überbrückt. Die spröde Stützkonstruktion macht ein nachträgliches Einsetzen von Bruchstücken fast unmöglich.

Ein weiteres Problem stellt die Anbringung mechanischer Verdübelungen der Scherben. Nicht selten sind Bohrungen und Metallklammern sichtbar. Dabei haben die Klammern eine Größe von bis zu 25 cm (Abb. 3 bis 5).

Die Verwendung nicht reversibler Materialien erschwert eine Nachbearbeitung der Figuren. Nach 24 Stunden ist das Epoxidharz ausgehärtet und eine Korrektur unmöglich. Werden trotzdem nach Abschluss der Klebearbeiten noch passende Fragmente gefunden, wird die Klebefuge durch extreme Hitze mittels Bunsenbrenner geöffnet. Unkonventionelle Klebungen findet man in Form von Packbän-



Abb. 1 | Markierung der Innenseiten

Abb. 2 | Läufer auf der Oberfläche



dern und Gips (Abb. 6 und 7). Die zwischen 1999 und 2001 restaurierten Akrobaten und Tänzer sind vorbildlich zusammengesetzt. Sie sind mit einem farbneutralen Epoxidharz³ passgenau geklebt. Die Fehlstellen sind nicht geschlossen, auf Stützkonstruktionen und Verbindungsclammern wurde verzichtet.

Zielsetzung

Ein Ziel der Projektphase 2008/09 ist die abschließende Optimierung der Klebetechnik der Terrakottaarmee.

Im Mittelpunkt steht die Suche nach einem geeigneten Klebemittel. Zusammenfassend ergeben sich folgende Anforderungskriterien:

- Aufgrund der hohen Anzahl zu klebender Figuren müssen eine einfache Handhabung und eine effiziente Arbeitsweise garantiert sein.
- Klebstoff soll nach Möglichkeit reversibel sein.
- Klebefestigkeit und mechanische Eigenschaften der Klebschicht müssen an die Terrakotta und die klimatischen Bedingungen angepasst sein (Temperatur in der Grube steigt über 40 °C).



Abb. 3 | Metallklammern als Verbindungshilfen



Abb. 4 | Metallklammern als Verbindungshilfen



Abb. 5 |
Bohrlöcher an historischer
Figur zum Anbringen von
Metallklammern

- Der Klebstoff sollte so lange offen sein, dass Korrekturen während des Zusammensetzens möglich sind.
- Alterungsbeständigkeit muss garantiert sein.
- Gesundheitsverträglichkeit und umweltverträglichkeit sind zu beachten.
- Die Verträglichkeit mit PEG/Plex, d.h. mit den Festigungsmitteln der Malschicht, ist zu beachten.

Ferner sind Untersuchungen notwendig zur:

- Optimierung mechanischer Verbindungssystemen.
- Entwicklung temporärer Hilfskonstruktionen zum Zusammenfügen empfindlicher Bruchstücke.
- Überprüfung von Kittmassen zur Ergänzung von Fehlstellen.
- Anwendung von Füllstoffen bei nicht passgenauen Bruchkanten.



Abb. 6 | Klebung mit Klebeband

Abb. 7 | Klebung mit Gips



Versuche zur Verklebung von Terrakottabruchstücken von Projektbeginn bis heute

Sandra Bucher Fiuza

Zusammenfassung der Ergebnisse

Zum ersten Mal kommt das Thema Verklebung der Terrakottafiguren im Jahresbericht 1991 zu Sprache.⁴ In Gesprächsprotokollen wird über die Verwendung eines chinesischen Epoxidharzes diskutiert, dessen Eigenschaften als nicht zufriedenstellend bezeichnet werden. Die Notwendigkeit einer adäquaten Verdübelung wird angesprochen.

1993 erscheint der interne Bericht zur Zweiten Konferenz zur Chinesisch-Deutschen Zusammenarbeit in der Denkmalpflege.⁵ In einem Beitrag wird detailliert auf die Problematik der Klebung eingegangen. Die Bruchstücke werden als in sich stabil beschrieben. Jedoch sind viele Kanten durch eine unvorsichtige Reinigung zum Teil stark abgerundet. Eine passgenaue Klebung der Fragmente ist hier nicht mehr möglich. Da die Figuren auch nach ihrer Zusammensetzung transportabel sein müssen, muss eine ausreichende Klebkraft gewährleistet sein. Probleme mit dem verwendeten Epoxidharz zeigten sich schon beim Auftragen. Bei nicht sehr harten Terrakottaoberflächen besteht zudem die Gefahr, dass sich die Klebefugen an den Kontaktflächen nach einiger Zeit wieder lösen.⁶

Im selben Konferenzband weisen EMMERLING et al. auf die Notwendigkeit einer Verbesserung der Klebetechnik hin.⁷ Vor allem für poröse Fragmente ist dies dringend erforderlich.

1993 wird dem Thema „Wiederzusammenfügen und Verklebetechnik der Tonfragmente“ ein kurzes Kapitel gewidmet. Es beschreibt den Zustand der Figuren vor dem Verkleben, deren Zuordnung, Markierung und Zusammenfügung. In der Anfangsphase benutzten die chinesischen Restauratoren ein „polyamid

gum“. Welches Polyamidprodukt dabei zur Verwendung kam ist nicht bekannt. Das Material ist jedoch hygroskopisch und reagiert stark auf Klimaschwankungen.⁸

Erste Testreihen zur Klebung der Fragmente werden 1998 vorgestellt. UTZ et al. beschreiben verschiedene Kleber und überprüfen deren Anwendung.⁹ Das bislang in China benutzte Epoxidharz, vergleichbar mit dem deutschen Produkt Araldit 2011 (AW 106/HV 953U), wird als zu spröde beschrieben. Günstigenfalls soll der E-Modul der Klebeschicht leicht unter dem Wert der Terrakotta liegen. Zur Auswahl stehen „Archäocoll“, ein Zellulosenitrat und „Fynebound“, ein Epoxidharz.

Archäocoll wurde am Landesamt für Denkmalpflege von Sachsen Anhalt speziell für die Restaurierung entwickelt und eignet sich zum Kleben spröder poröser Materialien, insbesondere vorgeschichtlicher Keramik. Nach bisheriger Erfahrung lassen sich gealterte Klebungen aus Zellulosenitrat mit Aceton oder vergleichbaren Lösemitteln relativ leicht wieder auflösen. Archäocoll trocknet besonders rasch, was für das zügige und sichere Arbeiten in der Restaurierungswerkstatt hilfreich ist. Erste Tests zeigten jedoch, dass die Klebkraft für die Figuren der Terrakottaarmee nicht ausreichend ist. Auch die Versuche mit Fynebone werden als nicht zufriedenstellend beschrieben. Auf die Nachteile wird dabei nicht näher eingegangen.

Ferner beschäftigt sich der Artikel mit möglichen Wechselwirkungen zwischen PEG getränkten Fragmenten und Epoxidharz. Dazu wird die Haftzugfestigkeit behandelter und unbehandelter Prüfkörper getestet. Die Ergebnisse zeigen, dass das Festigungsmittel PEG keinen Einfluss auf die Klebkraft von Epoxid-

Tab. 1 | Zusammenfassende Ergebnisse zur Klebung

	Zweck	Material / Konzentration	Ergebnis / Anmerkungen
In China bislang verwendet	Kleben	Epoxidharz vergleichbar mit Araldit 2011 (AW 106/HV 953U)	Zu hart, schwierig zu verarbeiten, vergilbt
1998	Kleben	Archäocoll, Zellulosenitrat	Klebkraft nicht ausreichend
		Finebound, Epoxidharz	Nicht zufriedenstellend, keine weiteren Angaben
2000 Jahresbericht 1999/2000, S. 175–201	Kleben	Epoxidharz (Araldit und Uhu Plus) mit Primer aus Paraloid B72 und Primal	Sehr hohe Klebkraft, bei Zugprüfung kommt es zu Brüchen in der Terrakotta und nicht innerhalb der Klebefuge
		Araldit (Epoxidharz)	Sehr hohe Klebkraft (15kg/cm ²), bei Zugprüfung kommt es zu Brüchen innerhalb der Terrakotta und nicht innerhalb der Klebefuge
		PVAC, Mowolith 50 (15% Lösung) in Ethylacetat	Empirische Untersuchung der Festigkeit durch manuelle Druckausübung; Bruchstelle innerhalb der Klebefuge
		Mowolith 50/60 in Aceton (30% Lösung)	Klebkraft (10kg/cm ²), Oberflächenhaftzugfestigkeit in der Klebefuge geringer als in der Terrakotta; bei manueller Druckausübung löst sich die Fuge schon bei geringer Belastung (evtl. durch zu schnelle Verdunstung des Lösemittels); Klebefilm füllt keine Fugen
		Mowolith 50/60 in Aceton (30% Lösung) mit Füllstoff aus Hohlglaskügelchen	Weitere Versuche mit Füllstoffen notwendig
		Mowital (keine Angaben zum Lösemittel und der Konzentration der Lösung) (PVB)	Klebkraft muss nochmals überprüft werden, ggf. zu gering; Oberflächenhaftzugfestigkeit in der Klebefuge geringer als in der Terrakotta
		Paraloid B72 in Ethylacetat (20% Lösung)	Klebkraft muss nochmals überprüft werden, ggf. zu gering; Oberflächenhaftzugfestigkeit in der Klebefuge geringer als in der Terrakotta
	Mechanische Verbindung	Nylondübel, Schraubkopf mit Epoxidharz verklebt	Beim dem Versuch einer gewaltsamen Öffnung der Fugen brach der Nyldübel aus, die Epoxidverklebung blieb stabil
		Nylondübel mit Moltofill eingeklebt	Fragmente lassen sich nach 24 Stunde auseinandernehmen ohne Terrakotta zu beschädigen
	Spannklammern ohne Klebung	Auf der Innenseite mit Nyldübel, Ringschrauben angebracht; Ösen werden durch Gewindestangen und Schraubenmutter verbunden	System nicht stabil; die Fragmente werden nicht ausreichend geschlossen; durch stärkeres Anziehen der muttern öffnen sich die Bruchflächen nach außen; Verlust von Originalmaterial und Erzeugung von Spannungen

Tab. 1 | Zusammenfassende Ergebnisse zur Klebung (Fortsetzung)

Zweck	Material / Konzentration	Ergebnis / Anmerkungen
	Herstellung einer Spannklammer aus einem Spannschloss und gebogenen Gewindestangen	Fragmente exakt verbunden, ohne Öffnung der Bruchfugen nach außen; Verbindungen können leicht wieder geöffnet und geschlossen werden; Verlust Originalmaterial und Entstehung Spannungen
Spannklammern mit Klebung	Aufbau siehe ohne Klebung; durch durch Klebung soll durch Spannklammern erzeugte Spannung reduziert werden; Klebung mit Epoxidharz Araldit 2011; bis Aushärtung Klammern mit Tesakrepp fixiert	Nach 24 Stunden war der Kleber noch nicht ausgehärtet und Klammern konnten nachkorrigiert werden; Klebung irreversibel
	Klebung der Spannklammern mit Heißkleber Proxxon, Schmelzklebstoff	Bildung einer festen Klebung; sehr schnelles Aushärten mittels Heißluftföhn reduziert; Klebung konnte nach 24 Stunden nachkorrigiert werden; Resultat: stabile Fixierung der Klammern
	Klebung der Spannklammern mit Heißkleber Pattex, Schmelzklebstoff	Heißkleber mit schwächerer aber ausreichender Klebkraft; Kleber bleibt elastischer als Proxxon; Resultat: stabile Fixierung der Klammern
	Klebung der Spannklammern mit Paraloid B72 40% in Ethanol mit 3% Aerosil als Füllstoff	Nach 24 Stunden noch weich und gummiartig mit nur geringer Klebkraft (Klammern konnten herausgezogen werden); mögliche Ursache könnte auf das Ethanol zurückzuführen, das dieses Paraloid anquillt
Spannklammer quer über Hohlraum	Die Klammern werden quer über einen Hohlraum angebracht (z.B. Innenseite Bein); die Bohrlöcher befinden sich nicht in der Nähe der Bruchkanten, sondern in der Mitte der Fragmente; Spannschloss (M3-Modellbau) mit Gabelschraube und zwei Bolzen mit Paraloid B72 oder Araldit 2011 eingeklebt	Schließung der Bruchstellen möglich, jedoch schwierig in der Anwendung
2003 Kleben	Mowital B30H (Polyvinylbutyral) 25% in Ethanol	Gute Verarbeitbarkeit, relativ geringe Klebkraft muss überprüft werden, ob ausreichend
Isolierung der Kanten	Mowital B30H 3 bis 5% in Ethanol	Konzentration angepasst auf Porosität des Untergrundes
Füllstoffe für nicht passgenaue Fugen	Hohlgaskügelchen, Hohlglaslamellen und Quarzsand	Keine Angaben
Mechanische Verankerung	Dübel aus gesägten Gewindestangen	Keine Angaben

harz hat. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass durch die hohe Hygroskopie von PEG auf lange Sicht Änderungen in den Materialeigenschaften des Epoxidharzes auftreten.

1999 beschäftigt sich BLÄNSDORF mit der Herstellungstechnik der Terrakottakrieger. Sie beschreibt den Aufbau der Figuren, Schäden und deren Ursachen, die derzeitigen Restaurierungsmaßnahmen und nennt Verbesserungsvorschläge.¹⁰

Im selben Arbeitsbericht wird von WALLNER¹¹ ein in München abgehaltener Workshop beschrieben.¹² Anhand einer zerschlagenen Terrakottafigur (Kopie) wurden verschiedene Klebe- und Verdübelungsmethoden getestet. Dabei zeigte sich, dass mechanische Verbindungsmethoden in der Praxis nur schwer anzubringen sind und nicht selten Spannungen im Originalmaterial verursachen, die zu Rissen führen. Zudem verursacht die Methode immer Verlust von historischem Material. Das Zusammenfügen mit Klebemitteln erwies sich als günstiger. Als Alternativen zu dem in China verwendeten Epoxidharz wurden in der Terrakottarestaurierung übliche Cellulosenitrate, Polyvinylacetate und -acrylate getestet. Bei der richtigen Auswahl blieb die Klebefuge reversibel, schloss sich passgenau und war von ausreichender Stabilität. Genaue Messungen zu Haftzugfestigkeiten und Langzeitstabilität stehen noch aus, es kann noch kein Klebemittel uneingeschränkt empfohlen werden.

Zusätzlich wurde eine Übersicht über die in der Keramikrestaurierung gängigen Klebemittel zusammengestellt. Die Einteilung erfolgte nach ihrer Zusammensetzung in Cellulosenitrate, Polyvinylacetate, Acrylate, Epoxidharze sowie sonstige Kleber.

Im Schlussbericht 2003 wird ein in München abgehaltener Workshop, der von STEINEGGER¹³ zusammen mit chinesischen Kollegen durchgeführt wurde, beschrieben. Inhalt des Kurses war eine theoretische Einführung in die Klebproblematik sowie ein praktischer Teil. Behandelt wurden dabei verschiedene Kleber, Hilfs- und Füllmittel bei nicht passenden Klebefugen und Bruchtests zur Stabilitätsüberprüfung. Als Klebemittel kam hauptsächlich ein Polyvinylbutyral (Mowital B30H) zum

Einsatz. Eine Prüfung der Zugfestigkeit wurde nicht durchgeführt.

Auswertung

Bis dato gibt es kein schlüssiges Konzept zum Zusammenfügen der Terrakottafiguren. Ergebnisse und eine Kurzauswertung der verwendeten Materialien sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Die in der Tabelle mit rot markierten Klebsysteme zeigen positive Ansätze. Die restlichen Kleber erwiesen sich als ungeeignet.

Mechanische Verbindungssysteme und Klebung im Vergleich

Die Versuche mit mechanischen Verbindungssystemen zeigten, dass es grundsätzlich möglich ist größere Einheiten zu verbinden. Als nachteilig erwiesen sich jedoch folgende Eigenschaften:

- Durch die Spannklammern entsteht an den Innenseiten Spannung, was dazu führt, dass fast alle Bruchkanten an der Außenseite leicht offen stehen.
- Beim Zusammensetzen größerer Abschnitte ist auch bei starker Druckausübung eine passgenaue Schließung der Fugen nicht möglich.
- Von wiederholtem Öffnen der Klammern ist abzuraten, dies führt langfristig zu einer Abnutzung der Kanten.
- Durch die Bohrungen kommt es zum Verlust von originaler Substanz.
- Zusätzlich wird durch das Anbringen der Klammern das Gewicht der Terrakottafiguren beträchtlich erhöht. Tragende Teile wie Beine und Füße werden dadurch stärker belastet.

Im Vergleich zur mechanischen Verbindung der Terrakottascherben konnten durch Kleben alle Bruchfugen optimal geschlossen werden.

Dazu musste jedoch während des Aushärtens des Klebemittels durch Zwingen oder Schnüren zusätzlich Druck auf die Fugen ausgeübt werden. Um die Fragmente exakt anzupassen und damit Ungenauigkeiten beim

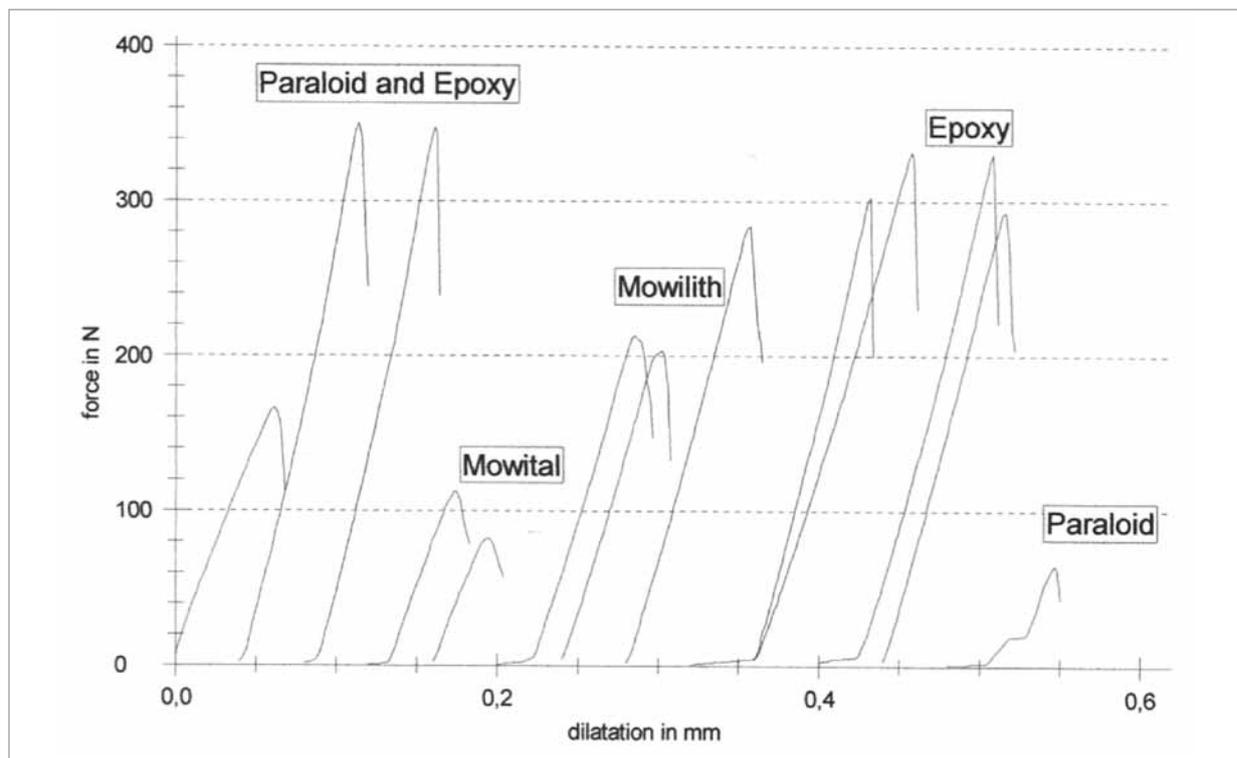


Abb. 8 | Zugprüfung verschiedener Kleber (UTZ 1998)

schrittweisen Zusammensetzen größerer Einheiten möglichst zu vermeiden, wurden diese nicht fortschreitend von unten nach oben zusammengesetzt. Stattdessen wurden mehrere größere Teilstücke aufgebaut, die sich später leicht durch Untergriffbarkeit ineinander fügen ließen. Getestet wurden verschiedene Cellulosenitrate, Polyvinylacetate und Polyacrylate sowie Epoxidharze (Abb. 8).

Die Klebemittel wurden flächig aufgetragen. Nur mit Epoxidharz wurde eine „Punkt-
klebung“ getestet, welche sich als ausreichend fest erwies. Mit Epoxidharz können sehr feste Verbindungen erzeugt werden, diese sind allerdings irreversibel. Um dies zu vermeiden, wurden als lösbare Trennschicht zwischen Terrakotta und Klebefuge verschiedene Primer getestet. Die Versuche bestätigten, dass das Anlösen prinzipiell möglich ist. Eine Acrylatlösung erwies sich gegenüber einer Acrylatdispersion als geeigneter.

Fragen und Anregungen¹⁴

- Verbesserung des Systems und Modells der Spannkammern.
- Sie sollten kleiner und schmaler sein und ggf. aus einem leichteren Material angefertigt werden. An Stelle eines Spannschlusses sollte eine flexiblere Technik entwickelt werden, um das exakte Ausrichten der Fragmente zu ermöglichen.
- Probleme der Alterung können bei den Klammern durch die Verwendung eines beständigen Materials (rostfreier Stahl, Glasfaser, Karbon, etc.) verhindert werden. Belastungen, die durch eine unterschiedliche Wärmedehnung der Materialien zustande kommen, könnten durch das Einsetzen einer Art „Puffer“, z.B. aus Teflon oder Nylon aufgefangen werden.
- Da für die Zusammensetzung der Figuren eine große Anzahl an Klammern notwendig ist, wäre ein individuelles Anfertigen und Anpassen solcher Klammern zu zeintensiv. Ihre Anwendung ist nur dann

- praktikabel, wenn eine serielle Herstellung möglich ist.
- Verbesserung der Arbeitsmethodik zur Fixierung der Fragmente während des Zusammensetzens der Bruchstücke und zur Druckausübung auf die Klebefuge. In Frage kommen spezielle Arbeitsrahmen¹⁵, Anfertigung spezieller Plastikspangen mit Gewinde¹⁶ oder Vakuumkissen¹⁷.
 - Weitere Untersuchungen zur Anwendung von „Primern“ (Sperrschicht) sind in Bezug auf Konzentration, Schichtdicke und Auftragsart notwendig. Ihre Verwendung ist nur dann sinnvoll, wenn die Klebkraft allein vom Epoxidharz ausgeht und das Acrylat nur als Isolierschicht zwischen Terrakotta und Harz dient. Auch getestet werden sollten Kombinationen aus Primer und Punktklebung mit Epoxidharz.
 - Durch starke Schwankungen der Temperatur und Luftfeuchtigkeit in situ ist der Kleber extremen Bedingungen ausgesetzt.
 - Eine der wenigen Untersuchungen, die speziell zur Alterung der von Restauratoren verwendeten Klebemitteln durchgeführt wurde, ist ein Projekt des CCI (Canadian Conservation Institute).¹⁸ Verschiedene Klebstoffe, die von amerikanischen Restauratoren häufig verwendet werden, wurden auf verschiedene Alterungserscheinungen (Emission gefährlicher Inhaltsstoffe, Vergilbung, Veränderung des pH-Werts, der Festigkeit und Flexibilität) untersucht und miteinander verglichen. Mit guten bis akzeptablen Ergebnissen schlossen dabei Paraloid B72 sowie Mowilith 50 und Mowilith 60 ab. Eine speziell auf die Klebung von Terrakottafiguren bezogene Aussage lässt sich jedoch mit diesen Informationen nicht treffen.
 - Da organische Klebemittel nur eine bedingte Langzeitstabilität aufweisen, sind auch anorganische Kleber oder eine Kombination aus beiden zu verwenden.

Klebstoffe in der Keramikrestaurierung

Sandra Bucher Fiuza

Einleitung

Nach der Zusammenfassung der projektinternen Ergebnisse folgt nun eine Darstellung der für die Klebung archäologischer Keramik verwendeten Klebstoffe.

Bei historischen Restaurierungen von Objekten aus Terrakotta wurde zum Kleben eine Vielzahl von Materialien verwendet. Je nach Problemstellung und Tradition kamen organische Bindemittel (Wachse, Harze und Schellack) zum Einsatz. Später wurden diese durch künstliche Harze ersetzt.

Ein Nachteil der Lösemittelklebstoffe ist eine Volumenminderung von bis zu 60–70 % durch Trocknung. Bei den Kunstharzdispersionen liegt die Schrumpfung bei ca. 50 %. Reaktionsharzklebstoffe haben den Vorteil, dass bei ihrer Härtung praktisch keine Volumenminderung eintritt. Deshalb können diese Klebstoffe auch Schichtstärken von mehr als 0,5 mm überbrücken. Aus diesem Grund werden Reaktionsharzklebstoffe, dazu gehören hauptsächlich Polyester- und Epoxidharze, trotz ihrer Irreversibilität häufig verwendet.

Aktueller Forschungsstand

Um einen Überblick zum aktuellen Forschungsstand hinsichtlich der Klebtechnik von archäologischer Keramik zu erhalten, wird im Folgenden die relevant erscheinende Literatur aufgeführt.

Reaktionsharzklebstoffe: Epoxid-, MMA- und Polyesterharze

Epoxidharze werden zur Klebung hauptsächlich für gesinterte, d. h. nicht poröse Objekte wie Porzellan und Glas, verwendet. Häufige Produkttypen sind Epo-Tek 301/2,

Araldit 20/20, Araldit AY 103, Hxtal NYL-1, UHU Plus Endfest und Fynebond.¹⁹ Vorteil von Epoxidharz ist sein minimaler Schwund während des Abbindens sowie sein nahezu spannungsfreies Härten. Es besitzt eine hohe Kleb-, Reiß- und Abriebfestigkeit und eine gute Beständigkeit gegen atmosphärische Einflüsse. Als Nachteile zählen seine Gefährdung für Gesundheit und Umwelt, seine Unlöslichkeit (höchstens anquellbar) und lange Abbindezeiten (Beispiel Araldit AY 103, 17 Stunden). Epoxidharze neigen zudem zum Vergilben. Vernetzte Harze vergilben sogar unter Lichtabschluss.²⁰ Nichts desto trotz kommen auch für Objekte aus porösem Material häufig Epoxid- und Polyesterharze zum Einsatz.²¹ Ihre hohe Klebkraft übersteigt die Zugfestigkeit der Terrakotta jedoch bei weitem. Als ein Vorteil von Polyesterharz wird die, im Vergleich zu Epoxidharzen zügige Aushärtung beschrieben. Als Nachteil erwiesen sich ein Schwund von bis zu 8 % während der Polymerisation und eine hohe Viskosität, welche die Anwendung erschwert.²²

Eine Möglichkeit, den Klebefilm reversibel zu halten, ist das vorherige Abdichten der Fugen mit einem löslichen Klebstoff (vgl. S. 25).

Eine Alternative zu Epoxidharzen stellen Reaktionsklebstoffe auf der Basis von Methylmethacrylat (MMA) dar. Auch sie vermindern ihr Volumen bei der Härtungsreaktion nur um wenige Prozent und haben den Vorteil, dass sie durch Wärme oder Lösemittel (Aceton) wieder zu lösen sind. Für die Restaurierung geeignete Rezepturen wurden u. a. von OLAF PUNG in getestet und beschrieben.^{23, 24} Ein weiteres Beispiel für MMA Klebstoffe sind industrielle Produkte wie das Kaltpolymerisat Kalloplast R. Anwendung fand es bei der Restaurierung

des Reliefs „Die Auferstehung Christi“ von Andrea della Robbia im Bode Museum zu Berlin.²⁵

Lösemittelklebstoffe/Kunstharzdispersionen

Gute Ergebnisse zur Klebung von Terrakotta zeigt seit Jahren die Verwendung von Paraloid B72®. Sein niedriger Glasübergangspunkt (Tg) von 40 °C schränkt seinen Einsatz jedoch deutlich ein und ist deshalb in China nicht einsetzbar.

Paraloid B44® weist hinsichtlich der Alterungsbeständigkeit ähnlich stabile Werte auf. Es gehört noch zur Gruppe der flexiblen Harze; Härte und Resistenz des Klebfilms sind jedoch höher als bei Paraloid B72. Zudem ist es höher viskos (bei einer Lösung von 50/50 in Aceton) und kann Unebenheiten in der Klebefuge besser überbrücken. Ein weiterer Vorteil ist sein höherer Glasübergangspunkt (60 °C) liegt.²⁶

Für die Klebung eines 23 Kilo schweren Terrakottapaneels von Luca della Robbia am Victoria and Albert Museum in London wurde die beschriebene Lösung erfolgreich eingesetzt (Tab. 2).²⁷

Die Abbindezeit des Klebfilms ist nach drei Tagen abgeschlossen aber schon wenige Stunden nach Auftrag ist der Film gehärtet. Die Zugabe von 0,1 bis 0,5 Prozent Füllstoff führt zu einer höheren Klebkraft, eine höhere Zugabe wiederum reduziert die Klebkraft.²⁸

Das Vornässen der Bruchkanten mit einer stark verdünnten Lösung verbessert die Adhäsion zwischen den Fragmenten.²⁹ Auch zum Abdichten des porösen Untergrundes wurden die Kanten zweimal mit der verdünnten Lösung vorbehandelt.

Waren die Fugen nicht passgenau, wurden diese z.T. mit Dübeln aus Kohlefaser verstärkt.

Cellulose Nitrate

Zur Klebung von poröser Terrakotta werden häufig Cellulose Nitrate (z.B. HMG® oder Archäocoll) eingesetzt. Sie sind einfach in der Verarbeitung und lassen sich leicht in Aceton lösen.

Kritisch zu bewerten ist deren Alterungsverhalten. Der Klebstoff wird mit der Zeit brüchig, eine Zugabe von Weichmachern soll dies verhindern.³⁰ Trotzdem ist der Kleber im kontrollierten Museum mit einer Lebensdauer bis 100 Jahre vertretbar.³¹

Kombinationen verschiedener Systeme (Sandwichsystem)

Systeme aus unlöslichen Reaktionsharzklebstoffen in Verbindung mit löslichen Lösemittelklebern sind hauptsächlich aus der Steinrestaurierung bekannt.³² Die Reversibilität soll durch ein Absperren der Klebekanten mit einem löslichen System gewährleistet werden. Ist die Passgenauigkeit der Bruchfugen nicht

Tab. 2 | Klebung nach MARQUES 2009

Verwendung	Proportionen (Gewicht)	Prozent (Volumen)	Lösungsmittel Aceton [g]	Menge Harz [g]	Füllstoff fumed silica
Vorbehandlung der Bruchkanten (Sperrschicht)	1 : 1/8	10,9	100	6	
Ausgangslösung	1 : 1	87,5	100	100	
Lösung zum Zusammenfügen der Kanten	1 : 1	87,5	100	100	0,4 % (Gewicht) zum Lösungsmittel vor Mischung mit Harz
Lösung zum Fixieren von Schrauben	1 : 1/2	47,5	100	50	Zugabe von Füllstoff bis Paste entsteht

ausreichend und kommt es zu Differenzen von mehreren Millimetern, ist die Klebkraft allein eines Acrylats oder Polyvinylderivats nicht ausreichend. Hier können Reaktionsklebstoffe, die möglichst keinen Schwund aufweisen, eine ausreichende Verbindung gewährleisten.

Als Beispiel ist die Anwendung von Araldit SV 427 (spannungsfreies Aushärten in 14 Stunden, ohne Schwund) kombiniert mit einer Trennschicht aus Paraloid B72 bekannt.³³

Gute Ergebnisse mit einem Klebemittelsystem aus Epoxidharz (Araldit AW 106) und einem Polyvinylacetat (Mowilith 50) wurden bei der Restaurierung eines Tonreliefs aus dem Salzburger Barock Museum erzielt.³⁴ 1995 wurden mit dieser Methode Erfolg versprechende Klebungen an einem Terrakottareliefe durchgeführt (Tab. 3).³⁵

Dabei wurden Testreihen mit Paraloid B72 und Mowilith 50 (unter Zugabe verschiedener pyrogenen Kieselsäuren) in verschiedenen Konzentrationen und Lösungsmitteln angesetzt. Es zeigte sich, dass Paraloid B72 in jedem Fall in die Scherben eindrang und diese verfärbte. Mowilith lies sich rückstandsfrei anlösen und von der Terrakottaoberfläche entfernen, zu einer Verfärbung der Oberfläche kam es nicht.

Tab. 3 | System aus Araldit AW 106 und Mowilith 50 (nach KÜFFNER 1995)

Isolierschicht / Primer	Mowilith 50	Aceton	Mit Aerosil 200 thixotropiert
Klebung	Araldit AW 106		
Kitten von Rissen damit Epoxid nicht eindringt	Mowilith 50	Quarzmehl	



Praktische Klebeversuche

Sandra Bucher Fiuza

Einleitung

Ziel der Versuche war eine Prüfung zweier „neuartiger“ Klebstoffsysteme: ein mineralischer Steinkleber (entwickelt von STEFAN BUSCH, Steinrestaurator); ein Reaktionskleber auf MMA Basis (entwickelt von OLAF PUNG, Steinrestaurator). Der Vorteil des ersten Systems liegt, wegen seiner mineralischen Zusammensetzung, in der Ähnlichkeit im physikalischen Verhalten zu Terrakotta.

Der Reaktionskleber soll eine hohe Klebkraft aufweisen und trotzdem soll die Klebefuge durch Wärme zu öffnen sein.

Test mit Steinsilikatkleber (Arbeitstreffen STEPHAN BUSCH, 27. Mai 2008 TUM)

Zusammensetzung

Der Steinsilikatkleber ist ein rein mineralisches Produkt. Als Bindemittel wird modifiziertes Kieselsäureester und Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) eingesetzt. Als Zuschlag dient Quarzmehl. Zusammen mit Feuchtigkeit aus dem Stein/Keramik bildet sich eine Verbindung in Form von Calcium-Silikat-Hydrat-Phasen. Über die genauere Zusammensetzung gibt der Hersteller keine Auskunft.

Praktische Versuche an Terrakottadummies und dem Fuß einer Terrakottafigur (Kopie)

Das Füge teil muss mit Aceton vorgesenst werden, um ein Abwandern des Kieselsäureesters zu verhindern. In der praktischen Anwendbarkeit zeigten sich Nachteile: Der Kleber kann nur relativ dick und unkontrolliert mit einem Spatel aufgetragen werden. Dabei kommt es zu einer Verunreinigung der Oberfläche, die dann mit Aceton nachgereinigt werden muss. Es besteht die Gefahr, dass weiße Schlieren zurückbleiben.

Nach dem Zusammenfügen dürfen die Scherben nicht mehr berührt, geschweige denn nachkorrigiert werden. Es kommt sonst zum sofortigen Verlust der Adhäsionskraft, was zu einer Wiederöffnung der Fuge führt.

Ergebnis

Nach einem Tag Wartezeit war der Kleber entweder nicht ausreagiert, oder die Kieselsäureester ist in die Terrakotta abgewandert. Bei einer geringen Belastung der Klebefuge brach diese schon auseinander. Der Steinsilikatkleber ist in der jetzigen Entwicklungsstufe zum Zusammenfügen zerbrochener Terrakottafiguren ungeeignet.

Test mit Reaktionsharz auf Basis von MMA (Arbeitstreffen OLAF PUNG, 03. Juni 2008 TUM)

Zur Herstellung eines Methylmethacrylat Reaktionsharz werden folgende Materialien benötigt:

210 g	MMA
4 g	Aminbeschleuniger
105 g	Paraloid B44
0,75 g	Paraffin

Herstellung des Grundansatzes:

1. MMA abwiegen
2. Aminbeschleuniger zugeben (mit Pipette einträufeln)
3. Paraffin abschaben, abwiegen und in Mischung geben
4. Gefäß in heißes Wasserbad bis Paraffin

ganz aufgelöst ist (nicht direkt erhitzen, Feuergefahr!)

5. Paraloid abwägen und in die Lösung geben

Herstellung des Klebers aus dem Grundansatz

Die benötigte Menge von Grundansatz abfüllen und 2 % Härter (Dibenzoylperoxid) dazu, bei 20 °C sind 1,5 % ausreichend. Die Viskosität wird mit Hohlglaskügelchen eingestellt bis man eine pastöse Masse erhält.

Anmerkung

Der Klebstoff sollte nicht an die Oberfläche kommen. Die Klebefuge kann nachträglich mit Kittmasse gefüllt werden (z. B. 4T Syton zu 1T Acryldispersion).

Ergebnis:

Der Kleber wurde an verschiedenen Musterstücken aus Terrakotta getestet. Nach 24 Stunden wurde versucht, die Klebfuge mittels Heißluftföhn zu lösen. Trotz Hitzeeinwirkung lies sich der Kleber nicht erweichen, ein Öffnen der Klebung erwies sich als nicht durchführbar.

Die Herstellung ist aufwendig und kompliziert. Der Kleber ist ungeeignet.

Sandwichmethode, Klebetest und Zusammenfügen der Fragmente

Sandra Bucher Fiuza

Einleitung

Solange es zur Klebung der Terrakottakrieger keine geprüfte Alternative gibt, werden die Figuren weiter mit dem irreversiblen Epoxidharz geklebt. Die so genannte Sandwich-Methode könnte eine vorübergehende Alternative darstellen. Sie besteht aus der Kombination eines reversiblen und irreversiblen Klebesystems. Die Bruchkanten werden dabei mit einem löslichen Acrylat isoliert und dann mit einem Reaktionsharz gefügt. Ein nachträgliches Lösen oder Korrektur der Bruchkanten bleibt so möglich.

Beschreibung der Fragmente

Zur Verfügung standen Fragment a und Fragment b.

Fragment a stammt aus einem Brustpanzer, ist in 3 Teile zerbrochen und bemisst sich auf ca. 7 x 7 x 3 cm (Abb. 9).

Fragment b kommt von einem Beines und ist in zwei Teile zerbrochen. Es weist eine Größe von ca. 6 x 15 x 3 cm auf (Abb. 11).



Abb. 9 |
Fragment a vor der Restaurierung

Restaurierung

Die Reinigung der Bruchkanten erfolgte mit Freilegepinseln, Wattestäbchen und Wasser-Ethanolgemisch. Auf die trockenen Kanten wurde bei Fragment a eine Sperrschicht aus 17 % Mowilith 50 in Aceton einlagig mit einem Pinsel aufgestrichen (Abb. 10). Die Kanten

von Fragment b wurden mit einer 17 %igen Lösung aus Paraloid B44 in Aceton bestrichen. Nach einer Woche wurden die Fragmente punktuell mit Epoxidharz zusammengefügt.



Abb. 10 |
Fragment a mit abge-
sperrten Bruchkanten

Abb.11 | Fragment b vor der Klebung



Ergebnis

Die Klebung im so genannten „Sandwichsystem“ erbrachte ein zufriedenstellendes Ergebnis (Abb. 12 und 13). Unterschiede in der praktischen Anwendung zwischen Paraloid

B44 und Mowilith 50 waren nicht erkennbar. Bisher erweist sich diese Technik, solange kein ideales Klebesystem entwickelt wurde, als gut geeignet.



Abb. 12 | Fragment a nach der Restaurierung

Abb. 13 | Fragment b nach der Restaurierung



Anmerkungen

- ¹ Zu dem Polyamid gibt es von chinesischen Kollegen keine genaueren Angaben und widersprüchliche Aussagen.
- ² BLÄNSDORF, C.: *Assemblung of the broken terracotta figures from the burial complex of Qin Shihuangdi*, in: *Untersuchungen zur Erhaltung chinesischer Polychromien der Qin- und Hanzeit, Entwicklung und Erprobung von Konservierungstechnologien für Kunst- und Kulturgüter der Provinz Shaanxi/VR China*, Jahresbericht für die Jahre 1999 und 2000, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege und Ministerium für Kulturgüter der Provinz Shaanxi, München 2000, S. 101–123.
- ³ Keine Typenangabe bekannt.
- ⁴ BAYERISCHES LANDESAMT FÜR DENKMALPFLEGE (Hrsg.): Ergebnisprotokolle des 1. und 2. Symposiums in Schnodensbach, *Entwicklung und Erprobung von Konservierungstechnologien für Kunst- und Kulturgüter der Provinz Shaanxi/VR China*, Jahresbericht, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege und Ministerium für Kulturgüter der Provinz Shaanxi, S. 51 u. 64.
- ⁵ Zweite Konferenz zur Chinesisch - Deutschen Zusammenarbeit in der Denkmalpflege, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, München 1993.
- ⁶ EMMERLING, E.: Zur Zusammensetzung der Terrakottaarmee, in: *Zweite Konferenz zur Chinesisch-Deutschen Zusammenarbeit in der Denkmalpflege*, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, München 1993.
- ⁷ EMMERLING, E./ZHANG, Z./THIEME, C./SNETHLAGE, R.: *Terracotta Warriors - Restoration Concepts Conclusions for Further Investigations and Future Work*, in: *Konferenz zur Chinesisch-Deutschen Zusammenarbeit in der Denkmalpflege*, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, München 1993.
- ⁸ BAYERISCHES LANDESAMT FÜR DENKMALPFLEGE (Hrsg.): *Wiederzusammenfügung und Verklebetechnik der Tonfragmente, Zur Farbfassung der Terrakottaarmee des I. Kaisers Qin Shihuangdi*, in: *Entwicklung und Erprobung von Konservierungstechnologien für Kunst- und Kulturgüter der Provinz Shaanxi/VR China*, Jahresbericht, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege und Ministerium für Kulturgüter der Provinz Shaanxi, München 1993, S. 20.
- ⁹ UTZ, R./RONG, B./ZHOU, T.: *Tests concerning the gluing of terracotta fragments*, in: *Untersuchungen zur Erhaltung chinesischer Polychromien der Qin- und Hanzeit, Entwicklung und Erprobung von Konservierungstechnologien für Kunst- und Kulturgüter der Provinz Shaanxi/VR China*, Jahresbericht, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege und Ministerium für Kulturgüter der Provinz Shaanxi, München 1998, S. 50–55.
- ¹⁰ BLÄNSDORF, C.: *Assemblung of the broken terracotta figures from the burial complex of Qin Shihuangdi*, in: *Untersuchungen zur Erhaltung chinesischer Polychromien der Qin- und Hanzeit, Entwicklung und Erprobung von Konservierungstechnologien für Kunst- und Kulturgüter der Provinz Shaanxi/VR China*, Jahresbericht für die Jahre 1999 und 2000, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege und Ministerium für Kulturgüter der Provinz Shaanxi, München 2000, S. 101–123.
- ¹¹ Stephanie Wallner war derzeit Praktikantin am Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege.
- ¹² WALLNER, S.: *Versuche zum Zusammensetzen von Terrakottafragmenten an der Kopie eines Kriegers*, in: *Entwicklung und Erprobung von Kunsttechnologien für Kunst- und Kulturgüter der Provinz Shaanxi/VR China*, Jahresbericht, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege und Ministerium für Kulturgüter der Provinz Shaanxi, München 2000, S. 175–201.
- ¹³ Stefanie Steinegger war derzeit als Restauratorin in den archäologischen Werkstätten des Bayerischen Landesamts für Denkmalpflege beschäftigt.
- ¹⁴ Aus den Jahresberichten 1999, 2000 und 2003 zusammengefasst.
- ¹⁵ Bereits in China zum Zusammenbau der Bronzekutschen verwendet.
- ¹⁶ Beispiel aus der Antikensammlung München, Buhl.
- ¹⁷ Freundliche mündliche Mitteilung Elena Agnini.
- ¹⁸ DOWN, J./MACDONALD, M./TÉTREAU, J./WILLIAMS, R.: *Adhesives testing at the Canadian Conservation Institute - an evaluation of selected Poly(vinylacetate) and Acrylic Adhesives*, in: *Studies in Conservation* (41)1996, S. 19–44.
- ¹⁹ Seminarunterlagen TU München, Elena Agnini (zum internen Gebrauch).
- ²⁰ HORIE 1997; EVA ORTNER: *Konservierungs- und Restaurierungsmethoden II*, SS 2005, Folienskript zum Lehrstuhl internen Gebrauch.
- ²¹ GURTNER et al. benutzen Araldit M/HY 956 und Araldit 2010; MARQUES schreibt von Sebralit.
- ²² MARQUES 2007, HORIE 1997.
- ²³ PUNG 2000 und 2005.
- ²⁴ KUSCHKE 2008, S. 31.
- ²⁵ HOFFMANN 2007, S. 382.
- ²⁶ NISOLE 1997.
- ²⁷ MARQUES 2006.
- ²⁸ BYRNE 1984, KOOB 1986, KESSLER 1997, ALLOIN 1997.
- ²⁹ KESSLER 1997, CASTRO AND CARBÓ 1999.
- ³⁰ WILLIAMS 2002.
- ³¹ SASHOUA et al. 1992.
- ³² PODANY 2001, S. 15–33.
- ³³ ALLOIN 1997.
- ³⁴ KÜFFNER 1995.
- ³⁵ KÜFFNER 1995.

Literaturverzeichnis

ALLOIN, E., S.: *Un Tympan en Terre Cuite Émaillée du XVIème Siècle Florentin*, Diplomarbeit Étude Nationale du Patrimoine, Paris 1997

GURTNER CHRISTIAN/RUTTIN MARTINA: *Die Konservierung und Restaurierung der Terrakottabozzetti Giovanni Giulianis aus dem Bestand des Museums in Stift Heiligenkreuz*, in: *Restauro* 7, 2006, S. 440–445

HOFFMANN PAUL: *Die Auferstehung Christi*“von *Andrea della Robbia*, Teil 1: Restaurierung und Beobachtungen, in: *Restauro* 6, 2007, S. 380–385

KESSLER, S.: *Études et restauration de d'une Jeanne d'Arc en terre cuite, conservée au Musée Historique d'Orléans: Études d'un matériau de bouchage*, Diplomarbeit Étude Nationale du Patrimoine, Paris 1997

KÜFFNER MARKUS: *Beitrag zur Untersuchung von Farbfassung und Technologie der Klebplastik in Ton des 17. und 18. Jahrhunderts in Zusammenhang mit der Restaurierung eines Terracottareliefs: Anbetung der Hirten, Umkreis des Antonio Raggi*, Diplomarbeit Akademie der Bildenden Künste, Wien 1995 (MS)

KUSCHKE ANNA-MARIA: *Die Terrakottaskulptur der Heiligen Elisabeth von Thüringen – Untersuchung zu Bestand und Zustand mit Schwerpunkt der Werktechnik, Konservierung und Restaurierung des Bestandes unter Berücksichtigung früherer Restaurierungen*, un Diplomarbeit Fachhochschule, Erfurt 2008 (MS)

NISOLE, S.: *Études et restauration de trions maisons d'ame conversés au département des Antiquités Egyptiennes du musée du Louvre – Emploi des résines synthétiques pour le remontage des terres cuites, une étude comperative de quelques résines acryliques*, Diplomarbeit Étude Nationale du Patrimoine, Paris 1997

MARQUES, SOFIA: *Twelve Panels by Luca della Robbia: Conservation Issues*, in: *Glass and Ceramis Conservation 2007*, Interim Meeting of the ICOM-CC Working Group Slovenia 2007, S. 130–140

PODANY, JERRY: *Paraloid B72 as a structural adhesive and as a barrier within structural adhesive bonds: evaluation of strength and reversibility*, in: *JAIC* Bd. 40, S. 15–33

PUNG, OLAF: *Überprüfung der Eignung reaktiver Methacrylatklebstoffe für die Restaurierung musealer Steinobjekte*, Diplomarbeit, Fachhochschule Hildesheim, Hildesheim 2000 (Volltext: www.hornemann-institut.de)

PUNG, OLAF: *Methylmethacrylat (MMA)- Reaktionsharz für reversible Klebungen in der Steinrestaurierung*, in: *Biuletyn Informacyjny Konservatorów Dziel Sztuki*, 16. Jg., 2005, Nr. 1. S. 72–78.

SASHOUA Y., BRADLEY S.M., DANIELS V.D., *Degradation of Cellulose Nitrate Adhesive*, in: *Studies in Conservation*, 2006, Vol. 37, No. 2, S. 113–119

SCHÄUFELHUT STEPHANIE: *Klebung archäologischer Keramik*, Diplomarbeit Fachhochschule für Technik und Wirtschaft, Berlin 2000 (MS)

WILLIAMS, N.: *Porcelain: Repair and Restoration*, a Handbook, 2nd rev. ed. HOGAN L. and BRUCE-MITFORDS M. (eds.), London British Museum Press, London 2002



Zur Klebetechnik der zerbrochenen Figuren der Terrakottaarmee

Sandra Bucher Fiuza

Einführung

Das chinesisch-deutsche Projekt zur Zusammenarbeit im Bereich des Kulturgüterschutzes basiert auf dem wissenschaftlich-technischen Abkommen (WTZ) zwischen der Bundesrepublik Deutschland und der Volksrepublik China, durch das auch Vorhaben des Kulturgüterschutzes gefördert werden. Auf Vermittlung des Bundesministeriums für Bildung, Forschung, Wissenschaft und Technologie (BMBF) entstand 1988 eine Zusammenarbeit zwischen der Bundesrepublik Deutschland und der Provinz Shaanxi. Das BMBF finanziert das Vorhaben auf deutscher Seite.

Im Rahmen des Projektes werden Methoden zu konservatorischen Fragestellungen für ausgewählte Kulturgüter entwickelt und erprobt. Für Fragen zur Konservierung der Terrakottaarmee ist die Technische Universität München Kooperationspartner des Museums der Terrakottaarmee in Lintong.

Geschichte der Terrakottakrieger

Die Terrakottaarmee aus der Grabanlage des Ersten Chinesischen Kaisers zählt zu den bedeutendsten archäologischen Funden des 20. Jahrhunderts.

Der Fundort befindet sich ca. 30 km von Xian, Hauptstadt der Provinz Shaanxi, ca. 1200 km westlich von Beijing. In der Antike lag hier die Hauptstadt des Reiches. In ihrem Umland wurden von der Qin- bis in die Tangzeit (210 v. Chr. bis 906 n. Chr.) die Kaiser in gigantischen Grabanlagen beigesetzt. Etwa 1,5 km vom Grabhügel des Ersten Kaisers entfernt, wurde die Terrakottaarmee 1974 von Bauern entdeckt. Bis heute wurden in der Umgebung, auf insgesamt über 30 km², mehr als 100 Gruben nachgewiesen und teilweise ausgegraben.

Der erste Chinesische Kaiser Qin Shihuang wurde 259 v. Chr. geboren und mit 13 Jahren König des Staates Qin. Er ist für die Geschichte Chinas von großer Bedeutung. Das Reich das er einte, entsprach flächenmäßig nahezu dem heutigen China. 210 v. Chr. starb er fast 50jährig und wurde in der zu seinen Lebzeiten in 30 Jahren errichteten Grabanlage beigesetzt.

Festigung der Malschicht

Während des Projekts konnten zwei Verfahren zur Festigung der gefährdeten Bemalung entwickelt werden.

- PEG-/Polymerdispersionsmethode: Hierbei wird das im Lack enthaltene Wasser mit Hilfe von Kompressen durch Polyethylenglycol 200 (PEG 200) ersetzt. Eine zusätzlich eingebrachte Polymerdispersion bewirkt eine Festigung auf der Terrakotta. Als Dispersion diente zunächst eine Polyurethan-Dispersion, die schließlich durch eine Polyacrylat-Dispersion ersetzt wurde. Es lassen sich gute Festigungsergebnisse erzielen, jedoch vermitteln die gefestigten Flächen einen feuchten Eindruck, und Staubpartikel werden durch das hygroskopische PEG auf der Oberfläche gebunden. Vorteil der Methode ist, dass sie sich direkt in der Grube anwenden lässt.
- Elektronenstrahlmethode: Hierzu werden die Fragmente im Labor stufenweise mit Methacrylaten getränkt. Durch Bestrahlung der Oberfläche mit beschleunigten Elektronen werden die Monomere bis zu einer Tiefe von wenigen Millimetern vernetzt. Das so gebildete Polymer ersetzt das Wasser und stellt zusätzlich eine Festigung der Farbfassung auf der Terrakotta

her. Eine Nachbehandlung des Fragments ist notwendig. Überschüssiges, nicht vernetztes Monomer muss mit Wasser eluiert werden, um mögliche Spätfolgen wie Nachpolymerisation zu vermeiden. Ein auf diese Weise behandeltes Fragment weist nur noch eine geringe Menge an Festiger auf, es erscheint trocken und erhält den originalen Eindruck. Die derzeit verwendete Mischung besteht aus 37 % Hydroxyethylmethacrylat HEMA (Monomer), 37 % Glycerolmethacrylat GMA (Monomer), 6 % Glyceroldimethacrylat GDMA (Quervernetzer) und 20 % Wasser.

Aufgabenstellung

Eine Klebtechnik ist zu erarbeiten mit der die 2000 Jahre alten zerbrochenen Figuren wieder zusammengefügt werden können.

Drei unterschiedliche Faktoren sind zu beachten:

- Ausgetrocknete Terrakottafiguren ohne Farbfassung.
- Feuchte Terrakottafiguren mit Bemalung. Vorverfestigung der Farbfassungen mit PEG-/Polymerdispersionsmethode. Der Feuchtigkeitsgehalt dieser Figuren beträgt ca. 9 % (Gewicht).
- Terrakottafragmente mit Bemalung. Verfestigungsbehandlung mittels Elektronenstrahlmethode.

Die Terrakottafiguren

Die lebensgroßen Terrakottakrieger sind auf drei Gruben verteilt. Insgesamt werden ca. 7.000 Figuren vermutet. Ausgegraben sind derzeit ca. 1.500 Figuren.

In Grube Nr. 1 sind ca. 1.000 Figuren aufgestellt. Diese sind trocken und weitgehend ohne Farbreste. Die Figuren wurden seit den 70er Jahren mit Epoxidharz geklebt. Im hinteren Bereich der Grube gibt es einen provisorischen Arbeitsbereich (staubig, keine Arbeitsbeleuchtung, kein fließend Wasser in der Nähe). Dort werden die Scherben gesammelt, sortiert und geklebt. Auch die 68 geklebten Terrakottakrie-

ger aus Grube 3 haben ihre Farbigkeit verloren. In Grube Nr. 2 stehen derzeit keine ausgegrabenen Figuren. Insgesamt werden dort aber noch ca. 1300 Krieger vermutet. Diese Figuren sind bei der Ausgrabung erdfeucht und haben Bemalung. Seit 1999 wurden 20 Figuren aus der Grube erstmals mit Bemalung konserviert. Als Festigungsmittel der Farbschicht wurde die PEG-Methode verwendet, geklebt wurde mit Epoxidharz. Die Oberfläche bleibt auch nach der Festigung sehr empfindlich gegen Berührung sowie gegen Klimaschwankungen. Aus diesem Grund werden die Figuren in klimatisch kontrollierten Vitrinen ausgestellt (im Idealfall).

Figuren

Größe (Höhe): 180–202 cm

Gewicht: 120–200 kg

Scherbendicke: ca. 3–6 cm

Brenntechnik: Reduktionsbrand

Brandtemperatur: 950–1.000°C

Herstellungstechnik:

Wulstband- und Plattentechnik. Für kleinere Teile, etwa Hände, wurden Modellen benutzt.

Oberfläche:

Hellgraue bis rote, dichte Terrakottaoberfläche. Zum Teil mit Bemalung und Grundierung aus Qi-Lack.

Bemalung:

Sie besteht aus einer Grundierungsschicht aus Ostasiatischem Qi-Lack und einer Pigmentschicht. Den Lack gewinnt man aus dem Lackbaum *Rhus Toxicodendron Vernicifluum*. Es handelt sich um eine Emulsion aus 65–70 % Brenzcatechin-Derivaten (Urushiol), 20–25 % Wasser, 3–8 % Polysacchariden (Gummen) und weniger als 2 % Glycoproteinen (Laccase, Stellacyanin). Die Pigmentschicht besteht aus Beinweiß, Bleiweiß, Kaolin, Zinnober, Azurit, Malachit, Chinesisch Blau und Violett (beides Bariumkupfersilikate). Als Bindemittel dient Eigelb.

Zusammensetzungen der Terrakotta

Die matrixdominierte Terrakotta ist durchgehend homogen. 70 % der Matrix besteht aus Schichtsilikaten (Phyllosilikaten wie Biotite, Muskovite, etc.) und Eisenhydroxiden. 30 % der Matrix setzt sich aus feinem Quarz, Erz und Silitmineralien mit einer Korngröße unter 0,05 mm zusammen. Die Farbe der Matrix variiert je nach Brenntemperatur und Oxidationsgrad zwischen Grau, Ocker und Rottönen. Hauptkomponenten sind Quarz, Plagioglase, Mikrokline und Silit. Die Korngrößenverteilung der Hauptkomponenten liegt zwischen 0,1 und 1,2 mm, die Durchschnittsgröße bei 0,3 mm. Die Korngestalt ist vorherrschend rund oder elliptisch, die Kanten sind scharf oder leicht abgerundet. Zum Teil weisen die Feldspäte noch rhombische Konturen auf.

Nebenkomponten sind Biotit, Muskovit, mikritischer Kalk und opake Beiprodukte (Kohlen- und Erzminerale). Die Korngrößenverteilung der Nebenkomponten liegt zwischen 0,1–1,2 mm, die Durchschnittsgröße bei 0,3 mm.

Materialeigenschaften der Terrakotta

Die Terrakotta zeigt makroskopisch keine Korntextur. Mikroskopisch ist eine oberflächenparallele, lamellenförmige Anordnung der elongierten, nadelförmigen Bestandteile erkennbar.

Der mikroskopisch sichtbare **Porenraum** wird durch runde und lang gezogene Schrumpfungsporen dominiert, die sich während des Trocknens des Tons gebildet haben. Der Porenraum nimmt 5–7% des Raumvolumens ein. Die Porengrößen variieren zwischen 0,08 und 1,6 mm. Die **Porosität** beträgt unter Vakuum 30 %, unter normalem Atmosphärendruck 12–15 % (die Terrakotta ist somit frostbeständig). 80–85 % der Gesamtporosität liegen in der feinporigen Matrix.

Die **Zugfestigkeit** beträgt 2,32 N/mm² parallel zu Schichtung und 1,17 N/mm² senkrecht zur Schichtung (Richtung der meisten Bruchkanten). Die maximale **Wasseraufnahme** bei Wassersättigung beträgt 15 Gew.%, bei Ausgrabungsbedingungen (99 % rF) etwa 8–9 Gew.% und bei 70 % rF rund 3 Gew.%.

Klima an den Fundorten

Maximaltemperaturen: ca. 42 °C, rF ca. 85 %

Minimaltemperaturen: -4 °C und trocken

Anforderungen an den Klebstoff

- Wegen der hohen Zahl zu klebender Figuren muss eine einfache Handhabung und effiziente Arbeitsweise garantiert sein.
- Der Klebstoff soll nach Möglichkeit reversibel sein.
- Die Klebefestigkeit und mechanische Eigenschaften der Klebschicht sollen an die Terrakotta angepasst sein. Bruch möglichst in der Klebefuge und nicht im Original. Figuren werden jedoch für Ausstellungen transportiert und sind so zusätzlichen Belastungen ausgesetzt. Zu beachten ist auch die höhere mechanische Belastung exponierter Fragmente wie z. B. ausgestreckter Arme.
- Das Material muss an die klimatischen Bedingungen angepasst sein (Temperatur in der Grube steigt über 40 °C, hohe Luftfeuchtigkeit).
- Die Aushärtungszeit des Klebstoffs sollte eine gewissen Zeitspanne einhalten damit Korrekturen während des Zusammensetzens möglich sind.
- Die Alterungsbeständigkeit muss überprüft sein.
- Der Klebstoff sollte gesundheits- und umweltverträglich sein.
- Die Verträglichkeit mit PEG/MMA (Festigung der bemalten Fragmente) und ggf. Modifikationen, sowie mit anderen Festigungsmitteln ist zu beachten.

Das Klebmittel hat auf den Terrakottaoberflächen ausreichend zu haften, wozu möglicherweise Vorbehandlungen der Klebflächen erforderlich sind um einen alterungsstabilen, jedoch wieder lösbaren Klebverbund zwischen den zu verbindenden Elementen (Bruchstücken) aufzubauen.

Die Klebflächen bzw. Klebfugenflächen haben eine feste Terrakottastruktur aufzuweisen, d. h. sie müssen fest, trocken, staub- und fett-

frei sein, und dürfen keine Verschmutzungen und lose Füllstoffpartikel enthalten. Die Klebflächen sind zu reinigen. Die Reinigung kann mittels Luftbürste (Airbrush), Strahlen (z. B. Sandstrahlen) und/oder Nassreinigung (z. B. mit wässrigen Tensidlösungen) erfolgen.

Die Klebflächen sind gegebenenfalls zu verfestigen. Das Verfestigungsmittel kann gleichzeitig ein Haftvermittler (Primer) bzw. Grundiermittel und / oder dgl. sein.

Beim Einsatz von Schmelzklebstoffen sind die Klebflächen unmittelbar vor Klebstoffauftrag auf mindestens 50° C vorzuwärmen.

Klebstoffauswahl

Der auszuwählende Klebstoff sollte als Rückgrat-Bindemittel (backbone binding agent) ein farb- und alterungsstabiles (Pre)polymer enthalten und kann gegebenenfalls mit inerten, anorganischen Füllstoffen gefüllt sein.

Bei der Klebstoffart sind zu unterscheiden:

Physikalisch abbindende Systeme

- wässrige Dispersionen
- lösemittelhaltige Klebstoffe
- nicht reaktive Schmelzklebstoffe (Hot Melts)
- Haftklebstoffe

Chemisch abbindende Systeme

- Zwei- und mehrkomponentige Klebstoffe
- Feuchtigkeitshärtende Klebstoffe (1K) und Schmelzklebstoffe
- Hydraulisch abbindende, anorganische Bindemittel

Klebstoffeigenschaften

Physikalisch abbindende Systeme

Wässrige Dispersionen

Farbe:
 Viskosität (mPas/20 °C):
 Thixotropie (standfest):
 Offene Zeit:
 Funktionelle Festigkeit:
 Ablüftezeit:
 Abbindezeit:

Chemisch abbindende Systeme

Farbe:
 Viskosität (mPas/20 °C):
 Thixotropie (standfest):
 Topfzeit (pot life):
 Funktionelle Festigkeit:
 Abbinde-/Härtezeit:
 Mischungsverhältnisse:

Klebtechnik

Das Kleben der gebrochenen Terrakottafiguren sollte in einem zug- und staubfreien Raum erfolgen, wobei die staubfreie Umgebungsluft „klimatisiert“ sein sollte. Die Luftfeuchtigkeit sollte zwischen 60–70 % relativer Feuchte bei einer Temperatur zwischen 18–30 °C liegen.

Die Werkstätten sind nach den Erfordernissen auszustatten.

Klebvorgang

- Oberflächenreinigung (mechanisch und/oder chemisch, eventuell Tenside).
- Entwicklung temporärer Stützsysteme.
- Provisorisches Zusammensetzen der Figur, temporäre Fixierung der Fragmente, z. B. durch leicht entfernbares Klebeband, Numerierung und Zuordnung der einzelnen Fragmente.
- Danach langfristige Klebung, die Verarbeitungszeit sollte nicht zu kurz sein, damit eine Justierung der Fragmente nach einigen Minuten noch möglich ist.
- Bei Passungenauigkeiten oder nachträglichem Einsetzen eines Fragments, sollte die Klebfuge wieder relativ leicht zu öffnen sein.

Belastungen des abgebundenen Klebstoffes und der geklebten Figuren

Aufstellungsort:
 Temperaturen: . . . bis . . . °C
 Luftfeuchten: . . . bis . . . % rF
 Wechselklima:
 Sonneneinwirkung:
 Transportfähigkeit:

Anmerkungen

- ¹ DR. RUDOLF HINTERWALDNER, Hinterwaldner Consulting und Partners Kirchseeon.
- ² Zu dem Polyamid gibt es von chinesischen Kollegen keine genaueren Angaben.

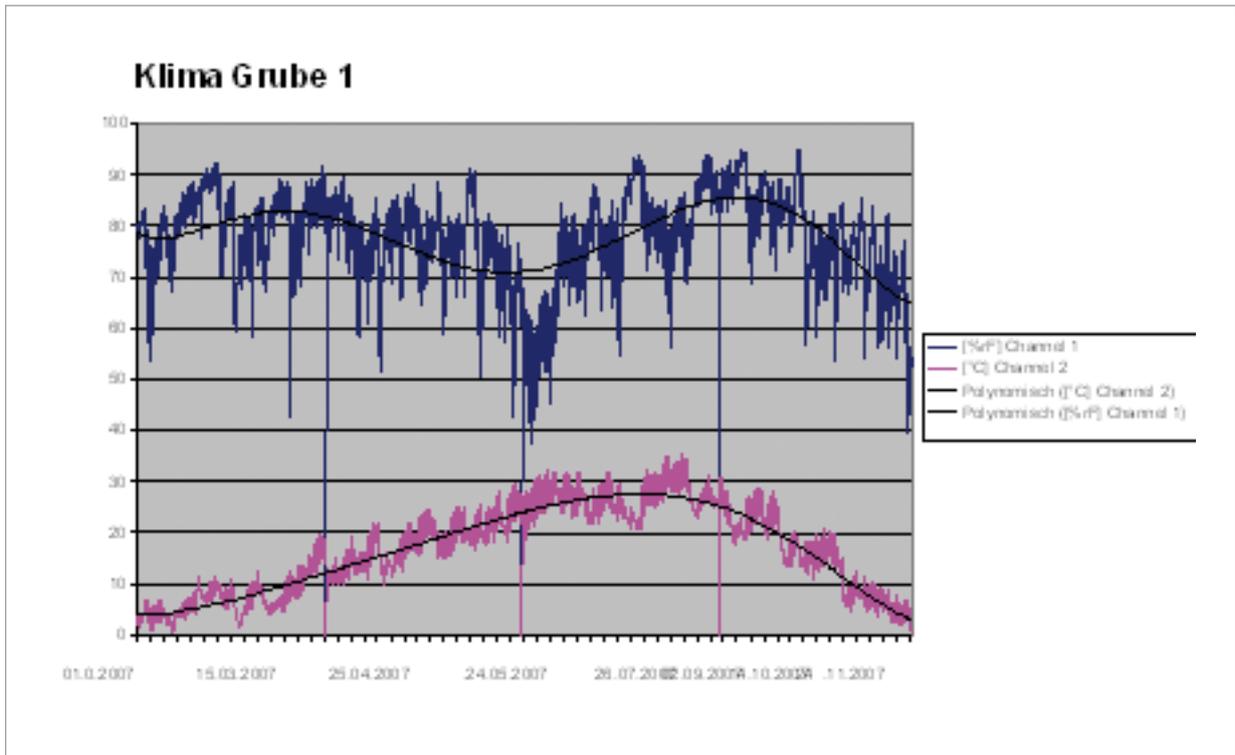
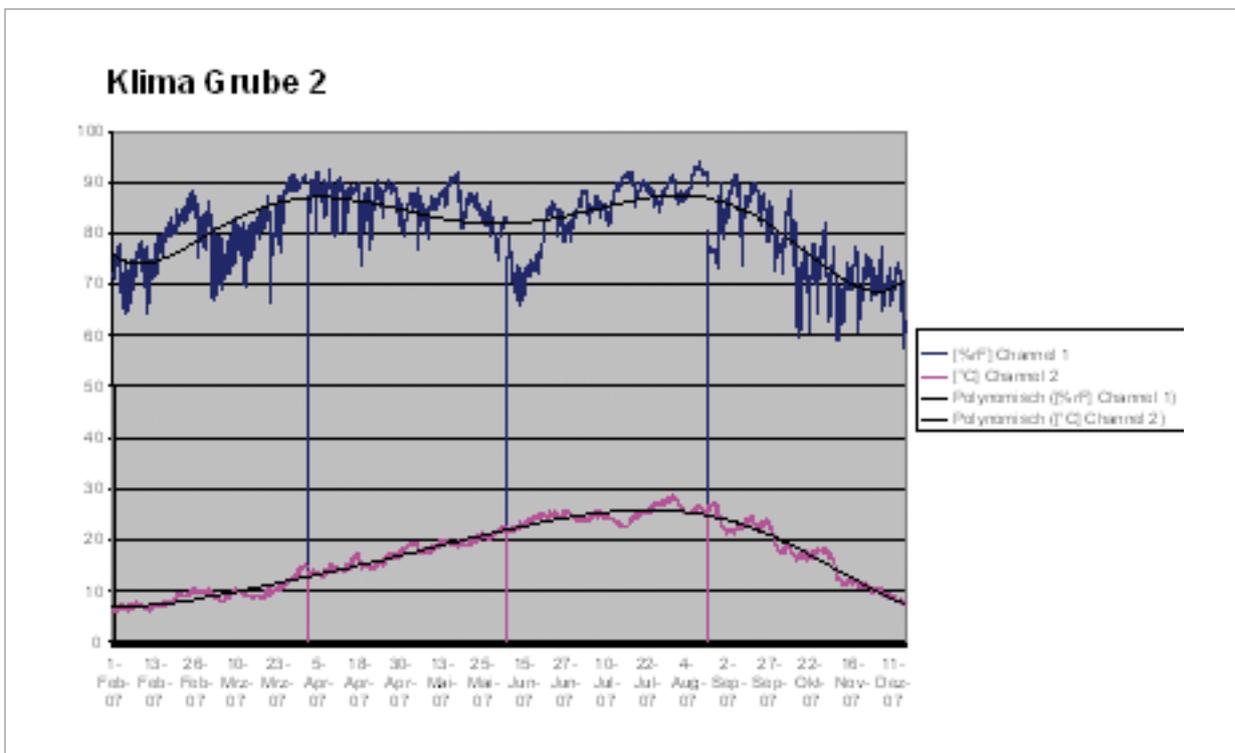


Abb. 1 und 2 | Klimamonitoring Grube 1 (oben) und Grube 2 (unten)



Anforderungskatalog

Sandra Bucher Fiuza

Einleitung

Nach Recherchen und praktischen Tests zeigte sich, dass es unter den gewöhnlich in der Restaurierung zum Einsatz kommenden Klebstoffen keine ideale Lösung zum Zusammenfügen der Terrakottakrieger gibt. Auf der Suche nach Unterstützung aus Forschung und Industrie, stellte sich freundlicherweise Dr. HINTERWALDNER mit seinem langjährigen Fachwissen zur Verfügung.¹ Mit seiner Hilfe wur-

de ein Anforderungskatalog erstellt, der auch die Situation und Aufgabenstellung an einen Kleber zusammenfasst. Dieser wurde an über 20 Kontaktpersonen aus Industrie und Forschung verschickt. Derzeit werden Ideen und Produktvorschläge gesammelt, die dann Mitte des Jahres in einer groß angelegten Prüfreihe evaluiert werden sollen.

Auswertung des Anforderungskatalogs

Sandra Bucher Fiuza

Von über 20 Anfragen kamen von vier Unternehmen konkrete Vorschläge. Diese sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Die von der Firma SIKA und der Firma OTTO vorgeschlagenen Produkte erfüllen nicht die Anforderung an die Reversibilität. Die PVAC-Dispersionen der Firma JOWAT wanderten auf Grund ihrer niedrigen Viskosität in die Terrakotta ab und zeigten keine ausreichende Haftung.

Von der Firma BASF wurden mehrere handelsübliche Klebstoffe vor allem hinsichtlich der Wiederablösbarkeit, Endfestigkeit, Zusammensetzung und Korrekturmöglichkeiten geprüft (Tab. 2). Daraus resultierend wurden besonders zwei Klebstoffsysteme empfohlen.

Ergebnis

Nach einer ersten Betrachtung des Problems der Restaurierung der Terrakottakriegler mit Hilfe von BASF-eigenen und anderen Standardklebstoffen bietet sich folgendes Bild:

Zweikomponenten-Acrylatklebstoffe sowie Zweikomponenten-Epoxykleber erreichen hohe Festigkeiten, sind aber nur schwer lösbar. Einer der Acrylatklebstoffe erwies sich zwar als thermoplastisch verformbar, aber im Allgemeinen sind solche Produkte aus Gründen der Arbeitshygiene und Handhabung nicht empfehlenswert.

Die einkomponentigen Montage-Klebstoffe sind aufgrund der einfacheren Handhabung generell vorzuziehen, auch sie erreichen

Tab. 1 | Produktvorschläge verschiedener Klebstoffhersteller

SIKA Schweiz GmbH, Zürich Kontakt: Dr. Burchardt	<i>Silkaflex 11 FC</i> 1 Komponente Dichtstoff auf PU Basis (2mg Pascla Zugfestigkeit, kann man schneiden, dehnbar bis 200%, auf erdfeuchtem Material möglich, farbstabil, Flimdicke relativ dick, ca. 0,5mm)
	<i>Silka Bond Q 300</i> 2-kmponentig, basiert auf ADP und säurefreien Polymeren
	<i>Silka Anchor Fix-1</i> 2-Komponentenkleber auf Methacrylat-Ester-Basis
	<i>Biresin L84</i> Harz und Härter
Hermann Otto GmbH, Kontakt: Dr. Weidmann	<i>Ottocoll SP 5144 + Silikongrundierung (Primer 1105 u. 1215)</i> 1 komponentiger KS auf Basis silanterminierter Silane (auf Basis von MS Hybrid Polymer)
BASF Ludwigshafen, Kontakt: Licht	<i>Experimaental Adhesive 764</i> Wässrige Dispersion (silyliertes Polyurethan + Füllstoffe)
JOWAT AG, Detmold Kontakt: Dr. Guse	<i>Jowacoll 103,70</i> Neutraler PVAC-D3-Dispersionsklebstoff, wässrige Systeme uaf Polyvinylacetatdispersionen
	<i>Jowacoll 124,00</i> PVAC Dispersion (wässrige Polymerdispersion)

Tab. 2 | Verschiedene Vorversuche

Klebstoff / Adhesive	Typ / type	Endfestigkeit / final strength	Korrektur / correction	Wiederab-lösbarkeit / reversibility	Bemerkung / remarks
BASF Formulierung RV 14	wässrige Dispersion	kann nach 24 h noch mit der Hand gelöst werden	ja, ca. 15 Min.	ja, leicht	Hohe Anfangsfestigkeit
Adtracon Adtratube	1 K-Polyurethan Schmelzkleber, feuchtigkeits-härtend	kann mit der Hand nicht wieder gelöst werden	ja, immer wieder nach Erwärmen, mehr als 1 h nach der Applikation	nein, Prüfkörper bricht	Gute Anfangsfestigkeit, gesundheitsschädliche gekennzeichnet, sensibilisierend
Forbo Helmipur SH 100	1 K-Polyurethan	kann mit der Hand nicht wieder gelöst werden	ja, ca. 15 Min.	teilweise, einige Prüfkörper intakt, einige brechen	als gesundheitsschädlich gekennzeichnet
3M Scotch-Weld DP 801	2 K-Acrylat	kann mit der Hand nicht wieder gelöst werden	3 Min.	ja, bei 120°C mit der Hand	2 K, ätzend, erweicht thermoplastisch
Pattex Porzellan	lösungsmittelhaltig	kann mit der Hand nicht wieder gelöst werden	5 Min.	nein, Prüfkörper bricht	gefüllt, weiß, starker Geruch
Technicol 9401	2 K-Epoxy	kann mit der Hand nicht wieder gelöst werden	3 Min.	nein, nur bei sehr geringem Auftragsgewicht	reizend
Pattex Monatgekleber extrastark	härtet erst in 48 h	kann mit der Hand nicht wieder gelöst werden, aber erst nach 48 h	ja, ca. 20 Min.	ja, bei 120°C mit der Zange	gefüllt, beige, nicht für saugende Untergründe

ausreichenden Festigkeiten. Zudem lassen sie sich bei entsprechender Formulierung wieder leichter lösen. Der Montagekleber auf Basis einer wässrigen Dispersion ist besonders benutzerfreundlich und leicht zu öffnen. Die besten Ergebnisse aus dieser Gruppe wurden mit dem speziell entwickelten Montagekleber RV 14 erzielt. Wünschenswert wäre jedoch eine Formulierung mit etwas schnellerer Endfestigkeit. Daraufhin wurden zwei neue Formulierungen abgestimmt

Neuformulierungen

Aufgrund der ersten Ergebnisse wurde die Formulierung RV 14 speziell weiter modifiziert. Die Klebstoffe R/09/328 und R/09/209 bestehen ebenfalls aus einer wässrigen Acrylat-

Dispersion und enthalten keine Lösungsmittel. Sie zeichnen sich durch eine höhere Anfangsfestigkeit und einfachere Handhabung aus.

Zusammensetzung der Neuformulierungen

Beide Klebstoffe setzen sich aus denselben Materialien zu denen verschiedene Acryltypen als Hauptbindemittel gehören, jedoch in unterschiedlicher Mengenverteilung zusammen. Die genauen Zusammensetzungen unterliegen zum heutigen Zeitpunkt noch der Forschung. Die chemische Charakterisierung der Formulierungen beschreibt eine wässrige Dispersion eines Polymers auf Basis eines Acrylsäureesters sowie eines Methacrylsäureesters.

Versuche zu den gewählten Klebesystemen nach Anforderungskatalog

Auswahl der Klebstoffe

Nach den beschriebenen Vorversuchen blieben drei vorgeschlagene Klebstoffe in engerer Auswahl:

Montagekleber R/09/209

Montagekleber R/09/328

Pattex Montagekleber extra stark

Reversibilität

Lösung durch Wärme

Die Klebstoffe wurden auf Terrakottaprismen aufgetragen und zusammengefügt. Nach einer Woche Aushärtezeit wurden Lösungsversuche sowohl mit erhöhter Temperatur als auch mit einer Mischung aus Seifenwasser unternommen.

Die Prüfkörper wurden bei 100°C im Klimaschrank gelagert, nach 15 Minuten konnten die Klebungen mit R/09/209 und R/09/328 leicht getrennt werden.

Die Klebung mit Pattex extra stark lies sich erst bei einer Temperatur von 120°C nach 20 Minuten lösen.

Lösung durch Seifenwasser

Die geklebten Prüflinge wurden in einer Petrischale mit Seifenwasser (Neutralseife) gelagert. Die Füllhöhe betrug ca. 3 mm, durch Diffusion erreichte die Flüssigkeit die Klebschicht.

Die Formulierung R/09/209 lies sich nach zwei Stunden leicht lösen. Bei der Formulierung R/09/328 trat die Ablösbarkeit eine Stunde später ein. Die Klebungen mit Pattex Montage extra stark konnten erst nach ca. 12 Stunden gelöst werden.

In allen Fällen kam es zu einem Adhäsionsverlust durch Anquellen der Klebschicht. Diese ließ sich als nicht haftender Film von der Terrakotta abziehen. Eine Reaktivierung der Klebkraft ist nicht möglich.

Prinzipiell ist das Anlösen durch Seifenwasser vorzuziehen. Die Methode ist schonender für die Objekte und einfacher zu handhaben.

Versuche zur Zugfestigkeit

Versuche zur Zugfestigkeit konnten an der ZWICK-Prüfmaschine des Bayerischen Landesamts für Denkmalpflege München durchgeführt werden (Abb. 1). Dazu wurde eine Sollbruchstelle durch mittiges Einsägen der Terrakottaprismen (ca. 4 x 3 x 7 cm) vorbereitet und an der Zugmaschine belastet (Abb. 2). Als durchschnittliche Zugfestigkeit ergab sich ein Wert von 1,1 N/mm², dieser lag überraschenderweise unter der Festigkeit der originalen Terrakotta. Es wurden mehr als 30 Prüflinge vorbereitet (Abb. 3). Je Klebstoff wurden fünf Prismen zusammengefügt. Die Dicke der Klebschicht wurde durch das Einlegen eines dünnen Kupferdrahtes vereinheitlicht. Nach einer Woche Aushärtezeit erfolgten die Zugprüfungen der Klebungen.

Ergebnis

Die durchschnittliche Zugfestigkeit der Klebungen, berechnet auf die tatsächliche Bruchfläche, betrug:

Klebstoff	Zugfestigkeit in N/mm ²
R/09/209	1,7
R/09/328	1,6
Pattex Montage extra stark	0,9

Zum Vergleich die Festigkeitswerte der Terrakotta:

Terrakotta	Zugfestigkeit in N/mm ²
Original	2,2
Prüfkörper	1,1

Die Festigkeitswerte der Klebstoffe liegen alle unter den Werten der originalen Terrakotta. Aber obwohl es wie gewünscht zu einem Bruch innerhalb der geklebten Fläche kam, verlief die Trennung nicht innerhalb der Klebschicht (Kohäsionsbruch) sondern zwischen Klebschicht und Terrakotta (Adhäsionsbruch) (Abb. 4). Die Festigkeitswerte von Pattex extra stark liegen weit unter denen der originalen Terrakotta und erwiesen sich als nicht ausreichend. Die Formulierungen von R/09/209 und R/09/328 sollten soweit modifiziert werden, dass ein Kohäsionsbruch gewährleistet ist.



Abb. 1 | Vorbereitung der Prüflinge

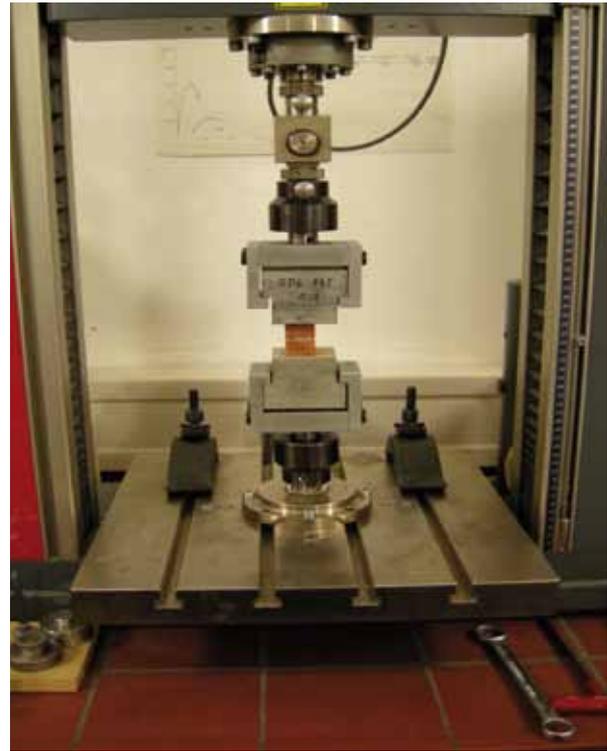


Abb. 2 | ZWICK Prüfmaschine

Abb. 3 | Bruchflächen nach Zugversuch



Abb. 4 |
Adhäsionsbrüche



Ausblick

Modifikation und Weiterentwicklung

Ziel des Arbeitsschwerpunktes ist die Weiterentwicklung einer kontrollierten Fügetechnik mittels eines Terrakottaklebstoffes, mit der die Nachteile der gegenwärtig verwendeten Klebtechnologie beseitigt werden können. An den, in der Projektphase 2006–2009 ermittelten, in der Restaurierung innovativen Klebstoffen, müssen umfangreiche Untersuchungen zum Alterungsverhalten sowie zur Löslichkeit nach dem Aushärten erfolgen. Auch die lineare Schrumpfung während der Härtungsreaktion muss gemessen, der Klebprozess optimiert und die Einflussgrößen auf Aushärtung und Qualität überprüft werden. In diesem Rahmen sollen u.a. neuartige Verfahren zur zerstörungsfreien Prüfung für Verklebungen eingesetzt werden. Mittels thermischer Analysen wie DSC (differential scanning calorimetry) und DMA (dynamic mechanical analysis) sowie NMR Kernspinresonanz (Nuclear Magnetic Resonance) können charakteristische Materialeigenschaften wie Zersetzungstemperaturen, Glasübergangstemperaturen und Nachvernetzungsreaktionen sowie dynamisch-mechanische Eigenschaften der Polymere bestimmt werden.

Nach erfolgter Auswertung sind ggf. Modifikationen in der Klebstoffzusammensetzung notwendig, um eine Verbesserung hinsichtlich des angestrebten Anwendungsfalles zu erreichen.

Reinigungskonzept für Bruchkanten und Auswahl eines Haftvermittlers (Primer)/ Prüfungen der Materialkombinationen auf Verträglichkeit: Kleber, Primer und Festigungsmittel der Malschicht/Überprüfung der Langzeitbeständigkeit der ausgewählten Materialkombinationen, Bestimmung der Lebensdauer, Standzeit und Belastbarkeitsgrenze

Im Ergebnis vorhergegangener Recherchen zeigte sich zudem, dass nicht nur das Klebmittel sehr hohen Ansprüchen unterliegt, sondern auch eine sachgemäße Verklebung Voraussetzung für eine hohe und dauerhafte Qualität der Verbindung darstellt.

Zu berücksichtigen sind u. a. die Eigenschaften des jeweiligen Klebstoffes (z.B. Viskosität, Klimabeständigkeit, Transparenz und Sprödigkeit), sowie die Eigenschaften der Terrakotta.

Eine mögliche Vorbehandlung des Untergrundes (instabile Terrakotta) sollte stellen-

weise mit Primern durchgeführt werden. Dazu gehört die Vorbereitung der Klebflächen. Diese beinhaltet eine Konzepterstellung für ein geeignetes Reinigungsverfahren der empfindlichen Bruchkanten, sowie die Auswertung verschiedener Primer. Wichtigste Anforderung an den Primer ist seine Verträglichkeit mit den Festigungsmitteln, die zur Konservierung der Polychromie eingesetzt werden: Lösung aus GMA (Glycerolmethacrylat), HEMA (Hydroxyethylmethacrylat) und Glyceroldimethacrylat (GDMA) bzw. alternativ verschiedene Acrylatdispersionen).

Der methodische Ansatz sieht eine systematische Prüfung und Auswahl von Oberflächenvorbehandlungen vor, welche die geforderten Kriterien erfüllen. Im Anschluss wird der Klebstoff in Kombination mit den ausgewählten Oberflächenvorbehandlungen in Versuchen auf Zug- und Druckbelastung und Druckscherverhalten geprüft, um die mechanischen Eigenschaften der geklebten Verbunde zu ermitteln. Zudem erfolgen Tests zur Langzeitbeständigkeit der ausgewählten Materialkombinationen, zur Bestimmung der Lebensdauer sowie zu Standzeit und Belastbarkeitsgrenze (Kurzzeitalterungsverfahren durch Temperaturerhöhung, Wasserlagerung, Frostzyklen).

Um die Abbindungszeit der Formulierungen R/09/209 und R/09/328 zu beschleunigen ist der Einsatz der NIR-Technik (Nahinfrarot) denkbar. Darunter versteht man den Zusatz von absorbierenden Partikeln, die spezifische IR-Strahlen besser und schneller absorbieren. Solche Partikel werden den Klebstoffen in sehr kleinen Mengen zugesetzt, wodurch der physikalische Abbindeprozess beschleunigt werden kann.

Als Kontaktperson empfiehlt Herr Hinterwaldener (Hinterwaldener Consulting) Herrn Benno Blickenstorfer bei CIBA Inc. (Tochter der BASF), Head Application Center Adhesives and Sealants; Coating Effects Segment, Ihlybeckstr. 141, CH-4002 Basel, Tel: 41-61 6362792.

Bei einem positiven Diskussionsergebnis kann alles Weitere mit Frau Licht (BASF) besprochen werden.

Konzept Arbeitsablauf, Hilfskonstruktionen (Prototypen), Werkstatt, Arbeitsschutz

Ein weiterer Arbeitsschwerpunkt beschäftigt sich mit der Ausarbeitung eines effizienten Arbeitsablaufes, der durch die Vielzahl der zu klebenden Figuren eminent ist, sowie mit der Konzeption eines geeigneten Arbeitsbereiches in der Grube. Dieser sollte sich in unmittelbarer Nähe der Grabungen befinden, Staub und Luftzug müssen minimiert und ein kontrolliert konstantes Klima während des Klebstoffauftrages gewährleistet werden. Einen weiteren Aspekt stellen Abluftsysteme für den Gesundheitsschutz der Anwender dar.

Außerdem müssen Hilfsmittel wie Lastzüge, Drehscheiben und Hebehilfen für die empfindlichen Objekte ausgewählt oder speziell entwickelt werden. Temporäre Hilfskonstruktionen zum Zusammenfügen empfindlicher Bruchstücke, insbesondere in Hinblick auf polychrom gefasste Oberflächen, sollen als Prototypen angefertigt werden. Auch Dosierungs- und Auftragsysteme des Klebstoffs aus dem Bereich der Fügetechnik werden zu diesem Zweck auf ihre Tauglichkeit in der Restaurierung überprüft.

Entwicklung und Prüfung einer reversiblen Ergänzungsmasse zur statischen Sicherung für Fehlstellen und Bruchkanten

Weiterhin erfolgen Konzepterstellung und Untersuchungen zu Kitt- und Ergänzungsmassen für Bruchfugen und Fehlstellen. Für die Schließung größerer, die Statik gefährdender Fehlstellen und Bruchkanten müssen Kittmassen entwickelt werden, die in ihren physikalischen Eigenschaften denen der Terrakotta gleichen und - was eine Innovation darstellt - gleichzeitig reversibel sind. Zur Auswertung sind Prüfungen zu Druck-, Zug- und Haftzugfestigkeit sowie die Bestimmung der Elastizität notwendig.

Weitere Anforderungen sind gute Verarbeitungseigenschaften, eine anpassbare Oberflächenstruktur sowie eine für das Original schadhaflose Wiederentfernbarkeit und Erneuerbarkeit.

*Konservierungswissenschaftliche Recherchen
zum Thema Restaurierung und Konservierung
lebensgroßer Terrakottaplastiken*

Als restaurierungsgeschichtlicher Teil der Arbeit soll eine vergleichende Recherche zur Terrakottakonservierung lebensgroßer Figuren in Europa (und Asien) erstellt werden. Bislang gibt es zu diesem Forschungsthema in der Restaurierung so gut wie keine Veröffentlichungen.



Removal of the PU-foam supports of the front and the rear part of a limestone armour and preparations for its long-term storage

Barbara Jändl, Stefan Gußmann, Sandra Bucher Fiuza, Wang Dongfeng

Introduction

In May 2005 the front and the rear part of a limestone armour consisting of rectangular limestone plates elaborately tied together with copper wires had been lifted from the south-eastern area of pit K9801 in two separate blocks (fig. 1). The initial aim of the project had been to lift the stone armour by the use of Cyclododecane and Polyurethane (PU) foam, to afterwards remove the Cyclododecane in a heptane bath, and to replace the PU-supports with permanent contaminant-free and stable ones (see Final Report 2006, 123 ff.). After lifting, the two blocks were deposited in the Sha-

anxi Archaeological Institute for a short-term storage, as further work had been planned to take place in Munich, where the stone armour was to be preserved and prepared for presentation. Due to delays within the project the need to remove the provisional PU-foam supports and to prepare both parts of the stone armour for long-term storage arose. Therefore a working stay of three weeks was scheduled, which took place in September 2009. In the course of this stay the former aim of conservation had to be altered due to the condition of the objects and practical considerations.

Fig. 1 | Front part BB1 (left) and rear part BB2 (right) on PU-foam support



Condition of the objects

As the two parts of the stone armour were in storage since 2005, their current condition had to be examined first. The front part of the armour (in the following referred to as BB1) had already been cleaned before and after its removal from the pit (fig.1, left). Several limestone plates at its lower end which were of a powdery consistency caused by fire – clearly distinctable by their white colour – had been consolidated with a solution of Funcosil 500E and 30% Ethanol (Final Report 2006, 127). In the pit each plate of BB1 had been labelled with a number marking its exact position within the armour complex.

Due to the lifting process, which required the turning of the block, the external side of the front part was now facing downwards and was therefore not accessible (Final Report 2006, 126).

The plates of the rear part (referred to as BB2) were unmarked. In the middle of row 6-9 several plates were missing (fig. 1, right). A number of loose fragments had been placed on top of BB2, some of them belonging to the hole in the middle. At the edges of the block many plates had been dislodged from their original position by emerging PU-foam (fig. 2, left). Some of them were only supported by thin layers of overlapping PU-foam and in danger to break off (fig. 2, right).

First conservatory steps

Front part (BB1)

A great number of plates of BB1 were broken into smaller pieces. They were either lying unconnected next to each other in their original position or had slipped underneath the surrounding plates and were thus inaccessible for cleaning or glueing. Some fragments were held in place only by the fragile original copper wires. Many of the original copper wires were broken. As immediate fixing could have complicated any glueing or cleaning in the surrounding area, their position had to be documented before putting them aside for later fixing. Other copper wires had been deformed, rendering a correct positioning of the attached plates or plate fragments impossible (fig. 3). At the lower end of the skirt three rows of plates had been severely damaged by fire (fig. 4). Although they had been consolidated before lifting BB1 from the pit, it became evident that there was more consolidation necessary because not all areas on the reverse sides had been reached by the solution. There was also some dirt and residues from the pit clinging to the original surface. The affected plates were stabilized and glued with Paraloid B 48. Some of the larger missing parts were filled with a compound of Paraloid B 48 and ground stones. In the course of future conservation work it will be necessary to fill the remaining gaps on

Fig. 2 | PU-foam penetrated block BB2 (left) and overlapping PU-foam with embedded plates (right)



the reverse sides, to clean the surface from the adhering dirt, and to bring the Paraloid B 48/stonepowder fillings into line with the contours of the original surface to restore the former appearance of the plates.

Rear part (BB2)

Like BB1 some of the plates of BB2 were broken into pieces, but especially the upper part of BB2 was in a quite solid condition. In this area many plates were well preserved and still connected by the original copper wires. They were provisionally secured by applying layers of Japanese paper and Tylose (a water-soluble glue) to prevent damage during work (fig. 5). Afterwards the overlapping parts of thin PU-foam at the edges of BB2 had to be backed up with adhesive tape and by piling up wood and foam material underneath. After stabilization the PU-foam was mechanically removed from the plates with a scalpel. For a complete removal of PU-foam residues the affected plates had to be picked up and turned around to clean their edges and reverse sides (fig. 6). Their position was therefore documented before taking them off one by one and storing them temporarily on another board. During this process fragmentary plates were glued with Paraloid B 48 (dissolved in Aceton). The original copper wire netting could not be preserved in the PU-penetrated areas.

New considerations and change of aims of conservation

Considering the current condition of the limestone armour, the original plan of preserving the two parts in their in-situ-position and applying new and permanent supports at this stage of work could no longer be maintained, if any later public presentation was wished for. Dislodged plates such as those from PU-penetrated areas or from areas affected by severe deformations had to be brought into their correct original position first, and loose fragments still hidden under surrounding plates were to be removed and joint together precisely. But the present supports (or any new support based on the present state of condition) were encl-



Fig. 3 | Deformed and broken copper wires and displaced plates of BB1



Fig. 4 | Burnt plates at the lower end of BB1

Fig. 5 | Well preserved upper left part of BB2, partially covered with a layer of Japanese paper and Tylose to fix the plates during work





Fig. 61
Upper right edge of BB2
where PU-foam affected
plates had to be removed



Fig. 71
Segments of BB1 on
wooden board, still on
textile



Fig. 81
Upper Part of BB1 after
turning and removal of
textile, placed on Japanese
paper

sing dislodged plates like a mould and did not permit a new orientation of the plates. It was therefore decided to remove both parts of the stone armour from their PU-supports and to place them each on a flat wooden board where the plates could be arranged in their correct position and fragmented pieces could be joint together. Yet the initially intended removal of the PU-supports by means of a heptane bath had to be excluded in respect to the bad condition of some plates. There was too much danger of irreversibly disarranging the great number of loose fragments by putting them in a liquid, and of harming the consolidated burnt limestone areas at the lower end of BB1 by bringing them in contact with a solvent. Therefore another method had to be found to move the two parts of the limestone armour from their PU-supports onto the wooden boards.

Removal of the PU-supports and turning of the blocks

The use of chemicals having been excluded, it was evident that the stone armour had to be removed mechanically from the PU-foam. The textile which had been spread over the Cyclododecane in the pit before lifting was of great help here, as it constituted a separating layer between the plates of the stone armour and the PU-support. Yet it kept adhering to the support because the Cyclododecane had soaked through. A test at a small complex of plates showed that the textile could be separated from the PU-support by reaching out underneath and then lifting it carefully with the plates on top staying in position. It was therefore decided to remove the PU-support in this way. Before starting the front and the rear part were divided into several smaller segments (defined by the broken parts) for better handling. Afterwards one person began separating the textile from the PU-foam while the other shoved the new board bit by bit under the slightly lifted textile. In this way the front and the rear part were moved from the PU-foam to their new boards (fig. 7). To remove the textile, the stone armour had to be turned around once more. Therefore layers of Japanese paper, foam plastic, and a

second wooden board of the same size as the underlying one were placed on top. This “sandwich” was turned over by two persons, each holding the upper and lower board at one end. The lower board having been removed, the formerly underlying textile was now covering the plates. It could be removed mechanically with a scalpel or by applying a solvent to dissolve the Cyclododecane. Now a correct positioning of the plates, their cleaning, consolidating and glueing could proceed (fig. 8–10).

Preparation for long-term storage

When displaced plates had been rearranged in their correct position, broken plates had been cleaned and fitted together and fragile segments were consolidated, both parts of the stone armour had to be prepared for their long-term storage (fig. 11 and fig. 14). Although further conservation work will be necessary prior to any public presentation, at the present moment it remains unclear when work can be finished. Therefore safe storage facilities were a key objective. Thus two big wooden boxes with cover plates were produced by a local carpenter’s shop. Their dimensions had to be exactly calculated, as the boards had to fit in precisely to prevent them from moving within the box, and the boxes themselves had to match the doorways leading to the storage room. To prevent the parts of the stone armour from moving on their boards, they had to be fixed to them. Therefore the front and the rear part were each covered with two layers of Japanese paper and a hard cover on top which could be fastened to the board. To produce the hard cover X-lite was used. This gypsum-based material consists of a hard grid which gets smooth and flexible when heated with a drier, or dipped into hot water. A test was executed in a small area of BB1 (fig. 12) before covering both parts of the stone armour in this way. As any contact of the original copper wires with water was to be avoided, rectangular segments of X-lite were placed on top of the plates and carefully heated with a drier until they were flexible enough to adapt to the outline of the stone armour (fig. 13). After hardening they



Fig. 9 |
Dislodged plates at the
right chest and arm of BB2



Fig. 10 |
Rearranged plates at the
right chest arm part of
BB2



Fig. 11 | The front and the rear part of the stone armour before storage

▷ Fig. 13 | BB2 partially covered with Japanese paper and X-lite

▽ Fig. 12 | Test of X-lite/Japanese paper on shoulder plates





Fig. 14 | BB1 prepared for X-lite-covering



Fig. 15 | BB1 covered with X-lite and fixed to board with screws

Fig. 16 | BB1 and BB2 inside storage boxes with X-lite-covering fixed to boards



thus constituted a form-close covering. The hard cover of BB1 was fastened to its board by several screws (fig. 15), as the use of hammer and nails would have caused too much jolting. BB2 was fastened to its board by winding the ends of the X-lite segments around the edges of the board.

For a better handling the boards, the boxes and the cover plates had been furnished with carrier handles. After providing each of the boards with a label listing name, nature of the object and instructions how to handle it, the boards were put inside the boxes. Having been locked with screws the boxes could now safely be moved to their storage room in the Shaanxi Archaeological Institute (fig. 16-19). A label with all necessary informations given in Chinese was to be affixed on top of the boxes by our chinese colleagues.



Fig. 18 | Transport of BB1 and BB2 to the storage room

Fig. 17 | Boxes locked with screws and ready for transport





Fig. 19 | Storage room of BB1 and BB2 in the Shaanxi Archaeological Institute

Future conservation work

Several aspects are to be considered in case of future conservation work:

1. The present X-lite-covering can be removed mechanically. If necessary it can be softened by careful heating with a drier, but it has to be kept in mind that extreme heat could harm the adhesives used to join broken plates together.
2. A great number of loose fragments could not be relocated yet, but they can possibly be restored to their original position after applying an X-lite-covering and turning the stone armour once again to get access to the presently non-accessible reverse sides. These fragments are now stored in several small boxes according to their position: fragments of the edges, fragmented corners, splinters, and fragments of undefined nature. A certain number of fragments probably belonged to a helmet and is also collected in a special box.
3. In their present condition the two parts of the stone armour can only be presented in a horizontal position. As numerous plates and fragments had to be left unconnected with their surrounding areas and the underlying board, any slant or upright position would cause severe damage. For presenting the stone armour in an upright position, every limestone plate would have to be attached with fine nails to its support, as the original copper wires are too fragile to provide safe suspension. An upright position can therefore not be recommended even after conservation work having been completed.
4. There is a high probability of more fragments to fit in. Yet in the present flat position they can not be properly relocated and affixed due to the fact that the stone armour originally was of a curved shape (fig. 20). For attaching the plates in their correct position within the curved front and rear part, a special support would have to be prepared.
5. Considering the reconstruction sketch (fig. 22), which is based on the evidence of another stone armour and where existing and missing fragments and plates of BB1 and BB2 have been marked with different colours, it may be assumed that some of the missing parts are still in the pit. Parts of the edges, the neckline and the shoulders might be easily identified because of their characteristic shape. After removing them from the pit they could also be attached to the stone armour in their correct places.
6. The shoulder plates currently located at the left and right side of BB1 originally constituted a complete right arm. A part of those plates, which had been on top of BB1 (fig. 21), had to be moved to the present position on the left side in order to save space. Within future conservation work this complex should be rearranged with row 7-12 of the right part of the arm (as shown in fig. 22). There is also a link from Fragment No 0917 in row 9 (BB1) to row 9 of the rear part (BB2), which is thus forming a complete row when both parts are placed beside each other (fig. 22).

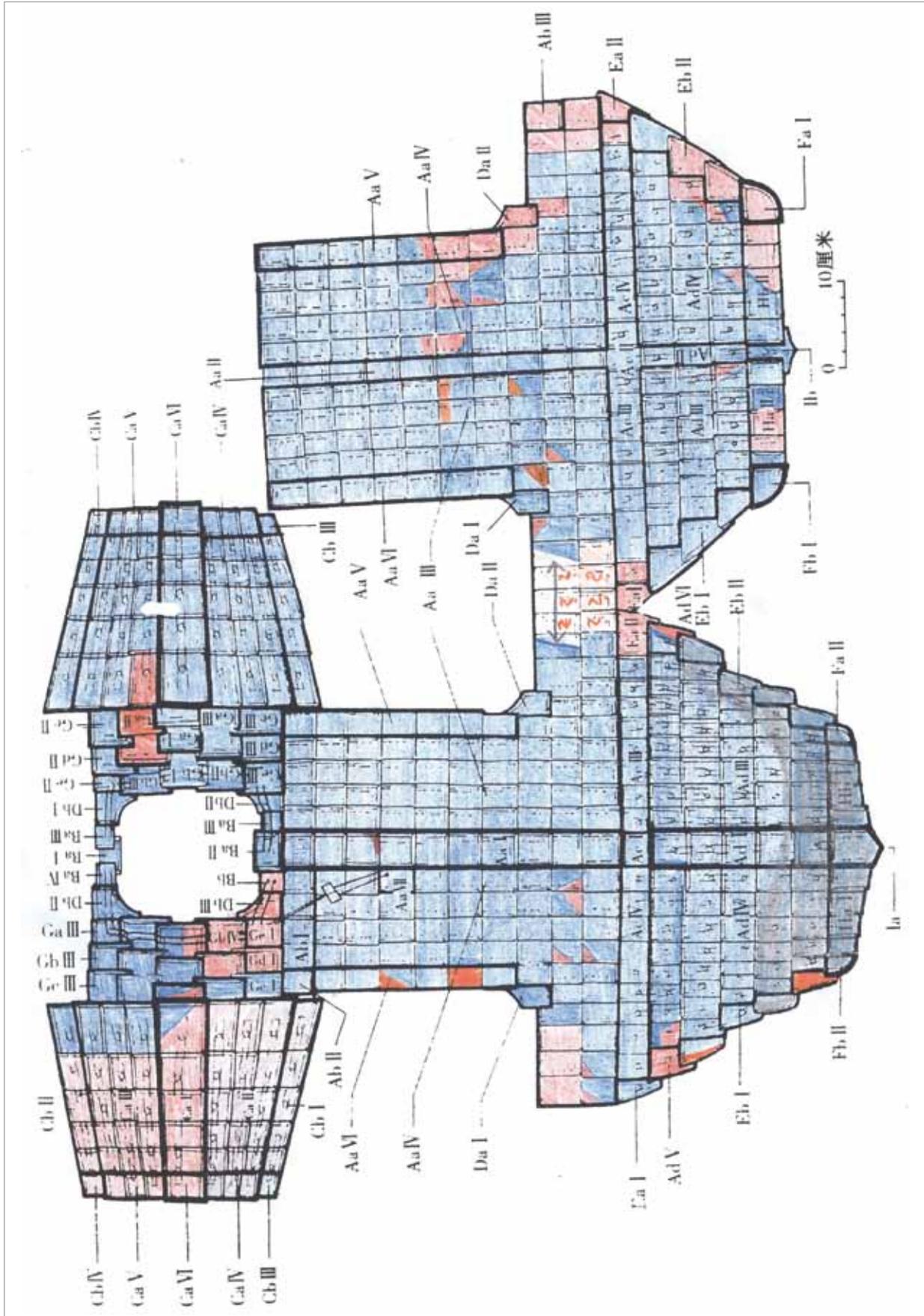


△ Fig. 20 |
Curved shape of plates
(BB1)



▷ Fig. 20 |
Part of the right arm, on
top of BB1

Fig. 22 | Scheme of stone armour showing missing (red) and existing (blue) plates of BB1 and BB2. Slightly greyish areas at the lower end of BB1 denote plates affected by fire (marking by Stefan Gußmann, based on „Excavation of the Precinct of Qin Shihuang’s Mausoleum in 1999“, fig. 61, p. 107)



Tab. 1 | Dimension of BB1 (front part)

Present measurements (in flat position)	
Height	88 cm
Breadth	75 cm (including shoulders)
	64 cm (waist)
	36 cm (chest)

Tab. 2 | Dimension of BB2 (rear part)

Measurements on PU-support	
Height	86 cm
Breadth	65 cm
Present measurements (in flat position)	
Height	77 cm
Breadth	61 cm

References

ARCHAEOLOGICAL INSTITUTE OF SHAANXI PROVINCE/MUSEUM OF TERRACOTTA WARRIORS AND HORSES OF QIN SHIHUANG (eds.): *Excavation of the Precinct of Qin Shihuang's Mausoleum in 1999*, Beijing 1999

MUSEUM OF THE TERRACOTTA WARRIORS AND HORSES OF QIN SHIHUANG, LINTONG/BAYERISCHES LANDESAMT FÜR DENKMALPFLEGE (eds.): *Final Report 2006 Vol. 4, The Stone armours. Testing and optimising conservation technologies for the preservation of cultural heritage of the Shaanxi Province*, München 2006
(Abschlussbericht 2006 Bd. 4: Die Steinpanzer. Erprobung und Optimierung von Konservierungstechnologien für Kunst- und Kulturgüter der Provinz Shaanxi)



Evaluierung potenziell geeigneter Analyseverfahren für die in der EB-Methode verwendeten Festigungsmittel

Beata Oginski

Zusammenfassung

Die nähere Untersuchung der Polymere und Copolymere, die im Rahmen der Konservierungsarbeiten hergestellt wurden, stellt eine besondere Herausforderung dar. Eine fundierte Kenntnis der Polymerisationsvorgänge, der Zusammensetzung und Größe der Polymere sowie ihrer makroskopischen Eigenschaften sind jedoch essentiell für die weitere Forschung. In früheren Arbeiten finden sich zwei Ansätze für Analysemethoden, mit denen sich Informationen über die Festigungsmittel gewinnen lassen: AFM (atomic force measurement) und ESPI (elektronische Specklemuster Interferometrie). AFM-Messungen wurden in dieser Arbeit erneut aufgegriffen, um die neue Substanz GMA zu analysieren. Zudem wurden einige weitere potenziell geeignete Methoden diskutiert und angewendet. Polymerisationsumsätze konnten bis zu einem bestimmten Grad mittels IR-Spektroskopie gemessen werden, während sich zur Bestimmung von R-Parametern die Gaschromatographie (GC) und die ¹H-NMR-Spektroskopie als besonders hilfreich herausstellten. GPC-Daten gaben zusätzliche Informationen über den Reaktionsmechanismus der Copolymerisationen.

Summery

A closer investigation of the polymers and copolymers produced for conservation works poses a special challenge. But a well – founded knowledge of the polymerization process, the composition and size of the polymers as well as their macroscopic properties are essential for further research. In earlier works two analyzing methods that give information about the consolidants are described: AFM (atomic

force measurement) and LCSi (low coherence speckle interferometry). In this work, AFM was applied to analyse the new Monomer GMA. Besides, several other potentially useful analyzing methods were discussed and applied. The conversion of polymerisation could be determined by IR-spectroscopy to a certain point while gas chromatography (GC) and ¹H-NMR-spectroscopy turned out to be particularly helpful to define R-parameters. GPC-Data gave additional information about the copolymerization mechanism.

Analyseziele und geeignete Methoden

Beschaffenheit der Polymerfilme

Zur Konservierung der Terrakottakrieger sind nur Polymere geeignet, die homogen, flexibel und stabil sind. Um die hergestellten Festigerfilme auf diese Eigenschaften hin zu untersuchen, sind AFM-Analysen äußerst hilfreich. Dabei werden die Polymeroberflächen auf molekularer Ebene abgetastet und Unregelmäßigkeiten im Höhenprofil gemessen sowie Unterschiede im Härtegrad sichtbar gemacht. Die Methode ist prinzipiell einfach anzuwenden und liefert nützliche Ergebnisse. In einem Vorversuch wurde eine bei 40 kGy gehärtete Probe der neu entwickelten Festigermischung (37% HEMA, 37% GMA, 6% GDMA und 20% Wasser) mittels AFM untersucht, um die Aussagekraft der Methode zu evaluieren (Abb. 1). Bereits auf dem Mikroskopbild erkennt man deutlich eine Porenstruktur auf der Oberfläche des Polymerfilms, er ist nicht vollkommen ebenmäßig. Die AFM-Aufnahme der Topographie zeigt auch auf mikroskopischer Ebene kraterartige Unebenheiten, die am Rand leicht erhöht sind und eine Tiefe von 50-100 μm aufweisen. Diese

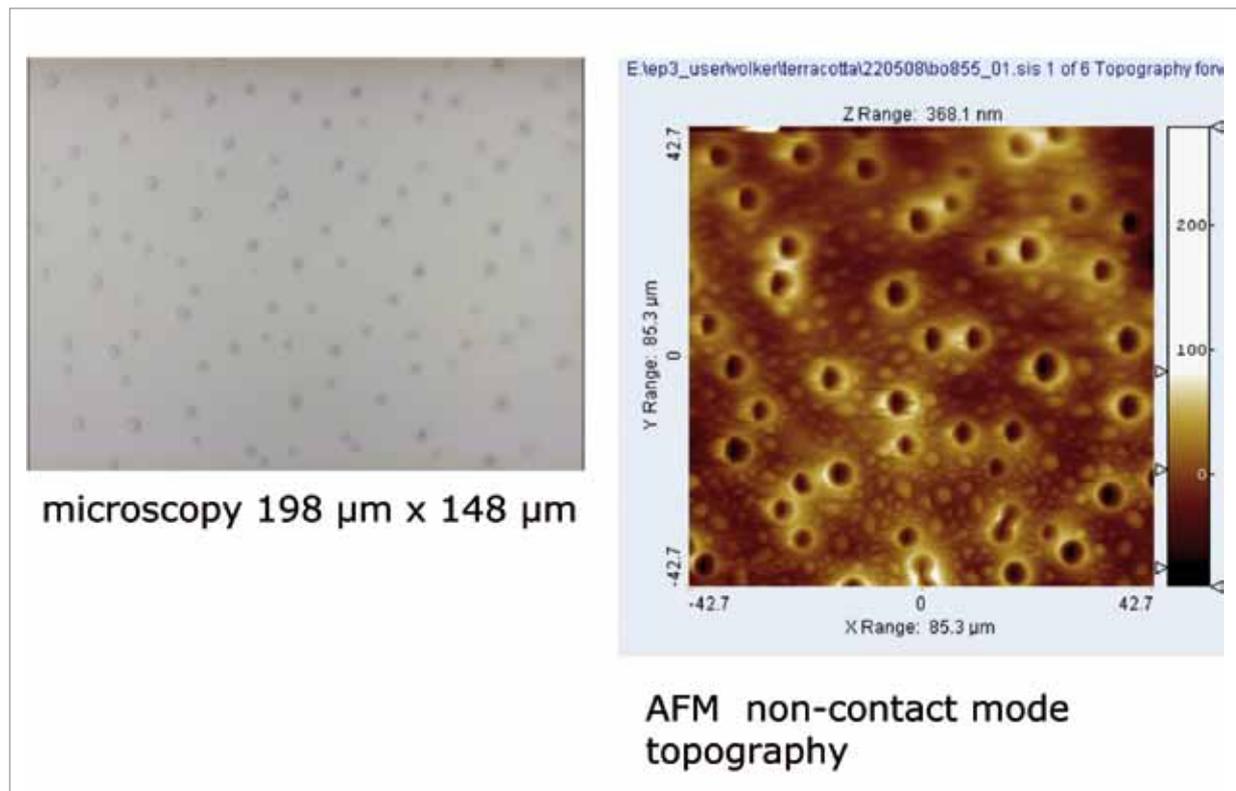
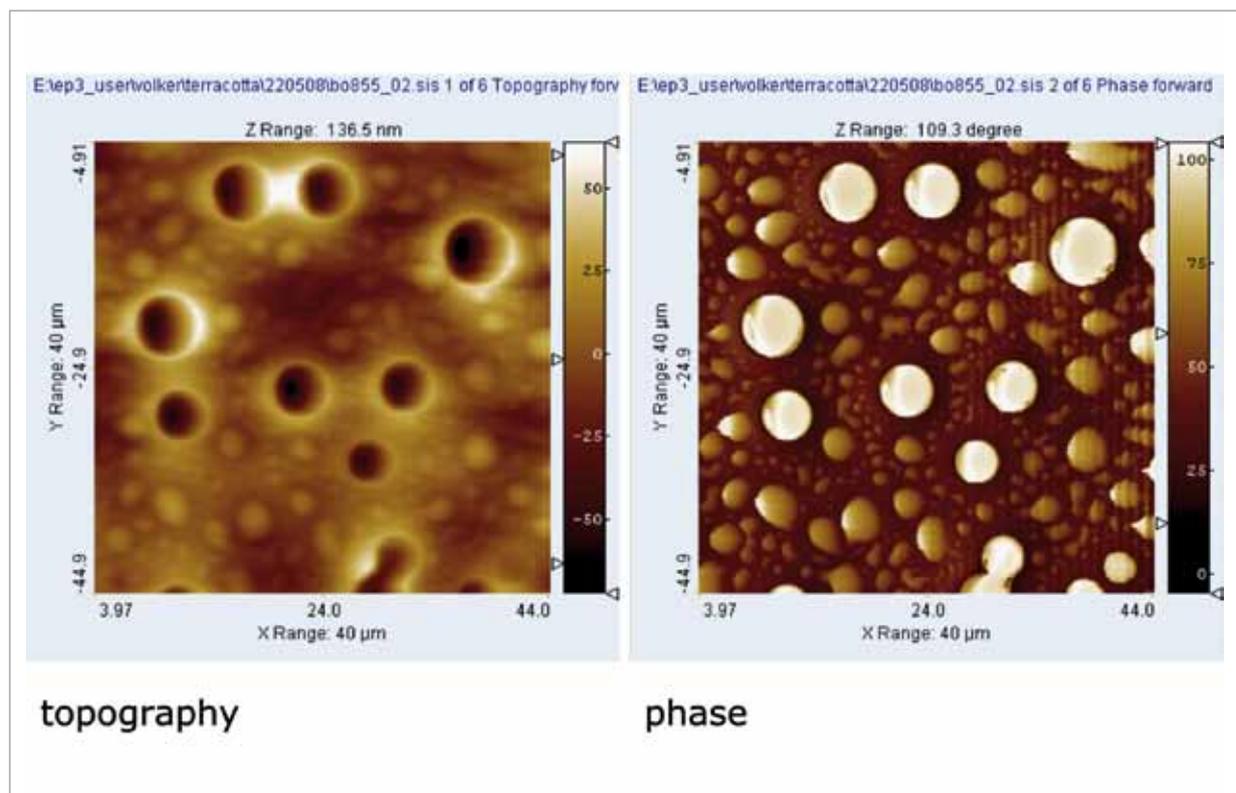


Abb. 1 | Mikroskopbild und AFM-Topographie des neuen Festigers

Abb. 2 | AFM-Topographie und AFM-Phasendarstellung des neuen Festigers



Krater sind unregelmäßig auf der Probenoberfläche verteilt. Außerdem erkennt man zahlreiche, verschieden große Ausstülpungen, die ca. 40 μm hoch sind. Zusätzlich zur Topographie der Probe wurde eine AFM-Phasendarstellung der Oberfläche aufgenommen, die Aussagen über die Härte der einzelnen Bereiche erlaubt (Abb. 2). Hierbei ist erkennbar, dass das Festigermaterial im Inneren der Poren die größte Härte aufweist, während die Bereiche um sie herum am weichsten sind. Der offensichtlich lokal unregelmäßig erfolgende Polymerisationsprozess ist vermutlich auf Schwankungen der Elektronendichte während der Bestrahlung zurückzuführen.

Um die Oberflächenstruktur verschiedener Festigermischungen und -komponenten sinnvoll miteinander vergleichen zu können, ist die bisher übliche Probenpräparation nicht geeignet. Hierbei werden die Methacrylatmischungen auf Glasobjektträger getropft und anschließend auf einem Fließband durch die Elektronenstrahlanlage gefahren. Die resultierenden Polymere weisen demnach jeweils leicht variierende Formen auf. Je nach Viskosität und Polarität der aufgetragenen Flüssigkeiten ändert sich die Krümmung der Tropfen und damit auch die Dicke der Filme. Zusätzlich sorgt die Lüftung während der Bestrahlung in einigen Fällen für ein unregelmäßiges Verlaufen der Substanzen. Um flache Polymerfilme mit identischer Geometrie herzustellen, wurden mehrere Vorgehensweisen bei der Probenvorbereitung getestet. Der zu benetzende Objektträger wurde in einem speziellen Dip-Coater kurzzeitig in die Festigerlösung getaucht und mit einer definierten Geschwindigkeit langsam wieder herausgeholt.

Alternativ dazu wurde die Lösung zunächst auf den Objektträger getropft und anschließend langsam mit einem zweiten Objektträger glatt gestrichen. Beide Verfahren ergaben zunächst einheitliche, glatte Filme, doch bereits nach wenigen Minuten zogen sich diese unterschiedlich stark zusammen. Zudem wird im Falle der Dip-Coater-Methode sehr viel Festigerlösung benötigt. Alternativ wurde versucht, die Oberflächeneigenschaften des Objektträgers vor dem Aufbringen des Festigers durch

eine Elektronenbestrahlung zu verändern. In vielen Fällen erreicht man auf diese Weise beim anschließenden Auftragen einer hydrophilen Substanz eine erheblich verbesserte Benetzung des Objektträgers.¹ Die Erprobung dieser Strategie belegt zweierlei: Zum einen wird zur Aushärtung dünner Schichten offensichtlich mehr Energie benötigt als es bei Tropfen der Fall ist. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich an dem ungünstigeren Verhältnis vom Volumen zur Oberfläche, die in Kontakt zum inhibierendem Sauerstoff ist. Die durch Bestrahlung vorbehandelten Objektträger weisen zwar eine leicht verbesserte Benetzbarkeit auf, doch auch hier kontrahieren die aufgetragenen Filme noch vor Erreichen der Elektronenquelle. Zu vielversprechenden Resultaten führte schließlich eine saure Reinigung der Objektträger. Hierbei wurden die Gläser in einem Bad aus destilliertem Wasser, Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid bei 80 °C gereinigt und im Stickstoffstrom getrocknet. Das Auftragen der Methacrylatmischungen folgte unmittelbar der Reinigung.

Die Bestrahlung der auf diese Weise präparierten Proben lieferte in den meisten Fällen flache, glatte Polymerfilme, die anschließend unter dem Mikroskop betrachtet und mittels AFM analysiert wurden. Gegenstand dieser Untersuchungen waren zwei HEMA/GMA-Mischungsreihen, von denen eine mit je 20 % Wasser angesetzt wurde. Die Mikroskopaufnahmen der resultierenden Polymerfilme lassen erkennen, dass ein hoher HEMA-Anteil (80 % und mehr) in der Formulierung besonders unebene Filme mit wellenartig strukturierten Oberflächen ergibt (Abb. 3). Offensichtlich neigt HEMA im Zuge des Polymerisationsprozesses stark zur Schrumpfung, während GMA im Volumen stabil bleibt. Verglichen mit Wasser, das bekanntermaßen als Weichmacher wirkt, mildert GMA die durch HEMA verursachten Verformungserscheinungen sogar noch effektiver ab (vgl. Proben b und h, Abb. 3).

Bei einem Zusatz von 20 % Wasser zur Festigermischung, was für Konservierungsarbeiten gealterter Lackschichten erforderlich ist, sind ebene Polymerfilme bereits ab

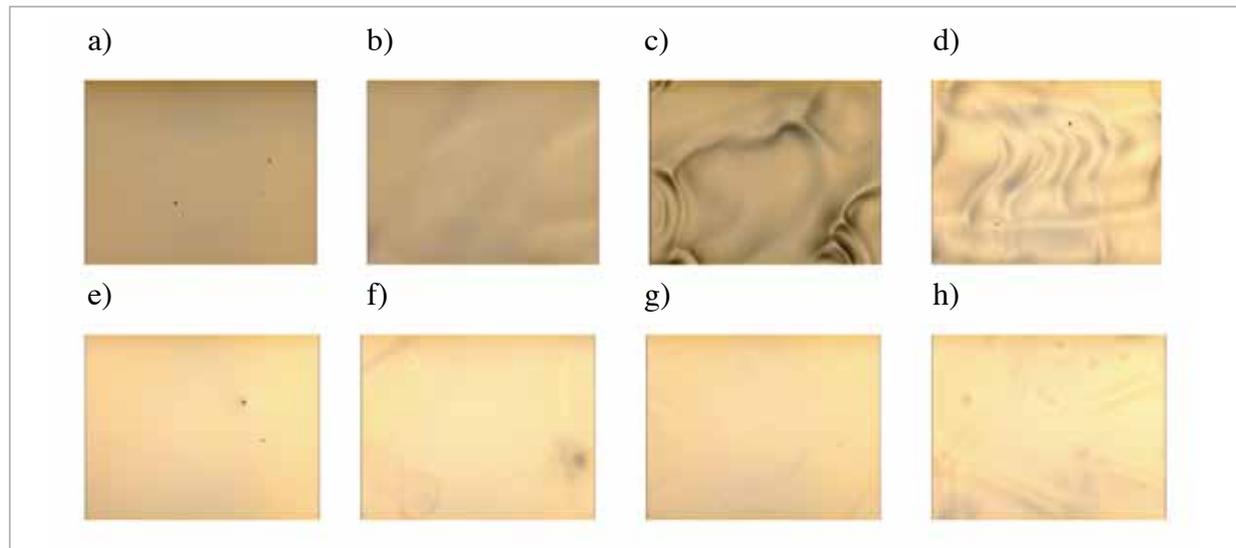
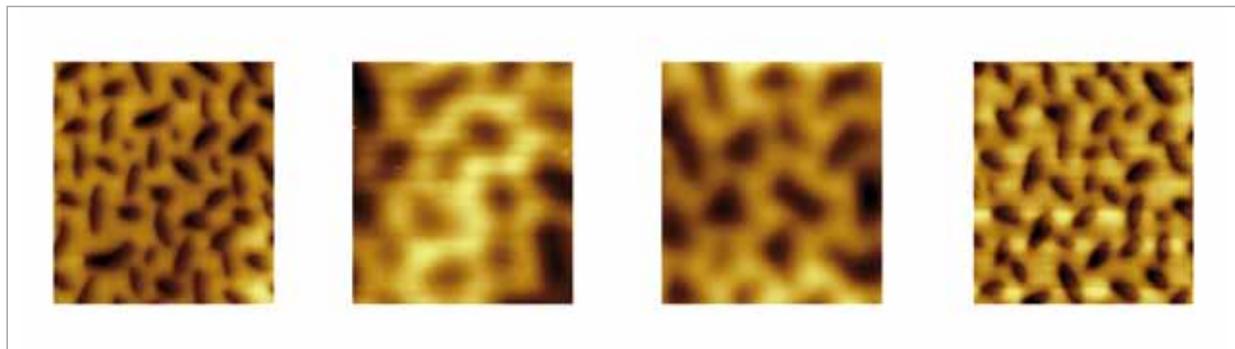


Abb. 3 | Mikroskopie ($4.0 \times 3.0 \text{ mm}^2$) einiger hergestellter Polymerfilme; oben: HEMA/GMA-Reihe ohne Wasser (65/35, 80/20, 90/10, 100/0), unten: Reihe mit Wasser (52/28/20, 64/16/20, 72/8/20, 80/20)

Abb. 4 | AFM-Topographie ($80 \times 80 \mu\text{m}$) einiger hergestellter Polymerfilme; HEMA/GMA/Wasser-Mischungen (80/0/20, 52/28/20, 40/40/20, 0/80/20)



einem HEMA/GMA-Verhältnis von 80/20 zugänglich. Die uneingeschränkte Eignung der durch vorhergehende Experimente dieser Arbeit als optimal befundene 50/50-Mischung der beiden Monomere wird somit auch hier bestätigt.

Die AFM-Aufnahmen aller Polymerfilme zeigen ähnliche Unebenheiten ihrer Oberflächen. Es sind lediglich geringe Unterschiede in der Form und Verteilungsdichte dieser Unregelmäßigkeiten erkennbar (Abb. 4).

Im Vergleich zur zuvor untersuchten tropfenförmigen Probe sind die Strukturen allerdings etwa doppelt so groß und dichter verteilt. Eine dickere Festigerschicht begünstigt offenbar eine gleichmäßigere Polymerisation.

Molekulargewicht, Polymerisationsumsatz und Aushärtebedingungen

Da die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Polymere und Copolymere in keinem der herkömmlichen Lösungsmittel löslich sind, können Standardtechniken zur Molekulargewichtsbestimmung wie GPC und $^1\text{H-NMR}$ nicht angewendet werden. Es sind lediglich Verfahren von Nutzen, die an Feststoffen durchgeführt werden können und quantitative Aussagen über die gemessenen Proben erlauben. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von gemörserten Proben können beispielsweise problemlos aufgenommen und eindeutig qualitativ ausgewertet werden, sie liefern jedoch keine Informationen über das Verhältnis der Komponenten zuein-

ander. Diese Aussagen können theoretisch mit Hilfe der Feststoff- ^1H -NMR-Spektroskopie getroffen werden. Die Spektren zeigen jedoch extrem breite Signale, die ineinander verlaufen und eine Interpretation unmöglich machen.

Die MALDI-Spektrometrie wird üblicherweise auf Flüssigkeiten angewendet, doch neuere Experimente mit spezieller Probenpräparation zeigen, dass sich einige unlösliche Polymere ebenfalls analysieren lassen. Hierzu müssen die Proben zusammen mit einer Matrix wie z.B. 2,5-Dihydroxybenzoesäure (DHB) zu feinem Pulver verarbeitet und anschließend zu Pillen gepresst werden. Diese werden dann auf einer MALDI-Probenplatte platziert und ausgemessen. Insbesondere unlösliche Polyamide mit Molekulargewichten bis zu ca. 8000 g/mol konnten auf diese Weise erfolgreich analysiert werden.² Die Anwendung der Methode auf die in dieser Arbeit relevanten unlöslichen Polymere lieferte jedoch keine brauchbaren Ergebnisse. Eventuell liegt der Grund in der glasartigen Konsistenz der Substanzen, die sich lediglich zu relativ grobem Pulver verarbeiten lassen. Dadurch ist die Vermischung mit der Matrix nicht optimal und die Ionisation der Proben erschwert. Auch eine Zugabe von Silberacetat, welches üblicherweise die Ionisation von besonders schweren Molekülen erleichtert, führte in diesem Fall nicht zum Erfolg.

Die IR-Spektroskopie ist prinzipiell gut geeignet zur Analyse von Feststoffen, und auch quantitative Messungen sind mit ihr möglich. Das Molekulargewicht einer Probe ist zwar nicht feststellbar, doch der Polymerisationsumsatz kann in vielen Fällen bestimmt werden. Dazu müssen die erhaltenen Spektren auf ein konstantes Signal normiert werden, das sowohl im Monomer als auch im Polymer vorhanden ist. Im vorliegenden Fall ist die $-\text{CH}_2\text{-H}$ -Valenzschwingung der Methylgruppe bei 2957 cm^{-1} gut geeignet. Zusätzlich benötigt man je ein spezifisches Signal des Monomeren und des Polymeren. Sowohl HEMA als auch GMA weisen bei 814 cm^{-1} eine Schwingung der Doppelbindung auf, während die neu entstandene Methylengruppe im Polymer der Bande bei 748 cm^{-1} entspricht. In der Praxis

erwies sich ein quantitativer Vergleich des Signals der Methylgruppe mit dem der Methylen-Gruppe des Polymers als nicht durchführbar, da die Basislinie aufgrund der breiten, stark überlappenden Banden gestört ist. Dadurch sind die erhaltenen Werte stets mit großen Fehlern behaftet und nicht miteinander in Beziehung zu setzen. Flüssige und gelartige Proben hingegen können leicht quantitativ analysiert werden. Die beiden spezifischen Signale bei 814 cm^{-1} (CC-Doppelbindung) und bei 2957 cm^{-1} (Methylgruppe), die sowohl in den Spektren von HEMA als auch in denen von GMA deutlich erkennbar sind, können zur Berechnung des Reaktionsumsatzes herangezogen werden. Hierzu wurde für beide Monomere zunächst der Quotient der signifikanten Absorptionswerte gebildet (A_{814}/A_{2957}) und mit dem Polymerisationsumsatz $U = 0\%$ gesetzt, da in den Reinsubstanzen 0% Polymer enthalten ist. Für HEMA ergibt sich hier ein Wert von 0,9802 und für GMA 1,0657. Definitionsgemäß ist ein Umsatz von 100% ($U = 100\%$) erreicht, sobald keine Absorption bei 814 cm^{-1} mehr auftritt, also $A_{814}/A_{2957} = 0$ ergibt. Unter der Annahme, dass die gemessenen Absorptionsverhältnisse direkt proportional zu den entsprechenden Polymerisationsumsätzen sind, wurde aus den beiden Grenzwerten jeweils eine Eichskala erstellt. Zur Evaluierung der Aussagekraft der Methode wurden die beiden Monomere HEMA und GMA zunächst thermisch polymerisiert (6 ppm AIBN, 68°C), wobei alle 3 Min. (bzw. 5 Min. im Fall von GMA) Proben entnommen, abgekühlt und mittels IR ausgemessen wurden. Anhand dieser Daten ist erkennbar, dass die Polymerisation zunächst langsam anläuft (Induktionsperiode) und dann kontinuierlich beschleunigt (Abb. 5 links).

Allerdings lässt sich der Reaktionsfortschritt lediglich bis zu einem Polymerisationsumsatz von ca. 16% (HEMA) bzw. 12% (GMA) verfolgen. Zu diesem Zeitpunkt weisen die Proben eine gelartige Konsistenz auf und werden anschließend sehr schnell glasartig fest. Als Konsequenz ist das Signal der Doppelbindung nicht mehr scharf erkennbar, da das Methylen-signal des Polymers im Spek-

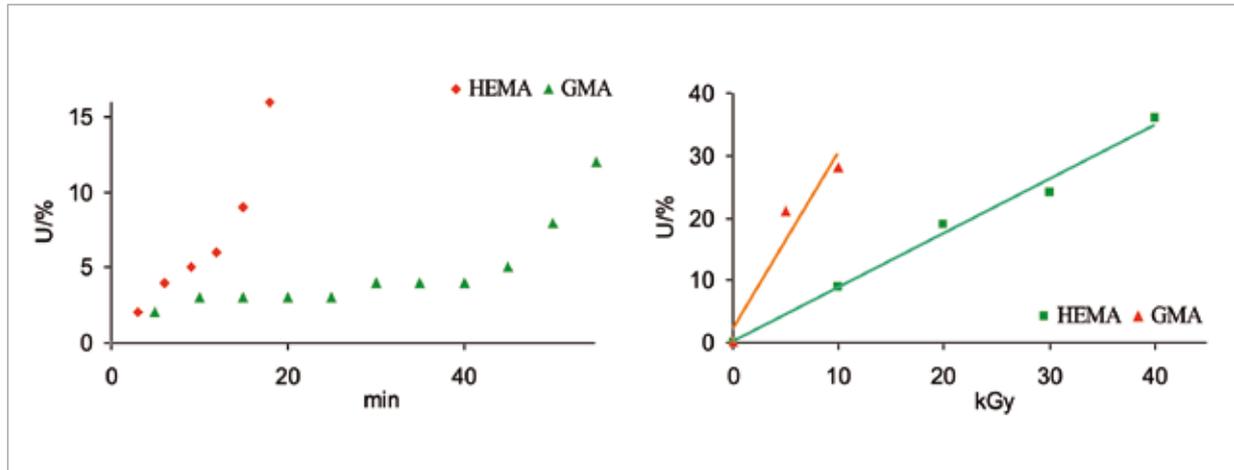


Abb. 5 | Verfolgung der Polymerisationen von HEMA bzw. GMA mittels IR-Spektroskopie; links: thermisch; rechts: elektronenstrahlinduziert

trum dominiert. Dieses lässt sich nicht mehr mit den vorherigen Messungen in Beziehung setzen.

Die erstellten Eichskalen für den Polymerisationsprozess wurden im nächsten Schritt zur Bestimmung der Umsätze von HEMA- und GMA-Proben verwendet, die mittels Elektronenstrahlen unvollständig gehärtet wurden (Abb. 21 rechts). Dabei waren Reaktionsumsätze von bis zu 36 % (bzw. 28 % im Fall von GMA) IR-spektroskopisch feststellbar, Proben mit höheren Umsätzen ergaben aus den oben genannten Gründen keine eindeutig interpretierbaren Spektren.

Im untersuchten Bereich zeigen die Messergebnisse eine nahezu lineare Abhängigkeit des jeweiligen Reaktionsumsatzes von der Bestrahlungsdosis, wobei für GMA lediglich drei Werte zur Verfügung stehen und daher nur eine Aussage unter Vorbehalt erlauben.

Prinzipiell eignet sich auch die UV/VIS-Spektroskopie sehr gut zum Verfolgen von Reaktionen, da eine automatische, regelmäßige Spektrenaufnahme der reagierenden Probe eingestellt werden kann. GARCIA et al. haben auf diese Weise die Polymerisationen einiger hydrophiler Methacrylate verfolgt und scheinbar die Kinetik aufgeklärt.³ Dabei wurde ein Signal bei 280 nm beobachtet, was der nicht-konjugierten Carbonylbindung entsprechen sollte und mit Fortschreiten der Reaktion abnahm. Dieses Ergebnis konnte in der vor-

liegenden Arbeit nicht bestätigt werden. Die Signale der konjugierten und der nicht-konjugierten Carbonylbindung sind sehr breit und liegen zu nahe aneinander, um sie einzeln zu verfolgen. Sie liegen beide zwischen 210 und 240 nm, bei 280 nm konnte kein Signal beobachtet werden. Vermutlich wurde in der Arbeit von Garcia et al. das Signal eines Stabilisators oder einer Verunreinigung verfolgt.

Ein wichtiges Ergebnis aus den thermischen Polymerisationsansätzen mit HEMA und GMA bleibt festzuhalten: Das neue Monomer GMA wird unter den oben beschriebenen Bedingungen erst nach 60 Min, fest, während die Reaktion bei HEMA lediglich 20 Min, dauert. Eine 50/50-Mischung der beiden Monomere benötigt für die Polymerisation 30 Min.

Diese Tatsache steht im Gegensatz zum Verlauf der elektroneninduzierten Polymerisation, bei der GMA wesentlich schneller aushärtet (gemessen an der benötigten Elektronendosis) als es bei HEMA der Fall ist. Während für die Festigung des ersteren 20 kGy ausreichen, erfordert letzteres eine Energiedosis von 70 kGy.

Obwohl es sich bei beiden Reaktionswegen um radikalische Polymerisationen handeln sollte, verlaufen sie kinetisch exakt gegensätzlich. Diese Beobachtungen legen die Vermutung nahe, dass die beiden Prozesse nach unterschiedlichen Mechanismen verlaufen. Dies soll im Folgenden näher untersucht werden.

R-Parameter und Polymerisationsmechanismus

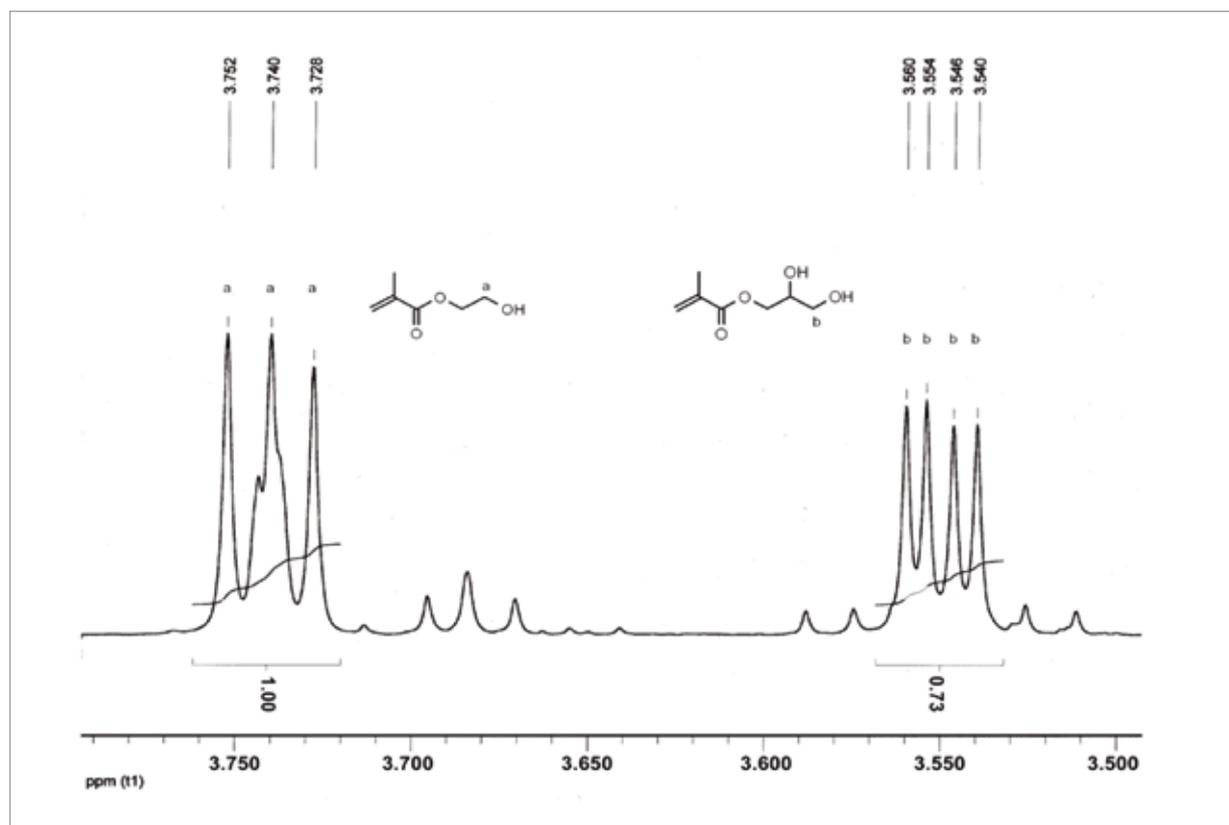
Copolymere aus HEMA und GMA sind bisher in der Literatur spärlich beschrieben. Es finden sich lediglich vereinzelte Informationen in medizinischen Fachzeitschriften, wo diese Copolymere als innovatives Kontaktlinsenmaterial für besonders trockene Augen beschrieben werden.⁴ Die Einbaugeschwindigkeiten (R-Parameter) der Monomere während der Copolymerisation sind nicht bekannt.

Für den qualitativen Vergleich von R-Parametern und der damit verbundenen Einordnung der Reaktionsmechanismen reicht die Aufstellung von einfachen Copolymerisationsdiagrammen aus.⁵ Hierzu wurden zunächst mehrere HEMA/GMA-Mischungen bekannter Zusammensetzung bis zu einem geringen Umsatz (maximal 5 %) polymerisiert. Dabei wurden zwei Initiierungsvarianten angewendet: Ein Teil der Ansätze wurde mit einer geringen Elektronenstrahldosis (5-20 kGy) bestrahlt, während der andere Teil mit einem Radikalstarter (DBPO oder AIBN) versetzt und weni-

ge Minuten lang auf 60–70 °C erhitzt wurde. Anschließend wurde die Zusammensetzung des jeweils resultierenden Reaktionsgemisches mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie sowie der Gaschromatographie (GC) bestimmt. Die CH₂OH-Gruppe von HEMA liefert im ¹H-NMR-Spektrum ein Triplett bei 3,74 ppm, während sich diejenige des GMA als ein Doppelduplett bei 3,55 ppm zeigt. Somit lassen sich die beiden Monomere eindeutig voneinander unterscheiden und durch Integration und Vergleich der genannten Signale kann ihr Verhältnis berechnet werden. In Abbildung 6 ist der entsprechende ¹H-NMR-Ausschnitt einer HEMA/GMA-Mischung mit ca. 50 Vol.% HEMA dargestellt. Durch den Vergleich der beiden gezeigten Integrale ergibt sich das Stoffmengenverhältnis des Gemisches zu 58 % HEMA und 42 % GMA.

Im Gaschromatogramm ergeben die beiden Methacrylate ebenfalls zwei eindeutig voneinander unterscheidbare Signale, die durch Integration direkt die Zusammensetzung des Gemisches in Prozent wiedergeben. Die ver-

Abb. 6 | Ausschnitt aus einem ¹H-NMR-Spektrum einer HEMA/GMA-Mischung



wendeten Monomere müssen hierbei sehr sauber sein, da zusätzliche Peaks im Spektrum die Ergebnisse verfälschen können. Die IR-Spektroskopie erwies sich an dieser Stelle als nicht geeignet, da sich hier die spezifischen Signale für HEMA und GMA überlagern; eine Bestimmung des Mengenverhältnisses der Komponenten ist dadurch nicht möglich.

Anhand der ermittelten Werte wurden die Zusammensetzungen der jeweils gebildeten Polymere berechnet und in Copolymerisationsdiagrammen zusammengetragen (Abb. 7 und 8). Darin wird jeweils der Anteil eines Monomers im Ausgangsgemisch gegen seinen Anteil im resultierenden Polymer aufgetragen.

Ein ideales Copolymerisationsverhalten

zeichnet sich durch den statistischen Einbau der Monomere entsprechend ihrer Konzentrationen aus. Die R-Parameter der Komponenten sind dann gleich groß und betragen beide 1. Im Fall der Copolymerisation von HEMA mit GMA weichen die Ergebnisse bei beiden Initiierungsarten etwas vom idealen Verhalten ab. Während der thermischen Polymerisation zeigt sich bei allen Anfangskonzentrationen ein leicht bevorzugter Einbau von HEMA, was einen Polymeraufbau mit längeren HEMA-Blöcken zur Folge hat ($r_{\text{HEMA}} > 1$; $r_{\text{GMA}} < 1$). Die elektroneninduzierte Variante liefert dagegen stets Polymere mit etwas erhöhtem GMA-Anteil ($r_{\text{HEMA}} < 1$; $r_{\text{GMA}} > 1$). Zur genaueren Bestimmung der R-Parameter gibt

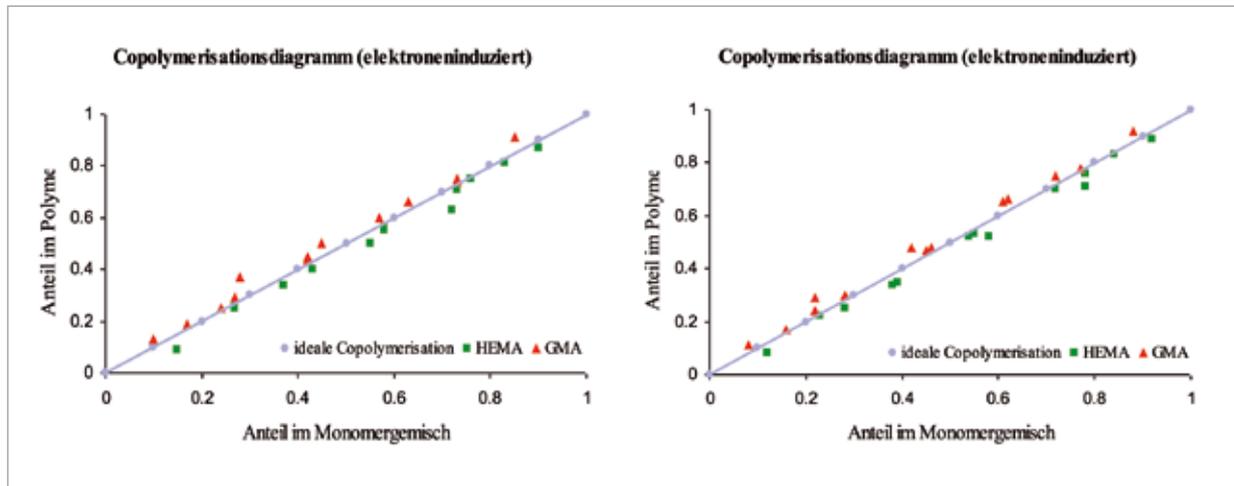
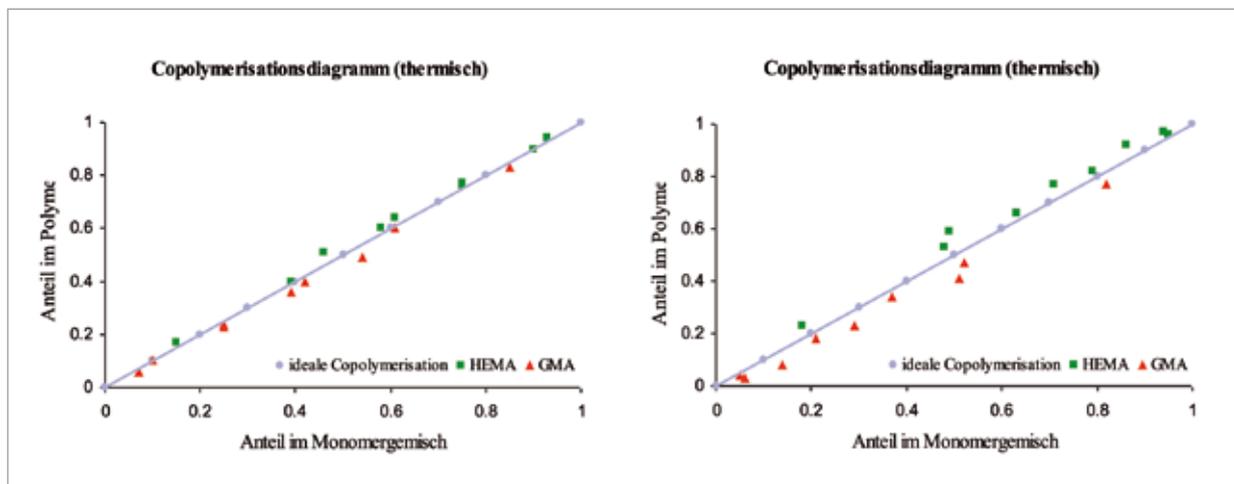


Abb. 7 | Copolymerisationsdiagramme der thermischen Polymerisation von HEMA mit GMA; links: Werte laut 1H-NMR-Spektroskopie; rechts: Werte laut Gaschromatographie

Abb. 8 | Copolymerisationsdiagramme der elektroneninduzierten Polymerisation von HEMA mit GMA; links: Werte laut 1H-NMR-Spektroskopie; rechts: Werte laut Gaschromatographie



es mehrere Strategien, die alle auf einer Linearisierung der allgemeinen Copolymerisationsgleichung (Gl. 1) basieren.⁵

$$\frac{d[\text{GMA}]/d[\text{HEMA}]}{(1+r_{\text{HEMA}}[\text{HEMA}]/[\text{GMA}])} = \frac{(1+r_{\text{GMA}}[\text{GMA}]/[\text{HEMA}])}{(1+r_{\text{HEMA}}[\text{HEMA}]/[\text{GMA}])} \quad (\text{Gl. 1})$$

[GMA] = Konz. GMA
[HEMA] = Konz. HEMA,
r = R-Parameter

In der vorliegenden Arbeit erfolgte die Auswertung der Daten nach Fineman und Ross.⁶ Dabei wird die Copolymerisationsgleichung (Gl. 1) so umgeformt, dass die beiden R-Parameter Steigung und Achsenabschnitt einer Geraden zuzuordnen sind. Da im Allgemeinen die Steigung genauer zu bestimmen ist als der Achsenabschnitt, werden für die graphische Auswertung zwei Geradengleichungen (Gl. 2 und Gl. 3) verwendet, die die gesuchten R-Parameter jeweils als Steigung wiedergeben.

$$\frac{[(\text{MH mG})/(\text{MG mH})](\text{mH/mG} - 1)}{(\text{MH}^2 \text{ mG} / \text{MG}^2 \text{ mH}) - r_{\text{GMA}}} = r_{\text{HEMA}} \quad (\text{Gl. 2})$$

$$\frac{(\text{mH/mG} - 1)(\text{MG/MH})}{(\text{mH MG}^2)/(\text{mG MH}^2)} = r_{\text{GMA}} + r_{\text{HEMA}} \quad (\text{Gl. 3})$$

MH = HEMA-Anteil im Monomergemisch
MG = GMA-Anteil im Monomergemisch
mH = HEMA-Anteil im Polymer
mG = GMA-Anteil im Polymer

Trägt man nun $[(\text{MH mG})/(\text{MG mH})] (\text{mH/mG} - 1)$ gegen $(\text{MH}^2 \text{ mG} / \text{MG}^2 \text{ mH})$ bzw. $(\text{mH/mG} - 1) (\text{MG/MH})$ gegen $(\text{mH MG}^2)/(\text{mG MH}^2)$ auf und verwendet dafür sowohl die mittels ¹H-NMR- als auch die mittels GC-Analysen erhaltenen Werte, ergeben sich insgesamt acht Geraden (Abb. 9).

Eine Übersicht der Steigungen der Ausgleichsgeraden ist in Tabelle 1 aufgeführt. Fasst man die Ergebnisse aus beiden Messmethoden (¹H-NMR- und GC-Analyse) zusammen, berechnen sich die Copolymerisationsparameter der beiden Monomere HEMA

und GMA zu 1,25 und 0,81 für die thermische Polymerisation bzw. zu 0,72 und 1,45 für die elektroneninduzierte Variante.

Tab. 1 | R-Parameter von HEMA und GMA

	rHEMA	rGMA
thermische Polymerisation	1,11 (NMR) 1,39 (GC)	0,85 (NMR) 0,76 (GC)
elektroneninduzierte Polymerisation	0,74 (NMR) 0,70 (GC)	1,46 (NMR) 1,44 (GC)

Die unterschiedlichen Einbauverhältnisse der Monomere je nach Initiierung der Reaktion können auf unterschiedliche Polymerisationsmechanismen hinweisen. Dass die mit AIBN gestartete Polymerisation von Methacrylaten nach einem klassischen Radikalkettenmechanismus verläuft, kann als gesichert angenommen werden. Doch während der elektronenstrahlinduzierten Festigung der beiden untersuchten Monomere sind zusätzlich alternative Prozesse denkbar. Untersuchungen ähnlicher Systeme mittels Elektronenpuls-Radiolyse mit optischer Detektion belegen, dass Elektronenstrahlen neben solvatisierten Elektronen eine Reihe von Anionen, Kationen, freien Radikalen sowie Molekülen in angeregtem Zustand erzeugen können.⁷ Diese Vielfalt an reaktiven Spezies bewirkt im Fall von HEMA und GMA offenbar die Bildung hochvernetzter Makromoleküle, wobei auch Pfropfcopolymer-ähnliche Strukturen denkbar sind.

Die Tatsache, dass sämtliche im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Polymere und Copolymere unlöslich sind, stützt die Annahme, dass es sich um einen komplexen Reaktionsverlauf handelt, der in einem stark vernetzten Polymer resultiert.

Eine GPC-Analyse anpolymerisierter, in Dimethylacetamid gelöster Proben ergab zudem sehr breite Polydispersitäten von 19-20, was eindeutig gegen ein definiertes Kettenwachstum spricht. Unter kontrollierten Bedingungen synthetisiertes polyHEMA bzw. polyGMA (anionisch oder kontrolliert radikalisch mittels ATRP) liefert stets lineare, lösliche Polymere mit engen Polydispersitäten.⁸

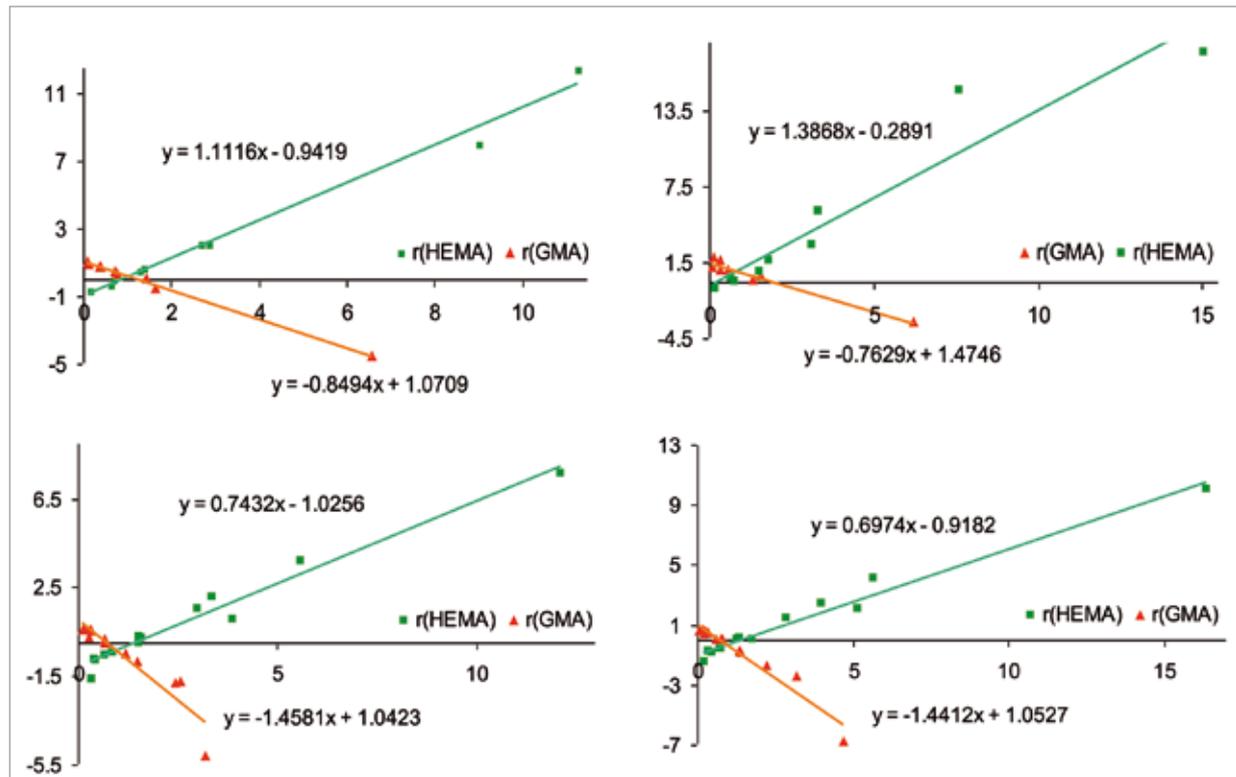


Abb. 9 |

Graphische Ermittlung der R-Parameter nach Fineman und Ross: oben links: thermisch, NMR-Daten; oben rechts: thermisch, GC-Daten; unten links: elektroneninduziert, NMR-Daten; unten rechts: elektroneninduziert, GC-Daten

Anmerkungen

- ¹ DR. U. GOHS, persönliche Mitteilung.
- ² R. SKELTON, F. DUBOIS, R. ZENOBI, *Anal. Chem.* 2000(72), S. 1707–1710.
- ³ F. GARCIA, J.L. DE LA PENA, J.J. DELGANO, N. GARCIA, J. GUZMAN, E. RIANDE, P. CALLE, *Journ. of Polym. Sci.: Part A: Polymer Chemistry* 2001 (39), S. 1843–1853.
- ⁴ Benz Research and Development Cooperation, Informationsblatt.
- ⁵ M. BRAHM, *Polymerchemie kompakt*, Stuttgart/Leipzig 2005.
- ⁶ M. FINEMAN, S.D. ROSS, *J. Polym. Sci.* 1950 (5), S. 259
- ⁷ W. KNOLLE, R. MEHNERT, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1995 (105), S. 154–158 und R. DABESTANI, I.N. IVANOV, in: *Proceedings of 46th International SAMPE Symposium and Exhibition - Society of Advanced Materials and Process Engineering Series*, 2001 (46), S. 2075.
- ⁸ H. ZHANG, E. RUCKENSTEIN, *Macromolecules* 2000 (33), S. 4738–4744 und M. SAVE, J.V.M. WEAVER, S.P. ARMES, *Macromolecules* 2002(35), S. 1152–1159.

Experimentelle Daten

Beata Oginski

Vorbereitung dünner, ebenmäßiger Filme für mikroskopische Aufnahmen und AFM-Untersuchungen

Unmittelbar vor dem Auftragen der Methacrylate wurden die Glasobjektträger 15 Min. bei 80 °C in ein Reinigungsbad aus dest. Wasser (45 ml), 30% Wasserstoffperoxidlösung (70 ml) und konz. Schwefelsäure (16 ml)

gestellt und anschließend mit viel dest. Wasser abgespült. Nach dem Trockenblasen mit Stickstoff wurden die Objektträger in flache Polystyroidosen gelegt, mit Methacrylatmischungen benetzt und mit Elektronen bestrahlt.

IR-Spektren von reinem HEMA bzw. GMA mit den Absorptionen der signifikanten Peaks bei 2954 cm⁻¹ (Methylgruppe) und bei 814 cm⁻¹ (CC-Doppelbindung)

Probe	HEMA [%]	GMA [%]	Wasser [%]	EGDMA [%]	GDMA [%]	Dosis [kGy]
BO186	80	20	0	0	0	60
BO187	65	35	0	0	0	60
BO188	50	50	0	0	0	60
BO189	35	65	0	0	0	60
BO190	20	80	0	0	0	60
BO191	64	16	20	0	0	60
BO192	52	28	20	0	0	60
BO193	40	40	20	0	0	60
BO194	28	52	20	0	0	60
BO195	16	64	20	0	0	60
BO196	90	10	0	0	0	60
BO197	10	90	0	0	0	60
BO198	72	8	20	0	0	60
BO199	8	72	20	0	0	60

H1-H5 – HEMA; G1-G5 – GMA; Q (Abs.) – Quotient der Absorptionen der beiden aufgeführten Peaks: Absorption Doppelbindung / Absorption Methylgruppe; in rot: gemittelte Messwerte

Probe	funkt. Gruppe	Peak [cm ⁻¹]	Absorption	Q (Abs.)
H1	CH ₃	2954.0	0.0291	0.986254296
	C=C	813.7	0.0287	
H2	CH ₃	2954.0	0.0292	0.979452055
	C=C	813.7	0.0286	
H3	CH ₃	2954.0	0.0292	0.979452055
	C=C	813.7	0.0286	
H4	CH ₃	2954.0	0.0294	0.969387755
	C=C	813.7	0.0285	
H5	CH ₃	2954.0	0.0293	0.986348123
	C=C	813.7	0.0289	
G1	CH ₃	2954.0	0.0278	1.064748201
	C=C	813.7	0.0296	
G2	CH ₃	2954.0	0.0277	1.068592058
	C=C	813.7	0.0296	
G3	CH ₃	2954.0	0.0277	1.061371841
	C=C	813.7	0.0294	
G4	CH ₃	2954.0	0.0278	1.064748201
	C=C	813.7	0.0296	
G5	CH ₃	2954.0	0.0276	1.06884058
	C=C	813.7	0.0295	
→ HEMA	CH ₃	2954.0	0.06454	0.9802
	C=C	813.7	0.02866	
→ GMA	CH ₃	2954.0	0.04022	1.0657
	C=C	813.7	0.02954	

Aus den Messwerten ergibt sich für HEMA und GMA jeweils eine Eichskala der Absorptionsverhältnisse Q(Abs.) zur Bestimmung der Polymerisationsgrade. Für HEMA reicht die Skala von 0.9802 (U = 0%) bis 0 (U = 100%) und für GMA entsprechend von 1.0657 (U = 0%) bis 0 (U = 100%).

Verfolgung der thermischen Polymerisation von HEMA bzw. GMA mittels IR-Spektroskopie

Es wurde 1 ml HEMA bzw. 1 ml GMA mit je 4–5 mg AIBN in ein offenes RG gegeben

und bei 68°C polymerisiert. Alle 3 Min. (bzw. 5 Min.) wurde eine Probe des Reaktionsgemisches entnommen und mittels IR-Spektroskopie ausgemessen. Die Spektren wurden zunächst von Transmission in Absorption umgerechnet und die entsprechenden Werte für die beiden signifikanten Peaks bei 2954 cm⁻¹ (Methylgruppe) und bei 814 cm⁻¹ (CC-Doppelbindung) dokumentiert. Die zugehörigen Polymerisationsumsätze berechnen sich aus:

$$U = (0.9802 - Q(\text{Abs.})) / 0.0098 \quad (\text{für HEMA})$$

$$U = (1.0657 - Q(\text{Abs.})) / 0.0107 \quad (\text{für GMA})$$

a) Q (Abs.) – Quotient der Absorptionen der beiden aufgeführten Peaks: Abs. Doppelbindung / Abs. Methylgruppe; b) U – Polymerisationsumsatz; 3'-21' – Reaktionszeit in Minuten

Probe	funkt. Gruppe	Peak [cm ⁻¹]	Absorption	Q (Abs.) ^{a)}	U [%] ^{b)}
HEMA, 3'	CH ₃	2954.0	0.0292	0.9586	2
	C=C	813.7	0.0280		
HEMA, 6'	CH ₃	2954.0	0.0297	0.9412	4
	C=C	813.7	0.0280		
HEMA, 9'	CH ₃	2954.0	0.0245	0.9312	5
	C=C	813.7	0.0228		
HEMA, 12'	CH ₃	2954.0	0.0231	0.9214	6
	C=C	813.7	0.0213		
HEMA, 15'	CH ₃	2954.0	0.0214	0.8920	9
	C=C	813.7	0.0191		
HEMA, 18'	CH ₃	2954.0	0.0277	0.8231	16
	C=C	813.7	0.0228		
HEMA, 21'	CH ₃	2954.0		Probe ist fest!	
	C=C	813.7			

a) Q (Abs.) – Quotient der Absorptionen der beiden aufgeführten Peaks: Abs. Doppelbindung / Abs. Methylgruppe; b) U – Polymerisationsumsatz; 5'-60' – Reaktionszeit in Minuten

Probe	funkt. Gruppe	Peak [cm ⁻¹]	Absorption	Q (Abs.) ^{a)}	U [%] ^{b)}
GMA, 5'	CH ₃	2954.0	0.0281	1.0427	2
	C=C	813.7	0.0293		
GMA, 10'	CH ₃	2954.0	0.0281	1.0356	3
	C=C	813.7	0.0291		
GMA, 15'	CH ₃	2954.0	0.0281	1.0320	3
	C=C	813.7	0.0290		
GMA, 20'	CH ₃	2954.0	0.0280	1.0321	3
	C=C	813.7	0.0289		
GMA, 25'	CH ₃	2954.0	0.0278	1.0323	3
	C=C	813.7	0.0287		
GMA, 30'	CH ₃	2954.0	0.0275	1.0254	4
	C=C	813.7	0.0282		
GMA, 35'	CH ₃	2954.0	0.0278	1.0216	4
	C=C	813.7	0.0284		
GMA, 40'	CH ₃	2954.0	0.0278	1.0216	4
	C=C	813.7	0.0284		
GMA, 45'	CH ₃	2954.0	0.0276	1.0145	5
	C=C	813.7	0.0280		
GMA, 50'	CH ₃	2954.0	0.0277	0.9819	8
	C=C	813.7	0.0272		
GMA, 55'	CH ₃	2954.0	0.0278	0.9388	12
	C=C	813.7	0.0261		
GMA, 60'	CH ₃	2954.0		Probe ist fest!	
	C=C	813.7			

Verfolgung der elektroneninduzierten Polymerisation von HEMA bzw. GMA mittels IR-Spektroskopie

a) Q (Abs.) – Quotient der Abs. der beiden Peaks: Abs. Doppelb./Abs. Methylgr.; b) U – Polymerisationsumsatz

Monomer	Dosis [kGy]	Peak [cm ⁻¹]	Absorption	Q (Abs.) ^{a)}	U [%] ^{b)}
HEMA	10	2954	0.0244	0.8900	9
		813.7	0.0217		
HEMA	20	2954	0.0263	0.7985	19
		813.7	0.0210		
HEMA	30	2954	0.0305	0.7443	24
		813.7	0.0277		
HEMA	40	2954	0.0317	0.6278	36
		813.7	0.0199		
HEMA	50	2954		Nicht mehr messbar!	
		813.7			
GMA	5	2954	0.0224	0.8527	21
		813.7	0.0191		
GMA	10	2954	0.0269	0.7695	28
		813.7	0.0207		
GMA	15	2954		Nicht mehr messbar!	
		813.7			

Thermisches Anpolymerisieren von HEMA/ GMA-Mischungen

Es wurde je 1 ml Lösung mit 5–6 mg AIBN bzw. 10 mg DBPO in ein verschlossenes Gläschen gegeben und das Gemisch wenige Minuten in ein auf 70 °C vorgeheiztes Ölbad gestellt. Vor dieser Behandlung wurden die

Zusammensetzungen der Lösungen mittels GC und ¹H-NMR bestimmt. Die anpolymerisierten Proben wurden im Eisbad abgekühlt und anschließend abermals analysiert.

* Diese Probe ist fest geworden und konnte nicht weiter analysiert werden

Probe	Verhältnis HEMA/GMA [Vol.%]	Verhältnis HEMA/ GMA laut GC	Verhältnis HEMA/ GMA laut NMR	Behandlung	Reaktions- gemisch laut GC	Reaktions- gemisch laut NMR
BO168	10 / 90	18 / 82	15 / 85	10 mg DBPO; 7 min	13 / 87	13 / 87
BO169	30 / 70	39 / 61	39 / 61	10 mg DBPO; 7 min	43 / 57	38 / 62
BO170	50 / 50	71 / 29	58 / 42	10 mg DBPO; 6 min	65 / 35	56 / 44
BO171	70 / 30	86 / 14	75 / 25	10 mg DBPO; 5 min	80 / 20	73 / 27
BO172	90 / 10	94 / 6	90 / 10	8 mg AIBN; 5 min	91 / 9	90 / 10
BO173*	10 / 90	10 / 90	13 / 87	8 mg AIBN; 3 min		
BO174	30 / 70	49 / 51	46 / 54	8 mg AIBN; 3 min	39 / 61	41 / 59
BO175	50 / 50	63 / 37	61 / 39	8 mg AIBN; 3 min	60 / 40	58 / 42
BO176	70 / 30	79 / 21	75 / 25	8 mg AIBN; 3 min	76 / 24	74 / 26
BO177	90 / 10	95 / 5	93 / 7	8 mg AIBN; 2 min	94 / 6	92 / 8

Daten für die Ermittlung der R-Parameter der thermischen Copolymerisation nach Fineman und Ross

a) MH – HEMA-Anteil im Monomergemisch; b) mH – HEMA-Anteil im Polymer; c) MG – GMA-Anteil im Monomergemisch; d) mG – GMA-Anteil im Polymer

M_H^a (NMR)	m_H^b (NMR)	M_G^c (NMR)	m_G^d (NMR)	M_H^a (GC)	m_H^b (GC)	M_G^c (GC)	m_G^d (GC)
0.15	0.17	0.85	0.83	0.18	0.23	0.82	0.77
0.39	0.4	0.61	0.6	0.48	0.53	0.52	0.47
0.58	0.6	0.42	0.4	0.71	0.77	0.29	0.23
0.75	0.77	0.25	0.23	0.86	0.92	0.14	0.08
0.9	0.9	0.1	0.1	0.94	0.97	0.06	0.03
0.46	0.51	0.54	0.49	0.49	0.59	0.51	0.41
0.61	0.64	0.39	0.36	0.63	0.66	0.37	0.34
0.75	0.76	0.25	0.24	0.79	0.82	0.21	0.18
0.93	0.94	0.07	0.06	0.95	0.96	0.05	0.04

Elektroneninduziertes Anpolymerisieren von HEMA/GMA-Mischungen

Vor der Bestrahlung wurden die Zusammensetzungen der Lösungen mittels GC und ¹H-NMR bestimmt. Anschließend wurden je 50 µl der Mischungen auf Glasobjektträger getropft und mit Elektronen bestrahlt. Die anpolymeri-

sierten Proben wurden zum Transport von der Anlage in Gläschen umgefüllt und anschließend erfolgte die Analyse der Reaktionsgemische mittels GC und ¹H-NMR.

Probe	Verhältnis HEMA/GMA [Vol.%]	Verhältnis HEMA/GMA laut GC	Verhältnis HEMA/GMA laut NMR	Dosis [kGy]	Ergebnis	Reaktionsgemisch laut GC	Reaktionsgemisch laut NMR
BO148	50 / 50	58 / 42	58 / 42	10	gelartig	64 / 36	61 / 39
BO149	66 / 33	78 / 22	72 / 28	10	viskos	85 / 15	81 / 19
BO150	33 / 66	38 / 62	37 / 63	10	gelartig	42 / 58	40 / 60
BO164	75 / 25	78 / 22	76 / 24	20	viskos	80 / 20	77 / 23
BO165	50 / 50	55 / 45	55 / 45	15	gelartig	57 / 43	60 / 40
BO166	25 / 75	28 / 72	27 / 73	10	gallertartig	31 / 69	28 / 72
BO186	80 / 20	84 / 16	83 / 17	20	viskos	85 / 15	85 / 15
BO187	65 / 35	72 / 28	73 / 27	15	hochviskos	74 / 26	75 / 25
BO188	50 / 50	54 / 46	58 / 42	5	hochviskos	56 / 44	60 / 40
BO189	35 / 65	39 / 61	43 / 57	5	gelartig	43 / 57	46 / 54
BO190	20 / 80	23 / 77	27 / 73	5	gallertartig	24 / 76	29 / 71
BO196	90 / 10	92 / 8	90 / 10	20	viskos	95 / 5	93 / 7
BO197	10 / 90	12 / 88	15 / 85	5	gallertartig	16 / 84	21 / 79

Daten für die Ermittlung der R-Parameter der thermischen Copolymerisation nach Fineman und Ross

a) MH – HEMA-Anteil im Monomergemisch; b) mH – HEMA-Anteil im Polymer; c) MG – GMA-Anteil im Monomergemisch; d) mG – GMA-Anteil im Polymer

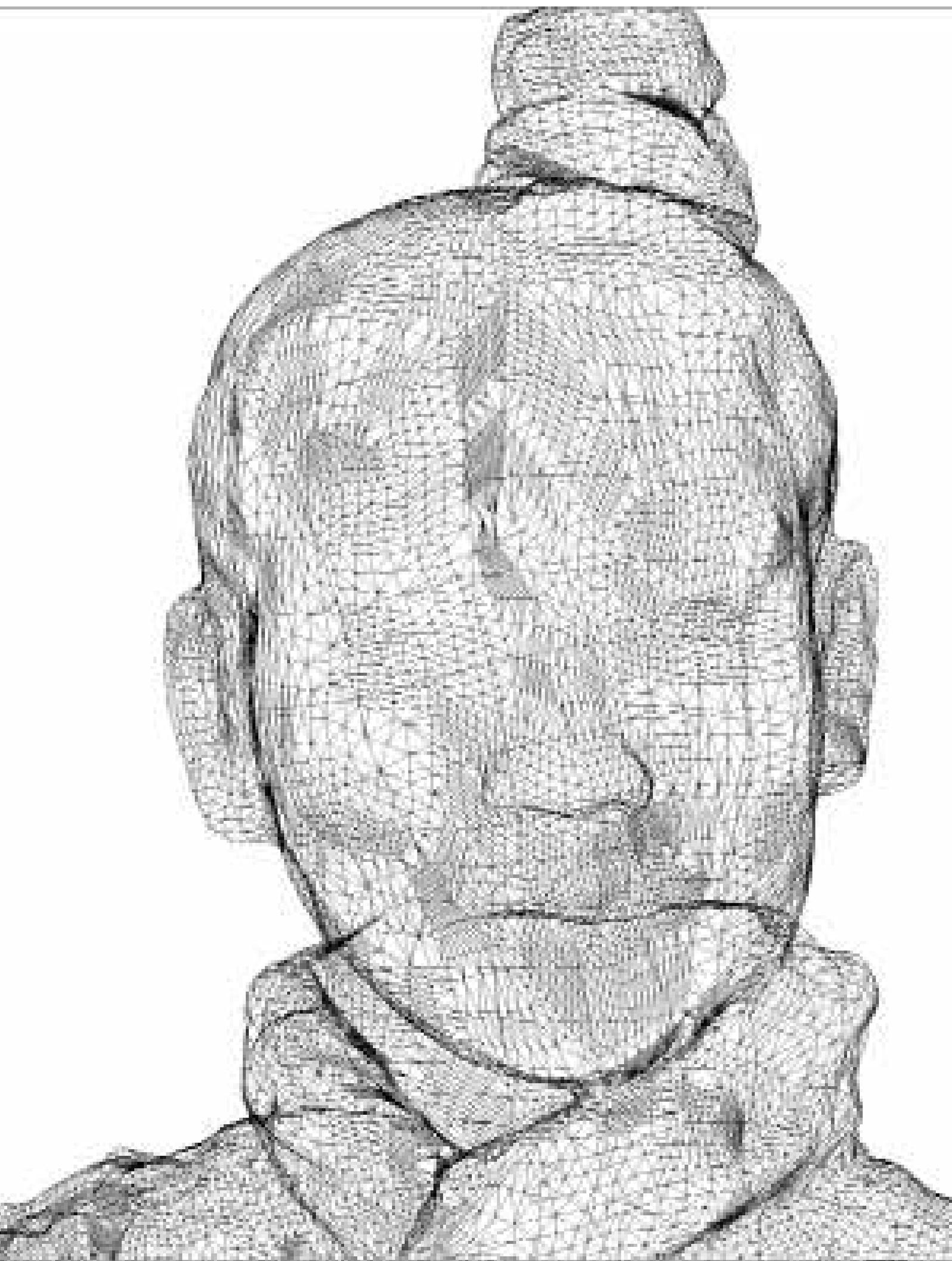
M_H^a (NMR)	m_H^b (NMR)	M_G^c (NMR)	m_G^d (NMR)	M_H^a (GC)	m_H^b (GC)	M_G^c (GC)	m_G^d (GC)
0.58	0.61	0.42	0.39	0.58	0.52	0.42	0.48
0.72	0.81	0.28	0.19	0.78	0.71	0.22	0.29
0.37	0.4	0.63	0.6	0.38	0.34	0.62	0.66
0.76	0.77	0.24	0.23	0.78	0.76	0.22	0.24
0.55	0.6	0.45	0.4	0.55	0.53	0.45	0.47
0.27	0.28	0.73	0.72	0.28	0.25	0.72	0.75
0.83	0.85	0.17	0.15	0.84	0.83	0.16	0.17
0.73	0.75	0.27	0.25	0.72	0.7	0.28	0.3
0.58	0.6	0.42	0.4	0.54	0.52	0.46	0.48
0.43	0.46	0.57	0.54	0.39	0.35	0.61	0.65
0.27	0.29	0.73	0.71	0.23	0.22	0.77	0.78
0.9	0.93	0.1	0.07	0.92	0.89	0.08	0.11
0.15	0.21	0.85	0.79	0.12	0.08	0.88	0.92

GPC-Messungen

Die Monomergemische BO188 (HEMA/GMA 50:50) und BO189 (HEMA/GMA 35:65) wurden mit 15 kGy bzw. 10 kGy bestrahlt und die resultierenden gallertartigen Proben in Dimethylacetamid gelöst. Es folgte eine GPC-Analyse mit Wasser als Lösungsmittel.

Ergebnisse

Probe	M_w / M_n	M_w	M_n
BO188	19.5	195956 Da	10041 Da
BO189	19.9	119684 Da	5987 Da



Vergleich und Diskussion der Aushärtebedingungen unterschiedlicher Methacrylate bei Elektronenbestrahlung

Beata Oginski

Zusammenfassung

Die im Rahmen der Optimierungen der EB-Methode bisher untersuchten Methacrylate wurden bezüglich ihrer Festigungsparameter miteinander verglichen und die Reihe um eine weitere Substanz (Methylmethacrylat, MMA) erweitert. Bestimmte Stoffdaten wie Viskosität, Molekulargewicht und Sauerstoffgehalt wurden zur Erklärung der unterschiedlichen Aushärte Dosen herangezogen. Zudem wurden zwei neue Methacrylate auf der Basis von Kohlenhydraten synthetisiert, die potentielle Haftvermittler darstellen.

Summery

The methacrylates investigated in the context of optimizing the EB-method were compared in terms of their curing parameters and the series was extended by another substance (methyl methacrylate, MMA). Certain data like viscosity, molecular weight and oxygen content were used to explain the different curing energies. Furthermore, two new carbohydrate based methacrylates were synthesized which might be used as adhesives.

Einleitung

Die Tränkung der farbig gefassten Terrakottastücke mit einem polymerisierbaren Festigungsmittel und die anschließende Bestrahlung mit Elektronen haben sich als eine viel versprechende Methode zur Konservierung der Farbfassung erwiesen (EB-Methode, electron beam method).¹ In den letzten Jahren wurde die dazu benötigte Festigerformulierung erfolgreich modifiziert, wobei zwei neue Methacrylate, Glycerolmethacrylat (GMA) und Glycerol-

dimethacrylat (GDMA) eingebracht wurden. Aufgrund der höheren Hydrophilie der neuen Komponenten konnten Austrocknungserscheinungen gefestigter Fragmente minimiert werden. Zudem zeigt der neue Festiger ein höheres Haftvermögen an die Terrakottaoberfläche und erfordert zur elektroneninduzierten Aushärtung 33 % weniger Energie, wodurch die behandelten Kunstwerke einer wesentlich geringeren thermischen Belastung ausgesetzt werden.

Die im Zuge der Optimierungsarbeiten durchgeführten Bestrahlungsexperimente zeigen, dass alle untersuchten Monomere und Quervernetzer zur Aushärtung sehr unterschiedliche Energiedosen benötigen. Ein Verständnis dieser Diskrepanzen wäre für die weitere Forschung nach effektiv härtenden Systemen äußerst hilfreich.

Durchführung und Ergebnisse

Um einen aussagekräftigen Vergleich der Aushärte Daten anstellen zu können, wurde zusätzlich MMA (Methylmethacrylat) mit Elektronen bestrahlt. Da die Substanz äußerst schnell verdunstet, war ihre Bestrahlung nur als Gemisch mit HEMA möglich. Es wurde eine Reihe von Lösungen mit systematisch variiertem MMA/HEMA-Verhältnis angesetzt und die jeweilige Aushärte Dosis bestimmt. Erwartungsgemäß stieg diese mit wachsendem MMA-Anteil exponentiell an, wobei 100 kGy zur Festigung einer MMA/HEMA-Mischung von 90/10 nötig waren (Tab. 1).

Extrapoliert man die Ergebnisse auf reines MMA, ergibt sich eine Energiedosis von mindestens 110 kGy und liegt damit weit über den Werten für die übrigen untersuchten Me-

Tab. 1 | Abhängigkeit der Aushärtedosis vom Verhältnis MMA/HEMA; a) 0 – verdunstet, 1 – flüssig, 2 – viskos, 3 – hochviskos, 4 – flüssig mit wenig festen Stellen, 5 – feste Schicht mit viel flüssigem Film, 6 – fest mit etwas flüssigem Film, 7 – fest

Probe	MMA/ μ l	HEMA/ μ l	20 kGy	30 kGy ^{a)}	60 kGy ^{a)}	70 kGy ^{a)}	80 kGy ^{a)}	90 kGy ^{a)}	100 kGy ^{a)}
BO133	1000	0	0	0	0				
BO134	900	100	1	1	2	2	4	3	7
BO135	800	200	1	1	1	2	4	4	7
BO136	700	300	1	1	2	2	5		
BO137	600	400	1	1	4	5	5		
BO138	500	500	1	1	4	5	6		
BO139	400	600	1	1	4	5	7		
BO140	300	700	1	1	6	5	7		
BO141	200	800	1	1	6	7	7		
BO142	100	900	1	1	6	7	7		
BO143	0	1000	1	1	7	7	7		

thacrylate (Tab. 2). Zusammenfassend lassen sich die bestrahlten Monomere und Quervernetzer nach fallender Aushärtedosis in die folgende Reihenfolge setzen:



Neben der Anzahl reaktiver Doppelbindungen spielen offenbar noch weitere Faktoren eine Rolle, die die Aushärtedosen der bestrahlten Substanzen beeinflussen. Hierzu scheinen die Viskosität und das Molekulargewicht zu zählen. Lässt man den oligomeren Quervernetzer PEGDMA unberücksichtigt, nimmt die benötigte Energie tendenziell mit steigender Viskosität und wachsendem Molekulargewicht des jeweiligen Methacrylats ab. Diese Trends

sind nachvollziehbar: Eine hohe Viskosität schränkt die Mobilität der wachsenden Ketten ein und sorgt lokal für eine beschleunigte Reaktion. Ein höheres Molekulargewicht bewirkt zudem, dass bei gleicher Dosis mehr Energie pro Molekül aufgenommen wird, wodurch die Anzahl der gebildeten Radikale steigt. Eventuell spielt der Sauerstoffanteil der bestrahlten Substanzen ebenfalls eine Rolle, denn Sauerstoff-haltige Substituenten können besonders effektiv Elektronen aufnehmen. In Tab. 2 sind die relevanten Stoffdaten² der bestrahlten Methacrylate und die zugehörigen Aushärtedosen aufgeführt.

In diesem Zusammenhang ist zu fragen, ob höher viskose Methacrylate mit größeren Molekulargewichten und Sauerstoffanteilen noch effektiver ausgehärtet werden können als

Tab. 2 | Ausgewählte Daten der bestrahlten Methacrylate und ihre Aushärtedosen

*Es wurde stets PEGDMA-200 verwendet

Methacrylat	Molmasse [g/mol]	Sauerstoffanteil [%]	Viskosität [mPa]	Aushärtedosis [kGy]
MMA	100	31,96	0,6 (20°C)	110
HEMA	130	36,88	5 (30°C)	70
GMA	160	39,96	18 (23°C)	20
EGDMA	198	32,29	3,2 (20°C)	40
PEGDMA*	ca. 336	33,90	17 (20°C)	30
GDMA	228	35,05	50 (23°C)	15

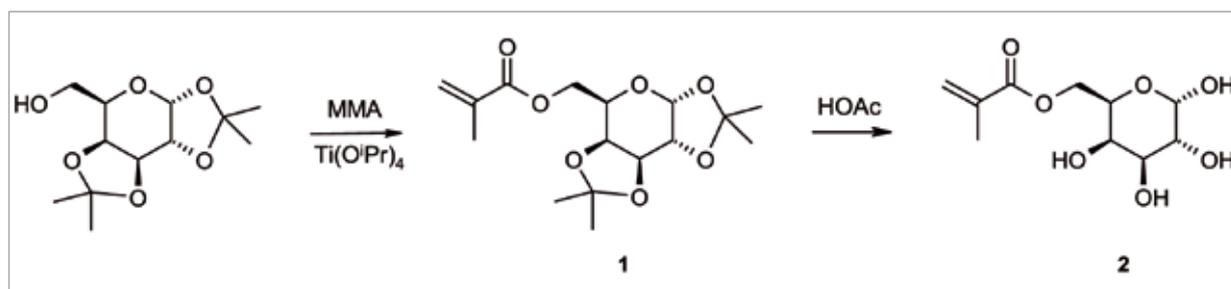


Abb. 1 | Synthese von D-Galactopyranose-6-methacrylat (2)

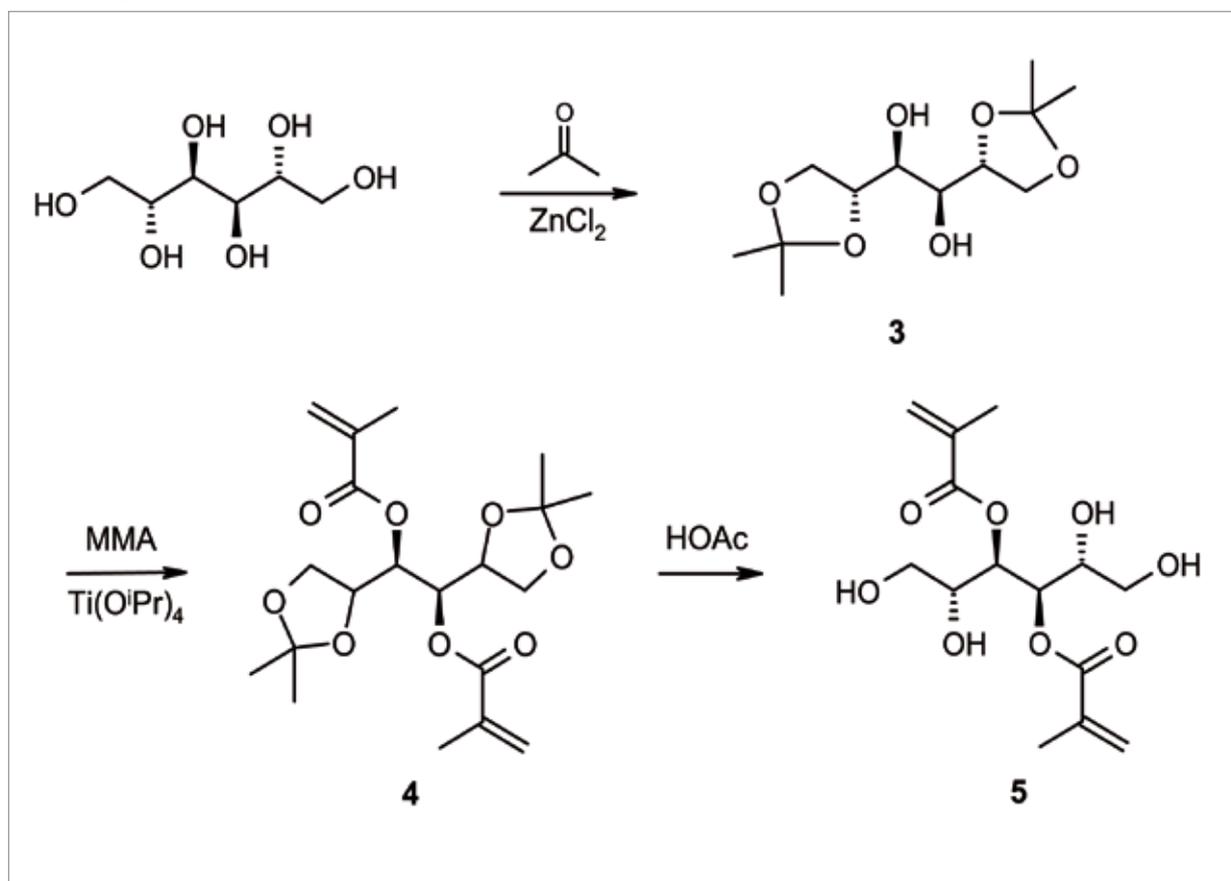
GMA und GDMA und ob sie eventuell für das vorliegende Konservierungsproblem geeignet sind.

Um diese Frage zu klären, wurden ein Monomer und ein Quervernetzer auf Basis von Kohlenhydraten hergestellt (Abb. 1 und 2). Die Synthese des ersteren erfolgte in zwei Stufen aus kommerziell erhältlicher 1,2-3,4-Di-O-isopropyliden-D-galactopyranose, die zunächst mit Methylmethacrylat zur Ketal-Vorstufe 1 umgeestert wurde. Die anschließende saure Hydrolyse lieferte das gewünschte Produkt 2 als farblosen Feststoff in 61 % Ausbeute.

Die Synthese des kohlenhydratbasierten Quervernetzers ging von D-Mannitol aus, welches zunächst mit Aceton an den Positionen 1,2 und 5,6 als Acetal geschützt wurde. Die beiden freien Hydroxygruppen wurden daraufhin mit Methylmethacrylat verestert und die anschließende Entschützung in Gegenwart von Eisessig lieferte den gewünschten Quervernetzer 5 als farblosen Feststoff in 14 % Ausbeute.

Beide Zielmoleküle ergeben Feststoffe und können demnach bezüglich ihres Polymerisationsverhaltens nicht mit den übrigen Methacrylaten verglichen werden. Sie sind als

Abb. 2 | Synthese von D-Mannitol-3,4-dimethacrylat (5)



Reinsubstanzen nicht für elektroneninduzierte Festigung geeignet. Als Perspektive für weitere Arbeiten ist es jedoch denkbar, sie als Additive der wässrigen Festigerlösung beizumischen, um eventuell die erforderliche Aushärtedosis weiter zu senken sowie das Haftvermögen des resultierenden Polymers an die Terrakottaoberfläche zu erhöhen.

Anmerkungen

- ¹ I. ROGNER, *Diss.*, LMU München, 2000 und I. ROGNER, *Electron Beam Treatment in Lintong*, Jahresbericht 1999–2000, S. 21–36.
- ² Datenblätter der Hersteller Acros Organics, Degussa (bzw. Evonik) und Merck.

Modifizierung des Festigungsmittels für die EB-Methode und Anwendung auf Originalfragmente

Beata Oginski

Zusammenfassung

In diesem Jahr wurde die Formulierung des Festigungsmittels für die EB-Methode (electron beam method) weiter modifiziert. Basierend auf den Ergebnissen von 2006, wo ein neues Monomer in die Formulierung eingebracht wurde, konzentrierten sich die Experimente nun auf den Ersatz des bisher verwendeten Quervernetzers EGDMA (Ethylenglycoldimethacrylat) durch GDMA (Glyceroldimethacrylat). Die so modifizierte Festigerlösung wurde an drei verschiedenen Originalfragmenten in China getestet und lieferte zufriedenstellende Ergebnisse.

Summery

This year it was continued to modify the formula of the consolidant for the EB-method (electron beam method). Based on last year's results, where a new monomer was introduced into the formula, experiments now aimed to replace the crosslinker EGDMA (ethylene glycol dimethacrylate) by GDMA (glycerol dimethacrylate). The modified consolidant was tested on three different original fragments in China and showed satisfying results.

Einleitung

Die Tränkung der farbgefassten Terrakottastücke mit einem polymerisierbaren Festigungsmittel und die anschließende Bestrahlung mit Elektronen haben sich als eine viel versprechende Methode zur Konservierung der Farbfassung erwiesen. Sie wurde bereits an zahlreichen Originalstücken angewendet und lieferte zunächst sehr gute Resultate.¹ Nach Langzeitstudien der behandelten Fragmente

wurden jedoch einige Probleme der Methode sichtbar. So kann nach einiger Zeit unpolymersiertes Festigungsmittel aus tieferen Schichten an die Oberfläche diffundieren und dort aushärten. Die Folge ist die Entstehung von Glanzflecken, die eine optische Beeinträchtigung der gefestigten Stücke darstellen.² Ein weiteres Problem ist die Bildung von Rissen im gefestigten Lack. Da eine angemessene Klimatisierung während der Aufbewahrung der Fragmente in China nicht standardmäßig durchgeführt wird, kann der gefestigte Lack nach einiger Zeit infolge von zu starker Austrocknung verspröden und Risse bilden. Zudem ist die zur Aushärtung des bisher verwendeten Festigers erforderliche Energiedosis mit 60 kGy relativ hoch und stellt damit eine hohe thermische Belastung für die behandelten Fragmente dar.

Im Jahr 2006 wurde das neue Monomer GMA (Glycerolmethacrylat) auf seine Eignung als möglicher Ersatzstoff für HEMA (2-Hydroxyethylmethacrylat) untersucht. Verschiedene Testreihen hatten ergeben, dass sich eine 50/50-Mischung aus HEMA und GMA (80 %ig in Wasser, 6 % EGDMA als Quervernetzer) am besten als Festigungsmittel zu eignen schien. Durch den teilweisen Austausch von HEMA konnte die zur Aushärtung benötigte Energiedosis von 60 kGy auf 40 kGy gesenkt werden.³

Durchführung und Ergebnisse

Im Jahr 2007 wurden Alternativen für den bisher verwendeten Quervernetzer EGDMA ermittelt. Aus analogen Überlegungen, die für GMA als Monomer sprechen, wurde hierfür Glyceroldimethacrylat (GDMA) ausgewählt.

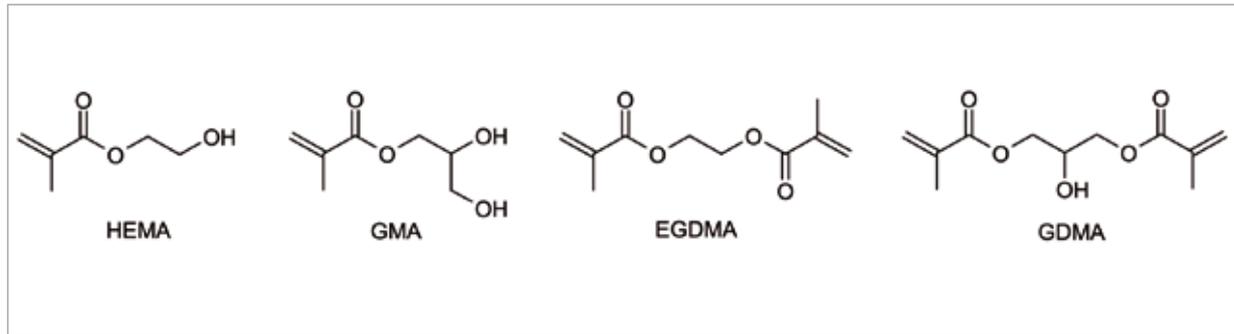


Abb. 1 | Strukturformeln der alten und neuen Monomere und Quervernetzer

Dieses ist aufgrund seiner zusätzlichen OH-Gruppe um ein Vielfaches hydrophiler als EGDMA und weist somit eine bessere Wasserlöslichkeit und ein höheres Wasserspeichervermögen auf.

Festigungsversuche haben zweierlei ergeben: Erstens wird zum Aushärten von GDMA wesentlich weniger Energie benötigt als es bei EGDMA der Fall ist. Während letzteres bei 40 kGy fest wird, reichen bereits 15 kGy zur Aushärtung von GDMA aus. Zweitens sind die Polymerfilme, die GDMA als Quervernetzer enthalten, tendenziell weniger spröde als diejenigen mit EGDMA. Untersucht wurden hier Festigermischungen mit 20 % Wasser, HEMA und GMA im Verhältnis 50/50 (je 36-38%) und 4-8 % des jeweiligen Quervernetzers. PEGDMA, das an dieser Stelle ebenfalls getestet

wurde, kann hinsichtlich seiner Eigenschaften zwischen den übrigen beiden angesiedelt werden: Es härtet bei 30 kGy aus und ergibt als Zusatz in der Festigermischung ebenfalls eher flexible Filme. Tab. 1 fasst die Ergebnisse der Testreihe zusammen.

Im nächsten Schritt wurde die neu modifizierte Festigermischung (37 % HEMA, 37 % GMA, 6 % GDMA, 20 % Wasser) zur Konservierung von drei Originalfragmenten verwendet. Die Fragmente wurden im Juli 2007 in Grube 2 der Grabanlage in Lintong ausgegraben und im September desselben Jahres gefestigt. Alle drei Originalfragmente wurden zunächst in einer Klimakammer mit angebrachtem Mikroskop bei ca. 90 % Luftfeuchte gereinigt, dann dokumentiert und fotografiert. Es folgten drei mit Kompressen durchgeführte

Tab.1 | Vergleich der drei Quervernetzer GDMA, EGDMA und PEGDMA

1-flüssig, 2-viskos, 3-hochviskos, 4-gallertartig, 5-gallert- bis gummiartig, 6-gummiartig, 7-gummiartig bis fest, 8-fest, (f)-flexibel, (s)-spröde; Mon-(GMA+HEMA1:1)

Probe	Mon/ µl	GDMA	EGDMA	PEGDMA	Wasser/ µl	20kGy	30kGy	40kGy	50kGy	60kGy
BO76	0	50	0	0	0	8	8	8	8	8
BO77	0	0	50	0	0	1	4	6 (s)	8 (s)	8
BO78	0	0	0	50	0	4	7 (s)	8	8	8
BO79	36	4 (8%)	0	0	10	4	8 (f)	8	8	8
BO80	36	0	4 (8%)	0	10	3-4	7	8 (s)	8	8
BO81	36	0	0	4 (8%)	10	3	5-6	8 (f)	8	8
BO82	37	3 (6%)	0	0	10	4	6	8 (f)	8	8
BO83	37	0	3 (6%)	0	10	3-4	5-6	8 (s)	8	8
BO84	37	0	0	3 (6%)	10	3	5	8 (f)	8	8
BO85	38	2 (4%)	0	0	10	3-4	7	8 (f)	8	8
BO86	38	0	2 (4%)	0	10	3	4-5	8 (f)	8	8
BO87	38	0	0	2 (4%)	10	3	4	7	8 (f)	8

Tab. 2 | Tränkung der Fragmente

* Dieses Fragment wurde von der Unterseite her getränkt, ohne Kompressen

Fragment	Ausgrabung	Lack und Pigmente	Festiger	Bestrahlung	Ergebnis
F001/07	19.07.2007 Grube 2, G18 Maße: 6,5 x 3,0 x 1,0 cm	relativ gut erhalten grün	37% HEMA 37% GMA 6% GDMA 20% Wasser	0,8 MeV 4 mA 40 kGy 18.09.2007	Farbfassung fest, Terrakotta matt, aber Glanzstellen, da Stück umgekippt ist!
F002/07*	19.07.2007 Grube 2, G18 Maße: 8,3 x 4,5 x 3,1 cm	relativ gut erhalten weiß, etwas pink	37% HEMA 37% GMA 6% GDMA 20% Wasser	0,8 MeV 4 mA 40 kGy 18.09.2007	Farbfassung fest Terrakotta matt, aber Glanzstellen wegen Nachsprühen!
F003/07	19.07.2007 Grube 2, G18 Maße: 7,0 x 7,3 x 5,3 cm	relativ gut erhalten rot, hellblau	37% HEMA 37% GMA 6% GDMA 20% Wasser	0,8 MeV 4 mA 40 kGy 18.09.2007	Farbfassung fest, Terrakotta matt

Abb. 2 | Die Originalfragmente vor der Behandlung

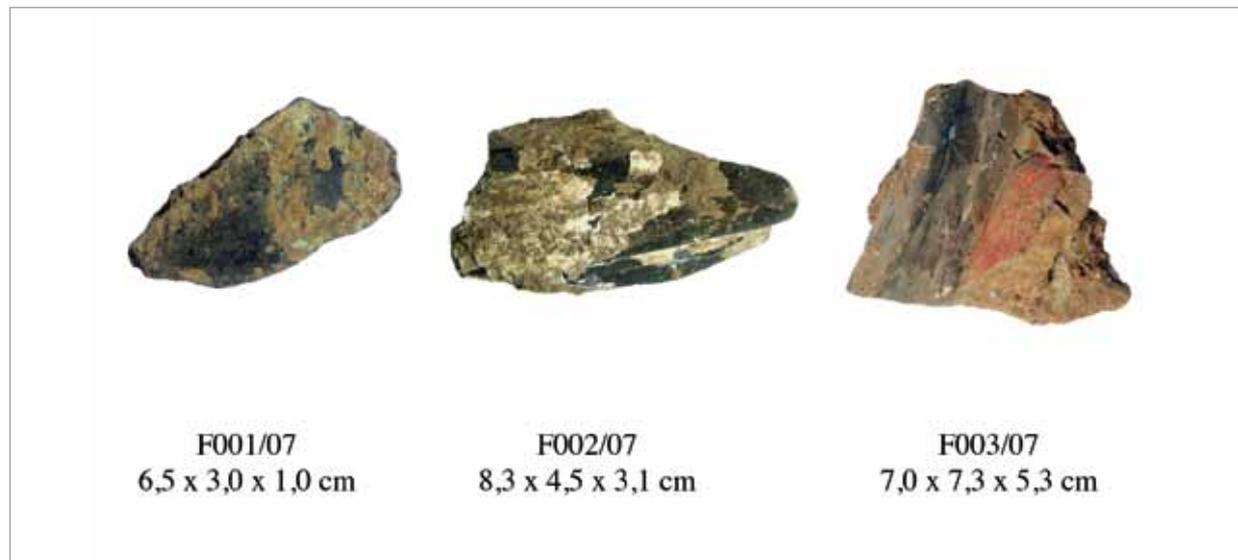
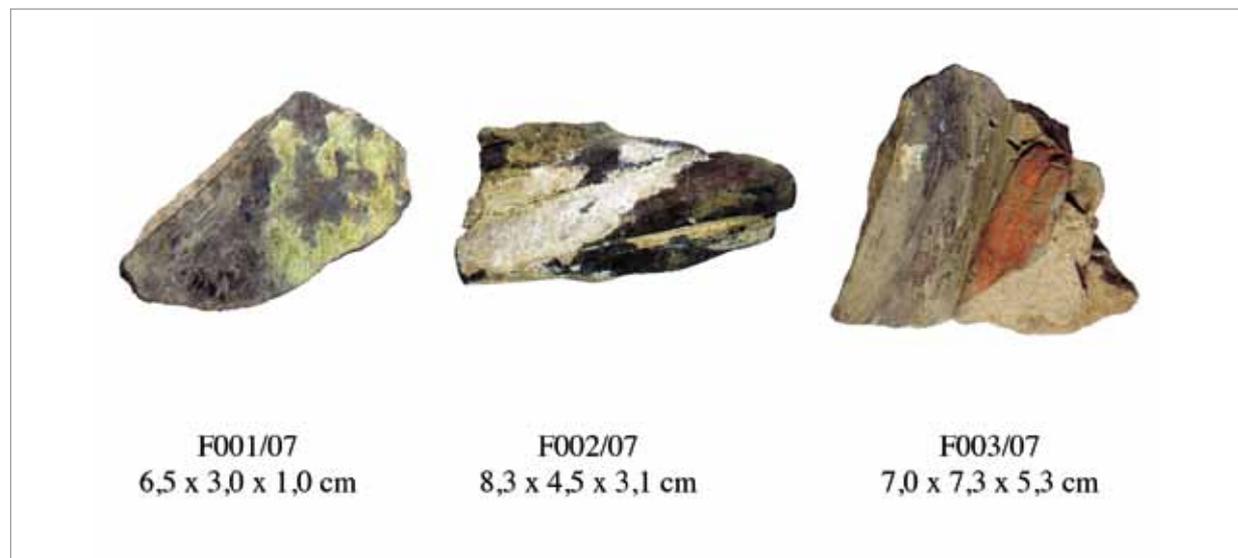


Abb. 3 | Die Originalfragmente drei Stunden nach der Bestrahlung



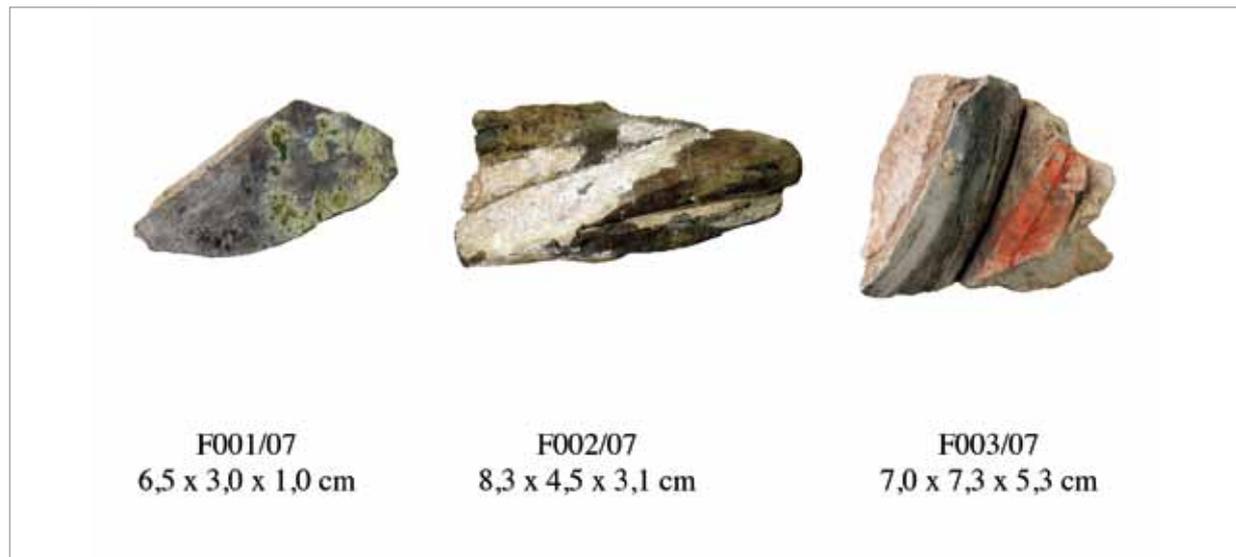


Abb. 4 | Die Originalfragmente 15 Monate nach der Bestrahlung

Tränkungsschritte (30 %, 60 %, 80 % Festiger in Wasser), die jeweils 3-4 Tage dauerten und ebenfalls in der Klimakammer durchgeführt wurden. Die Kompressen bestehen aus ca. 0.5 cm dicker Watte auf einer Schicht dünnen Zellstoffs. Das Fragment F002/07 mit besonders empfindlicher Pigmentschicht wurde von der Unterseite her getränkt, wobei das Fragment in ein Becherglas mit Festigerlösung gestellt wurde. Nach der Tränkung wurden die Fragmente in geschlossenen, wasserdichten Gebinden in die Elektronenstrahlanlage transportiert und dort mit einer Dosis von 40 kGy bestrahlt. Die Farbfassungen waren nach der Prozedur fest und die Oberfläche blieb matt.

Eine erneute Dokumentation der gefestigten Fragmente nach drei Stunden bzw. nach 15 Monaten Lagerung im Museum zeigte keinerlei negative Veränderungen. Die Farbfassungen waren weiterhin fixiert und es wurden keine Glanzstellen beobachtet.

Anmerkungen

- ¹ ROGNER, I., *Diss.*, LMU München, 2000 und I. ROGNER, I., *Electron Beam Treatment in Lintong*, Jahresbericht 1999–2000, S. 21–36.
- ² BATHOLT, D., BLÄNSDORF, C., *Formation of glossy spots on fragments treated with Plex-6803-1 and electron beam irradiation*, Jahresbericht 2000–2002 und BATHOLT, D., BLÄNSDORF, C., SHANGXIN, Z., *Glossy spots - what causes them and how it is possible to avoid them*, Jahresbericht 2003.
- ³ B. OGINSKI, *Untersuchungen zum Ersatz von HEMA durch GMA im Festigungsmittel*, Schlussbericht 2006, Bd. 2.

Modellversuche zur Glanzfleckbildung

Beata Oginski

Zusammenfassung

Im Jahr 2008 wurden Testreihen mit verschiedenen Festigerkomponenten auf bemalten Terrakottaprobieren durchgeführt, um Hinweise auf den Ursprung der unerwünschten Glanzfleckbildung bei gefestigten Fragmenten zu ermitteln. Die Vermutung, dass kupferhaltige Pigmente für die Entstehung notwendig sind, wurde durch die Versuchsreihen eindeutig belegt. Außerdem ergab sich, dass vor allem HEMA, aber auch PEGDMA und GMA Glanzflecken verursachen. Die mit EGDMA und GDMA behandelten Teststücke blieben dagegen matt.

Summary

In 2008 tests were done with different consolidant components on painted terracotta pieces to investigate the causes of glossy spots on consolidated fragments. The assumption, that copper pigments are necessary for the formation of the spots has been clearly demonstrated. Furthermore, it has been evidenced that especially HEMA, but also PEGDMA and GMA are responsible for glossy spot formation. The test pieces treated with EGDMA and GDMA remained matte.

Einleitung

Die EB-Methode (electron beam method), in der farbige gefasste Fragmente mit einer Monomermischung getränkt und anschließend mit Elektronen bestrahlt werden, stellt eine viel versprechende Konservierungsmethode dar. Um sie als Standardmethode anwenden zu können, müssen jedoch noch einige Aspekte optimiert werden. Ein bisher ungelöstes

Problem bilden die Glanzstellen, die langsam nach langer Lagerung gefestigter Fragmente entstehen.¹ Die Flecken bestehen aus unpolymersierten Festigerkomponenten, die mit der Zeit an die Oberfläche migrieren und dort aushärten. Durch genaue Beobachtung und Dokumentation konnten in früheren Arbeiten bereits einige Faktoren bestimmt werden, die Einfluss auf die Bildung der Glanzflecken haben. Dies sind vor allem das Klima, die Dicke und Beschaffenheit der Terrakotta, die Festigungsparameter und die Anwesenheit von bestimmten Pigmenten.² In den folgenden Versuchen wurde der Frage nachgegangen, ob man die Entstehung der Glanzflecken reproduzierbar nachstellen kann und ob bestimmte Festigerkomponenten für dieses Phänomen verantwortlich sind.

Durchführung und Ergebnisse

Aus Beobachtungen von gefestigten, lange gelagerten Fragmenten geht hervor, dass die unerwünschten Glanzstellen vor allem auf dicken Terrakottastücken, bevorzugt auf und um kupferhaltige Pigmente entstehen. Nach der Elektronenbestrahlung dauert es mehrere Monate bis die ersten Anzeichen von Glanzflecken erkennbar sind. Zunächst verdunkeln sich einige Stellen des Fragmentes, woraufhin nach und nach Material an die Oberfläche tritt und dort unter Bildung von glänzenden Stellen nachpolymerisiert.

In einer Reihe von Vorversuchen wurde zunächst ermittelt, ob die unterschiedlichen Festigerkomponenten (HEMA, GMA, EGDMA, GDMA und PEGDMA) bei einfacher Lagerung an der Luft spontan polymerisieren. Hierzu wurden wenige Tropfen der einzelnen

Methacrylate in 10 mL fassenden, verschlossenen Polystyrol- und Glasbinden aufbewahrt und drei Monate lang eventuelle Veränderungen der Konsistenzen dokumentiert. Einige der Proben wurden mit Malachit und/oder zerkleinerter Terrakotta versetzt, um den Einfluss dieser Substanzen auf den Polymerisationsprozess zu untersuchen. Es stellte sich heraus, dass sich lediglich die Art des Gefäßes auf das Ergebnis des Experimentes auswirkt. Offensichtlich reagiert EGDMA, und in abgeschwächter Form auch PEGDMA, mit einer Komponente des Polystyroidosen-Materials und wird dabei fest. In Glasgefäßen dagegen bleiben alle untersuchten Methacrylate, mit und ohne Zusatz von Malachit bzw. Terrakotta, flüssig. Beim Prozess der Glanzfleckenbildung müssen also noch weitere Faktoren eine Rolle spielen.

Zur möglichst realistischen Nachstellung des Phänomens im Labor wurden standardisierte Terrakotta-Probestücke verwendet, die zu diesem Zweck in der Keramik-Fachhochschule Landshut hergestellt wurden. Die Probestücke gleichen der Originalterrakotta

in Wasseraufnahmevermögen und Porengröße und sind 7.4 x 3.8 x 2.7 cm groß. Die Proben wurden mit einer Sperrschicht aus 3 % wässriger Hautleimlösung versehen und anschließend mit Pigmenten bemalt, die mit 3 % Gummi Arabikum in Wasser gebunden waren. Es wurde eine Palette von Pigmenten ausgewählt, die bei der Terrakottaarmee häufig vorkommen und von denen drei kupferhaltig sind: Malachit, Chinesisch Violett sowie Azurit. Die restlichen vier Pigmente sind kupferfrei: Eisenoxid (rot), Ocker, Zinnober und Bleiweiß. Die bemalten Proben wurden nach dem Trocknen mit Hilfe von Kompressen mit verschiedenen Methacrylaten getränkt und anschließend in der Elektronenstrahlanlage in Dresden bestrahlt. Nach der Behandlung wurden die Terrakottastücke in offenen Behältern gelagert und bis zu einem Jahr lang auf das Auftreten von Glanzstellen beobachtet. Tab. 1 fasst die Ergebnisse zusammen. Die Proben BO33.1-BO33.6 wurden genau wie bereits gefestigte Fragmente in drei Schritten mit steigender Festigerkonzentration in Wasser getränkt und mit 30-60 kGy bestrahlt. Dagegen wurden die

Tab. 1 | Modellversuche zur Glanzfleckenbildung

sehr starker Glanz (+++); starker Glanz (++); etwas Glanz (+); kein Glanz (-); (w) – mit 20% Wasser

Probe	getränkt mit	Eisen-oxid	Malachit	Azurit	chin. Violett	Zinnober	Ocker	Bleiweiß
BO33.1	HEMA/GMA/EGDMA (w)	-	+++	+++	+++	+	-	-
BO33.2	HEMA/EGDMA (w)	-	+++	++	++	-	-	-
BO33.3	GMA (w)	-	+	+	+	-	-	-
BO33.5	HEMA (w)	-	+++	+++	+++	-	-	-
BO33.6	EGDMA (w)	-	-	-	-	-	-	-
BO75.3	EGDMA	-	-	-	-	-	-	-
BO75.4	PEGDMA	+	+	+	+	-	-	-
BO88.1	PLEX	+	+++	++	++	-	-	-
BO88.2	PEGDMA	-	+++	-	-	-	-	-
BO88.3	EGDMA	-	-	-	-	-	-	-
BO88.4	HEMA	-	+++	-	-	-	-	-
BO109.1	HEMA	-	+++	+	+	-	-	-
BO109.2	PEGDMA	-	-	-	-	-	-	-
BO109.3	GDMA	-	-	-	-	-	-	-
BO109.4	EGDMA	-	-	-	-	-	-	-
BO109.5	GMA	-	++	++	++	-	-	-



Abb. 1 | Proben BO88.1 (Plex), BO33.1 (HEMA/GMA/EGDMA) und BO33.2 (HEMA/EGDMA)

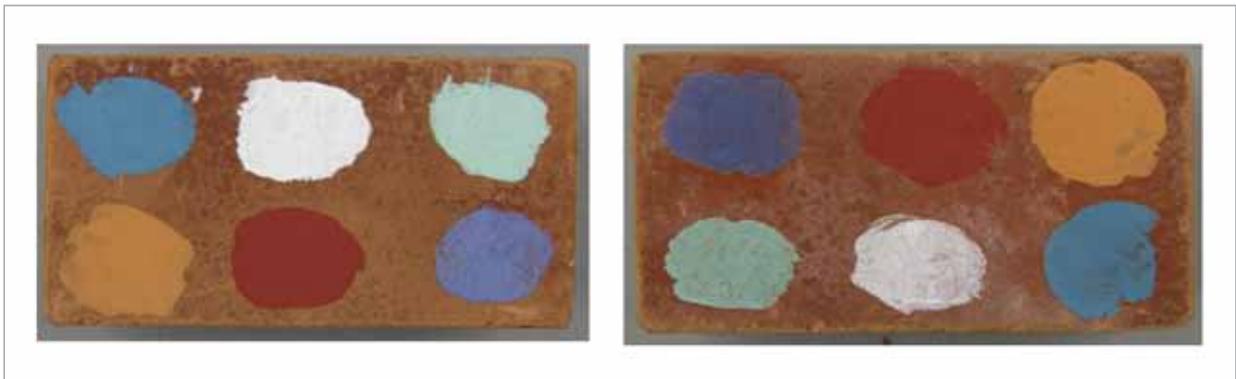


Abb. 2 | Proben BO88.3 (EGDMA) und BO109.3 (GDMA): Beide Proben bleiben matt

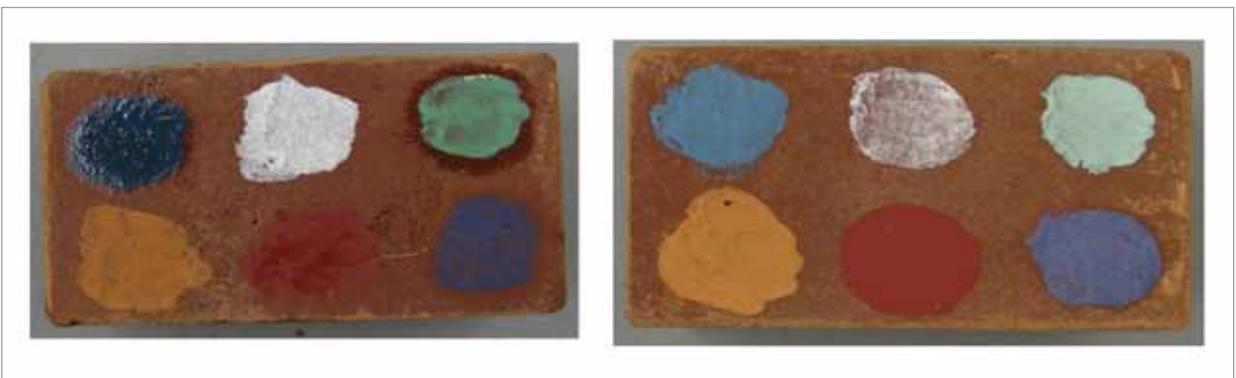


Abb. 3 | Proben BO88.2 (PEGDMA auf feuchter Terrakotta) und BO109.2 (PEGDMA auf trockener Terrakotta): Nur bei Anwesenheit von Wasser entstehen hier Glanzstellen

Abb. 4 | Proben BO109.5 (GMA), BO109.1 (HEMA) und BO33.5 (HEMA/Wasser)



Proben BO75.3 und BO75.4 zwar getränkt, jedoch unbestrahlt stehen gelassen. Bei der nächsten Testreihe (BO88.1-BO88.4) wurden die Terrakottastücke mit Wasser befeuchtet und anschließend in nur einem Schritt mit der jeweiligen Substanz getränkt. Die Bestrahlung erfolgte hier mit einer Dosis von 100 kGy. Die letzte Testreihe mit den Proben BO109.1–109.5 bestand darin, ganz auf Wasser zu verzichten. Diesmal wurden die trockenen Terrakottaprobentstücke direkt mit der jeweiligen Chemikalie sieben Tage lang getränkt. Anschließend erfolgte die Bestrahlung in Dresden bei 40–60 kGy.

Die Ergebnisse zeigen zunächst einmal, dass unter den nachgeahmten Bedingungen tatsächlich Glanzflecken entstehen, und zwar fast ausschließlich auf kupferhaltigen Pigmenten (Malachit, Azurit und chin. Violett). Dies deckt sich mit Beobachtungen an konservierten Fragmenten und bestätigt eindeutig die Annahme, dass Kupfer bei den Glanz verursachenden Polymerisationen als Starter fungiert. Hierbei scheint Malachit unter den drei vorhandenen Kupferpigmenten am effektivsten zu sein. Aus den Tests lässt sich außerdem ableiten, dass die drei bisher verwendeten Festigerformulierungen Plex (BO88.1), HEMA/EGDMA (BO33.2) und HEMA/GMA/EGDMA (BO33.1) alle starke Glanzstellen verursachen, mit leichten Unterschieden in ihrer Anzahl und Stärke (Abb. 1). Diese Unterschiede beruhen zumindest zum Teil auf der Anwesenheit von Wasser während der Experimente. In allen Tests zeigt sich, dass die Proben, die mit wässrigen Lösungen getränkt wurden, stärkere und diffusere Glanzflecken aufweisen als diejenigen, bei denen direkt mit den unverdünnten Substanzen auf leicht befeuchteter oder trockener Terrakotta getränkt wurde (Abb. 4). Vergleicht man nun die Effekte der einzelnen Methacrylate, die in den Versuchen verwendet wurden, zeigen sich deutliche Unterschiede. Der Quervernetzer EGDMA ist eindeutig nicht für die Entstehung der Glanzflecken verantwortlich. Auch GDMA verhält sich ähnlich, allerdings wurde hier nur ein Experiment (BO109.3) durchgeführt und erlaubt daher nur eine Aussage unter Vorbehalt (Abb. 2). Bei PEGDMA scheint die

Anwesenheit von Wasser für die Bildung von Glanzstellen notwendig (BO 88.2). Bei Probe BO109.2 wurde PEGDMA direkt auf trockene Terrakotta aufgetragen und die Oberfläche ist matt geblieben (Abb. 3). Vermutlich erleichtert Wasser die Diffusion der Substanz an die Oberfläche der Terrakotta. Der Vergleich der beiden Monomere HEMA und GMA zeigt, dass HEMA stärker zu den unerwünschten Nachreaktionen neigt als GMA. Es bildet unter allen experimentellen Bedingungen sehr starken Glanz, vor allem auf Malachit und Azurit. GMA verursacht ebenfalls Glanz, jedoch etwas schwächer. Zudem ist auch hier deutlich erkennbar, dass die Anwesenheit von Wasser die Glanzfleckenbildung begünstigt (Abb. 4).

Zusammenfassung und Ausblick

Durch Modellversuche mit bemalten Terrakottaprobentstücken, die mit verschiedenen Methacrylaten getränkt und anschließend bestrahlt wurden, konnte die Entstehung von Glanzflecken reproduzierbar nachgestellt werden. Es zeigte sich, dass die Quervernetzer EGDMA und GDMA gar nicht, PEGDMA nur in Anwesenheit von Wasser, und die Monomere HEMA und GMA in hohem Maße für die Bildung der unerwünschten Glanzstellen verantwortlich sind. Der Vorgang findet nur in Gegenwart von kupferhaltigen Pigmenten statt, die als Katalysatoren wirken. Zusätzlich erleichtert Wasser die Entstehung der Glanzflecken. In weiterer Arbeit sollten durch entsprechende Experimente Bedingungen gesucht werden, die Nachpolymerisationen der Festigerkomponenten verhindern. Beispielsweise könnten die Proben ein paar Tage nach der Bestrahlung mit einem geeigneten Inhibitor eingesprüht werden. Die Art und Menge eines solchen Inhibitors müsste sorgfältig evaluiert werden.

Anmerkungen

¹ BATHELT, D., BLÄNSDORF, C., *Formation of glossy spots on fragments treated with „Plex 6803-1“ and EB irradiation*, Jahresbericht 2001–2002, S. 51–65.

² BATHELT, D., BLÄNSDORF, C., *Glossy spots - when and where do they appear, what causes them and how to avoid them*, Schlussbericht 2003, S. 21–24.

Voruntersuchungen von drei Rhoplex-Dispersionen auf Eignung für die PEG-Methode

Beata Oginski

Zusammenfassung

Rhoplex 1950, Rhoplex N-580 und Rhoplex MC-76 von der Firma Röhm und Haas wurden auf Glas und auf Terrakotta ausgehärtet und die resultierenden Filme untersucht. Im Hinblick auf Eignung für die PEG-Methode lieferte Rhoplex MC-76 das beste Ergebnis.

Summary

Rhoplex 1950, Rhoplex N-580 and Rhoplex MC-76 from the company Rohm and Haas were solidified on glass and on terracotta and the resulting films were investigated. With regard to applicability in the PEG-method Rhoplex MC-76 gave the best result.

Einleitung

Bei der PEG-Methode (Polyethylenglycol-Methode) wird PEG-200 mit einer Polymerdispersion (ursprünglich PU: Polyurethan) verwendet. Das stark hygroskopische PEG hält die Terrakotta feucht und stabilisiert so Lack und Farbschicht während die PU-Dispersion den Lack an die Terrakotta fixiert. Das Erscheinungsbild der gefestigten Fragmente ist dunkel und feucht und die Oberfläche zieht Staub stark an. Doch der große Vorteil dieser Methode ist die einfache Durchführung ohne apparativen Aufwand. Die Optimierungsversuche der PEG-Methode konzentrieren sich auf den Ersatz des PU durch PA (Polyacrylat). Neben der hervorragenden Langzeitstabilität bleibt dieses Material im Gegensatz zu PU dauerhaft löslich und kann bei Bedarf mittels Kompressen entfernt werden. Zudem neigt PU bei Alterung zur Vergilbung, was bei PA nicht der Fall ist. Insgesamt wurden bisher 14

kommerziell erhältliche PA-Formulierungen getestet, von denen sich jedoch die meisten als nicht geeignet herausstellten. Sie waren nach der Anwendung entweder zu glänzend, zu klebrig, hafteten zu schwach oder waren nicht transparent. Die annehmbarsten Ergebnisse lieferten die beiden Produkte Acronal LR 9001 und Acronal LR 6254x von BASF. In dieser Arbeit wurden drei weitere PA-Dispersionen getestet.¹

Durchführung und Ergebnisse

Die drei kommerziell erhältlichen wässrigen Acrylatdispersionen Rhoplex 1950, Rhoplex N-580 und Rhoplex MC-76 enthalten Feststoffanteile von 63,55 und 47%. Die pH-Werte reichen von 5,0 für Rhoplex 1950 über 8,4 bis 9,75 für Rhoplex MC-76. Alle drei Produkte wurden zunächst mit Wasser auf 5% Feststoffanteil verdünnt und anschließend auf Glasobjektträger aufgestrichen. Nach sechs Stunden Trocknungszeit sind extrem dünne, transparente Filme entstanden, die schwer zu beurteilen waren. Daraufhin wurde der Versuch wiederholt, wobei diesmal mehr Substanz aufgetragen wurde. Die anschließende Beurteilung der getrockneten Filme lieferte folgende Ergebnisse.

Rhoplex 1950

- Die Dispersion trocknet ungleichmäßig, zeigt Wellen
- Der Film ist sehr weich und etwas klebrig
- Er haftet stark am Glas, lässt sich nicht abziehen

Rhoplex N-580

- Trocknet regelmäßiger als Rhoplex 1950,

sehr leichte Wellen erkennbar

- Der Film ist etwas weniger weich aber klebriger
- Beim Versuch, ihn abzuziehen, reißt der gummiartige Film

Rhoplex MC-760

- Trocknet sehr regelmäßig, glatte Oberfläche
- Der Film ist hart aber flexibel, nicht klebrig
- Lässt sich als Folie in einem Stück abziehen und wieder aufkleben

Da die ersten beiden Dispersionen für die angestrebte Anwendung zu klebrige Filme liefern, wurde lediglich Rhoplex MC-76 im nächsten Schritt getestet. Dazu wurde zunächst ein Terrakottastück mit Wasser gesättigt und eine feuchte, originale Lackscholle darauf gelegt. Anschließend wurde die Terrakotta mit Hilfe einer Kompresse mit einer Mischung aus 33 % PEG und 67 % der verdünnten Rhoplex-Mischung getränkt. Um vorzeitiges Trocknen zu vermeiden, wurde die Tränkung in einer

Klimakammer bei ca. 90 % Luftfeuchte durchgeführt. Nach zwei Tagen wurde die Kompresse abgenommen und die Terrakotta 24 Stunden trocknen lassen. Die Lackscholle haftete nach der Prozedur gut an der Terrakotta und die Oberfläche wies keinen Glanz auf.

Angesichts des positiven Ergebnisses ist eine Fortführung der Experimente mit Rhoplex MC-76 sinnvoll.

Anmerkungen

¹ BLANSDORF, C., *Tests to replace PU-dispersion by acrylic dispersions*, Jahresbericht 2001–2002, S. 19–35 und BLANSDORF, C., BATHOLT, D., BO, RONG, *New test series to replace PU by acrylic dispersions in the "PEG method"*, Schlussbericht 2003, S. 13–20.

Reisebericht zum Arbeitsaufenthalt in Lintong 27.08.2007 bis 19.09.2007

Beata Oginski

27.08. – 28.08.2007 (Montag – Dienstag)

Flug über Peking nach Xian, Ankunft in Xian um ca. 17 Uhr. Übernachtung in Xian.

anschließender Diskussion.

Dann: Dokumentation der drei Fragmente, Erstellen von Dokumentationsblättern. Reinigung der Fragmente mit Hilfe von Frau Blänsdorf.

28.08.2007 (Mittwoch)

Fahrt nach Shuiluan, Besichtigung des Tempels.

Um ca. 16 Uhr wurde ich von Wang Dongfeng abgeholt und nach Lintong gebracht.

04.09.2007 (Dienstag)

Fortsetzung der Reinigung der Fragmente. Anschließend Fotografieren der fertig gereinigten Fragmente

30.08.2007 (Donnerstag)

Erster Arbeitstag in Lintong.

Zunächst Besprechung mit den chinesischen Kollegen über den Arbeitsplan.

Anschließend Vorbereitungen der drei im Juli frisch ausgegrabenen Fragmente (F-001/07, F-002/07 und F-003/7) auf die Behandlung mit einem Festigungsmittel, also Aufbau einer Klimakammer mit darüber befestigtem Mikroskop, Überführung der drei Fragmente aus dem Kühlschrank in die Klimakammer, Wiegen der Fragmente und erste große Dokumentation.

05.09.2007 (Mittwoch)

Testen von drei neuen Festigungsmitteln für die PEG-Methode: Rhoplex 1950, Rhoplex N-580 und Rhoplex MC-76. Es handelt sich um kommerziell erhältliche Acrylat-Dispersionen von Röhm & Haas. Die Dispersionen wurden auf 5 % Feststoffgehalt verdünnt, auf Glasobjektträger aufgetragen und trocknen lassen.

31.08.2007 (Freitag)

Vorbereitung des Vortrages über meine Vorarbeiten in Deutschland.

Zweck: Information der chinesischen Kollegen über den Stand meiner Arbeiten zur Optimierung der EB-Methode.

06.09.2007 (Donnerstag)

Beurteilung der entstandenen Acrylat-Filme: Sowohl Rhoplex 1950 als auch Rhoplex N-580 geben weiche, zu klebrige Filme, die unregelmäßig trocknen. Rhoplex MC-76 gibt einen harten, flexiblen Film, der nicht klebrig ist und sich als „Folie“ von der Glasoberfläche abziehen lässt.

Information vom Flughafen erhalten, dass die Chemikalien, die ich über Schenker nach Xian schicken ließ, angekommen sind. Vorbereitungen auf die Tränkung der Fragmente.

03.09.2007 (Montag)

Halten meines Vortrages „Conservation of the Polychromy of the Teracotta Warriors - Testing new Materials for the EB-Method“ mit

07.09.2007 (Freitag)

Abholen der Chemikalien vom Flughafen in

Xian. Anschließend: Ansetzen einer Festigerlösung aus 46 Gew.% GMA und 8 Gew.% GDMA. Diese Stammlösung wurde vor jedem Tränkungs-schritt entsprechend mit destilliertem Wasser verdünnt. Die erste Tränkung der Fragmente (14 Uhr) erfolgte mit einer 33 %igen wässrigen Festigerlösung. Alle Tränkungen wurden in der Klimakammer bei ca. 90% relativer Feuchte durchgeführt. Fragment F-002/07 wurde von der Unterseite in einem „See“ aus Festiger getränkt, da hier das Pigment besonders schmierig ist. Zusätzlich wurde es von oben besprüht. Die beiden anderen Fragmente wurden wie die früheren Arbeiten mit Hilfe von aufgelegten Kompressen getränkt.

10.09.2007 (Montag)

Die Kompressen und auch das besprühte Fragment sind nicht ausgetrocknet, sie sind noch gut feucht bis nass. Durchführung der zweiten Tränkung (14 Uhr) der Fragmente mit einer 60 %igen Festigerlösung.

11.09.2007 (Dienstag)

Testen von Rhoplex MC-76 auf Terrakotta mit aufgelegter originaler Lackscholle. Die Terrakotta wurde zunächst einige Minuten im Wasserbad mit Wasser gesättigt und anschließend eine nasse, originale Lackscholle darauf gelegt. Dann wurde das Teststück mit einer Komresse versehen und diese mit einer Mischung aus 33 Gew.% PEG und 67 Gew.% der 5 %igen Acrylatdispersion getränkt. Das Teststück wurde zwei Tage in einer feuchten, dicht verschlossenen Tupperdose aufbewahrt.

Internetrecherche zu Analysemethoden für unlösliche Polymere.

12.09.2007 (Mittwoch)

Fortsetzung der Internetrecherche. Besprechung mit den chinesischen Kollegen über Programmplanung mit Herrn Langhals.

13.09.2007 (Donnerstag)

Abnehmen der Komresse des Rhoplex MC-76-Versuches. Die Emulsion sah milchig aus, sie wurde leicht mit einem Wattestäbchen abgetupft und das Terrakottateststück trocknen lassen. Ankunft von Prof. Langhals in Lintong.

14.09.2007 (Freitag)

Beurteilung des Terrakottateststückes: Die Lackscholle ist fest, die Terrakotta ist matt, kein Glanz, d. h. Rhoplex MC-076 scheint für die PEG-Methode geeignet. Weitere Tests sollten folgen.

Besichtigung der Gruben mit Herrn Langhals, Ausmessen einiger Ziegelsteine in der Grube 1. Durchführung der dritten und letzten Tränkung der Originalfragmente mit einer 80 %igen Festigerlösung.

17.09.2007 (Montag)

Ausmessen und Wiegen einiger Zieglesteine im Depot des Museums. Besichtigung des Depots.

Besprechung mit den chinesischen Kollegen über die weitere Planung des Projekts im nächsten Jahr.

18.09.2007 (Dienstag)

Überführung der getränkten Fragmente in Tupperdosen, Fahrt zur Elektronenstrahlanlage in Lintong. Zunächst fünf Probeläufe der Anlage, bei denen die 80 %ige Festigerlösung in niedrigen Petrischalen und/oder auf Objektträgern gefestigt wurde. Optimierung der Bestrahlungsparameter auf Strom = 4 mA, Spannung = 0,8 MeV und Dosis 40 kGy.

Bestrahlung von F-003/07 (12:40 Uhr): 6:30 Min. Vorlaufzeit, 50 Sek. Durchlaufzeit. Das Fragment ist matt, die Farbfassung ist fest.

Bestrahlung von F-001/07 (13:00 Uhr): 6:25 Min. Vorlaufzeit, 42 sek. Durchlaufzeit. Das Fragment ist während der Bestrahlung umgekippt und zeigt eine dunkle Stelle auf der Farbfassung. Ansonsten ist die Farbfassung fest und das Fragment matt.

Bestrahlung von F-002/07 (13:30 Uhr):

6:15 Min. Vorlaufzeit, 40 Sek. Durchlaufzeit. Es gab auf Grund der Form des Fragments Probleme beim Aufstellen und Fixieren. Da einige Zeit verging, was das Fragment etwas ausgetrocknet und wurde vor der Bestrahlung nochmals mit Festiger eingesprüht. Dies stellte sich als unvorteilhaft heraus, da dadurch kleine Glanzstellen entstanden. Ansonsten ist die Farbfassung fest.

Beurteilung der Fragmente etwa drei Stunden nach der Bestrahlung: Farbfassung ist fest, dunkle Stellen sind etwas heller geworden. Insgesamt ein sehr gutes Ergebnis. Wiegen und Fotografieren der Fragmente.

19.09.2007 (Mittwoch)

Rückflug über Peking nach München.



Untersuchungen zum Schutz der Polychromie in der trocknenden Erde in Halle 2

Rupert Utz

1 Einführung

Die Polychromie der Terrakottafragmente, die noch nicht ausgegraben wurden, ist entsprechend dem Trocknungsgrad der einbettenden Erde gefährdet. Mit fortschreitender Austrocknung der Flächen in den Museumshallen wird sie zuerst von der Terrakottaoberfläche abgehoben. In einem weiteren Trocknungsschritt kann dem Lack unter der polychromen Fassung so viel Wasser entzogen werden, dass er kollabiert. Mit der Grundierung wäre auch die Fassung der Figuren in ihrer scheinbar geschützten in situ-Lagerung bereits vor der Ausgrabung für immer zerstört.

Bei Untersuchungen wurde bereits 1999 und 2000 festgestellt, dass der beobachtete Trocknungsprozess von der Errichtung der Museumshallen, dem Abstand der Grabungsfläche vom Grundwasserspiegel und dem Klima in der Museumshalle beeinflusst wird (UTZ 2001). Nachdem die Materialparameter der Erde im Labor bestimmt worden waren, wurde 2003, in einer Computermodellierung der Trocknungsprozess in den Gruben nachgestellt (UTZ 2004). Dabei ergab sich, dass auch in Grube 2, in der noch die meisten Figuren unberührt in der Erde geborgen liegen, gefährliche Trocknungsgrade bis zum Niveau der Figuren vordringen können.

Wegen der besonderen Geschichte von Grube 2 nehmen Archäologen und Konservierungswissenschaftler an, dass in dieser Grube die Farbfassungen noch weitgehend erhalten sind.

Im Frühling 2008 wurde ProDenkmal vom Chinaprojekt der TU München beauftragt, die Weiterbearbeitung dieses Themas zu unterstützen. In den Jahren 2008 und 2009 sollten folgende Fragestellungen bearbeitet werden:

- Hat sich die in der Modellrechnung prognostizierte Trocknungsentwicklung in der realen Situation der Grube 2 eingestellt?
- Welche Möglichkeiten für den Schutz der Polychromie über den Erhalt bzw. die Wiedereinbringung der notwendigen Erdfeuchte bestehen?
- Wie lange sind die Applikations- und Wirkungsdauern verschiedener Befeuchtungsmaßnahmen?
- Verifizierung der Praktikabilität und der Wirksamkeit von Befeuchtungsmethoden in Musterflächen.
- Punktuelleres Monitoring der Feuchtigkeitsentwicklung in der Grube 2 mit aufzeichnender Sensorik (Datenlogger).
- Monitoring der Befeuchtungs- und Trocknungsdynamik an den Musterflächen mit entsprechenden Datenloggersystemen.

2 Das Verhalten der Stampferde in Lintong beim Austrocknen

Die Stufen der Schrumpfung und deren Auswirkung auf die Polychromie der Figuren: In Abbildung 1 zeigt die Schrumpfungskurve der Stampferde von Lintong mit den Grenzen des Schrumpfungmodells von TARIQ und DURNFORD (1993a und b). Diese Schrumpfungskurve wurde an originalen Stampferdeproben aus Grube 2 im Labor ermittelt (MICULITSCH/GUDEHUS 1996).

Die archäologische Oberfläche der Erde in Grube 2 hatte zum Zeitpunkt der Eröffnung (1996) Wassergehalte zwischen 15 und 20 Gewichtsprozent (Gew.%).

Im Jahr 2009 lag der Wassergehalt der oberflächennahen Erde in der Grube 2 zwischen 2 und 8 Gewichtsprozent.

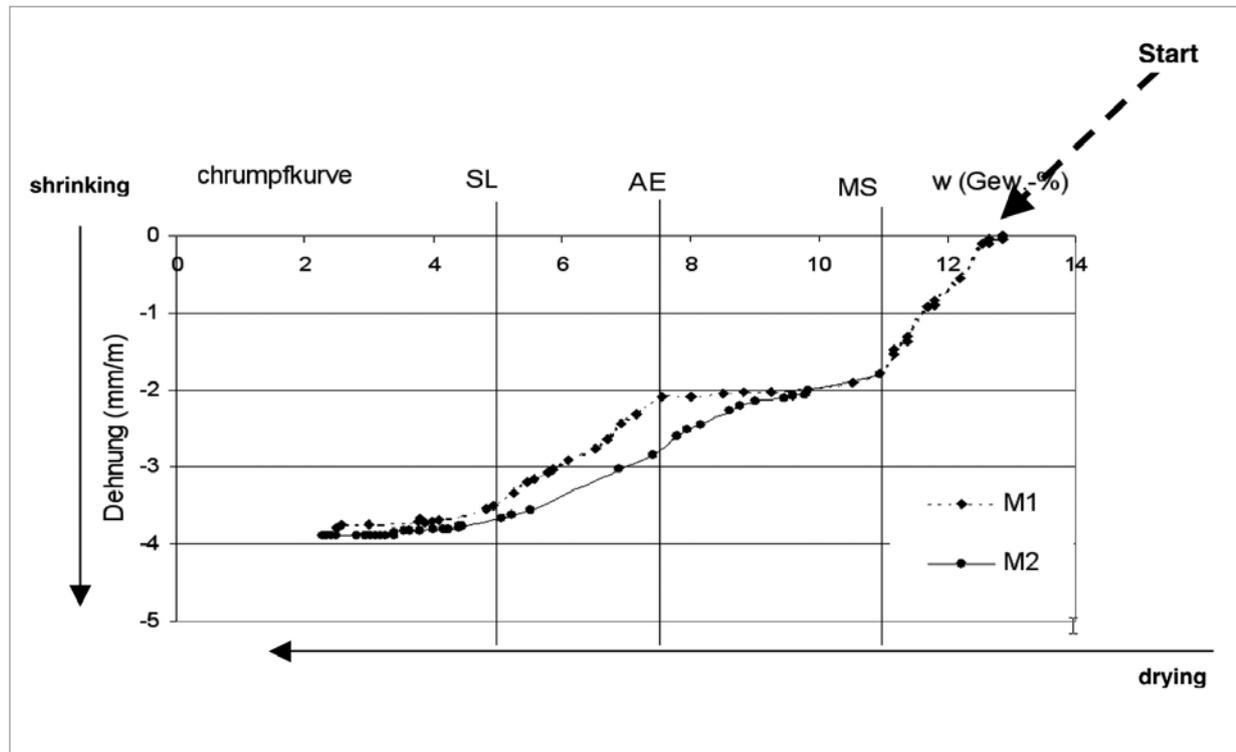


Abb. 1 | Schrumpfkurve von zwei Stampferdeproben (M1 u. M2) aus Grube 2.

Beschreibung der Schrumpfkurve

Die Erläuterung zu den Trocknungsprozessen im Schrumpfungmodell ist in Abbildung 2 vereinfacht dargestellt.

Step 1, Setzung durch Wasserverlust – die Poren sind mit Wasser gefüllt.

Bis zum Wassergehalt von etwa 11 Gewichtsprozent (MS – Swelling Limit) schrumpft die Erde linear („Setzung“), ohne Rissbildung. Fassungs-schichten von Fragmenten die in Erde mit Wassergehalten über 11 Gewichtsprozent liegen sind sicher.

Step 2, entweichendes Wasser wird durch Luft ersetzt.

Trocknet die Erde weiter ab, entstehen Trocknungsrisse. Die Erde wird heller und fester, die Poren entwässern und füllen sich mit Luft. Aufgrund der Schrumpfung und der zunehmenden Haftzugfestigkeit des Lehmmaterials kann sich bereits in diesem Stadium die Erde von der Terrakotta abheben und die Fassung unwiederbringlich von den Fragmentoberflä-

chen abziehen. Am Ende dieses Stadiums steht der so genannte AE (air entry point). Er ist für die Stampferde von Lintong zwischen 6 und 8 Gewichtsprozent Wassergehalt anzusetzen. Ab diesem Wassergehalt sind alle Schrumpfrisse entwickelt. An die Stelle des Wassers im Porenraum ist feuchte Luft getreten.

Step 3, Restschrumpfung durch Verminderung der Luftfeuchtigkeit im Porenraum.

Die Restschrumpfungen bis zum SL (shrinkage limit) sind abhängig vom Feuchtigkeitsgehalt der Luft im Porenraum. Es ist der Bereich, in dem der Luftfeuchtigkeitsgehalt der Erde unter 100 % liegt.

Die Schrumpfungen in diesem Trocknungsstadium stehen im Zusammenhang mit Wasserverlusten an und in den Tonmineralen. Die Schrumpfungen in step 3 sind vollständig reversibel. Bereits am Beginn dieser Trocknungsstufe ist das Abheben der Fassungspakete durch die schrumpfende Erde weitgehend vollzogen. Trocknet die Erde weiter, so droht der irreversible Kollaps der Lackschichten,

aufgrund der zu geringen Luftfeuchtigkeitsgehalte in den Poren der umgebenden Erde. Der in step 3 wirksame Zusammenhang zwischen der Luftfeuchtigkeit der Erde und ihrem Wassergehalt ist in der Sorptionsisotherme in Abbildung 3 erläutert. Sinkt die Luftfeuchtigkeit im Porenraum der Erde unter 95 % relative Feuchte droht der Qi Lack auf der Terrakotta zu kollabieren und sich aufzurollen. Die Voraussetzung hierfür ist überall da gegeben, wo der Wassergehalt der Erde unter 5 Gewichtsprozent sinkt.

3 Der Trocknungsprozess in Grube 2

Mit dem Bau der Hallen über den Ausgrabungsflächen wurde das bestehende Feuchtegleichgewicht in der Erde, das aus dem Wechsel von

Oberflächenverdunstung und Wassereintrag (Niederschlag, Tau, etc.) bestand, verändert.

Von der Oberfläche kommt kein Wasser mehr nach. Das verdunstende Wasser von der Ausgrabungsfläche führte anfänglich zu sehr hohen Luftfeuchtigkeiten und Schimmelbildung in Grube 2.

Mittel- und langfristig aber lässt dieser Effekt nach und die Erde wird sich an der Oberfläche auf die mittlere Luftfeuchtigkeit in den Museumshallen einstellen, die dann der mittleren Luftfeuchtigkeit der Außenluft entspricht. Der Jahresmittelwert der Außenluft von Lintong liegt bei 75 % rF. Der langfristig zu erwartende Zustand liegt also – im Bereich von step 3 – bei einer Erdfeuchte von 2,5–3 M.% (vgl. Abb. 3). Wie schnell dieser Trocknungszustand erreicht wird und wie schnell und tief er

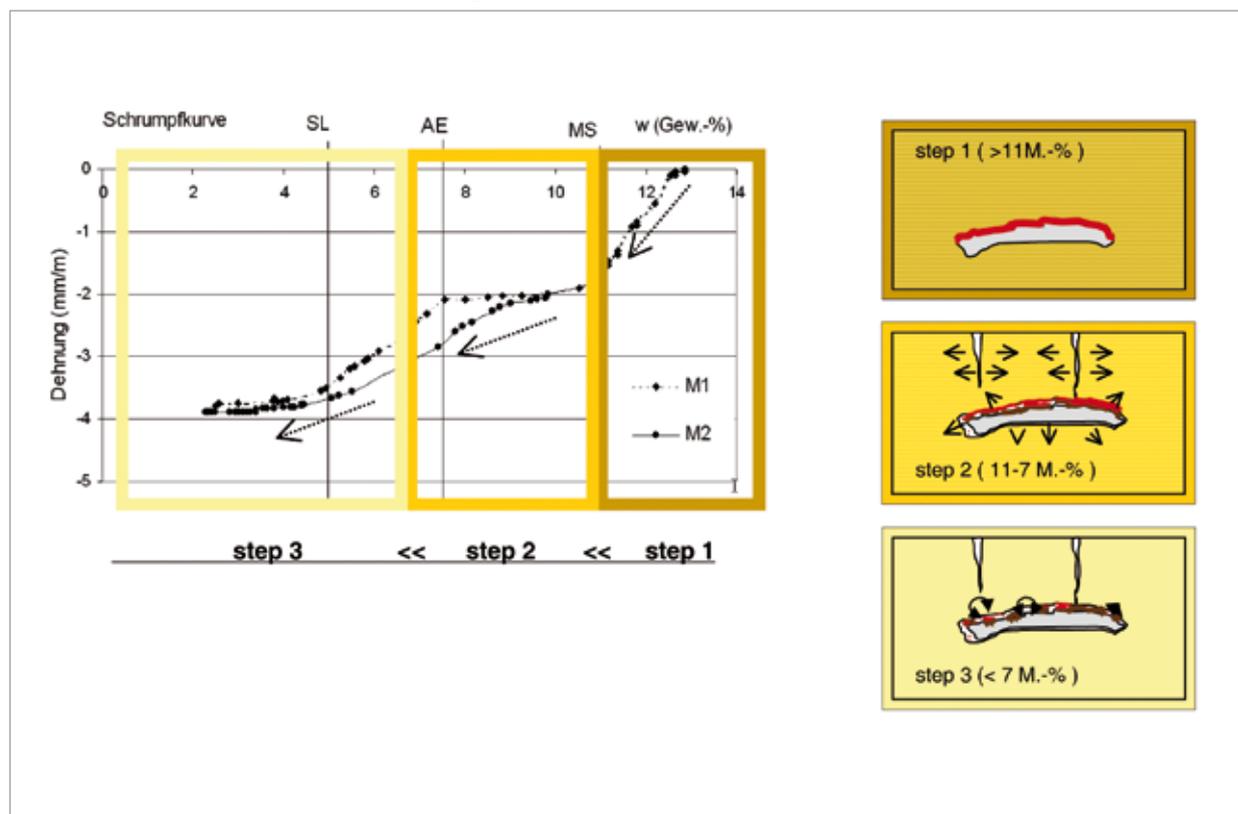
Abb. 2 |

Die Trocknung der Erde vollzieht sich in einer dreistufigen Abfolge:

step 1 – Setzung - kein Schaden für die Polychromie

step 2 – Schrumpfung -Entwässerung des Porenraumes, Bildung von Schrumpfrissen, die Polychromie kann sich von der Terrakotta abheben und wird dabei zerrissen

step 3 – Trocknung der vollständig geschrumpften Erde – Die Luftfeuchtigkeit im Porenraum der Erde sinkt unter den für den Grundierungslack der Polychromie kritischen Wert, der Lack kollabiert und rollt sich auf. Die Polychromie ist unwiederbringlich zerstört



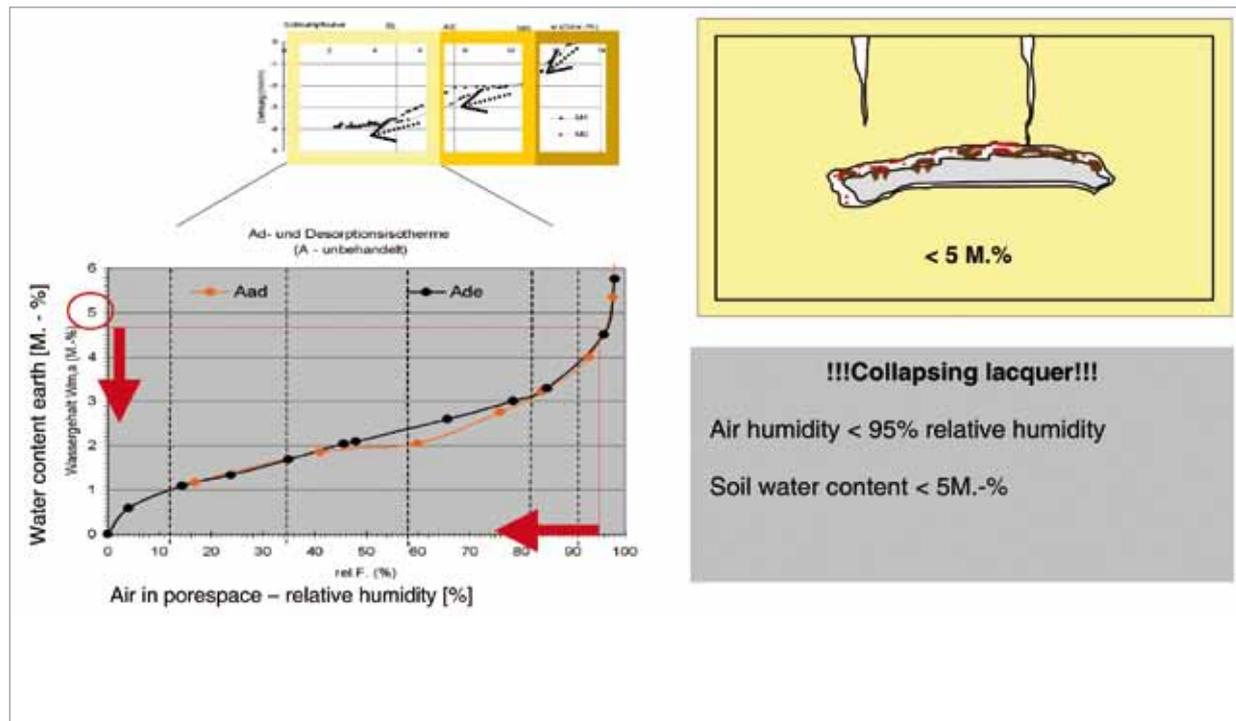


Abb. 31 Die Sorptionsisothermen (aus Utz 2004) zeigen den Zusammenhang zwischen dem Wassergehalt der Stampferde von Grube 2 und der gleichzeitigen Luftfeuchtigkeit in ihrem Porenraum.

sich nach unten ausbreiten kann, hängt neben der Struktur der Stampferde, sie wird als homogen vorausgesetzt, von zwei Faktoren ab, die der Trocknung entgegenwirken:

Faktor 1: Hohe Luftfeuchtigkeit in der Museumshalle (geringer Effekt, der mit zunehmender Trocknung der Erde abnimmt)

Faktor 2: Abstand vom Grundwasser (starker Effekt, der letztendlich das Feuchtigkeitsprofil im Gleichgewichtszustand am Ende des Trocknungsprozesses festlegt).

Der Trocknung von der Oberfläche wirkt nämlich der Nachschub von Feuchtigkeit aus dem Boden entgegen. Aufsteigend vom Grundwasser dringt Feuchtigkeit nach oben, die an der Oberfläche verdunstet. Abhängig von der Struktur der Erde wird das Wasser im unteren Bereich kapillar nach oben gesaugt.

Dieser Effekt kann bei Löss noch mehrere Meter über dem Grundwasserspiegel wirksam sein. Sind die Poren der Erde im oberflächennahen Bereich durch die Trocknung bereits mit Luft gefüllt, steigt die Feuchtigkeit als Wasserdampf an die Oberfläche und verdunstet dort.

3.1 Bisherige Untersuchungen zur Trocknung

Das Fortschreiten der Trocknungsprozesse in den Gruben 1 und 2 des Terrakottamuseums wurde in den Jahren 1998 bis 2000 stichpunktartig untersucht. Damals wurden im Rahmen des gemeinsamen Forschungsprojektes an drei ausgewählten Positionen mit der Bohrstockmethode Erdproben entnommen und gravimetrisch auf ihren Wassergehalt untersucht (Abb. 4). Mit einfachsten Mitteln wurde auch der Abstand der Ausgrabungsoberflächen zur Grundwasseroberfläche erfasst. In der Vergleichsmessung 1999–2000 war zu sehen, dass der Trocknungsprozess im oberflächennahen Bereich von Grube 1 auf sehr trockenem Niveau bereits abgeschlossen war. In Grube 2 war damals eine schnelle Trocknungsentwicklung an der Oberfläche zu messen. Mit Hilfe eines Modellierungsprogramms (Wufi 2D), in das die Eigenschaften der Erde und die Bedingungen in den Museumshallen eingehen, wurde 2003 die Trocknungsentwicklung für die drei gemessenen Positionen modelliert.

Diese „theoretischen“ Modellierungen ergaben, dass der Grundierungslack der ein-

gebetteten Terrakottafragmente in Grube 2 im Jahr 2000 noch nicht bedroht war, aber bereits innerhalb von 10 Jahren stark geschädigt sein könnte. Die Kalkulation einer Modellierung ist von vielen Annahmen gesteuert. Ihre Ergebnisse sind erst dann für Planungen zu berücksichtigen, wenn sich ihre Prognosen im realen Prozessablauf mehrmals bestätigen.

Der Arbeitsaufenthalt im Oktober 2008 in Lintong diente auch dazu, die jetzige Trocknungssituation in der Grube 2 punktuell zu untersuchen und mit den Ergebnissen des Modells zu vergleichen.

In Abbildung 5 sind die Ergebnisse der Modellierungen dargestellt. In Rot sind die extrapolierten Ergebnisse der Sondierungen in 2000 eingezeichnet.

Die Situation 2000 laut Messung und Modellierung

Grube 1

- Die Schrumpfrisse reichen bis in 220 cm Tiefe.
- Bis 100 cm unter der Oberfläche ist die Erde vollständig geschrumpft, alle Risse sind vollständig entwickelt.
- Fragmente, die weniger als 70 cm Erdüberdeckung haben, lagern zu trocken, die Lackgrundierung ist bereits geschädigt.
- Der stationäre Zustand nach Abschluss der Abtrocknung ist mehr oder weniger erreicht.

Grube 2:

- Entsprechend der Höhenlage der Grabungsoberfläche reichen die Schrumpfrisse in 60 bis 100 cm Tiefe.

- Bei Fragmenten, die mit mehr als 15–20 cm Erde überdeckt sind, ist die Lackgrundierung feucht und sicher.
- Der Trocknungsprozess ist in vollem Gange und wird noch mehrerer Jahre vorschreiten, bis ein stationärer Zustand erreicht wird.

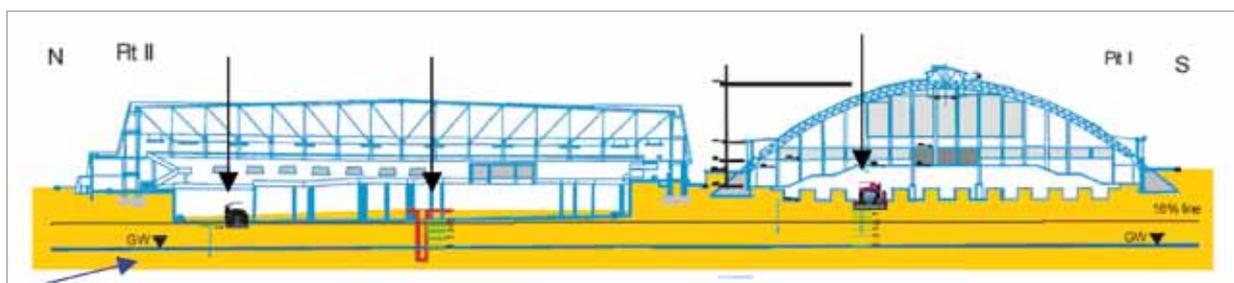
Je größer der Abstand der Oberfläche vom Grundwasser ist, umso steiler entwickelt sich die Austrocknungskurve und um so tiefer wirken die oben beschriebenen Trocknungsstufen (Abb. 5).

3.2 Neue Messungen im Jahr 2008

Mit Bohrungen bis in eine Tiefe von 60 cm untersuchten wir im Oktober 2008 an drei Positionen in Grube 2 die aktuellen Wassergehalte der Ausgrabungsoberfläche (Abb. 6). Bei den Bohrungen wurde darauf geachtet, dass sie nicht in, sondern nahe neben den Korridoren gebohrt werden, um nicht die Fragmente der Tonfiguren zu gefährden. Die an den Bohrungen entnommene Erde wurde gravimetrisch auf ihren Wassergehalt untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigt Abbildung 7.

An der vergleichsweise tief gelegenen Position B reichen die Schrumpfrisse bereits bis in 60 cm Tiefe. Es besteht die Gefahr, dass sich die Erde von den Terrakottaoberflächen ablöst und die Fassungen abhebt (step 2). An dieser Position ist im oberflächennahen Bereich ein ungewöhnlicher Anstieg der Feuchtigkeit zu sehen. Er ist damit zu erklären, dass die Grabungsfläche bei Bauarbeiten in 2007/2008 abgedeckt war und vorher mit fungizidhaltigem

Abb. 4 | Aufriss der Grube 1 und 2 (aus Utz 2001) mit den Positionen der Feuchtesondierungen (schwarze Pfeile) in den Jahren 1999 und 2000 sowie der extrapolierten Tiefenlage der Grundwasseroberfläche (blauer Pfeil).



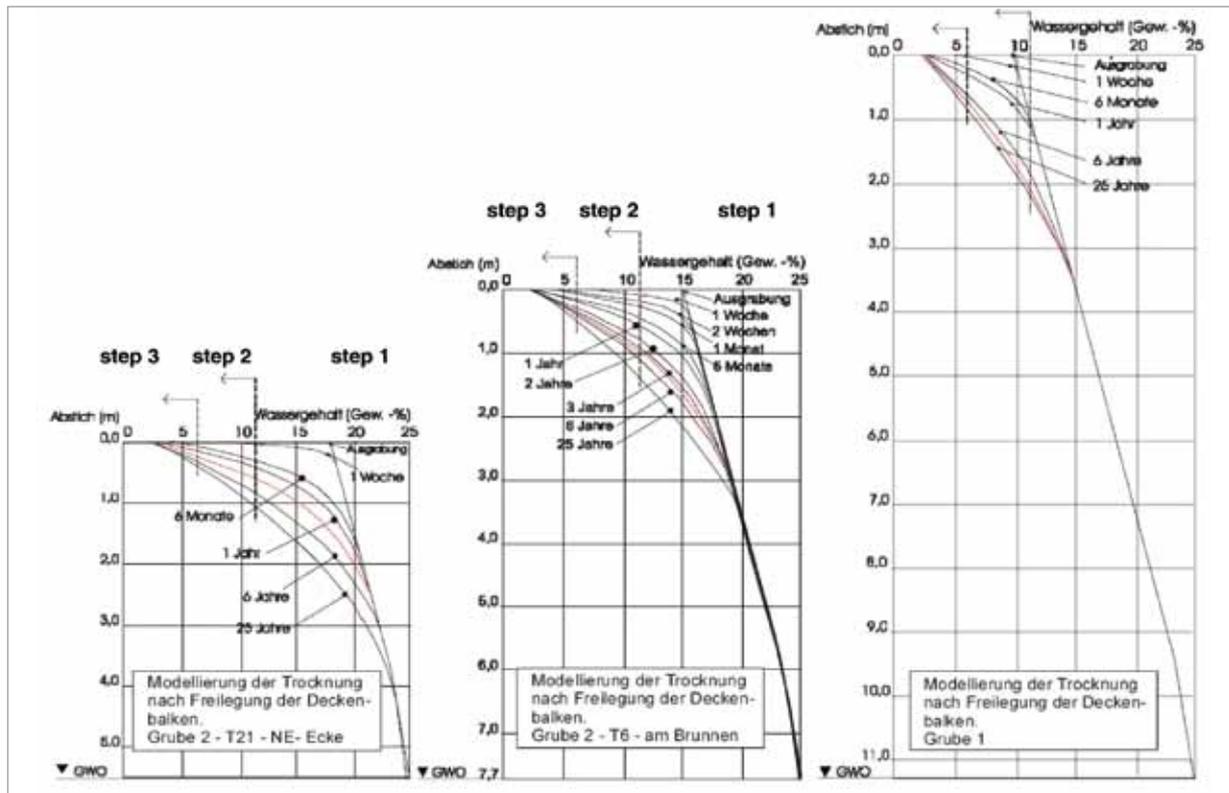
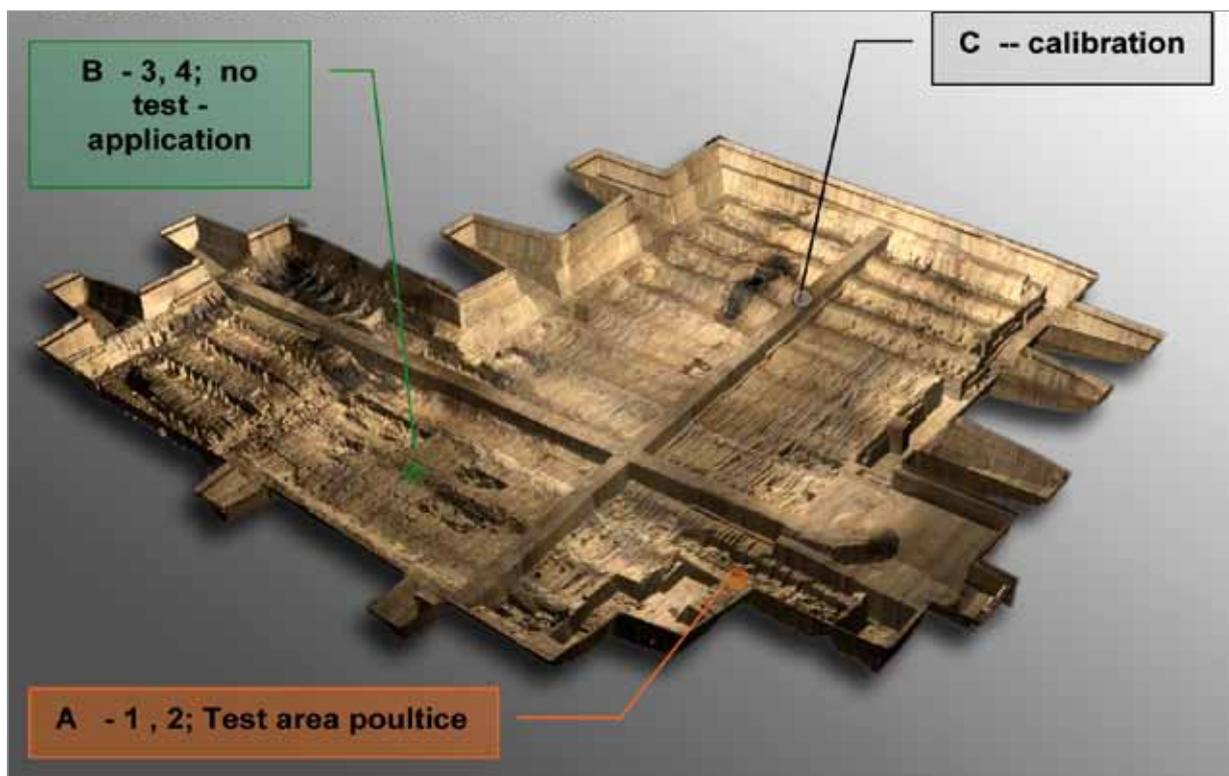


Abb. 5 | Ergebnisse der 2003 angestellten Computermodellierung (WUFI 2D) zur Austrocknung der Erde in den Gruben von Lintong. Die schwarzen Linien beschreiben die Feuchtigkeitsabnahme vom Grundwasserspiegel (GWO) unten bis zur Ausgrabungsoberfläche oben. Die Modellierungen basieren auf den Ergebnissen der Laboruntersuchungen an der Stampferde (Materialparameter), der Abstichmessungen von 1999 und 2000 und der mittleren Außenluftfeuchtigkeit in Lintong.

Abb. 6 | Ausgrabungsoberfläche der Grube 2 mit den Positionen, an denen im Oktober 2008 der Feuchtigkeitsgehalt der Erde untersucht wurde.



Wasser eingesprüht worden ist. Die Folienabdeckung aus Zeit der Bauarbeiten ist an dieser Stelle bis zu unserer Beprobung verblieben, so dass sich der beschriebene Feuchtigkeitseintrag im oberflächennahen Bereich der Erde erhalten hat.

In Position A ist step 2 bis in 60 cm Tiefe bereits abgeschlossen. Die Schrumpfrisse dürften über 1,5 Meter tief reichen. Bei Fragmenten, die mit weniger als 20 cm Erde überdeckt sind kann bereits der Lack kollabieren (step 3). In der hoch gelegenen, und besonders exponierten Position C (Laufsteg) müssten Fragmente tiefer als 50 cm lagern, damit der Lack noch stabil bleibt. Diese Ergebnisse zeigen, dass sich die Modellierungsprognosen in der Tendenz bestätigen. Quantitativ sind die Feuchtigkeitsbeträge in 2008 allerdings noch geringfügig höher als im Modell prognostiziert. Der Grund für die Abweichung wird in den ungenauen Annahmen des tatsächlichen Grundwasserabstandes und in der langsame-

ren Trocknungsdrift des Hallenklimas vermutet (Trocknungsdrift: Mit der Abtrocknung der Ausgrabungsoberfläche wird das Hallenklima von Jahr zu Jahr trockener, bis es sich dem Jahresmittel des Außenklimas angleicht).

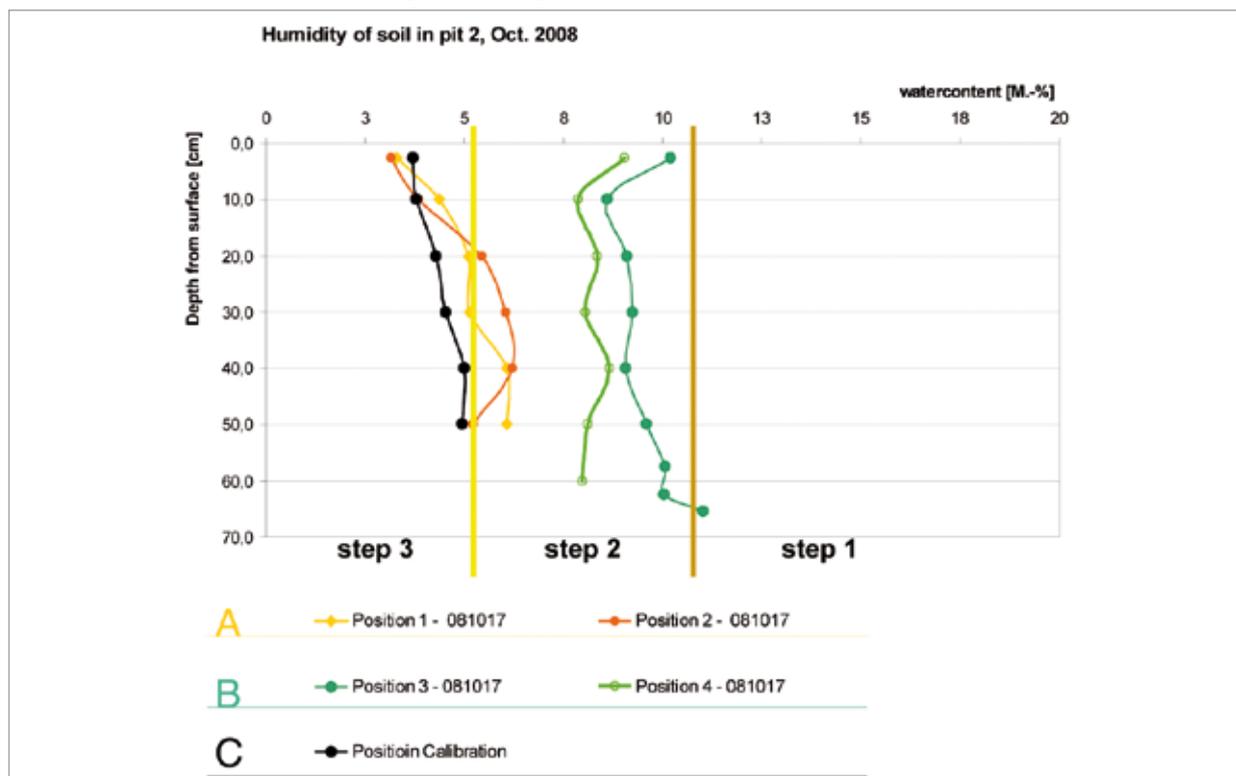
3.3 Modellierungsprognosen, ausgehend von der neuen Datenlage

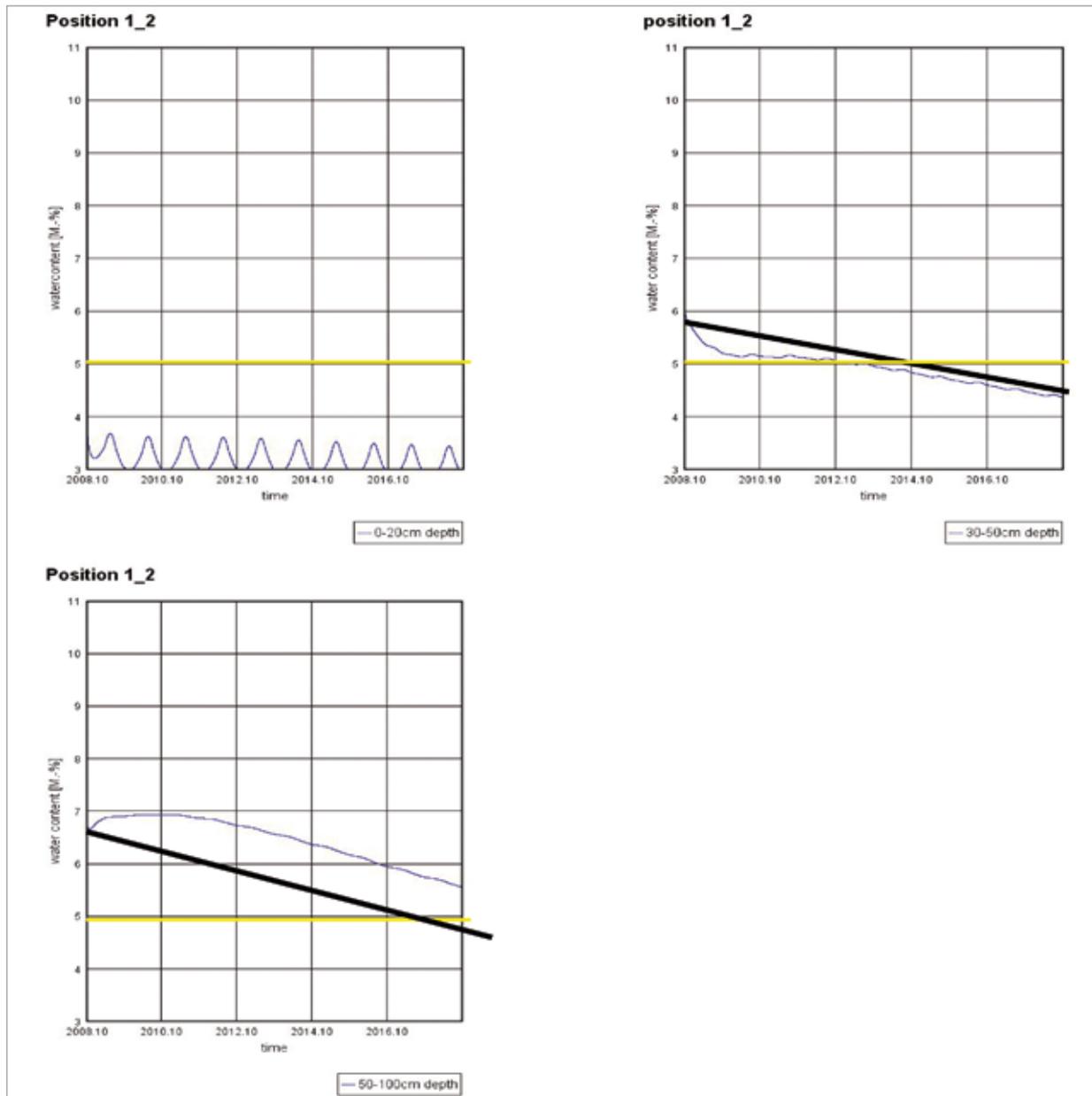
Für die im folgenden ausgewerteten Modellierungen wurden die Messergebnisse der Sondierungen vom Oktober 2008 (Abb. 7) in die Ausgangssituation der zehnjährigen Trocknungssimulation übernommen.

Die Feuchteverteilung im Profil tiefer 50 cm wurde aus den Annahmen der Modellierung von 2003 übernommen (Abb. 5). Als Hallenklima sind wiederum die Monatsmittelwerte des Außenklimas von Lintong angesetzt.

Das tatsächliche Hallenklima ist laut einer Messung von 2008 (Rong Bo) etwas feuchter (vgl. Anhang), unterliegt aber einer Drift, die im Moment nicht bekannt ist. Dies führt

Abb. 7 | Ergebnisse der Sondierungen in der Grube 2 im Okt. 2008. Die Beprobung erfolgte in Abständen von 5–10 cm. In Position A (gelb – orange) und B (grün) wurden zwei Sondierungen gebohrt, in der Position C (schwarz) eine. Sie diente vorrangig für die Kalibrierung der Sentec Messsonden (vgl. 4.1). Mit senkrechten Strichen sind in die Grafik die Grenzen der Trocknungsstufen eingezeichnet.





Modellierungen für die vergleichbar trockene Position A (1,2), (vgl. Abb. 6).

zu einer Beschleunigung der Trocknungsentwicklung im Modell. Andererseits sind offene Risse, die über die Luftzufuhr die Tiefentrocknung beschleunigen, nicht ins Rechenmodell einbezogen. Aufgrund der abgestuft eingestellten Ausgangssituation am Beginn der Modellierung, ergeben sich unter Umständen innerhalb der ersten zwei Jahre modellbedingte Vertikalströmungen, die unnatürliche Kurvenverläufe generieren. Zur Korrektur dienen in den Auswertungskurven schwarze Balken (siehe oben).

Ergebnis (Modellierung Position A)

Die Feuchtigkeit für die Tiefenlage 0–20 cm ist etwa um 1 % zu niedrig kalkuliert. Sie ist bereits jetzt im Bereich von step 3, in der Totalverlust der Polychromie droht. Die jährlichen Feuchtigkeitsschwankungen unterstützen die Destabilisierung der Lackgrundierung.

In der Tiefenlage von 30–50 cm wird die Unterschreitung der 5 % Schwelle etwa 2014–2015 vollzogen sein. Bis dahin finden die fassungsschädigenden Restschrumpfungen von step 2 ihren Höhepunkt.

Auch in der Tiefe zwischen 50 und 100 cm finden derzeit starke Schrumpfungen statt (step 2). Der Übergang zur Zerstörung des Grundierungslackes wird nach Modellierung um 2016 erreicht.

Ergebnis (Modellierung Position B)

Bei Abnahme der Folie in Position B ist für die Tiefenlage 0–20 cm bereits bis Anfang 2010 eine erneute Unterschreitung der 5 % Linie zu erwarten.

In der Tiefenlage von 20–50 cm ist die Unterschreitung der 5 % Schwelle laut Modell nicht vor 2018 zu erwarten. Bis dahin läuft

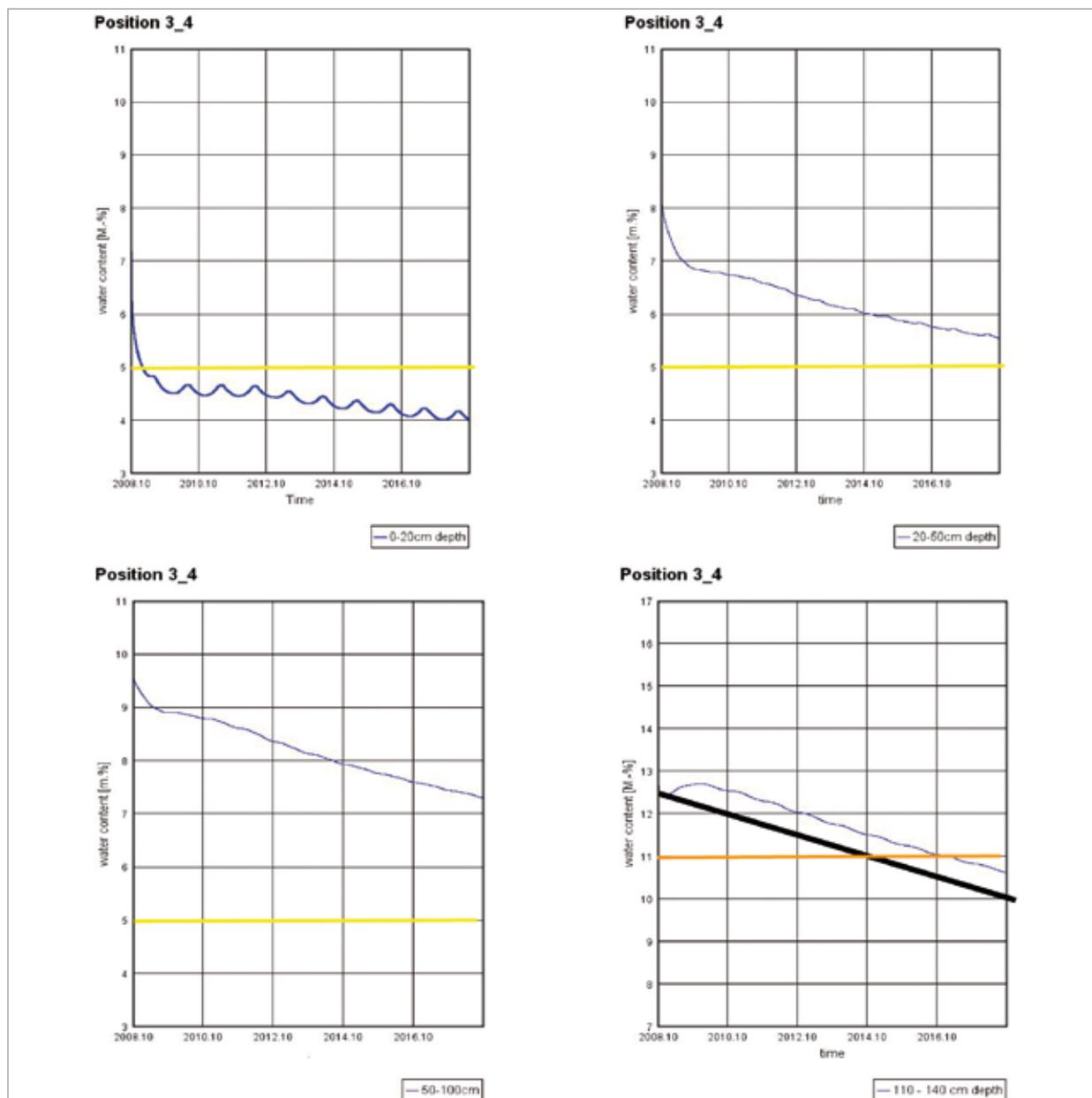
in dieser Tiefe der fassungsschädigende Restschrumpfungsprozess von step 2.

Auch in der Tiefe zwischen 50 und 100 cm finden in den nächsten zehn Jahren die Schrumpfungen von step 2 statt.

Auch in den unangetasteten Korridoren, wie um Position B, wird in der Tiefenlage zwischen 110 und 140 cm, also ausgehend von den Deckenbalken der Bereich der bodennahen Fragmente und Bodenbeläge, etwa ab 2012 die Rissbildung und die Schrumpfung der Erde um die Fragmente einsetzen (Übergang von step 1 nach step 2 bei 11 M.%).

Auch wenn versucht wurde, die Model-

Modellierungen für die vergleichbar feuchte Position B (3,4), (vgl. Abb. 6).



lierung möglichst genau an den derzeitigen Zustand der Messpositionen anzupassen, ist darauf hinzuweisen, dass nur begrenzte Einsichten in den Ist-Zustand bestehen, einige grundlegende Informationen nicht genau vorliegen und für die Modellrechnung abgeschätzt wurden. Insbesondere ist hier der Grundwasserabstand und der genaue Feuchtigkeitsgradient im Tiefenprofil zu nennen (vgl. 4.2).

4 Strategien zum Schutz der eingebetteten, polychromen Fragmente vor Austrocknung

Für den langfristigen Schutz der Polychromie in der Erde, während des bestehenden Museumsbetriebes, sollten besonders zwei Gesichtspunkte verfolgt werden:

- Aufbau eines Messsystems, mit dem man zerstörungsfrei und kontinuierlich die weitere Austrocknung und den Feuchtigkeitsgehalt der Erde in der Gesamtfläche der Grabung und im Tiefenprofil beobachten kann.
- Erarbeitung praktikabler Techniken, die es den Konservatoren und der Museumsleitung ermöglichen, lokal begrenzt, oder in größeren Bereichen der Grube – je nach Bedarf – die Feuchtigkeit der Erde auf ein notwendiges Niveau anzuheben.

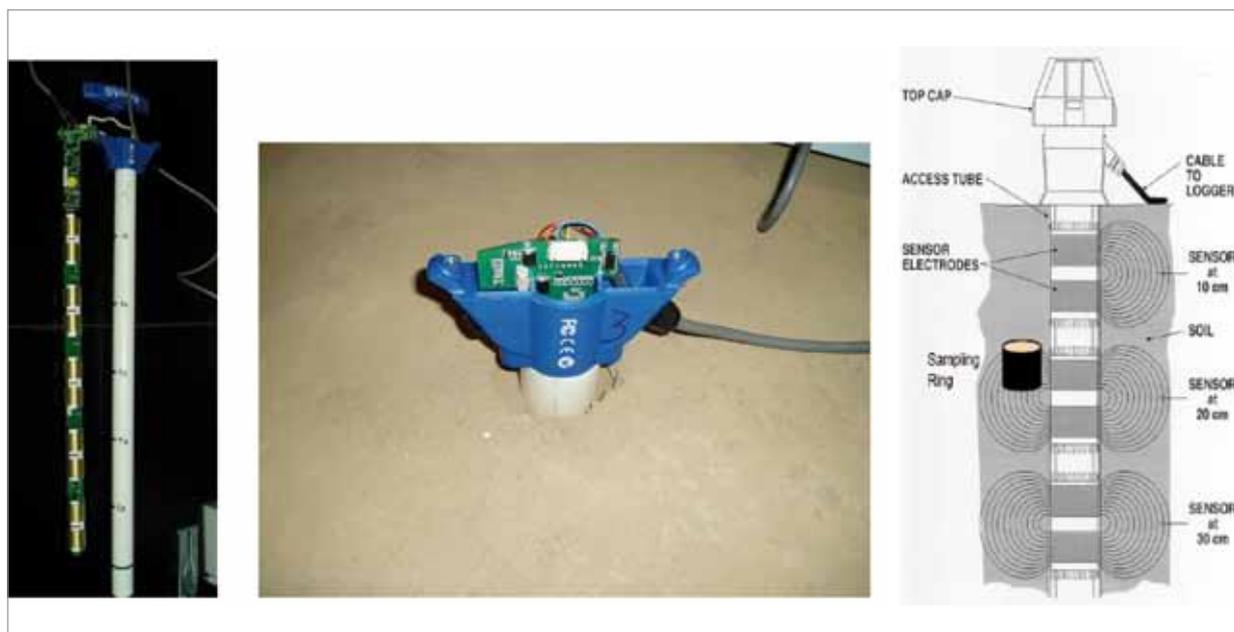
Für beide Punkte wurden während der Arbeiten im Oktober 2008 die ersten Schritte unternommen.

4.1 Zerstörungsfreie Beobachtung des Trocknungsprozesses in der Grube 2

Für die kontinuierliche Aufzeichnung des Feuchtigkeitsgehaltes der Erde wurden an allen fünf Beprobungspunkten (vgl. 3.2) Leerrohre für die so genannten Sentec Sonden eingeschlagen. Es handelt sich dabei um ein kapazitives Hochfrequenz-Sensorsystem mit Datenloggfunktion, das in der Lage ist, das gesamte Feuchtigkeitsspektrum von trocken bis wassergesättigt in hoher Auflösung zu messen. Jede Profilsonde verfügt über fünf Einzelsensoren, die in 10 cm Abständen bis in 50cm Profiltiefe den integralen Wassergehalt der Erde in 10–20 cm Radius um die Sonde aufzeichnen (Gerätetyp: EasyAG Solo Profilsonde MA2-50, Auslese und Kalibriersoftware: IrriMAX, Sentec EnviroSCAN) (Abb. 8).

Für die Kalibrierung der Sonden wurden die Werte aller fünf Beprobungsstellen verwendet. Die Kalibrierung im nassen Messbereich erfolgte über die Beprobungsstelle C (Abb. 6). Nach der Beprobung und Messung im trockenen Zustand wurde die Messstelle

Abb. 8 | Links: Sentec Sensor mit weißem Plastic Leerrohr; rechts: Skizze des Funktionsprinzips; mitte: eingebaute Sonde mit geöffneter Abdichtkappe.



bei eingebauter Sonde über drei Tage mit Wasser getränkt. Nach der Befeuchtung wurde die Erde neben der Sonde über zwei Bohrungen erneut beprobt und die Wassergehalte im Tiefenprofil wieder gravimetrisch bestimmt (vgl. Anhang).

Aus dem Vergleich der Aufzeichnungen der Messgeräte und den tatsächlichen, gravimetrisch bestimmten Feuchtigkeitsgehalten der Probenentnahmen ergibt sich eine materialspezifische Kalibrierungsfunktion, die im Anhang dargestellt ist. Am Ende der Arbeitsphase im Oktober 2008 wurden die drei Sentec-Sonden kalibriert und in den Positionen P1, P2 und P3 dauerhaft eingebaut (Abb. 9). An diesen drei Positionen messen die Sonden alle sieben Tage einmal die Feuchtigkeitsverteilung im Tiefenprofil bis 50 cm. Die Messwerte werden im geräteinternen Datenlogger abgespeichert.

4.2 Verbesserung der Modellierungsprognosen durch Optimierung der Rahmendatengenauigkeit

Die Berechnung der Feuchtigkeitsverteilung in der Tiefe, und damit die Feststellung der Gefährdungsstufe für die Polychromie ist mit dem Computermodell möglich. Wichtige Basisdaten dafür sind:

- genauer Grundwasserabstand der Oberfläche
- Feuchtigkeitsgehalt der Oberfläche
- Tiefenlage des Fragments.

Für genaue Berechnungen in der Fläche fehlen derzeit folgende Angaben, die man in den nächsten Jahren erarbeiten sollte:

1. flächige Höhenvermessung der Ausgrabungsfläche (Im Rahmen des japan. 3D Scans erstellt).
2. Höhenvermessung der Korridorböden und der Terrakottafiguren, sowie die genaue Kenntnis der Einbettungstiefe der zu schützenden Fragmente.
3. Einrichtung mehrerer punktueller Grundwassermessstellen in Grube 2, unter den Bodenplatten der Testgrabungen mit den gebräuchlichen Stangensonden des Museums zu erbohren (Durchmesser ca. 5

cm). Bei den Sondierungen könnten auch zuverlässige Feuchtigkeitsprofile erstellt werden.

4. Wiederholbare flächige Messungen des Feuchtigkeitsgehaltes der Erde an der unmittelbaren Oberfläche mit zerstörungsfreien Methoden. Aufzeichnung flächig oder in einem Raster. Mögliche Systeme: Mikrowellenmessung, Farbmessung, oder Infrarotkamera.

Will man in Zukunft für die Farbfassungen der gesamten Ausgrabungsfläche punktgenaue Risikoabschätzungen erreichen, müssen diese Vermessungsdaten vorliegen (Abb. 10).

4.3 Möglichkeiten zur Wiederbefeuchtung

Im Falle zu starker Austrocknung der Erde im Bereich der Terrakottafragmente ist es für den Schutz der Polychromie notwendig, der Erde wieder Feuchtigkeit zuzuführen. Für Grube 2 wurden mit den verantwortlichen Konservierungswissenschaftlern und Archäologen im Oktober 2008 drei unterschiedliche Techniken für eine mögliche Wiederbefeuchtung diskutiert. Die Methoden sind in Abbildung 11 schematisch dargestellt.

Beschreibung der Methoden:

Passive moistening

Funktion

Ausgehend vom Grundwasser steigt kontinuierlich Feuchtigkeit in Form von Kapillarwasser und Wasserdampf von unten nach oben im Profil auf und verdunstet an der Oberfläche. Bei der Methode des „passiv moistening“ wird mit einer dampfdichten Oberflächenabdeckung verhindert, dass diese Feuchtigkeit an die Luft der Museumshalle abgegeben wird.

Als Abdeckung wird eine dünne Folie aus Plastik vorgeschlagen, die zur optischen Verbesserung und zum Lichtschutz der Originaloberfläche (Schimmelgefahr!) mit einer dünnen Schicht trockener Erde bedeckt wird.

Sinnvoller Anwendungsbereich:

(größere Flächen >20 m mit geringen Relief)

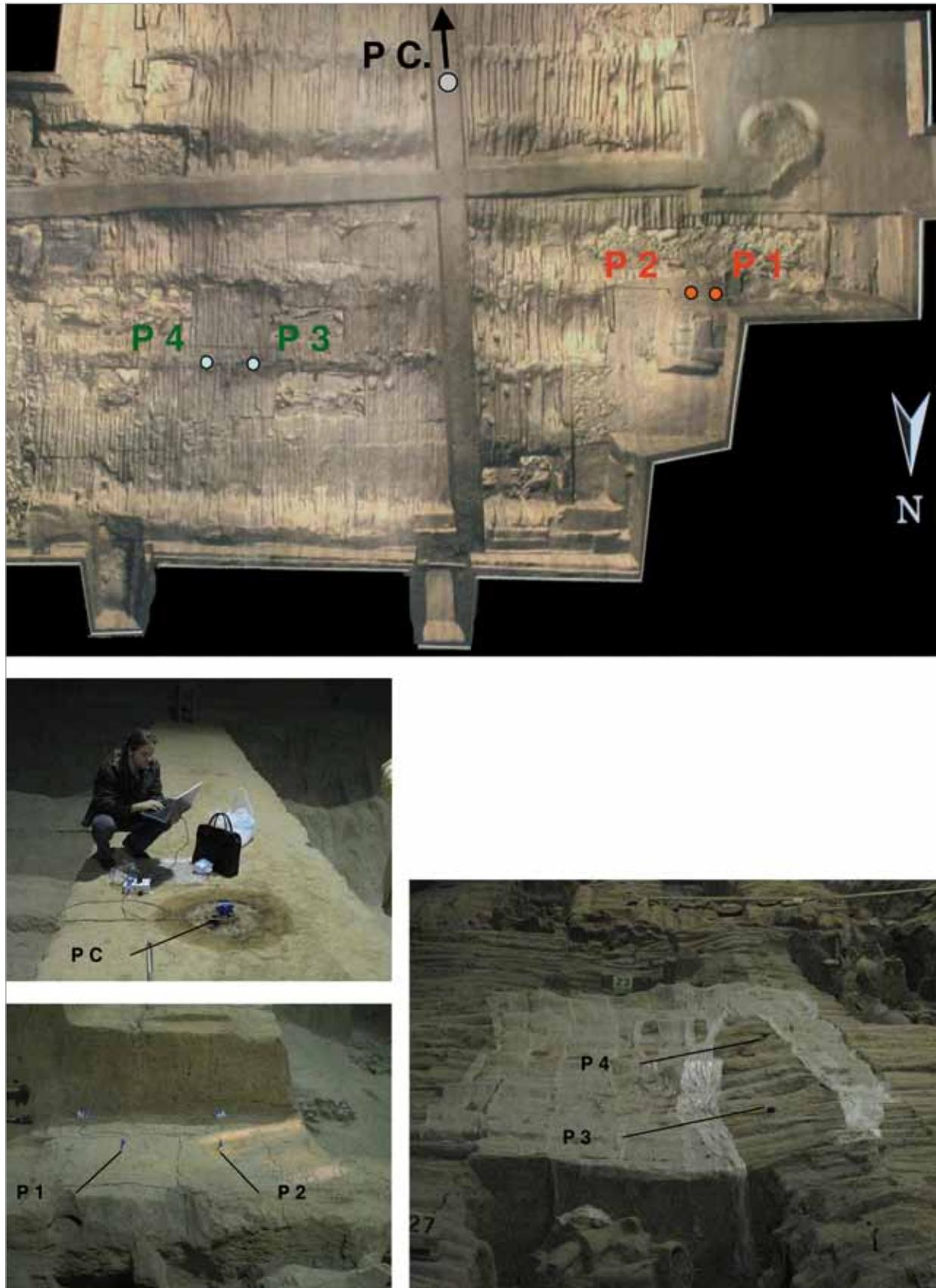


Abb. 9 | Position der eingebauten Leerrohre für die kontinuierliche Aufzeichnung der Feuchtemessungen. Die Position P C. auf dem Laufweg diente zur Kalibrierung im nassen Messbereich (vgl. Anhang). Derzeit zeichnen drei Sentec Sonden die Feuchtigkeitsentwicklung in den obersten 50 cm der Grabungsfläche auf. Sie sind in den Positionen P 1 (sentec probe 1), P 2 (sentec probe 2) und P 3 (sentec probe 3) platziert.

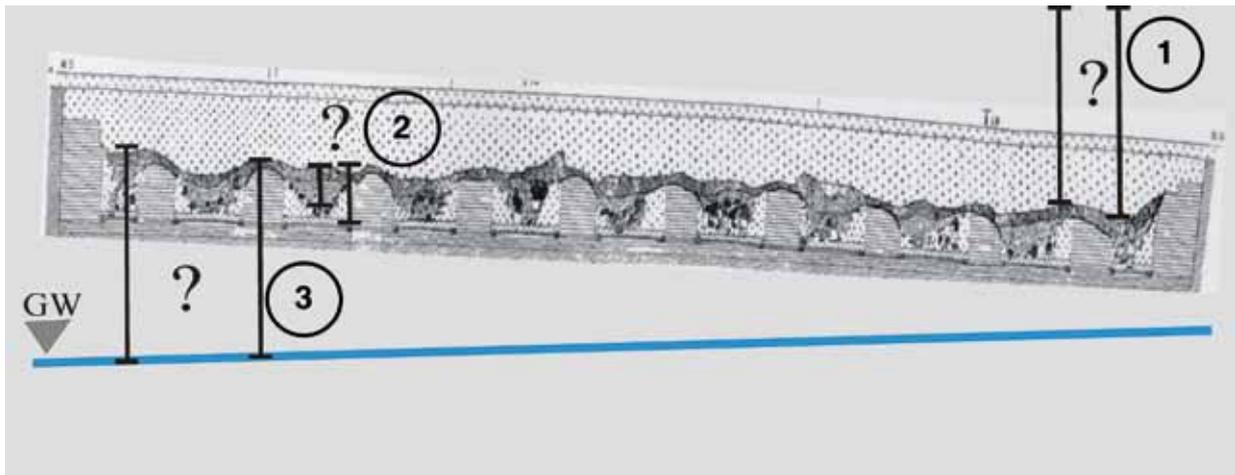


Abb. 10 | Profil der Ausgrabungssituation mit Grundwasseroberfläche (GW). Die Skizze ist nicht maßstäblich. Die Nummern beziehen sich auf die im Text angeführten notwendigen Vermessungen.

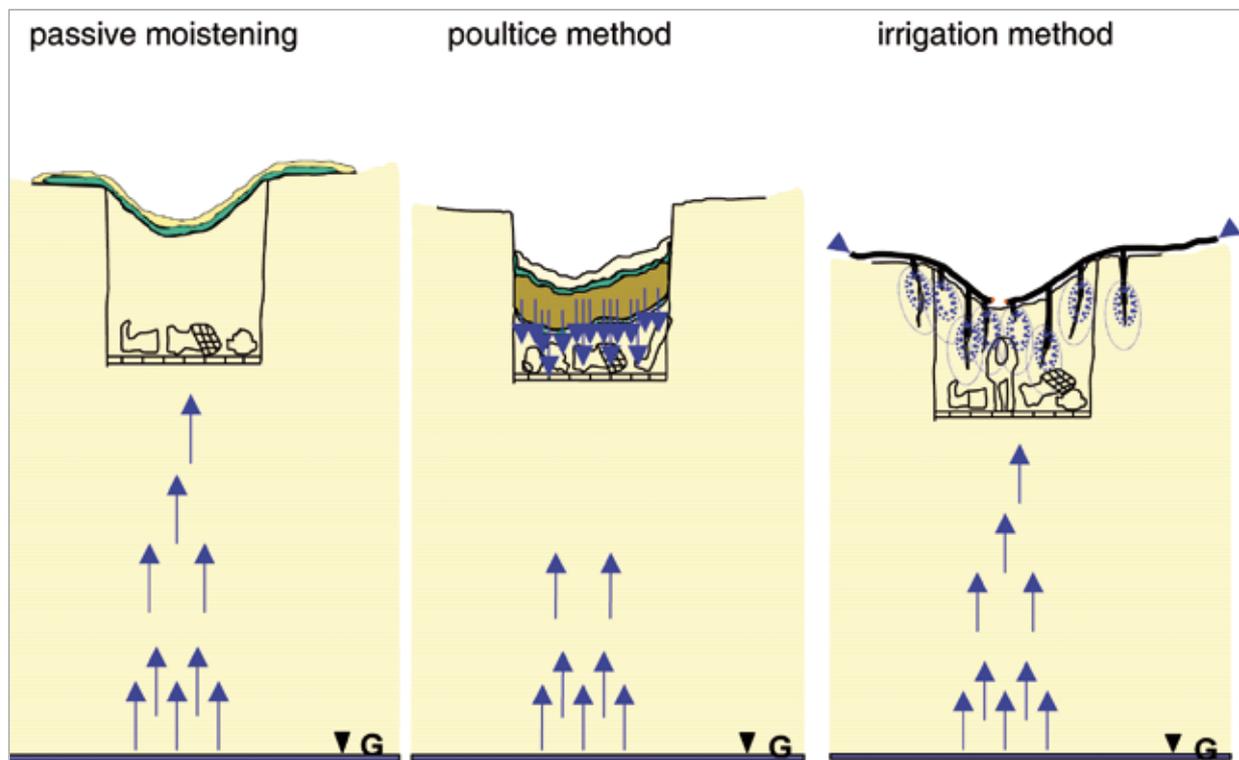
Vorteile:

- keine Gefährdung der Polychromie durch flüssiges Wasser
- geringe Belastung der Ausgrabungsflächen
- keine Aktivierung von Schimmelwachstum an den archäologischen Oberflächen
- geringer Arbeitsaufwand
- keine Wartung

Nachteile:

- optische Einschränkung für die Museumsbesucher
- lange Applikationszeiten.

Abb. 11 | Profilskizzen zur Funktion der vorgestellten Befeuchtungsmethoden.



Quantifizierung aus Modellierung mit WUFI 2D (Abb. 12)

Bei extremen Trocknungsbedingungen kann die angestrebte Wiederbefeuchtung in Grube 2 im ungünstigsten Fall 5–7 Jahre dauern.

Poultice method

Funktion

Auf die archäologische Oberfläche wird ein schützendes, dampfoffenes Gewebe gelegt. Darauf wird eine nasse Kompresse gepackt, die nach oben dampfdicht mit einer Folie abgedeckt ist. Über der Folienabdeckung liegt wiederum für die optische Angleichung und zum Lichtschutz (Schimmelgefahr!) eine dünne Schicht trockener Erde. Das Kompressenmaterial gibt seinen hohen Wassergehalt über Dampfdiffusion so lange an die unterliegende Erdstruktur ab, bis ein stabiles Feuchtigkeitsgleichgewicht erreicht ist (Austrocknung der Kompresse).

Sinnvoller Anwendungsbereich

Kleine Flächen mit wenigen Quadratmetern sind möglich. Gute Einsatzsituationen wären z. B. halbgegrabene Korridore.

Vorteile

- Keine Gefährdung der Polychromie durch flüssiges Wasser.
- Wirktiefe und Wirkungsgrad gut kontrollierbar.
- Mittlere Applikationszeiten.

Nachteile

- Geringe Schädigung der archäologischen Oberflächen sind nicht auszuschließen.
- Eventuell Schimmelbildung unmittelbar nach Abnahme der Kompressen.
- Vergleichsweise hoher Arbeits- und Wartungsaufwand.
- Optische Einschränkung für die Museumsbesucher.

Quantifizierung aus Modellierung mit WUFI 2D (Abb. 12)

Berechnung der Wirkung einer Kompresse mit 10 cm Dicke und 22 Gewichtsprozent Wassergehalt:

- Austrocknung der Kompresse innerhalb eines Monats.
- Nach einem Monat Wirkung ist die Originaloberfläche trocken genug um sie zu begehen.
- Die Befeuchtungswirkung in 0–25 cm Profiltiefe ist noch nicht ausreichend.
- In Profiltiefen mit mehr als 25 cm ist keine Wirkung zu erwarten.

Berechnung der Wirkung einer zweiten Kompresse mit 10cm Dicke und 22 Gewichtsprozent Wassergehalt:

- Trocknung der Kompresse in zwölf Monaten.
- Ausreichender Feuchtigkeitsanstieg bis in 25 cm Profiltiefe.
- Erste Reaktionen in einer Profiltiefe von 25–50 cm nach vier Monaten

Anmerkung

Die bisherigen Ergebnisse der Musterkompresse weisen darauf hin, dass die Kompressenmethode bei weitem effektiver sein kann, als in den Vorüberlegungen angenommen (vgl. 4.3.1 und Abb. 16).

Irrigation method

Funktion

Bei dieser Methode wird das Wasser in flüssiger Form über die bereits offenen Rissstrukturen direkt in tiefere Bereiche der Erdstrukturen eingebracht. Als Bewässerungssystem wird das Gardena Micro drip system vorgeschlagen (vgl. Anhang). Es gibt das Wasser aus kleinen Tropferzellen ab, die an ein variables Bewässerungsschlauchnetz angeschlossen werden. Die Tropferzellen werden in den Trocknungsrissen möglichst tief platziert. Die Wasserzugabe ist bei Bedarf für jede Zelle einzeln steuerbar (vgl. Anhang).

Sinnvoller Anwendungsbereich

Auch kleine Flächen mit wenigen Quadratmetern sind möglich. Die Methode ist unabhängig von den Oberflächenformen der Bearbeitungsfläche. Der Einsatz sollte nicht in unmittelbarer Nähe zu den Fragmenten erfolgen. Eine Anwendung im Bereich der Zwischenwände ist gut möglich.

Vorteile

- Geringe Belastung der Ausgrabungsflächen.
- Keine Aktivierung von Schimmelbildung an den archäologischen Oberflächen (die Oberfläche bleibt trocken).
- Kurze Applikationszeit.
- Keine optische Einschränkung für die Museumsbesucher.

Nachteile

- Die Ausbreitung der Feuchtigkeit im Boden ist relativ schwer zu steuern
- Im schlimmsten Fall könnte flüssiges

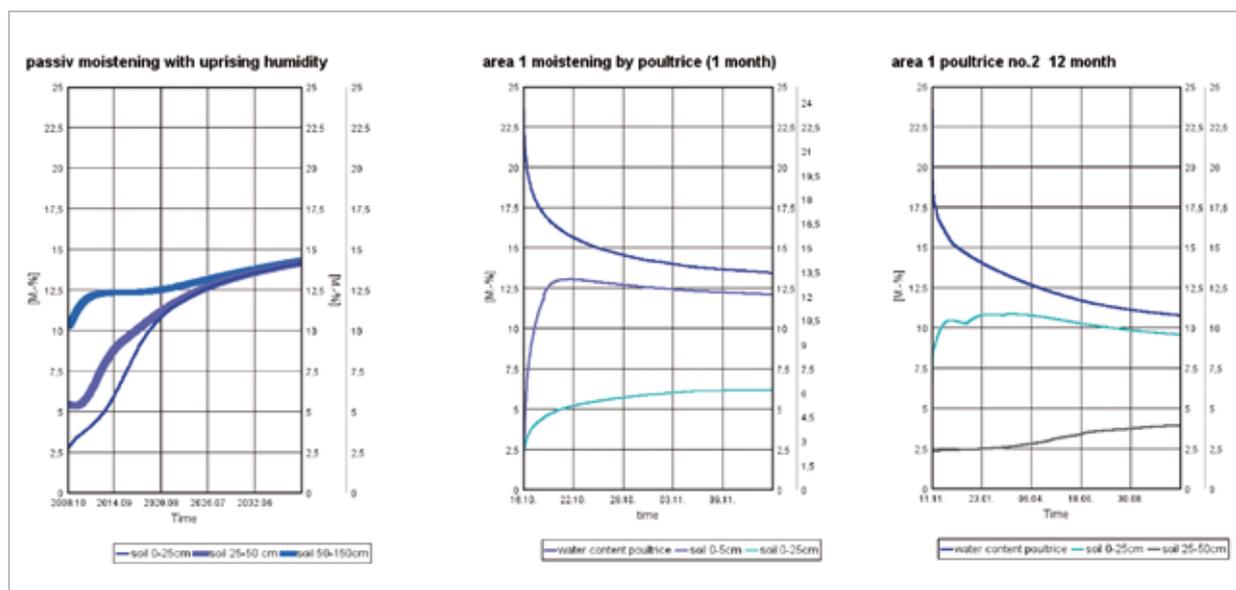
Wasser auf die Polychromie treffen und sie abwaschen.

- In Grube 2 muss ein Wasseranschluss geschaffen werden.

Quantifizierung aus Modellierung mit WUFI 2D

Bei vorsichtiger, täglicher Wassergabe kann innerhalb von ein bis zwei Wochen von jeder Mikrodrip Zelle aus ein Kugelvolumen mit etwa achtzig Zentimeter Durchmesser in schonender Weise ausreichend befeuchtet werden (vgl. Anhang).

Abb. 12 | Modellierungsergebnisse für die Befeuchtungsmodelle "passive moistening" und "poultrice methode"



4.3.1 Musterfläche Kompressenmethode

Zum einen sind die Ergebnisse der Computermodellierung im Moment eher Anhaltspunkte als genaue Prognosen (insbesondere bei schnellen Prozessen mit Kapillarwasser), zum zweiten gilt es herauszufinden, ob und wie sich die theoretischen Überlegungen zur Wiederbefeuchtung in der Praxis umsetzen lassen. Daher erscheint es sinnvoll, bereits heute Er-

probungen dieser Methoden vorzunehmen, um in der Zukunft – wenn tatsächlich entschieden wird, dass eine Wiederbefeuchtung vorgenommen werden soll – die Funktionsweise und Anwendungstechnik der einzusetzenden Methode genau zu kennen.

In der Arbeitsphase vom Oktober 2008 wurde deshalb eine erste Musterfläche der poultrice methode angelegt (Abb. 13 bis Abb. 15).



Abb. 13 |

Nach dem Einbau der Sentec Sonden in Position 1 und Position 2, wird auf die sauber gefegte, trockene Oberfläche als schützende Trennschicht ein dampfdurchlässiges Gewebe aufgelegt. Zum Einsatz kam ein vor Ort erhältliches weißes Fliegennetz aus Plastikgewebe, mit ca. 3 mm Maschenweite. Das Netz wurde drei bis vierfach aufgelegt.



Abb. 14 |

Im Vordergrund ist die fertig angemischte Kompressenmasse unter einer Plastikabdeckung zu sehen. Sie ruht nach dem Anmischen mit Wasser 12h, bevor sie auf die Musterfläche aufgebracht wird. Als Kompressenmaterial wurde der ausgesiebte Aushub aus der Grube (Aufschüttung rechts neben der Komresse) mit Wasser vermischt. Die gravimetrische Bestimmung des fertigen Kompressenmaterials (nach Ruhezeit) ergab einen Wassergehalt von 38 Gewichtsprozent.



Abb. 15 |

Kompressenmuster nach Fertigstellung. Die weiche Kompressenmasse wurde mit 15 –20 cm Dicke aufgetragen. Sie ist mit reißfester Plastikfolie abgedeckt. Als Lichtschutz und für die optische Angleichung an die Ausgrabungsfläche wurde auf die Folie eine ca. 5 cm hohe Schicht aus trockenem Aushub aufgebracht.

(schwarzer Pfeil: absturzgefährdete, „freistehende“ Erdscholle)

Modellierung des Kompressenmusters von Oktober 2008

Die theoretischen Überlegungen zur Leistungsfähigkeit der Lehmkompresse wurden bei der Erprobung weit übertroffen. So enthielt die Komresse nicht nur 22 Gewichtsprozent Wasser, sondern 38. Zudem war es ohne Schwierigkeiten möglich, die Komresse etwa 15–20cm hoch aufzulegen. In den Vorüberlegungen und Modellierungen waren nur 10 cm Kompressendicke vorgesehen (vgl. 4.3 und Anhang).

Die Wasserkapazität der Komresse aus der Vorüberlegung beträgt 35 Liter/m². Die Musterkomresse hingegen hat eine Wasserkapazität von 118 Liter/m². Mit der mehr als dreifachen Wasserkapazität ist es nicht verwunderlich, dass das Ergebnis der Nachmodellierung der tatsächlichen ausgeführten

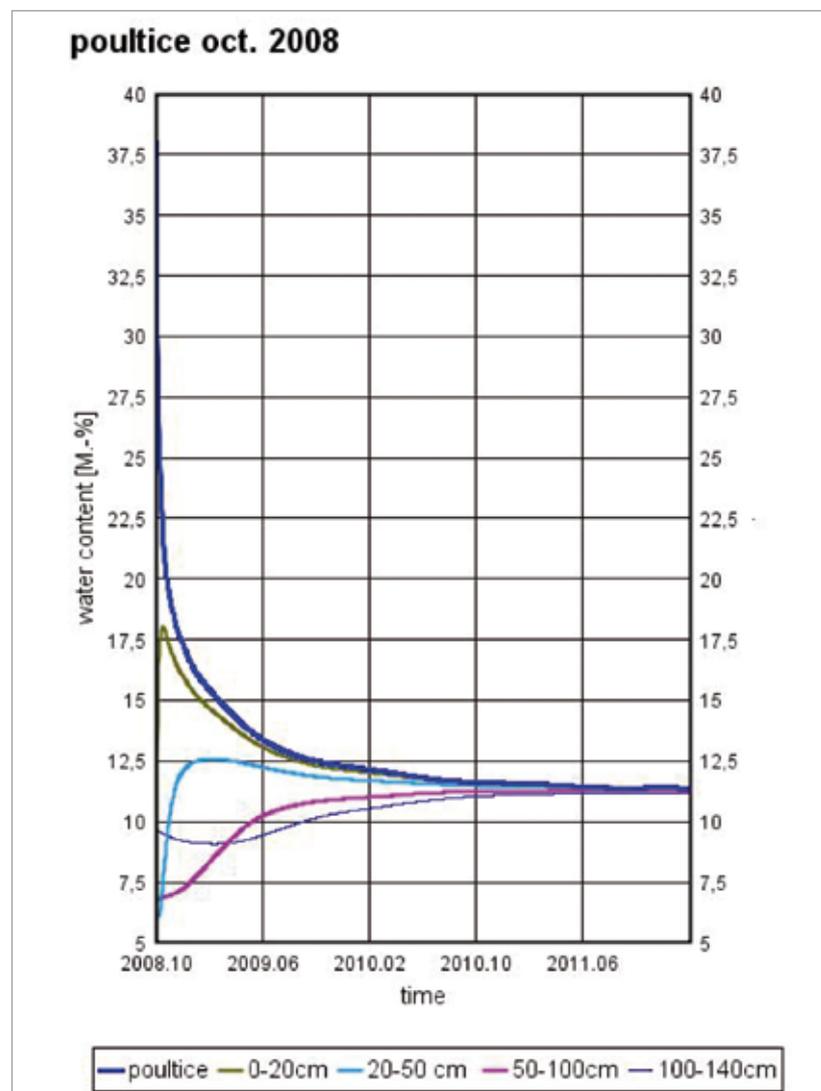
Musterkomresse gänzlich anders ausfällt, als bei den Vorüberlegungen (Abb. 12). Zumal die Erde in der Position A nicht vollständig ausgetrocknet war (Abb. 16 und Anhang).

Hinweis

Unmittelbar neben der Komresse ist die Wand des Korridors durch eine Unterhöhlung im Bereich der Bodenziegel und durch einen langen und vermutlich mindestens einen Meter tiefen, wandparallelen Riss extrem absturzgefährdet (Abb. 15). Die Befeuchtung führt zu einer Verminderung der Stabilität in der Erde. Für die Sicherheit der Figuren im Korridor wurde bereits im Oktober empfohlen, diese "freistehende Erdscholle" zu sichern. Diese Empfehlung gilt umso mehr, wenn die Befeuchtung der Erde tatsächlich so tief reicht, wie oben berechnet.

Abb. 16 |

Auswertung der Modellierung zu dem in Position A aufgebrachten Kompressenmuster vom Oktober 2008. In das Modell ist die bekannte Bodenfeuchte (vgl. Abb. 7) und die tatsächliche Wasserkapazität der Komresse aufgenommen. Verlaufsprotokolle finden sich im Anhang. Die Komresse braucht voraussichtlich zwei Jahre zum Durchtrocknen. Dabei hebt sie den Wassergehalt der Erde bis über 1,2 Meter Tiefe auf etwa 11 Gewichtsprozent an.



5. Zusammenfassung der Ergebnisse, methodische Weiterführung

Die Polychromie der Terrakotta ist je nach Trocknungsgrad der Erde um sie herum gefährdet. Es gibt dabei in der groben Bewertung zwei Stufen der Gefährdung:

1. Rissbildung und Schrumpfung > (irreversibles) Abheben der Polychromie von der Terrakotta
2. Kollaps der Lackschicht > Totalverlust der Fassung

Die punktuellen Untersuchungen zur Austrocknung der Erde in Grube 2 im Oktober 2008 haben die Prognosen der Computermodellierung im Wesentlichen bestätigt. Die Situation in Grube 2 ist etwas besser, als sie in der theoretischen Modellierung von 2003 prognostiziert worden war.

Mit den bisherigen Ergebnissen ist aber festzustellen, dass die erste Gefährdungsstufe schon sehr weit fortgeschritten ist (an allen drei Beprobungsstellen tiefer als 60 cm), die zweite je nach Position in der Grube bereits in 20 bis 40 cm Tiefe droht. Um eine Aussage zu treffen, wie hoch die Gefährdung damit bereits ist, müsste man die jeweilige Überdeckung der Terrakottafragmente berücksichtigen.

Als Monitoring System für die Trocknungsentwicklung wurden fünf Messpositionen in der Grube 2 platziert, an denen man die Feuchteverteilung in der Erde bis in 50 cm Profiltiefe mit Sentec Hochfrequenzsonden messen kann. An drei dieser fünf Positionen wurden im Oktober Sentec-Profilsonden eingebaut. Sie zeichnen kontinuierlich einmal pro Woche ihre Messdaten auf.

Die bisherigen Ergebnisse sind punktuell. Die tatsächliche Verteilung der Feuchte in der Fläche ist komplex. Sie ist im Besonderen von der Expositionssituation der Oberfläche (Geometrie, Expositionszeit) und vom Grundwasserabstand abhängig.

Die Berechnung der Feuchteverteilung in der Tiefe, und damit die Feststellung der Gefährdungsstufe für die eingebettete Polychromie ist mit dem Computermodell möglich. Will man in Zukunft eine genaue

Risikoabschätzung für die unterirdischen Farbfassungen erreichen, müssen weitere Vermessungsdaten vorliegen: genauer Grundwasserabstand, Tiefenlage des Fragments und Feuchtigkeit der Oberfläche.

Neben den klassischen Vermessungen ist es also notwendig, die Messungen zum Feuchtegehalt der Erde von den bisherigen punktuellen Beprobungen und Messungen auf die Fläche auszuweiten. In diesem Schritt reicht die Bestimmung der Feuchtigkeit an der Oberfläche aus. Dazu müssen zerstörungsfreie Methoden ausgewählt werden, mit denen flächig, oder in einem Raster der Feuchtegehalt der Ausgrabungsfläche gemessen wird. Denkbar sind hierfür: Mikrowellen-, Farb- und Infrarotmessung.

Drei methodisch unterschiedliche Ansätze zur Wiederbefeuchtung der Erde wurden im Oktober 2008 modelliert und den Verantwortlichen des Museums vorgestellt. Eine der drei Methoden wurde bemustert (Kompressenmethode). Ihre Wirksamkeit wird derzeit mit Sentec Messsonden aufgezeichnet.

6 Weiterführung der Untersuchungen in der Arbeitsphase 2009

Mitte September 2009 wurden die Untersuchungen zur Trocknung und Wiederbefeuchtung der Erdstrukturen in der Grube 2 während eines einwöchigen Arbeitsaufenthaltes weiterbearbeitet. Dabei konnten folgende Punkte bearbeitet werden:

- Begutachtung und Beprobung der Musterfläche zur Wiederbefeuchtung mit Kompressenmethode.
- Sondierung der Feuchteverteilung im Tiefenprofil an drei Positionen in der Grube 2.
- Auslesen und neu programmieren der Sentec Sonden zur kontinuierlichen Aufzeichnung der oberflächennahen Feuchteveränderung bis in 50 cm Tiefe.
- Präsentation der Ergebnisse aus den Arbeitsphasen 2008 und 2009 für die Direktoren und Mitarbeiter der Konservierungsabteilung und archäologischen Ab-

teilung des Museums der Terrakottaarmee.

Die Ergebnisse der Arbeitsphase 2009 werden in den folgenden Kapiteln dokumentiert und ausgewertet.

6.1 Begutachtung der Befeuchtungskompresse in Position A

Die Kompressenmethode wurde in der Testfläche A in Grube 2 erprobt. Ihre Wirksamkeit und die Dynamik des Befeuchtungsprozesses wurde von Oktober 2008 bis September 2009 von zwei sentec sonden P1 und P2 aufgezeichnet. Die Ergebnisse sollten helfen, die Wirksamkeit der Methode zu überprüfen (Prüfung der theoretischen Modellierungen) und das Computermodell zu verbessern. Auch die Praxistauglichkeit der Methode konnte mit der Testfläche erprobt werden.

Bei der Arbeitsphase 2009 wurde der Zustand der Kompresse nach elf Monaten Einwirkzeit an ihrer Nordostecke untersucht (Abb. 17, 18). Nach der Beprobung der Kompresse und der von der Kompresse bedeckten Ausgrabungsfläche wurde die untersuchte Ecke wieder abgedeckt.

Ergebnisse

- Die anfangs nasse Kompresse ist nach elf Monaten soweit abgetrocknet, dass sie nun aus Blöcken mit fester Konsistenz und vielen 1 cm breiten Schrumpfrissen besteht. Man kann sie betreten ohne Abdrücke zu hinterlassen.
- Der Wassergehalt der Kompresse ist von 38 auf 11 Gewichtsprozent gesunken.
- Von einer ursprünglichen Auftragsdicke von 20–25 cm ist sie auf nur noch 9 cm zusammengeschrumpft. Das bedeutet, dass pro Quadratmeter etwa 100 Liter Wasser in die unterliegende Erde abgegeben wurden.
- Die Ausgrabungsfläche unter der Kompresse ist deutlich feuchter als die Erde daneben.
- Der Wassergehalt im obersten Zentimeter der Ausgrabungsfläche ist in den elf Monaten mit Kompressenauf-

lage von drei auf elf Gewichtsprozent angestiegen.

- Die hohen Wassergehalte während der Anfangsphase der Kompressenaufgabe haben die Oberflächenstruktur der unterliegenden Erde makroskopisch nicht verformt oder anderweitig verändert.
- Die Abnahme der Kompresse ist ohne Schädigung der Ausgrabungsfläche möglich.
- Eine nachfolgende Reinigung der Ausgrabungsfläche nach Abnahme der Kompresse ist nicht notwendig
- Weder in der Kompressen noch auf der originalen Oberfläche zeigt sich veritabler Schimmelbewuchs.

In Abbildung 19 sind die Ergebnisse der Beprobungen im September 2009 in die das modellierte Feuchtigkeitsdiagramm der Kompresse eingezeichnet. Die Feuchtigkeitsabnahme der Kompresse stimmt gut mit dem Modell überein. Die Wasseraufnahme der Erde ist im Versuch jedoch weniger schnell und hoch ausgefallen als berechnet. Weitere Anpassungen des Modells bezüglich der Feuchteübergangskoeffizienten und der Weiterverteilungsfunktionen erscheinen notwendig. Hinsichtlich der hohen Dynamik des Befeuchtungsprozesses ist die bislang erreichte Übereinstimmung aus Versuch und Modellierung als „gut“ zu bewerten.

Insgesamt kann das Ergebnis der Kompressenanwendung positiv bewertet werden. Der guten Wirksamkeit und der ebenfalls positiv zu hervorzuhebenden, äußerst geringen Schädigung der Oberflächenstruktur, steht allerdings ein hoher Arbeitsaufwand bei der Applikation gegenüber.

6.2 Entnahme von Feuchtigkeitsstiefenprofilen in der Grube 2

In 2009 konnten drei Tiefenbohrungen in Grube 2 vorgenommen werden (Abb. 20 bis Abb. 23). Die mit B1 bis B3 benannten Bohrungen wurden mit den Sondierstangen der archäologischen Abteilung bis auf 3 m unter der Ausgrabungsfläche abgeteuft und dabei wurden Bodenproben entnommen. Die Was-



Abb. 17 | Links: Kompresse in der Testfläche A im September 2009. An der Seite sind die Batteriekästen mit den Computerschnittstellen der beiden in der Testfläche eingebauten sentec sonden zu sehen.

Rechts: Kompressenmaterial nach Abnahme der abdeckenden Folie mit Erdauflage. Die Kompresse hat nach fast einem Jahr Trocknung 1cm breite Schrumpfrisse. Ihre Auflagedicke hat sich von über 20 cm auf etwa 8–10 cm reduziert. Unter der Kompresse ist das weiße Schutzgewebe zu sehen, das die Kompresse von der Oberfläche der Ausgrabung trennt.

Abb. 18 | Links: Beprobung der Kompresse. Von der Ober- und der Unterseite des Kompressenmaterials wurden Proben entnommen und deren Wassergehalt im Labor gravimetrisch gemessen. Der Wassergehalt aller Proben von der Kompresse lag gleichmäßig bei 13 % Wassergehalt. Rechts: die Grabungsoberfläche nach der Wegnahme des Schutzgewebes. Die von der Kompresse bedeckte Oberfläche der Ausgrabung (Bildmitte) ist aufgrund des höheren Wassergehaltes deutlich dunkler als die benachbarte Erde (unterer und rechter Bildrand). Auf der Oberfläche der Erde ist wie im gesamten Kompressenpaket kein nennenswerter Schimmelfall sichtbar. Bei der Abnahme des Schutzgewebes haben sich stellenweise dünne kleine Erdschuppen mit weniger als 3 mm Dicke von der Ausgrabungsoberfläche gelöst (braune Spuren auf dem Gewebe). Der oberste Zentimeter der Erde wurde an zwei Stellen beprobt. Ihr Wassergehalt betrug elf Gewichtsprozent.



sergehalte der Bodenproben wurden im Labor gravimetrisch bestimmt und in Vertikalprofilen dargestellt (Abb. 24 bis 26). Zum ersten Mal wurde damit das tatsächliche Vertikalprofil der Feuchtigkeitsverteilung unter den Terrakottafragmenten festgestellt. Im Gegensatz zu den bisherigen, am Brunnen schacht entnommenen Proben (UTZ 2001) sind diese neu erarbeiteten Feuchtigkeitwerte nicht interpolierte und teil-

interpretierte Ergebnisse, sondern einfache, absolute und belastbare Fakten.

Die Ergebnisse der Tiefenbohrungen bestätigen und bekräftigen die Ausgangsdaten und Modellierungsergebnisse aus dem Jahr 2003 in erstaunlicher Übereinstimmung (Abb. 5). Bezogen auf den Brunnenrand in der Grube 2 zeichnet sich ein flächiges Vordringen des Abtrocknungsprozesses bis in vier Meter Tiefe

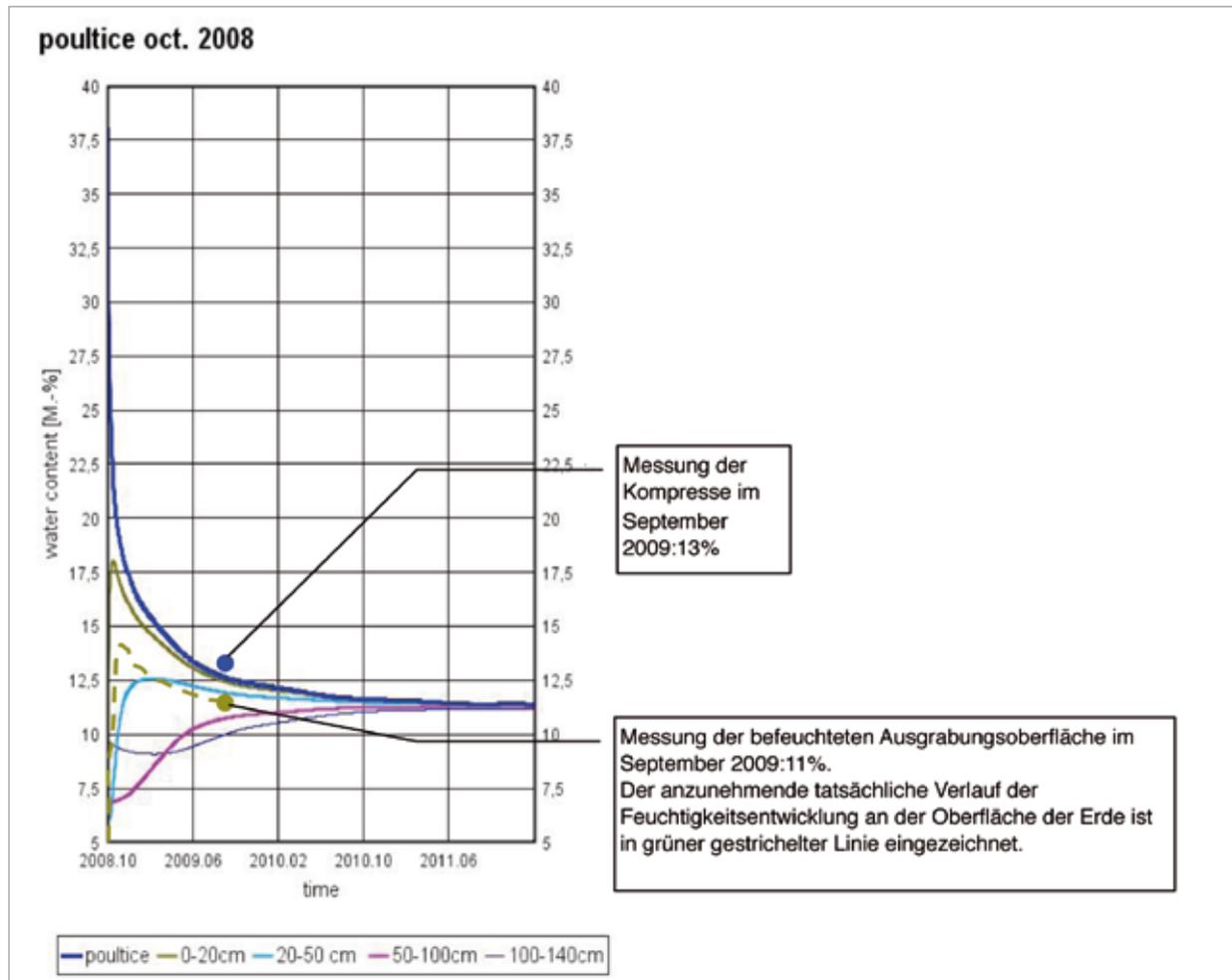


Abb. 19 | Die theoretische Modellierung der Komresse von 2008 mit Eintragung der Beprobungen im September 2009

ab. Die Trocknungsfront liegt damit bereits einen Meter tiefer als bisher im Modell prognostiziert (Abb. 5). Bei weiteren Modellierungen der vertikalen Feuchtigkeitsverteilung muss dieses Ergebnis berücksichtigt werden. Die in Abbildung 26 dargestellte Feuchtigkeitsverteilung kann von nun an als belastbare Ausgangssituation für weitere Modellierungen dienen.

6.3 Auslesen der Aufzeichnungen Sentec Profilmesssonden

Die bisherigen Aufzeichnungen der 2008 installierten sentec Profilsonden sind in den Abbildungen 27 bis 29 dargestellt.

Bis auf einen Ausfall hat die wöchentliche Aufzeichnung funktioniert. Die Feuchtigkeitsentwicklungen der einzelnen Positionen und der verschiedenen Profilhöhen entsprechen grundsätzlich der erwarteten Entwicklung.

So nimmt die Feuchtigkeit der Komresse ab, während die oberen Bereiche der Erde unter der Komresse sich schneller befeuchten als die in tieferen Lagen. Allerdings unterliegen die Aufzeichnungen der Sensoren in allen drei Messsonden ab Mitte Januar 2009 einer aufwärts gerichteten Drift, die sich bis zum Auslesen im September 2009 nicht umgekehrt hat. Eine rechnerische Eliminierung dieser, vermutlich systembedingten Drift kann erst nach Ablauf einer Jahresfrist nach Januar 2008 vorgenommen werden. Erst nach der Auswertung weiterer Messdaten kann man feststellen, ob die unerwarteten Kurvenverläufe auf Schwankungen des Grundwasserspiegels zurückzuführen sind, oder vielleicht auf eine langfristige Abkopplung der Sonde von der umgebenden Erde. Unter Zuhilfenahme erneuter Beprobungen wird sich zeigen, ob die gemessenen

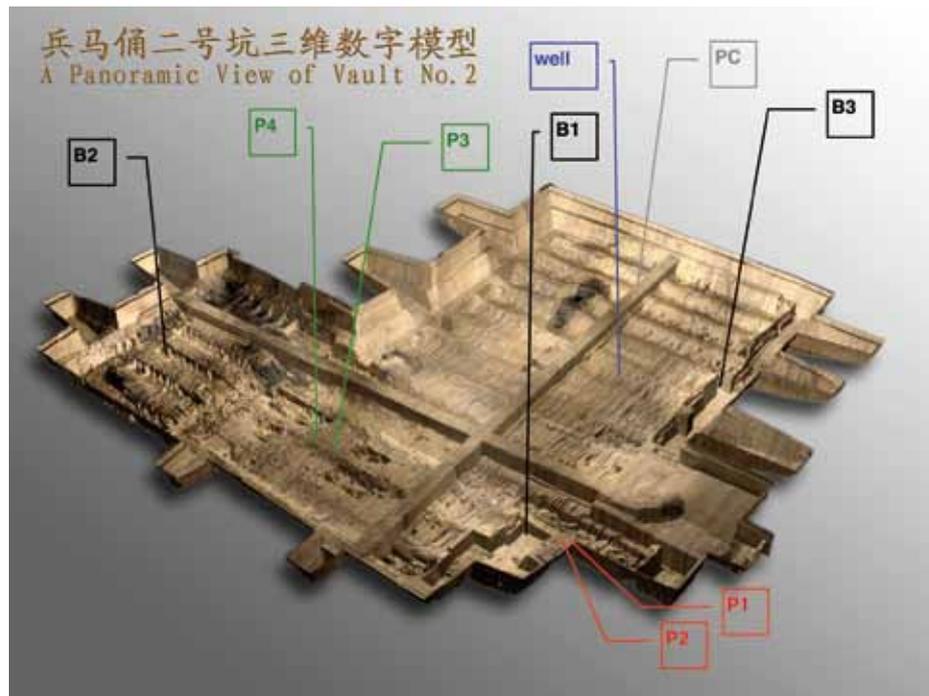


Abb. 20 | Positionen der Oberflächenbohrungen (Sentec-Sonden) von 2008 (P1-4) und der Tiefenbohrungen von 2009 (B1 – B3).



Abb. 21 | Bohrarbeiten in Grube 2 im September 2009.

Abb. 22 | Entnahme von Bodenproben und Beprobung während der Bohrung B1.





Abb. 23 | Proben der Bohrung B3 mit Wassergehalten zwischen 10 und 20 Gewichtsprozent. Die feine graduelle Verdunklung des Erdmaterials bei steigendem Wassergehalt ermutigt zu einem Versuch, die Feuchtigkeitsmessung an der Oberfläche der Erde indirekt und zerstörungsfrei mittels Farbmessung zu erfassen.

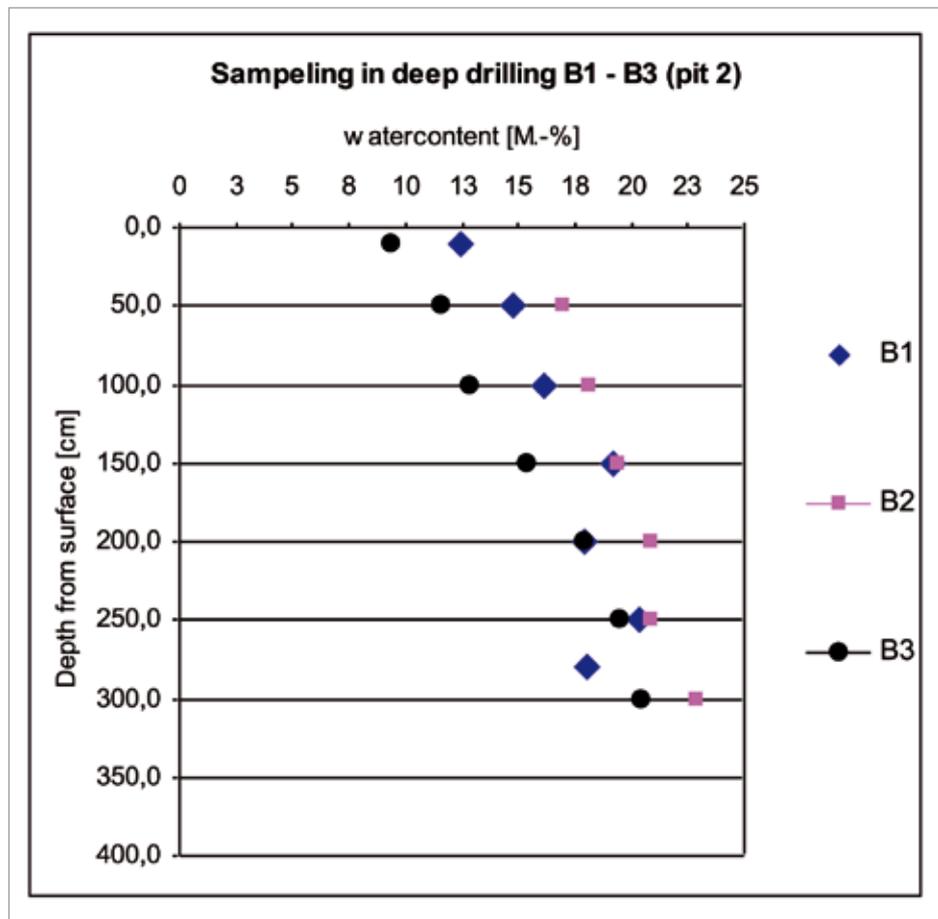


Abb. 24 | Wassergehalte der Proben aus den drei Bohrungen, bezogen auf die Tiefenlage unter dem Oberflächenansatz der Bohrung. Die tiefste Probe der Bohrung 1 (B1 – 270cm) weicht aufgrund eines höheren Sandanteiles von der graduellen Feuchteverteilung ab.

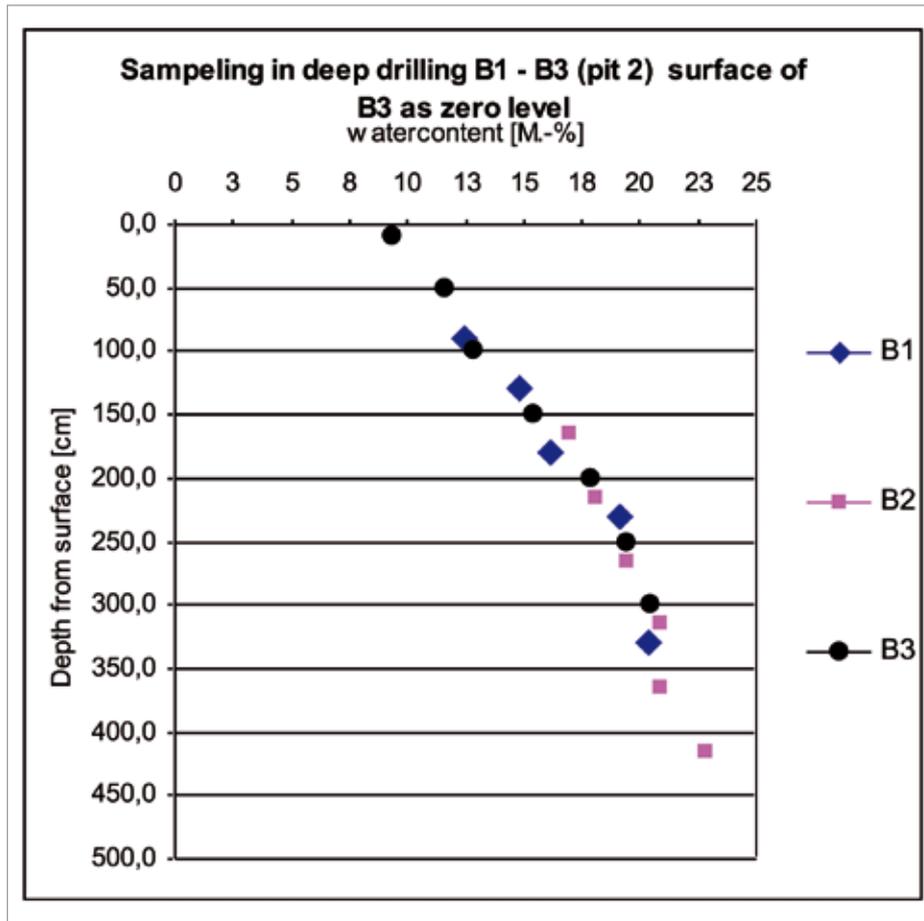


Abb. 25 | Wassergehalte der Proben aus den drei Bohrungen, mit angeglicherer Einmessung auf die Höhenlage der Bohrung 3.

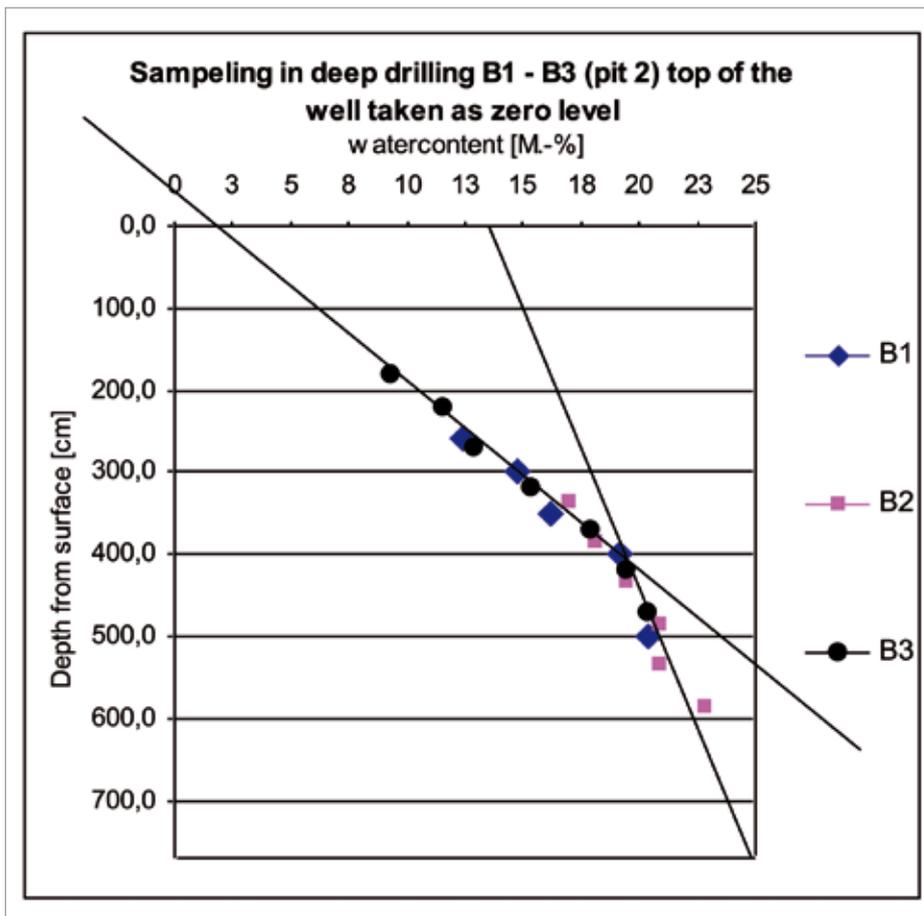


Abb. 26 | Wassergehalte der Proben aus den drei Bohrungen, mit Einmessung der Bohrungsansätze auf die Höhenlage des Brunnenrandes (well).

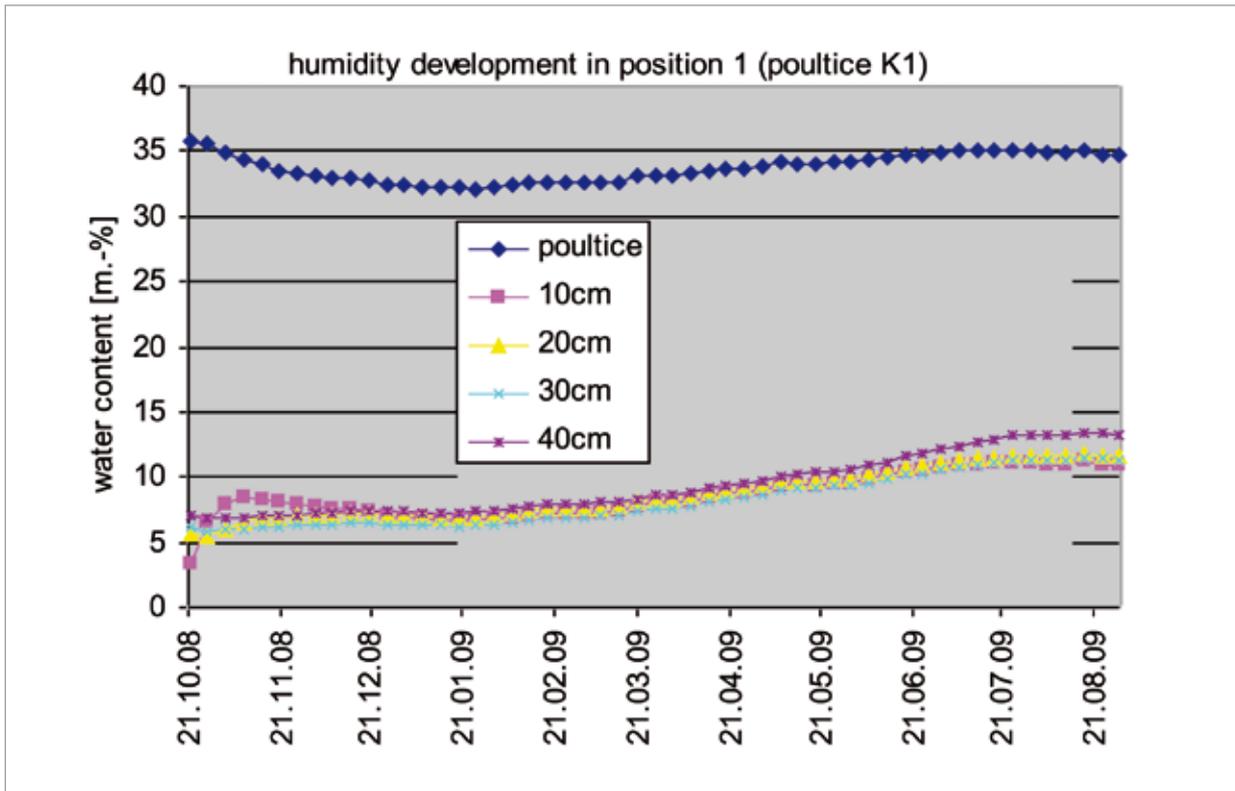
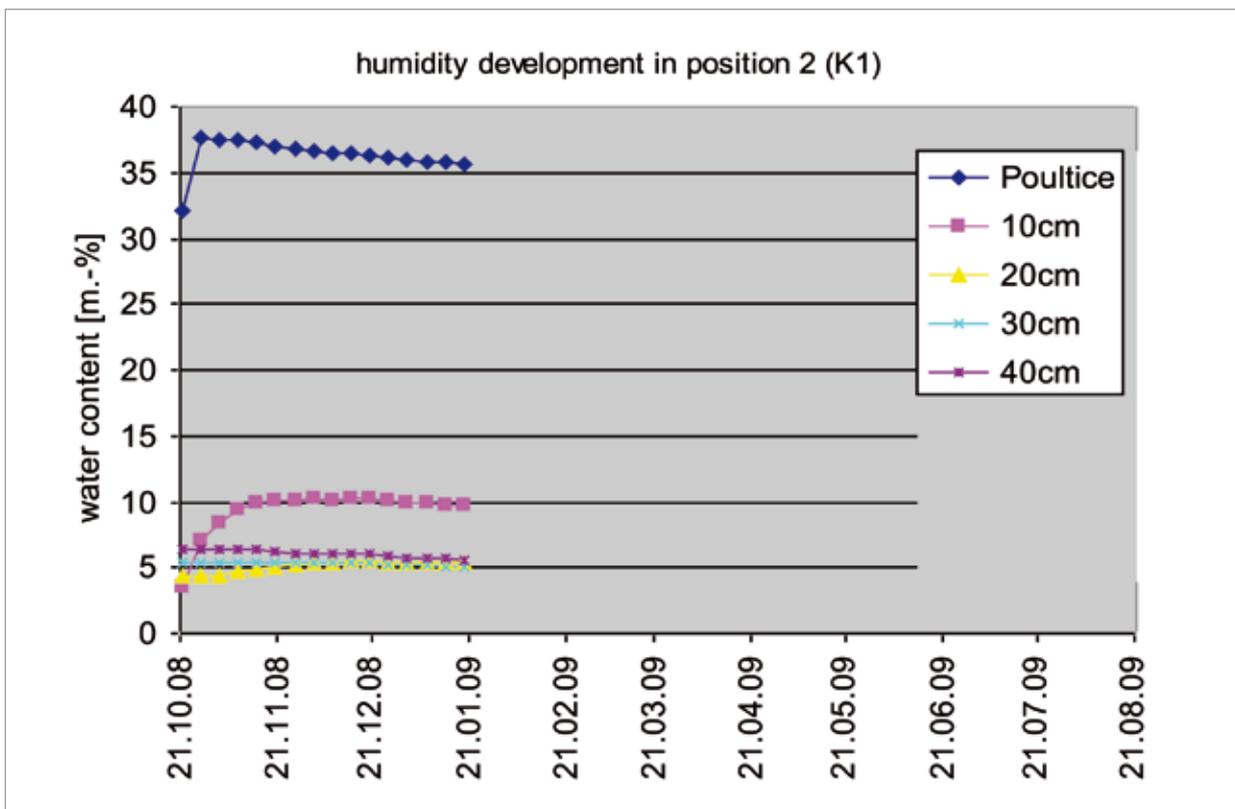


Abb. 27 | Aufzeichnung der Sentec-Profilsonden im Bereich des Kompressenmusters Position 1 zwischen Oktober 2008 und September 2009. Alle sieben Tage wurde zur gleichen Zeit eine Messung abgespeichert.

Abb. 28 | Aufzeichnung der Sentec-Profilsonden im Bereich des Kompressenmusters Position 1 zwischen Oktober 2008 und Januar 2009. Alle sieben Tage wurde zur gleichen Zeit eine Messung abgespeichert. Die Aufzeichnung endete aufgrund eines technischen Defektes leider verfrüht.



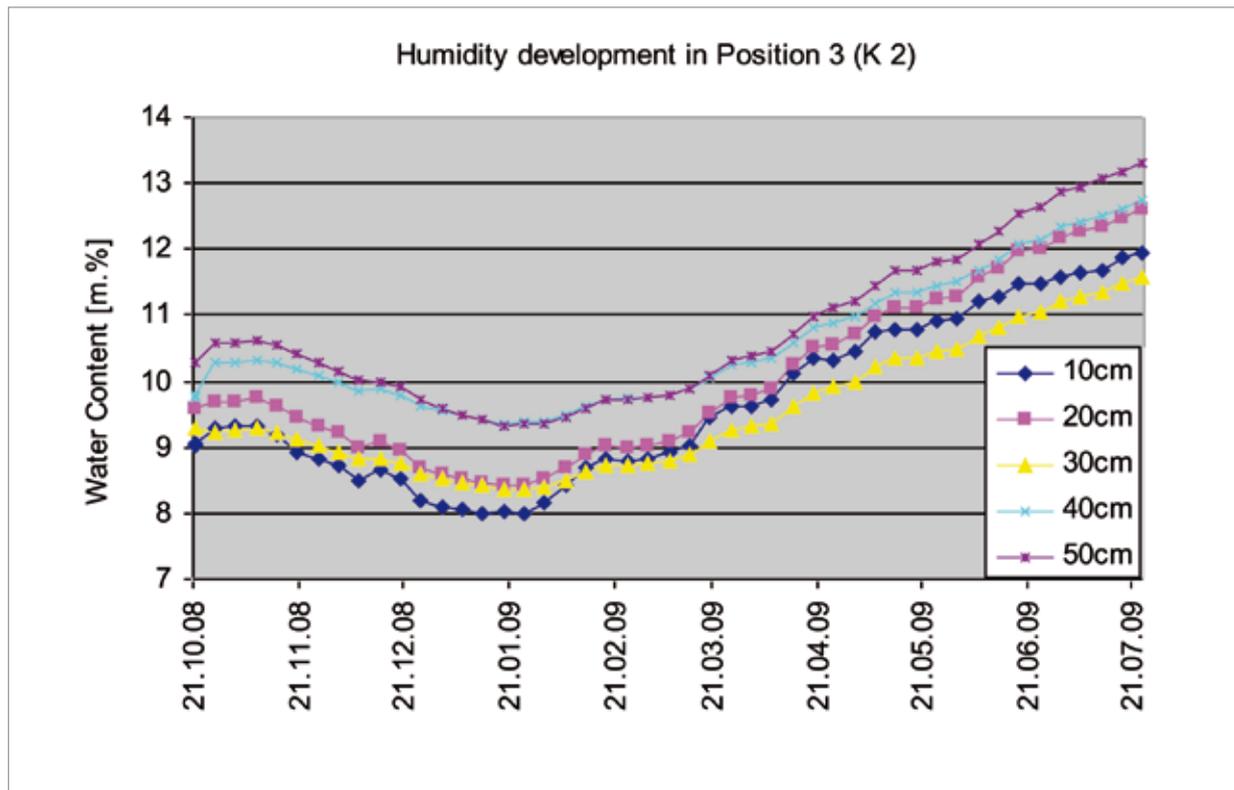


Abb. 29 | Aufzeichnung der Sentec-Profilsonden im Bereich der passiven Befeuchtung Position 3 zwischen Oktober 2008 und Januar 2009. Alle sieben Tage wurde zur gleichen Zeit eine Messung abgespeichert.

Daten auf die tatsächliche Situation justierbar sind, oder nicht. Bisher sind die Ergebnisse der Messsonden nicht befriedigend und es ist nicht gesichert, dass dieses Messsystem unsere Erwartungen von einem punktuellen, dafür aber kontinuierlichen Feuchtigkeitsmonitoring zukünftig erfüllen kann.

7 Künftige Aufgaben

Die bisherige Prognose einer starken bzw. extremen Gefährdung für die Polychromie der Fragmente liegt in Abhängigkeit von der Position des Fragmentes in der Ausgrabung zwischen heute, 2014 und 2020. Für die genaue Aussage über die Zeit, wann es für das jeweilige Fragment akut gefährlich wird, sind die Lage innerhalb der Grubenfläche, die den Grundwasserabstand vorgibt, und die Überdeckungshöhe mit verbliebener Erde die

entscheidenden Faktoren. Neben der weiteren Entwicklung von Monitoringsystemen und Gegenmaßnahmen (Testflächen für Wiederbefeuchtung) sollte man auch einen „Gefährdungsplan“ für die Grube entwickeln. In diesem Gefährdungsplan wird für jede Position der Korridore das Gefährdungspotential für die Polychromie genau benannt und in Klassen eingeteilt. Im Ergebnis erhält man einen Plan der Grubenoberfläche, in dem die Farben die Gefährdungsstufe der Polychromie an jeder einzelnen Stelle wiedergeben.

Der Gefährdungsplan dient als Grundlage für die Entscheidung ob und wo Befeuchtungsmaßnahmen oder gar „Notgrabungen“ notwendig sind. Er könnte immer wieder aktualisiert werden. Der vorhandene 3D Scan bietet eine ideale Plangrundlage.

Für die weitere Arbeit zum Thema sind folgende Arbeitsschritte denkbar.

Thema: Weiterführung der Tests zur kontrollierten Wiederbefeuchtung.

- Entfernen der derzeit applizierten Kompressen.
- Endauswertung des durchgeführten Wiederbefeuchtungs-Tests.
- Auswertung und Neuprogrammierung der eingesetzten Sentec Sonden (Messfeld Kompressenmethodik A und Messfeld passive Wiederbefeuchtung B).

Thema: Monitoring der Feuchtigkeitsentwicklung in der Grube.

- Weitere Versuche zur Anpassung des sentec Messsystems. Gleichzeitige Versuche mit alternativen Methoden.
- Einbau einer Drucksonde in den Brunnen der Grube 2, für die kontinuierlichen Aufzeichnung der Grundwasserschwankungen unter der Grube 2.

Thema: Ermittlung und Kartierung der trockenungsbedingten Gefährdungszonen in Grube 2.

- Auswahl, Zusammenstellung und Eichung eines Meßsystems zur oberflächennahen Bodenfeuchtemessung.
- Zur Kartierung der trockenungsbedingten Gefährdungszonen in Grube 2 ist eine weitgehend zerstörungsfreie Messung der oberflächennahen Bodenfeuchte (Tiefe: 0–5 cm) erforderlich. Hierfür ist eine geeignete Messtechnik auszusuchen, die auf die Verhältnisse in der Ausgrabung kalibriert werden muss. Denkbare Methoden sind elektrische Widerstandsmessung, Farbmessung, oder Mikrowellenmessung.

Nachdem eine geeignete Methode gefunden und eingeführt ist, sind weitere Arbeitsschritte für die Entwicklung des Gefährdungsplanes:

- Zerstörungsfreie flächige Ermittlung der oberflächennahen Bodenfeuchte mittels eines geeigneten Messrasters.
- Kartographische Umsetzung der vor Ort-Ergebnisse in das vorhandene digitale Geländemodell (3-D-Scan) Visualisierung der Feuchteverteilung.

- Exemplarische Nachmodellierung des Feuchte-Tiefenprofils mit dem Modellierungsprogramm Wufi 2D zur Darstellung der Tiefenverteilung auf der Grundlage der Rastermessungen vor Ort und deren Eintragung im Digitalen Geländemodell.
- Kartographische Darstellung der Feuchteverteilung in der Tiefenlage der Fragmente.
- Kartierung der trockenungsbedingten Gefährdungszonen in das vorhandene digitale Geländemodell.

7.1 Zusatz

Für alle Arbeiten in der Grube 2 – Untersuchungen, Reinigungs- und Pflegemaßnahmen, Ausgrabungen u. a. – wäre es von Vorteil, wenn man die zu bearbeitenden Positionen kontaktfrei über ein Kransystem erreichen könnte, da jedes Betreten der Grabungsoberflächen zu Substanzverlusten führt. Leider wurde die Gelegenheit der letzten Umbaumaßnahme in der Grube 2 (Dachreparatur) nicht für den Einbau eines Kranes genutzt.

Dank

Für die Unterstützung des Projektes – insbesondere mit ihren wichtigen fachlichen Anregungen und organisatorischen Hilfestellungen – möchten wir an dieser Stelle dem Leiter des China Projektes an der der Technischen Universität München, Prof. Emmerling, dem Vizedirektor des Museums der Terrakottaarmee und Direktor des Key Reserch Laboratories for Ancient Pottery China Prof. Zhou Tie, dem Leiter der Abteilung Konservierung des Museums der Terrakottaarmee Zhao Kun und dem Direktor Liu Zhangcheng, Leiter des Archäologischen Teams des Museums der Terrakottaarmee, sehr herzlich danken.

Ebenso gilt unser Dank auch den Mitarbeitern, die mit uns zusammen die vorgestellten Ergebnisse erarbeitet haben. Hier sind auf der chinesischen Seite besonders Rong Bo, Xia Yin, Zhou und Dongfeng zu nennen, auf der Seite der deutschen Projektpartner Catharina Blänsdorf und Sandra Bucher.

Literatur

MICULITSCH, V., GUDEHUS, G.: *Messungen der physikalischen Eigenschaften von Boden- und Steinproben aus dem Terracottamuseum, Lintong (VR China) am Institut für Bodenmechanik und Felsmechanik der Universität Fridericana Karlsruhe, Im Auftrag d. Bayer. Landesamtes f. Denkmalpflege, München 1996 (interner Bericht, MS)*

TARIQ, A., DURNFORD, D.: *An analytical equation for swelling clay soils*, Soil Science Society of America (57)1993, S. 1183–1187

TARIQ, A., DURNFORD, D.: *Soil volume shrinkage measurements: a simple method*, Soil Science (155)1993, S. 325–330

UTZ, R.: *Survey and investigations on the distribution of the soil moisture in the earthen construction of pit one and two*, In: Work Report of the Years 1999 and 2000 for the Project: *Testing and optimising of Conservation Technologies for the Preservation of Cultural Heritage of Shaanxi Province, PR China*, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, Munich 2001

UTZ, R.: *Stabilisation of loess clay surfaces in archaeological excavations with the example of the terracotta army of Qin Shihuangdi*, Ludwig Maximilian University, Munich 2004

Anhang



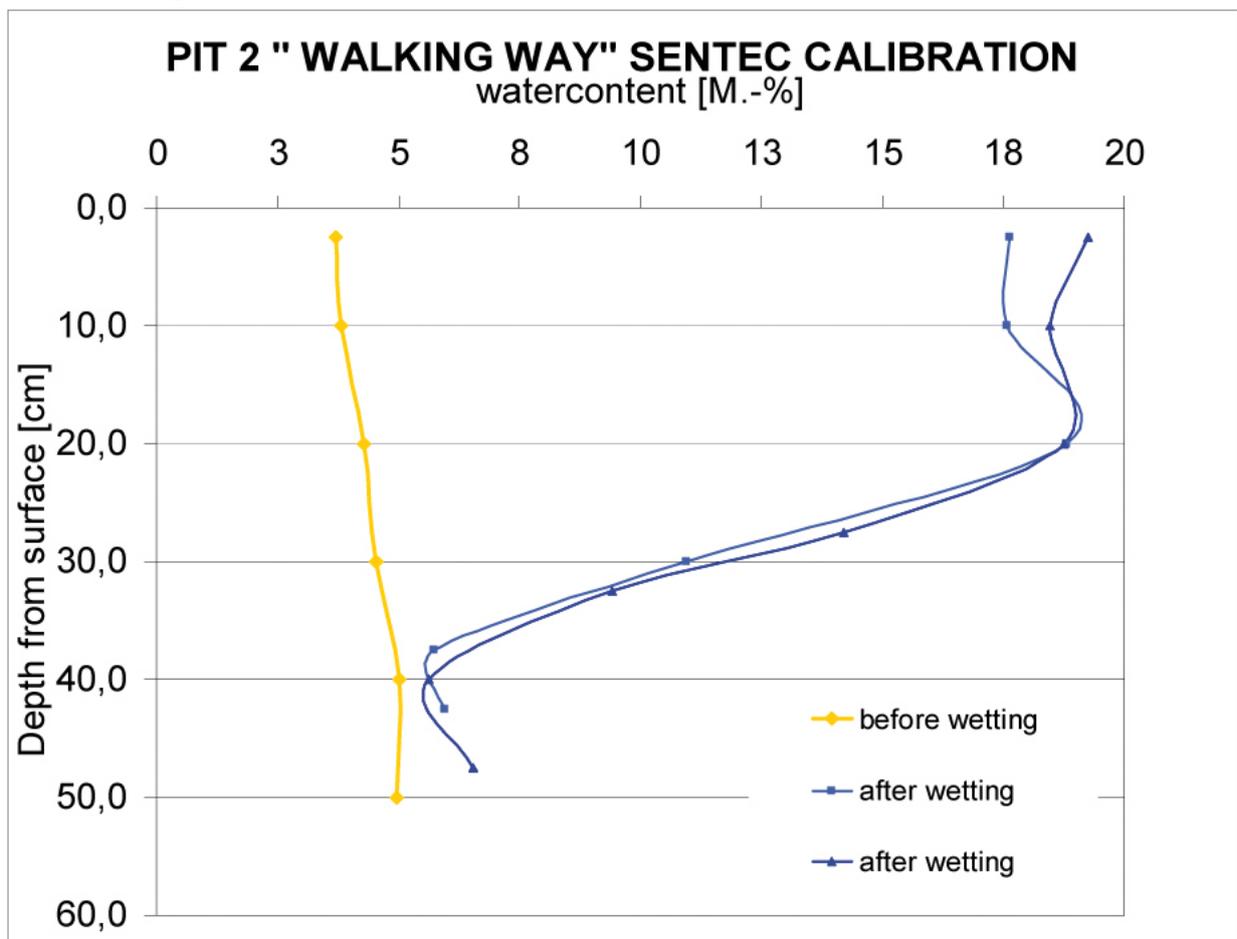
Kalibrierung des Nassbereiches der Sentec-Sonden an Position C:

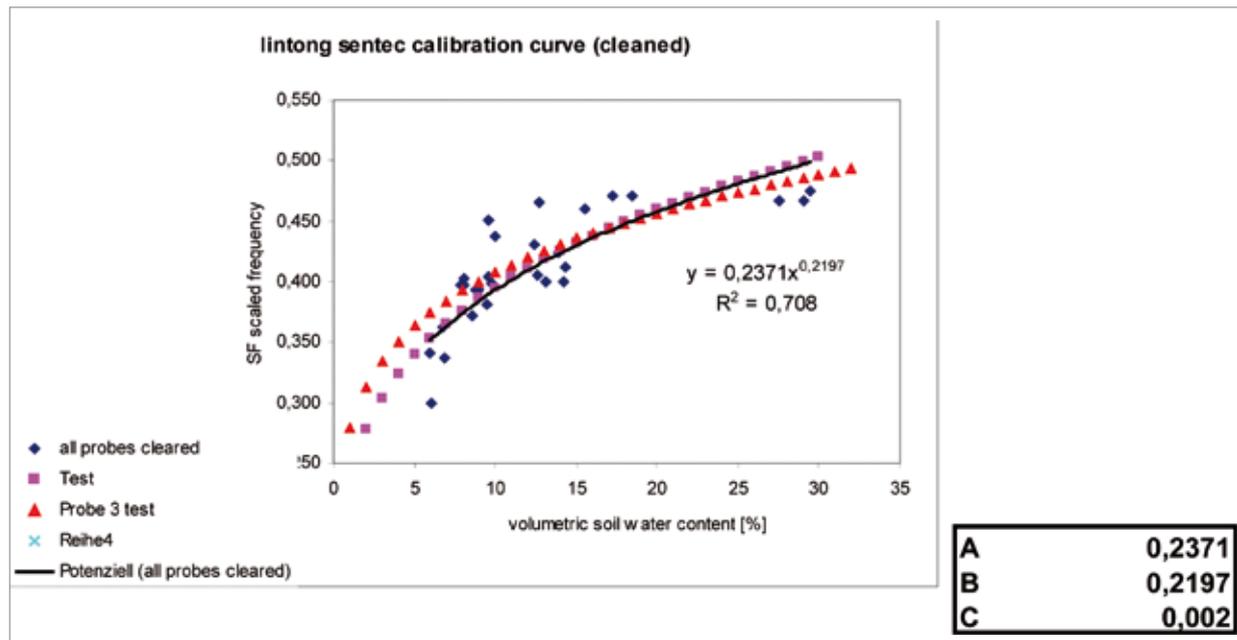
links: Messung trocken, nach Entnahme der Bohrproben

Mitte: Befeuchtung mit wiederholtem Gießen

rechts: Position C nach der Messung im feuchten Zustand und einer erneuten Beprobung mit Bohrmehlentnahme.

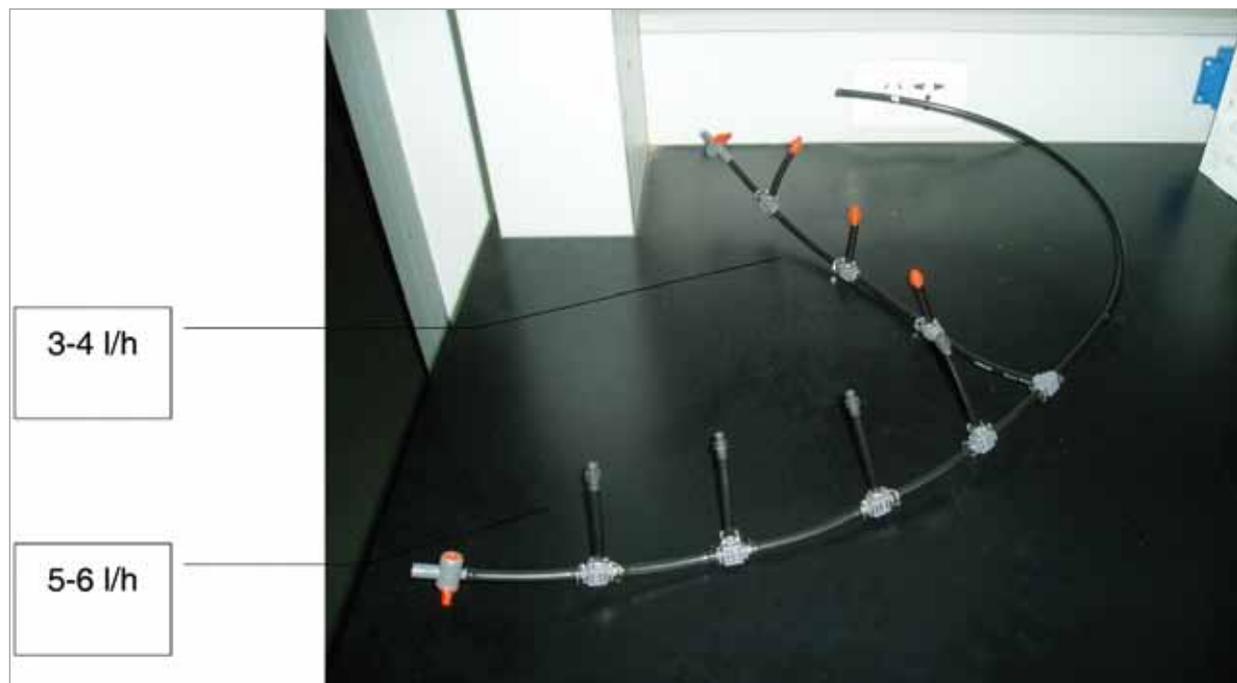
Messergebnisse der gravimetrischen Feuchtigkeitsbestimmung an Bohrmehlproben von Position C vor und nach der Befeuchtung.



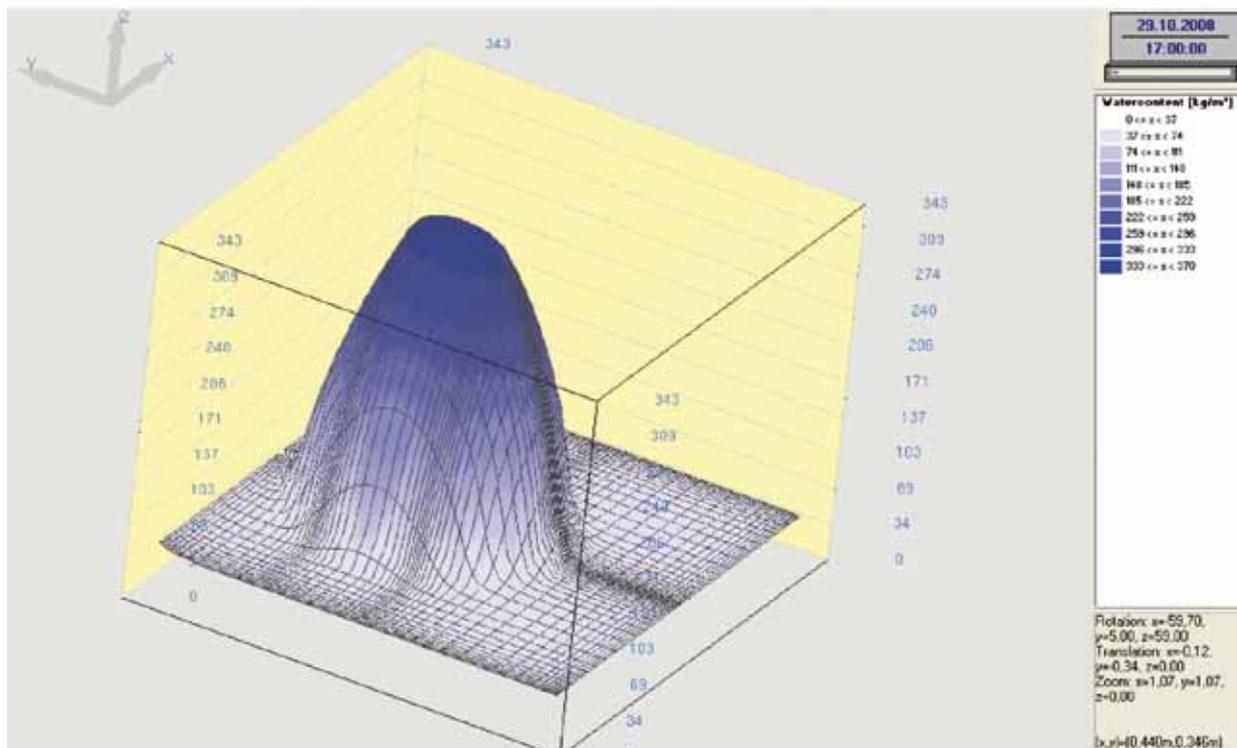
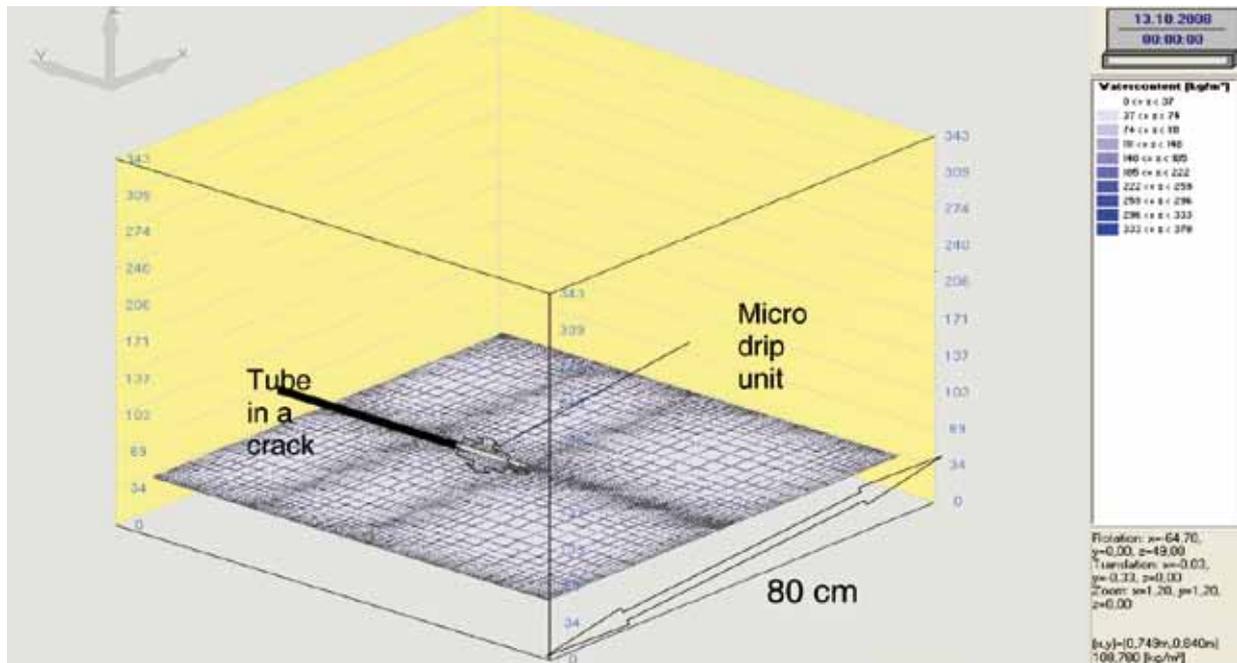


Die schwarze Kurve ("all probes cleared") ist die Kalibrierungskurve der Sentec Sonden, aus der die verwendeten Kalibrierungsfaktoren A,B,C abgeleitet wurden. Rechts:Kalibrierungsfaktoren A,B, C für das sentec Program.

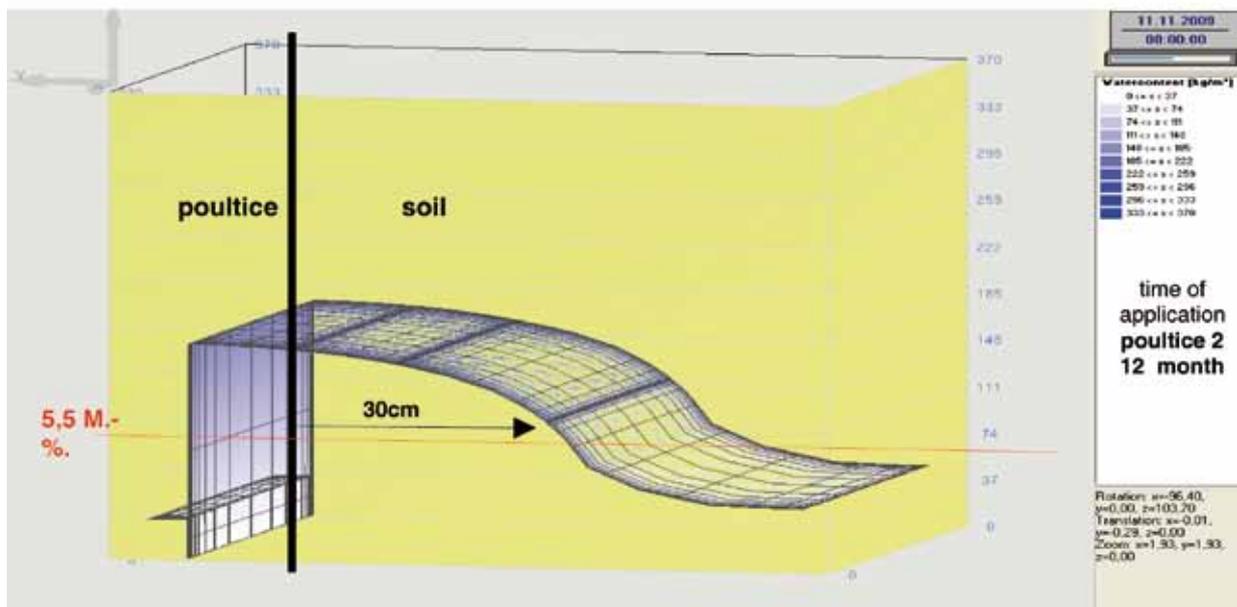
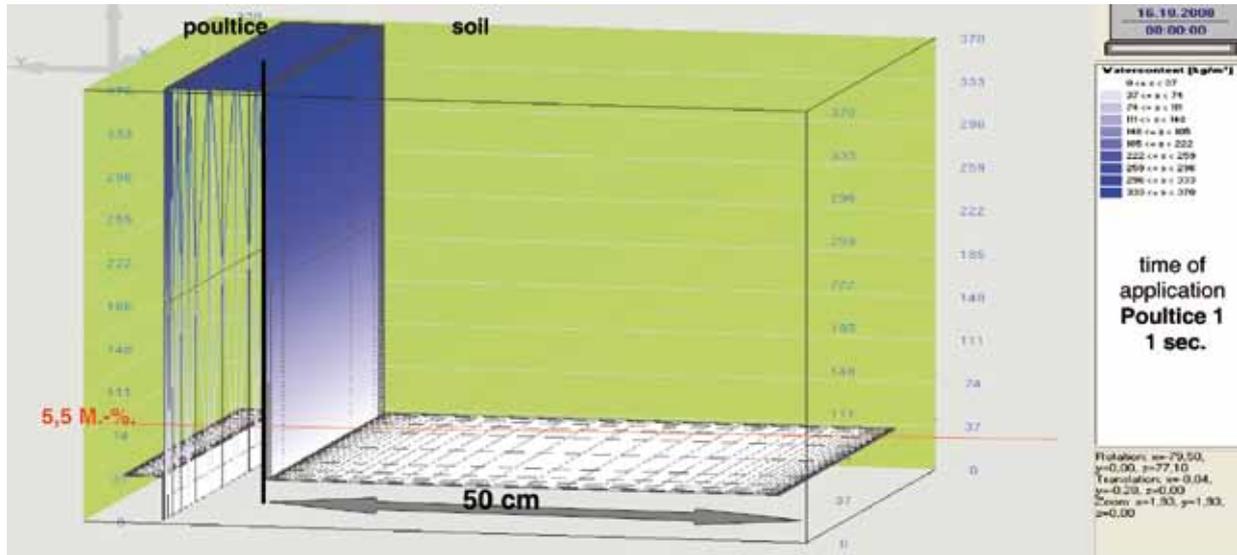
Das Gardena micro drip system: Highly variable system with defined irrigation rates.



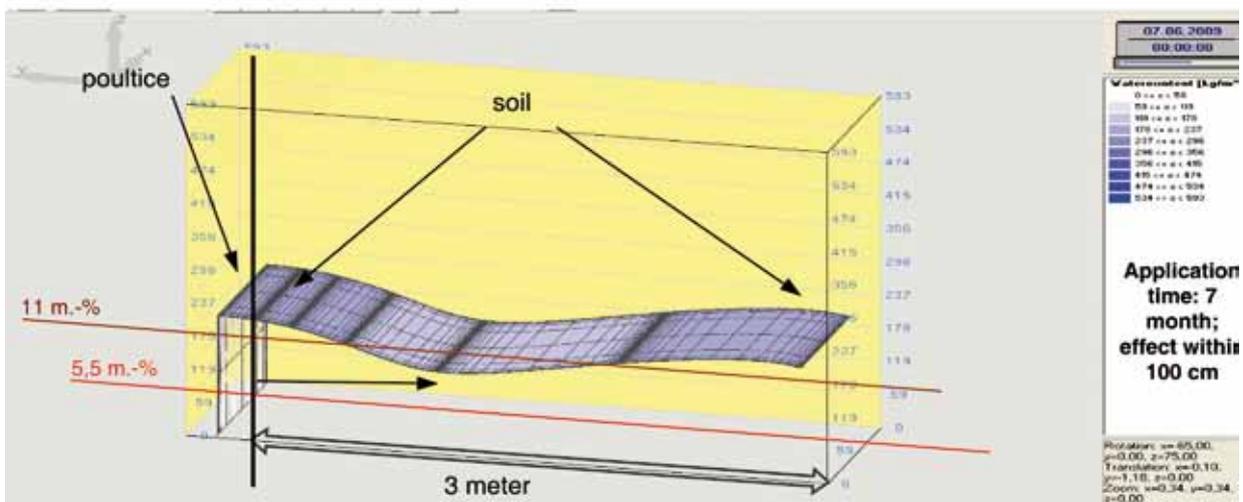
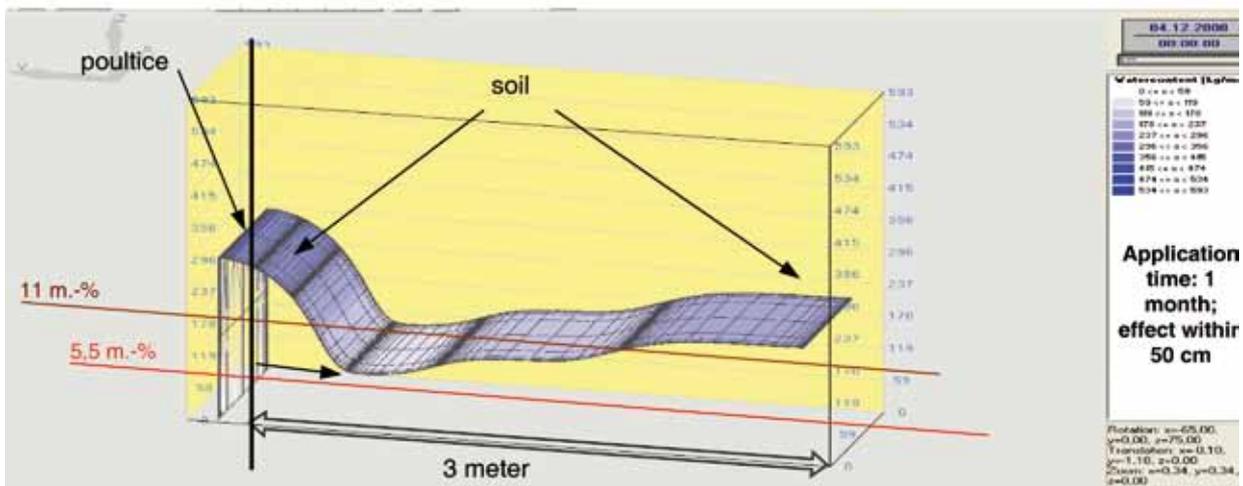
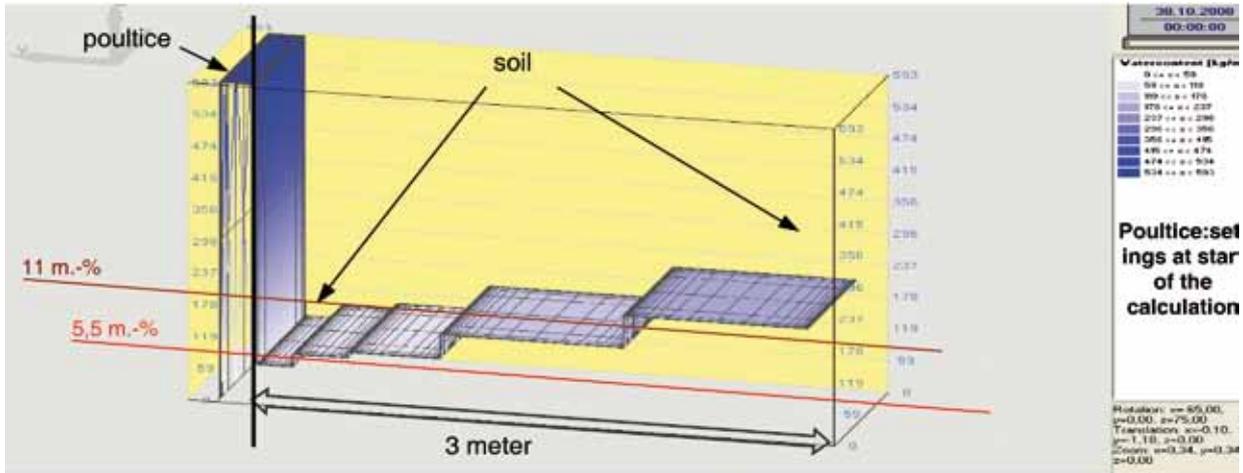
Beispiel für die Modellierungen der Befeuhtungstechniken – Irrigation method



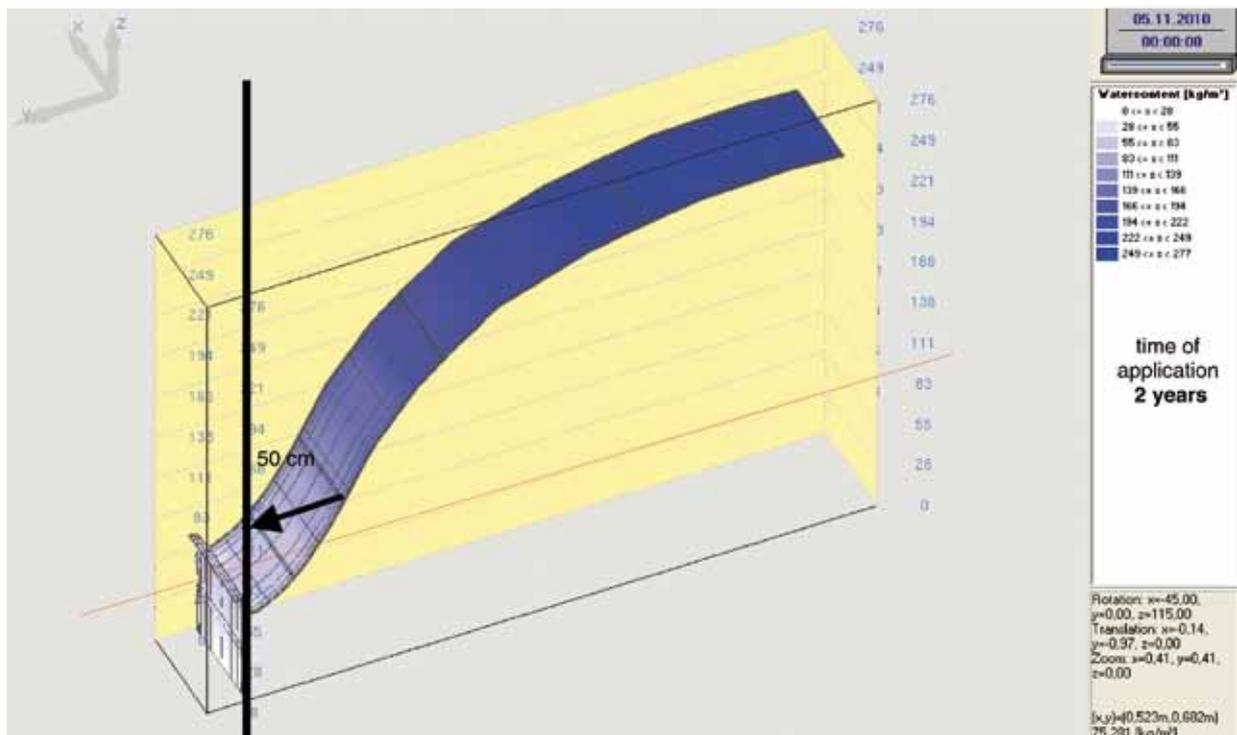
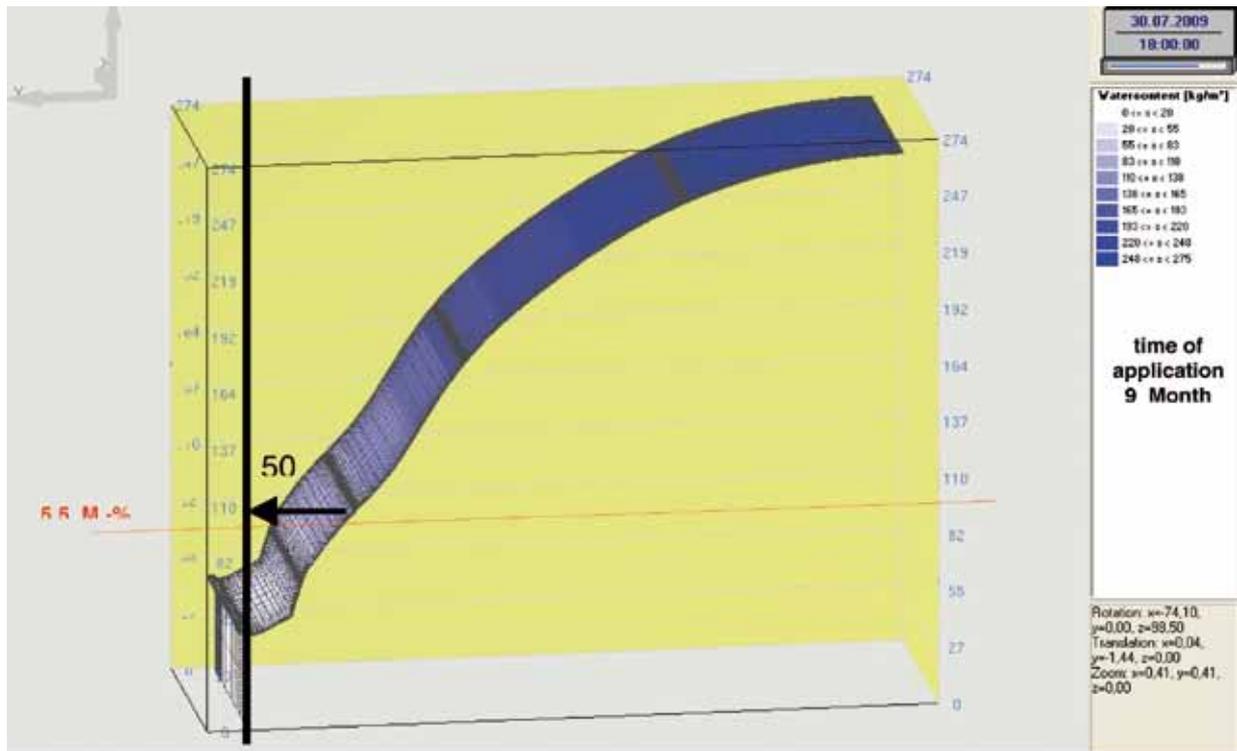
Poultice method – Modellierung einer 10 cm Kompresse auf durchgetrockneter Erde (zwei nacheinander folgende Kompressenaufgaben)

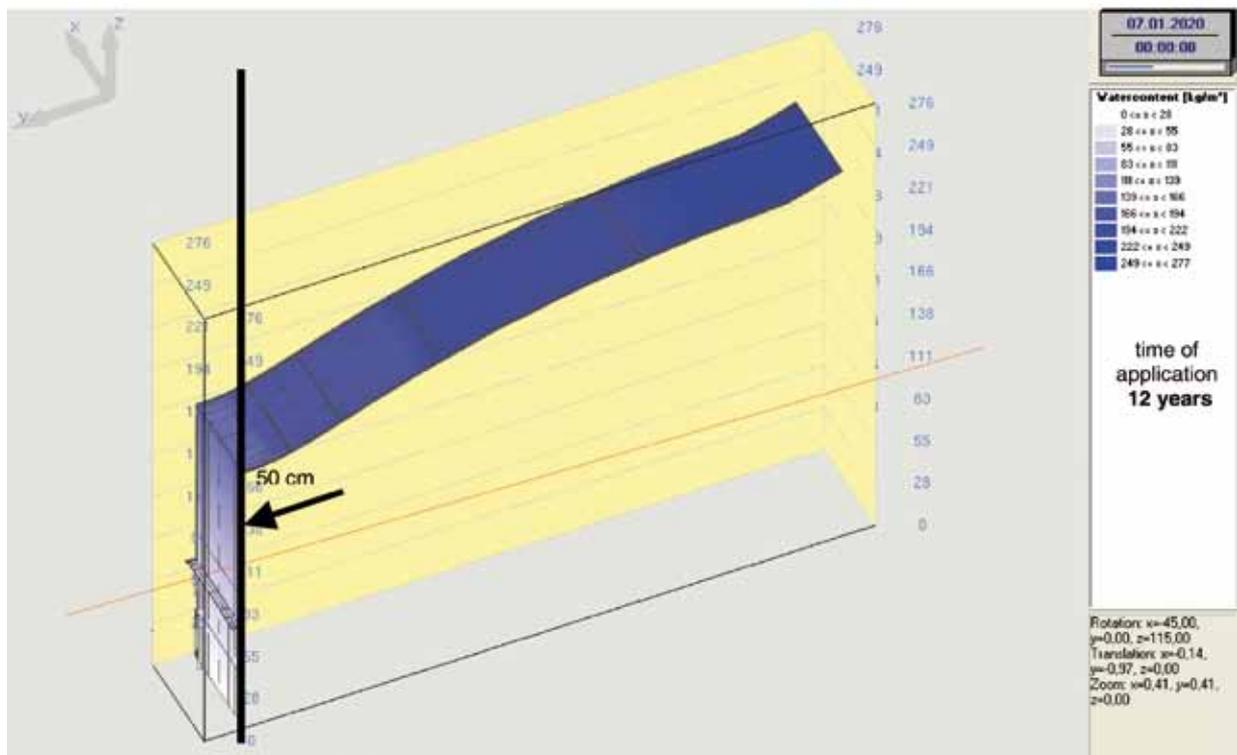
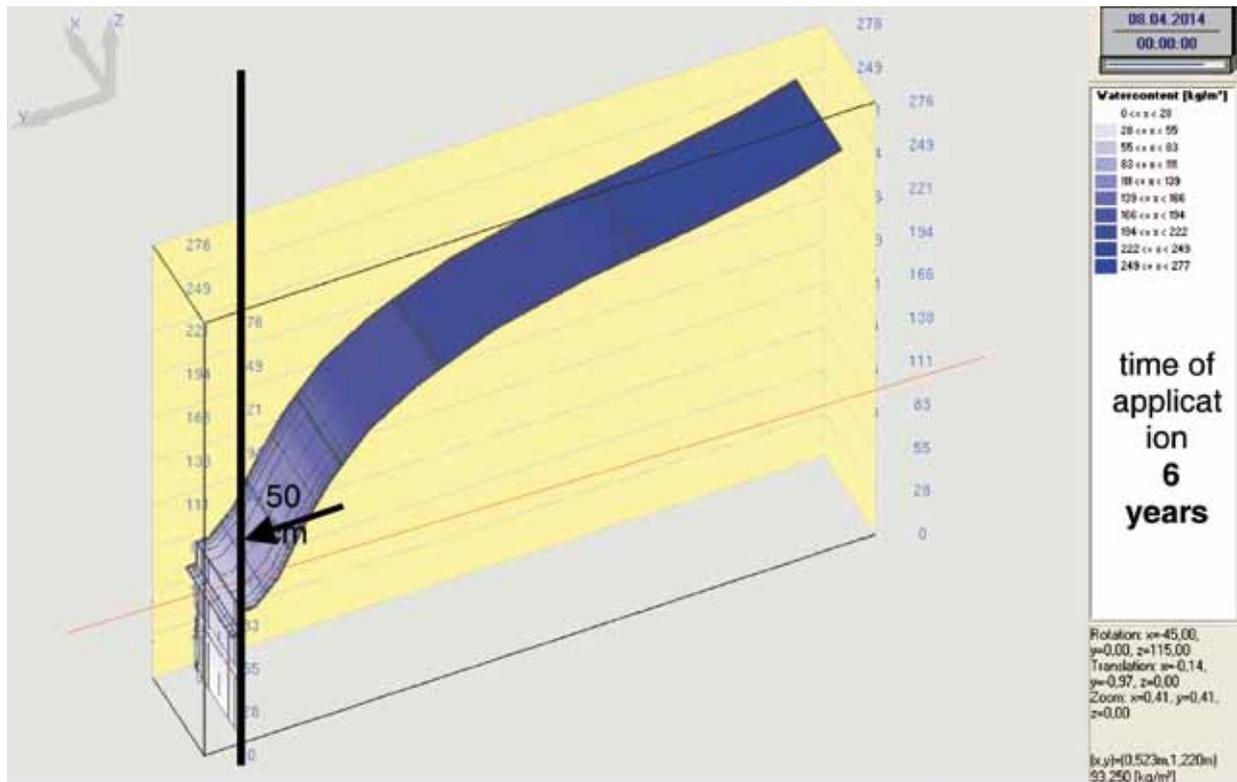


Poultice method – Modellierung der Musterflächenkomprexe in Position A



Passive moistening







研究对象：秦始皇兵马俑

主题：对2号博物馆内干燥土壤里的彩绘保护进行的研究 - 2008年工作阶段的成果

Ruper Utz博士

1 引言

从被埋置土壤的干燥度看来，未挖掘出陶土碎片上的色彩已被损害。随着博物馆内挖掘表面进一步变干燥，颜色层首先从陶土表层翘卷起来。在进一步的干燥过程中，彩绘下的生漆底层将会失去许多水分，最后导致完全脱落。由于这样的底层，被保管在当地储存处的珍贵俑像很可能在考古人员挖掘前便已经被永久性破坏了。1999年及2000年间的初次调查指出，被监控的干燥过程分别受到以下三个因素的影响：博物馆的建造时间、挖掘表面和地下水位的间距，还有馆内室温。(Utz, R., 2001)

土壤的必要物质参数经过实验室确定后，2003年人们曾经尝试在电脑模型上再模拟出现渠沟内干燥过程(Utz, R., 2004)。此外还出现以下情况：绝大部分仍埋在土内未挖掘的人形俑像位于2号坑内，而具威胁性的干燥度会逼近到俑像的水平位。由于2号坑内的特殊历史背景，考古学家以及文物保护修复科学工作者一致认为：此坑内的彩绘层仍很大程度地保持其原有状态。

2008年春，慕尼黑工业大学中国项目部委任ProDenkmal，由该公司负责支持该主题的进一步科学研究工作。

2008年和2009年间，应对以下问题进行研究探讨：

- 建模计算预测出的干燥发展状况真的发生在2号坑内了吗？
- 存在哪些可能性，可通过维持保护或补充所需土壤湿润来保护彩绘层？不同的湿润措施需要多长的应用期和有效期？

- 通过科学建模面对湿润措施的实用性和有效性进行检验。
- 对2号坑内湿润度发展通过记录传感器（数据记录器）进行点状监控。
- 使用适合的数据记录器对建模面的湿润度和干燥度的变化情况进行监控。

2 临潼夯土在干燥时的情况

干缩程度以及它对俑像上的彩画所造成的影响

图1所展示的临潼夯土的干缩曲线是通过Tariq和Durnford（1993a和b）干缩模型上的极限值界线所绘制的。该干缩曲线计算出2号坑取出的夯土试样（MICULITSCH, V., GUDEHUS, G., 1996）。

2号坑内的考古地表面在开馆期间（1996）的含水量在重量百分比15%与20%之间。2009年，2号坑内接近表面的土壤含水量在重量百分比2%与8%之间。

干缩曲线描述：

图2中简单说明了干缩建模的干燥过程。步骤1，水分流失导致沉淀 - 水填满孔隙：含水量达到重量百分比11%（MS - 膨胀限度）时，土壤呈直线（“沉淀”）干缩，没有形成裂痕。由于碎片位于含水超过重量百分比11%的土壤里，所以上面的彩绘层没有受损。

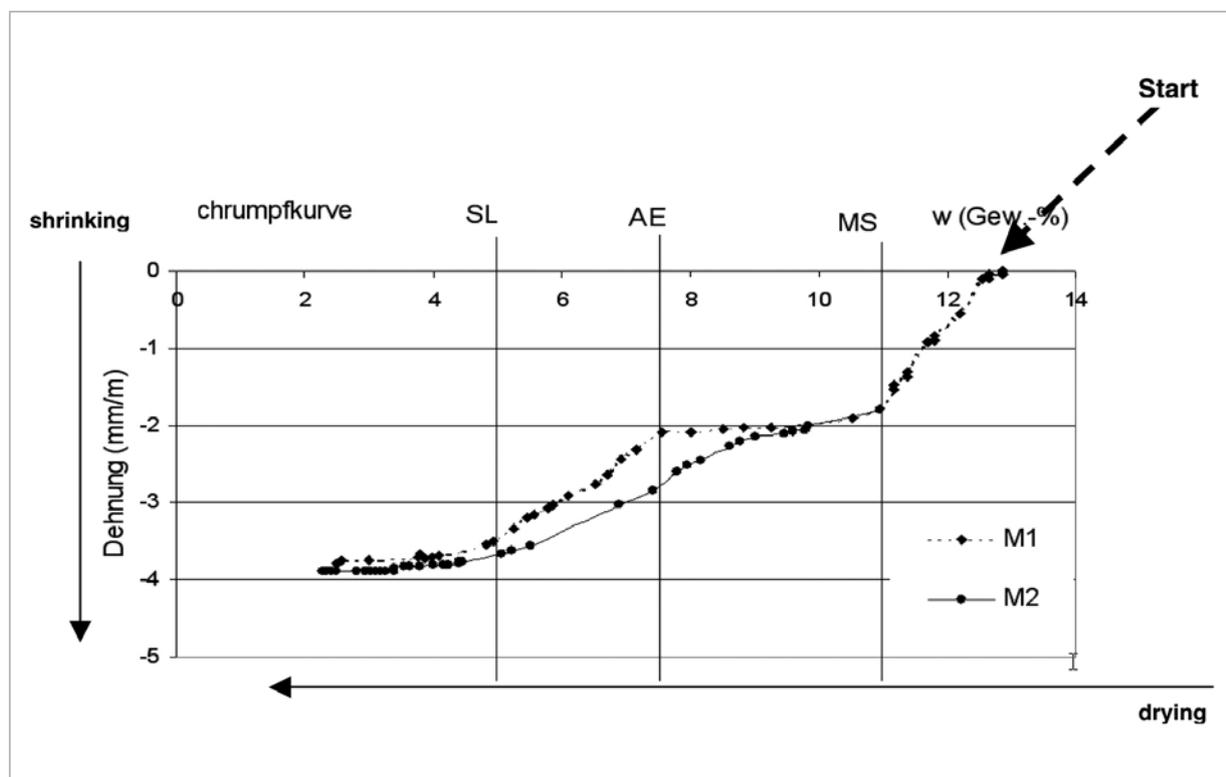


图1 | 两种2号坑夯土样的干缩曲线 (M1和M2)

步骤2，失去的水分由空气取代：

土壤如继续干燥，将会形成干燥裂痕。土壤颜色会变浅，变干，水分排除后，空气填满孔隙位置。由于干缩现象以及粘土原料的黏附强度不断增加，陶土表面层土壤在该阶段会显露出来，同时碎块表层色彩也会脱落，不可再修复。

末期阶段为AE（空气进入点）。这是为含水重量百分比为6%到8%之间的临潼夯土而设定的。如超过该含水量，所有干缩裂缝将形成并出现。代替水分的是潮湿空气，最后进入孔隙。

步骤3，隙间空气潮湿度的降低导致最后完全干缩现象：

达到SL（收缩限度）线的最后完全干缩取决于孔隙间的空气潮湿含量。该范围内的土壤空气潮湿含量低于100%。

该干燥阶段出现的干缩与土壤矿物里外的水分流失有关联。步骤3的干缩现象还可以进行完全补救。

在干燥初级阶段，颜色层块因为土壤干缩现象已经大范围地翘卷起来。如土壤继续干枯，并由于周围土壤孔隙间的空气潮湿湿度太低，将导致不可挽回的漆层完全脱落现象。

图3的吸附恒温线进一步说明步骤3中土壤空气潮湿度与含水量的相互关系。

土壤孔隙的空气潮湿湿度低于95% rel. F.时，陶土上的Qi漆层很容易萎缩并卷起。这样的先决条件为：所有地方的土壤含水量都低于重量百分比5%。

3.2 号坑内的干燥阶段

由于挖掘面上进行的馆内建筑施工，原先

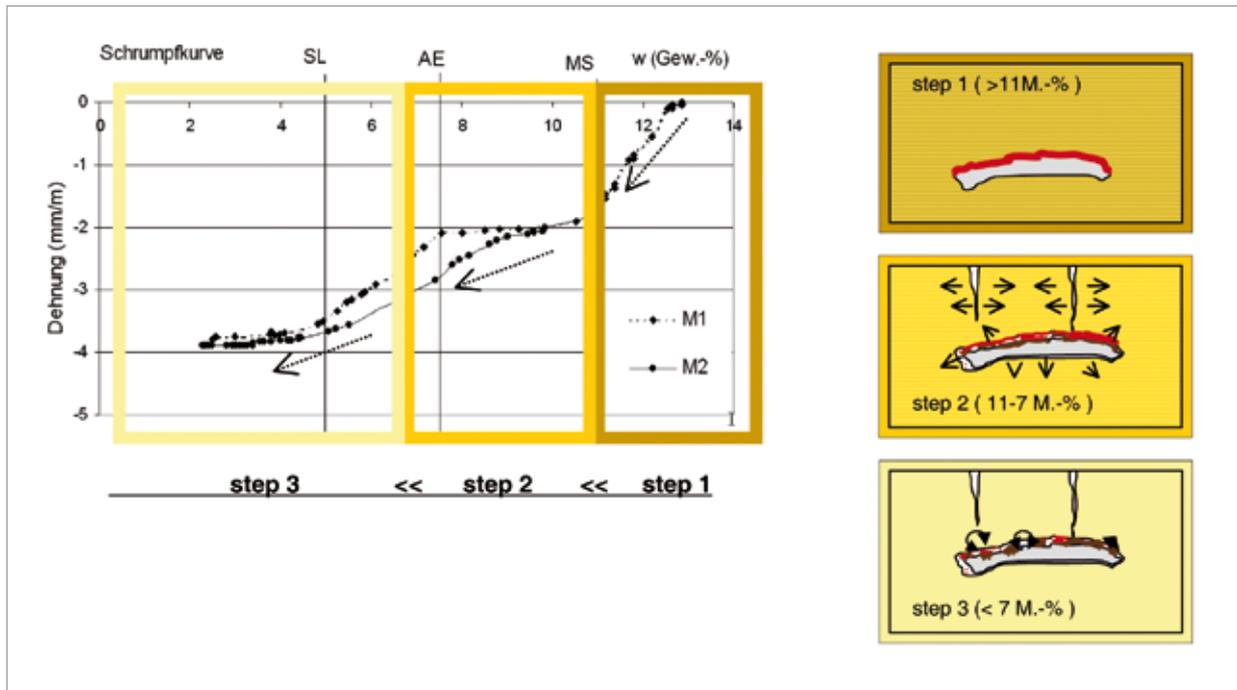


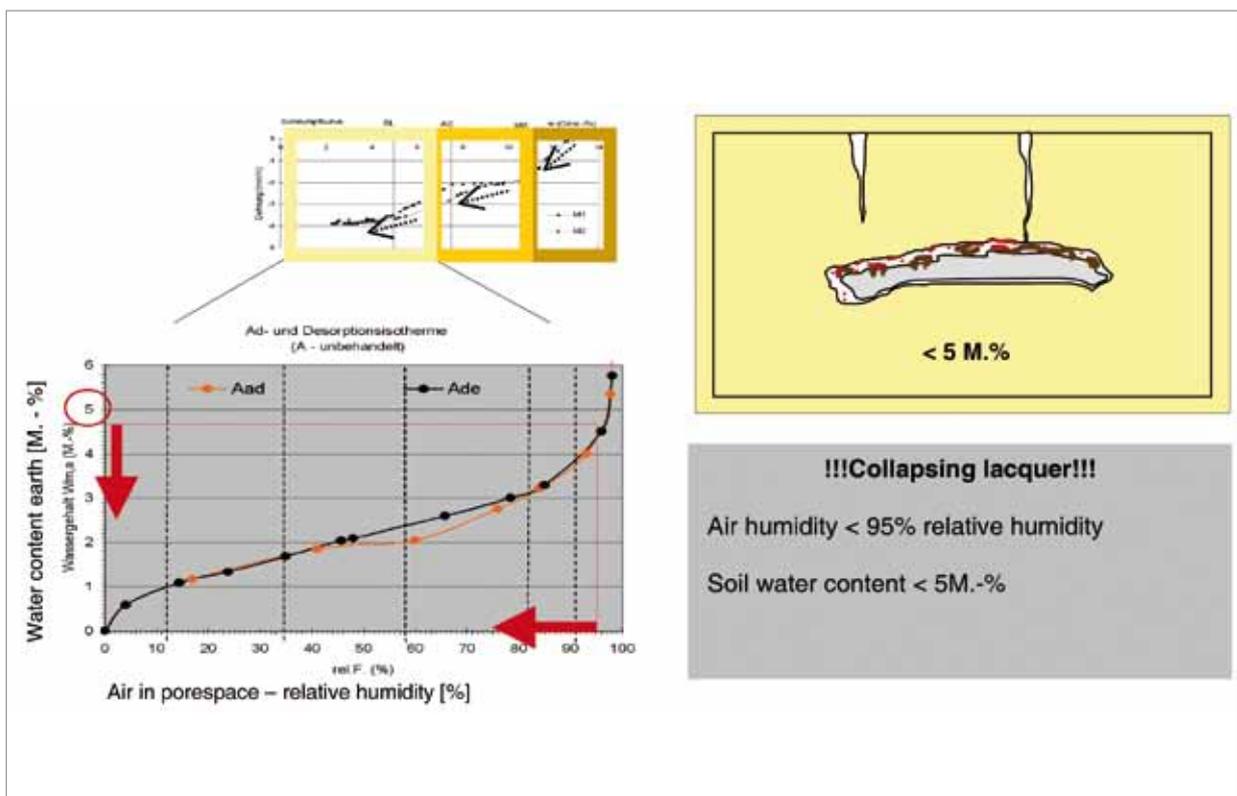
图21 土壤干燥过程分为以下三步的次序：

步骤1 - 下沉- 对颜色层无损害

步骤2 - 干缩-孔隙失水分，产生干缩裂痕，颜色层可从陶土卷翘起并裂开。

步骤3 - 完全干缩土壤的干燥 - 土壤孔隙的潮湿度低于可危及到颜色层基本漆，使漆层脱离并卷翘起来的临界值。色彩被损坏，不可再修复。

图31 吸附恒温线 (Utz, R., 2004) 说明2号坑的夯土含水量与孔隙内同时所含空气湿度之间的关联。



土壤内所保持的，并由地表面水分蒸发和水分渗入（降水，露水...）互替所产生的湿度平衡状态产生了根本性的变化。

水分不再进入地层表面。刚开始时，从挖掘面蒸发出的水分会导致2号坑内很高的空气潮湿度和形成霉菌现象。

但这种效应在中长期时间内会慢慢减弱，土壤也会适应博物馆内地面的平均空气湿度，该湿度同时也与外界空气平均湿度相符合。临潼的外界空气年平均值为75% rel. F.。这种长期预算达到的状态 - 即步骤3范围 - 其土壤湿度为2,5 - 3 M.-%（参照：图3）。形成干燥状态速度的快慢，以及干燥往下延伸的速度和深度等，这些都取决于夯土结构 - 其均匀性为前提 - 与干燥相反的两个因素：

因素1：博物馆内保持空气高湿度（随着土壤干燥度增加而降低的低效应）

因素2：与地下水保持距离（高效应，它确定最后干燥阶段中处均衡状态的潮湿纵切面）

地表面干燥与地面湿气相冲突。地下水的上升使湿气往上升，在地面上蒸发。受土壤结构所制，位于下部的水与重心力呈相反方向，并通过土壤毛细孔被吸上去。黄土原料也会有这种效应，甚至地下水位好几米以下都会发生效应。如位于靠近地面范围的土壤孔隙已被空气填满，湿气将在地表面转变为水蒸气并蒸发。

3.1 目前为止关于干燥过程的研究

1998年至2000年间，用点线形式来对兵马俑博物馆1号坑和2号坑内干燥过程进展进行调查研究工作。

当时在共同研究项目范围内，通过使用钻孔棒方式在三个选出的方位提取土壤样品，用重力测量含水量（图4）。

通过这样最简单的方法也可以测量出从挖掘面到地下水平面的距离。从1999至2000年的测量比较可以看出：1号坑地面范围的干燥情况已经达到非常干枯的程度。

当时在2号坑地表面也测量出干燥的发展趋势。

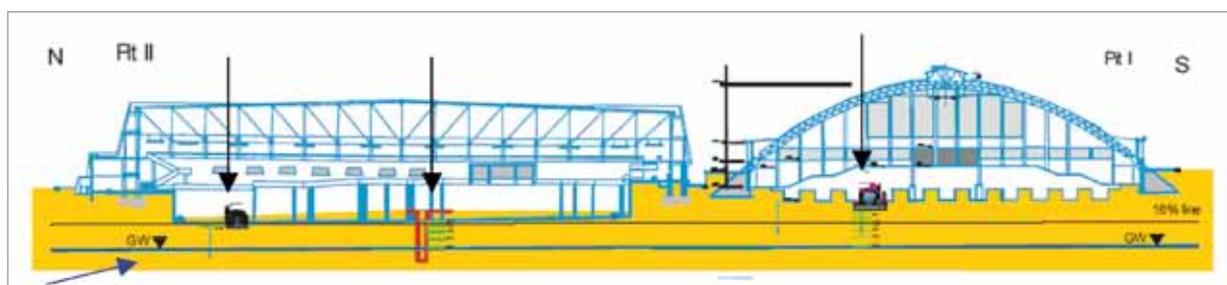
2003年使用包括土壤特质与博物馆内条件在内的建模程序（Wufi 2D），并为三处测量方位的干燥进展情况建模测试工作。

这种“理论性”建模表明：2000年2号坑内的被埋置陶土碎片上的基本漆层情况还没有受到威胁，但很有可能在10年内会受到很大损害。由于建模预测是通过许多设想来进行操纵的，因此只有预测在实际进程得到多次的证实后，该结果才可以在计划中起到参考价值作用。

2008年10月在临潼工作期间的任务是：对2号坑内现今的干燥状况进行逐点研究，并与建模结果相比较。

图5展示的是建模结果。红色绘制部分为2000年的探测外推法结果。

图4 | 来自（Utz, R., 2001）关于1号坑和2号坑的概述，其中包括1999年至2000年间的湿度探测位（黑色箭头）以及地下水面（GW）（蓝色箭头）的外推深层位。



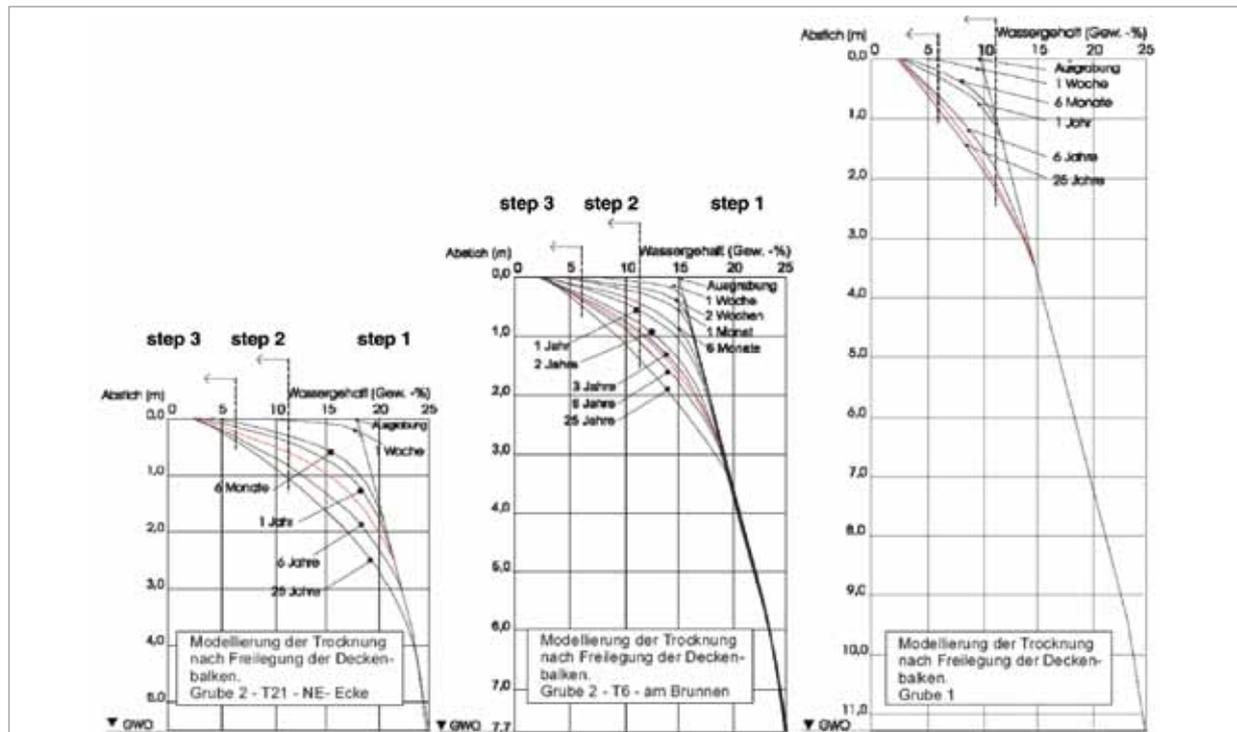


图5 | 2003年关于临潼坑内土壤干燥的计算机建模 (WUFI 2D) 结果。黑色线条描述从地下水 (GW) 往上吸取气至挖掘表面。建模基础为以下三点: 实验室内对夯土 (原料参数) 的研究结果, 1999年到2000年间的测量值和临潼中部大气湿度。

1号坑:

- 干缩裂痕达到220厘米深度。
- 从地面至地下100厘米处的土壤完全干缩, 所有裂痕出现。
- 土壤遮盖少于70厘米的碎块发干, 漆层也已受损。
- 变干过程后已基本形成固结状态。

2号坑:

- 从挖掘面开始出现干燥裂缝, 并往下延至60到100厘米的深度。
- 土壤遮盖超过15到20厘米的碎块上漆层保持湿度, 并受到保护, 不会变干。
- 干燥过程已经完全展开, 并会在以后更多年持续进行, 直到形成固结状态。

地表面离地下水距离越远, 干燥曲线会变得越垂直, 以上所述的干燥发展阶段也会更往下深入 (参照图5)。

3.2 2008年的最新测量

我们于2008年10月份在2号坑内的三个方位往地下钻孔60厘米深, 以便研究目前挖掘地表面的含水量情况 (参照图6)。为了不损害到兵马俑碎块, 钻孔时特别注意到只是在靠近通道的地方进行钻孔工作。钻孔时提取的土壤试样被用来通过重量法检测出其含水量。图7展示此检测结果。

结果:

相对来说位于比较深的位置B的裂缝已经延伸至60厘米深处。所存在的危险是: 陶土表面层的土壤脱落, 显出彩绘层 (步骤2)。在此位置可看到: 在表面范围出现不寻常的湿气上升。这种现象说明: 挖

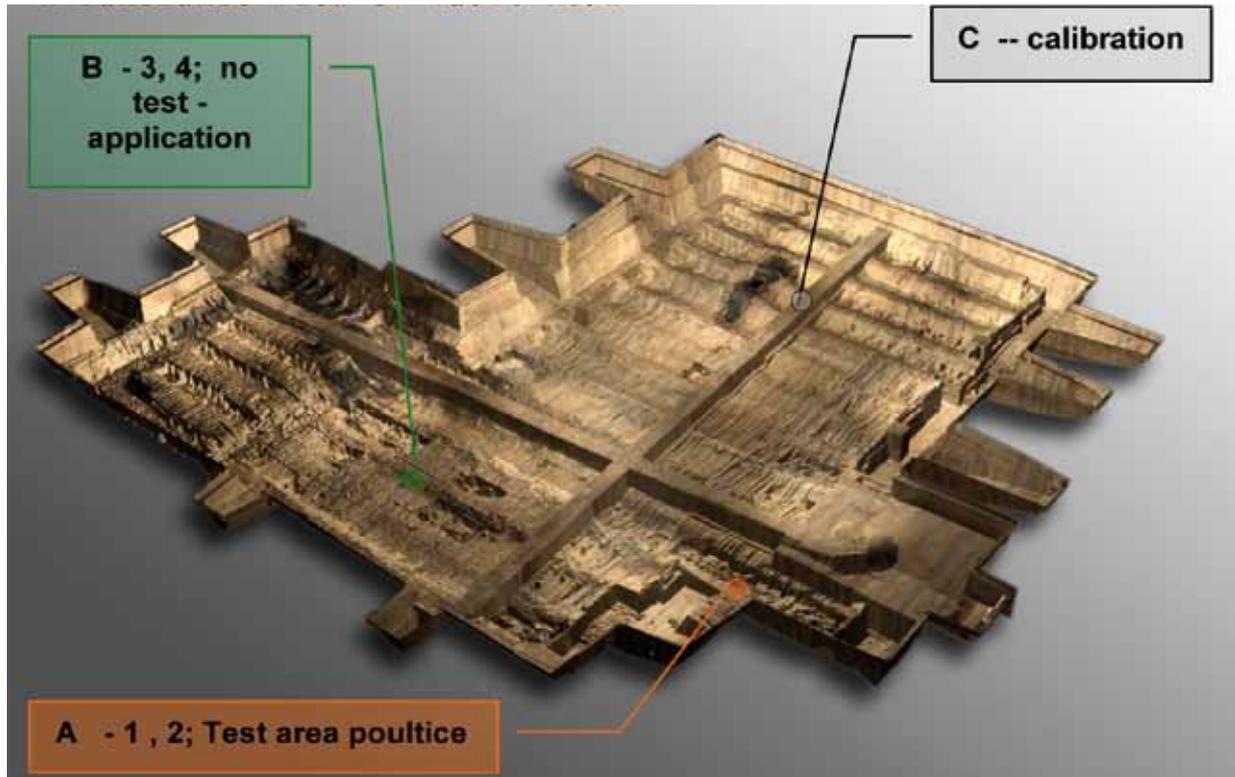
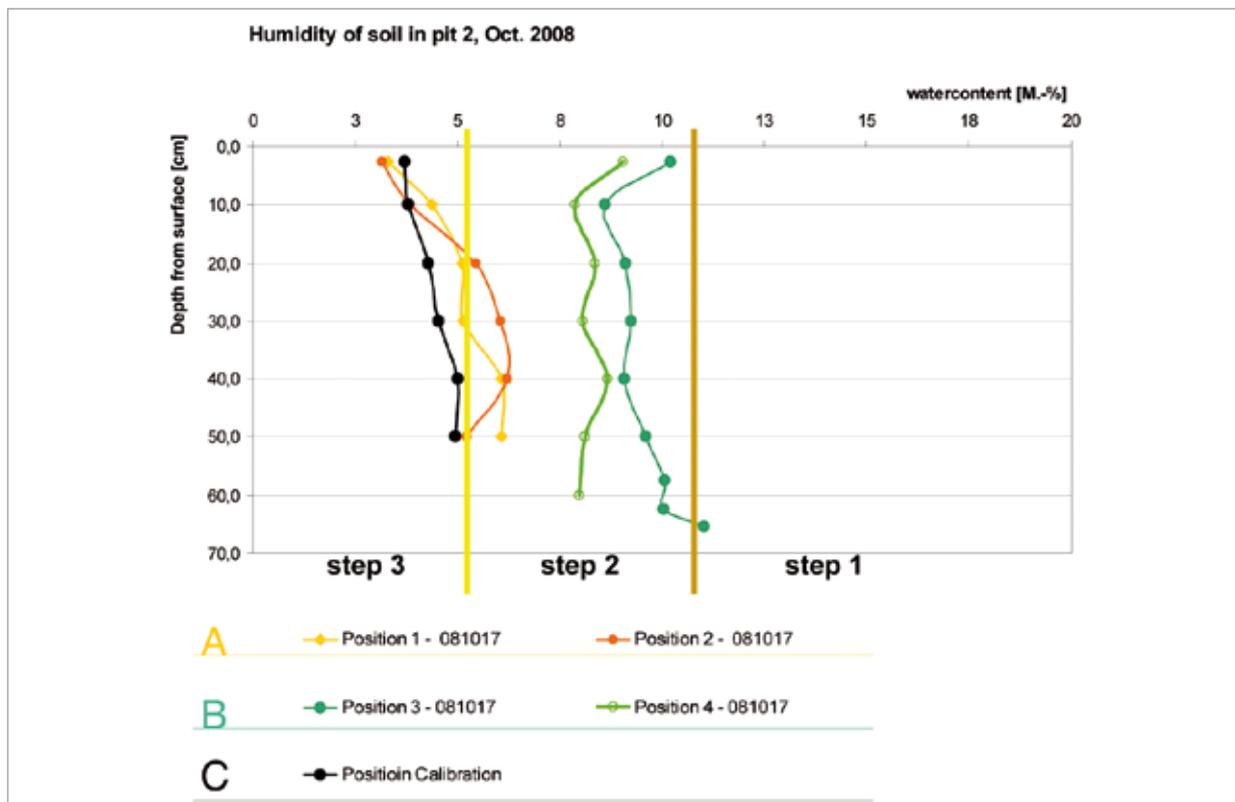


图6 | 2008年10月份在2号坑挖掘面上检测土壤含水量的位置。

图7 | 2008年10月2号坑的探测结果。检测距离为5至10厘米。位置A（黄色 - 橙色）和B（绿色）都各钻孔两处用于检测，在位置C（黑色）只有一处。该处是专门为使用传感测量管（参照：4.1）测定工作而设置。在图中的垂直线条描绘出干燥阶段的界限。



掘面在2007年和2008年期间的建筑施工被遮盖住，并用杀菌水喷射过。在此施工期间，遮盖薄膜一直保留到我们的取样工作期间，这样可保持上述靠近土壤地表面范围的湿气。

在位置A步骤2已经完全达到60厘米的深度。干缩裂缝估计已往下方延伸超过1.5米。土壤遮盖低于20厘米的碎块上漆层可能已经脱落（步骤3）。

在上方特别显露出的位置C（走道）处的碎块很有可能处于超过50厘米的深度，这样可稳定维持漆层原貌。

该结果显示：建模预测证实了这种发展趋势。然而2008年的湿气含量与模型预测数相比较却要稍微高一些。

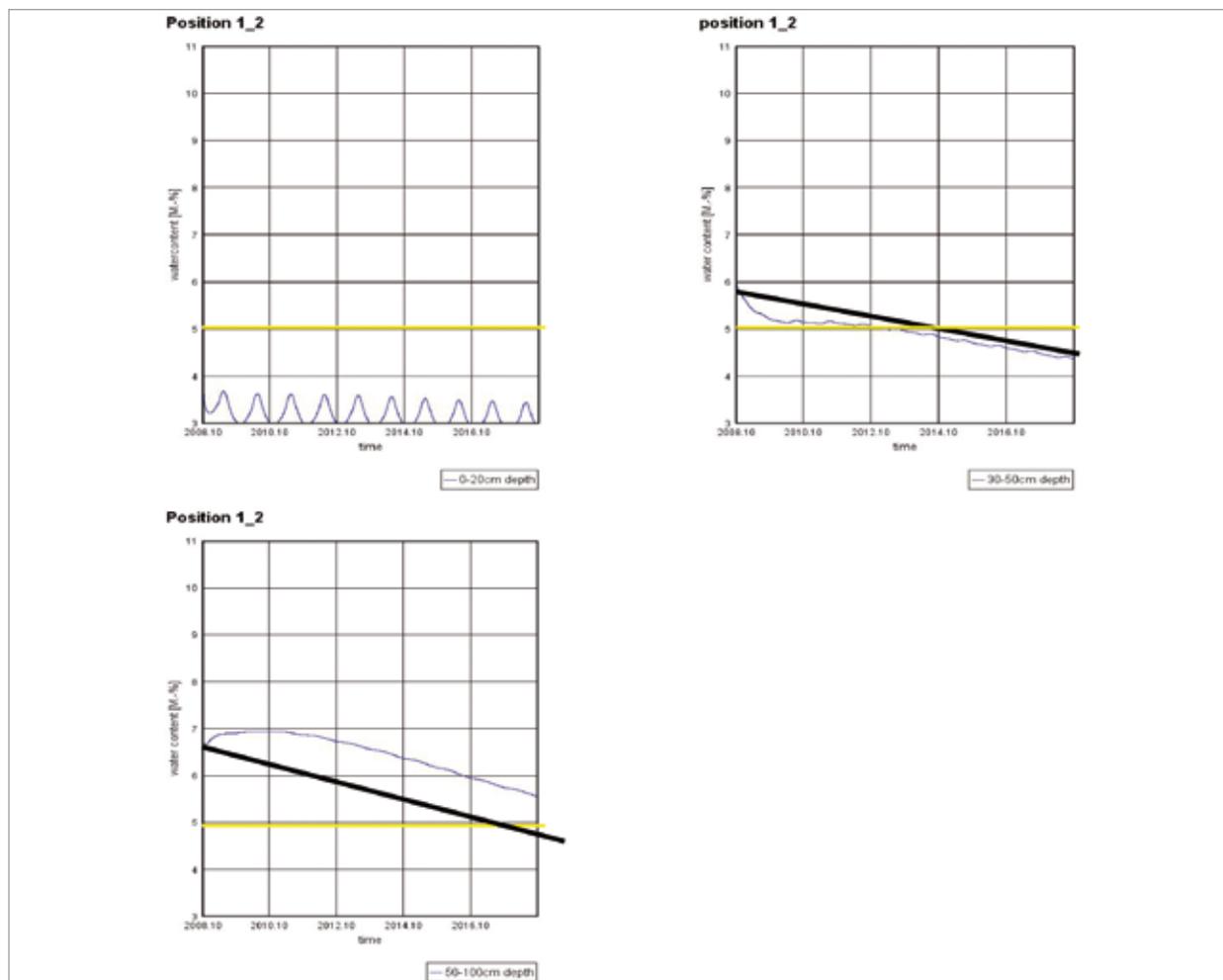
造成该偏差原因估计是对实际地下水距离

不够精确的推算，此外还因为慢慢转变干燥的馆内空气（干燥转变：由于挖掘表面变干，馆内空气也逐年转干燥，直到与外界气温的全年平均温度相符。）。

3.3 以新数据作为基础的建模预测

2008年10月（参照图7）得出的检测结果作为十年干燥模拟的起始状态。50厘米深的切面图中湿气分布来自于2003年建模假设（参照图5）。作为馆内气温则取用临潼外界气温的月平均值。与2008年（Rong Bo）的测量结果相比较，实际馆内气温稍微潮湿一点，但下方存在目前还未清楚的转变现象。该现象导致加速模型中的干燥发展。此外还存在已裂开干缝，其原因是

具可比性的干燥位置A（1,2）建模（参照：图6）：



透过通风加速了深部干燥，因此不能被考虑进计算模型中。

由于在建模初期起点状态呈阶梯形，可能在开始两年内形成以模型为先决条件的垂直水流，并因此产生不正常的曲线走向。黑色线条在结果曲线中起到改正作用。

结果：

在深部位置0至20厘米处的湿度算少了大概1%。“步骤3”时就已经存在该湿度，在此很有可能出现完全褪色的危险性。每年的湿度波动造成漆层状况的不稳定。

在深部位置30至50厘米的方位，5%界限处超过2014至2015。步骤2出现色彩受损现象的完全干缩达到其最高点。

在50至100厘米之间的深部也出现了严重的干缩现象（步骤2）。据模型，漆层损坏的转变点为2016。

结果：

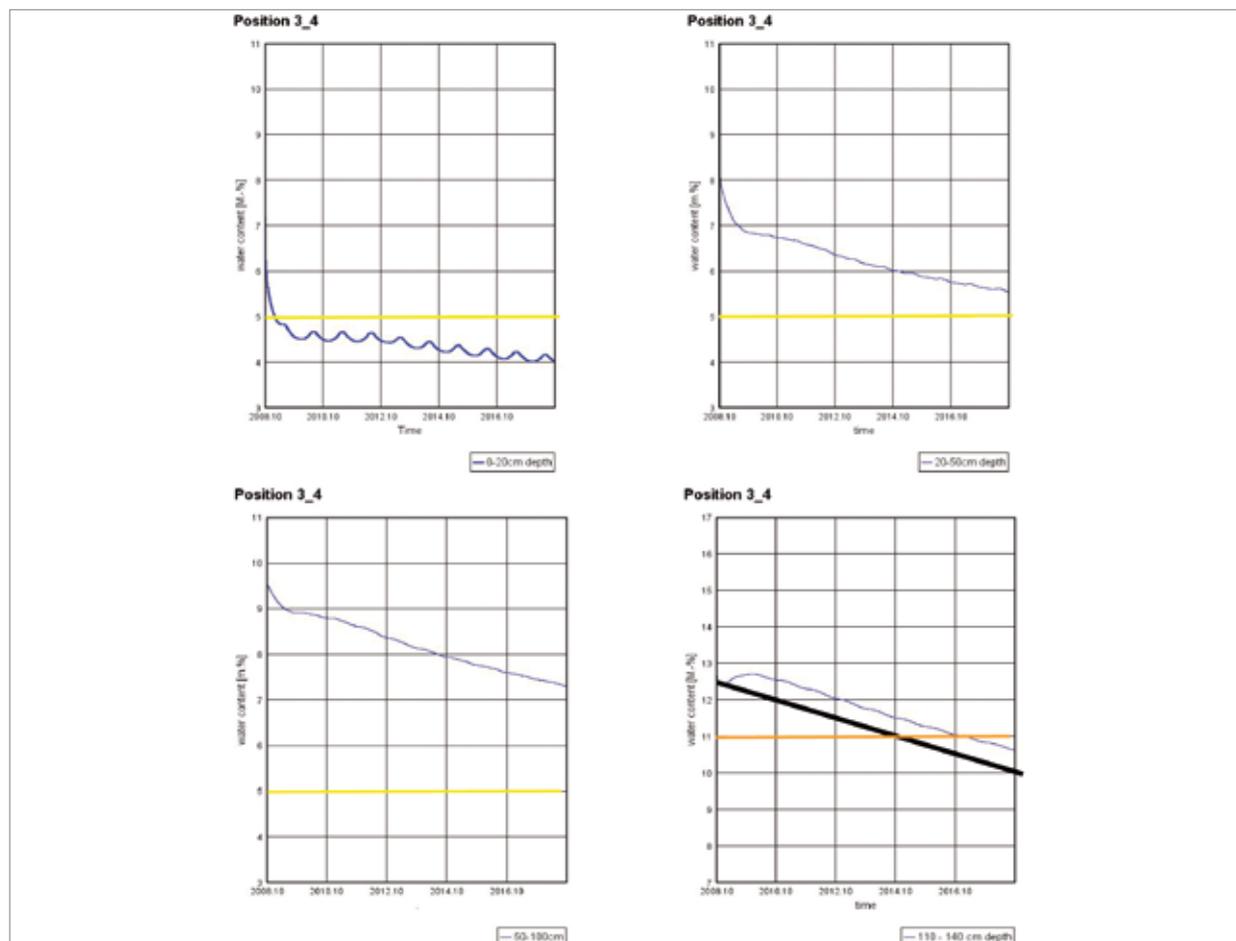
位置B的薄膜揭开后，到2010年初在0至20厘米的深处位置预计将出现一条低于5%的重复线。

根据模型可预计2018年前在20至50厘米的深处位置不会低于5%这个界限。直到那时，步骤2色彩受损的干缩过程仍将持续下去。

未来十年在50至100厘米的深处也会出现步骤2的干缩现象。

在未遭损害的走道上，如位置B的周围，110到140厘米之间的深处位置大约在2012年 - 即从天花板木梁开始 - 靠地面的碎片与地面铺层的范围碎片处也会形成裂缝和土壤干缩现象（从步骤1到步骤2的过渡点在11 m.-%）。

可比性湿度位置B (3,4)的建模（参照：图6）



虽然我们尽量使建模与测量位置的实际情况相符合，但仍应指出：我们只能估算到关于实际情况非常有限的信息，而一些基础的原有资料却未能在模型计算中确切呈现出来。在此特别要提及的是地下水距离和不同深部的精确湿度（参照4.2）。

4 对干燥前被覆盖彩绘碎块进行的保护策略

在博物馆开馆期间，为了保证能够长久保护土壤里的色彩，尤其应做到以下两点：

- 建立测量系统：该系统能够无干扰并持续性地观察在挖掘总面积和不同深度中发展的干燥过程，以及其土壤含水量。
- 发展实用技术：该技术可使文物保管人员和博物馆领导在当地或墓坑的更大范围内按照需求把土壤湿度提高到必要水平。

4.1 对2号坑内干燥过程进行的无干扰观察

为持续绘制土壤含水量，在所有五个观察点（参照3.2）打入空管，建立传感管系

统。这是具有数据记录功能的电容高频率传感系统，可用于高分辨率测量从干燥到水饱和状态的总湿度谱。每一个纵切管具有5个单传感器，记录间距10厘米至50厘米切深，管径10至20厘米的土壤含水量（仪器类型：EasyAG Solo Profilsonde MA2-50，分类及测量软件：IrriMAX， Sentec EnviroSCAN）（参照图8）。

所有五个检测点得出的量值都用于纵切管的测量工作。湿润范围内的测量工作是在试样测试点C处进行（参照图6）。干燥状态的试样测试和测量后，安装了空管的测量位置被用水浸湿超过三天。润湿后重新提取两个钻孔上空管旁的土壤作为试样，然后再次测量位于深切面的含水量（参照附录）。通过各仪器的记录比较和被提取试样的实际湿度测量可得出一种特定物质的调节功能，该功能在附录中有所说明。2008年10月的工作阶段末期，这三个Sentec传感器经过测量调节后被长期安置在位置P1，P2和P3处（参照图9）。传感器在这三处位置每七天测量一次位于50厘米深处的湿度分配。测量值储存在仪器内部的数据记录器里。

图8 | 左边，具备白色塑料空管的传感器；右边，功能原理概述；中间，装置好的管，上附有打开的密封盖。



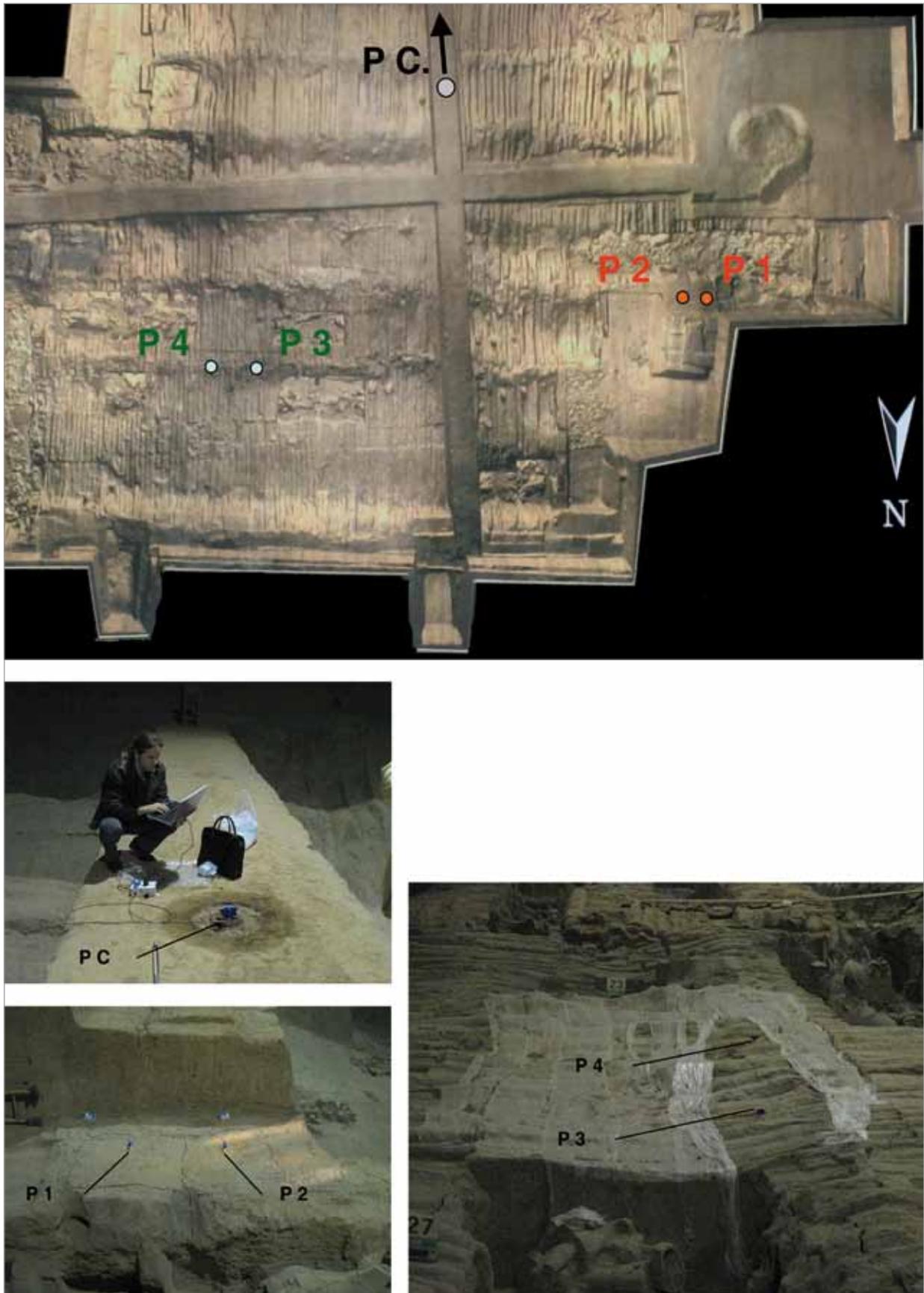


图9 | 已装空管的精确位置。空管可持续性记录该处的湿度测量情况。在湿润测量范围内进行调节测试工作的地点是在走道上的位置PC（参照附录）。三个传感器记录挖掘面最上层50厘米处的湿度发展情况。它们分别处于位置P1（传感器试样1），P2（传感器试样2）和P3（传感器试样3）。

4.2 通过改进主要数据的精确性来改善建模预测

深部的湿气分配计算，以使用计算机模型确定出对色彩的损坏程度。

重要的基础数据为：

- 地表面与地下水的确切距离
- 地表面的含水量
- 碎块的深度位置

为能精确测算地面情况，现今仍缺少以下数据，这些数据应该在未来近几年中测算出来：

1. 挖掘表面的地面高度测算（如是在日本3D扫描范围内制定出的，但现今未能使用。）
2. 对走道地面和兵马俑像高度的测算，以及关于需保护碎块其覆盖深度的精确数据。
3. 2号坑内安置一些点状的地下水测量位 - 使用博物馆内的常用杆管在测试挖掘工作地平面下钻孔（直径约为5厘米）。探测时也可能制定出准确的湿度纵切面。
4. 使用无干扰方法，直接在地表面上，

对土壤湿度含量进行可重复的平面测量工作。通过平面或电脑屏面记录数据。可使用系统为：微波测量，比色测量！，或红外线摄像。

为了总挖掘面的比色测量工作，如想在未来取得精确的风险估算值，必须要取得基础测量数据。

4.3 再湿润的可能性

由于彩色陶土碎片范围区极度干燥，因此为保护原有色彩，必须要再次湿润土壤。针对2号坑的这种情况，2008年10月文物保护科研人员与考古学家共同讨论出三种可再次湿润土壤的技术方法。这些方法在图11中都有进行概括说明。

方法说明：

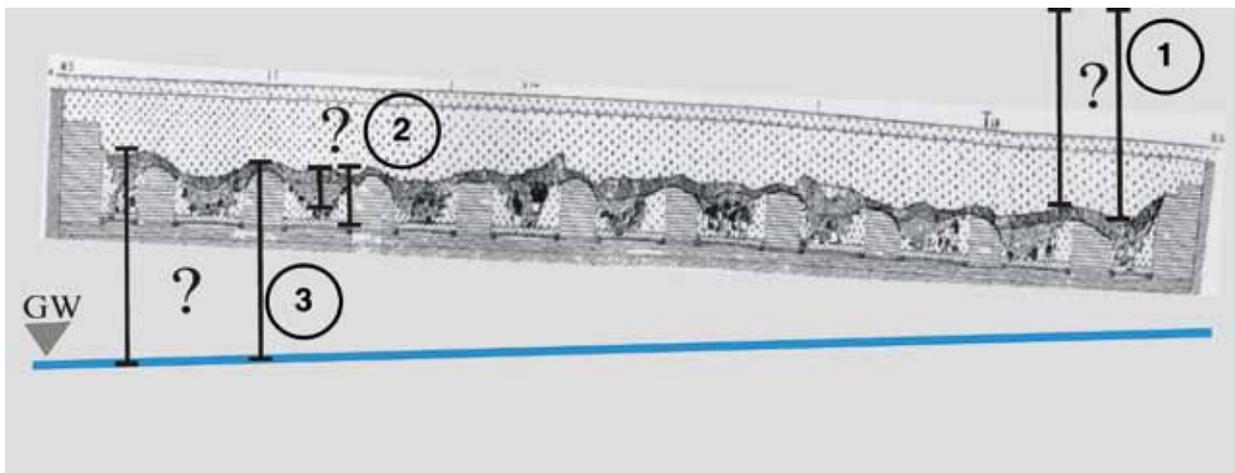
消极湿润：

功能：

来自地下水的湿气通过土壤毛细孔和水蒸气的形式在纵切面处自下往上升起，并在地表面上蒸发。“消极湿润”方法可以制造出蒸气密封的地表面加盖现象，避免湿气进入博物馆内空气。在此建议可用一张

图10|

地下水（GW）表面挖掘情况的横切面。草图没有按比例制作。数字与以上引证的必要测量相关。



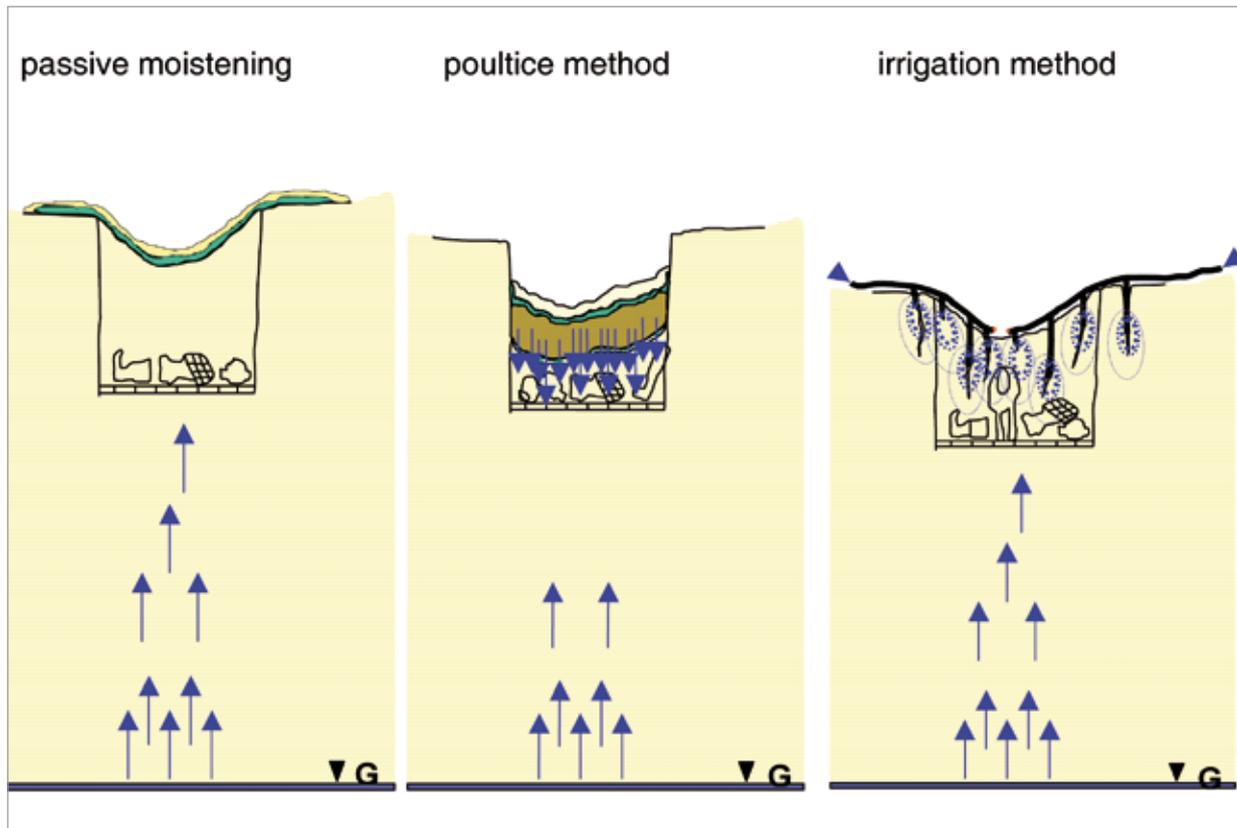


图11 | 关于湿润方法功能的纵切面草图

塑料薄膜作为加盖，在薄膜上再加多一层很薄的干土壤，这样可以起到美化和对原地面（具发霉危险！）护光的作用。

合理的使用范围：超过20平方米的大面积，其各地势的凹凸差别必须非常小。

优点：

通过流动水使色彩不受损。

给挖掘表面带来极小负担

在考古地表面没有制造霉菌生长现象

工作量很少，无需等候

缺点：

给博物馆参观者一种不够美观的印象

使用时间长

从WUFI 2D建模获取数值（参照：图12）：
在极度干燥的条件下，2号坑内所得的再湿

润状况在最糟糕的情况下可以保持五至七年的时间长度。

合并法：

功能：

在考古地表面上覆盖一层蒸汽开放的保护织物。在上面包上一层湿敷布，敷布上层再覆盖一层蒸汽密封的薄膜。为了起到美观和对地表面（发霉危险！）的护光作用，在薄膜覆盖层上再次覆上一层薄薄的干土壤。敷布材料通过蒸汽扩散，使它原来所含的水分进入到地下土壤，直至达到一种稳定的湿度平衡状态（覆布干燥）。

合理的使用范围：可以使用几平方米的小面积。有利的使用地方如半挖掘走道。

优点：

通过流动水使得色彩不受损害

容易控制其效应的深度和有效度
应用时间适中

缺点:

不能排除对考古地表面所造成的微小损害
取走敷布后可能会直接形成霉菌
相对来说, 在工作和管理方面需要花费较多精力
给博物馆参观者一种不够美观的印象

从WUFI 2D建模获取数值(参照: 图12):
使用敷布的效果测算, 其厚度为10厘米,
含水量的重量百分比为22%:

- 敷布在一个月内变干燥
- 一个月起效后, 原地表面变得足够干燥, 可在上面行走。
- 在0到25厘米纵切面深处还不能起到足够好的湿润效果作用
- 超过25厘米的纵切面深度处达不到湿润效果

使用第二块敷布的效果测算, 其厚度为10厘米, 含水量的重量百分比为22%:

- 12个月后敷布变干燥
- 湿度充分上升至纵切面深度25厘米
- 四个月后在25到50厘米的纵切面深度处出现第一次反应

至今为止试样敷布的测试结果说明: 在以上考虑方法中如采用敷布措施, 这将是更为有效的(参照: 4.3.1 和图16)。

灌溉方法:

功能:

这种方法是用液体水直接浇位于土壤深部已开口的裂缝处里。作为浇灌系统被提议使用Gardena显微滴灌系统方法(参照: 附录)。水由小滴管流出, 这些滴管都被连接在一个可变形的浇灌软管网上。这些滴

管被尽可能深地安置在干裂缝处。每一滴管的灌水量都可单独调节(参照: 附录)。合理的使用范围: 即使在很小面积的范围内也可使用。该方法并不依赖其操作面积的表面形状。不应该直接在碎块附近使用该方法, 但值得推荐的使用范围是在隔膜周围。

优点:

给挖掘表面带来极其微小损害
在文物考古表面(表面保持干燥)没有制造霉菌生长现象
非常短的应用时间
不会给博物馆参观者制造不美观印象

缺点:

地面潮湿的扩散现象很难控制
最坏结果: 液体水会流到颜色层, 洗褪颜色。
2号坑内必须安装自来水连接管

从WUFI 2D建模获取数值:

如每天进行适度灌水, 在一至两星期内从每个显微滴管都可在不浪费水的条件下很充分地浇灌直径为80厘米的球容积。

4.3.1 敷布方法的试样表面

首先, 现在计算机建模的测算结果都只是依据, 并不能用来进行准确的预测(特别是毛细水的快速过程); 其次, 从计算机建模测算可以找出是否可以和怎样把湿润法的理论想法应用于实际情况。因此, 现在开始对这种方法进行试样测检工作是很有意义的。这样, 如果将来决定要进行再湿润工作, 我们就已经了解关于要实施方法的确切功能和使用技术。

为此, 在2008年10月的工作期间已经设置了合并法的第一个试样表面(参照: 图13至图15)。

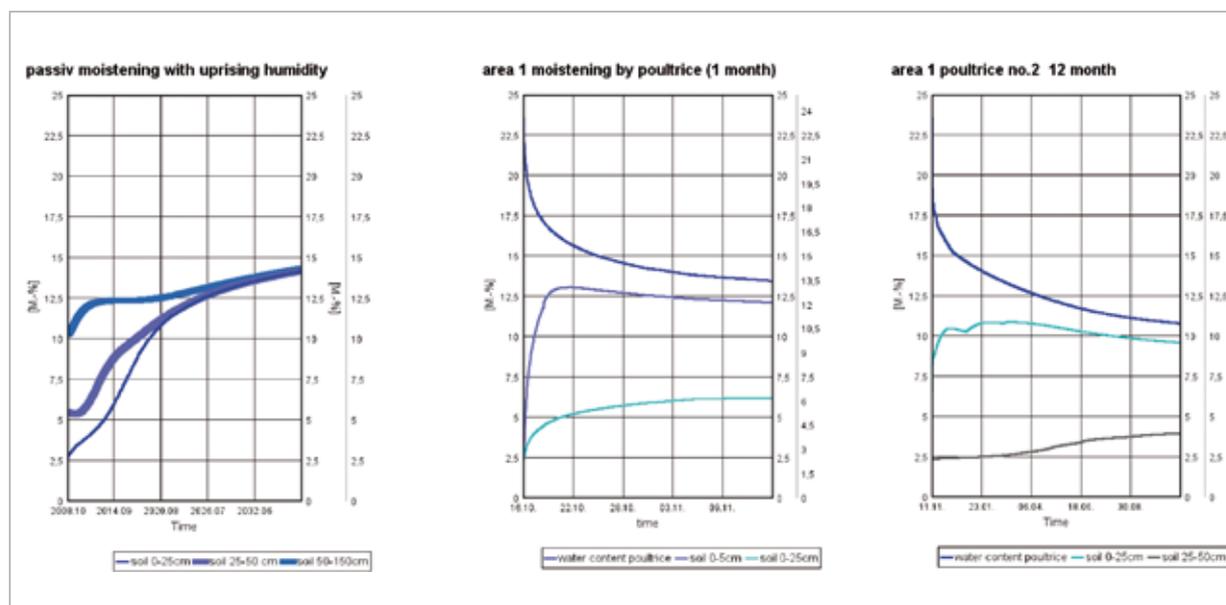


图12| 浇灌模型“消极湿润”和“合并方法”的建模结果

2008年10月敷布试样的建模

关于粘土敷布有效力的理论设想在试验当中得到证实，并远远超过期望。这样的敷布不只是含有重量百分比22%的水，而是重量百分比38%。此外很轻易就可把敷布叠高15到20厘米。在前期设想和建模中只预计10厘米的敷布厚度（参照：4.3 和附录）。

前期设想的敷布水容量为每平方米35升。与此相反，试样敷布的水容量为每平方米118升。也就是说超过三倍的水容量，这里所得的结果并不奇怪：实际执行的试样敷布的建模后结果与预期完全不一样（参照：图12）。

特别是位置A的土壤并没有完全干枯（参照：图16和附录）。

提示：

紧靠敷布旁边的是走道墙，由于在地砖范围地下出现空洞，并且还有一道可能至少一米深并与墙平行的裂缝，因此该走道的墙极有倒塌的危险（参照：图15）。这种湿度降低了土壤的稳定性。为了保证走道上的俑像安全，在10月份就已经提出保

护“空置泥块”的建议。当土壤湿度实际上真如上面所算的一样，则更应该实行该计划建议。

5 关于结果与理论发展的概述

兵马俑的颜色层根据不同的土壤干燥度受到不同程度的损害。在大概估算中有以下两种危害级别：

1. 裂缝形成和干缩 > （不可恢复）兵马俑上的颜色层揭落
2. 漆层掉落 > 彩绘完全被损坏

2008年10月，对2号坑内土壤干燥情况进行逐点研究工作最后证实了大致范围内计算机建模的预测。与2003年的理论建模结论相比较，如今2号坑的情况已经有所改善。

至今的逐点结果证明：第一损害阶段已经完全发展起来（在所有三个测试位置都超过60厘米的深度），第二阶段则危及到坑内不同位置的不同深度，即从20到40厘米

图13 |

位置1和位置2 处仔细安装传感器后，在打扫洁净和干燥的表面上再覆盖上一层蒸汽开放的织物作为保护隔层。我们为此使用了当地可购的塑料防蝇网，这是洞宽为3毫米的网织物。该网被三到四层重叠盖上。



图14 |

前面部分可看到在塑料覆盖下置有混合一起的敷布堆块。敷布先混合后，再在水中浸置12小时，最后被放在试样表面上。从坑中筛选出的挖土（敷布右边的堆土）以水混合作为敷布材料。对准备好的敷布材料进行的重力测量结果为含水量重量百分比是38%



图15 |

制作完成后的敷布试样。柔软敷布的被覆盖厚度为15到20厘米。敷布上盖着的是具抗拉力的塑料薄膜。为了起到护光以及美化挖掘面积的作用，在薄膜上覆有约5厘米高的一层干燥土堆。

(黑色箭头：掉落损坏并空置着的泥块)



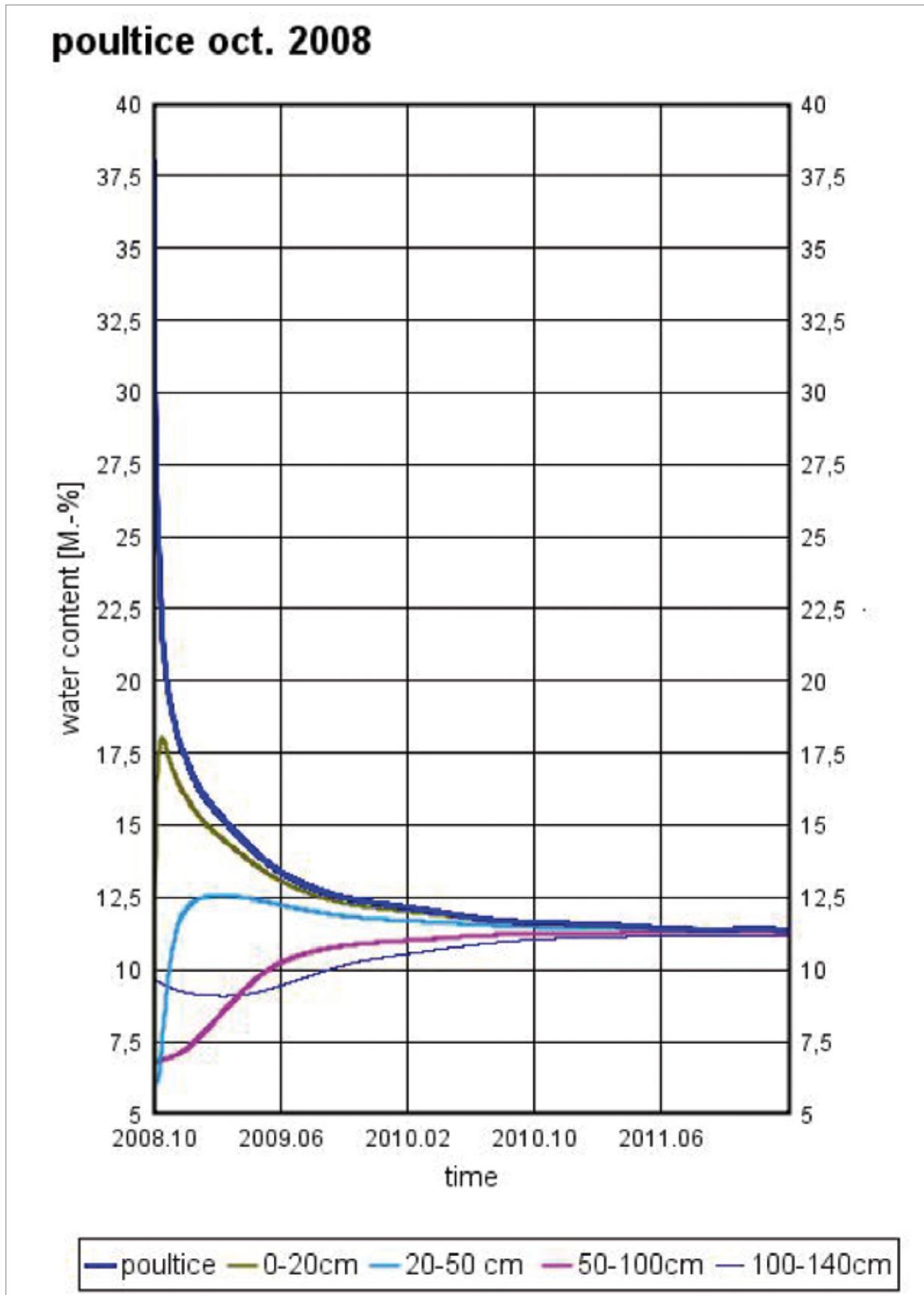


图16 | 2008年10月关于在位置A的敷布试样的建模使用。在该模型，已知地面湿度（参照：图7）和敷布的实际水容量都被记录下来。模型的发展过程记录可在附录中查找。敷布可能需要两年才完全干燥。同时，超过1.2米深土壤的含水量上升到重量百分比11%。

深。为了总结出已经造成的损害有多深，必须研调查当时陶土碎片上的覆盖情况。为了研究干燥发展情况，在2号坑内设置了五个测试位作为监控系统。在这些测试位置可用传感高频率管来测试出土壤下至50厘米深处的纵切面湿度分配情况。在这五个测试点其中的三个在十月份已经安置了传感管。这样可每周持续记录下测试数据。

到目前为止的结果都是点状形的!!!而在这些位置的实际湿度分配较复杂，它特别取决于地表的受外来影响情况（几何，受外来影响时间）以及地下水距离。深部的湿度分配测算，可以用计算机模型来确定被覆盖颜色层所受到的损害程度处于哪一个阶段。如要在将来对埋于地下的颜色层进行精确的风险估算工作，则必须获得另外的基础测算数据。

它们分别是：准确的地下水距离，碎块的

深部情况，地表面的湿度。

除了一般测算工作外，还必须对现今所做点状试检得出的土壤水分含量，以及不同表面都要进行进一步的测试。在这一步只需检测出地表面湿度的情况。为此必须选择使用无干扰方法，通过平面或电脑屏面测量挖掘地表面的湿度含量。

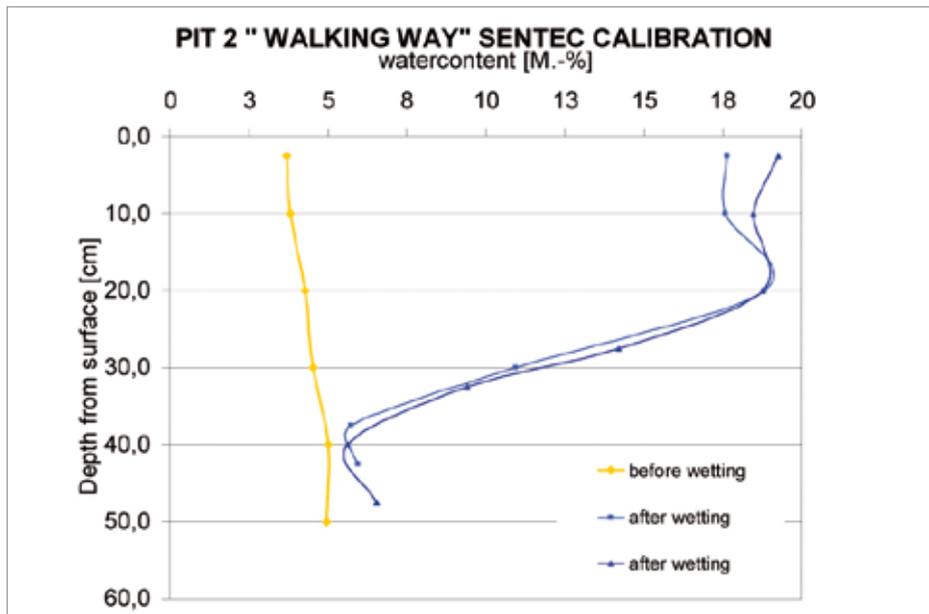
为此也可考虑方法：微波测量，比色测量，红外线摄像测量

在2008年10月，这三种对土壤再湿润的不同方法被理论性反复考虑过，进行过建模检验，并介绍给博物馆相关负责的文物保护专家和考古人员。其中一种方法被进行过试样检测（敷布方法）。其达到的效果由传感测量管记录下来。

6 附录

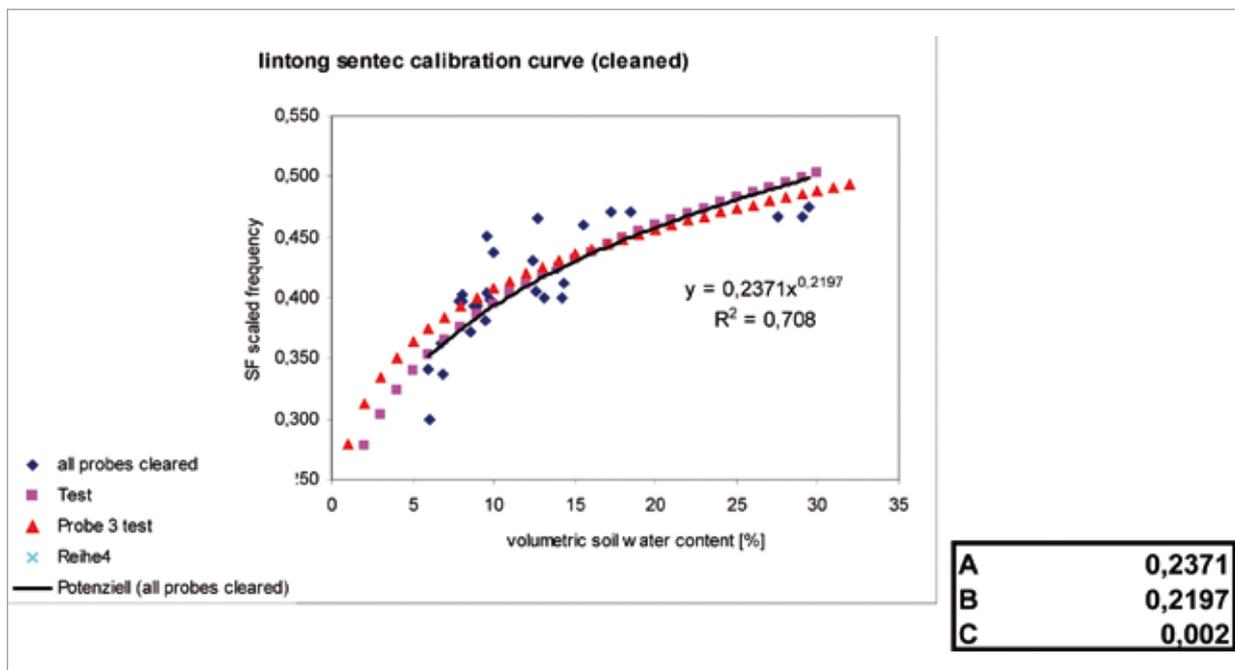
位于位置C的传感器湿润范围的测量

左图：提取钻孔试样后的干燥测量； 中图：通过重复浇注达到湿润效果； 右图：潮湿状态测量和重新提取钻屑试样后的位置C。

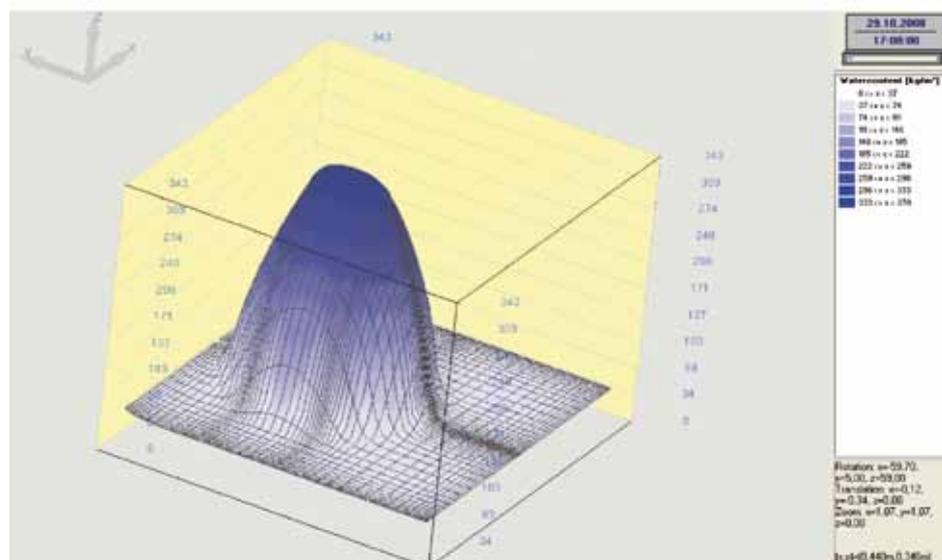
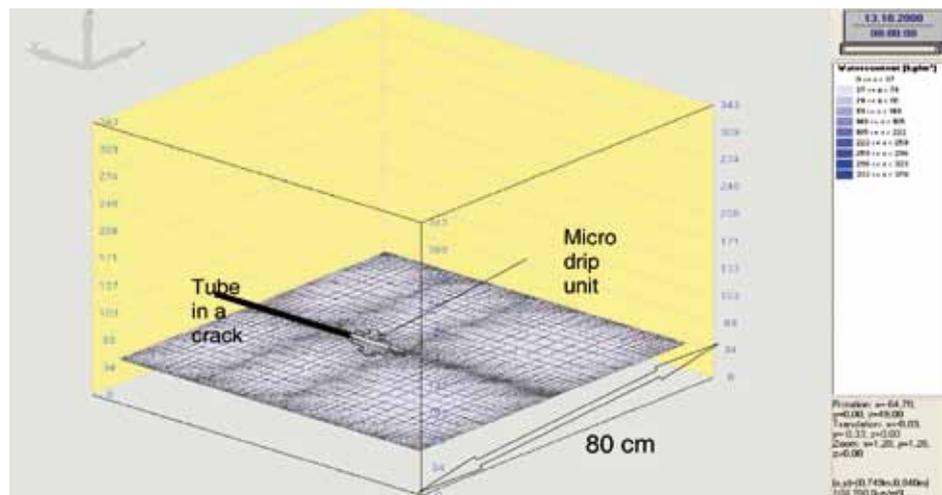
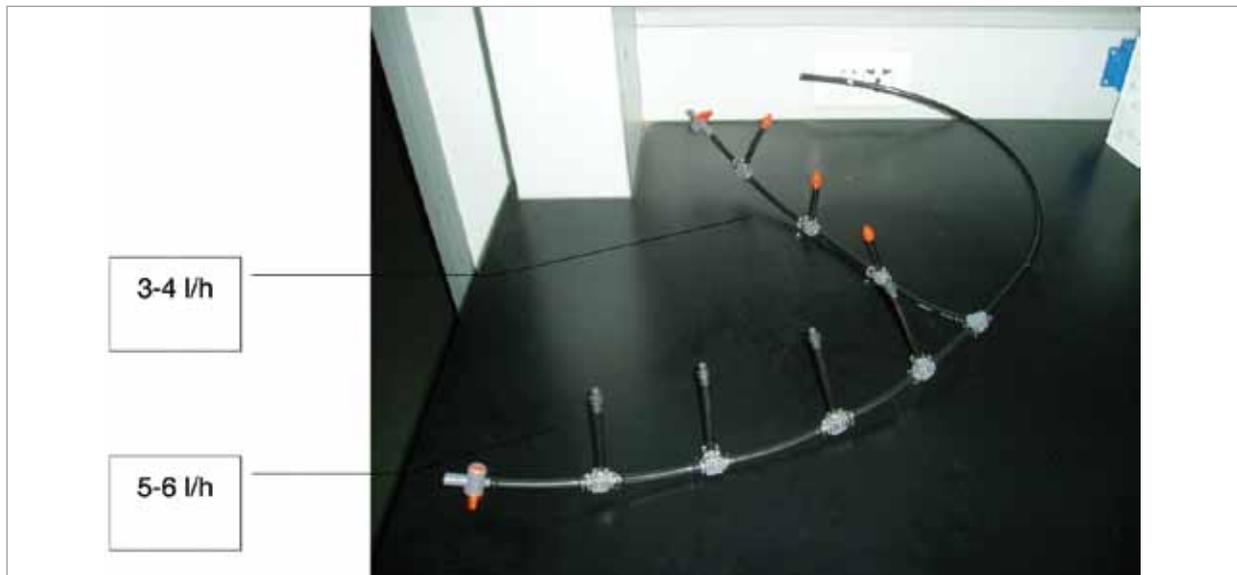


对位置C所提取的钻屑试样进行确定重力湿度的测量结果，其中包括潮湿前和潮湿后状态。

黑色曲线（“删除所有试样”）是传感器的测量线，从该线可得出测量因素 A,B,C。
 右边：传感系统的测量因素 A,B,C

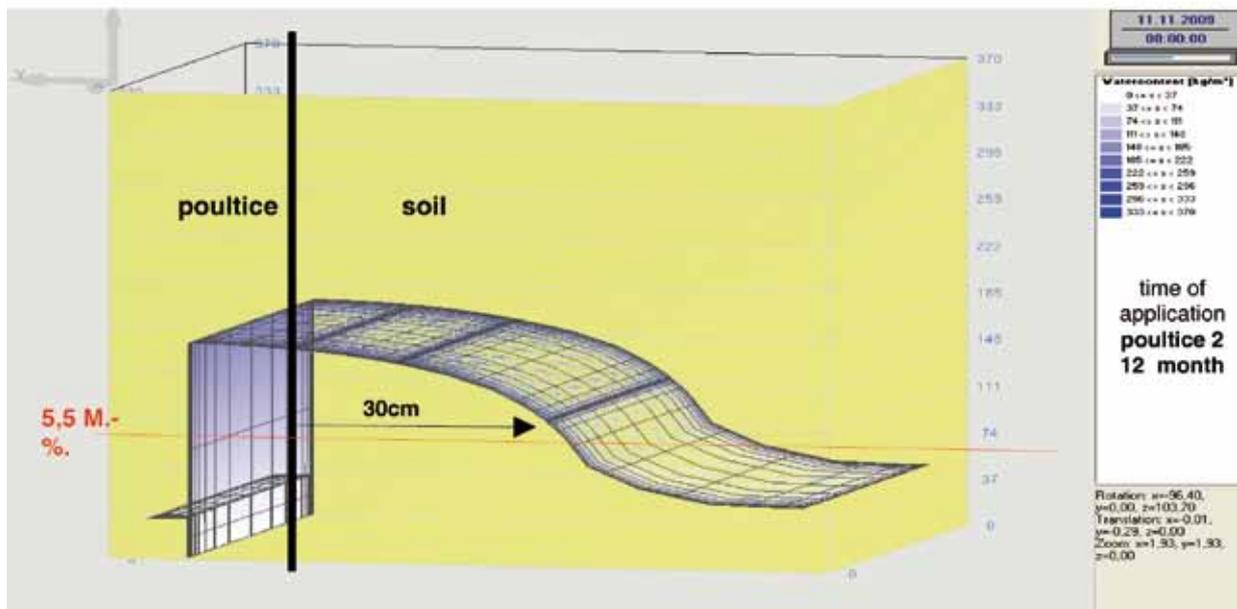
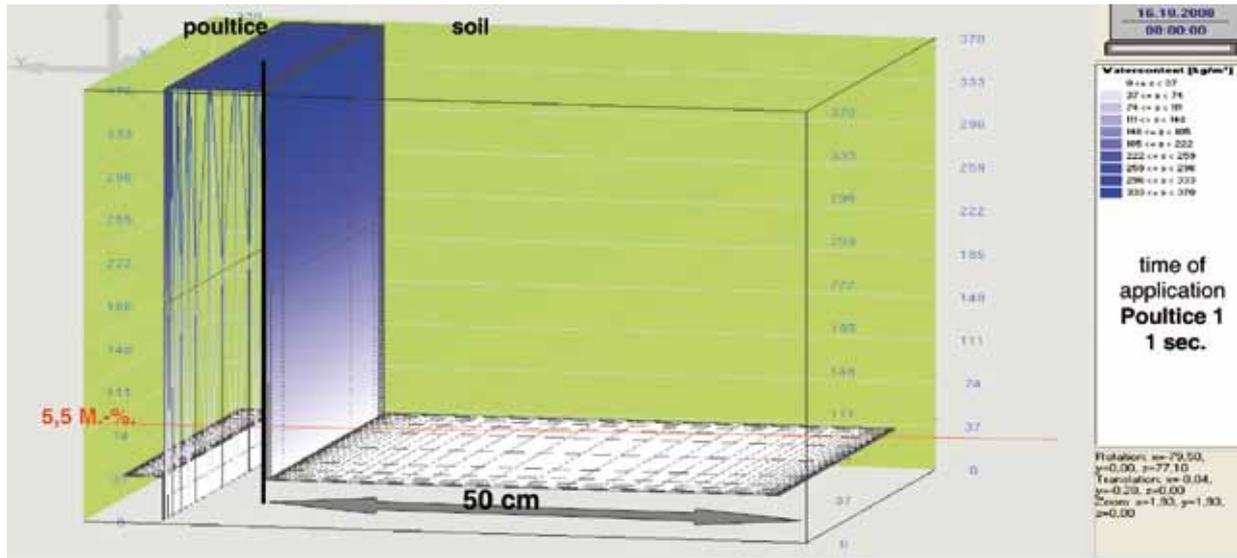


Gardena微波转变系统:
具确定灌溉比率的高效变量系统

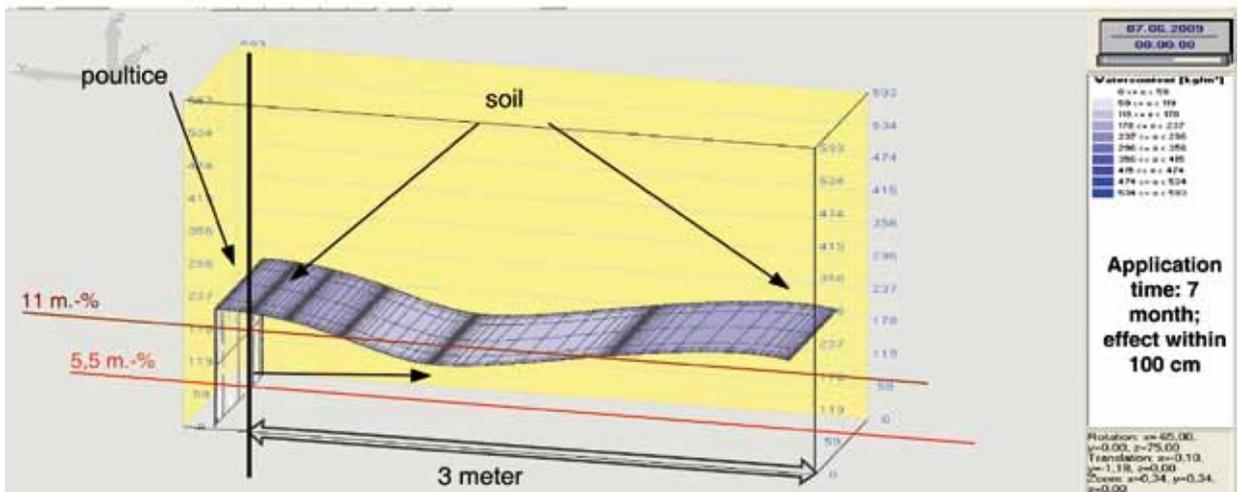
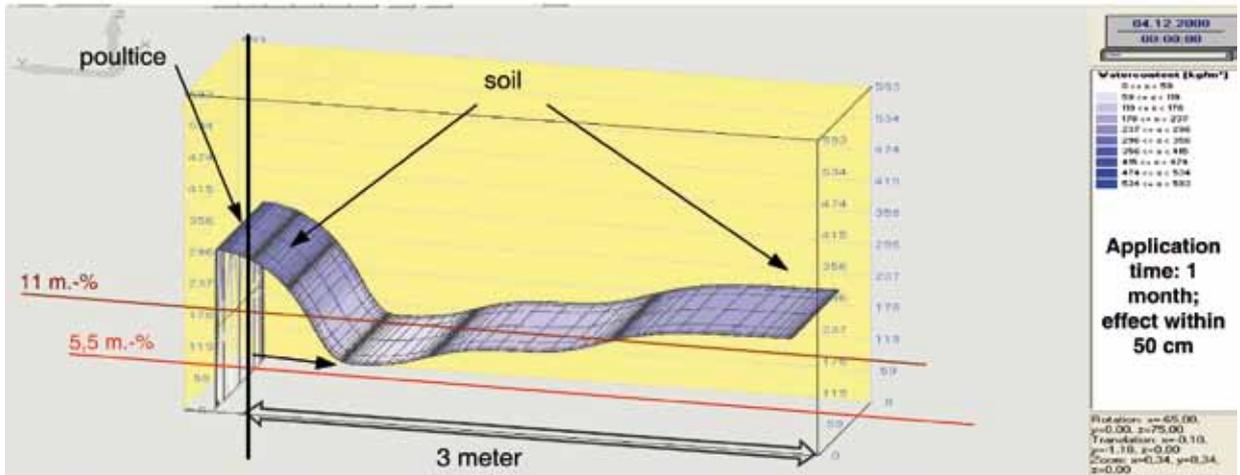
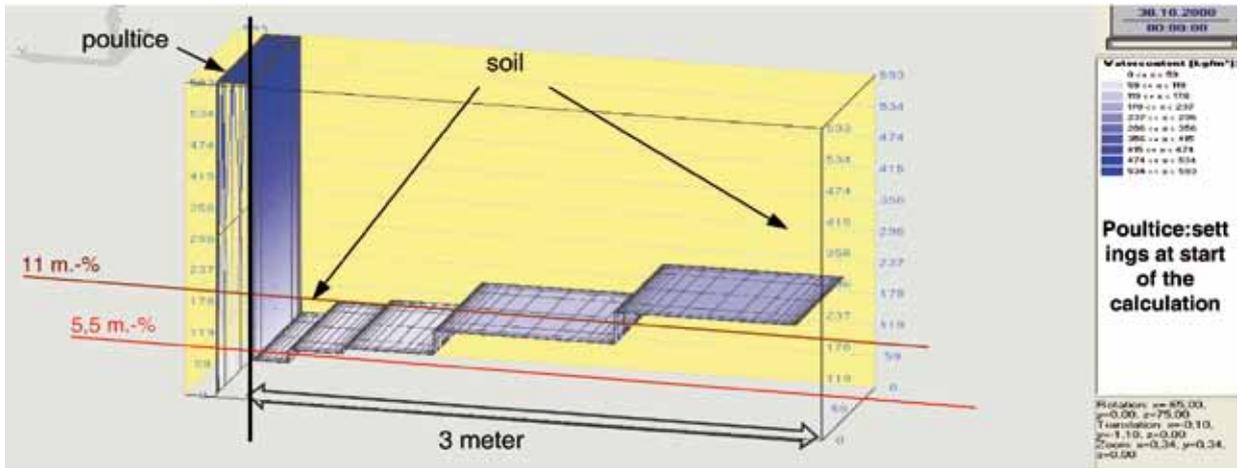


湿润技术的建模例子
灌溉方法:

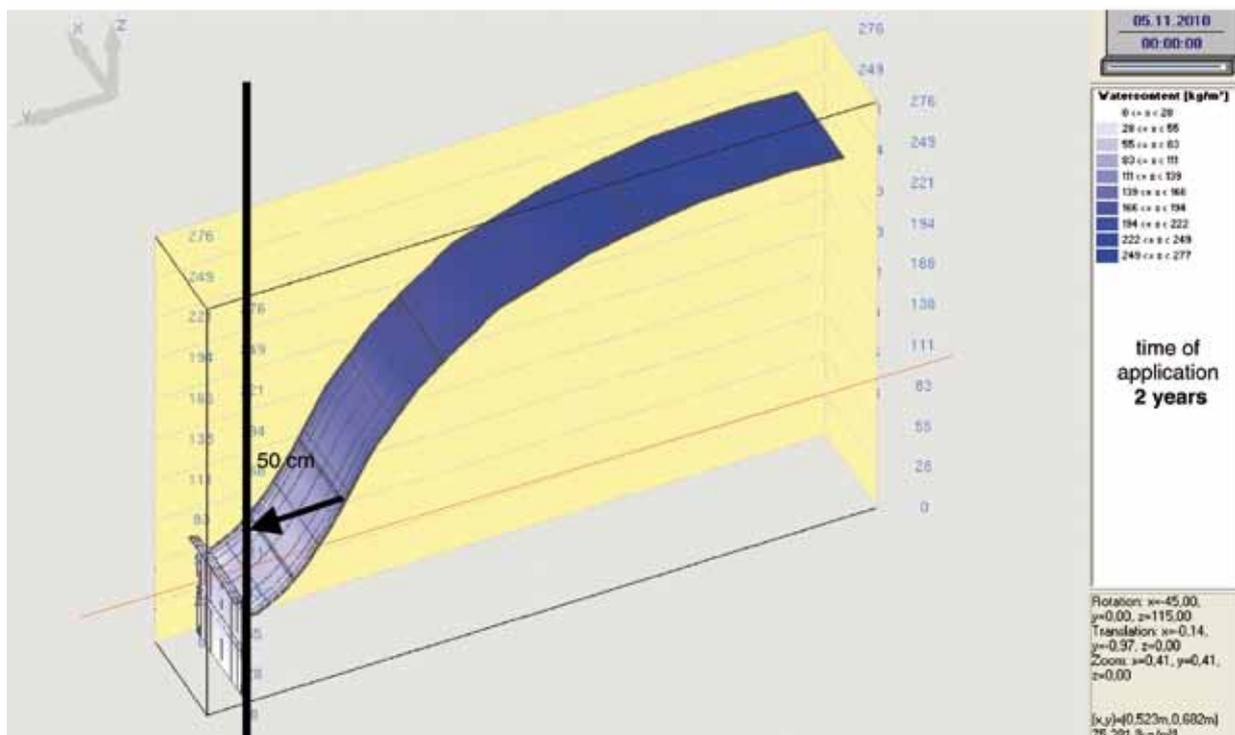
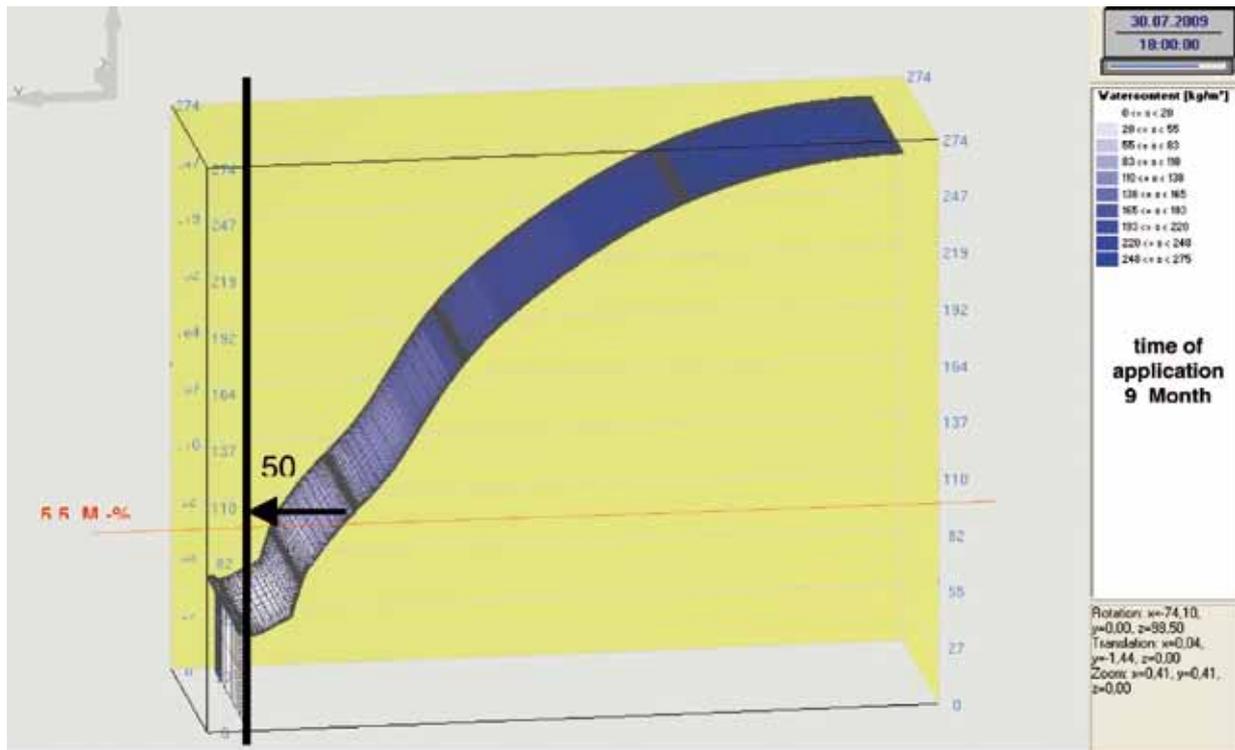
敷布方法：
10厘米敷布放在彻底干燥土壤上的建模（两层相互叠放一起的敷布）

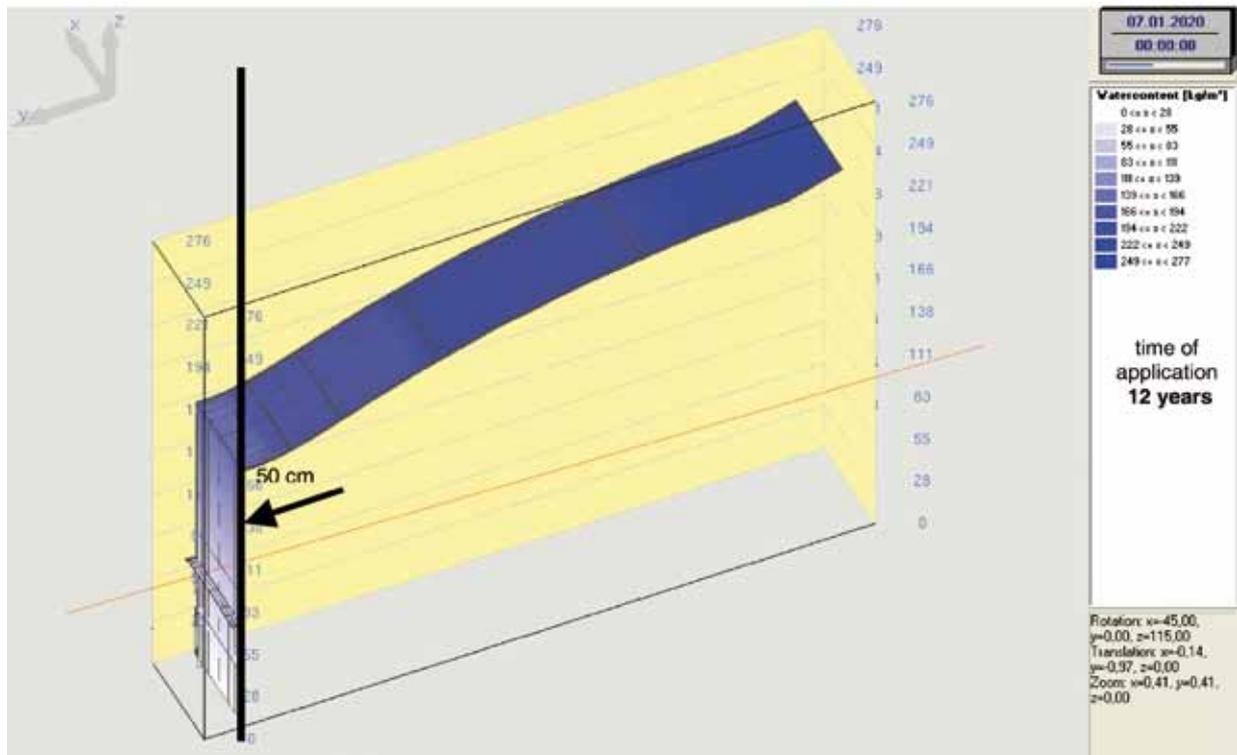
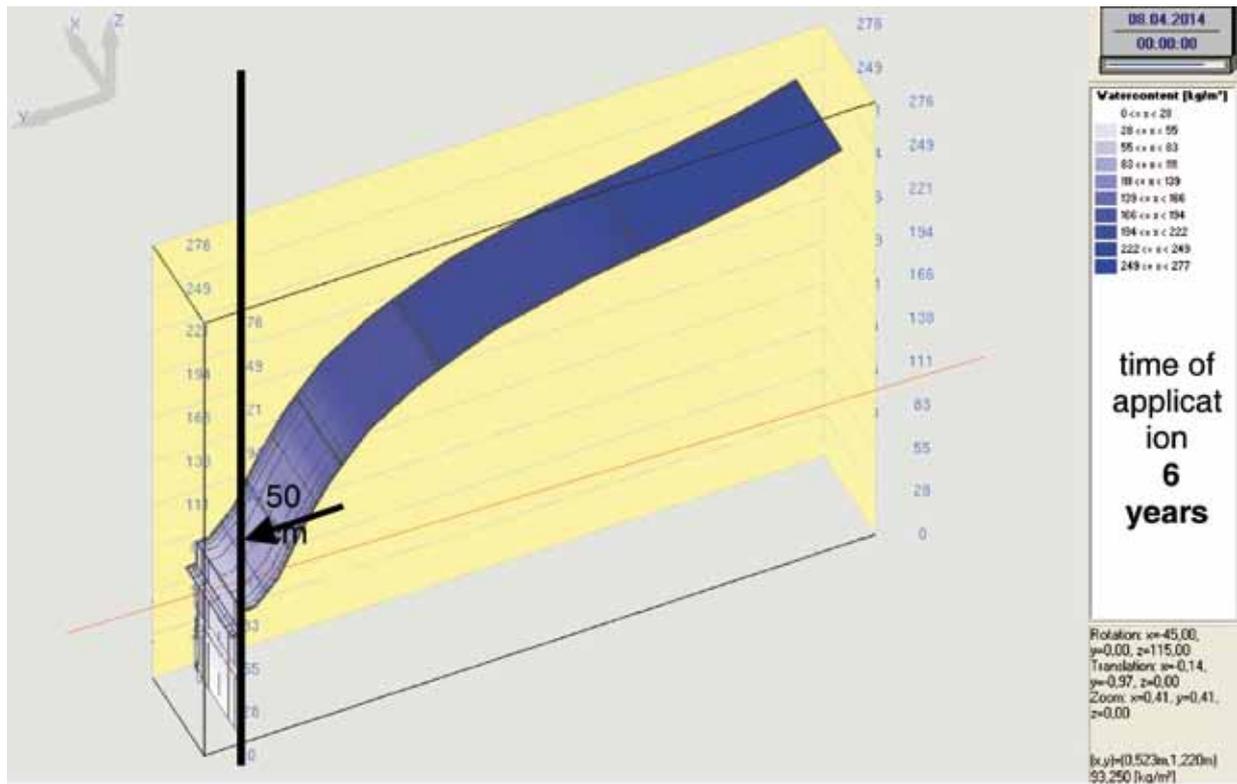


敷布方法：
位置A的试样面敷布建模



消极湿润:







Visualisierung digitaler Modelle der Terrakottakrieger des ersten chinesischen Kaisers Qin Shihuang

Jens Schneider*, Felix Horn**

Im Rahmen dieser Kooperation wurden zunächst drei Bachelorarbeiten ausgeschrieben, die sich der interaktiven Darstellung einiger digitaler Modelle der Terrakottakrieger des ersten chinesischen Kaisers Qin Shihuang widmen. Die in diesen Arbeiten verwendeten Modelle wurden vom Lehrstuhl für Konservierung, Kunsttechnologie und Konservierungswissenschaft zur Verfügung gestellt. Die Digitalisierung der Tonkrieger wurde ermöglicht und unterstützt durch das Museum der Terrakottakrieger und -pferde des Ersten Kaisers Qin Shihuang in Lintong, Shaanxi Provinz.

Vorrangiges Ziel der Kooperation war die Entwicklung eines Systems welches durch hohe Bildwiederholraten eine interaktive Arbeit am Modell ermöglicht, verbunden mit einer qualitativ ansprechenden Darstellung. Dadurch wird das System in Zukunft nicht nur den Restaurator bei seiner Arbeit unterstützen, sondern auch zu Präsentationszwecken eingesetzt werden können. Betreut wurden die drei Arbeiten durch Dipl. Restaurator Felix Horn und Dr. Jens Schneider.

- a) Computergeneriertes Bild des knienden Armbrustschützen mit dem grünen Gesicht.
- b) Echtzeit-Darstellung einer Gruppe von knienden Bogenschützen mit weichem Schattenwurf



*Computergrafik und Visualisierung, Computer (TUM)

**Lehrstuhl für Restaurierung, Kunsttechnologie und Konservierungswissenschaft (TUM)

Publikationen / Publications

JAN SOMMER:

Entwicklung eines LOD-basierten Darstellers für digitale Modelle der Terrakotta-Armee / Development of a LOD-based Rendering Framework for Digital Models of the Terracotta Army, Bachelorarbeit in Informatik
Bachelor Thesis in Computer Science,
Technische Universität München, September 2009

Abstract

Mit dieser Arbeit wird ein Darsteller für digitale Modelle der weltberühmten chinesischen Terrakotta Armee präsentiert. Als eine von drei Arbeiten beschäftigt sie sich mit der echtzeitfähigen Darstellung der sehr großen und detaillierten digitalen Modelle.

Dabei wird in dieser Arbeit ein Grundgerüst zur Verfügung gestellt, das verschiedene Techniken und Algorithmen einsetzt, um ein möglichst effizientes Rendern der Modelle zu ermöglichen. Der wichtigste Punkt ist dabei die Verwendung eines dynamischen Level-of-Detail Verfahrens und die damit verbundenen Aspekte der Generierung von Normalmaps und der Abweichungsberechnung zwischen verschiedenen Detailstufen eines Objekts. Außerdem werden andere Beschleunigungsverfahren wie das View Frustum Culling und das Occlusion Culling und Komprimierungsverfahren für die Objektgeometrie ausgearbeitet.

Zusätzlich muss eine Schnittstelle zur Verfügung gestellt und definiert werden, so dass die Funktionalität auf möglichst einfache Art und Weise erweitert werden kann, um den Darsteller universell einsetzen zu können.

In this thesis we present an interactive rendering module for digital models of the famous Chinese terracotta army. At the core of this work is the real-time display of very large and highly detailed digital models. This thesis provides a framework using a wide variety of techniques and algorithms to speed up the rendering process as much as possible.

A dynamic Level-of-Detail mechanism is used and the problems arising in the con-



text of generating discrete levels of detail are addressed. The key insight behind Level-of-Detail algorithms in computer graphics is that objects that are placed further away from the virtual camera project to smaller screen areas due to the perspective projection being used. Consequently, models can be represented the coarser the further away they are from the virtual camera. Thereby, computing power and storage space are saved. However, a key insight during the last decades is that consumer class graphics processing units (GPUs) have evolved to the point where it is no longer feasible to perform the coarsification of the digital model during run-time. The reason for this is that GPUs can render the original model in less time than it takes the CPU to coarsen it. Consequently, a hierarchy of successively coarsened models is computed before rendering begins. To avoid visible changes during the transition of such levels of details, the error between the two levels in question is estimated. If the difference between these two levels projects to less than one pixel on the screen, the coarser of the two representations is chosen for rendering.

To avoid visible changes arising from the lighting computation between the two different representations, we also address the computation of a consistent normal map. Furthermore, additional acceleration structures such as view frustum culling, occlusion culling, and compression of the object geometry are used.

Last but not least, a programming interface is defined such that the functionality provided by this framework is exposed in an easy manner to others using it. In this way, the renderer can be extended easily and flexibly.

Download: <http://www.wcg.in.tum.de/Research/Projects/Terracotta/>, [PDF, 6 MB]

MATTHIAS REITINGER:

Entwicklung realistischer Shader für die Darstellung digitaler Modelle der Terrakotta-Armee / Development of Realistic Shaders for the Rendering of Digital Models of the Terracotta Army,

Bachelorarbeit in Informatik / Bachelor Thesis in Computer Science,

Technische Universität München, September 2009

Abstract

Im Rahmen einer Kooperation mit dem Lehrstuhl für Restaurierung, Kunsttechnologie und Konservierungswissenschaft wurden dem Lehrstuhl für Computergrafik und Visualisierung an der Technischen Universität München einige digitale Modelle von Skulpturen aus der berühmten Terrakotta-Armee zur Verfügung gestellt. Es soll ein Softwaresystem realisiert werden, welches eine interaktive, realitätsnahe Darstellung dieser Modelle auf einem Standard-PC ermöglicht. Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem Teilaspekt der Entwicklung realistischer Shader für dieses System. Insbesondere werden ein Beleuchtungsmodell basierend auf Deferred Shading, eine Methode zur Simulation weicher Schatten und ein Verfahren zur Darstellung eines Tiefenunschärfe-Effekts vorgestellt.

This thesis describes a software system that allows the interactive and realistic rendering of digital models of the terracotta army on a consumer class PC. More specifically, it addresses the development of realistic shaders for this rendering system. Shaders are programs that reside on and are executed on today's consumer class graphics processing units (GPUs). Traditionally, shaders have been used to influence the look and feel of digital models. Albeit no longer restricted to modify only rendering results, it is this ability that is most interesting in the context of this thesis. Specifically, we use shaders to implement a lighting model, soft shadows, and depth of field using a deferred shading approach.

Observing that in traditional rendering com-



putations are performed for parts of the scene that are later no longer visible due to occlusion, such a deferred shading approach seeks to eliminate this issue by deferring most of the computations to the final image. It has thus become a key ingredient for most 3D games that use high-quality rendering. In the case of soft-shadows, the usability of shaders beyond purely graphics-related tasks is demonstrated by implementing an algorithm that relies on 2D distance transformations. Depth of field is a term that refers to real-world lens systems such as used in cameras. Due to the existence of a discrete focal point, only objects at this focal point are focused properly. Otherwise, there exists a so-called circle of confusion that results in blurring the object. Since humans are very much adopted to this mechanism—partly because the human eye can be modeled as a lens-system—the perceived realism of digital imagery can be significantly enhanced by modeling this effect. It provides the viewer with a sense of depth that is otherwise missing, and gives her or him additional cues about the spatial relationship between objects.

Download: <http://www.wcg.in.tum.de/Research/Projects/Terracotta/>, [PDF, 16 MB]

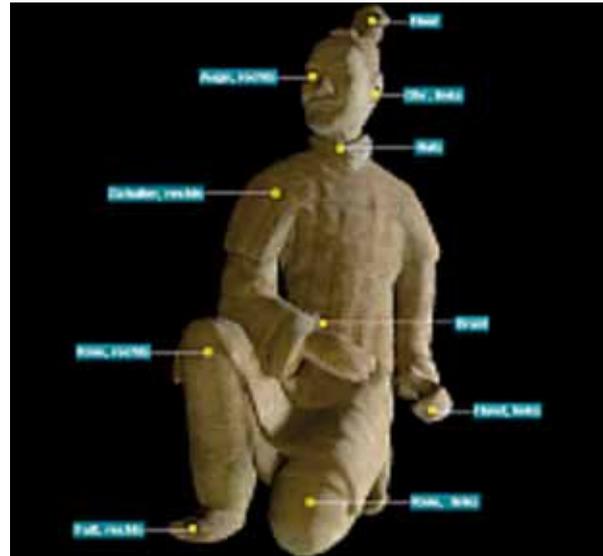
CHRISTOPH RESCH:

Entwicklung eines Annotationssystems für digitale Modelle der Terrakotta-Armee / Development of an Annotation System for Digital Models of the Terracotta Army, Bachelorarbeit in Informatik / Bachelor Thesis in Computer Science, Technische Universität München, September 2009

Abstract

Beschriftungen von Bildelementen, sog. Annotationen, finden heutzutage Anwendung in vielen Bereichen wie in der Kartografie oder bei technischen Zeichnungen. Während in 2D ausgiebig erforscht und praktiziert, bleibt das korrekte, automatische Setzen von Beschriftungen an virtuellen 3D-Modellen noch immer eine knifflige Angelegenheit. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Erstellung eines Annotationssystems, das das Anbringen von Notizen an 3D-Modellen ermöglichen soll. Im Detail geht es dabei um virtuelle Modelle aus der Terrakotta-Armee des ersten chinesischen Kaisers Qin Shihuangdis. In Kooperation mit dem Lehrstuhl für Restaurierung der TU München sollte das System durch komfortable Annotationsverwaltung, moderne grafische Oberfläche und einen dynamischen Platzierungsalgorithmus zur visuellen Repräsentation der Notizen eine große Hilfe für den Restaurator sein. Für eine spätere Verwendung der visuellen Modelle im Museum wurde in das System zusätzlich ein Präsentationsmodus integriert.

Annotations of image elements are routinely used in many applications. Examples include cartography, technical sketches, construction blueprints, and so forth. While well-studied in two dimensions, the correct and automatic placement of annotations for virtual, three-dimensional models is still unsolved. The reason is that the problem to find an optimal placement can be shown to be NP-hard (that is, it is practically infeasible to compute the optimal solution for most real-world problems). Consequently, virtually all existing methods rely on heuristics and a numerical optimizati-



on of cost functions. This thesis discusses an annotation system for 3D models. Specifically, these 3D models are digital scans of the terracotta army of the first Chinese Emperor Qin Shihuangdi.

At the core of this method is a dynamic placement algorithm. We construct a cost function that penalizes unaesthetic layouts, such as placements where labels occlude parts of the model, where labels are not parallel to each other, etc. Then, a numerical solver finds a minimum in this cost function that corresponds to a good layout. In order to allow this method to be used in an interactive environment, it is implemented completely on the graphics processing unit (GPU) using shaders. It thus benefits of the GPUs processing power and bandwidth that is significantly exceeding the CPU in consumer class PCs.

The placement system is accessible via a modern graphical user interface that assists the restaurator in placing her or his annotations. For a later use of these annotations in museum presentations, a presentation modus has been integrated. Thus, the process of content creation for a museum presentation can be accelerated in the future.

Download: <http://www.cg.in.tum.de/Research/Projects/Terracotta/>, [PDF, 4 MB]

Das Kampfgewand der Terrakottaarmee des Qin Shihuang

Felix Horn, Lin Zhang Cheng, Jie Hua Cai

Die Kleidung der Terrakottakrieger scheint einen einfachen Aufbau zu besitzen: die Oberfläche der Tonkrieger ist detailliert ausgearbeitet und vermittelt auf den ersten Blick einen guten Eindruck der dargestellten Bekleidung. Bei genauem Studium ergeben sich jedoch zahlreiche Fragen hinsichtlich Aufbau und Schichten der Kleidung, da diese nicht einsehbar sind. Problematisch bei der Beurteilung ist insbesondere die innere Struktur: was verbirgt sich unter der Oberfläche, aus welchen Einzelteilen besteht die Kleidung? Für ein besseres Verständnis der Bekleidung wären Kenntnisse über deren fiktiven Aufbau wünschenswert. Über das Studium von Details der Kleidung soll daher versucht werden, zu einem besseren Verständnis zu gelangen.

Dazu bieten sich besonders die ungepanzerten Krieger an, da hier die Bekleidung zu erkennen ist da sie nicht vom Panzer verdeckt wird. Betrachtet man beispielsweise den stehenden Krieger Nr. 002817 (Abb. 1) so fällt an seiner Kleidung auf, dass sich Kragen und die Enden der Ärmel hinsichtlich ihrer Stofflichkeit vom übrigen Gewand unterscheiden.

Jedoch nicht nur aufgrund ihres Volumens, auch farblich waren diese Gewandteile ursprünglich deutlich von ihrer Umgebung abgesetzt: rote Armabschlüsse und ein roter Kragen standen in Kontrast zum hellgrünen Mantel. Darüber hinaus zeigt die Modellierung der Figur am Übergang zum Kragen einen kleinen Absatz, was darauf hindeutet, dass hier eine Gewandkante dargestellt ist. Diese Details legen die Vermutung nahe, dass die Kleidung der Figur – ebenso wie die von anderen Tonkriegern – aus einem Ober- und Untergewand aufgebaut war.

Das einstmalige grüne Obergewand ist kürzer

gearbeitet und gibt am Kragen und den Ärmeln den Blick frei auf das darunter liegende rote Untergewand. Das voluminöser gearbeitete Untergewand war, im Gegensatz zum Obergewand vermutlich gefüttert, was am wulstigen Kragen samt Faltenwurf abgelesen werden kann.

Doch lässt sich nicht an jedem Soldaten von niederem Rang eine Unterteilung in Ober- und Untergewand so deutlich ablesen. Oft scheint es, als würden die Krieger nur ein einschichtiges Gewand tragen.

Abb. 1 | Stehender Krieger, Nr. 002817, Grube 2, abgesetzte Ärmel bzw. abgesetzter Kragen.





Abb. 21
Tonkrieger der Vorhut,
Grube 1, Grabungs-
sektor T1K. Der zwei-
schichtige Aufbau der
Kleidung ist unten am
Saum zu erkennen.

Laut Literatur sind die Generäle und hohen Offiziere der Terrakottaarmee mit einem sog. doppelten Langmantel bekleidet. Die Unterteilung in ein Ober- und Untergewand ist hier deutlicher ausgeprägt, da das Obergewand sowohl an den Ärmeln als auch am unteren Saum kürzer geschnitten ist und gegenüber dem Untergewand um mehrere Zentimeter zurück springt. Aufgrund der hier vorgestellten Argumente ist die bisher vorherrschende Theorie, dass einfache Soldaten mit einer einfachen Langjacke bekleidet waren, während Offiziere und Generäle eine doppelte Langjacke trugen, zu hinterfragen.

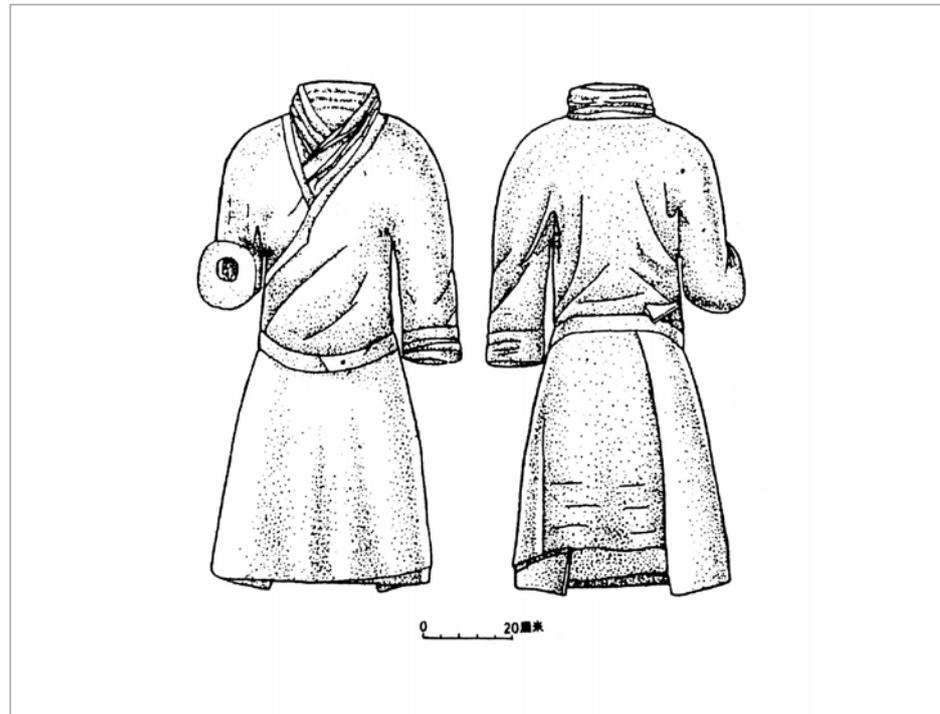
Es wird daher angestrebt, durch weitere Untersuchungen und Literaturstudien mehr über die Bekleidung der Terrakottaarmee zusammenzutragen. Durch die Übersetzung und dem anschließenden Studium der chinesischen Literatur soll versucht werden, den Wissensstand zu erweitern. In einem ersten Schritt wurde der Artikel von Liu Zhangcheng zum Kampfgewand der Terrakottaarmee übersetzt.

Untersuchung zum Kampfgewand der Terrakottaarmee des Qin Shihuang

LIU ZHANGCHENG

Der Subkommentar zum Eintrag des 10. Jahres des Herzogs Ding im Zuozhuan lautet: „In China (den Mittellanden) wurden Riten und Zeremonien großgeschrieben, deswegen heißt es Xia [blühend]; die Kleidermuster und Abzeichen waren sehr schön, deswegen nennt heißt es Hua [prächtig]“. Das System der Bekleidung nahm seinen Anfang bereits zu Zeiten des Gelben Kaisers, der Xia und Shang bis hin zu den westlichen Zhou. Das zeremonielle System war besonders umfassend und trennte streng zwischen Adligen und den Leuten von niederer Herkunft. Als Qin Shihuang das Reich einte, kamen in der materiellen Kultur noch einige Neuerungen bei der Kleidung und Kopfbedeckung hinzu. Das Kampfgewand der Terrakottaarmee ist eine besonders konkrete, anschauliche Militär-Uniform (Abb. 3). Der vorliegende Artikel diskutiert Fragen hinsichtlich der Bezeichnung, der Herkunft und der Entwicklung, der Qualität und des Schnitts, sowie des Färbens des Kampfgewandes.

Abb. 3 |
Kampfgewand der
Terrakottaarmee. Der
Abbildungstext ent-
stammt nicht dem ori-
ginalen chinesischen
Text sondern wurde
vom Verfasser hinzuge-
fügt. Abbildung 1 trägt
im originalen Text die
Nummer 24.



Die Bezeichnung des Kampfgewandes (zhan pao)

Die Bezeichnung der Kleidung im alten China lautet gemäß dem Shuowen: „Das Oberteil nennt man yi und das Unterteil shang.“ Unterscheidet man nach den verschiedenen Arten, so gab es schon shenyi (Tiefgewand), ruyi (Kurzgewand) und heyi (Schlichtes Gewand) usw. Unter pao (Langgewand) verstand man im alten China nämlich eine lange Robe mit einer Füllung aus Seidenwatte. Im Kapitel Yuzao (Jadeanhänger) des Liji heißt es: „[Ein Gewand gefüttert mit] neuer Seidenwatte heißt jian [Seidenkleid], [...] mit alter Seidenwatte pao [Langgewand]“. SUN XIDAN kommentiert im Jijie dazu: „Sämtliche guang [Gewänder mit neuer Seidenwatte] und yun [Gewänder mit alter Seidenwatte] werden beide aus dem Zerteilen des Seidenkokons gewonnen. Die neuen und schönen heißen guang, die alten und hässlichen heißen yun. Die aus yun gemachten Kleider nennt man pao“. Das zeigt, dass die Qualität der pao des Volkes relativ schlecht war. Die Materialeigenschaften der Kampfgewänder der Qin-zeitlichen Terrakottaarmee werden später in der Abhandlung besprochen, als Uniform der Armee mussten sie jedoch das alte System durchbrechen. Das Kampfgewand

der Terrakottaarmee der Qin ist in der Regel 1 bis 1,2 m lang, 1,5 bis 3 cm dick, so dass man sehen kann, dass es ein Ober- und ein Untergewand gibt und zwischen dem Ober- und Untergewand auch noch eine Art Hemd getragen wurde. In der Bibliographie des YUAN ANG und CHAO CUO im Hanshu heißt es: „[...]mit] harten Rüstungen und gefütterten Kleidern, starken Bögen und spitzen Pfeilen.“ Wenn ZHANG WEIYUAN die Han-zeitlichen Uniformen beschreibt, spricht er ebenso davon, dass sie „rote gefütterte Gewänder trugen“. Diese shu (gefütterte Gewänder) könnten Seide oder auch grobes Leinen und ähnliche Stoffe bezeichnen. Da diese Materialien als Unterkleider die Funktion haben, Pfeilspitzen an der Perforation zu hindern, werden die shu-Gewänder zusammen mit der Rüstung und den Waffen gemeinsam angeführt, was Sinn macht. Spätere Generation haben diese Art von Uniformen, das heißt diese shu-Gewänder, noch genauer als „Kampfgewänder“ (zhan pao) bezeichnet. Die engärmeligen Gewänder der Qin Terrakottaarmee eigneten sich auch zum Kampf.

Der große Überschlag (jin) der Kleidung heißt ren. Im Shuowen heißt es, unter einem Überschlag versteht man „das Zusammenreffen des Überschlags (ren)“. Im Eintrag

zum 25. Jahr des Herzogs Zhao im Gongyang zhuan heißt es: „[Der Herzog Zhao] *verbeugte sich erneut und berührte mit seinem Haupt den Boden und nahm [das Geschenk] unter seinem Überhang (ren) in Empfang*“. Gemäß den Gebräuchen der Ethnien verhielt es sich so, dass die Han-Chinesen ihren Überschlag nach rechts zubanden und die Barbaren [S. 647] nach links, just wie KONFUZIUS einst bei seinem Lob auf die Hegemonie des Herzog Huan von Qi sagte: „*wäre nicht Guan Zhong gewesen, hätten wir uns die Haare ungebunden lassen müssen, die nach links gebundene Kleidung tragen und eine fremdländische Herrschaft erdulden müssen*“; auch GU JIEGANG wies darauf hin: „*Die Qiang und Hu binden ihre Haare und schlagen ihre Kleider links über, völlig verschieden von den Standards anderer Ethnien*“. Es ist daher offensichtlich, dass die Barbaren (alle Ethnien im Norden und Westen) links übergeschlagene Kleider trugen. Allerdings sind die Kampfgewänder der Qin Terrakottaarmee sämtlich rechts übergeschlagen, nicht ein einziges ist links übergeschlagen, so dass anhand dieses einen Kriteriums bestimmt werden kann, dass die Art der Kampfgewänder der Qin Terrakottaarmee der Kleidung der Han zugerechnet werden kann. Um diese Tatsache ganz klar auszudrücken: Nach der ethnischen Verschmelzung über die Epochen hinweg, hatte die Ethnie der Han nach der Qin-Dynastie im Grunde bereits eine feste Gemeinschaft gebildet. Man kann nicht leugnen, dass die Kleidung der Qin Terrakottaarmee, wie zum Beispiel bei den Stiefeln, den Haken und ähnlichen Punkten noch die Kennzeichen einer Mischung aus Han und barbarischer Kleidung aufweisen, das sind offensichtlich die Ergebnisse des gegenseitigen Lernprozesses und der gegenseitigen Beeinflussung unter den einzelnen Ethnien.

Wie lässt sich das Kampfgewand der Qin Terrakottaarmee von dem *shenyi* (Tiefgewand), *heyi* (Schlichtes Gewand) und *ruyi* (Kurzgewand) des Altertums unterscheiden? Betrachtet man die Besonderheiten, so zeichnet sich das Kampfgewand wie folgt aus: Es reicht bis zu den Knien, man verwendet Bänder, es ist rechts übergeschlagen und hat einen

Kragen, innen ist es gefüttert, die Ärmel sind gefüttert etc. Hinsichtlich des Untergewandes heißt es im Subkommentar zum Kapitel *Shenyi* (Tiefgewand) im Liji: „*Ober- und Unterkleid sind miteinander verbunden, sie wickeln den Körper tief ein, deswegen nennt man es Tiefgewand*“. Im *Shenyi pian* steht, dass ein Tiefgewand (*shenyi*) „*so kurz war, dass man nicht die Haut erblicken konnte, und so lang war, dass es nicht die Erde berührte; die Überschläge wurden zusammengefügt und an der Seite geknöpft, der Saum an der Taille war die Hälfte des unteren Teils [des Kleides]*“. Daraus wird die Besonderheit des Tiefgewands ersichtlich: Es reichte bis zu den Füßen, bedurfte keiner Bänder, allein der Überschlag war nicht gefüttert, die Ärmel waren weit geschnitten. Diese Art von Kleidung wurde im Altertum von der Oberklasse der Gesellschaft, wie den Lehnherren, den Würdenträgern oder Junkern im Alltag getragen. Das Kurzgewand (*ruyi*) benennt die Kürze der Kleidung. DUAN YUCAI schreibt im Kleidungskapitel des *Shuowen jiezi zhu*: „*Das Kurzgewand [ruyi] gleicht heutzutage einer kurzen Jacke [ao]*.“ Im ersten Juan des *Xijing zazu* heißt es: „*Die Han-Kaiser trugen alle nach ihrem Tod Perlen Kurzgewänder und Jadedpanzer*.“ Hieraus geht hervor, dass das Kurzgewand (*ruyi*) allein eine kurze Oberbekleidung bezeichnete; obwohl es einen Überschlag gab, bedurfte man keiner Lederbänder. Ob man darunter noch ein eventuell gefüttertes Untergewand trug, kann noch nicht klar beantwortet werden. Ein Schlichtes Gewand (*he*) ist auch eine aus grobem Leinen gefertigte kurze Bekleidung, das Schlichte Gewand und das Kurzgewand wurden im Altertum von den armen Menschen der Unterklasse getragen. In dem Bambustext *Jinbulü* der Qin-Gräber in *Shuihudi* ist das von der Regierung einheitlich an die Verbrecher ausgeteilte Gewand das Schlichte Gewand (*heyi*), für das es zugleich die Unterteilung groß, mittel und klein gab. Aufgrund von Vergleichen können wir sagen, dass das Kampfgewand der Qin Terrakottaarmee im Vergleich mit dem Tiefgewand, Kurzgewand und dem Schlichten Gewand des Altertums hinsichtlich der Form und der Funktion Unterschiede aufweist, denn es ist ein

ausschließlich als Kampfkleidung gebrauchtes Kleidungsstück.

Im Kapitel *Shenyi* (Tiefgewand) des Liji heißt es: „*Unter den Oberkleidern gibt es ein so genanntes Zwischengewand [zhongyi]*“. Das Kampfgewand der Qin Terrakottaarmee ist ein Obergewand — gibt es also darunter etwa noch ein Zwischengewand? Auch diese Frage können wir dank des im Bereich des Nackens und Halses an der Qin Terrakottaarmee herausragenden, runden Kragens des Zwischengewandes klar beantworten. Das Zwischengewand ist ein einfaches Gewand. Auf dem in Yunmeng Shuihudi im Grab Nummer Vier ausgegrabenen, auf zwei eckigen Holztäfelchen verfassten Brief eines Herren Heifu an seine Mutter heißt es: „*Wenn ihr, Mutter, den Seidenballen aus Anlu für billig erachtet, könnt ihr daraus ein leichtes Kurzgewand [shan qun ru] machen; Mutter, ihr müsst das auf jeden Fall machen [...]*“. *Shan* bedeutet laut dem Shuowen, dass „*das Gewand nicht schwer ist*“. Im Kommentar zum Kapitel *Shenyi* (Tiefgewand) des Liji steht: „*Es umfasst ein Ober- und Unterkleid, aber kein Innengewand.*“ Im Shiming steht: „*Ein einfaches Kurzgewand [dan ru] gleicht einem Kurzgewand [ru] ohne Fütterung.*“ Daraus geht hervor, dass ein *shan* und ein *dan* gleich sind. Ein einfaches Kurzgewand (*shan qun ru*) müsste daher eine über einem Unterhemd getragene, kurze Oberbekleidung gewesen sein; es war kürzer als ein Langgewand (*pao*), sein Kragenbereich unterschied sich auch von den anderen äußeren Teilen des Langgewands. Dieses Art von selbstangefertigtem Gewand scheint die Alltagskleidung der Qin-Truppen gewesen zu sein, während das Kampfgewand die einheitlich erhaltene Kampfkleidung war, da nämlich das Langgewand aufgrund der darin verwendeten groben Seide oder Leinen die Funktion hatte Pfeilspitzen von der Perforation abzuhalten, deswegen [S. 648] musste man diese im Kampf tragen. Es war durchaus sinnvoll, dass die Abteilungen der Qin Terrakottaarmee zum Zeitpunkt kurz vor dem Kampf sämtlich Kampfgewänder und Panzerung tragen. Wenn sie die Kampfgewänder trugen, dann erschienen sie natürlich dick und

ungelenk, und wenn sie an Sommertagen heißes Wetter hatten, und dann noch das Kampfgewand anzogen, dann war das offensichtlich nicht bequem, und daher trugen sie gewöhnlich, abgesehen von Zeiten des Kampfes, keinesfalls ihr Kampfgewand, sondern zogen die selbstbesorgten Gewänder an. In dem Sinne sind Kampfgewand und Panzerung gleich, man konnte sie nach der Schlacht beide ausziehen.

Die Tradition des Kampfgewandes der Qin Terrakottaarmee

Die im Kreis Shanbiao in der Präfektur Ji in Henan auf einem Bronzespiegel gefundene obere Abbildung (Gruppe A甲) einer Schlacht am Fluss Wei zur Zhanguo-Zeit zeigt, obwohl die Kleidung der Figuren nur als Skizzen gegeben sind, die Züge der damaligen Uniform und, wenn man sie mit dem Kampfgewand der Qin Terrakottaarmee vergleicht, so ist sie ihm extrem ähnlich. Die Gemeinsamkeiten der Gewänder dieser beiden Epochen sind folgende: Die Länge des Gewandes bedeckt die Knie, der Überschlag ist gebunden und die Ärmel sind eng. Diese engen Ärmel rühren vielleicht von den langfristigen Beeinflussungen durch die Barbaren her. Allerdings ist es zu bedauern, dass aufgrund der Größe der Abbildung auf dem Spiegel die exakten Maßverhältnisse kaum zu erfassen sind. So ist nicht deutlich abgebildet, ob der Überschlag links oder rechts gebunden war, so dass daraus zu schließen ist, dass es davor zwangsläufig noch eine Entwicklungsstufe gegeben haben muss. Folglich ist es auch legitim, den Ursprung für derartige Kampfgewänder auf die Chunqiu-Zeit zu legen, spätestens jedoch in die frühe Zhanguo-Zeit.

Aufgrund der Abbildung auf einem Bronzespiegel kann in in einem ersten Schritt behauptet werden, dass ab der Chunqiu-Zeit das Langgewand (*pao*) bereits als Kampfkleidung auftauchte, und es nach der Zhanguo-Zeit und ab der Qin-Zeit bereits die offizielle Armeekleidung war; es wurde innerhalb der Truppen auf breiter Ebene eingesetzt und trug zur Verbreitung der Vereinheitlichung bei; die historischen Entwicklungsstränge erscheinen

hierbei relativ klar. Zu einem Zeitpunkt, da die Produktion der Panzerrüstung noch nicht völlig den Bedarf der großen Armeen befriedigen konnte, darf die Schutzfunktion dieser Art von Kampfgewändern in den Schlachten nicht unterschätzt werden. Deswegen konnte sich diese Art von Kampfgewand nach der Qin-Zeit im ganzen Reich ausbreiten, seine Weiterführung und Entwicklung reichen direkt bis in die Han-Zeit.

In der Historiographie gibt es die Ansicht, dass die Han das System der Qin übernommen hätten, die Weiterführung des Kleidungssystems macht dabei im Großen und Ganzen auch keine Ausnahme. Wie man den bei Yangjiawan in der Stadt Xianyang in Shanxi ausgegrabenen 2000 Kriegerfiguren entnehmen kann, so hatte man bei der Uniform in der Han-Zeit immer noch die mit Kragen versehenen, rechts übergeschlagenen Langgewänder beibehalten. Gemäß den han-zeitlichen Bambustexten handelt es sich bei der Kriegsausrüstung der Kriegsdienst leistenden Soldaten auch um Langgewänder.

Vergleicht man die Kriegsgewänder der Han Krieger aus Yangjiawan mit der Qin Terrakottaarmee, dann kann man immer noch erkennen, dass die Langgewänder enge Ärmel hatten, dass die Gewänder bis zum Knie reichten und dass sie Bänder an der Hüfte hatten, sowie andere Gemeinsamkeiten, ja selbst der Kleiderschmuck und die Farbmuster sind sehr ähnlich. Darüber hinaus scheinen die Langgewänder der Han Soldaten ebenfalls gefütterte Kleider gewesen zu sein, darunter verbarg sich auch ein Zwischengewand. Allerdings unterscheiden sie sich darin, dass der Han-Überschlag, obwohl er gleichermaßen nach rechts übergeschlagen wurde, keineswegs bis hinter den Rücken gerade hinunter, sondern vielmehr nur vor der Brust und nicht bis zum Bauch gebunden wurde, das könnte vielleicht mit den Maßen der für die Herstellung der Langgewänder verwendeten Stoffbahnen zusammenhängen. Außerdem ist auch der Kragen der Han Krieger kein Rundkragen, sondern, genauso wie das Obergewand, ein nach rechts übergeschlagener Kragen; vielleicht handelt es sich ja bei diesen Punkten um eine Reform

oder Weiterentwicklung der Uniform? Selbstverständlich könnte diese kleine Reform die Uniform noch ein wenig bequemer gemacht und dabei zugleich Material eingespart haben.

Zur Östlichen Han scheint das Kampfgewand als Uniform eine relativ große Veränderung durchgemacht zu haben. So hat die in Wuwei Leitai in Gansu aus einem Osthanzeitlichen Grab ausgegrabene Bronzereiterfigur, die einen Speer hält, bereits relativ weite Ärmel und Ober- und Unterkleid sind bereits voneinander getrennt; offensichtlich war das bequemer beim Reiten und Kämpfen. Daher kann man der Meinung sein, dass die Veränderung und der Verfall der Kampfgewänder mit der Entwicklung der Kavallerie und dem Fortschritt der Waffentechnik in Zusammenhang stehen, zumal während der Qin bereits eine Kavallerie auftauchte. Von diesem Punkt aus betrachtet ist der schnelle Niedergang des Kampfgewands nicht mehr erstaunlich. Denn die Kavallerie war zur Zeit der Han bereits eine der Hauptkräfte des Krieges.

Vielleicht könnte man aufgrund der Diskussion zum Ursprung und zur Entwicklung des Kampfgewandes folgenden Schluss ziehen: Sein Ursprung liegt in der Chunqiu-Zeit, es wurde während der Zhanguo-Zeit weiter verbreitet, erlebte seine Blüte in der Qin-Zeit, wurde von den Han übernommen und befand sich nach der Östlichen Han allmählich im Niedergang, bis es in der Jin-Dynastie dann schließlich komplett verdrängt wurde, und schließlich ganz [S. 649] durch eine neue Kleidungsart ersetzt wurde. Wir können in der Grotte 285 in Dunhuang auf einer Wandmalerei aus der Nanbeichao-Periode eine Rundkragen-Uniform eines Fußsoldaten der West-Wei erblicken, die bereits ein einfaches Gewand (d. h. ein nicht mehr gefüttertes Gewand) mit aufgerollten Ärmeln ist und das keine Ähnlichkeit mehr mit dem Kampfgewand der Qin Terrakottaarmee aufweist. Das bedeutet, dass zu dieser Zeit das Kampfgewand als Uniform sich bereits von der Bühne der Militärgeschichte zurückgezogen hatte.

Material und Schnitt des Kampfgewands der Qin Terrakottaarmee

Das Material des Kampfgewands

Konkret ist das Kampfgewand nur durch die Möglichkeiten der Gestaltung des Farbtons gegeben. Ebenso ist die Textur der Kleidung auch nur durch die Qualitäten des Farbtons markiert. Dennoch können wir aufgrund dessen Gegebenheiten und Farbe, sowie unter Heranziehung anderer Schriftquellen die ursprünglichen Materialien des Gewands ziemlich genau erschließen.

Zur Zeit der Qin und Han gab es bereits Leinen, Baumwolle und Seide als Material für Kleidung und selbstverständlich gab es auch Leder zum Schmuck – doch welche Materialien hatte man wohl für die Anfertigung der damaligen Kampfgewänder gebraucht? Nun haben wir zuvor in dieser Abhandlung bereits darauf hingewiesen, dass die Kampfkleidung der Qin Terrakottaarmee im Inneren eine Fütterung besaß, allerdings ist Lederkleidung ungeeignet, um gefüttert zu werden, daher kann die Möglichkeit, dass es sich um Leder handelt, ausgeschlossen werden. Aus Seide gefertigte Kleidung hieß *bo* (Seiden), der Preis für *bo* war sehr hoch, die Quellen für Seide waren beschränkt, und daher waren Seidenkleider die Kleidung der oberen Gesellschaft. Im Text Zhenfengshi der Qin Bambustexte von Yunmeng heißt es, dass ein Dieb Zinnober-gelbe Zwischenkleider mit Seide auf der Außenseite gestohlen hatte, die ein Seideninnenkleid und einen weiten Saum an Kragen und Ärmeln besaßen. Das Diebesgut war also genau die Kleidung der großen Familien der oberen Gesellschaft. Dass die Truppen in großem Maße und auf breiter Ebene Seiden verwendet hätten, wäre nicht realistisch. Daher wird das Material, das man realistischer Weise für die Kampfgewänder der Qin Terrakottaarmee verwendet haben dürfte, Baumwolle oder Leinen gewesen sein, wobei es wahrscheinlicher ist, dass es sich um Leinen gehandelt hat. Der Name für kurze Kleidungsstücke, die aus Leinen hergestellt wurden, lautete im Altertum: *he* (Schlichtes Gewand), es wurde normalerweise von den Leuten der Unterschicht getragen. Es gab aber auch noch ein Kleidungsstück das *ru*

(Kurzkleid) genannt wurde, dessen Material wohl auch Leinen gewesen sein dürfte und das von den normalen Leuten getragen wurde. Die Namen für die beiden Gewänder sind nicht gleich, vielleicht war die Qualität und das Leinen des Kurzkleides (*ru*) im Vergleich zum Schlichten Gewand (*he*) ein wenig besser, und auch wenn die Soldaten der Qin Armee aus unterschiedlichen Gesellschaftsschichten stammten und unterschiedliche Stellungen in der Gesellschaft einnahmen, so war ihre Stellung in jedem Fall nach dem Eintritt in die Truppe in jedem Fall erhöht und gefestigt, so dass es sich bei der an Alle verteilten Einheitsuniform kaum um das von den einfachsten Leuten getragene Schlichte Gewand gehandelt haben dürfte. Betrachtet man das Äußere des Kampfgewands der Qin Terrakottaarmee dann scheint man ein aus feinem Leinen gewebten Stoff verwendet zu haben. Das heißt also, dass es sich bei dem Kampfgewand um ein aus einem vergleichbar mit dem beim Kurzgewand gebrauchten Leinenstoff gewebtes Langgewand handelte – dies wäre der vorläufige Schluss der bezüglich der Frage nach dem Material des Kampfgewandes der Qin Terrakottaarmee vorgetragen werden kann.

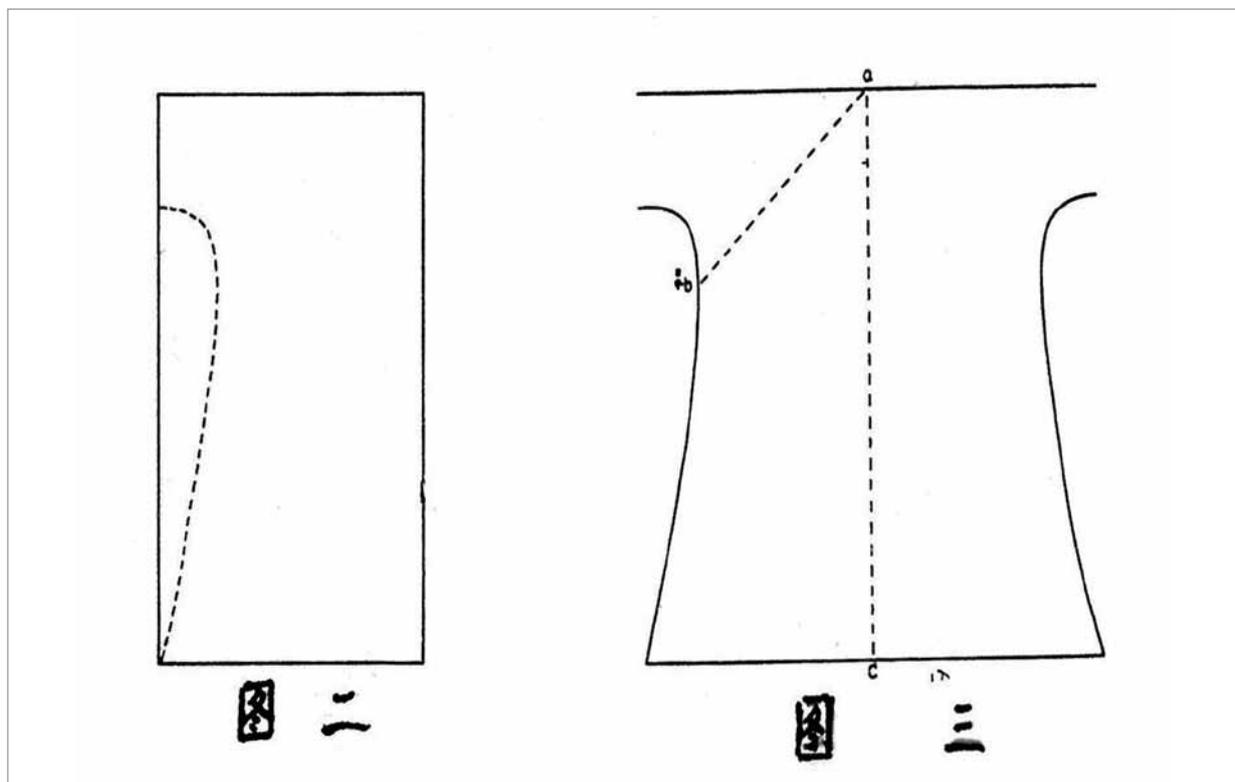
Der Schnitt des Kampfgewands

Der Bericht der Ausgrabung der Grube 1 unterteilt das Kampfgewand der Qin Terrakottaarmee in sechs Arten, deren hauptsächliche Unterschiede in der Länge der Kleidung liegen und dem entweder schrägen oder geraden Saum, der sich aus der Form des auf dem Rücken ergebenden Überschlags ergibt. Auch wenn sich diese Unterschiede aus den Maßen des verwendeten Stoffes ergeben haben mögen, so sind sie für den Schnitt das „Maß aller Dinge“. Die Messungen ergaben folgende Maße für die Terrakottafiguren: Länge des Kleides 1,1–1,2 m, Ärmellänge 50–55 cm, Ärmelumfang 15–20 cm, Achselumfang 20–25 cm, Kragen 20–22 cm, Brustumfang 1,1–1,2 m, Unterkante 1,3–1,5 m. Demgemäß dürfte die ausgebreitete Größe des für das Kampfgewand der Qin Terrakottaarmee verwendeten Stofffläche 2,4 m lang und 1,5 m breit gewesen sein. Es gibt in den historischen Quellen

hinsichtlich dieser Art von Kleiderschnitt keine Aufzeichnungen. Die für Tiefgewänder vorhandenen Schnittmuster erscheinen zu sehr riten- und zeremoniegerecht zu sein, sie passen nicht recht zu dem berechneten Schnitt für die Qin Uniformen. Die traditionellen Schnitte für Kleidung mit großen Überschlägen haben in der Mehrzahl einige grundsätzliche Besonderheiten der Schnitte von Unterklasse-Kleidungsstücken. Deswegen nimmt man sie als Schlüssel, um zu versuchen, für den Schnitt des Kampfgewands der Qin Terrakottaarmee einige grundsätzliche Schlussfolgerungen zu ziehen. Da zur damaligen Zeit die Stoffbahnen nur 2 *chi* 2 *cun* breit waren, was heutzutage ca. 50cm entspräche, gibt es bei einer Stoffbreite von 1,5 m für das Zusammennähen der Stoffbahnen nur zwei Arten; die Erste besteht darin drei Bahnen zusammenzunähen, jedoch ist dieser Schnitt nicht einfach. Die Zweite besteht darin zwei Bahnen zusammenzunähen; dieser Schnitt ist einfach, außerdem ist Stoff vorhanden. Der grundlegende Schnitt kann

wie folgt aufgeteilt werden: Sie werden erst der Länge nach zusammengefaltet, dann der Breite nach zusammengefaltet und so wie es Abbildung 4 zeigt, längs der gestrichelte Linien geschnitten, so dass der Stoff entfaltet wie Abbildung 5 aussieht. Den äußeren Überschlag nennt man auch linken Überschlag, den inneren Überschlag nennt man auch rechten Überschlag, wenn man den entfalteten Stoff von der Mitte des Kragens aus unter die rechte Achsel entlang der schrägen Linie (ab Linie) schneidet, dann muss man wegen der rechten Seite ein gemäß der Abbildung 6 [S. 650] geformtes Stück Stoff als einen inneren Überschlag (rechten Überschlag) annähen; wenn man den entfalteten Stoff von der Mitte des Kragens aus direkt nach unten schneidet, dann wird aus der rechten Seite der rechte Überschlag, als Überschlag der linken Seite muss wieder ein gemäß Abbildung 6 geformtes Stück Stoff angenäht werden. Allein diese beiden Schnitte führen somit zu der grundlegenden Form des Langgewands der Qin Terrakottaarmee.

Abb. 4 und 5 | Gefaltete Stoffbahnen mit gestricheltem Schnittverlauf (links) und einmal entfaltet mit Schnittverlauf für den Überschlag (rechts). Ursprünglich enthielt der Artikel nur Abbildung 1 bzw. 24 (siehe Fußnote 1). Die im Text beschriebenen Abbildungen konnten aus einem vergleichbaren Artikel aus WENBO, *Relics and Museology*, Vol. 5, Xi'an 1995 übernommen werden. Für die Hilfe bei der Beschaffung der Bilder sei Zao Kun besonders gedankt.



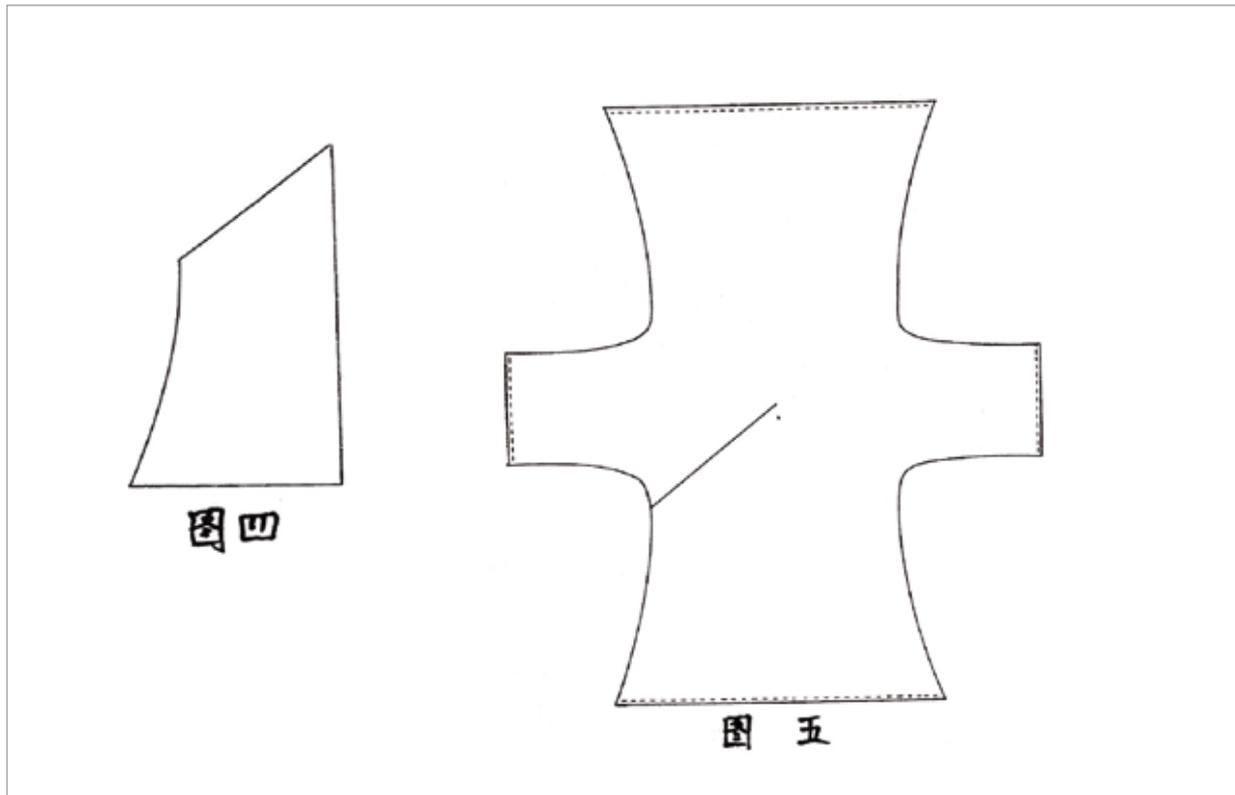


Abb. 6 und 7 | Form des Überschlags (links), Aufbau der Unterfütterung des Gewandes (rechts)

Der Überschlag des Kampfgewandes der Qin Terrakottaarmee wird nach rechts übergeschlagen, das Hinzufügen des Überschlags ist aufgrund der Maße der Stoffe eine feste Regel für diese Art von Gewändern. Darüber hinaus gilt, dass im Falle des Schnitts einer gewöhnlichen Überschlagsbekleidung auch für die beiden Ärmel Stoff angenäht werden mussten (für die Ärmel der Figuren waren ca. 40 cm nötig). Nachdem man die Bänder des Kampfgewandes der Qin Terrakottaarmee gebunden hatte, war die Breite des Überschlags am Unterteil ziemlich groß, so dass er die Form eine Trompetenöffnung annahm und der Überschlag sehr weit wirkte. Außerdem war das Unterteil des Kampfgewandes der Qin zwar ohne Schlitz, jedoch aus unterschiedlichen Farben zusammengesetzt.

Wie wurde allerdings das Kampfgewand im Inneren gefüttert? Zieht man die Methode, wie heutzutage die großen gefütterten Mäntel in Handarbeit gefüttert werden, zu Rate, so kann man ihr Hinweise entnehmen. Die Methode wäre, die zugeschnittenen Stoffe zu entfalten (wie Abb. 7) und gleichzeitig ein gleichartiges

Stück auf der Innenseite darunter zu stecken, gemäß der Abbildung wären dann entlang der gestrichelten Linien zunächst der untere Teil mit den Ärmel zu vernähen und dann darauf die Fütterung auszubreiten; auf dem Überschlag muss Futter verteilt werden, dabei gilt es, diese Fütterung gleichmäßig zu verteilen, die Stärke sollte gleich sein. Nachdem die Fütterung gleichmäßig verteilt und nieder gepresst wurde, muss man vorläufig, um zu verhindern, dass sich die Fütterung beim Falten ineinander verknötet, eine Zwischenlage auflegen (aus Papier oder Seide), erst danach kann man die beiden Ärmel und das Unterteil getrennt in Richtung Kragen falten, sodass die quadratische Form der Abbildung 8 entsteht. Man faltet die sechs Hauptstücke der Abbildung 9 erneut nach vorne, hinten, links und rechts aufeinander, so dass sie die Form der Abbildung 9 bilden, dann ergreift man mit der Hand gemäß der Abbildung von a aus c und zieht nach außen; dann ergreift man erneut b und zieht nach außen, auf diese Weise wird die Kleidung umgestülpt. Verteilt man sie glatt, so nimmt sie wieder die Form der Abbildung

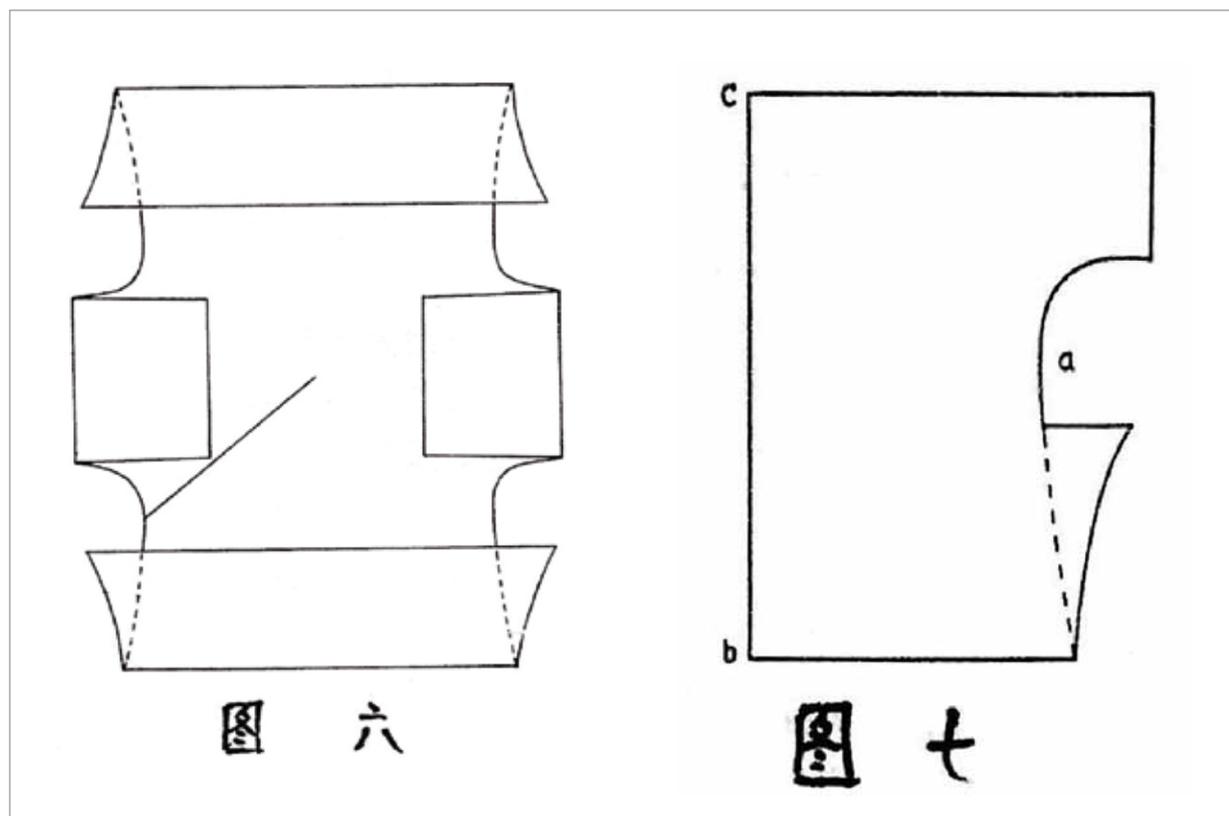
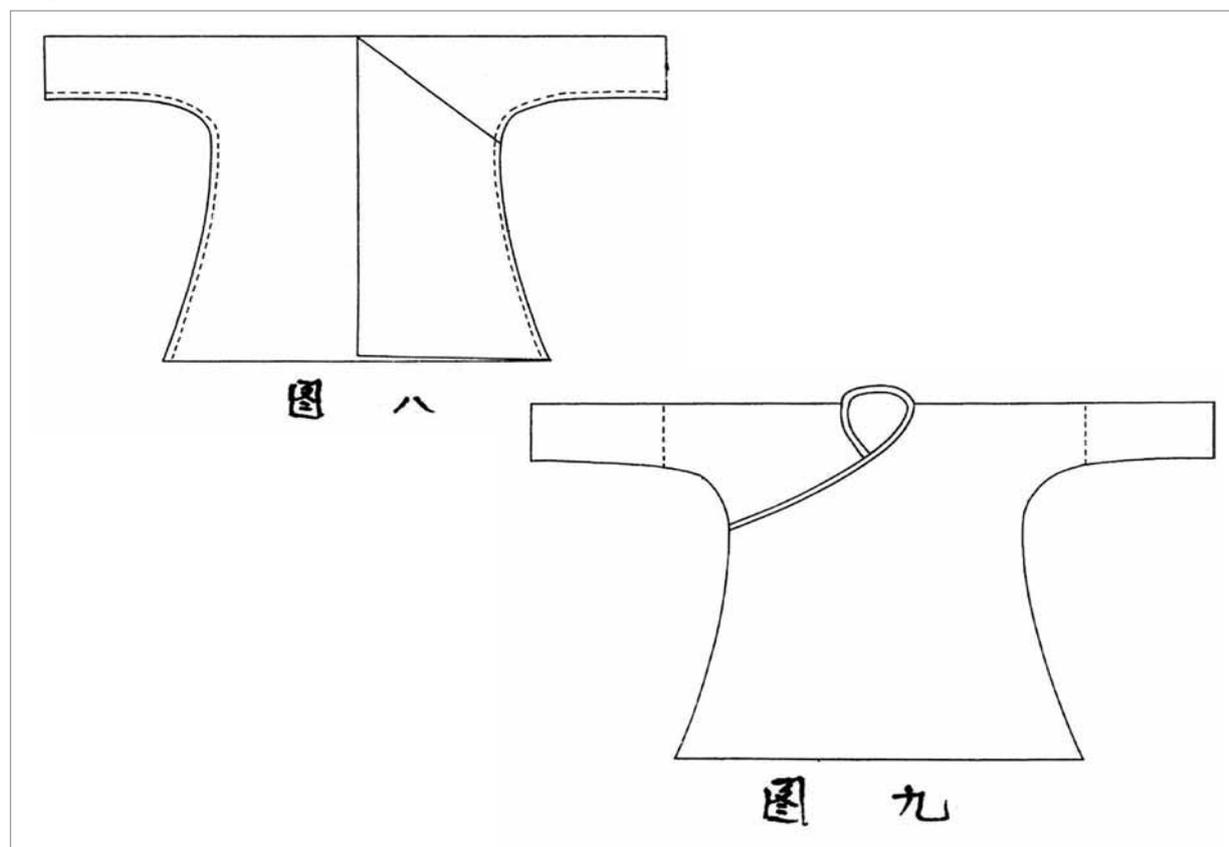


Abb. 8 und 9 | Faltung des Stoffes an Ärmeln und Unterteil (links) und sowie das Umstülpen des Gewandes (rechts)

Abb. 10 und 11 | Vernähen des Futters auf der Innenseite (links), fertiges Kampfgewand mit ausgeschnittenem Kragen (rechts)



7 ein, und dann entfernt man die Trennlagen, vernäht dann erneut ein paar Fäden. Nachdem man sie genäht hat, faltet man die Form der Abbildung 5 an der Rückseite zusammen, so dass dieses Mal die Form der Abbildung 10 entsteht und die Außenseite der Kleidung innen und die Innenseite der Kleidung außen ist. Dann näht man gemäß der gestrichelten Linien (Abb. 10) die beiden Seiten des Gewandes und den Unterteil der Ärmel zusammen; danach dreht man erneut von den beiden Ärmeln aus die Innenseite des Gewandes nach außen, schneidet den Kragen rund aus und fügt ihn auf der Innenseite hinzu, so dass die Form der Abbildung 9 entsteht. Außen an den gestrichelten Linien der Ärmel fügt man die beiden Ärmelröhren an. Nun sind die Arbeitsschritte des Zuschnitts eines Kampfengewandes vollendet. Würde man das Kleidungsstück aus Abbildung 11 einem Krieger aus der Zeit der Qin Terrakottaarmee anziehen, so sähe es, nachdem die Bänder angelegt wären, ebenso wie das Kampfgewand der Qin Terrakottaarmee gemäß Abbildung 1 aus. Es scheint, dass diese Art von Schnitt und Kleiderart während der Han- und Qin-Zeit relativ verbreitet war.

Die Färbung des Kampfengewands der Qin Terrakottaarmee

Die Farben des Kampfengewands der Qin Terrakottaarmee umfassen gemäß der Statistik Zinnoberrot, Dattelrot, Hellgrün, Himmelblau, und Hellpurpur, wobei Zinnoberrot und Hellgrün den Großteil ausmachen. Diese Farben dürften die echten Farben der Kampfgewänder der damaligen Qin-Armee widerspiegeln. Bisher haben sich die Forschungen lediglich darauf konzentriert und nachgewiesen, wie die Farben auf der tönernen Qin-Terrakottaarmee zusammengesetzt waren und wie sie aufgetragen wurden. Nun soll in der Forschung ein Schritt weitergegangen werden, weshalb man nicht umhin kommt zu betrachten, aus welchen Materialien sich die Farben für die Leinwandstoffe zusammensetzten und mit welchen Methoden sie hergestellt wurden.

Im 22. Juan des *Qin huiyao ding bu* von XU FU steht, dass die Straftäter der Qin rotbraune Kleider trugen, auch nach dem *Sikonglü* der

Bambustexte aus dem Qin-Grab bei Shuihudi trugen die Straftäter rote Gefangenenkleidung. Dies passt nicht ganz zur Farbgebung der Qin-Terrakottaarmee. Denn wenn, wie im Falle der Armee der Qin, Beigetretenen, auch wenn sie Straftäter waren, ihr Status verändert, also erhöht wurde, sobald sie einer Abteilung angehörten (wer gar den „Kopf eines Elitesoldaten“ abschlug, konnte mit einem Adelsrang belohnt werden), würden sie nie wieder wie Straftäter behandelt werden. Die Schriftquellen und die archäologischen Funde zeigen, dass im tatsächlichen Gesellschaftsleben des Qin-Reiches die Kleidung der Menschen vielfältige Farben hatte, egal ob sie nun Soldaten oder normale Bürger waren. Es bestand also keine strenge Klassifikation der Kleidungsfarben nach Ständen, und es war sicherlich auch nicht so, dass im ganzen Reich nur schwarz getragen wurde und die Straftäter ausschließlich rotbraun oder rot trugen. Vor diesem Hintergrund haben gerade die bunten Farben der Kleidung der Qin-Terrakottaarmee bei den Menschen einen starken Eindruck hinterlassen. Selbstverständlich ist die Kleidung der Qin-Terrakottaarmee ein Spiegelbild der Kleidung der Qin-Armee. In der Praxis sind die satten Farben der Uniformen der Qin nur durch Färben möglich gewesen und müssen aufgrund des großen Umfangs der notwendigen Arbeit, durch Färbemittel in den Färbereien selbst eingefärbt worden sein.

An dieser Stelle ist es notwendig zunächst den Unterschied zwischen Farben und Färbemitteln darzustellen. Farben sind weiße oder farbige Partikel, [S. 651] die sich nicht in Wasser oder in Öl lösen. Man kann sie in die zwei Klassen der natürlichen oder künstlichen Farben unterteilen, wobei die Natürlichen zum großen Teil aus Mineralien bestehen und in der Regel für die traditionelle Malerei Verwendung finden, während die gegenwärtige Industrie sie für Lacke, Tinten, Gummi, Kunststoff, Emaille und dergleichen verwendet. Die Farben der Qin Terrakottaarmee bestehen aus Mineralien. Färbemittel sind dagegen organische Substanzen, die Fasern und andere Materialien färben können, man unterteilt sie ebenso in die großen Klassen der natürlichen und künstlichen Färbemittel, wobei die natürlichen Färbemittel

zumeist pflanzlich sind, sie werden vor allem für das Färben von Fasern eingesetzt. Farben und Färbemittel, diese beiden Gruppen unterscheiden sich nicht nur in ihrer Zusammensetzung, ihre Funktion ist ebenso verschieden. Bei der Bemalung der Qin Terrakottaarmee wurden Farben eingesetzt, jedoch dürften für die Farben der Qin-zeitlichen Bekleidung Färbemittel eingesetzt worden sein.

Wem man Färbemittel zum Färben einsetzt, ist dies ein Verarbeitungsprozess, bei dem man die Färbemittel dazu nutzt, um Fasermaterialien relativ gleichmäßig und beständig zu färben. Zum Ursprung des Färbens ist bereits sehr früh, im Zhouli verzeichnet, dass im Altertum der Beruf der „Färber“ entstand. Dies belegt, dass das Färben zu dieser Zeit schon in relativ großem Umfang betrieben wurde. In der Tang-Zeit waren die Färbereien noch viel weiter entwickelt. In der Qianlong Ära der Qing-Dynastie wurden in Shanghai die Färbereien nach den jeweiligen Färbungen unterschieden, es gab Blau-Färbereien, Rot-Färbereien, Bleichereien, Mischfarben-Färbereien und so weiter. Diese Art der Handarbeit setzte sich fort bis in die Zeit der Befreiung. Sogar bis in die 50er und 60er Jahre wurde im Volk diese Art der traditionellen Färbekunst beibehalten. In der heutigen Zeit wird aufgrund der Unterschiede in der Färbungsfunktion zwischen den Färbemethoden wie zum Beispiel Direktfärbung, Beizenfärbung, Reaktivfärbung oder Dispersionsfärbung unterschieden. In Chinas Vergangenheit wurde vor allem die Methode der Direktfärbung eingesetzt, das heißt das Färbemittel wurde aufgelöst oder in Wasser dispergiert und färbte direkt die Fasern oder Fasermaterialien. In den 50er und 60er Jahren, benutze man im Volk immer noch diese ursprüngliche Methode, um Baumwollgarn oder Bauwollstoffe einzutauchen oder kochend zu färben. Falls man sie kochend färbte, fügte man dem Wasser noch NaOH hinzu, damit die gefärbten Stoffe nicht so leicht ihre Farbe wieder verlieren. Für das Kampfgewand der Qin Terrakottaarmee dürfte auf die gleiche Weise beim Färben vor allem eine mit der Methode der Direktfärbung verwandte Art des Färbens angewandt worden sein.

Letztlich gewinnen wir in den schriftlichen Quellen nur einen sehr eingeschränkten Eindruck vom Umfang der Stofffärberei der Qin-Zeit. Die Uniformen der Qin Terrakottaarmee geben uns die seltene Gelegenheit, Panthermuster zu entdecken, was folgenden Schluss zulassen würde: In der Qin-Zeit hatte man bereits ein eigenes Amt für Färberei eingerichtet und in der Gesellschaft gab es bereits die Zunft der Färber, es gab in einem gewissen Umfang staatliche und private Färbereien. Bei den Materialien und dem Prozess des Färbens gab es ebenfalls bereits entsprechende Regeln und die Färbetechnik hatte bereits ein beachtliches Niveau erreicht. Deshalb könnte sogar gefolgert werden, dass der Ursprung der Färbereien viel früher als zuvor bestimmt anzusetzen ist. Denn diese Art von althergebrachter Technik und bestehende Erfahrungen dürften zum großen Teil mündlich überliefert worden sein, und das abschließende Theoretisieren, also die schriftliche Überlieferung erfolgte zumeist erst viel später. Die ausgegrabene Qin Terrakottaarmee hat für uns, die wir diese Fragen untersuchen und erforschen, grundlegendes Material geliefert, das uns die Gelegenheit gab, den Ursprung der Färbereien und den Fortschritt der Färbetechnik in Chinas Altertum noch umfassender zu untersuchen.

LIU ZHANGCHENG: *Untersuchung zum Kampfgewand der Terrakottaarmee des Qin Shihuang*, in: Forschung zu den Untersuchungen der Terrakottakrieger aus dem Mausoleum des Ersten Kaisers Qin Shehuang, 秦俑学研究 秦始皇兵马俑博物馆编 / Qingyong xue yanjiu, Museum der Terrakottakrieger und -pferde des Ersten Chinesischen Kaisers Qin Shihuangdi (Hrsg.), Xian 1996, S. 646–651

Übersetzung

JIEHUA CAI M.A., Lektorin für Kantonesisch und Chinesisch, Fakultät für Kulturwissenschaften, Department für Asienstudien, Institut für Sinologie, LMU München

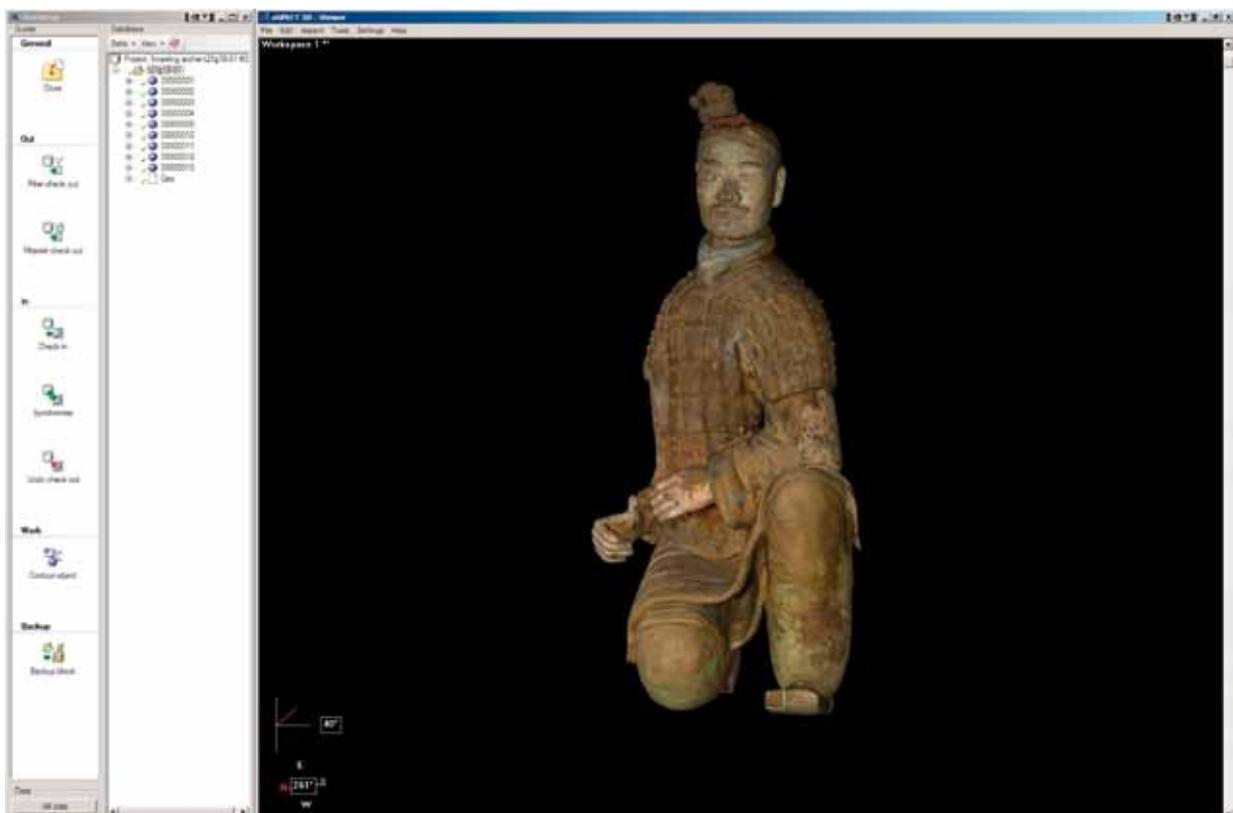
Dokumentation des knienden Armbrustschützen T21G18-01 mit „grünem Gesicht“

Felix Horn, Agustina Laskowski

Im Mai 2008 wurden in China Dokumentationsarbeiten an dem knienden Armbrustschützen mit grünem Gesicht in den Werkstätten des Museums der Terrakotta-Armee in Lintong durchgeführt. Für die digitale Bearbeitung am 3D-Modell des Kriegers sollten Schäden und Fassungsreste an der Figur kartiert werden. Verwendet wird dafür die 3D-Kartierungssoftware aSPECT 3D der Fa. ArcTron. Die Software¹ ist speziell für den Einsatz in Restaurierung und Denkmalpflege optimiert. Wegen ihrer Funktionalitäten kann die 3D-Software als effizientes Werkzeug zur präzisen dreidimensionalen Schadenskartierung verwendet und direkt auf der Oberfläche des 3D-Objekt ge-

arbeitet werden: Ein großer Vorteil gegenüber dem Bearbeiten verschiedener unterschiedlicher Ansichten (Foto oder Zeichnung) eines Kunstobjekts. Befunde können gemäß den jeweiligen Anforderungen klassifiziert, mit Farben unterlegt und mit individuellen Attributen versehen werden. Durch die Anbindung an eine externe Datenbank können diese Attribute in beliebiger Kombination gefiltert werden, so dass etwa gezielt alle Risse oder nur spezielle Architekturelemente (z. B. alle Kapitelle) studiert werden können. Für die Weitergabe der mit der Software erstellten Ergebnisse steht eine kostenlose Anzeigesoftware (Viewer) zur Verfügung.

Abb. 1 | Ansicht der 3D-Software aSPECT3D.



Da sich die Software noch im Entwicklungsstadium befindet und ein effizientes Arbeiten nicht immer gewährleistet werden kann, wurde als Grundlage für die 3D-Dokumentation eine zeichnerische bzw. manuelle Dokumentation des Armbrustschützen erstellt. Wenn die Software ihre vollständige Funktionalität erreicht hat², sollen die Dokumentationsarbeiten künftig direkt am 3D-Modell ausgeführt werden.

Kniender Armbrustschütze T21G18-01

Maße: ca. 150 x ca. 50 x ca. 60 cm

Fundort: Lintong, Museum der Terrakottakrieger und -pferde, östlicher Teil von Grube 2.

Der Armbrustschütze wurde in Grube 2 während Ausgrabungen am 12. September 1999 entdeckt.

Abb. 2 | Der kniende Armbrustschütze T21G18-01 im Depotraum des Terrakottamuseums



Der Armbrustschütze kniet auf seinem rechten Bein. Das linke Bein, mit dem Fuß auf dem Boden, stützt den angewinkelten linken Arm. Der Oberkörper ist leicht nach rechts gedreht, der rechte Arm leicht angewinkelt. Der linke Unterarm liegt nahezu waagrecht vor der Hüfte. Die Hände scheinen eine Armbrust zu halten. Die organischen Bestandteile der Armbrust sind nicht mehr vorhanden, deswegen ist die genaue Haltung der Waffe unklar. Vermutlich wurde der Schaft der Waffe neben dem rechten knienden Bein am Boden abgestützt, der Bogen wies wahrscheinlich nach vorne.

Der Krieger hält den Kopf aufrecht, der Blick ist nach vorne gerichtet. Die Haare sind aufwendig geflochten und wurden mit einem roten Band zu einem Knoten zusammengebunden. Das Gesicht ist grün gefärbt. Der Krieger trägt einen bis zur Hüfte reichenden Lamellenpanzer, der Brust, Rücken und Schultern bedeckt. Der Panzer besteht aus einzelnen rechteckigen Lamellen, mit vier Bohrungen. Die einzelnen Lamellen sind mit Schnüren, die durch die Löcher gefädelt sind, verbunden. Die Lamellen des Panzers sind an den Schultern sowie am unteren Ende des Vorder- und Rückteils mit einzelnen vertikal geführten Bändern durchgezogen, um dem Träger des Panzers mehr Bewegungsfreiheit zu ermöglichen. Unter dem Brustpanzer trägt der Armbrustschütze vermutlich einen wattierten Mantel. Der Kragen ähnelt einem gebauschten Halstuch. Der Armbrustschützer trägt eine knielange Hose. Die Schienbeine werden vermutlich von einem bis zu den Knöcheln reichenden Beinschutz bedeckt. Das Schuhwerk hat eine rechteckige Form und ist vorne nach oben aufgebogen. Die Schuhe werden mit einer zusammengebundenen Schnur auf Knöchelhöhe am Bein fixiert.

Bei der Ausgrabung waren nahezu alle Figuren zerbrochen. Wie im Einzelnen bei Ausgrabung, Konservierung und Restaurierung vorgegangen wurde ist kaum dokumentiert. Einige Informationen zur Vorgehensweise lassen sich jedoch in der Literatur³ finden:

„Das Qin Mausoleum und seine dazugehörigen Nebengräber, einschließlich die Gräber der Terrakotta- Krieger und -Pferde sind Chi-

nas Schätze und stehen unter Denkmalschutz als Weltkulturerbe. Sie stehen unter nationalem Schutz. Die verschütteten Soldaten wurden durch Feuer und da sie seit mehr als 2000 Jahren begraben waren, ernsthaft beschädigt. Es gab kaum einen vollständig erhaltenen Soldaten oder ein Pferd, als sie ausgegraben wurden. Sie waren in Stücke gebrochen.

Wie sind sie restauriert worden? Wenn eine Terrakotta-Figur entdeckt wird, führen die Archäologen Aufzeichnungen über Ort, Situation und über den Zusammenhang der Figuren durch. Gleichzeitig werden Fotos gemacht und für jede Figur eine Inventar-Nr. vergeben. Vor der Restaurierung analysieren die Mitarbeiter die Figur, um mit der Struktur und Anfügungen derselben vertraut zu werden. Dann wird ein Plan und eine Restaurierungsmethode erstellt. Die Restaurierung ist eine sehr sorgfältige, naturwissenschaftliche Arbeit. Das Folgende ist eine einfache Beschreibung des grundlegenden Restaurierungsprozesses:

1. Zu Beginn klassifizieren die Archäologen die ausgegrabenen Fragmente der Soldaten entsprechend ihrer Form, Muster und Farbe und versuchen die Fragmente zusammen zu stellen und markieren jedes der einzelnen Stücke.
2. Die Mitarbeiter entfernen mit einem Messer oder einer Bürste, besonders von den Kanten der Bruchstücke, die Erde auf den Fragmenten und reinigen sie mit Wasser. Dann müssen die Fragmente trocknen.
3. Die Mitarbeiter reinigen die Kanten mit speziellen Flüssigkeiten und tragen Epoxidharz auf um die Fragmente, von unten nach oben aufbauend, zu kleben. Während der Klebung, wird die Figur in mehreren Bereiche unterteilt, um dem Kleber ein vollständiges Aushärten zu ermöglichen, ohne vorher zu brechen. Als Armierung dienende Stäbe werden in die Beine eingesteckt. Mit in Klebstoff getränkten Stoffstücken werden die Fugen der Fragmente von der Innenseite geklebt um eine höhere Festigkeit zu erreichen.
4. Nachdem die geklebten Fragmente getrocknet sind, werden die Risse an der Figur gekittet).

5. Die Figur bekommt eine Patinierung, um sie so alt aussehen zu lassen, wie sie ist. Der Schutz der Fassung auf den Terrakotta- Soldaten- und Pferden, ist eine Hauptaufgabe für die Konservierung der Terrakotta-Figuren. Nach vielen Jahren schwerer Arbeit der Archäologen konnten Erfolge/Ergebnisse zustande kommen. Der Aufbau der Farbe wurde analysiert und es konnte festgestellt werden, dass die wichtigste Zusammensetzung der Farben in der ersten Schicht chinesischer Rohlack ist. Der Hauptgrund für die Schäden der Farben ist, dass der chinesischen Rohlack sich verzieht, wenn die Terrakotta- Figur austrocknet. Dies verursacht das Abfallen/ Abplatzen der Farbe von der Terrakotta-Figur...“

Vermutlich wurde bei der Ausgrabung des Armbrustschützen 1999 ähnlich vorgegangen. Der Kopf war vom Körper abgebrochen. Wenige geklebte und gekittete Bruchstellen, an Haarband, an linker Schulter und an den Schuhen, sind zu erkennen. Insgesamt ist der Armbrustschütze in einem guten Zustand erhalten.

Zeichnerische Dokumentation: Farbkartierung

Vier Zeichnungen⁴ wurden vor Ort von der Figur gefertigt. Dazu wurden vom vorhandenen 3D-Modell vier Ansichten der Figur jeweils im Format DIN-A3 gedruckt. Mit Transparentpapier wurden die Konturen mit Bleistift durchgepaust. Diese Zeichnungen dienten als Kartierungsvorlage in China. Die vier Ansichten wurden mit Buntstiften⁵ kartiert. Hilfsmittel zur Betrachtung der Figur waren eine Tageslichtlampe, eine Taschenlampe und eine Stirnlampe (6-fache Vergrößerung).

Farbfassung

An der Figur sind ca. 60 % der Farbfassung erhalten, im Vergleich zu den meisten anderen Figuren ein guter Bestand. Zahlreiche Stellen der Fassung wurden nach der Ausgrabung 1999 gefestigt.

Terrakotta

An der Terrakotta sind unterschiedliche Grau- und Braun-Töne zu erkennen. Manche Partien mit Terrakotta erscheinen durch den Eintrag von Festigungsmittel dunkler.

Grundierung

Bei den in der Kartierung als „Terrakotta- mit Lack“ gekennzeichneten Flächen handelt es sich entweder um Terrakotta mit Lack oder mit Festigungsmittel. Es handelt sich hier um eine dunkelbraune, etwas glänzende Schicht, u. a. am rechten Arm, am Brustpanzer, im hinteren Bereich der linken Wade und an den Schuhen zu erkennen. Die dunkelbraune Farbigkeit am Brustpanzer war vermutlich die ursprüngliche Erscheinung, welche Leder vorstellen sollte.

Grundierung: Schwarzer Lack

Die schwarz markierten Bereiche, deuten auf schwarze, lacksichtige Stellen, die zusammen mit der „Terrakotta mit dunkelbraunem Lack“ die zweite Schicht bilden. Schwarz lackiert sind die Haare. Diese wurden vermutlich von Anfang an lacksichtig bzw. schwarz belassen. Es sind keine weiteren Schichten darüber zu erkennen.

Weiß ist am hinteren Haaransatz sichtbar, sowie in den Augen, in den Ohren und an den Händen.

Rosa ist an den Händen, den Füßen sowie am Scheitel zu identifizieren. Die Hände zeigen einen zweischichtigen Aufbau. An der linken Hand lassen sich auf der rosafarbenen Fassung zwischen den Fingern noch Reste von weissgrauer Farbe finden. Die rechte Hand zeigt an der Bruchkante mehrerer Fehlstellen eine rosafarbene Schicht, der eine weissgrau Farbschicht aufliegt.

Grüne Fassung ist deutlich im Gesicht und an den Beinen zu erkennen. Vereinzelt treten grüne Farbspuren auch am Gewand auf. Die Bezeichnung „Grün mit Erde“ bezeichnet grün gefasste Bereiche, die noch mit Erde bedeckt sind.

Blau und **Ocker** sind Kragen und die vorderen Teile der Ärmel. Es scheint, dass der Ocker teilweise über der blauen Fassung liegt. Der Ocker ist hauptsächlich hinten am Kragen vorhanden. Blaue Farbreste sind auch innerhalb der unteren Mantelfalte zu sehen.

Rot ist an den Bändern des Brustpanzers sowie am Haarband zu erkennen.

Die **beige** Fassung am Gewand ist schwer zu definieren. Es erscheint beige-farben und aus mehreren Schichten zu bestehen. Für die Kartierung wurde eine Mischung aus weiß, rosa, und ocker verwendet.

Anmerkungen

¹ Internetseite der Firma ArcTron GmbH: http://www.arctrone.de/Software/aSPECT_3D/, Stand: 10. Januar 2009.

² Seit Herbst 2008 möglich. Auch ermöglicht die mittlerweile auf die 64-Bit-Architektur umgestellte Software ein wesentlich besseres Bearbeiten von Modellen mit hohen Polygonzahlen.

³ ZHANG TAO: *Chinas Erster Kaiser und seine Vorbereitungen für das Leben nach dem Tod*, Kap. XIX, Restaurierung und Konservierung der Terrakotta-Soldaten- und Pferde, Xi'an 2002, S. 168–169.

⁴ Die Farbkartierung des Kriegers wurde von Agustina Laskowski im Rahmen eines Praktikums in Lintong durchgeführt.

⁵ Faber-Castell Coulor Grip 2001-Buntstifte

Grün Nr. 4005401 124 665

Grau Nr. 4005401 124 726

Rot Nr. 4005401 124 269

Pink Nr. 4005401 124 344

Hellbraun Nr. 4005401 124 870

Dunkelbraun Nr. 4005401 124 764

Schwarz Nr. 4005401 124 993

Hellblau Nr. 4005401 124 474

Weiß Nr. 4005401 124 016

Rosa Nr. 4005401 124 320

Ocker Nr. 4005401 124 092

Abb. 3 | Der kniende Armbrustschütze T21G18-01, Farbkartierung Vorderseite

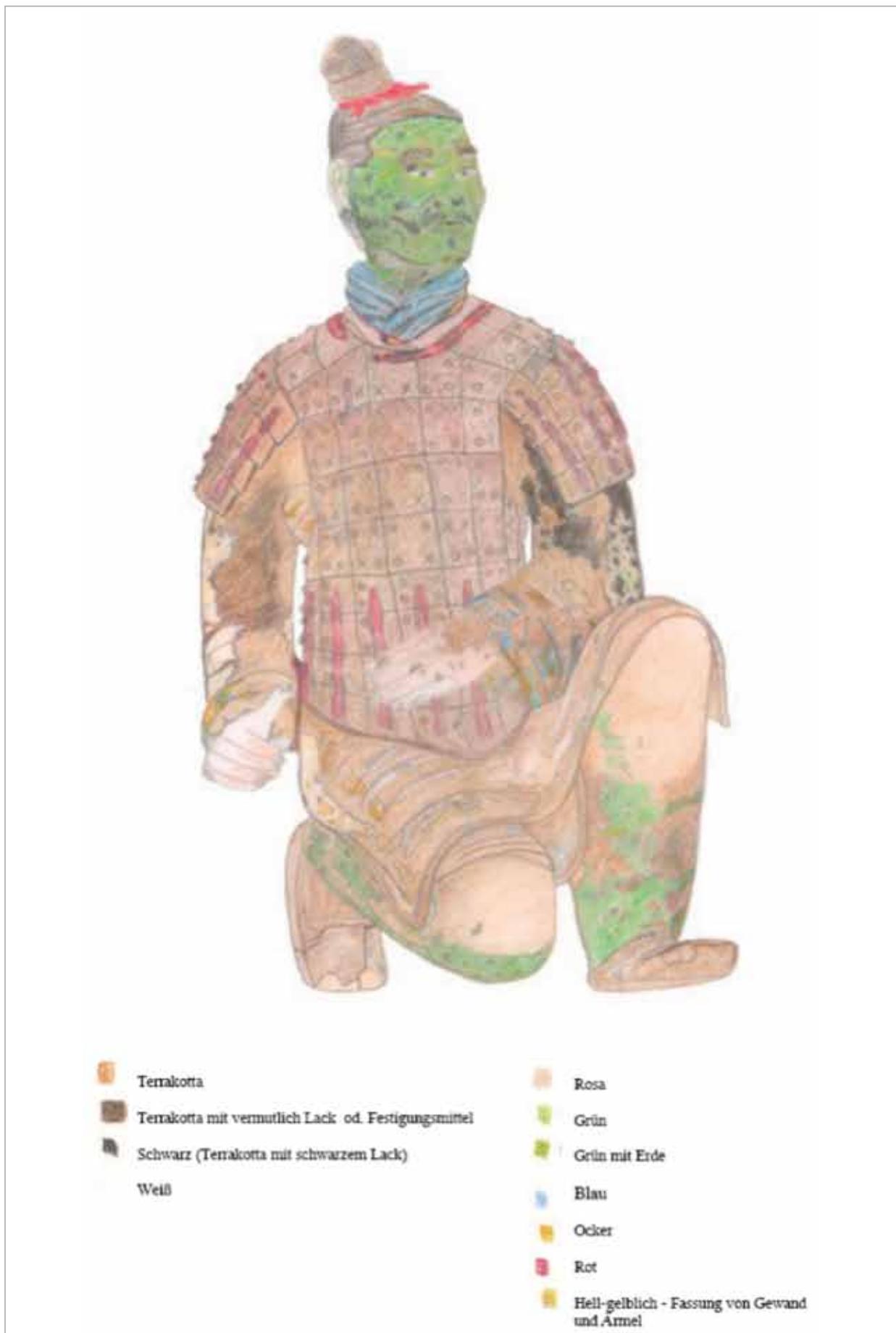


Abb. 4 | Der kniende Armbrustschütze T21G18-01, Farbkartierung, Ansicht von links

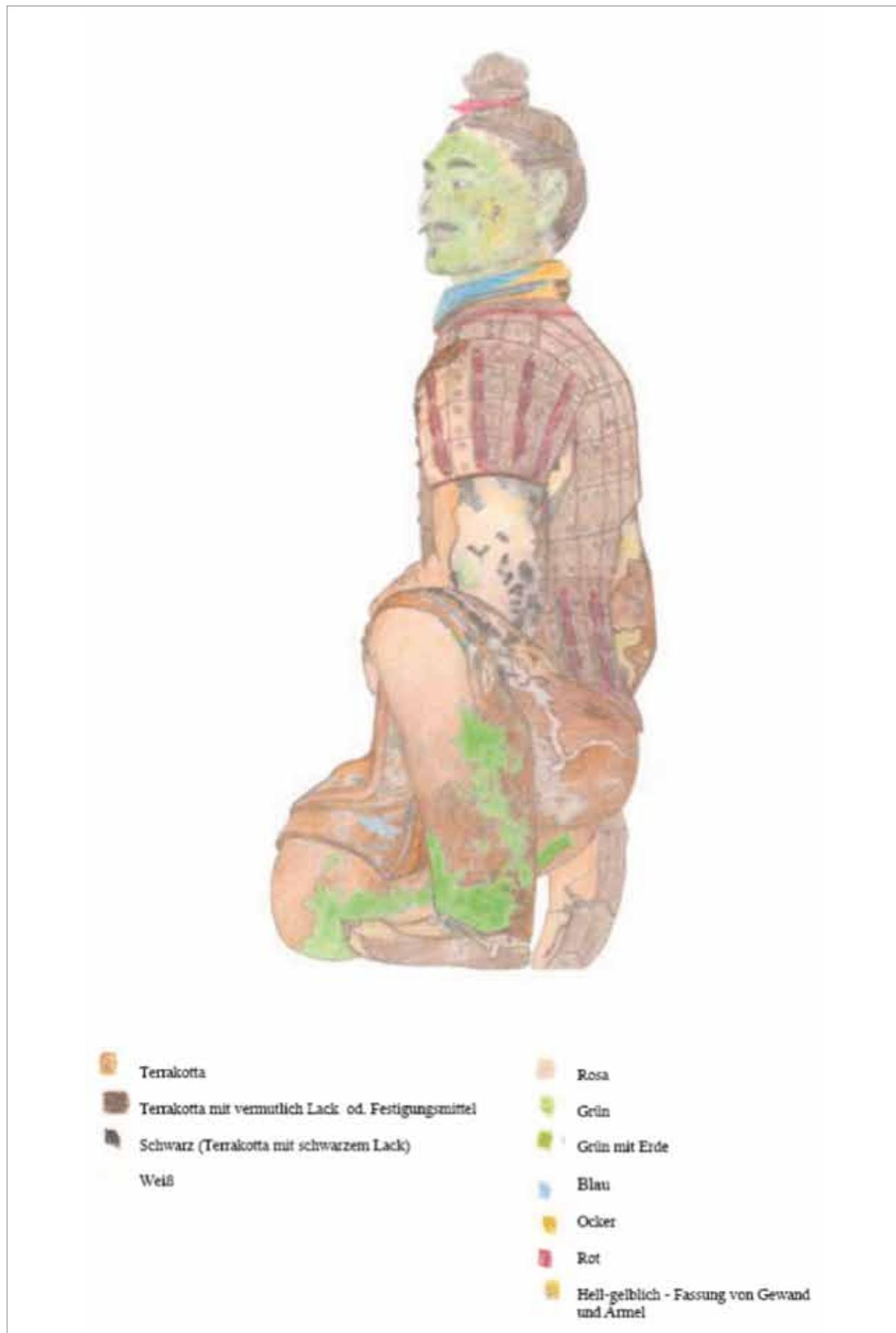


Abb. 5f Der kniende Armbrustschütze T21G18-01, Farbkartierung, Ansicht von rechts

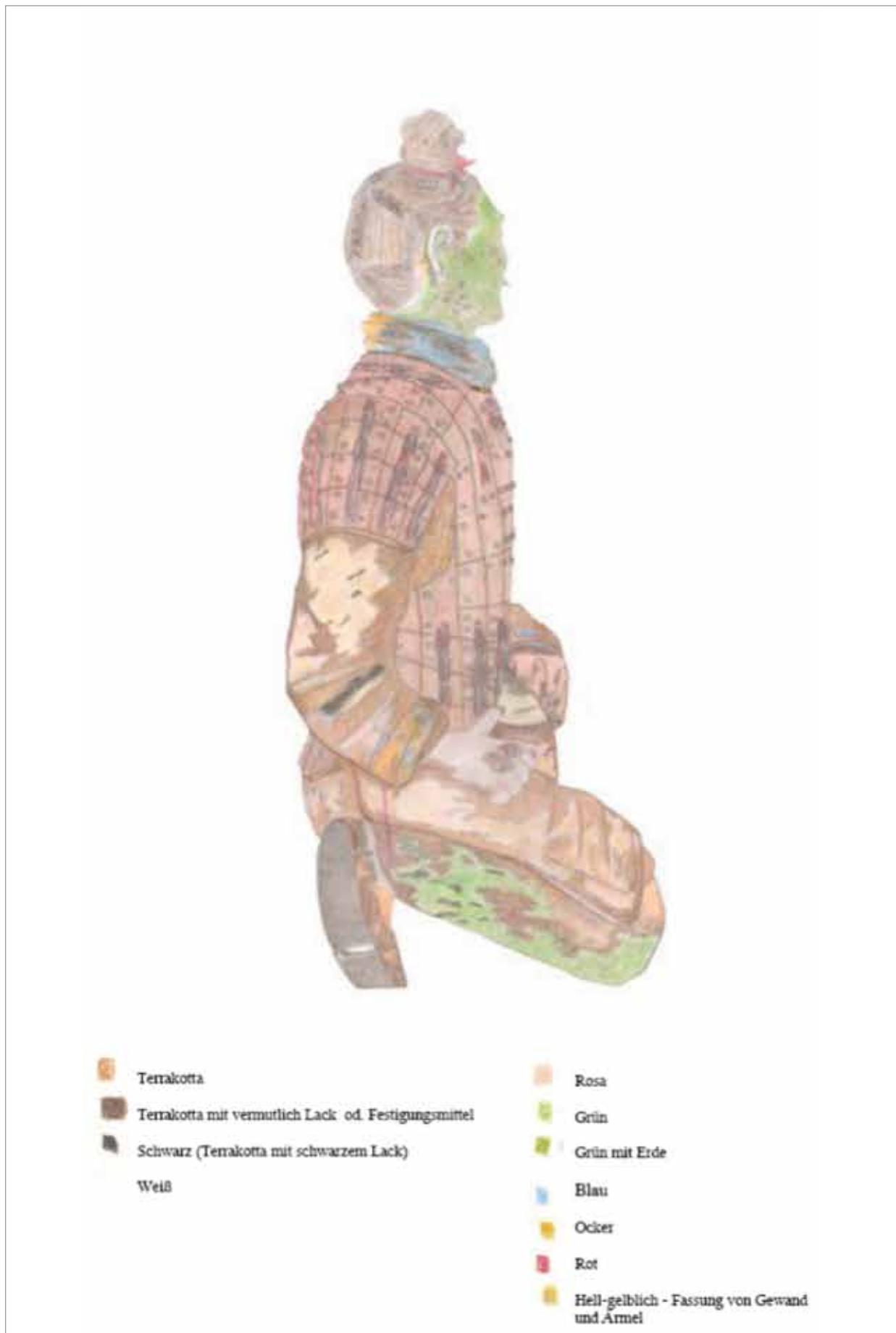


Abb. 6 | Der kniende Armbrustschütze T21G18-01, Farbkartierung Rückseite

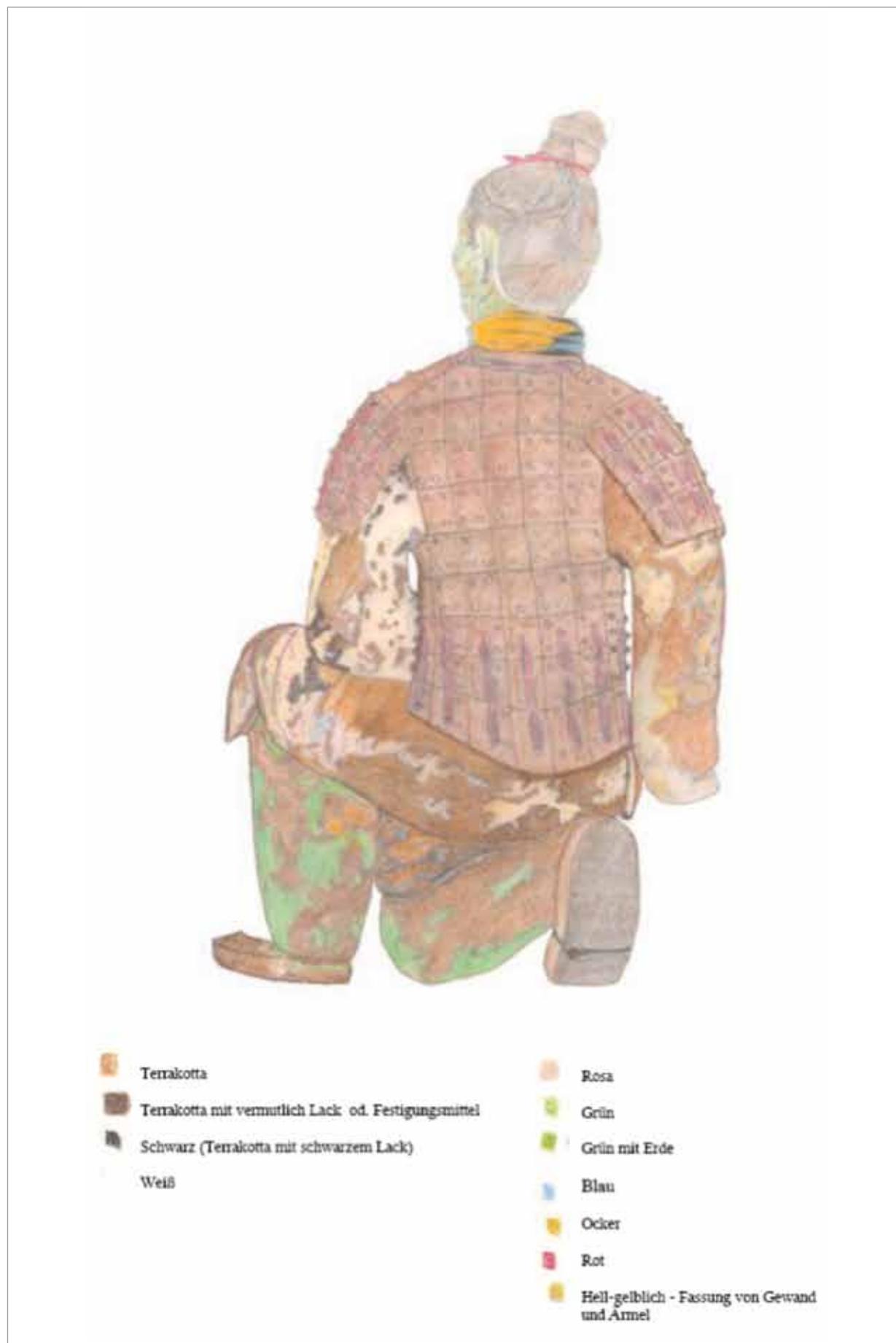




Abb. 7 | Krieger T21G18:01, Probenentnahmestellen 1-4 vorne am Kragen

Abb. 8 | Krieger T21G18:01, Probenentnahmestellen 5-6 rechts am Kragen



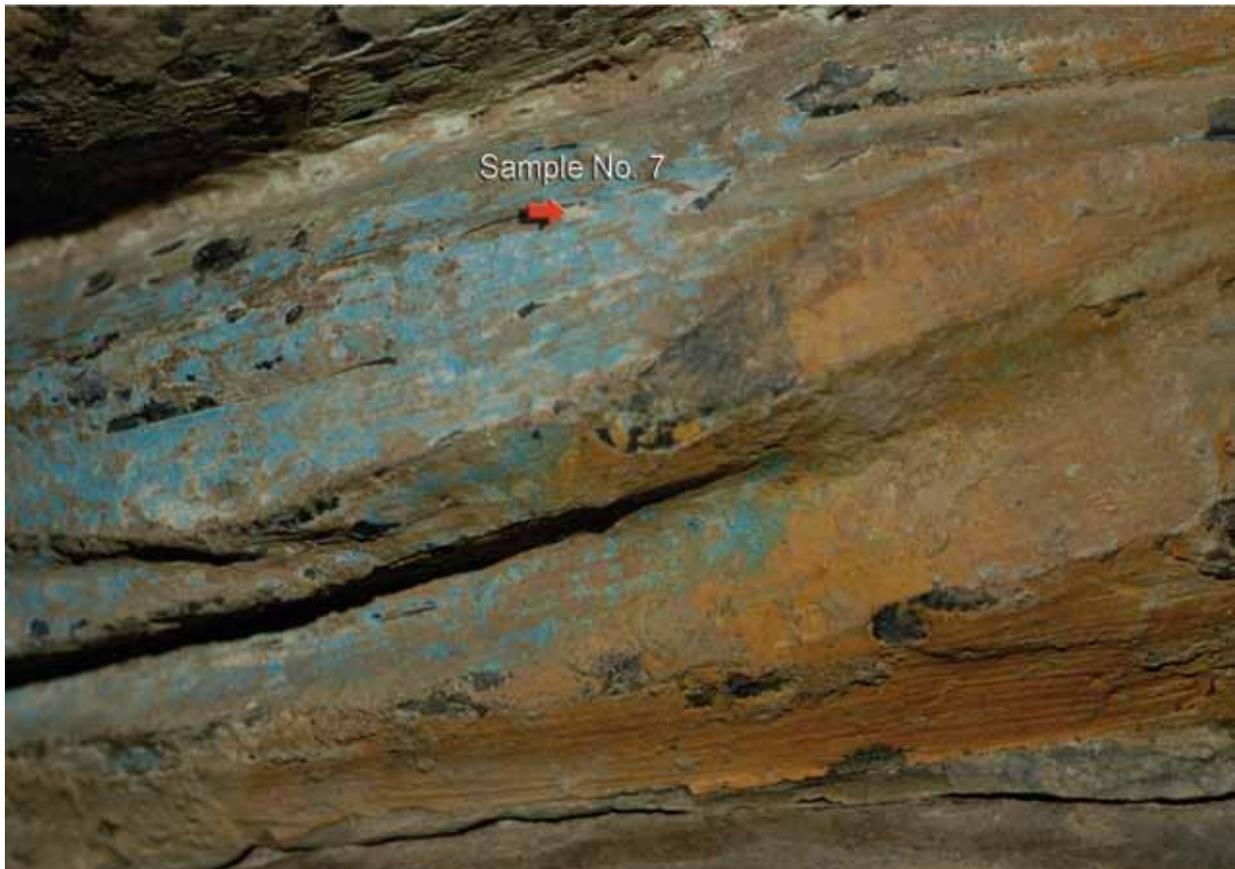


Abb. 9 | Krieger T21G18:01, Probenentnahmestelle 7 links am Kragen

Abb. 10 | Krieger T21G18:01, Probenentnahmestellen 1-4 am rechten Ärmel





Abb. 11 | Entnahme der Proben durch Huang Jianhua im Depotraum

Kniender Armbrustschütze mit dem „grünen Gesicht“, T21G18-01
 Museum der Terrakotta-Krieger und Pfelder, Depotraum, 21. Mai 2008
 Probenentnahme für Polarisationsmikroskopie (PLM)
 Team: Xia Yin, Huang Jianhua, Felix Horn
 PLM-Untersuchung: Catharina Blänsdorf, Felix Horn

Probe	Ort	Farben	Anmerkung	Ergebnis PLM
1	Kragen, Vorderseite	weiss	Blau gefärbte Fläche des Kragens (linke Seite); weiße Stelle neben blau, vielleicht blau aufliegend (?)	- <u>Azurit</u> - <u>weiße Tonerde</u> - Calcit - Quarz
2	Kragen, Vorderseite	weiss oder blaugrau (?)	Blau gefärbte Stelle des Kragens (linke Seite); graue oder blaugraue Schicht auf Blau aufliegend	- Grünlich blauer <u>Azurit</u> - <u>weiße Tonerde</u>
3	Kragen, Vorderseite	blau	Blau gefärbte Stelle des Kragens (linke Seite); Blau, umgeben von grauer Farbe	- <u>Azurit</u>
4	Kragen, Vorderseite	gelb-ocker- farben	Wenig Gelb unterhalb des Blaus des Kragens (vermutlich Farbwechsel); nur geringe Reste	- Helles, sehr feines <u>Eisen-oxidgelb</u> (sehr rein) - Calcit (wenig)
5	Kragen, Vorderseite	blau	Blau gefärbte Stelle des Kragens (rechte Seite); Entnahme an einem Kratzer	- <u>Azurit</u> - Malachit (1 Cluster) - wenig gelbes Eisenoxid
6	Kragen, Vorderseite	grün (?)	Blau gefärbte Stelle des Kragens (rechte Seite); nur ein kleiner grüner Fleck	- <u>Malachit</u> , große faserige Partikel - Azurit (wenig) - Bodenmaterial
7	Kragen, linke Seite	weiss	Blaugefärbte Stelle des Kragens (linke Seite); nahe am Übergang zum Gelb; weiss neben blauer Farbe, vielleicht unterblau sichtbar geworden (?)*	- <u>weiße Tonerde</u> - Calcit - Quarz - gelbe bis braune Eisenoxide
8	Ärmel, rechter Arm	blau	Blaue Stelle, umgeben von grau/weiß-grauer Farbe	- <u>Azurit</u> mit grünlichen Komponenten (zw. Azurit und Malachit) - Eisenoxidgelb (Boden)
9	Ärmel, rechter Arm	ockerfarben	Gelbe Stelle, nahe blau und grau/weiß-grauer Farbe	- Helles, sehr feines <u>Eisen-oxidgelb</u> (sehr rein)
10	Ärmel, rechter Arm	grau oder weiss (?)	Grauer Fleck, umgeben von blauer Farbe	- <u>Azurit</u> - <u>weiße Tonerde</u> - Eisenoxidgelb - Knochenweiß

*Möglicherweise eine weiße Schicht bzw. Untermalung, auf dem Qi-Lack, um diesen abzutönen und so für den Auftrag des leuchtenden Hellblaus vorzubereiten.

Datenreduktion von 3D Modellen

Felix Horn, Jan Sommer

Mit 3D-Scannern lassen sich von Kunstwerken realistische, dreidimensionale Modelle erstellen. Ein solches Modell kann mit feinsten Details aus mehreren Millionen Polygonen bestehen. Für aktuelle Rechner stellt die Berechnung und Verarbeitung dieser hoch aufgelösten, aus ungeordneten Polygonnetzen bestehenden 3D-Modellen eine Herausforderung dar. Daher ist die Reduktion der Dateigröße bzw. der Anzahl der Polygone notwendig für ein ökonomisches und effizientes Arbeiten.

Grundsätzlich muss bei der Datenreduktion abgewogen werden zwischen der Größe der Datei und der Leistungsfähigkeit der Hardware des Rechners. Ist der Computer oder die eingesetzte 3D-Software nicht in der Lage, die

3D-Modelle sinnvoll darzustellen und zu bearbeiten, muss versucht werden, die Daten zu verkleinern. Dies kann durch ein Aufteilen in mehrere Unterobjekte oder durch Datenreduktion der Modelle erreicht werden.

Vier unterschiedliche Ansätze zur Datenreduktion des ungeordneten Polygonnetzes wurden ausgewählt:

1. Level of Detail-Verfahren
2. Datenvereinfachung (Simplification)
3. Umwandlung der Objektgeometrie (Retopology)
4. Datenrückführung (Reverse Engineering)

Abb. 1 | Gruppe kniender Armbrustschützen (T21G18-01), Echtzeit-Darstellung mit LOD-Technik.



Level of Detail-Verfahren¹

Bei der Echtzeitdarstellung von 3D-Modellen ist die Anzahl der darzustellenden Polygone von zentraler Bedeutung. Für große bzw. hoch aufgelöste Modelle mit mehreren Millionen Polygonen reicht selbst die Leistungsfähigkeit aktueller Computersysteme nicht aus.²

Abhilfe kann der Einsatz von unterschiedlich großer Detailstufen eines 3D-Modells bringen. Das Verfahren nutzt aus, dass bei einem weit vom Betrachter entfernten Gegenstand nur noch wenige Details der Oberfläche wahrgenommen werden. Daher werden von dem 3D Modell Varianten mit einem unterschiedlichen Detailstufen erstellt: im Nahbereich wird ein hoher Grad an Details und bei großer Entfernung eine niedrige Detailstufe verwendet. Je mehr ein Modell dabei vereinfacht wird, umso größer ist die Abnahme der Polygone bzw. die Reduktion der Daten. Berechnet werden die unterschiedlichen LOD's mit einem speziellen Algorithmus. Die Erzeugung der unterschiedlichen Detailstufen erfolgt beim Preprocessing, d. h. die notwendigen Detailstufen des 3D-Objekts werden vor der interaktiven Darstellung berechnet und dann für den Einsatz vorgehalten. Bei der Echtzeitdarstellung wird dann je nach Position und Abstand des 3D-Modells zum Betrachter automatisch zwischen den verschiedenen Detailstufen gewechselt.

Am Lehrstuhl Computergrafik und Visualisierung der TU München³ wurde von Jan Sommer in seiner Bachelorarbeit ein LOD-basierter Darsteller für die 3D-Modelle der Tonkrieger erarbeitet.

Jan Sommer:

Entwicklung eines LOD-basierten Darstellers für digitale Modelle der Terrakotta-Armee, Bachelorarbeit in Informatik, Technische Universität München, September 2009

Zusammenfassung

Vorab ist zu sagen, dass es durch die verwendeten Techniken und ihre Implementierung möglich ist, auch eine größere Gruppe an 3D-Modellen der Terrakottakrieger mit aktu-

eller Hardware in Echtzeit darzustellen. Auch das Preprocessing erfüllt seinen Zweck, ohne dabei viel Zeit zu kosten. Dennoch können sowohl das Preprocessing als auch das Rendern noch verbessert werden.

Ein Problem stellt der Aufbau des Meshes dar. So lagen die ursprünglichen Informationen in einer kompletten Datei vor, was bedeutete, dass die Aufteilung in die einzelnen Teilmeshes manuell gemacht werden musste. Auch das darauf folgende Reduzieren der Polygonzahl und Erzeugen der LODs musste manuell mit externen Programmen durchgeführt werden. Dabei erfüllte keines der verwendeten Programme (Blender, Maja, MeshLab) sämtliche Anforderungen.

Somit ist es durchaus sinnvoll, diese Aufgaben durch eine eigene Implementierung zu ersetzen und diese dann in den Preprozess zu integrieren. Damit wäre man in der Lage, spezielle Anforderungen des Renderers – wie die Beschränkung auf eine Textur pro Teilmesh – direkt zu berücksichtigen. Auch wäre es durch eine eigene Implementierung zur Erzeugung der LODs möglich, direkt aus dem Algorithmus die Abweichung zwischen den Detailstufen abzuleiten, ohne dafür einen eigenen Algorithmus zu bemühen.

Von Interesse könnte auch sein, die Parametrisierung der Objekte zu verbessern. So liegen in der vorliegenden Parametrisierung in der Normalmap Bereiche nebeneinander, die in der eigentlichen Geometrie des Objektes nichts miteinander zu tun haben. Würde man dies durch eine andere Parametrisierung bzw. Texturierung beheben, könnten die erzeugten Normalmaps weiter an Qualität gewinnen.

Weiter können die Vertexinformationen noch weiter komprimiert werden. Dies könnte durch Vektorquantisierung und durch Verwendung eines Codebooks realisiert werden. Im Hinblick auf die Optimierungsstrukturen kann man die bestehende flache Hierarchie der Krieger weiter vertiefen. Damit wäre man dann in der Lage, den in [BWPP04] oder [MBW08] beschriebenen Occlusion Culling Algorithmus umzusetzen, was in der aktuellen Situation wegen der geringen Tiefe der Hierarchie noch nicht lohnenswert ist. Gedanken kann man

sich auch noch über den Einsatz von Occlusion Culling für die einmalige Berechnung machen, was hier durch die Occlusion Predications nur bedingt geschickt gelöst ist.

Auch das Material der Krieger kann erweitert werden. So ist die Textur zur Zeit die einzige Materialeigenschaft, obwohl in den Strukturen des Preprocess bereits alle im Wavefront-Format unterstützte Materialeigenschaften berücksichtigt sind.

Datenreduktion (Simplification) von 3D-Modellen mit ungeordnetem Polygonnetz

Bei der Digitalisierung durch einen 3D-Scanner entstehen primär ungeordnete 3D-Koordinaten. Die bei der Abtastung gewonnenen kartesischen Koordinaten bilden eine Punktwolke. Bei der Weiterverarbeitung am Rechner wird die Punktwolke durch die Vernetzung der einzelnen Punkte in eine Gitternetzstruktur überführt. Die einzelnen Punkte der Punktwolke beschreiben keine zusammenhängende Oberfläche. Daher wird die Punktmenge durch Triangulation⁴ in eine Gitternetzstruktur überführt. Das dabei entstandene dreidimensionale Gitter-Modell wird auch als Drahtgittermodell⁵ oder Polygonmodell bezeichnet.

In der Computergrafik setzen sich 3D-Modell meist aus Polygonen⁶ in Dreiecksform zusammensetzt. Darüber hinaus sind Modelle, die aus Polygonen aufgebaute sind, in der heutigen Grafik-Hardware gut implementiert. Je zahlreicher und kleiner die Polygone sind, desto realistischer erscheint das Abbild der Wirklichkeit.

Durch die Vereinfachung der Daten (*Simplification*) kann die Dateigröße des 3D-Modells deutlich vermindert werden. Zur Vereinfachung des Gitternetzes wird ein Algorithmus

eingesetzt, der anhand von Abstands-, Krümmungs- und Verzerrungskriterien des Netzes iterativ Kanten zusammenzieht, um so die Anzahl der Polygone zu reduzieren (Abb. 2–4). Unterschiedliche Gewichtungen der Kriterien wirken sich beim Vereinfachen unterschiedlich aus. Durch die Verminderung der Polygone bzw. Kanten, lassen sich 3D-Modelle mit optimierten Eigenschaften und verbesserter Performance erstellen. Erreicht werden kann so eine deutliche Beschleunigung der Bearbeitungsgeschwindigkeit am Rechner.

Die Anwendung dieser Reduktion erbringt gute Ergebnisse, jedoch ist sie immer mit einem Verlust von kleinsten Details der Oberfläche des 3D-Modells verbunden. Angestrebt wird daher eine Reduktion der Polygone bei annähernder Beibehaltung der Qualität und Erscheinung des ursprünglichen Modells.

Umwandlung der Objektgeometrie in ein geordnetes 3-D Modells (Retopologisierung)

Bei der Umwandlung⁷ des ungeordneten Polygonnetzes in eine geordnete Objektgeometrie kann die Dateigröße des 3D-Modells deutlich vermindert werden. Je nach Art der Umwandlung kann als Ergebnis ein Modell mit deutlichen Vorteilen bei der Darstellung und der Verarbeitung gewonnen werden. Ein Verlust von kleinsten Details der Oberfläche ist hier jedoch ebenfalls zu verzeichnen. Jedoch liegen die Abweichungen im Submillimeterbereich, wie ein Vergleich des mit Textur versehenen originalen Polygonnetzes mit der geordneten Objektgeometrie zeigt (Abb. 5, 6). Die in den ursprünglich hoch aufgelösten Modellen (high resolution) enthaltenen Details der Oberfläche lassen mit Hilfe von Normal-Maps abspeichern. Bei einem Neuaufbau des originalen

Tab. 1 | Datenreduktion des ungeordneten Polygonnetzes, T21G18-01, Bewertung des Ergebnis

Datenreduktion des ungeordneten Polygon-Netzes	Ergebnis
Reduktion der Daten möglich	(+)
Abwicklung der Oberfläche wenig brauchbar	(-)
Verlust kleinster Details	(-)

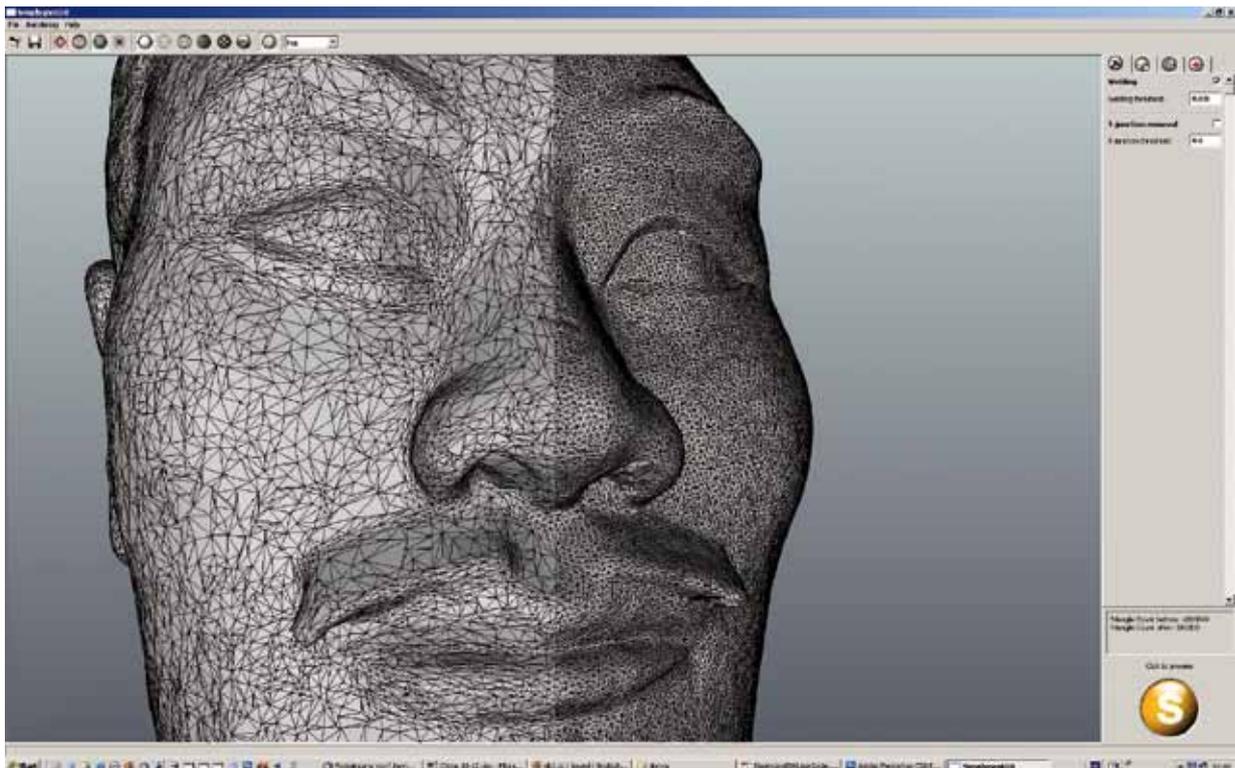


Abb. 2 | Kniender Armbrustschützen T21G18-01, Detail des Kopfes, ursprüngliches Gitternetz des Modells



Abb. 3 | Kniender Armbrustschützen T21G18-01, Detail des Kopfes, Reduktion der Polygone

Abb. 4 | Drahtgittermodell des Kriegers T21G18-01, links: nach der Reduktion: weniger Polygone mit unterschiedlicher Größen, rechts: ursprüngliches Gitter aus vielen gleichgroßen Dreiecken



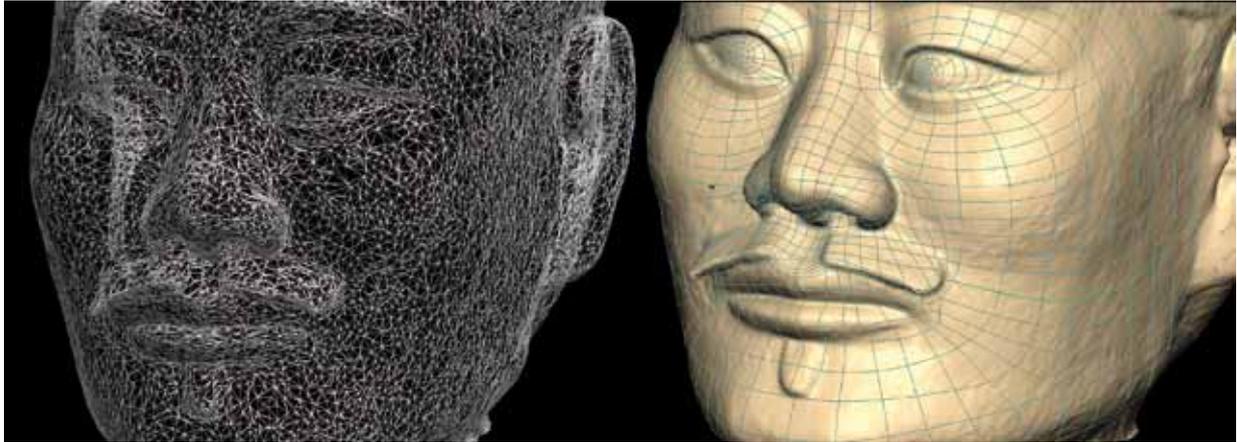


Abb. 5 | Kopf des Kriegers T21G18-01, ungeordnetes Polygonnetz des Modell (links) und geordneter Geometrie (rechts)

Abb. 6 | Kopf des Kriegers T21G18-01, Texturiertes Modell mit ungeordneter Objektgeometrie (links) und geordneter Geometrie (rechts)



3D-Objekts können diese Maps anschließend auf das weniger hoch aufgelöste (low resolution) Modell übertragen werden.

Die Retopologisierung kann ebenfalls dazu genutzt werden Stellen des Modells mit einem unsauberem oder fehlerhaften Verlauf des Gitternetzes zu „reparieren“, d. h. durch das geordnete Mesh zu ersetzen. Auch ist die

Umwandlung in ein geordnetes Gitternetz wichtige Voraussetzung, wenn am 3D-Modell Bewegungen animiert werden sollen. Hier muss besonders darauf geachtet werden, wie sich das Gitternetz bei der Bewegung verhält.

Datenreduktion des ungeordneten Polygon-Netzes

Tab. 2 | Umwandlung der Objektgeometrie in ein geordnetes 3D-Modell, Ergebnis und Einsatz der Model-

Umwandlung	
Ungeordnetes Polygon-Netz	⇒ geordnete Objektgeometrie
Umwandlung in geordnete Objektgeometrie	
Erhebliche Reduktion der Daten möglich	(+)
Gute Abwicklung der Oberfläche	(+)
Zeitaufwendig (manueller Vorgang)	(-)
Verlust kleinster Details	(-)
Einsatz	
<i>Ungeordnetes Polygon-Netz</i>	⇒ <i>geordnete Objektgeometrie</i>
Erstellung von physikalischen Modellen als Prototypen oder Designstudien	Farbrekonstruktion
Reproduktion von 3D-Modellen als Repliken	Animation der 3D-Modelle

Flächenrückführung von ungeordneten Polygon-Modellen

Ein weiteres Verfahren zur Reduktion der Daten eines 3D-Modells ist eine Flächenrückführung des ungeordneten Polygonnetzes. Das Modell wird aus der Polygonphase in ein topologisch konsistentes Flächenmodell überführt. Nach dem Import des ungeordneten Polygonnetzes in die Software⁸ erfolgt die halbautomatische Erkennung von charakteristischen Strukturen und Kanten am 3D-Modell. Nach der Vorgabe eines Grundgestüses erfolgt das Auffüllen der Zwischenräume. Dabei werden die Polygonflächen in NURBS-Flächen umgewandelt. Durch die halb-automatische Arbeitsweise der Software entsteht eine nur wenig brauchbare Struktur (Abb. 7). Daher erbringt dieser Ansatz ein nur ein wenig brauchbares Ergebnis bei der Datenreduktion, kann aber noch optimiert werden.

Anmerkungen

- ¹ In der Literatur wird meist der Begriff *Level of Detail* (LOD) verwendet.
- ² Entscheidend für eine flüssige Darstellung der virtuellen Szene ist die Framerate, d. h. wie viel Bilder pro Sekunde gerendert werden. Um flüssig mit einem 3D Modell interagieren zu können, müssen mindestens 15 Bilder pro Sekunde berechnet werden.
- ³ S. Kap. 3D-Dokumentation, Visualisierung digitaler Modelle der Terrakottakrieger des ersten chinesischen Kaisers Qin Shihuang, S.161–164.
- ⁴ Unter Triangulation versteht man die Umwandlung einer Punktwolke in ein Dreiecks- oder Polygonnetz. Die Qualität der Darstellung wird durch die Größe der verwendeten Dreiecke bestimmt.
- ⁵ Ein Drahtgittermodell wird im Englischen *wire frame model* oder als *mesh* genannt.
- ⁶ Ein Polygon, wörtlich „Vieleck“, kann auch aus Drei- oder Vierecken (Quads) aufgebaut sein.
- ⁷ Die Objektgeometrie bzw. die spezifischen Oberflächeneigenschaften eines 3D Modells werden auch als „Topologie“ bezeichnet. Abgeleitet vom englischen Begriff *topology* wird die Umwandlung daher auch *retopology* genannt.
- ⁸ Zur Flächenrückführung diente die Software *Geomagic Studio* in der Version 10.

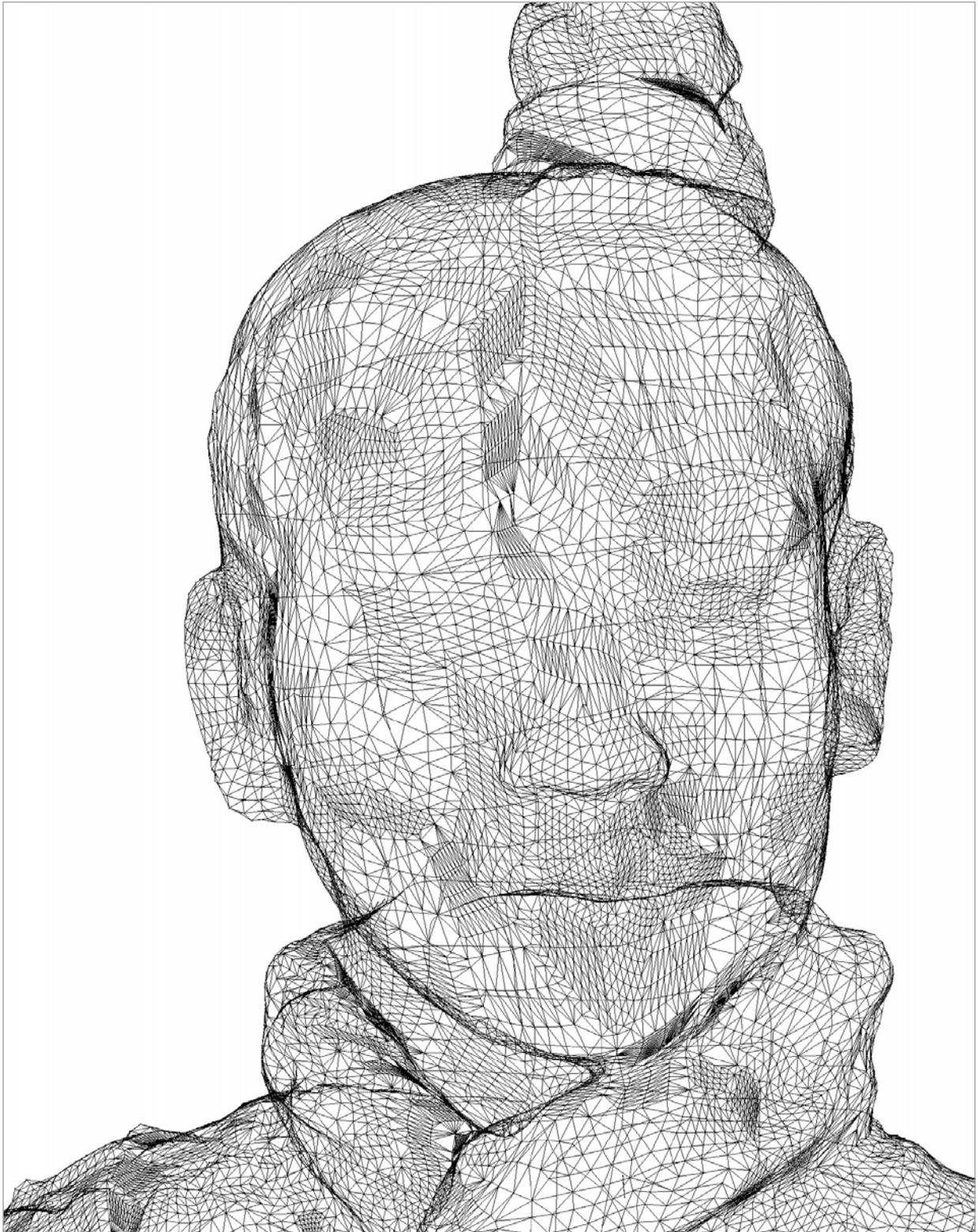


Abb. 7 | Retopology durch Umwandlung des ungeordneten Polygonmodells in ein NURBS-Modell, Verlauf der Stützlinien für die NURBS-Patches nicht optimal.

