

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

Bayerisches Landesamt für  
Denkmalpflege, Ref. Z5, Zentrallabor  
München

## **Schlussbericht 2006**

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

### **Band 2**

**„Konservierung der Polychromie der Terrakottakrieger“**

### ***Final Report 2006***

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

### ***Vol. 2***

***“Conservation of the polychromy of the Terracotta Warriors”***

Forschungsprojekt 01GWS038

Das Projekt wird finanziert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung  
(BMBF)

*Research project 01GWS038*

*The project is financed by the German Federal Ministry of Education and Research*

# Inhaltsverzeichnis

Zusammenstellung der Ereignisse 2006.....	1
Zusammenfassung der Ergebnisse 2001-06.....	5
Comparison of the two methods used for the conservation treatments on polychrome fragments of the Terracotta Army 2002 (D. Bathelt, C. Blänsdorf, 2001-02).....	9
Tests to replace PU by acrylic dispersions (C. Blänsdorf, 2001-02).....	21
New test series to replace PU by acrylic dispersions in the “PEG method” (C. Blänsdorf, D. Bathelt, Rong Bo, 2003).....	35
Colorimetrische Untersuchungen zur Stabilität der bei der Terrakottaarmee verwendeten Pigmente bei Strahlungsbelastung (D. Bathelt, C. Blänsdorf, 2003).....	43
Formation of glossy spots on fragments treated with “Plex 6803-1” and electron beam irradiation (D. Bathelt, C. Blänsdorf, 2001-02).....	49
Glossy spots – when and where do they appear, what causes them and how it is possible to avoid them (D. Bathelt, C. Blänsdorf, 2003).....	65
Tests to reduce the formation of glossy spots by extraction not polymerised consolidant from fragments treated with “Plex 6803-1” in 2003 (D. Bathelt, C. Blänsdorf, 2003).....	69
Reduktion der Menge an eingebrachtem Festiger (Zhang Zhijun, Zhou Tie, D. Bathelt, 2001-02).....	73
Untersuchungen zur Festigung der Farbfassung (D. Bathelt, 2004).....	75
Änderung der PLEX-Konzentration – Wasser als Weichmacher (D. Bathelt, 2001-02).....	79
Untersuchung gefestigter Qi-Lackschichten mittels AFM (D. Bathelt, 2001-02).....	85
Tiefenaufgelöste Verformungsmessung und Strukturanalyse an Farbschichten auf Terrakottafragmenten mit Kurzkohärenz – Speckle-Interferometrie (G. Gülker, A. Kraft, 2001-02).....	93
Untersuchungen zum Feuchteverhalten verschiedener Festigerkombinationen mittels ESPI (A. El Jarad, G. Gülker, 2003).....	109
Untersuchungen zum Ersatz von HEMA durch GMA im Festigungsmittel (B. Oginski, 2006).....	129
Zwischenbericht 2006.....	133

## Zusammenstellung der Ereignisse 2006

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

## Publikationen

Die Publikationen befinden sich im Ausstellungskatalog und in der Publikation des BMBF „Der Vergangenheit eine Zukunft geben“. Die Publikation des IIC Kongresses kann auf Wunsch in Kopie angefordert werden.

- ‘Xian – Kaiserliche Macht im Jenseits. Grabfunde und Tempelschätze aus Chinas alter Hauptstadt’. Ausstellungskatalog der Kunst- und Ausstellungshalle der Bundesrepublik Deutschland in Bonn. Philipp von Zabern, Mainz 2006. 5 Essays:

Yuan Zhongyi, Rolf Snethlage, Die Herstellung und Zerstörung der Tonkrieger des Ersten Kaisers Qin Shihuangdi, S. 165-168.

Catharina Blänsdorf, Xia Yin, Die Terrakottaarmee – Befunde und Analysen für eine originalgetreue Rekonstruktion der Farbigkeit, S. 169-173.

Sandra Bucher, Duan Qingbo, Wang Dongfeng, Ein Puzzlespiel aus Stein – Herstellung, Bergung und Restaurierung der Steinpanzer aus der Grabanlage des Qin Shihuangdi, S. 174-176.

Alexander Schmid, Daniela Bathelt, Ingo Rogner, Christoph Herm, Ulrike Ring, Zhou Tie, Zhang Zhijun, Die Erhaltung wassergesättigter Lack- und Farbschichten auf den Terrakottafiguren – Eine große Herausforderung für die Chemie, S. 177-179.

Felix Horn, Die virtuelle Retusche – Rekonstruktion verlorener Farbschichten am 3D-Modell, S. 180-184

- Objektbeschreibungen von C. Blänsdorf, Xia Yin und S. Bucher.

Sandra Bucher Fiuza, Duan Qingbo, Wang Dongfeng, Stone armor 2200 years ago: early mass production methods in China. In: Contributions to the congress ‘The Object in Context: Crossing Conservation Boundaries’, IIC, London 2006, S. 170-176.

Catharina Blänsdorf, Xia Yin, A colourful world for the Emperor’s soul: the polychromy of the terracotta sculptures at Qin Shihuang’s burial complex, In: Contributions to the congress ‘The Object in Context: Crossing Conservation Boundaries’, IIC, London 2006, S. 177-183.

- Bundesministerium für Bildung und Forschung (ed.), ‘Der Vergangenheit eine Zukunft geben. 15 Jahre deutsch-chinesische Entwicklung und Erprobung von Verfahren zur Erhaltung von Kulturgut.’ Berlin 2006. 17 Essays zu den Projekten der ‚Münchner Seite‘:

Rolf Snethlage, Hou Weidong, Die Zusammenarbeit zwischen dem Zentrum für die Erhaltung der und Restaurierung der Kulturgüter der Provinz Shaanxi und dem Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege, S. 32-35.

Rolf Snethlage, Wu Yongqi, Die Zusammenarbeit zwischen dem Museum der Terrakottaarmee und dem Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege, S. 36-43.

Catharina Blänsdorf, Qin Shihuangling, die Grabanlage des Ersten Chinesischen Kaisers, S. 44-49.

Catharina Blänsdorf, Xia Yin, Rong Bo, Die Farbfassungen der Terrakottafiguren aus der Grabanlage des Qin Shihuangdi, S. 50-63.

Daniela Bathelt, Catharina Blänsdorf, Zhou Tie, Rong Bo, Konservierung der Farbfassung der Terrakottaarmee des Ersten Chinesen Kaisers Qin Shihuangdi, S. 64-69.

Akram El Jarad, Gerd Gülker, Arne Kraft, Videoholografische Mikroskopie zur Detektion feuchtebedingter Verformungen an gefestigten Farbschichten auf den Terrakottafiguren des Qin Shihuangdi, S. 70-73.

Herbert Juling, Elektronenmikroskopische Untersuchungen an den Lackschichten, S. 74-77

Felix Horn, Meng Zhongyuan, Virtuelle Realität – Panorama- und Objektmovies von Skulpturen der Grabanlage des Qin Shihuangdi, S. 78-85.

Catharina Blänsdorf, Rupert Utz, Untersuchungen zur Terrakotta und zum Kleben der zerbrochenen Figuren aus der Grabanlage des Qin Shihuangdi, S. 86-97.

Rupert Utz, Rolf Snethlage, Stabilisierung von Lösslehmoberflächen in den Ausgrabungen der Terrakottaarmee des Qin Shihuangdi, S. 98-109.

Rong Bo, Cao Junji, Catharina Blänsdorf, Innenraummessung an Aerosolen in den Ausstellungshallen der Terrakottaarmee, S. 110-113.

Thomas Warscheid, Untersuchungen zum mikrobiellen Befall in den Gruben der Terrakottaarmee und während der Konservierung der Farbfassungen, S. 114-126.

Sandra Bucher, Wang Dongfeng, Neue Ausgrabungen in der Grabanlage des Ersten Chinesischen Kaisers: die Steinpanzergrube, S. 118-127.

Catharina Blänsdorf, Rong Bo, Xia Yin, Materialanalysen der Metallkörper und der Farbschichten der Bronzevögel, S. 128-135.

Hou Weidong, Rolf Snethlage, Die Tempelanlage Dafosi in Binxian, S. 136-149.

Catharina Blänsdorf, Ma Tao, Zhang Xiaorong, Siegfried Scheder, Die Tempelanlage Shuilu'an – Buddhistische Lehmplastik der Ming-Zeit, S. 150-161.

Jörg E.W. Fassbinder, Doris Ebner, Magnetometerprospektion in der Provinz Shaanxi, S. 162-171.

Rolf Snethlage, Catharina Blänsdorf, Xia Yin, Ma Tao, Blick in die Werkstätten, S. 172-179

- 
- Rong Bo, Lan Desheng, Catharina Blänsdorf, 秦陵 7 号坑严重锈蚀重青铜水禽分析研究 (Analyse der schwer erodierten bronzenen Wasservögel aus der Grube 7 am Mausoleum des Qin Shihuang). In: 青铜文化, 研究 *Qintong wenhua, yanjiu* 2006, vol. 4, S. 126-131.
  
  - Rong Bo, Nie Li, Catharina Blänsdorf, 秦俑彩绘两种加固方法之比较 (Vergleich der beiden Methoden zur Festigung der Polychromie der Terrakottasoldaten des Qin Shihuang). In: 博物馆学论文集 *bowuguan xuelunwenji*, November 2006, S. 292-301.

# **Konservierung der Polychromie der Terrakottakrieger: Zusammenfassung der Ergebnisse der Jahre 2001-2006**

Beata Oginski

## **Allgemeines**

Die Terrakottaarmee ist Bestandteil der enormen Grabanlage des ersten chinesischen Kaisers Qin Shihuang. Die Krieger sind ursprünglich mit einer Qi-Lackschicht grundiert und bunt bemalt gewesen, doch nach der über 2000 Jahre langen Lagerung in feuchter Erde ist der Lack mit Wasser gesättigt und teilweise zerstört. Dies hat zur Folge, dass die Lackschollen samt Farbfassung bereits wenige Minuten nach dem Ausgraben trocknen und sich dadurch von der Terrakotta ablösen.

In den letzten sechs Jahren wurde an der Optimierung zweier viel versprechender Konservierungsmethoden gearbeitet, der sog. PEG- und der EB-Methode (Polyethylenglycol- und „electron beam“-Methode). Das Prinzip beider Methoden beruht auf dem Ersatz des Wassers in der Qi-Lackschicht und der damit einhergehenden Fixierung des Lacks an die Terrakotta. Das jeweilige Festigungsmittel wird mit Hilfe von Kompressen auf die farbgefasste Terrakottaoberfläche aufgebracht. Bei der PEG-Methode wird PEG-200 mit einer PU-Dispersion (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. Der Vorteil dieser Methode ist die einfache Durchführung ohne apparativen Aufwand. Das Erscheinungsbild der gefestigten Fragmente ist jedoch dunkel und feucht und die Oberfläche zieht Staub stark an. Zur Durchführung der EB-Methode ist eine Elektronenstrahlanlage nötig, in der die zuvor mit einer Methacrylatmischung (z.B. Plex 6803-1) getränkten Fragmente durch Elektronenstrahlen gefestigt werden. Während der Bestrahlung polymerisieren die Monomere aus und fixieren dadurch die Farbfassung. Diese Methode hat den Vorteil, dass die Oberfläche nach der Behandlung hell und matt, also unverändert wirkt. Nach einigen Monaten erscheinen jedoch in vielen Fällen Glanzflecken sowie kleine Risse auf der Oberfläche der Fragmente.

Die soeben genannten Probleme sind Gegenstand der Forschung der letzten sechs Jahre gewesen und die bisherigen Ergebnisse sollen an dieser Stelle kurz zusammengefasst werden. Im Anschluss sind alle Berichte, auf die Bezug genommen wird, zu finden.

## **Optimierungsversuche der PEG-Methode**

Da PU-Filme irreversibel gebildet werden und bei Alterung zur Vergilbung neigen, wurde versucht, die PU-Dispersion durch PA (Polyacrylat) zu ersetzen, welches dauerhaft löslich bleibt und bei Bedarf mittels Kompressen entfernt werden kann. Zudem weist PA oft eine hervorragende Langzeitstabilität auf. Insgesamt wurden 14 kommerziell erhältliche PA-Formulierungen der Firmen Röhm und BASF 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<sup>1</sup>. Die besten Ergebnisse lieferten

die beiden Produkte Acronal LR 9001 und Acronal LR 6254x von BASF. Sie wurden in einer 2% wässrigen Lösung mit 30% PEG-200 sowohl auf Terrakotta-Teststücke als auch auf das Originalfragment F-012/03 appliziert<sup>1b</sup>. Nach der Behandlung war der Lack an den meisten Stellen gut an die Terrakotta fixiert und es waren keine Risse, Deformierungen oder Glanzstellen zu erkennen. Die Oberfläche wirkte zwar nicht matter oder heller als bei Fragmenten, die mit PU behandelt wurden, dennoch hat die Anwendung von PA den großen Vorteil der Reversibilität und der Langzeitstabilität.

## Optimierungsversuche der EB-Methode

Bei der EB-Methode ist die Farbfassung, die gefestigt werden soll, einer relativ hohen Strahlungsdosis ausgesetzt. Um die Methode bedenkenlos anwenden zu können, wurden die relevanten Pigmente auf ihre Stabilität gegenüber Elektronenstrahlen untersucht. Es stellte sich nach colorimetrischen Messungen heraus, dass alle Pigmente bis zu einer Energiedosis von 400 kGy unverändert bleiben<sup>2</sup>.

Ein großes Problem der EB-Methode ist das Auftreten von Glanzflecken auf den behandelten Fragmenten. Um diese zu vermeiden, wurde zunächst nach ihren Ursachen geforscht. Durch genaue Beobachtung und Dokumentation konnten einige Faktoren bestimmt werden, die starken 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, die als Katalysatoren fungieren können<sup>3</sup>. Die Flecken bestehen aus unpolymerisierten Festigerkomponenten, die mit der Zeit an die Oberfläche migrieren und dort aushärten. Eine Minimierung des nach der Bestrahlung noch flüssigen Festigers müsste demnach das Auftreten von Glanzflecken verhindern. Aus dieser Überlegung heraus wurde versucht, durch Extraktion mit Wasser die flüssigen Komponenten aus einem gefestigten Fragment zu entfernen<sup>4</sup>. Tatsächlich scheint man auf diese Weise Glanzstellen vorbeugen zu können, doch das Verfahren ist sehr aufwendig und auf große und dicke Stücke kaum anwendbar. Ein anderer Ansatz war der Versuch, in das zu festigende Fragment zunächst eine Sperrschicht einzubringen, die ein zu tiefes Eindringen der Festigerlösung verhindern sollte<sup>5</sup>. Es war jedoch weder mit Wasser noch mit hydrophoben Substanzen möglich, eine solche Sperrschicht kontrolliert aufzubauen.

„Plex 6803-1“ (Hauptbestandteil: Hydroxyethylmethacrylat, HEMA) enthält ca. 15% des Quervernetzers PEGDMA (Polyethylenglycoldimethacrylat), das aufgrund seines sehr hohen Molekulargewichtes kaum verdunstet. Diese Tatsache legte die Vermutung nahe, dass PEGDMA für die Bildung von Glanzflecken verantwortlich sein könnte, während die übrigen Bestandteile des unpolymerisierten Festigers vermutlich an der Oberfläche verdunsteten. Aus diesem Grund wurden alternative Festigerformulierungen getestet, die weiterhin HEMA als Monomer enthielten, denen jedoch leichtere Quervernetzer in geringeren Mengen zugesetzt wurden<sup>6</sup>. Auf Terrakotta-Teststücken erwies sich eine Mischung mit 7,5% EGDMA (Ethylenglycoldimethacrylat) als Quervernetzer als am besten geeignet, was jedoch durch Anwendung am Originalfragment F-014/03 nicht bestätigt werden konnte. Die Farbfassung war mäßig gut fixiert und es bildeten sich Glanzflecken. Somit war ausgeschlossen, dass diese ausschließlich auf PEGDMA zurückzuführen sind.



Das zweite große Problem der EB-Methode ist die nach einiger Zeit auftretende Versprödung und Rissbildung der gefestigten Farbfassung. Offensichtlich sind die gebildeten Polymere nicht flexibel genug. Um mehr Flexibilität zu erreichen, wurden mehrere alternative Festigerzusammensetzungen auf Glas sowie auf Terrakotta getestet. Ein erster Ansatz war der Zusatz von externen Weichmachern zur bekannten Formulierung. Hierzu wurde Wasser ausgewählt, da es der einzige gesundheitlich unbedenkliche Weichmacher ist und zudem bereits zu 20% in der Formulierung enthalten ist. Die Methode stellte sich als nicht geeignet heraus, da der Weichmacher bei klimatischen Schwankungen, wie sie in Lintong vorkommen, schnell verdunstet und das zurückbleibende Material sich dadurch verformt<sup>7</sup>. In weiteren Versuchsreihen wurden neben alternativen Quervernetzern neue Monomere getestet<sup>6,8</sup>. Höhere Homologe von HEMA, die längere Ketten besitzen, erwiesen sich aufgrund einer nicht ausreichenden Haftung an die Terrakotta als nicht geeignet<sup>8a</sup>. Das bisher beste Ergebnis in Testreihen auf Terrakottaprobe lieferte eine Mischung aus HEMA und GMA (Glycerolmethacrylat), was jedoch in weiterer Arbeit noch an Originalfragmenten bestätigt werden muss<sup>8b</sup>.

Zur Beurteilung der Festiger stellten sich neben den optischen Eindrücken zwei spezielle Analysemethoden als sehr hilfreich heraus. Zum einen liefern Messungen der Polymere mittels AFM (Atomic Force Microscopy) anhand von Höheprofilen und Kraftaufwandmessungen Informationen über strukturelle Unebenheiten sowie über die relative Flexibilität der Proben<sup>9</sup>. Die zweite Methode, ESPI (Elektronische Specklemuster Interferometrie), erlaubt Aussagen über das Verhalten der Polymerfilme bei starken Luftfeuchte- und/oder Temperaturschwankungen<sup>10</sup>.

<sup>1</sup> a) C. Blänsdorf, *Tests to replace PU-dispersion by acrylic dispersions*, 19-35, Jahresbericht **2001-02**.

b) C. Blänsdorf, D. Bathelt, Rong Bo, *New test series to replace PU by acrylic dispersions in the "PEG method"*, 13-20, Schlussbericht **2003**. c) D. Bathelt, C. Blänsdorf, *Conservation treatment on polychrome fragments of the Terracotta Army 2002, work campaign in Lintong, sep 4 to oct 21, 2002*, 6-18, Jahresbericht **2001-02**.

<sup>2</sup> D. Bathelt, C. Blänsdorf, *Colorimetrische Untersuchungen zur Stabilität bei Strahlungsbelastung der bei der Terrakottaarmee verwendeten Pigmente*, 51-56, Schlussbericht **2003**.

<sup>3</sup> a) D. Bathelt, C. Blänsdorf, *Formation of glossy spots on fragments treated with "Plex 6803-1" and EB irradiation*, 51-65, Jahresbericht **2001-02**. b) D. Bathelt, C. Blänsdorf, *Glossy spots-when and where do they appear, what causes them and how to avoid them*, 21-24, Schlussbericht **2003**.

<sup>4</sup> C. Blänsdorf, D. Bathelt, Rong Bo, Zhang Shangxin, *Tests to reduce the formation of glossy spots by extracting not polymerised consolidant from fragments treated with "Plex 6803-1" in 2003*, 45-50, Schlussbericht **2003**.

<sup>5</sup> Zhang Zhijun, Zhou Tie, D. Bathelt, *Reduktion der Menge an eingebrachtem Festiger*, 49-50, Jahresbericht **2001-02**.

<sup>6</sup> a) D. Bathelt, C. Blänsdorf, *Glossy spots-when and where do they appear, what causes them and how to avoid them*, 21-24, Schlussbericht **2003**. b) D. Bathelt, *Untersuchungen zur Festigung der Farbfassung*, 4-7, Jahresbericht **2004**.

<sup>7</sup> D. Bathelt, *Änderung der PLEX-Konzentration-Wasser als Weichmacher*, 43-48, Jahresbericht **2001-02**.

<sup>8</sup> a) D. Bathelt, C. Blänsdorf, *Comparison of the two methods used for the conservation of the polychrome fragments of the Terracotta Army 2002*, 6-18, Jahresbericht **2001-02**. b) B. Oginski, *Untersuchungen zum Ersatz von HEMA durch GMA im Festigungsmittel*, Schlussbericht **2006** (dieses Band).

<sup>9</sup> D. Bathelt, *Untersuchung gefestigter Qi-Lackschichten mittels AFM*, 36-42, Jahresbericht **2001-02**.

<sup>10</sup> a) G. Gülker, A. Kraft, *Tiefenaufgelöste Verformungsmessung und Strukturanalyse an Farbschichten auf Terrakottafragmenten mit Kurzkohärenz-Speckleinterferometrie*, 66-80, Jahresbericht **2001-02**. b) A. El Jarad, G. Gülker, *Untersuchung zum Feuchteverhalten verschiedener Festigerkombinationen mittels ESPI*, 25-44, Schlussbericht **2003**.

