

# Methoden zur Bearbeitung von ungebrannten und gebrannten Tontafeln

Carmen Gütschow

Gestern und Heute

Der Beitrag befasst sich mit der Behandlung von ungebrannten und gebrannten Tontafeln. Er gibt einen Einblick in die Entwicklung der Tontafelrestaurierung der letzten hundert Jahre und geht auf die Problematik der Restaurierung dieser speziellen Objekte ein. Ferner wird die Bergung und Behandlung auf der Grabungsstelle angesprochen. Die Arbeit konzentriert sich besonders auf das Brennverfahren zur anschließenden Entsalzung der Tafeln in deionisiertem Wasser. Bestehende Ergebnisse zur Materialzusammensetzung der Tontafeln und dem daraus resultierenden Brennverhalten werden zusammengetragen und mit einer Probereihe zum Verhalten kalkreicher Tone untermauert. Ein weiterer Schwerpunkt liegt in der Identifizierung und Entfernung der schwarzen Flecken, die sich auf zahlreichen Tafeln gebildet haben.

## *Method for treatment of unfired and fired clay tablets – Yesterday and today*

*Subject of this essay is the treatment of unfired and fired clay tablets. It gives an insight into the history of clay tablet conservation during the last hundred years discusses and the problems involved in the treatment of these objects, as well as the excavating and following treatments. The firing of clay tablets in order to facilitate subsequent desalination is a main point of research in these essays. Therefore it contains previous studies and their results to the compound of the clay and there behaviour at firing. This data was supported with a test procedure to the behaviour of chalky clay. Another main stress was the identification and the removal of the black spots present on clay tablets.*

## 1. Einleitung

Der Beitrag beschäftigt sich mit der Entwicklung der Tontafelrestaurierung der letzten hundert Jahre. Es wird auf die Problematik der Restaurierung dieser speziellen Objekte eingegangen sowie auf die Bergung und Behandlung während der Grabungsstelle.<sup>1</sup>

Seit den Ausgrabungen Ende des 19. Jahrhunderts im mesopotamischen Raum, der dem heutigen Gebiet der Süd-Ost Türkei, Nord-Ost Syriens und dem Irak entspricht, ist man bemüht, eine effektive und sichere Methode zur Restaurierung und Konservierung von ungebrannten Tontafeln zu finden.

Über die Jahrzehnte wurden verschiedene Methoden und Mittel eingesetzt, um die Tontafeln für die philologische Bearbeitung zu stabilisieren.

Heute befinden sich die großen Sammlungsarchive der Welt in Deutschland (Berlin, Jena), in Frankreich (Paris), in England (London) und in den Vereinigten Staaten (Philadelphia, Chicago), im Irak (Bagdad), im Iran (Teheran) und in der Türkei (Istanbul, Ankara).

Tontafeln waren die Schriftträger des alten Mesopotamiens, die ältesten Tafeln datieren ca. 3.200 v. Chr. Die Beschriftung erfolgte mit einem Griffel aus Schilfrohr, das in besonderer Weise zugeschnitten wurde und mit dem die Keilschriftzeichen in den feuchten Ton eingedrückt wurden.

Es gab aber auch Griffel aus Holz oder Metall. Die Keilschrift gilt als die älteste Schrift der Welt. Die Form und das Format der Tafeln sind sehr unterschiedlich, je nach Alter und Art der Texte. Die Vielfalt der Texte geht von Schülertafeln mit Schreibübungen, über lexikalische Aufzeichnungen, Listen, Bau- und Stadtplänen, Wirtschaftstexten, Hymnen bis hin zu religiösen Texten. Daher stellen sie für die Wissenschaftler altmesopotamischer Zivilisationen eine unvergleichliche Quelle dar.

Bei der Restaurierung von Tontafeln sind zwei Situationen zu betrachten. Einerseits die Bearbeitung und Betreuung der

bereits seit mehr als hundert Jahren im Museum eingelagerten Tontafelsammlungen und andererseits die heute neu ergrabenen Tafeln, die aus den Ländern nicht mehr ausgeführt werden dürfen und vor Ort auf der Grabung bearbeitet werden müssen.

Fast alle Tafeln in den Museen oder Sammlungen sind heute gebrannt. Man kann davon ausgehen, dass sie überwiegend ungebrannt gefunden wurden. In antiker Zeit war das Brennen nur bestimmten Texten vorbehalten. Es gibt aber auch unbeabsichtigt gebrannte Tafeln, zum Beispiel durch Hausbrände. Die Konservierung der Tafeln ist durch das Brennen aber keineswegs garantiert. Auch gebrannte Tafeln unterliegen weiteren Zerstörungsmechanismen und müssen fortwährend kontrolliert und gegebenenfalls erneut behandelt werden.

Die ungebrannten Tafeln sind durch das Trocknen an der Luft enorm hart geworden, selbst die jahrtausendelange Bodenlagerung haben sie erstaunlich gut überstanden. Nach ihrer Ausgrabung werden sie jedoch zu sehr empfindlichen Objekten.

Ferner muss bei der Restaurierung von Tontafeln beachtet werden, dass diese Objekte anschließend nicht in Magazinen oder Vitrinen ruhig lagern, sondern Arbeitsobjekte der Philologen sind. Sie müssen also eine ausreichende Stabilität erhalten, um einer wiederholten Handhabung standzuhalten.

## 2. Schadensursachen

Physikalische Einflüsse wie die Sprengwirkung auskristallisierender Salze sind die Hauptursache für Schäden. Je niedriger ein Tonkörper gebrannt oder – wie in den vorliegenden Fällen – überwiegend ungebrannt ist, desto mehr Wasser nimmt er auf und unterliegt damit umso leichter der Zerstörung durch gelöste Salze und Wurzelwachstum. Die Voraussetzung für das Wachstum der Salzkristalle und damit verbundene Sprengungen ist ein Wechsel der Feuchtigkeitsverhältnisse.

Der hohe Salzgehalt (Chloride, Sulfate, Carbonate) des Tons bzw. des Bodens und die veränderten klimatischen Verhältnisse nach der Ausgrabung führen zu großen Problemen. Das Kristallwachstum der Salze bedeutet für die Tafeln eine hohe mechanische Belastung. Es kommt zu Sprengungen, Abplatzungen oder abpudernden Oberflächen. Dies betrifft sowohl ungebrannte als auch gebrannte Tafeln. Aber auch im Boden bilden sich manchmal dicke Salzkrusten und Versinterungen (Abb. 1).

Die Tafel VAT 2512 (Abb. 2) zeigt ein typisches Bild kleiner Abplatzungen, welche die Oberfläche leicht pockennarbig erscheinen lassen. Oftmals sammeln sich die Salze unterhalb der Brennhaut an. Da diese Schicht dichter ist als der Kern, können die Salze diese schwerer durchdringen. Die Brennhaut besitzt meist die Stärke der Keilschriftebene, so dass diese Schicht von den Salzen in Schollen vom Kern abgedrückt wird, wie bei der Tafel VAT 8564 (Abb. 3) geschehen. Im schlimmsten Fall können die Tafeln oder Fragmente gänzlich zerfallen. Die Zerstörung durch Salze kann sehr rasch auftreten, daher ist es wichtig, dass die Tafeln gleich nach der Ausgrabung restauratorisch behandelt werden. Auch scheinbar stabile, gut erhaltene Tafeln können, unter dem Mikroskop betrachtet, Salzkristalle zeigen, die zu feinen Haarrissen führen können.

Neben dem Natriumchlorid ( $\text{NaCl}$ ) finden sich auch Natriumsulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) in Form feiner, haarförmiger Nadeln oder auch kleine Gipskristalle (Calciumsulfat,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), die oft bis in die Tonmasse hineinwachsen. Nach RATHGEN ist aufgrund der sehr geringen Wasserlöslichkeit des Gipses eine Auswirkung auf den Ton auch bei hoher Feuchte nicht zu befürchten.<sup>2</sup> Er schiebt Zerfallserscheinungen während der Lagerung auf die wasserlöslichen Salze im Ton. Während der Bodenlagerung dagegen schädigen calciumhaltige Boden-

1

Zeigt die Autorin bei der Reinigung einer gerade ausgegrabenen ungebrannten Tontafel. Die Oberfläche ist mit einer ca. 2mm starken Salzschicht bedeckt. Der linke Bereich ist bereits gereinigt, rechts sieht man die dicke Schicht, welche die Keilschrift völlig zugedeckt hat. Die Reinigung erfolgte mit einer Skalpellklinge. Ausgrabung in Assur/Irak 2001



2

Rückseite der Tontafel VAT 2512 vor der erneuten Restaurierung

wässer häufig durch die Sprengwirkung der auskristallisierten Calciumsalze. Dabei handelt es sich in der Regel um Calciumcarbonat, das aus Calciumhydroxid ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) durch Wasserzutritt carbonatisiert wurde. Die Analysen der weißen Auflagen an den Tafeln des VAM-Berlin ergaben, bis auf wenige Ausnahmen, immer Calciumcarbonat und nur selten Calciumsulfat (Gips).

### 3. Bergung

Die Tafeln sollten mit großzügig umgebendem Erdmaterial oder kleinen Sockeln entnommen werden und die Feinarbeit in der Werkstatt erfolgen. Das sie umgebende Material ist den Tontafeln meist sehr ähnlich und kann sehr hart sein, was die Freilegung oftmals erschwert. Sollten Festigungsmaßnahmen während der Freilegung nötig sein, wäre das temporäre Festigungsmittel Cyclododecan hier zu empfehlen.<sup>3</sup> Da Cyclododecan selbstständig aus dem Objekt sublimiert, muss es nicht umständlich durch Brennen oder mit Lösemitteln entfernt werden. An dieser Stelle schon mit Klebstoffen zu arbeiten kann spätere Arbeiten, wie Reinigung und richtige Positionierung der Schollen und Fragmente, erschweren.

### 4. Trocknen nach der Ausgrabung

Die Trocknungsgeschwindigkeit hängt von verschiedenen Faktoren ab, wie Größe der Oberfläche, relative Luftfeuchte und, damit verbunden, Temperatur. Setzt die Trocknung auf der Oberfläche ein, so zieht die Feuchtigkeit über die Kapillarkräfte aus dem Inneren nach außen und der Ton schrumpft. Je größer die Oberfläche ist, desto mehr Feuchtigkeit kann verdunsten. Das führt dazu, dass die Schrumpfung hier schneller abläuft als im Inneren des Objektes, mit dem Ergebnis der Rissbildung. Dieses Verhalten des Tons tritt nicht nur bei der Herstellung von Tonobjekten auf, son-

3

Vom Kern der Tontafel VAT 8564  
abgeplatzte Fragmente der Ober-  
fläche



dern auch bei frisch ausgegrabenen Objekten. Deshalb sind die Objekte unbedingt vor direkter Wärmeeinstrahlung und zu schnellem Austrocknen zu schützen. Sollte es nicht möglich sein, die Objekte umgehend in das Grabungshaus bzw. die Werkstatt zu bringen, sollten sie abgedeckt im Schatten lagern, am besten mit etwas Erde bedeckt, um ein zu schnelles Austrocknen zu vermeiden. Eine andere Trocknungsmöglichkeit ist das mehrlagige Einwickeln in Zellstoff. Dieser saugt die Feuchtigkeit nach und nach auf und die Abtrocknung erfolgt dann an den äußeren Stofflagen.

## 5. Das Brennen

Man muss sich bewusst sein, dass das Brennen von Tontafeln einen Eingriff in das Originalmaterial bedeutet, da hierbei dessen chemische und physikalische Eigenschaften verändert werden. Es entsteht ein neues, sehr sprödes Material – ein keramischer Scherben. Daher ist es wichtig, sich die Tafeln zuvor gut anzusehen, denn es ist nicht ausgeschlossen, dass bestimmte Merkmale mit dem Brand verschwinden.

### 5.1 Geschichte

Im 19. Jahrhundert wurden unzählige ungebrannte Tontafeln gefunden. Viele dieser Tafeln zerfielen in den Magazinen der Museen.

Erste Versuche, die Tafeln durch Brennen zu sichern, schlugen fehl, viele der Oberflächen lösten sich und zerfielen zu Staub. Diese Tafeln waren für die Wissenschaft verloren. Nach 1859 wurde durch den neuen Restaurator des British Museum der Brennvorgang auf Analyseergebnisse bezüglich des Natriumgehalts abgestimmt. Nach dem Brand wurden die Tafeln zur Entsalzung in destilliertes Wasser eingelegt.<sup>4</sup> Diese Tafeln haben sich bis heute erhalten, ebenso das Kernverfahren der Konservierung. Über die Jahre wurde das Verfahren jedoch immer wieder modifiziert, um die bestmöglichen Ergebnisse zu erzielen und die Schadensrate immer

weiter zu senken. Die verschiedenen Brennkurven richten sich im wesentlichen nach den Kenntnissen des allgemeinen Keramikbrandes.

In Deutschland wurden um 1900 die ersten Restaurierungsarbeiten an Tontafeln von RATHGEN durchgeführt. Mitte der 30er Jahre des 20. Jahrhunderts ging man teilweise dazu über, direkt auf den Grabungen in selbst gebauten Diesellofen zu brennen.<sup>5</sup> Die Tafeln wurden in mit Sand gefüllten Metallboxen getrocknet und anschließend in diesen gebrannt. Die Sandkiste erfüllte hier die Funktion einer Muffel, welche die Objekte vor dem direkten Kontakt mit den Flammen schützte und einen gleichmäßigen Brand bewirkte. Der Sand muss allerdings von guter Qualität und Reinheit sein, um Sinterprozesse mit den Tontafeln zu vermeiden. Heute wird in elektrischen Muffelöfen bei oxidierender Atmosphäre gebrannt. Ein Vorteil der heutigen modernen Öfen ist die genaue Einstellung und Programmierung von Temperatur und Zeit. Seit den 90er Jahren etwa ist man von der Massenbehandlung der Tontafeln zu einer individuellen Behandlung übergegangen. Es werden nur noch solche Tafel gebrannt, die unbedingt einer Entsalzung unterzogen werden müssen. Stabile Tafeln, die keine Salzausblühungen zeigen, bleiben weiter ungebrannt. Ein anderer Grund für einen Nachbrand kann das Ausbrennen alter Tränkungsmittel sein, die irreversibel sind oder auf anderem Wege nicht mehr entfernt werden können, wie z.B. Nylon.

### 5.2 Materialuntersuchung zur Modifizierung der Brennkurve

Die Tonqualität, wie Reinheit und Korngröße, kann sehr unterschiedlich sein. Meist ist der verwendete Ton mit feinem Sand durchsetzt. Der Ton mancher Tafeln wurde scheinbar nicht sonderlich aufbereitet. Darauf deuten Einschlüsse von beispielsweise Steinchen, Muscheln oder kleinen Schnecken hin. Andere dagegen sind von hervorragender, sehr feiner Tonqualität. Häckselmagerungen fanden sich nach eigenen

Beobachtungen nur in den im Altertum bewusst gebrannten Tonkörpern, wie den Prismen. Aus den Textinhalten mancher Tafeln geht hervor, dass für bestimmte Tafeln durchaus eine gewisse Tonauswahl getroffen wurde.<sup>6</sup>

Das British Museum hat 1999 ein Projekt zur Untersuchung der genauen Tonzusammensetzung durchgeführt.<sup>7</sup> Die Ergebnisse sollten zur Modifizierung der bestehenden Brennkurve von ORGAN<sup>8</sup> dienen, um Schädigungen während des Brandes weiter zu minimieren. Die schädigenden Mechanismen beim keramischen Brand sind vor allem die unterschiedliche Ausdehnung oder Schwindung sowie die Gas- und Dampfdruckentwicklung.<sup>9</sup>

Die Untersuchungen des British Museum ergaben für mesopotamische Tontafeln eine durchschnittliche Zusammensetzung von: 3% K<sub>2</sub>O, 10% MgO, 65% SiO<sub>2</sub>, 22% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In manchen Gebieten wurde eine Anwesenheit von Natrium, Eisen und Calcium in der Matrix festgestellt. Die Anzahl, Größe und Mischung der Inhaltsstoffe variierte. Überwiegend wurden feine Partikel von Quarz und Calcit gefunden. Das Calcit war zum Teil in Form von Mikrofossilien, wie zum Beispiel Muschel Einschlüssen, enthalten.

Die Materialcharakterisierung ergab, dass das Tonmaterial, aus denen die Tontafeln gefertigt wurden, überwiegend gleichen Typs ist, ein Magnesium-Aluminium-Silicat. Das Material kann am besten als ein Schlamm oder Schlick beschrieben werden. Nach THICKETT/ODLYHA handelt es sich vermutlich um angeschwemmten Ton aus Euphrat und Tigris, der sich als eine Mischung von Palygorskit und Illit bestimmen ließ.<sup>10</sup>

Untersuchungen von SCHNEIDER an Tonwaren aus Mesopotamien ergaben, dass es sich hier um so genannten Mergelton (mit ca. 10–30% CaO) handelt.<sup>11</sup> Die hohen Calcium- und Magnesiumgehalte mesopotamischer Tonrohstoffe beruhen auf der einheitlichen Geologie der arabischen Platte zwischen Taurus und dem arabischen Golf. Die tertiären und quartären Ablagerungen von Euphrat und Tigris sind hier kennzeichnend, wie auch bei den Ergebnissen von THICKETT/ODLYHA. Die Zusammensetzung der verarbeiteten Tone ist weit gehend miteinander vergleichbar.<sup>12</sup>

Der Kalkanteil verleiht dem Ton bestimmte Eigenschaften, wie eine geringere Plastizität, und beeinflusst das Brennverhalten. Laut SCHNEIDER läuft der Carbonatabbau im Brennprozess bereits bei einer Temperatur von 700°C ab.<sup>13</sup> Oberhalb 850°C kommt es zur vollständigen Zersetzung des Carbonats, wobei eine länger anhaltende Temperatur die Sinterphase unterstützt. Im oxidierenden Brand bildet sich durch das Hämatit ein rotgefärbter Scherben, bei Temperaturen um 950 bis 1000°C schlägt die Farbe dann ins Gelbe oder auch Olivgrüne um. Salze, die im Ton enthalten sind oder mit dem Anmachwasser zugefügt werden, setzen die Sintertemperaturen ebenfalls herab. Bei Temperaturen oberhalb 1100 bis 1150°C schmelzen kalkreiche Tone zu Klumpen zusammen.

Basierend auf den Materialuntersuchungen von THICKETT/ODLYHA wurden anschließend Untersuchungen zum Brennverhalten durchgeführt.<sup>14</sup> Es wurde ermittelt, bei welchen Temperaturen es zu Brennreaktionen wie Gas- und Dampfdruckentwicklungen kommt. Entscheidend war das Ergebnis, dass der Calciumcarbonatabbau bereits ab 630°C stattfand. In der Literatur finden sich diesbezüglich sehr unter-

schiedliche Aussagen, meist werden Temperaturen zwischen 800–900°C oder bei 700°C, wie SCHNEIDER, angegeben. In Verbindung mit den übrigen Tonbestandteilen scheint der Calcitabbau hier aber schon erheblich früher abzulaufen. Mit diesen neuen Erkenntnissen wurde im British Museum die alte Brennkurve modifiziert, sie beinhaltet folgende Stufen (s. Tab. 1):

- Die Wasseraustreibphase von der Raumtemperatur (RT) bis 130 °C ist wegen der Dampfdruckentwicklung als erste kritische Phase im Brennprozess erkannt worden. Daher reduzierte man die erste Brennstufe von 150°C auf 140°C und setzte die Haltezeit der Temperatur aufgrund der relativ geringen Dicke der Tontafeln von 48 h auf 24 h herab.
- Die Temperatur wird von 140°C auf 630°C erhöht. Zwischen 450 und 520°C dehydriert das chemisch gebundene Wasser, ab ca. 570°C beginnt die Scherbenbildung.
- Die zweite kritische Phase ist der beginnende Calcitabbau bei Temperaturen ab 630°C, welcher zur Entstehung von Kohlendioxid führt. Das Kohlendioxid kann zu einem inneren Druck in der Tafel führen und somit Sprengschäden bewirken. Die Endtemperatur wurde von 740°C auf 630°C herabgesetzt, dabei aber die Haltezeit der Endtemperatur auf 4 Stunden verlängert, um dem kinetischen Prozess der Tonreaktion mehr Zeit zu geben. Temperatur und Zeit ist hier entscheidend.<sup>15</sup> Seit 2000 wird dieser Brennverlauf erfolgreich im British Museum angewandt.

#### THICKETT, ODLYHA, LING – British Museum London (2000)

|          |            |           |        |
|----------|------------|-----------|--------|
| Anheizen | RT – 140°C | ca. 6–7 h | 19°C/h |
| Halten   | 140°C      | 24 h      |        |
| Erhöhen  | 140°–630°C | ca. 10 h  | 50°C/h |
| Halten   | 630°C      | 4 h       |        |
| Abkühlen | 630°C – RT | ca. 21 h  | 29°C/h |

Tab. 1:  
Brennkurve des British Museums,  
London; [THICKETT/ODLYHA u.a.  
2002]

#### EICKSTEDT – Vorderasiatisches Museum Berlin (2003)

|          |             |        |                                      |
|----------|-------------|--------|--------------------------------------|
| Anheizen | RT–150°C    | 10 h   | ca. 13°C/h;<br>oxidierender<br>Brand |
| Halten   | 150°C       | 30 h   |                                      |
| Erhöhen  | 150°–400°C  | 6 h    | ca. 42°C/h                           |
| Erhöhen  | 400°–700°C  | 5 h    | 50°C/h                               |
| Halten   | 700°C       | 0,15 h |                                      |
| Abkühlen | 700°C–400°C | 15 h   | 20°C/h.                              |
|          | 400°C–RT    |        | Ofen kühlte von<br>alleine aus       |

Tab. 2:  
Brennkurve des Vorderasiatischen  
Museums Berlin nach EICKSTEDT.  
Die Stufen zwischen 150°C und  
700°C gehen auf die Brenn-  
empfehlung für den allgemeinen  
Keramischen Brand zurück.



### 5.3 Probereihe zum Brennverhalten kalkreicher Tone

Die Probereihe meiner Arbeit sollte einige Punkte bezüglich des Brennverhaltens von kalkreichen Tonen untermauern. Vor allem ging es um die Beeinflussung des Calciumcarbonatabbaus zu Calciumoxid.

Der Ton der Probekörper wurde mit Calciumcarbonat (Kreide) bis zu einem CaO-Gehalt von 30% versetzt.<sup>17</sup> Es sollte das Brennverhalten nach der bestehenden Methode im Vorderasiatischen Museum Berlin bis 700°C (Tab. 2) mit der Brennkurve des British Museum bis 630°C verglichen werden; eine dritte Reihe sollte bis 900°C gebrannt werden, um den Kalk voll auszubrennen.

### 5.4 Ergebnis der Brennreihe

Die Farbe der Probekörper war nach den Bränden bis 630 und 700°C gleichermaßen hellrot. Bei dem 900°C Brand wurde der Scherben dunkelrot. Eine Brennschwindung (von 4 mm) konnte nur bei den Scherben der Reihe bis 900°C be-

obachtet werden, das Vergleichsstück ohne Kreide zeigte keine merkliche Schwindung. Die Festigkeit der Scherben war bei 630 und 700°C vergleichbar, beide Proben waren mit dem Fingernagel nicht mehr ritzbar. Die Proben wurden bei 900°C sehr hart und zeigten den typischen klingenden Ton eines gesinterten Scherbens.

Im Folgenden wurden einige der gebrannten Proben für 2–3 Tage in deionisiertes Wasser eingelegt. Hier wurde ein deutlicher Unterschied zwischen den 630 und 700°C Scherben sichtbar (Abb. 4). Die Proben, die bei 630°C gebrannt wurden, zeigten kaum Ausschwemmung von Calcit-Kristallen. Bei den 700°C Proben wurde eine große Menge der Ca-Verbindung ausgeschwemmt und es bildete sich ein fester weißer Schleier auf der Oberfläche. Die 900°C Proben zeigten – wie erwartet – keine Reaktion im Wasserbad.

Zusammenfassend kann also bestätigt werden, dass die 630 und 700°C Proben nach dem Brand vergleichbare Eigenschaften in Färbung, Schwindung und Härte aufweisen. Bei 900°C scheint der Kalk völlig abgebaut und im Scherben umgesetzt zu sein. Dabei hat er einen erheblichen Einfluss auf das Sinterverhalten bewirkt. Im Auslaugbad zeigte sich, dass während des Brandes zwischen 630 und 700°C eine weitere Veränderung des Scherbens stattgefunden haben muss. Dies untermauert die Untersuchungen des British Museums, dass bereits ab 630°C der Calcitabbau beginnt. Bis zu dieser Temperatur liegt das in Wasser schwer lösliche  $\text{CaCO}_3$  vor. Bis 700°C hat sich bereits  $\text{CaCO}_3$  zu CaO abgebaut. Der gebrannte Kalk (CaO) kann im Auslaugbad durch das eindringende Wasser gelöscht ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), verstärkt aus dem Scherben ausgeschwemmt und durch  $\text{CO}_2$  recarbonatisiert werden. Diese Untersu-

5–8

Die Abbildungen zeigen die Tontafel VAT 425 in den folgenden Zuständen (in Leserichtung):

5  
Vorderseite der Tontafel vor der erneuten Restaurierung, mit Wachs getränkt.

6  
Vorderseite der Tontafel nach dem Ausbrennen des Wachses.

7  
Rückseite der Tontafel nach dem Entsalzungsbad, Calciumcarbonatkristalle haben sich auf der Oberfläche niedergeschlagen.

8  
Vorderseite der Tontafel nach der Entfernung der Ca-Kristalle mit EDTA und einer Tränkung mit 5%igem Polyvinylbutyral



chungsergebnisse konnten auch anhand eines Objektes, der Tafel VAT 425 (Abb. 5–8), bestätigt werden. Die alte Wachstränkung wurde hier bis 700°C ausgebrannt, anschließend wurde die Tafel zur Entsalzung in deionisiertes Wasser eingelegt.

Die Ergebnisse bedeuten allgemein für die Restaurierung der Tontafeln, dass ein Brand bis 630°C nicht nur eine positive Auswirkung auf das Brennverhalten bezüglich der Brennschädigungen durch Gasentwicklung hat, sondern auch den Auslaugprozess dahingehend beeinflusst, dass weniger CaO im Scherben entsteht, welches später mit Feuchtigkeit reagieren und zu schädigendem Kristallwachstum führen kann. Säurebehandlungen zum Lösen von Ca-Verbindungen können so unter Umständen vermieden oder zumindest reduziert werden.

## 6. Auslaugen/Entsalzen

Das Auslaugen ist der eigentliche konservatorische Schritt. Die durch den Brand nun wasserbeständigen Tafeln werden in deionisiertes Wasser eingelegt, um die schädigenden löslichen Salze auszuschwemmen und somit späteren Abplatzungen und Sprengungen vorzubeugen.

Bereits RATHGEN beobachtete die Bildung einer schleimigen, gelartigen, farblosen Schicht auf vielen Tafeln während des Bades.<sup>18</sup> Vermutlich handelt es sich um eine algenartige Ablagerung. Der Film kann einfach mit einem weichen Pinsel entfernt werden.

Die Dauer des Auslaugens richtet sich nach dem Versalzungsgrad, der täglich vor dem Wasserwechsel mit dem Leitfähigkeitsmessgerät überprüft wird. Pendelt sich ein Wert zwischen 50 und 100 s/µm ein, kann der Prozess beendet werden. Werte gegen 0 s/µm werden nicht erreicht, da bei der Messung auch immer Minerale des Tons im Wasser mit anschlagen.

Nach der Entnahme werden die Tafeln zum Trocknen ausgelegt. Oftmals bilden sich weiße Ränder oder Flächen auf den Tafeln. Hierbei handelt es sich um Calciumcarbonat, das nun durch den Trocknungsprozess mit an die Oberfläche zieht. Diese Auflagerungen können mit einer 5–10%igen Zitronen- oder Essigsäure oder einer EDTA-Lösung entfernt werden (Abb. 8). Vor dem Einlegen der Tafeln in die Säure sollten diese mit deionisiertem Wasser voll gesogen sein. Wiederholte kurze Behandlungszeiten und Zwischenbäder in deionisiertem Wasser sind ratsam, um so für gewisse Zeit ein tiefes Eindringen der Säure zu vermeiden, d.h. sie nur im Oberflächenbereich wirken zu lassen. Anschließend werden die Tafeln in deionisiertem Wasser für einige Tage wieder neutralisiert, um Säurereste auszuschwemmen und Spätfolgen zu vermeiden.

## 7. Den schwarzen Flecken auf der Spur

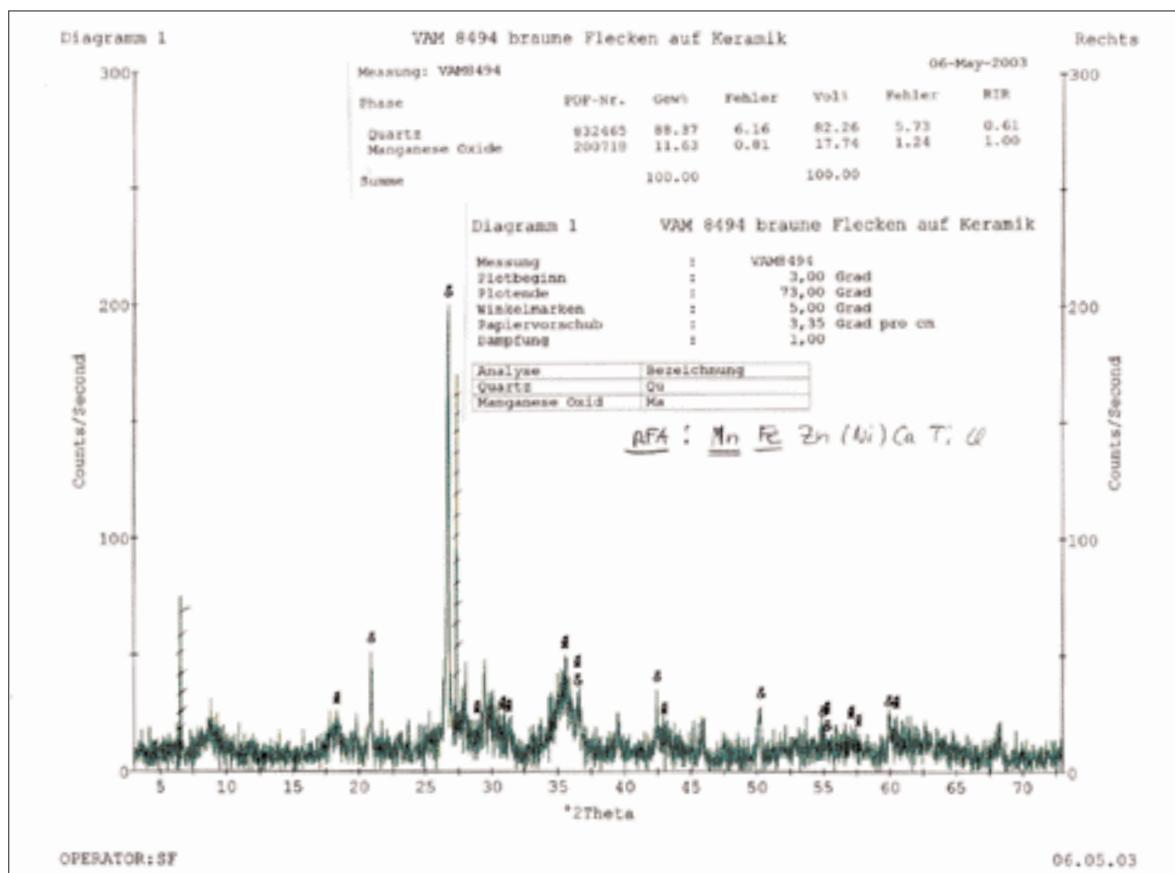
Zahlreiche Tafeln zeigen schwarzgraue Flecken auf der Oberfläche. Die Intensität ist unterschiedlich stark. Auf den ersten Blick wirken sie wie Schimmel oder Stockflecken. In Brüchen hat sich gezeigt, dass die Flecken nicht in die Oberfläche eingezogen sind, sondern lediglich auf der Oberfläche liegen. Weder die Nachbrände (700°C) noch die Auslaugbäder nehmen Einfluss auf die Flecken (Abb. 9).

Die Flecken stellen keine Schädigung dar, sie beeinträchtigen aber das Erscheinungsbild und somit die Lesbarkeit der Keilschrift zum Teil erheblich.

Obwohl das Erscheinungsbild der schwarzen Flecken an Ton- und Keramikobjekten nicht selten ist, findet sich in der Restaurierungsliteratur nichts über ihre Art oder Entstehung. Es finden sich nur kurze Bemerkungen wie: „[...] dunkle Flecken auf der Keramik, soweit es geht mechanisch entfernen, der verbleibende Rest wird mit Wasserstoffperoxyd gebleicht“<sup>19</sup> oder „[s]chwarze Flecken kann man mit Thioglycolsäure schnell und schonend entfernen“.<sup>20</sup>



9  
Nahaufnahmen von  
Manganflecken



10

Durch Röntgenfluoreszenz-Analyse konnte Mangan auf den schwarzen Flecken der Tontafeln identifiziert werden, die Untersuchungen wurden im Rathgen-Forschungslabor, Berlin, durchgeführt.

### 7.1. Untersuchung der schwarzen Flecken

Untersuchungen mittels Röntgenfluoreszenz-Analyse und Röntgenfeinstruktur-Analyse an Tontafelfragmenten sowie abgeschabter Substanz wurden im Rathgen-Forschungslabor durchgeführt und das Material als Mangananreicherung identifiziert (Abb. 10).<sup>21</sup>

Das Schwermetall Mangan (Mn) ist häufig in Verbindung mit Eisenvorkommen anzutreffen, kommt aber auch in reinen Lagerstätten vor. Im Grundwasser ist es als Spurenelement vorhanden. Im Boden liegt es oft als Braunstein (Mangan(IV)-oxid, MnO<sub>2</sub>) vor und geht mit wechselndem Grundwasserstand durch die Einwirkung der Luft in wasserlösliche, farblose Verbindungen über. Manganoxide sind sehr schwer löslich und können bereits bei schwach anaeroben Bedingungen reduziert und so gelöst werden. Dadurch wird das Mangan für Pflanzen verfügbar und kann bei Verwitterungsprozessen umverteilt werden.<sup>22</sup>

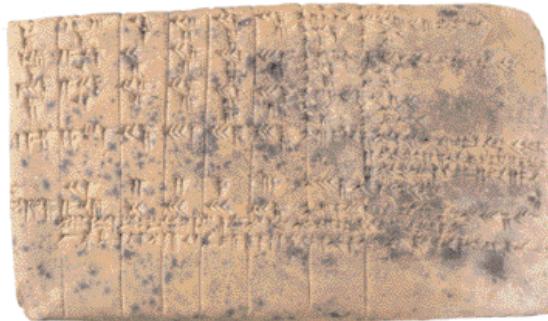
Während der Gesteinsverwitterung zu Ton verbleibt Manganoxid im Ton der primären Lagerstätte. Die Mangansalze werden vom Wasser ausgeschwemmt und als Mangan-

schaum ausgefällt. Dieser lagert sich zum Teil im Sandstein ab oder wird zu konzentriertem Erz umgewandelt.<sup>23</sup> Kommt das im Grundwasser gelöste Mangan mit Luftsauerstoff in Verbindung, oxidiert es zu einer wasserunlöslichen Form und fällt nach kurzer Zeit zu kleinen schwarzen Knollen von wenigen Millimetern aus.<sup>24</sup>

Ein Phänomen, das durch Mangan hervorgerufen wird, ist der so genannte Wüstenlack. Damit bezeichnet man die schwarzbraune Kruste aus wasserarmen Eisenoxidhydraten, Manganoxiden und Tonmineralien, die häufig Steine und Felsbrocken in Wüstengebieten überzieht. Die Bildung geschieht über einen sehr langen Zeitraum durch langsames kapillares Aufsaugen von Lösungen aus dem Gestein und anschließender Ausfällung der Mineralien auf Gesteinsoberflächen infolge starker Verdunstung unter dem trocken-heißen Klima. Ähnlich ist wahrscheinlich auch die Bildung der Manganflecken auf den Tonobjekten zu erklären. Nach der Ausgrabung ziehen die gelösten Manganverbindungen durch den Trocknungsprozess an die Oberfläche, wo sie nach einiger Zeit oxidieren und sich in Form der Flecken zeigen.

11–16

Die Abbildung zeigen die Tontafel VAT 8494 in den folgenden Zuständen (in Leserichtung):



11–12

Vorderseite und Rückseite der Tontafel vor der Behandlung der Schwarzen Flecken



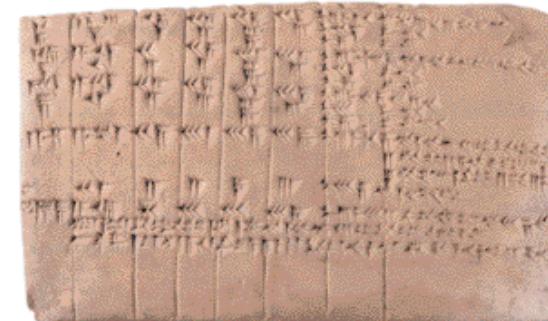
13

Die Vorderseite der Tontafel zeigt nach der Behandlung mit Thioglycolsäure keine Veränderung.



14

Rückseite der Tontafel nach der Behandlung mit Thioglycolsäure, hier erkennt man leichte Aufhellungen im rechten Bereich.



15–16

Vorderseite und Rückseite der Tontafel nach der Behandlung mit EDTA (Komplexon III). Auf beiden Seiten konnten die Flecken vollständig entfernt werden.



## 7.2 Die Entfernung der Manganflecken

Die in der Literatur angegebenen Mittel zur Entfernung der schwarzen Flecken auf Keramik, Wasserstoffperoxid und Thioglykolsäure, wurden an Tontafelfragmenten mit diesem Erscheinungsbild getestet. Das Wasserstoffperoxid (30%ig) zeigte nach der Benetzung der Flecken, auch nach längerer Einwirkzeit, keine sichtbare Reaktion bzw. Aufhellung der Flecken. Bei der Thioglykolsäure waren die Ergebnisse sehr unterschiedlich. Die Thioglykolsäure (ca. 97%ig) war im Verhältnis 1:10 mit Wasser gemischt. Der Auftrag erfolgte durch Benetzung der Flecken mit einem Pinsel. Einige Flecken verschwanden sofort mit dem Auftrag der Säure, andere konnten nach mehrmaligem Auftragen nur mehr oder minder reduziert werden oder zeigten in einigen Fällen keine Reaktion. Nach der Behandlung wurden die Tafeln über mehrere Tage, bei mehrmaligem Wasserwechsel, in deionisiertem Wasser neutralisiert, bis wieder der gleiche  $s/\mu m$  Wert wie beim Entsalzungsendpunkt erreicht war.

Es sollte ein Mittel gefunden werden, dass die Flecken schnell und zuverlässig entfernt und so wurde der Komplexbildner EDTA<sup>25</sup> mit in die Versuchsreihe aufgenommen.

Hier wurde eine 0,1 M Lösung, also 37,2 g EDTA in 1 l deionisiertem Wasser, verwendet. Die Komplexbildung ist pH-abhängig, das heißt, dass die Komplexbildung bei verschiedenen Metallen bei unterschiedlichen pH-Werten abläuft.<sup>26</sup> Da Mangan ähnliche Eigenschaften wie Eisen aufweist, wurde bei der Komplexierung von Mangan der gleiche pH-Wert (5,5) eingestellt, wie er von EMMERLING für das Eisen angegeben wurde.<sup>27</sup> Eine Beschleunigung der Komplexbildung erreicht man nach EMMERLING durch eine Erhöhung der Badtemperatur, wobei man die Temperatur bis zu 80°C steigern kann.

Das Ergebnis war in allen Fällen befriedigend, alle Flecken konnten gut entfernt oder stark reduziert werden. Abbildungen 11–16 zeigen die Beispieltafel VAT 8494 erst im Vorrzustand, dann nach dem Versuch der Thioglykol-Behandlung mit minderem Erfolg und nach einer weiteren, anschließenden Behandlung mit EDTA (Komplexon III), die dann das gewünschte Ergebnis brachte.

## 8. Klebe- und Tränkungsmittel

Nach heutigem Kenntnisstand sind die Acrylate Paraloid B-72 oder Paraloid B-44 – auf Grund einer hohen Glasübergangstemperatur (60°C) auch für den Gebrauch im Orient – sowie das Polyvinylbutyral Mowital B 30 H sehr gut für Klebungen und Tränkungen geeignet. Bei weichen Oberflächen kann ein Gemisch der Acrylate oder des Polyvinylbutyral mit der Hydroxypropylcellulose Klucel E verwendet werden. Diese Klebstoffe haben bis heute u.a. durch ihr Alterungsverhalten und ihre Klebkraft überzeugt. Mögliche Perspektiven zur Festigung bieten die noch im Test befindlichen anorganischen Polymere, wie Kieselsäure-Ethylester (Wacker Chemicals) oder Silicium-Zirkonium-Alkoxid (Frauenhofer Institut für Silicatforschung).<sup>28</sup>

## 9. Resümée

In dieser Arbeit wurden die Behandlungsmethoden und Problematik an ungebrannten und gebrannten Tontafeln zusammengetragen und nach heutigem Kenntnisstand diskutiert. Das Brennen zur konservatorischen Entsalzung ist nach wie vor das beste Verfahren zur Erhaltung dieser bedeutenden Objektgruppe. Dennoch ist von einem generellen Brennen aller Tontafeln abzusehen, da es eine Veränderung des Originalmaterials bedeutet. Es muss individuell entschieden werden, ob eine Tontafel eine Entsalzung und einen damit verbundenen Brand zur Konservierung benötigt und ob sie diese Behandlung auch verträgt. Wichtig scheint daher eine eindringliche Auseinandersetzung mit den Risiken des Verfahrens, um hier Schädigungen durch zu hohe Temperaturen und zu schnelle Temperatursteigerungsraten zu vermeiden. Wie die Untersuchungen des British Museum gezeigt haben, ist für ein anschließendes Entsalzungsbad ein Brennverfahren bis 630°C ausreichend. Wie anhand eigener Proben gezeigt werden konnte, wirkt sich diese reduzierte Temperatur positiv auf das Entsalzungsbad aus. Da es bis 630°C noch nicht zum Abbau des Calciumcarbonats zum Calciumoxid gekommen ist, bleibt die im Wasserbad folgende Löschung des Kalks und somit auch der Recarbonatisierungsprozess aus, welcher zu Sprengungen und Abplatzungen führen kann.

Ferner konnten die auf den Tontafeln feststellbaren schwarzen Flecken als Mangananreicherungen identifiziert werden. Für die Entfernung hat sich EDTA (Komplexon III) gegenüber der Thioglykolsäure, als ein zuverlässiges Mittel erwiesen.

Dipl.-Rest. Carmen Gütschow  
Erich-Weinert-Straße 5  
10439 Berlin

## Anmerkungen

- 1 Der Beitrag geht aus der Diplomarbeit hervor: Gütschow Carmen, Methoden zur Bearbeitung von ungebrannten und gebrannten Tontafeln – Gestern und Heute. Diplomarbeit FHTW Berlin, Berlin 2003
- 2 RATHGEN 1926, S. 14 ff.
- 3 GELLER/HIBY 2000
- 4 PALLIS 1956, S. 312
- 5 DELOUGAZ 1933, S. 39–57
- 6 GESCHE 2001, S. 154–155
- 7 THICKETT/ODLYHA 1999, S. 809–815
- 8 ORGAN 1960
- 9 THICKETT/ODLYHA 1999, S. 810
- 10 THICKETT/ODLYHA 1999, S. 810 f.
- 11 SCHNEIDER: frdl. E-Mail Mittig. 2003
- 12 SCHNEIDER 1994, S. 101
- 13 SCHNEIDER 1994, S. 103 und SCHNEIDER 2002, S. 11
- 14 THICKETT/ODLYHA 1999, S. 812–814 und THICKETT/ODLYHA u.a. 2002, S. 4–9
- 15 THICKETT/ODLYHA u.a. 2002, S. 6 f.
- 16 THICKETT/ODLYHA u.a. 2002
- 17 Ein leicht schamottthalziger Ton wurde mit Calciumcarbonat in Form von Kreide versetzt. Um einen Gehalt von 30% CaO nach dem Brand zu erreichen, wurde bedacht, dass  $\text{CaCO}_3$  ein Molekulargewicht von 100 g besitzt und 44 g davon als Fritteverlust ( $\text{CO}_2$ ) entweichen. Im Scherben verblieben somit 56 g CaO. Die  $\text{CaCO}_3$  Zugabe muß also entsprechend ca. 54% betragen, um einen Anteil von 30% CaO zu erhalten.
- 18 RATHGEN 1926, S. 85 f.
- 19 RIEDERER 1977, S. 78
- 20 WIHR 1977, S. 91
- 21 Für die Untersuchungen der Proben sei Prof. Dr. Riederer und seinem Team des Rathgen-Forschungslabors gedankt.
- 22 JASMUND/LAGALY 1993, S. 77 u. WILLMES 1993, S. 417 f.
- 23 HAMER 1990, S. 219
- 24 <http://www.der-brunnen.de> (31.05.2003)
- 25 Ethyldiamintetraessigsäure, Handelsname Komplexon III, Molekulargewicht 372,25 g.
- 26 EMMERLING 1969, S. 3
- 27 EMMERLING 1969, S. 3
- 28 BRADLY/SHASHOUA u.a. 1999, S. 770–776

## Literatur

- BATEMAN 1966: C. A. Bateman, The treatment of cuneiform tablets in the British Museum. In: *Preservation and Reproduction of Clay Tablets and Wall Paintings*. (=Colt Archaeological Institute Monograph. 3) London 1966, S. 12–17
- BRADLEY/SHASHOUA u.a. 1999: S. Bradley, Y. Shashoua u.a., A novel inorganic polymer for the conservation of ceramic objects. In: *Preprints of the 12th Triennial Meeting of ICOM-CC*, Lyon. Hrsg. v. James and James, London 1999, S. 770–776
- DELOUGAZ 1933: P. Delougaz, The Treatment of Clay Tablets in the Field. In: *Studies in Ancient Oriental Civilization* 7, 1933, S. 39–57
- EMMERLING 1969: J. Emmerling, Die Verwendung von Komplexon III in der Museumswerkstatt. In: *Arbeitsblätter für Restauratoren* 1, 1969, S. 3
- GELLER/HIBY 2000: B. Geller, G. Hiby, Flüchtige Bindemittel in der Papierrestaurierung sowie Gemälde- und Skulpturenrestaurierung. (=Kölner Beiträge zur Restaurierung und Konservierung von Kunst- und Kulturgut 10) München 2000
- GESCHE 2001: P. D. Gesche, Schulunterricht in Babylon im ersten Jahrtausend v. Chr. (= Alter Orient und Altes Testament, Veröffentlichungen zur Kultur und Geschichte des alten Orients und des alten Testaments 275) Münster 2001
- HAMER 1990: F. Hamer, Lexikon der Keramik und Töpferei: Material, Technik, Geschichte. Augsburg 1990
- JASMUND/LAGALY 1993: K. Jasmund, G. Lagaly [Hrsg.], *Tonminerale und Tone: Struktur, Eigenschaft, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt*. Darmstadt 1993
- ORGAN 1960: R. M. Organ, The Conservation of Cuneiform Tablets. In: *British Museum Quarterly*, XXIII, 2, 1960–61, S. 52–58
- PALLIS 1956: S. A. Pallis, *The Antiquity of Iraq, A Handbook of Assyriology*. Copenhagen 1956
- RATHGEN 1926: F. Rathgen, *Handbücher der Staatlichen Museen zu Berlin. Die Konservierung von Altertumsfunden 1 – Stein und steinartige Stoffe*. 3. Aufl. Berlin/Leipzig 1926, S. 84–103
- RIEDERER 1977/78: J. Riederer, Kunst und Chemie – das Unersetzliche bewahren. (=Ausstellung der Staatlichen Museen Preußischer Kulturbesitz. Oktober 1977 – Januar 1978) Berlin 1977/78
- SCHNEIDER 1994: G. Schneider, Rohstoffe und Brenntechnik von Keramik in Nordmesopotamien. In: *Handwerk und Technologie im Alten Orient: ein Beitrag zur Geschichte der Technik im Altertum*. (= Internationale Tagung, Berlin, 12.–15. März 1991 / SMPK Berlin, Vorderasiatisches Museum), hrsg. R.-B. Wartke, Mainz 1994, S. 99–109
- SCHNEIDER 2002: G. Schneider, Scherben, nichts als Scherben? – Keramikscherben im archäometrischen Labor. In: *Alter Orient aktuell* 3, Juli 2002, S. 8–15
- THICKETT/ODLYHA 1999: D. Thickett, M. Odlyha, Playing with fire – characterisation of clay types used to fabricate cuneiform tablets and their thermal behaviour during firing based conservation treatments. In: *Preprints of the 12th Triennial Meeting of ICOM-CC*, Lyon, hrsg. v. James and James, London 1999, S. 809–815
- THICKETT/ODLYHA u.a. 2002: D. Thickett, M. Odlyha, D. Ling, An improved firing treatment for cuneiform tablets. In: *Studies in Conservation* 47/1, 2002, S. 1–11
- WIHR 1977: R. Wihr, *Restaurieren von Keramik und Glas*. München 1977, S. 94

## Abbildungsnachweis

- Abb. 1 Dr. Peter A. Miglus, Ausgrabungsleiter Assur 2001  
 Abb. 2–9, 11–16 Carmen Gütschow  
 Abb. 10 Rathgen-Forschungslabor, Berlin