

1991 - 95 年度的早期修复工作

由于兵马俑在挖掘过程中和出土之后由湿变干，所以彩绘层受到极大的破坏。失水导致长年累月在潮湿状态下埋藏的漆层和彩绘层，在数分钟之内，成块地从陶俑表面翘起并有剥落的危险（图 1-2，彩图 XV，1-4，彩图 XVI，9-11）。正因为对残片的最大威胁出现在挖掘出土之际，所以尚在发掘阶段，即须采取第一步保护措施。发掘工作自 1989 年以来中断，挖掘出土的只是那些于保护和研究工作十分必要的残片，这些残片出土后，保存在大约为 100% 的相对湿度的环境下。在慕尼黑，彩绘残片保存在有蒸馏水的恒湿器里¹（图 4）。要想获得成功的保护技术，认识和正确判断老化现象和破坏原因至关重要。了解这些问题的第一步，在于仔细观察彩绘层的结构及其保护，在于研究兵马俑和彩绘的材料构成、材料特性以及制造尤其是加工工艺。

彩绘材料出土后，将遭遇气候的急剧变化，在这种情况下，它有何反应，了解这一点具有特别的意义。选入试验的残片附不同的彩绘，说明彩绘层结构不同（图 3），因此，造成破坏的形式亦不同（图 5）。这些取决于底色层的层数，层的厚度、颜料的选择和上面的覆土。由于各种因素的影响——以前的焚烧，上面覆土材料的更换——颜色和粘合剂此外业已发生变化或分解，彩绘层（粘合剂）的有机成分已很难或几乎无法证实。

兵马俑施彩残块在出土时还非常潮湿。仅仅由于数百年的土压力之缘故，今天在大多数情况下，彩绘层与上面覆土的附着力比它与兵马俑残片的附着力还要强。由于地下含水量高，在大约 2000 年之后，材料组成已发生变化。今天，漆底色中已贮藏有水，也就是说，水已成了以东亚漆所打底色的组成部分。彩绘遭到的破坏，规纳起来有以下四点：

体积缩减和双层底色层中的张力

对气候变化最敏感的是漆²打的双层底色。干燥失水首先造成底色的体积缩减和它的破裂（早缩裂式的细裂纹），底色碎块随后急剧隆起并脆化。图 5 显示

1 Vgl. CRISTINA THIEME/CHRISTOPH HERM, *Katalog der Fragmente, 1991-1996*, in diesem Arbeitsheft.

*

1 See CRISTINA THIEME/CHRISTOPH HERM, *Catalogue of Fragments, 1991-1996*, in this publication.

2 The scientific investigations detected East Asian lacquer not only in the ground but also in the paint and in the soil. How components of the binding media could migrate out of the ground remains unclear.

*

1 参阅本集蒂美合作试验的残片编目 1991-1996。

2 自然科学研究不仅在底色中、而且在彩绘和土中也证实有东亚漆。粘合剂组成成分究竟如何能从底色中迁移出，尚不清楚。

Abb. 1-2. Fragment 002-1991 mit schadhafter Lackgrundierung und Resten der abfallenden Malschicht vor der Behandlung

Fig. 1-2. Fragment 002-1991 before treatment with damaged lacquer ground and remnants of the detaching paint layer

图 1-2. 处理前的残片 002-1991，漆底色已遭破坏，附正在剥落的残留彩绘层。



Erste Konservierungsarbeiten 1991-95

Initial Conservation Work 1991-95

Da die Tonfiguren während und nach der Ausgrabung austrocknen, sind die Farbfassungen höchst gefährdet. Die Wasserabgabe führt dazu, daß die über Jahrhunderte feucht gelagerten Lack- und Farbschichten in Minutenschnelle schollenförmig von der Terrakottaoberfläche aufstehen und abzufallen drohen (Abb. 1-2, Farbtaf. XV, 1-4 und XVI, 9-11). Da die größte Gefährdung der Fragmente direkt bei der Ausgrabung auftritt, müssen die ersten Konservierungsmaßnahmen noch während der Bergung erfolgen. Seit 1989 sind die Grabungsarbeiten unterbrochen. Nur die für die Forschungsarbeiten über die Konservierung der Farbfassung notwendigen Fragmente werden ausgegraben und bei einer relativen Luftfeuchte von ca. 100 % aufbewahrt. In München wurden die polychromen Bruchstücke daraufhin in Exsikkatoren mit destilliertem Wasser gelagert (Abb. 4).¹

Für erfolgreiche Konservierungstechniken sind Kenntnisse und korrekte Beurteilung von Alterungsphänomenen und Schadensursachen wesentlich. Der erste Schritt, sich solchen Fragestellungen zu nähern, besteht in der genauen Beobachtung des Malschichtaufbaus und dessen Erhaltung, in der Erforschung der Materialzusammensetzung, der Materialeigenschaften sowie der Herstellungs- bzw. Verarbeitungstechniken von Tonfiguren und Polychromie.

Von besonderer Bedeutung sind Erkenntnisse zum Verhalten der Malmaterialien gegenüber extremen Klimaänderungen, wie sie bei der Ausgrabung auftreten. Die verschiedenen Farbfassungen an den untersuchten Fragmenten verweisen auf einen unterschiedlichen Malschichtaufbau (Abb. 3) und deswegen

2



The polychromy on the clay sculptures is highly endangered because the figures dry out during and after excavation. The release of water causes the layers of lacquer and pigment, which had been resting in a moist environment for centuries, to raise up in patches from the terracotta surface within minutes and threaten to fall off (fig. 1-2, colour plate XV, 1-4 and XVI, 9-11). The greatest danger to the fragments occurs at the moment of excavation, so initial conservation work must already take place at that time. Excavation work has been at a halt since 1989; only the fragments necessary for conservation research efforts are being excavated and stored at a relative humidity of c. 100 %. In Munich the polychrome fragments are stored in exsiccators with distilled water (fig. 4).¹

Successful conservation techniques must be based on knowledge of and correct judgements about aging phenomena and the causes of damage. The first step in the approach to such problems is exact observation of the build-up and preservation of the paint layers, combined with research into the composition and properties of the materials and into the techniques used to produce the clay figures and their polychromy.

Findings on the behavior of the paint materials during extreme changes in climate, such as those caused by excavation, are of special importance. The various polychrome schemes on the fragments that have been studied indicate that the paint layers are built up differently (fig. 3) and thus also exhibit different types of damage (fig. 5). The damage depends on the number of layers of ground, the thickness of the layers, the type of pigments and the soil that adheres to the fragments. Moreover the pigments and the binding media have changed or decomposed during exposure to various factors (early pillaging, changing soil materials on top the figures); the organic components of the paint layer (binding media) can be identified only with difficulty or not at all.

At the time of excavation the painted fragments of the clay warriors are very moist. Because of centuries of pressure from the soil, in most cases there is a stronger adhesion of the pigment layers to the soil on top of them than to the terracotta fragments. The composition of the materials has changed after c. 2000 years because of the high water content of the soil: the water is now deposited in the lacquer and has more or less become a component of the ground layer, which is made of East Asian, or qi, lacquer. The damages to the polychromy can be summarized under the following four headings:

Shrinkage and Tensions in the Two-Layer Lacquer Ground

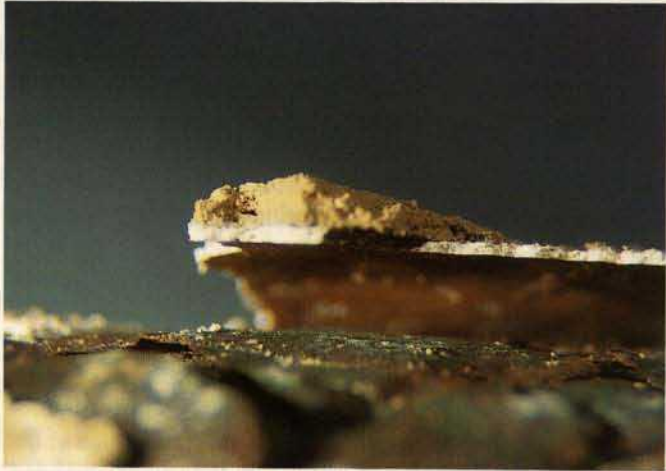
The two-layer ground made of qi lacquer is the most sensitive to changes in climate.² The release of water during drying first



△ 1



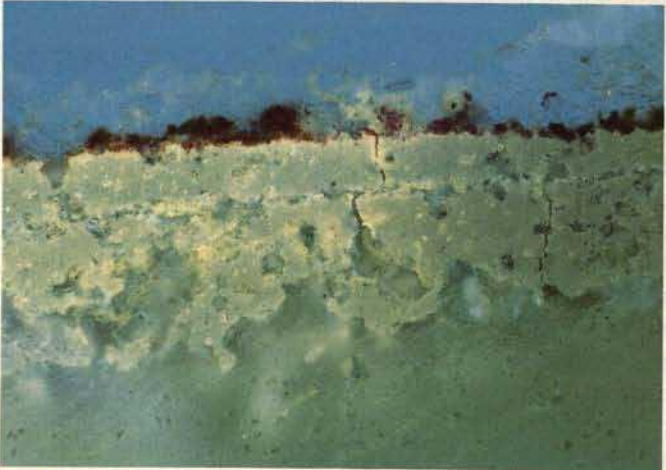
2 △



△ 3



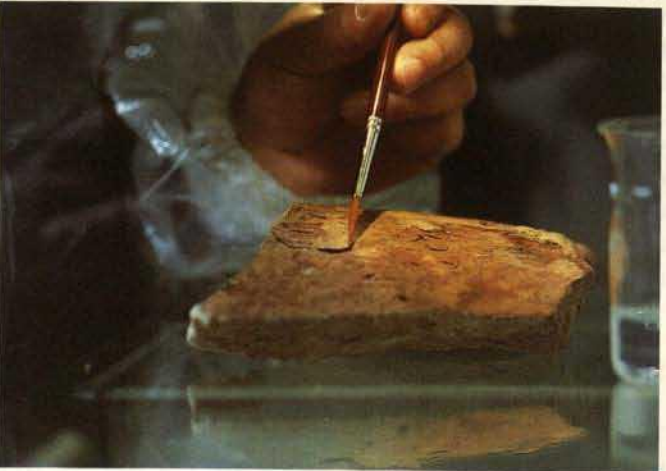
4 △



△ 5



6 △



7 ▽



▽ 8



△ 9



▽ 13

10 △



△ 11

12 ▽



Farbtafel XV

1. Fragment 006–1991 (linke Hand) im Exsikkator bei 99 % rF
2. Detail von Fragment 006–1991 vor der Behandlung; aufstehende Lackschichten, die Farbfassung ist bereits abgefallen
- 3-4. Fragment 003–1991 (Fragment eines Daumens), aufstehende Malschichtschollen mit aufliegender Erde; die Grundierung haftet noch an der Terrakotta
5. Querschliff CS7, zweischichtig aufgebaute Lackgrundierung mit Resten der Farbfassung (Fragment 004–1996, 200fache Vergrößerung, UV)
6. Fragment 002.2–1992; die "Auswanderung" von Lackbestandteilen in die Malschicht (Inkarnat) wird sichtbar durch die dunklen Punkte in der pigmentierten Schicht (500fache Vergrößerung)
- 7-8. Fragment während der Malschichtfestigung in der Klimakammer bei 99 % rF

Farbtafel XVI

9. Detail von Fragment 002–1991 vor der Behandlung; aufstehende Lackschichten mit Resten der Farbfassung
10. Detail von Fragment 007–1992 während der Behandlung der Farbfassung: Die Lackschicht hebt sich ab, rollt sich auf und reißt die Terrakottaoberfläche mit
11. Detail von Fragment 002–1991 vor der Behandlung; aufstehende Lackschichten mit Resten der Farbfassung
- 12-13. Herr Zhou Tie bei der Festigung der Fragmente in der Klimakammer

Colour Plate XV

1. Fragment 006–1991 (part of a left hand) in the desiccator at 99 % rh
2. Detail of fragment 006–1991 before the conservation treatment; raised up layers of lacquer; the pigment layer is already lost
- 3-4. Fragment 003–1991 (part of a thumb), raised up patch of the paint layer with soil on it; the ground layer still adheres to the terracotta
5. Cross section CS7; double layer of lacquer with remnants of the pigment layer (fragment 004–1996, 200 times magnified, UV light)
6. Fragment 002.2–1992; the 'migration' of lacquer components into the paint layer (flesh color) is visible in the 'dark spots' in the pigmented layer (500 times magnified)
- 7-8. Terracotta fragment during consolidation of the paint layer in the climatic chamber at 99 % rh

Colour Plate XVI

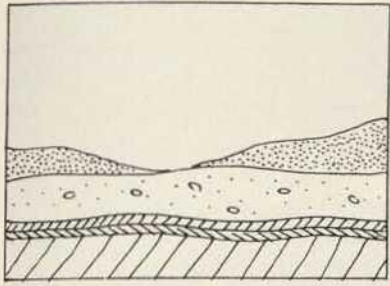
9. Detail of fragment 002–1991 before the conservation treatment; raised up layers of lacquer with remnants of the pigment layer
10. Detail of fragment 007–1992 during the treatment of the polychromy: The lacquer layer is detaching, rolling in and tears off the surface of the terracotta
11. Detail of fragment 002–1991 before the conservation treatment; raised up layers of lacquer with remnants of the pigment layer
- 12-13. Zhou Tie during the conservation treatment of the fragments in the climatic chamber

彩图 XV

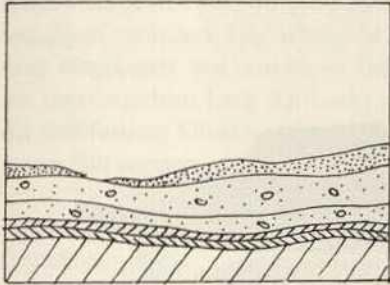
1. 残片 006–1991 (左手) 在干燥器内, 99%相对湿度
2. 残片 006–1991 处理前; 翘起之漆层, 彩绘已脱落
- 3-4. 残片 残片 003–1991 (手指残片) 翘起之彩绘层, 上附有覆土层; 底土层仍附在陶体上
5. 横断面磨片 CS7(残片 004–1996, 放大 200 倍, 紫外线): 底土层的不同结构明晰可辨
6. 残片 002.2–1992; 通过着色层的"暗点"(放大 500 倍) 可见漆的成分"迁移"到彩绘层里(肉色)
- 7-8. 在空调箱内 99%相对湿度条件下作彩绘层加固之残片

彩图 XVI

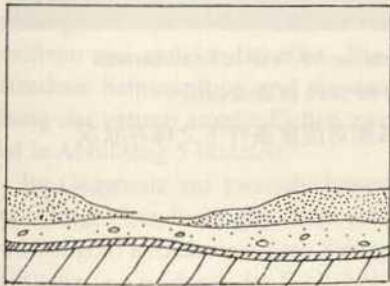
9. 残片 002–1991 处理前; 附带彩绘层之漆层翘起
10. 残片 007–1992 处理中; 漆层突起, 卷曲, 附带地将陶体表面撕裂
11. 残片 002–1991 处理前; 附彩绘层的漆层翘起
- 12-13. 周铁在空调箱内进行残片加固工作



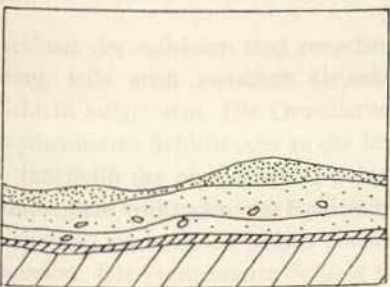
1. Zweischichtige Grundierung, einschichtige Farbschicht
Two-layer ground; single paint layer
 双底色层: 单彩绘层
- 3 Erde (Überzug?) / soil (coating?) / 覆土层
- 2 pigmentierte Schicht / pigmented layer / 彩绘层
- 1 b obere Grundierungsschicht / upper ground layer / 上底色层
- 1 a untere Grundierungsschicht / lower ground layer / 下底色层
- 0 Terrakotta / terracotta / 陶体



2. Zweischichtige Grundierung, zweischichtige Farbschicht
Two-layer ground; two-layer paint
 双底色层: 双彩绘层
- 3 Erde (Überzug?) / soil (coating?) / 覆土层
- 2 b pigmentierte Schicht / pigmented layer / 彩绘层
- 2 a pigmentierte Schicht / pigmented layer / 彩绘层
- 1 b obere Grundierungsschicht / upper ground layer / 上底色层
- 1 a untere Grundierungsschicht / lower ground layer / 下底色层
- 0 Terrakotta / terracotta / 陶体



3. Einschichtige Grundierung, einschichtige Farbschicht
Single ground layer; single paint layer
 单底色层: 单彩绘层
- 3 Erde (Überzug?) / soil (coating?) / 覆土层 (涂层?)
- 2 pigmentierte Schicht / pigmented layer / 彩绘层
- 1 Grundierungsschicht / ground layer / 底色层
- 0 Terrakotta / terracotta / 陶体



4. Einschichtige Grundierung, zweischichtige Farbschicht
Single ground layer; two-layer paint
 单底色层: 双彩绘层
- 3 Erde (Überzug?) / soil (coating?) / 覆土层
- 2 b pigmentierte Schicht / pigmented layer / 彩绘层
- 2 a pigmentierte Schicht / pigmented layer / 彩绘层
- 1 Grundierungsschicht / ground layer / 底色层
- 0 Terrakotta / terracotta / 陶体

Abb. 3. Maltechnischer Aufbau der Farbfassung

Fig. 3. Structure of the polychromy

图3. 彩绘层的层次结构

了因失水而产生的收缩和极度敏感的双层底色随后的隆起。³

与双层底色相反，单层底色太薄，所以不至于产生较大的张力（隆起）。单层底色的收缩可以通过产生的细裂纹来辨认。兵马俑绝大部分涂的是双层底色。

附着力和内聚力的损失

陶俑和底色之间的附着力，部分底色和着色层之间的附着力均有损失。底色不是附着在着色层，就是附着在陶俑表面。

着色层之内，不再存在任何内聚力；在潮湿的环境下，经过 2000 年的埋藏，粘合剂要么分解了，要么迁移了。除湿后，着色层轻触便掉粉渣，不然就是附着在覆土上。

彩绘层表面与覆土的牢固附着

彩绘层表面与粘土材料附着。在多数情况下(大约 80 %)，彩绘层作为“反面印迹”附着在周围土壤上。这些彩绘层（即“反面印迹”可与壁画中的“粘扯法”（“Strappo”）相比）应重新回粘到陶俑表面。另外，应去掉彩绘层表面的粘土。

彩绘的褪色

根据中方同事的观察，有些彩绘一出土便褪色。要对见光的彩绘层做有系统的检查，以便澄清是色彩褪色变白了，还是深部光减少了。

保护方案

制定初期保护方案，首要的出发点是搞清底色对除湿的极强反应。一方面要稳固底色层，防止它失水时体积收缩，另一方面要改善尤其是恢复整个彩绘的附着力和聚合力。彩绘加固后，要达到可用手触摸的牢固程度，接着要把打碎的兵马俑拼接起来。要将分离的彩绘层（“反面印迹”）重新固定到兵马俑的表面。另外要开发一门技术，用它既能将彩绘层上的覆土去掉，又能在最大程度上保护其原始的老化表面。

彩绘受到不同性质的破坏，决定了要采取不同的保护措施。作为保护方案的基础，我们研究了以下问题：

- 了解彩绘在缓慢除湿过程中的反应；
- 对底色做整体固定，防止失水时体积收缩；
- 开发一种适宜的除湿技术；
- 恢复底色和着色层之间以及底色和陶俑表面之间的附着力；



Abb. 4. Lagerung der Fragmente bei 99 % rF in Exsikkatoren
Fig. 4. Storage of fragments at 99 % rh in desiccators

图 4. 残片在干燥器中 99%相对湿度条件下之保存状况

2 Die naturwissenschaftlichen Untersuchungen wiesen ostasiatischen Lack nicht nur in der Grundierung nach, sondern auch in der Fassung und in der Erde. Noch ist unklar, wie eine Auswanderung von Bindemittelbestandteilen aus der Grundierung erfolgen konnte.

3 Vgl. CRISTINA THIEME, *Zur Farbigkeit der Terrakottaarmee*, in diesem Arbeitsheft.

*

3 See CRISTINA THIEME, *On the Polychromy of the Terracotta Army*, in this publication.

*

3 参阅本集蒂美东亚漆 - 兵马俑彩绘的底色材料一文。

auch auf unterschiedliche Schadensformen (Abb. 5). Diese hängen von der Anzahl der Grundierungsschichten, der Schichtdicke sowie der Pigmentauswahl und von der darauffliegenden Erde ab. Durch unterschiedliche Einflüsse – frühe Brandschätzung, wechselndes aufliegendes Erdmaterial – haben sich darüber hinaus die Farb- und Bindemittel verändert oder zersetzt. Die organischen Bestandteile der Malschicht (Bindemittel) sind somit schwer oder kaum noch nachweisbar.

Die gefaßten Bruchstücke der Tonkrieger sind bei der Bergung sehr feucht. Allein wegen des jahrhundertelangen Erdendrucks besteht heute in den meisten Fällen eine höhere Haftung der Farbschichten zu der aufliegenden Erde als zu den Terrakotta-Bruchstücken. Durch den hohen Wassergehalt des Erdreiches haben sich nach ca. 2000 Jahren die Materialzusammensetzungen verändert: Das Wasser ist heute in die Lackgrundierung eingelagert und sozusagen Bestandteil der Grundierung aus ostasiatischem Lack (Qi-Lack) geworden. Die Schäden an der Farbfassung können unter folgenden vier Punkten zusammengefaßt werden:

Volumenschwund und Spannungen in der zweischichtigen Grundierung

Die empfindlichste Schicht hinsichtlich Klimaänderungen ist die zweischichtige Grundierung aus Qi-Lack.² Die Wasserabgabe bei der Trocknung verursacht zuerst einen Volumenschwund und ein Zerreißen der Grundierung (frühschwundrißartiges Craquelé) und danach eine Bildung von stark verwölbten und spröden Schollen. Die durch Wasserabgabe entstandene Schrumpfung und die danach aufgetretene Verwölbung der extrem empfindlichen zweischichtigen Grundierung ist in Abbildung 5 skizziert.³

Im Gegensatz zur zweischichtigen Grundierung ist die einschichtige Grundierung zu dünn, um größere Spannungen (Verwölbungen) aufzubauen. Eine Schrumpfung der einschichtigen Grundierung ist durch das Entstehen von feinen Craquelérisen erkennbar. Überwiegend sind die Tonsoldaten mit der zweischichtigen Grundierung versehen.

Adhäsions- und Kohäsionsverluste

Verluste der Adhäsion sind zwischen Terrakotta und Grundierung, teils auch zwischen Grundierung und pigmentierter Schicht aufgetreten. Die Grundierung bleibt entweder an der pigmentierten Schicht oder an der Terrakottaoberfläche haften.

Innerhalb der pigmentierten Schicht sind keine Kohäsionskräfte mehr vorhanden; das Bindemittel ist bei der 2000jährigen Lagerung im feuchten Milieu entweder abgebaut oder ausgewandert. Die pigmentierte Schicht pudert nach der Entfeuchtung bei leichter Berührung ab oder bleibt an der aufliegenden Erde haften.

Feste Haftung der aufliegenden Erde an der Malschichtoberfläche

An der Malschichtoberfläche haftet das Lehmmaterial. In den meisten Fällen (ca. 80 %) bleibt die Malschicht als „Negativabdruck“ an der umgebenen Erde haften. Diese Malschichten (also der „Negativabdruck“, vergleichbar etwa mit dem „Strappo“-Verfahren bei der Wandmalerei) sollen wieder auf die Terrakottaoberfläche zurückgebracht und verklebt werden. Ferner ist der Lehm von der Malschichtoberfläche zu entfernen.

causes a decrease in volume and ruptures in the ground (shrinkage-induced craquelure), followed by formation of severely buckled and brittle areas. The shrinkage caused by the release of water and the subsequent buckling of the extremely sensitive two-layered ground are sketched in figure 5.³

In contrast to the lacquer ground that was applied in two layers, where the lacquer is only one layer the ground is too thin to build up greater tensions (buckling). A shrinkage of the single-layered ground is discernible by the development of a fine craquelure. The clay warriors are mainly covered with a two-layered ground.

Loss of Adhesion and Cohesion

Loss of the adhesion occurs between the terracotta and the ground, and sometimes also between the ground and the pigment layer. The ground remains attached either to the pigment layer or to the terracotta surface.

There is no longer any cohesive force within the pigment layer; after 2000 years in a moist environment the binding media have either decomposed or have migrated. After dehumidification the pigment layer powders off if touched lightly or remains attached to the soil that covered it.

Firm Adhesion of the Surrounding Soil to the Paint Layer

The clay soil adheres to the surface of the paint layer. In most cases (c. 80 %) the paint layer remains in the surrounding soil as a 'negative print'. These paint layers (the 'negative prints'; comparable to the strappo process on wall paintings) must be returned to the terracotta surface and glued. In addition the clay soil has to be removed from the surface of the paint layer.

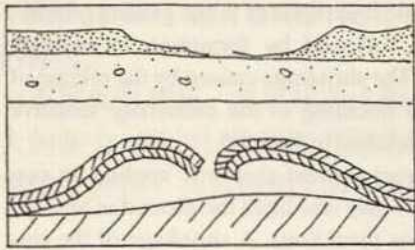
Fading of the Polychromy

According to observations made by Chinese colleagues, some of the paint layers fade after excavation. Systematic controls of the paint layers that are exposed to light should clarify whether this involves fading or bleaching of the pigments or a reduction of saturation.

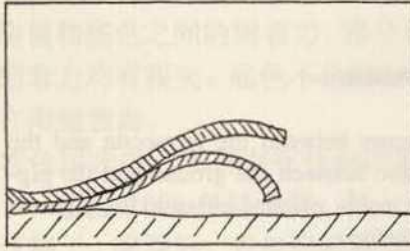
Conservation Plan

Knowledge of the extreme reaction by the lacquer ground layer to dehumidification was the most important reference point for development of an initial conservation plan. First, the ground layer had to be stabilized against the decrease in volume occurring with the release of moisture; secondly, adhesion and cohesion of the entire polychromy had to be improved or reestablished. The fragments needed to be stable enough after consolidation that they could be touched: the shattered figures need to be put back together after consolidation of the polychromy. Detached layers of paint ('negative prints') must be re-fixed to the terracotta surface. Moreover, a technique had to be developed to remove the adhered soil from the paint layer in a manner that preserves the original, aged surface to as great an extent as possible.

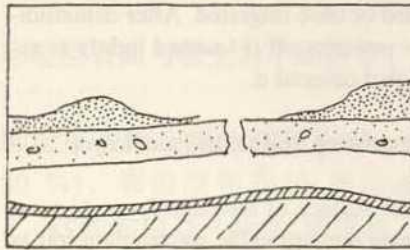
The different types of damage on the polychromy made it necessary to develop varying conservation measures. The following problems were investigated as the basis for the conservation plan:



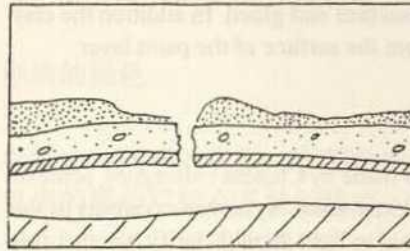
1. Trennung der Grundierung von der Terrakotta und Ablösen der Malschicht von der Grundierung
Separation of the ground from the terracotta and detachment of the paint layer from the ground
 底色与陶体分离, 彩绘层与底色脱离
 3 Erdschicht / soil layer / 覆土层
 2 Pigmentierte Schicht / pigmented layer / 彩绘层
 1 b Grundierungsschicht / ground layer / 底色层
 1 a Grundierungsschicht / ground layer / 底色层
 0 Terrakotta / terracotta / 陶体



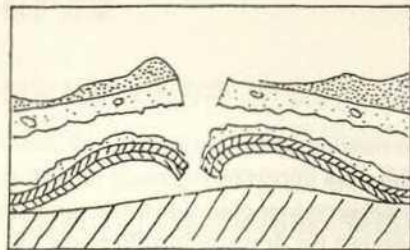
2. Trennung der beiden Grundierungsschichten von der Terrakotta
Separation of the two layers of the ground from the terracotta
 双底色层与陶体的分离
 1 b Grundierungsschicht / ground layer / 底色层
 1 a Grundierungsschicht / ground layer / 底色层
 0 Terrakotta / terracotta / 陶体



3. Trennung der Malschicht von der Grundierung
Separation of the paint layer from the ground
 彩绘层与底色的分离
 3 Erdschicht / soil layer / 覆土层
 2 Pigmentierte Schicht / pigmented layer / 彩绘层
 1 Grundierungsschicht / ground layer / 底色层
 0 Terrakotta / terracotta / 陶体



4. Trennung der Malschicht und Grundierung von der Terrakotta
Separation of the paint layer and the ground from the terracotta
 彩绘层和底色与陶体的分离
 3 Erdschicht / soil layer / 覆土层
 2 Pigmentierte Schicht / pigmented layer / 彩绘层
 1 Grundierungsschicht / ground layer / 底色层
 0 Terrakotta / terracotta / 陶体



5. Trennung von Malschicht und Grundierung von der Terrakotta; Schichtentrennung innerhalb der Malschicht
Separation of the paint layer and the ground from the terracotta separation of layers within the paint
 彩绘层和底色与陶体的分离; 彩绘层中各层的分离
 3 Erdschicht / soil layer / 覆土层
 2 b Pigmentierte Schicht / pigmented layer / 彩绘层
 2 a Pigmentierte Schicht / pigmented layer / 彩绘层
 1 Grundierungsschicht / ground layer / 底色层
 0 Terrakotta / terracotta / 陶体

Abb. 5. verschiedene Schadensphänomene der Farbfassung

Fig. 5. Different types of damages on the polychromy

图 5. 彩绘层的破坏

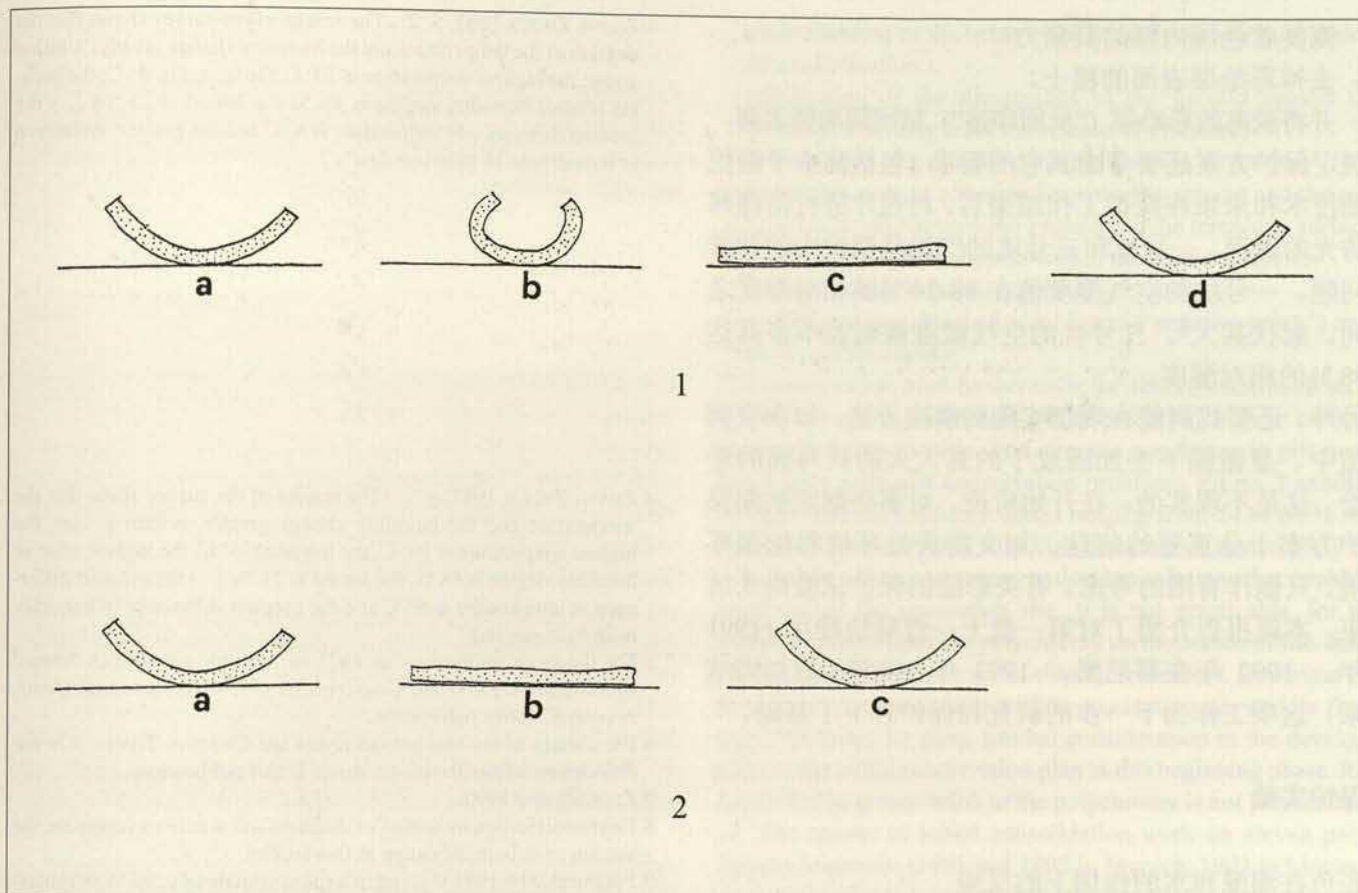


Abb. 6. Zweisichtige Grundierung; Verhalten der einzelnen Grundierungsschichten nach der Trennung voneinander, jeweils separat auf einen Objektträger montiert

1 obere Grundierungsschicht

a. trocken; b. bei Kontakt mit Wasser; c. anschließende langsame Begrädigung; d. Rückverformung in die Ausgangsform nach Trocknung

2 untere Grundierungsschicht

a. trocken; b. sofortige Begrädigung bei Kontakt mit Wasser; c. Rückverformung in die Ausgangsform nach Trocknung

Fig. 6. Ground layer with double layer of lacquer; behavior of the single ground layers after separation from each other, each mounted on a glass slide

1. upper layer of the ground

a. dry; b. during contact with water; c. subsequent slow straightening out; d. return to the form after drying

2. lower layer of the ground

a. dry; b. immediate straightening out at contact with water; c. return to the form after drying

图 6. 双底色层；分离后的单个底色碎块的表现，分别置于一个载片上。

1. 上底色层

a. 干燥；b. 接触水；c. 随后缓慢平展；d. 干燥后恢复原形

2. 下底色层

a. 干燥；b. 接触水立即平展；c. 干燥后恢复原形

- 恢复着色层内部的凝聚力;
 - 去掉彩绘层表面的覆土;
 - 并将脱离的彩绘层 (“反面印迹”) 粘回到陶俑表面。
- 制定保护方案还要考虑其它的要求, 包括高水平的挖掘技术和未来在保护工作结束后, 对残片进行防潮和防光的保存。一号坑和三号坑的气候是保护中的特殊问题。一号坑的空气湿度值在 88-24 % 的相对湿度之间, 起伏甚大⁴。三号坑的空气湿度被则差不多高达 98 % 的相对湿度。

另外, 还要找到能在现场实施的解决方法。如在空调箱中、显微镜下去加固成千的真人大的兵马俑的彩绘, 这是不现实的。在开始阶段, 对那些制定初期保护方案十分重要的信息, 如文物所处环境和挖掘环境, 只能作有限的考虑。有关彩绘的保护试验尚未结束。本篇报告介绍了对第一批十一件彩绘残片 (1991 年, 1992 年在慕尼黑, 1993 年在临潼) 的加固结果, 这项工作为下一步的研究和保护打下了基础。⁵

保护实验

底色在潮湿和水的作用下的反应

由于失水造成双层底色隆起⁶, 即使重新吸湿, 底色亦不能恢复原态, 虽然它又会变软和具有弹性 (似树胶)。只有用水直接润湿, 漆层碎块才能复平。在这一吸水过程中, 双层底色碎块开始会急剧凹起并重新膨胀, 接着才会平正。这一活动发生在几秒钟之内。吸水时, 互相分离的底色层的碎块有不同会应 (图 6)。在横断面磨片上, 可见两层底色在结构密度上的差别 (彩图 XV, 5)。

在气候变化的条件下, 这些残片的单层底色能保持稳定, 保护起来没有太大的问题。当然, 只有少数残片打的是单层底色, 有利于保护。

彩绘在缓慢除湿过程中的反应和确定适应的加固时间

在临潼⁷和慕尼黑并行的实验中, 可以确定兵马俑双层底色的脱落时刻: 在监控的干燥过程中⁸, 相对湿度大约为 95 % 时, 残片的漆层开始出现早缩裂似的裂纹; 相对湿度大约为 84 % 时, 彩绘层开始分离和脱落。⁹

这种情况说明, 漆层中贮存着水。水是以何种方式 (化学的或物理的) 结合的, 迄今仍然无法证实。据推测, 在扫描电镜微区图 (图 7) 上, 可见底色上有大小不一的“洞孔”¹⁰, 在相对湿度大约为 100 % 时, 里面也许充满了水, 而在干燥过程中, 水分蒸发, 底色便收缩。是不是原来在漆中, 尤其是“洞孔”中, 藏有一种乳

4 ZHANG ZHIJUN 1987, S. 2: „The results of the survey shows that the degrees of the temperature and the humidity change greatly. Within a year, the highest temperature is 30° C, the lowest is -3° C; the highest relative humidity degree is 88 % the lowest is 24 %; (...) the greatest difference in temperature is 6° C and the greatest difference in humidity is 26 % in one day.“

*

4 ZHANG ZHIJUN 1987, p. 2: ‘The results of the survey show that the temperature and the humidity change greatly. Within a year, the highest temperature is 30° C, the lowest is -3° C; the highest relative humidity degree is 88 %, the lowest is 24 %; [...] the greatest difference in temperature is 6° C and the greatest difference in humidity is 26 % in one day.’

5 For the work undertaken in 1995 in Munich see STEFAN SIMON/ZHANG ZHIJUN/ZHOU TIE, *Conservation 1995 – Test Series an Quality control*, in this publication.

6 For a study of the two ground layers see CRISTINA THIEME, *On the Polychromy of the Terracotta Army*, in this publication.

7 ZHOU/ZHANG 1990.

8 Dehumidification by means of different salt solutions (compare the section on dehumidification in this article).

9 Fragment 003–1991 was put in a room climate of c. 95 % rh (potassium nitrate solution). After 31 days an equilibrium between the humidity and the moisture of the material could be observed (loss of mass: 1.39 %). Formation of cracks was already visible after 19 days. Patches of the paint fell off at an rh of c. 84 % (potassium bromide solution) after four days. Identical observations were made at the same time in Lintong.

*

4 ZHANG ZHIJUN 1987, 2 页: “研究结果表明, 温度和湿度值变化甚大。一年中, 最高温度为 30° C, 最低温度为 -3° C; 最高相对湿度为 88 %, 最低为 24 %; ……一日中最大温差为 6° C, 最大湿差为 26 %。”

5 至于 1995 在慕尼黑的工作, 请参阅本集西蒙等人 1995 年度的保护试验和成果检验一文。

6 关于双底色层的研究, 参阅本集蒂美东亚漆 - 兵马俑彩绘的底色材料一文。

7 ZHOU/ZHANG 1990。

8 用各种盐溶液去湿 (参阅本文有关去湿一节)。

9 残片 003–1991 放置在约为 95 % 的相对湿度 (硝酸钾溶液) 的室内。31 天后, 可见空气湿度和材料湿度之间达到平衡 (物质损失: 1.39 %)。19 天之后, 即发现底色层出现裂纹。在相对湿度大约为 84 % (溴化钾溶液) 的条件下, 四天后, 彩绘碎块出现剥落。在临潼也同时观察到一致的结果。

10 参阅本集西蒙等人秦俑底层的自然科学研究一文。另见 尤林 中国陕西省临潼秦俑漆层的电子显微镜研究。

Verblässen der Farbfassungen

Nach den Beobachtungen der chinesischen Kollegen verblässen einige Farbschichten nach der Ausgrabung. Systematische Kontrollen der belichteten Malschichten sollen klären, ob es sich um ein Verblässen bzw. ein Ausbleichen von Farbstoffen, oder um eine Verringerung des Tiefenlichtes handelt.

Konservierungskonzept

Für die Entwicklung eines ersten Konservierungskonzeptes war die Erkenntnis der extremen Reaktionsfähigkeit der Grundierung gegenüber der Entfeuchtung der wichtigste Ausgangspunkt. Zum einen mußte die Grundierungsschicht bei der Wasserabgabe gegen den Volumenschwund stabilisiert und zum anderen mußten Adhäsion und Kohäsion der gesamten Polychromie verbessert bzw. wiederhergestellt werden. Die Festigung sollte so stabil sein, daß die Bruchstücke nach der Festigung angefaßt werden können: Die zerbrochenen Figuren müssen nach der Konsolidierung der Farbfassung zusammengefügt werden. Abgelöste Bemalungsschichten („Negativabdruck“) sollten wieder auf die Terrakottaoberfläche fixiert werden. Ferner war eine Technik zu entwickeln, um das aufliegende Erdmaterial so von der Malschicht abzunehmen, daß deren ursprüngliche, gealterte Oberfläche weitestmöglich erhalten blieb.

Die verschiedenen Schäden an der Fassung führten zur Entwicklung unterschiedlicher Konservierungsmaßnahmen. Als Grundlage für das Konservierungskonzept wurden folgende Fragestellungen untersucht:

- Erkenntnisse über das Verhalten der Polychromie bei langsamer Entfeuchtung;
- Dimensionstabilisierung der Grundierung gegen den Volumenschwund bei Wasserabgabe;
- Entwicklung einer geeigneten Entfeuchtungstechnik;
- Wiederherstellung der Adhäsion zwischen Grundierung und pigmentierter Schicht sowie zwischen Grundierung und Terrakottaoberfläche;
- Wiederherstellung der Kohäsion innerhalb der pigmentierten Schichten;
- Entfernung der aufliegenden Erde von der Malschichtoberfläche;
- Wiederverklebung der abgelösten Malschichten („Negativabdruck“) auf der Terrakottaoberfläche.

Weitere Forderungen im Rahmen des Konservierungskonzeptes sind qualifizierte Grabungstechnik und eine klimastabile und lichtgeschützte künftige Aufbewahrung der Fragmente nach der Konservierung. Die Klimawerte in den Gruben 1 und 3 werfen besondere Konservierungsprobleme auf. Grube 1 zeigt stark schwankende Luftfeuchtwerte zwischen 24 und 88 % rF.⁴ Grube 3 weist dagegen eine sehr hohe Luftfeuchtigkeit nahe 98 % rF auf.

Es sollten außerdem Lösungen gefunden werden, die auch vor Ort eingesetzt werden können. Beispielsweise ist die Festigung der Farbfassung an tausenden lebensgroßen Figuren unter dem Mikroskop in Klimakammern nicht realisierbar. Wichtige Informationen, wie Fund- und Ausgrabungssituation, konnten für die Erarbeitung eines ersten Konservierungskonzeptes in der Anfangsphase nur eingeschränkt berücksichtigt werden. Die Forschungen zur Erhaltung der Farbfassung sind jedoch noch nicht abgeschlossen. Im vorliegenden Beitrag werden die Ergebnisse erster Festigungsarbeiten an elf polychromierten Fragmenten (1991 und 1992 in München und 1993 in Lintong durchgeführt)

- Understanding of the behavior of the polychromy during slow dehumidification;
- stabilization of the dimensions of the ground against the shrinkage resulting from the release of moisture;
- development of a suitable dehumidification technique;
- reestablishment of adhesion between the ground and the pigment layer and between the ground and the terracotta surface;
- reestablishment of cohesion within the pigment layers;
- removal of soil from the paint surface; and
- re-gluing of the detached paint layers ('negative prints') onto the terracotta surface.

The conservation plan further calls for skilled excavation techniques and climatically stable, light-protected storage of fragments after conservation. The climatic conditions in pits no. 1 and 3 pose particular conservation problems. Pit no. 1 exhibits strongly varying humidity values ranging from 24 to 88 % rh.⁴ In contrast pit no. 3 has a very high humidity of almost 98 % rh.

In addition it was necessary to develop solutions that could be employed at the excavation site. It is not practicable, for instance, to consolidate the polychromy on thousands of life-sized figures under a microscope in climatic chambers. Important information such as the layout of the excavation site and its findings could only be given limited consideration in the development of the initial conservation plan in this beginning phase. Research on the preservation of the polychromy is not yet concluded. The results of initial consolidation work on eleven polychrome fragments (1991 and 1992 in Munich, 1993 in Lintong) are presented below; this provided the basis for further investigations and conservation work.⁵

Studies for the Conservation Work

Behavior of the Ground in Response to Moisture and Water

The buckling of the two-layered lacquer ground⁶ which results from the release of water does not subside during renewed absorption of moisture, although the ground does become soft and elastic (gummy) again. The affected patches straighten out again only if they are directly moistened with water. During this absorption of water extremely concave buckles develop at first and there is renewed swelling of the two-layered ground; a straightening only takes place afterwards. These movements occur within a few seconds. Patches from upper and lower ground layers that have been separated from one another exhibit different behaviors during the absorption of water (fig. 6). Differences in the density of the structure of the two layers are discernible in cross section (col. pl. XV, 5). Where the ground consists of only one layer it was stable against climatic changes to the fragments and exhibited no major conservation problems. But this satisfactory behavior is limited to the few fragments that have a single-layer ground.

Behavior of the Polychromy during Slow Dehumidification and Identification of the Appropriate Point in Time for Consolidation

The moment at which the two-layered ground separates from the terracotta could be determined in parallel experiments in Lintong⁷ and in Munich: during controlled drying⁸ the lacquer layers on the fragments formed shrinkage-induced cracks at an rh of c. 95 %; the polychromy began to separate and fall off at c. 84 % rh.⁹

化形式的、多水的粘合剂，而后来它又迁移了？¹¹ 一块横断面磨片¹²显示，粉色着色层中存在褐色“小球”，它们也许就是由底色层迁移出来的成分（彩图 XV, 6）。在缓慢除湿过程中对底色反应的观察说明，对尚且潮湿的残片的保护应在大约 99 % 的相对湿度下进行。为使彩绘避免接触室内气候（55-60 % 的相对湿度），在慕尼黑专门制作了两个空调箱用于保护（彩图 XV, 7-8）。

与双层底色相反，对单层底色上的彩绘的除湿处理可以无须预先加固，在室内气候下（约 60 %）可以毫无困难地用中国鳔胶（约 3-5 %）对彩绘进行保护。对这些残片亦无须针对体积收缩进行底色的整体固定。

清理彩绘层表面

在多数情况下，细颗粒的粘土不难去掉。要是粘土微粒钻进了彩绘层，那么，其残余便附着在颜色表面。因此，彩绘看来有些“发黄”。而硬的粗颗粒土，不损坏彩绘层，则去不掉。根据目前为止的去土经验，在相对湿度为大约 100 % 时和使用加固剂之前清土最佳。清土工作在空调箱里和显微镜下进行。加水取得了最佳效果。机械去土使用了软刷和小木棍。按照严格的修复要求，无损地清理彩绘层几乎不太可能：不是颜料层的一部分与土附着，就是残片上尚留余土。此外，清理工作极其耗工费时。

对溶剂的反应

就彩绘和陶片对溶剂的反应，也分别在潮湿和干燥的情况下作了实验。实验中分别使用了水、乙醇、异丙醇、丙酮和乙基乙二醇、试验汽油（145-195°）、甲苯、混合二甲苯和叔丁醇（t-BuOH）。¹³ 那些能溶解或分散在含水和极性溶剂系统中的加固剂，才适用于保护。

双层底色潮湿（约 99 % 的相对湿度），则排水；即使一个小时，一滴水也进不去。通过预先沾湿的方法，可让含水的加固剂进入潮湿的（约 99 % 的相对湿度）材料组织之中。在所试验的湿润剂中，乙基乙二醇具有合适的特性。相反，单层底色可以吸水，尽管吸得很慢。

着色层对水敏感，与水一接触，颜料微粒便溶解，被水带走。一滴水在湿润的陶片上维持 4 分钟，水的散布极其缓慢。¹⁴ 相反，干燥的陶片会非常迅速地吸水。

极性（除水之外）和非极性溶剂可在任何湿度下透过彩绘层。乙基乙二醇显示出极佳的渗透能力。如已经出现了干燥破坏，非极性溶剂便不再适用，因为这类溶剂不能将已隆起的底色碎块恢复平整。

5 Zu den Arbeiten 1995 in München vgl. STEFAN SIMON/ZHANG ZHIJUN/ZHOU THIE, *Konservierungen 1995 – Testreihen und Erfolgskontrolle*, in diesem Arbeitsheft.

6 Zur Untersuchung der zwei Grundierungsschichten vgl. CRISTINA THIEME, *Zur Farbigkeit der Terrakottaarmee*, in diesem Arbeitsheft.

7 ZHOU/ZHANG 1990.

8 Entfeuchtung mit Hilfe verschiedener Salzlösungen (vgl. Kapitel Entfeuchtung in diesem Beitrag).

9 Fragment 003–1991 wurde in ein Raumklima von ca. 95 % rF (Kaliumnitratlösung) verbracht. Nach 31 Tagen konnte ein Gleichgewicht zwischen Luftfeuchte und Materialfeuchte beobachtet werden (Massenverlust: 1,39 %). Bereits nach ca. 19 Tagen war eine Ribbildung in der Grundierung festzustellen. Das Abfallen von Fassungsschollen war bei einer rF von ca. 84 % (Kaliumbromidlösung) nach vier Tagen eingetreten. Identische Beobachtungen wurden gleichzeitig in Lintong gemacht.

10 Vgl. STEFAN SIMON/ZHANG ZHIJUN/ZHOU THIE, *Naturwissenschaftliche Untersuchungen an der Grundierung der Terrakottaarmee*, in diesem Arbeitsheft. Vgl. ferner auch den Beitrag von HERBERT JULING, *Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Lackschichten der Terrakotta-Armee in Lintong-Provinz Shaanxi/VR China*, in diesem Arbeitsheft.

11 1995 erfolgten weiterführende naturwissenschaftliche Untersuchungen der Lackgrundierung, vgl. den Beitrag STEFAN SIMON/ZHANG ZHIJUN/ZHOU THIE, *Naturwissenschaftliche Untersuchungen an der Grundierung der Terrakottaarmee*, in diesem Arbeitsheft.

12 Inkarnatfassung von Fragment 002–1992.

*

10 Compare STEFAN SIMON/ZHANG ZHIJUN/ZHOU THIE, *Scientific Investigations of the Ground on the Terracotta Army*, in this publication as well as the article by HERBERT JULING, *Elektronenmikroskopische Untersuchungen*, in this publication.

11 In 1995 further investigations of the lacquer ground were carried out; see STEFAN SIMON/ZHANG ZHIJUN/ZHOU THIE, *Scientific Investigations of the Ground on the Terracotta Army*, in this publication.

12 Paint depicting skin, fragment 002–1992.

*

11 1995 年对漆底色做了进一步的自然科学研究，参见本集西蒙等人 *秦俑底层的自然科学研究*。

12 残片 002–1992 的肉色。

13 1995 年在临潼。

14 表面对水有不同的反应，可作如下解释：1. 陶表面在 99 % 的相对湿度的情况下达到水饱和；2. 底色前涂刷一隔层（沪渣）。（在陶片的横断面磨片中，可见表面的颜色变暗。）这一隔层不是排斥水的就是强烈吸湿的，以至于在约 99 % 的相对湿度时，达到材料的水饱和点。

Abb. 7. REM-Aufnahme der unteren Grundierungsschicht (Fragment 006–1991); deutlich sichtbar die Hohlräume in der Grundierungsschicht

Fig. 7. Electron scanning microscopy (SEM) shots of the lower layer of the ground (fragment 006–1991); the hollow spaces in the ground layer are clearly visible

图 7. 下底色层 (残片 006–1991) 的扫描电镜照片。底色层上的空间清晰可见

vorgestellt, welche die Grundlagen für weitere Untersuchungen und Konservierungsarbeiten schufen.⁵

Untersuchungen bei den Konservierungsarbeiten

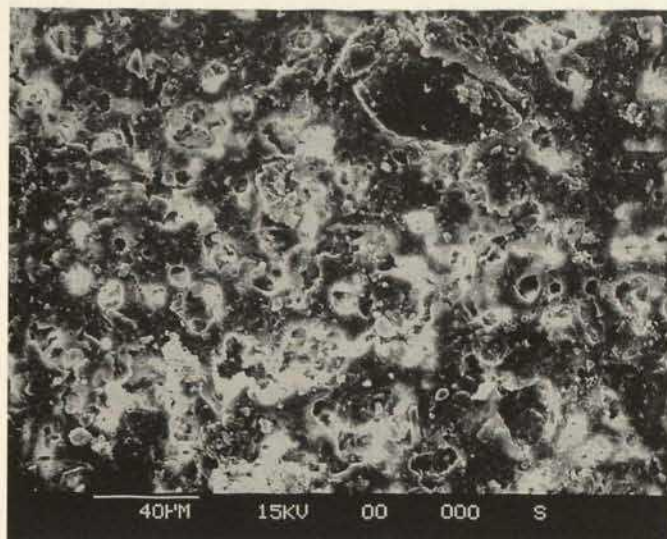
Verhalten der Grundierung bei Einwirkung von Feuchtigkeit und Wasser

Die Verwölbung der zweischichtigen Grundierung⁶ infolge der Wasserabgabe geht auch bei erneuter Feuchtigkeitsaufnahme nicht zurück, obwohl die Grundierung dabei wieder weich und elastisch (gummiartig) wird. Nur bei direktem Benetzen mit Wasser begradien sich die Schollen wieder. Bei einer solchen Wasseraufnahme entstehen anfangs extrem starke konkave Wölbungen; die zweischichtigen Grundierungsschollen quellen erneut auf. Erst danach legen sich die Grundierungsschichten wieder flach. Diese Bewegungen finden innerhalb weniger Sekunden statt. Schollen voneinander getrennter Grundierungsschichten zeigen bei Wasseraufnahme ein unterschiedliches Verhalten (Abb. 6). Die Unterschiede in der Dichte der Struktur der beiden Grundierungsschichten sind im Querschliff erkennbar (Farbtaf. XV, 5). Die einschichtige Grundierung war bei diesen Fragmenten gegenüber Klimaänderungen stabil und zeigte keine größeren Konservierungsprobleme. Allerdings weisen nur wenige Fragmente mit einer einschichtigen Grundierung ein so günstiges Verhalten auf.

Verhalten der Fassung bei langsamer Entfeuchtung und Bestimmung des geeigneten Zeitpunkts für die Festigung

Der Moment des Ablösens der zweischichtigen Grundierung von der Terrakotta konnte an parallelen Versuchen in Lintong⁷ und in München bestimmt werden: Die Lackschichten der Fragmente bildeten bei der kontrollierten Trocknung⁸ fröhschwundrissartige Risse bei einer rF von ca. 95 %; das Ablösen und Abfallen der Polychromie begann bei ca. 84 % rF.⁹

Dieses Verhalten läßt erkennen, daß Wasser in der Lackschicht eingelagert ist. Auf welche Art (chemisch oder physikalisch) das Wasser gebunden ist, konnte bislang nicht nachgewiesen werden. Es wird vermutet, daß die bei den REM-Aufnahmen (Abb. 7) sichtbaren größeren und kleineren „Löcher“¹⁰ in der Grundierung bei einer rF von ca. 100 % vermutlich mit Wasser gefüllt sind. Möglicherweise verdunstet bei Austrocknung das Wasser; die Grundierung schrumpft. War ursprünglich ein wässriges Bindemittel in emulgierter Form im Lack bzw. in den „Löchern“ enthalten, das später ausgewandert ist?¹¹ Ein Querschliff¹² zeigt in der rosa pigmentierten Schicht braune „Kügelchen“, die vielleicht aus der Grundierungsschicht ausgewanderte Bestandteile darstellen (Farbtaf. XV, 6).



This behavior reveals that water is stored in the lacquer layer. So far it has not been possible to determine in which manner (chemically or physically) the water is bound. It is presumed that the larger and smaller ‘holes’¹⁰ in the ground layer at an rh of c. 100 % which are visible using scanning electron microscopy (fig. 7) are probably filled with water, and that the water evaporates during the drying process and the ground shrinks. Was there originally an aqueous binding medium in emulsified form in the lacquer or in the ‘holes’, which later migrated?¹¹ A cross section¹² shows small brown ‘pearls’ in the pink pigment layer, which perhaps represent components of the ground layer that migrated (col. pl. XV, 6).

Observation of the behavior of the ground during slow dehumidification suggested that conservation work should be carried out while the fragments are still moist, at c. 99 % rh. Because exposure of the polychromy to room climate (55–60 % rh) had to be avoided, two climate chambers were constructed in Munich for execution of the work (col. pl. XV, 7, 8).

In contrast to the situation with a two-layered ground, the polychromy on a single-layered ground could be dehumidified without previous consolidation and could be conserved at room climate (c. 60 % rh) without difficulty using Chinese isinglas (c. 3–5 %). On these fragments it was also not necessary to stabilize the dimensions of the ground against shrinkage.

Exposure of the Paint Surface

For the most part fine-grained clay soil can be removed easily. Where particles of clay have penetrated into the paint layer their residue adheres to the pigment surface. This makes the polychromy appear ‘yellowed’. Hard and coarse-grained soil cannot be removed from the paint layer without damage. Experience so far with removal of the soil shows that the best procedure involves cleaning at an rh of c. 100 % before the introduction of a consolidation medium. Exposure of the paint layer was carried out under a microscope, in a climatic chamber. The best results were achieved when water was added. Soft brushes and small wooden rods were used for mechanical removal of the clay.

According to strict restoration standards, it is hardly possible to clean the paint layer without losses: either part of the pigment layer remains adhered to the soil or remnants of the soil remain on the fragments. Moreover exposure of the paint layer was extremely time-consuming.

加固材料和加固技术

由于加固得在相对湿度为大约 99 % 的条件下进行, 故加固剂亦得在这么高的空气湿度下黏接和硬化。在涂刷可能性、输送机制、附着力和内聚力、简易加工技术等等, 均进行了试验。加工过的加固材料不应该改变表面和色彩, 而要具有良好的弹性和耐久性。加固材料不应加强彩绘层表面和覆土之间的附着, 也不应给以后的修复工作带来不利的影响。

为了恢复彩绘中的内聚力和附着力, 起初使用的是各种明胶和纤维素产品。为了比较, 亦用人工树脂做过试验。¹⁵ 但是, 加固剂的选择主要受气候条件的制约。¹⁶ 加固单层底色的残片没有出现困难。而在加固双层底色的残片时, 明显地出现了以下问题:

1. 湿润、密实的双层底色不容加固剂透过。只有在大约 90-95 % 的相对湿度下产生裂纹时, 加固剂才会得到较好的分布。加固剂只是通过细裂缝的边缘才进到了底色和陶片之间 (彩图 XV, 7, 8)。
2. 即使陶片上的单个碎块得到固定, 双层底色还是没有得到整体稳固, 它仍然会发生极度的体积收缩和出现张力。我们在除湿过程中发现, 每次改变相对湿度, 预先业已加固的双层底色上又会产生张力, 需要继续进行加固。

整体稳固 (水的置换)

为了防止除湿时双层底色的收缩, 除了使用一种加固剂之外, 还有必要选择一种试剂作整体稳固。在初期保护工作中, 排除了使用聚乙二醇, 因为用这种试剂, 会不可避免地改变彩绘层的表面性质。着色层的特征是其表面无光而多孔, 与蛋胶画相似。聚乙二醇引起深层光的变化并让人感到彩绘外观油腻。因此, 一开始也用糖¹⁷做了实验, 可是没有成功。显然糖的

- 15 试验过的加固剂、羧甲基纤维素(Klucel E-6370, Kremer)、3-5 % 在乙醇中溶解的鳔胶 (Saliensky, Kremer)、3-5 % 在蒸馏水-乙醇混合液中溶解的中国鳔胶、3-5 % 在蒸馏水或蒸馏水-乙醇混合液中溶解的中国明胶 (天津)、3-5 % 在蒸馏水或蒸馏水-乙醇-混合液溶解的明胶蛋白胶, 加固结果各异。最好的黏接效果是通过中国鳔胶取得的。明胶的优点是它即使在相对湿度高的情况下也能凝固, 缺点是它的耐久性较差, 空气湿度高, 易生细菌和真菌。初期曾尝试用丁香油蒸气处理残片, 以防霉害。由于效果甚微, 故在加固剂中掺入了 Preventol ON extra, 大约 0.3 % 的浓度。这种防霉剂的效果不够。中文同事在中国用防霉剂 CMK 和其它防霉剂作过试验。羧甲基纤维素即使是高浓度 (大约 10 %) 的, 黏接力也不够。合成的加固材料: Acronal 500 D (BASF), 约 5 % 在蒸馏水中溶解 / Mowiol 4/88 (Hoechst) 约 3 % 在蒸馏水中溶解 / Paraloid B 72 (Röhm und Haas), 在

13 1995 in Lintong.

- 14 Dieses unterschiedliche Verhalten der Oberflächen gegenüber Wasser läßt folgende Interpretationen zu: 1. Wassersättigung der Terrakottaoberfläche bei 99 % rF; 2. Auftrag einer Sperrschicht (Lösche) vor der Grundierung. (Im Terrakottaquerschnitt ist eine Farbverdunkelung der Oberfläche sichtbar.) Diese Sperrschicht ist entweder wasserabweisend oder stark hygroskopisch, so daß bei einer rF von ca. 99 % der Wassersättigungspunkt des Materials erreicht ist.

*

13 In 1995 in Lintong.

- 14 The variations in behavior of the surface to water suggest the following interpretations: 1. water saturation of the terracotta surface at 99 % rh; 2. coating with a barrier layer (slack) before application of the ground. (In cross section a darkening is visible on the surface of the terracotta.) This barrier layer is either water repellent or so strongly hygroscopic that the water saturation point of the material is reached at an rh of c. 99 %.

- 15 Consolidants tested: carboxyl methyl cellulose (Klucel E-6370, Kremer), 3-5 % dissolved in ethyl alcohol/isinglass (Saliensky, Kremer), 3-5 % dissolved in a mixture of distilled water and ethanol/Chinese isinglass, 3-5 % dissolved in distilled water or a mixture of distilled water and ethanol/Chinese gelatin (from the City of Tianjing), 3-5 % dissolved in distilled water or a mixture of water and ethanol. Glutin glues exhibit varying results. The best adhesive effect was achieved with Chinese isinglass. The advantage of the glutin glues is their ability to stick even at a high relative humidity; the disadvantage is their poor resistance to bacterial and fungi attack at a high humidity. Initially an attempt was made to protect the fragments from mold using clove oil vapor. Because the effect was slight, Preventol ON extra (c. 0.3 %) was added to the consolidant. Chinese colleagues carried out experiments in China using Preventol CMK and other biocides. Even at high concentrations (c. 10 %) carboxyl methyl cellulose exhibited insufficient adhesive power. Synthetic consolidants: Acronal 500 D (BASF), c. 5 % dissolved in distilled water / Mowiol 4/88 (Hoechst), c. 3 % dissolved in distilled water/Paraloid B 72 (Röhm and Haas), dissolved in toluol. Acronal 500 D exhibited a good adhesive effect; the disadvantage was a silky glossy surface. Even in high concentrations Mowiol 4/88 could not reestablish the adhesion between the terracotta surface and the ground layer. Paraloid B 72 was unsuitable; dissolved in a non-polar solvent, this agent cannot be used to consolidate the ground.

- 16 The work was done in climate-controlled chambers, the consolidants were applied in a warm state. The selection of the wetting agent, which was dabbed on with a brush, was based on the properties of the polychromy. The following wetting agents were used: distilled water, ethanol and ethyl glycol. The warmed consolidant was dabbed on after the wetting agent was no longer visible on the surface of the pigmented layer but the latter was still completely moistened (dark) from the wetting agent.

*

甲苯中溶解。Acronal 500 D 具有良好的黏接效果。缺点是表面发丝光。高浓度的 Mowiol 4 / 88 也不能恢复陶片表面和底色之间的附着。Paraloid B72 不合适。这种在非极性溶剂中溶解的加固剂不能用于加固底色。

- 16 加固工作在控制湿度的工作箱中进行, 加固剂加过温再敷上。选择用毛刷沾的湿润剂, 依据的是彩绘的特性。使用了下列湿润剂: 蒸馏水; 乙醇和乙基乙二醇。在颜料层被湿润剂彻底湿润(发暗), 上面看不见湿润剂之后, 再将加过温的加固剂轻轻触上去。
- 17 糖在湿木保护领域的使用获得了很大的成功。早在本世纪初, 为了保护 and 增加新木头的硬度, 防止发酵和腐烂, 例如 DUMKOW/PREUSS 1990, 186 页报导: “二十年代, 这种方法在印度、澳大利亚的新西兰的铁路建设中得到使用, 特别是为了防止昆虫和真菌破坏枕木。”自七十年代以来, 考古界亦用糖作为防腐剂。

Die Beobachtung des Verhaltens der Grundierung während der langsamen Entfeuchtung ließ erkennen, daß die Konservierungsarbeiten an den noch feuchten Fragmenten bei ca. 99 % rF durchzuführen sind. Da vermieden werden mußte, die Farbfassungen dem Raumklima (55-60 % rF) auszusetzen, wurden für die Durchführung der Arbeiten in München zwei klimatisierte Kammern gefertigt (Farbtaf. XV, 7, 8).

Im Gegensatz zur zweischichtigen Grundierung ließen sich Farbfassungen über einschichtiger Grundierung ohne Vorfestigung entfeuchten und konnten bei Raumklima (ca. 60 %) ohne Schwierigkeiten mit chin. Hausenblasenleim (ca. 3-5 %) konserviert werden. Bei diesen Fragmenten war auch eine Dimensionsstabilisierung der Grundierung gegenüber dem Volumenschwund nicht notwendig.

Freilegung der Malschichtoberfläche

Feinkörniger Lehm läßt sich meist einfach entfernen. Sind Lehmteilchen in die Malschicht eingedrungen, haften deren Rückstände an der Farboberfläche. Dadurch erscheint die Farbfassung vergilbt. Harte und grobkörnige Erde ließ sich ohne Beschädigungen der Malschicht nicht entfernen. Nach den bisherigen Erfahrungen zur Entfernung der Erde ist eine Reinigung bei einer rF von ca. 100 % und vor dem Einbringen eines Festigungsmittels das bisher beste Verfahren. Die Freilegungsarbeiten erfolgten in einer Klimakammer unter dem Mikroskop. Beste Ergebnisse konnten mit Zugabe von Wasser erzielt werden. Zur mechanischen Entfernung des Lehms wurden weiche Pinsel und Holzstäbchen verwendet.

Eine Reinigung der Malschicht ist nach streng restauratorischen Ansprüchen ohne Verluste kaum möglich: Entweder bleibt ein Teil der Pigmentschicht an der Erde haften oder es verbleiben Erdreste auf den Fragmenten. Im übrigen erfordern die Freilegungsarbeiten einen extrem hohen Zeitaufwand.

Reaktion auf Lösemittel

Die Farbfassung und die Terrakotta wurden feucht und getrocknet auf ihr Verhalten gegenüber Lösungsmitteln getestet. Versuche erfolgten mit Wasser, Ethanol, Isopropanol, Aceton und Ethylglykol, Testbenzin (145-195°), Toluol, Xylol und tertiärem Butanol (t-BuOH).¹³ Für die Konservierungsarbeiten eignen sich Festigungsmittel, die in wäßrigen und polaren Lösemittelsystemen löslich oder dispergierbar sind.

Die zweischichtige Grundierung ist in feuchtem Zustand (ca. 99 % rF) wasserabweisend; auch nach einer Stunde konnte ein Wassertropfen nicht eindringen. Ein Eindringen von wäßrigen Festigungsmitteln in das feuchte (ca. 99 % rF) Materialgefüge konnte jedoch nach Vornetzen erreicht werden. Von den getesteten Netzmitteln zeigte Ethylglykol geeignete Eigenschaften. Im Gegensatz dazu kann die einschichtige Grundierung – wenn auch langsam – Wasser absorbieren.

Die pigmentierte Schicht ist wasserempfindlich. Durch den Kontakt mit Wasser werden Pigmentteilchen herausgelöst und weggeschwemmt. Ein Wassertropfen bleibt ca. 4 Minuten auf der feuchten Terrakottaoberfläche stehen. Eine Verteilung des Wassers findet nur sehr langsam statt.¹⁴ Die trockene Terrakotta saugt dagegen sehr rasch Wasser auf.

Polare (außer Wasser) und unpolare Lösungsmittel konnten bei jedem Feuchtigkeitsgehalt durch die Malschicht dringen. Ein besonders gutes Eindringvermögen zeigte Ethylglykol. Die Anwendung unpolarer Lösungsmittel ist bei bereits aufgetre-

Reaction to Solvents

The polychromy and the terracotta were tested in moist and dry states regarding their behavior with solvents. Tests were conducted with water, ethanol, isopropanol, acetone and ethyl glycol, white spirit (145-195°), toluol, xylol and tertiary butanol (t-BuOH).¹³ Consolidants that are soluble or dispersible in aqueous, polar solvent systems are suitable for the conservation work.

The two-layered ground is water repellent in a moist state (c. 99 % rh); after an hour a drop of water still cannot penetrate. The penetration of aqueous consolidants into the moist (c. 99 % rh) material structure could be achieved after preliminary wetting. Ethyl glycol demonstrated the most suitable properties among the moistening agents tested. In contrast the single-layered ground can absorb water, if slowly.

The pigment layer is sensitive to water. Pigment particles are dissolved out and washed away on contact with water. A drop of water remains on the moist terracotta surface for about 4 minutes; distribution of the water takes place only very slowly.¹⁴ In contrast dry terracotta soaks water up very rapidly.

Polar (except water) and non-polar solvents could penetrate the pigment layer at any moisture content; ethyl glycol demonstrated particularly good penetration properties. The use of non-polar solvents is inappropriate if damage has already occurred from drying because these solvents cannot re-straighten already buckled patches of the ground.

Consolidants and Consolidation Techniques

Because consolidation had to be carried out at an rh of c. 99 %, the consolidants had to be able to adhere and dry out even at this high humidity. Tests were conducted regarding application methods, transport mechanisms, adhesion and cohesion, simple treatment techniques, etc. The consolidant should not cause any changes to the surface or the color and should demonstrate good elasticity and durability. Moreover it should not strengthen the adhesion between the surface of the pigment layer and the attached soil, and it should not have a negative effect on later restoration interventions.

Different glutin glues and cellulose products were used initially to reestablish cohesion and adhesion in the polychromy. Experiments with synthetic resins also served for comparison.¹⁵ But climatic conditions also played a determining role in the selection of the consolidant.¹⁶

The fragments with a single-layered ground could be consolidated without any difficulties. During consolidation efforts on the fragments with a two-layered ground the following problems became evident:

1. The moist, dense, two-layered ground is impenetrable for consolidants. Good distribution of the conservation medium resulted only when cracks had formed at an rh of c. 90-95 %. The consolidant penetrated between the ground and the terracotta only over the edges of the cracks (col. pl. XV, 7, 8).
2. Even where individual patches could be fixed on the terracotta, it was not possible to achieve stabilization of the dimensions of the two-layered ground against the extreme shrinkage and the resulting tensions. During dehumidification it became clear that with every change in the rh tensions developed anew in the already consolidated two-layered ground, and that further consolidations were necessary.

nen Trocknungsschäden ungeeignet, da diese Lösemittel die schon gewölbten Grundierungsschollen nicht wieder begradi-gen können.

Festigungsmaterialien und Festigungstechniken

Da die Festigung bei einer rF von ca. 99 % durchzuführen war, mußte das Festigungsmittel auch bei dieser hohen Luftfeuchte kleben und aushärten. Applikationsmöglichkeiten, Transport-mechanismen, Adhäsion und Kohäsion, einfache Verarbeitungs-technik u. a. wurden überprüft. Das verarbeitete Festigungs-material sollte keine Veränderung der Oberfläche und keine Farbveränderungen hervorrufen und gute Elastizität und Be-ständigkeit aufweisen. Das Festigungsmittel sollte die Haftung zwischen der Malschichtoberfläche und dem aufliegenden Erd-material nicht verstärken und spätere restauratorische Eingriffe nicht beeinträchtigen.

Zur Wiederherstellung der Kohäsion und Adhäsion in der Farbfassung wurde anfangs mit verschiedenen Glutinleimen und mit Celluloseprodukten gearbeitet. Versuche mit Kunsthar-zen dienten dem Vergleich.¹⁵ Die Auswahl der Festigungsmittel waren aber auch wesentlich von den klimatischen Bedingungen bestimmt.¹⁶

Die Fragmente mit einschichtiger Grundierung konnten ohne Schwierigkeiten gefestigt werden. Während der Festigungsar-beiten an den Fragmenten mit zweischichtiger Grundierung wurden folgende Probleme deutlich:

1. Die feuchte, dichte, zweischichtige Grundierung ist für Fe-stigungsmittel undurchlässig. Eine gute Verteilung des Kon-servierungsmittels ergab sich nur dann, wenn sich bei ca. 90-95 % rF Risse gebildet hatten. Nur über die Craquelérän-der drang Festigungsmittel zwischen Grundierung und Terra-kotta ein (Farbt. XV, 7, 8).
2. Auch wenn einzelne Schollen auf der Terrakotta fixiert wer-den konnten, war eine Dimensionsstabilisierung der zwei-schichtigen Grundierung gegen den extremen Volumenschwund und auftretende Spannungen nicht zu erreichen. Bei der Entfeuchtung stellte sich heraus, daß bei jedem Wechsel der rF erneut Spannungen in der bereits vorgefestigten zwei-schichtigen Grundierung entstanden und weitere Festigungen notwendig wurden.

Dimensionsstabilisierung (Wasseraustausch)

Die Anwendung eines Mittels zur Dimensionsstabilisierung neben einem Festigungsmittel zur Verhinderung des Zusammen-ziehens der zweischichtigen Grundierung während der Entfeuch-tung ist erforderlich. Die Anwendung von PEG (Polyethylen-glycol) wurde für die ersten Konservierungsarbeiten ausgeschlos-sen, da durch dieses Mittel unvermeidbar Veränderungen des Oberflächencharakters der Malschicht eintreten. Die pigmentier-te Schicht ist von einer matten und porösen Oberfläche, ähnlich einer Temperamalerei, charakterisiert. PEG verursacht eine Ver-änderung des Tiefenlichtes und verleiht der Malschicht ein fettiges Aussehen. Deswegen wurden anfänglich auch Versuche mit Zucker¹⁷ durchgeführt, jedoch ohne Erfolg. Zucker konnte trotz der kleinen Molekularstruktur nicht in die Grundierung eindrin-gen. Weitere Arbeitsschritte mit variierten Parametern (Einwir-kungsdauer, Trocknung, Zuckersorten¹⁸) für die Tränkung sind vorgesehen, um die Kenntnisse über geeignete Dimensionstabi-lisierungsmittel zu verbessern.¹⁹ Glycerin in Verbindung mit der Gefriertrocknung zeigte bislang die besten Ergebnisse.

15 Getestete Festigungsmittel: Carboxymethylcellulose (Klucel E-6370, Kremer), 3-5 % in Ethanol gelöst; Hausenblasenleim (Sali-ansky, Kremer), 3-5 % in dest. Wasser-Ethanol-Mischung gelöst / chinesischer Hausenblasenleim, 3-5 % in dest. Wasser oder dest. Wasser-Ethanol-Mischung gelöst; chinesische Gelatine (Tiam Jing City), 3-5 % in dest. Wasser oder dest. Wasser-Ethanol-Mischung gelöst; Glutinleime zeigten unterschiedliche Ergebnisse. Die beste Klebwirkung wurde durch chinesischen Hausenblasenleim er-reicht. Vorteil der Glutinleime ist ihre Fähigkeit zum Abbinden auch bei hoher relativer Feuchte, Nachteil ihre mangelhafte Beständigkeit bei hoher Luftfeuchte gegenüber Bakterien- und Pilzbefall. Anfäng-lich wurde versucht, die Fragmente mit Nelkenöldämpfen vor Schimmelbefall zu schützen. Da die Wirkung zu gering war, wurde dem Festigungsmittel Preventol ON extra, ca. 0,3 %ig, zugesetzt. Die Wirkung dieses Biozides war ungenügend. Die chinesischen Kollegen führten in China Versuche mit Preventol CMK und weite-ren Bioziden durch. Carboxymethylcellulose zeigte auch bei hohen Konzentrationen (ca. 10 %) ungenügende Klebkraft. Synthetische Festigungsmittel: Acronal 500 D (BASF), ca. 5 % in dest. Wasser gelöst; Mowiol 4/88 (Hoechst), ca. 3 % in dest. Wasser gelöst; Paraloid B 72 (Röhm und Haas), in Toluol gelöst; Acronal 500 D zeigten gute Klebwirkung. Nachteil war eine seidengänzende Oberfläche. Mowiol 4/88 konnte auch in hohen Konzentrationen die Haftung zwischen Terrakottaoberfläche und Grundierung nicht wie-derherstellen. Nicht geeignet war Paraloid B 72. Das in unpolaren Lösungsmitteln gelöste Mittel kann für die Festigung der Grundie-rung nicht angewendet werden.

16 Die Arbeiten erfolgten in klimatisierten Arbeitskammern, die Festi-gungsmittel wurden warm aufgetragen. Die Auswahl der mit dem Pinsel aufgetupften Netzmittel orientierte sich an den Eigenschaften der Polychromie. Folgende Netzmittel kamen zur Anwendung: de-stilliertes Wasser, Ethanol und Ethylglykol. Das erwärmte Festi-gungsmittel wurde aufgetupft, nachdem keine Netzflüssigkeit mehr auf der Oberfläche der pigmentierten Schicht stand, aber diese vom Netzmittel noch vollständig benetzt (dunkel) war.

17 Zucker wird bei der Naßholzkonservierung erfolgreich eingesetzt. Zucker wurde bereits Anfang unseres Jahrhunderts zum Härten und Schutz von Frischholz gegen Fermentation und Verrottung einge-setzt, wie z. B. DUMKOW/PREUSS 1990, S. 186 berichten: „In den 20er Jahren wurde das Verfahren in Indien, Australien und Neu-Seeland im Eisenbahnbau eingesetzt, und zwar in erster Linie, um Bahn-schwellen vor Insekten und Pilzen zu schützen“. Als Konservie-rungsmittel in der Archäologie findet es seit den 70er Jahren An-wendung.

18 Fructose, Maltose oder Glucosesirup aus der Nahrungsmittelindu-strie.

19 KOESLING 1991; PARRENT 1985.

Stabilization of Dimensions (Water Exchange)

In addition to a consolidant it is necessary to use a dimension-stabilizing medium in order to prohibit contraction of the two-layered ground during dehumidification. The use of PEG (polyethylene glycol) was eliminated for initial conservation work because this medium unavoidably causes changes in the nature of the surface of the pigment layer. The pigmented layer is characterized by a matt, porous surface, similar to tempera painting. PEG caused a change in the depth of light and made the paint layer appear greasy. Initially experiments were also made with sugar,¹⁷ but without success. Despite its small molecular structure sugar could not penetrate into the ground. Further work involving various parameters (action time, drying, types of sugar¹⁸) is planned for the impregnation in order to improve knowledge about suitable media for stabilizing the dimensions of the ground.¹⁹ Glycerin in combination with freeze drying has shown the best results so far.

Dehydration of the Ground with Tertiary Butanol (t-BuOH)

The drying of a fragment which had been dehydrated with t-BuOH exhibited particularly good results. Treatment with t-BuOH apparently causes a change in the structure of the ground.²⁰ The ground lost its inner stability and tension and could subsequently be consolidated easily with glue; absorption of the glue solution was much easier. Studies must still be undertaken concerning the point in time (before or after dehydration with t-BuOH, before or after freeze drying) at which consolidation with a glue solution is most successful, and comparisons with other alcohols should be made.

Dehumidification

Using slow dehumidification after consolidation an attempt was made to have the extreme movements within the two-layered ground take place under control and as slowly as possible. Vacuum-based dehumidification efforts were negative,²¹ and slow dehumidification in a sand box also was unsuccessful.²² Slow dehumidification was finally achieved using different salt solutions²³ in exsiccators with a defined relative humidity (rh). The release of water by each individual fragment was measured at regular intervals at every climatic stage. A change in the rh was made whenever the fragment was in a state of equilibrium with the environment. Although the fragments studied in Munich were very small, the release of water at every climatic stage (c. 10 % rh) took c. four weeks each time.²⁴

Freeze Drying

It was possible to carry out tests using freeze drying²⁵ of polychrome fragments in 1995 in Lintong. Several preliminary experiments using original sample patches had been undertaken in Munich in 1992-93. Extensive experiments were carried out by Ulrike Ring in 1995 on specially produced lacquer layers that had been artificially aged.²⁶

The goal of the work was to dehumidify and fix the ground in a swelled state. Freeze drying,²⁷ a special form of dehumidification, prevents the critical effects of surface tensions during dehydrogenation.²⁸ Freeze dried material is very porous and retains its original volume.²⁹ The process took place in two steps: freezing³⁰ and drying.³¹ The use of freeze drying for dehumidi-

- 17 Sugar is used successfully in the conservation of waterlogged wood. Sugar was already used at the beginning of this century for hardening and protection of green wood against fermentation and rotting, as reported for instance by DUMKOW/PREUSS 1990, p. 186: 'In the 1920s the process was used in India, Australia and New Zealand in railroad construction, primarily to protect railroad ties from insects and fungi.' It has been used in archaeology as a conservation agent since the 1970s.
- 18 Fructose, maltose and glucose syrup from the food-processing industry.
- 19 KOESLING 1991; PARRENT 1985.
- 20 Chemical changes in the ground layer during treatment with t-butanol have not yet been studied (for instance investigations with IR spectroscopy or solid state NMR spectroscopy).
- 21 Fragment 007-1992.
- 22 Fragment 007-1992. Slow dehumidification in a sand box was an attempt to develop a method which could be used without great trouble at the excavation site. The fragment is covered with a foil on the painted side, placed painted side down in the sand box, and covered over with sand. The water evaporates slowly out of the ground layer through the terracotta; at the same time there is pressure from the sand. This method was unsuccessful for the two-layered ground on fragment 007-1992; it offered a practical and simple solution for fragments with a single ground layer.
- 23 At 94 % rh pure potassium nitrate, KNO₃ (Merck 5061); at 84 % rh pure crystalline potassium bromide, KBr (Merck 4900); at 75 % rh pure sodium chloride, NaCl (Merck 6400); at 58 % rh pure sodium bromide, NaBr (Merck 6360); at 52 % rh pure sodium hydrosulfate monohydrate, NaHSO₄ · H₂O (Merck 6350). The defined moisture values of the salts chosen refer to 20° C of the saturated solution. Advantage over using silica gel: after the necessary opening and closing of the exsiccator the defined rh reestablishes itself. Disadvantage: with changes in temperature there are variations in the rh from c. 2 %.
- 24 Fragments 001-1991, 002, 003 and 005-1992 were successfully dehumidified using a salt solution.
- 25 Freeze drying has been used successfully for the conservation of waterlogged wood for about 20 years. This method makes possible a partial stabilization against shrinkage and cracking during the release of water from waterlogged wood that has been impregnated with polyethylene glycol (PEG). HOFFMANN ET AL. 1991, p. 202: 'The freeze drying of water-saturated archaeological wood fulfilled expectations only if the wood had previously been impregnated with a stabilization agent, with PEG being the best at this point in time.'
- 26 See ULRIKE RING, *Chemical Investigations of East Asian Lacquer (Qi Lacquer)*, in this publication.
- 27 SCHUH 1980, p. 1599: 'Freeze drying is a process for removing water from a moist object so that the object is transformed into a hard state and the ice is subsequently sublimated.'
- 28 NIELSEN 1987, p. 138: 'Cell walls and fibers, especially from decomposed material, cannot withstand these forces (surface tensions of the water); during drying they move closer to one another, break down and become irreversibly stuck. [...] The damages that arise during evaporation of water (that is during the transition from liquid to gaseous) are avoided in freeze drying.'
- 29 RÖMPP 1983.
- 30 The objects that are to be freeze dried are brought to a temperature of between -15 and -73° C; the free water turns to ice. The manner in which the freezing occurs has a critical influence on the success of the conservation of materials with a water content. The speed of freezing determines the crystal structure of the ice. During slow freezing large ice crystals are formed, during rapid freezing small ones. The increase in volume and the pressure during solidification of the ice can lead to formation of cracks in the structure of the material. Pre-treatment with 'protective solutions' (for example glycerin) influences the speed of growth of the individual ice crystals.
- 31 During drying a transformation of the ice into steam (sublimation) takes place. The speed of drying depends on the structure of the material. In the freeze drying of biological samples and foods desorption usually follows sublimation.

分子结构很小,但它还是不能挤进底色。我们计划改变参数(持续作用时间、干燥、糖类¹⁸),继续做浸渍试验,以便改善对合适的整体稳固剂的认识。¹⁹甘油结合冷冻干燥,结果迄今最佳。

使用叔丁醇为底色排水

收效特别好的是一件用叔丁醇排水干燥的残片。用叔丁醇处理显然会改变底色的结构。²⁰底色因此失去它内在的强度和张力,跟着易用胶来加固,吸收胶液会变得容易得多。何时(用叔丁醇排水之前还是之后,在冷冻干燥之前还是之后)用胶液加固碎块效果最佳,得试,同其它乙醇亦有待比较。

除湿

加固后采取缓慢除湿,以便尽量和控制双层底色的极强运动。真空除湿试验的效果不佳。²¹沙箱中缓慢除湿也不理想。²²最后,用不同的盐溶液²³,在给定相对湿度下的干燥器中进行缓慢除湿。在各个气候阶段,定期检测单个残片的失水状况,当残片与环境处于平衡状态时,再改变相对湿度。尽管在慕尼黑试验的残片颇小,除水在每个气候阶段(大约10%的相对湿度均要持续大约四周时间。²⁴

冷冻干燥

1995年,在临潼对彩绘残片进行了冷冻干燥²⁵试验。1992至1993年,在慕尼黑对单个原始碎片作了几个前期试验。乌尔丽克·林恩1995年对自制和人工老化的漆层做了广泛的试验。²⁶

这项工作的目的是,在膨胀的状态下,对底色除湿和固定。冷冻干燥,²⁷这种除水的特殊形式,将阻止除湿过程中表面张力产生的业已探明的副作用。²⁸冷冻干燥过的材料具有很多细孔并保持其原体积。²⁹冷冻干燥分两个步骤:冷冻³⁰和干燥。³¹使用冷冻干燥为残片底色除湿,需要其它的预先处理,如加固和稳固。³²

1995年在临潼第一次对粘土残块和陶俑残块进行了冷冻干燥。在-20°C的温度下,对潮湿的残片做冷冻。选择了0.8-1.0毫巴作为对干燥最适宜的气压,这与-22到-20°C的理论冰温相符。一件预先经过叔丁醇处理过的残片取得了冷冻干燥的良好结果。效果好的还有一件用鱼鳔胶加固并用甘油³³浸渍的残片,其彩绘层表面用日本纸作粘贴。

在临潼进行的试验表明,³⁴通过冷冻干燥,不能避免双层底色的体积收缩;处理后在双层底色上总是产生

18 食品工业中的果糖、麦芽糖和葡萄糖浆。

19 KOESLING 1991; PARRENT 1985。

20 用叔丁醇处理使底色产生化学变化,这些迄今为止尚未研究(如用红外光谱分析或固态核磁共振光谱法)。

21 残片 007-1992。

22 残片 007-1992。沙箱中缓慢除湿试验的目的是,开发一种能适应发掘现场,经济而又简易可行的方法。残片的彩绘面用薄膜盖住,彩绘面朝下放入沙箱,用沙覆盖。水缓慢地通过陶片蒸发,同时由沙施压。这种方法用于带双层底色的残片 007-1992,效果不佳,但用于带单底色层的残片,却不失为一种简易可行的解决方法。

23 94%的相对湿度硝酸钾,高纯, KNO₃(Merck 5061); 84%相对湿度溴化钾,高纯结晶, KBr(Merck 4900); 75%的相对湿度-氯化钠,高纯, NaCl(Merck 6400); 58%的相对湿度溴化钠,高纯, NaBr(Merck 6360); 52%的相对湿度硫酸氢钠-水合物,高纯, NaHSO₄·H₂O(Merck 6350),所选盐的确定湿度值指饱和溶液的20°C。同使用硅胶相比,它的长处是:干燥器必要时打开一下再关上,确定的湿度值即能恢复。缺点是:温度变化会造成相对湿度大约 +/- 2%的波动。

24 用盐溶液成功地地为残片 001-1991, 002, 003 和 005-1992 除了湿。

25 大约20年以来,冷冻干燥开始用于湿木保护。用这种方法可以达到局部稳固的目的,能防止预先用聚乙二醇浸渍的湿木在失水时产生收缩和裂纹。HOFFMANN ET AL. 1991:“对水饱和的考古发掘出来的木头进行冷冻干燥,只有当木头事先经过一种稳固剂-目前效果最佳的是聚乙二醇-的浸渍,结果才会满足人们的期望。”202页。

26 参阅本集有关林恩·东亚大漆的化学分析一文。

27 SCHUH 1980, 1599页:“冷冻干燥是一种将水从潮湿物体中排除出去的方法,水经冷冻转为固态,随后升华为冰。”

28 NIELSEN 1987, 138页:“细胞壁和纤维,尤其是来自分解物质的,无法承受这些力[水的表面张力];干燥时,它们彼此靠近,不可逆地萎陷、黏着……水蒸发,也就是由液体过渡到气体会产生破坏,冷冻干燥将会避免出现这类破坏。”

29 RÖMPP 1983。

30 先将要冷冻的物体的温度降到-15到-73°C之间,无碍之冰冻结成冰。以何种方式进行冷冻,对保护含水材料能否取得成功,有着举足轻重的意义。冷冻的速度将决定冰的结晶结构。缓慢冷冻,冰晶体则大,快速冷冻,冰晶体则小。冰凝固时产生的体积增长和压力会导致材料组织出现裂纹。预先用“保护剂”,如甘油,会影响单个冰晶体的生长速度。

31 干燥时,冰向蒸气(升华)转化。干燥速度取决于材料的结构组织。冷冻干燥生物制剂和食品时,通常在升华之后还要解吸。

32 湿木保护中使用聚乙二醇作为整体稳固。糖不能与冷冻干燥结合使用。

33 文献中提到甘油系用于敏感材料的稳固剂,以避免断裂。(RÖMPP 1983, 冷冻干燥词条; NEUMANN 1955)。

34 对于理论介绍和试验操作,我们衷心感谢 Finn-Aqua 公司的威尔纳·柯莱因先生。试验在慕尼黑的水化学研究所内进行。仪器: Lyovac GT2。

- 20 Chemische Veränderungen der Grundierung durch die Behandlung mit t-Butanol sind bisher nicht untersucht worden (z. B. mit IR-Spektroskopischen Untersuchungen oder Festkörper-NMR-Spektroskopie).
- 21 Fragment 007–1992.
- 22 Fragment 007–1992. Mit einer langsamen Entfeuchtung im Sandkasten wurde versucht, eine einfache Methode zu entwickeln, die bei der örtlichen Grabungssituation ohne großen Aufwand angewendet werden könnte. Das Fragment wird fassungsseitig mit Folie bedeckt, mit der Fassung nach unten in den Sandkasten gelegt und mit Sand überdeckt. Das Wasser verdunstet langsam aus der Grundierung durch die Terrakotta, gleichzeitig wird Druck durch den Sand ausgeübt. Bei der zweischichtigen Grundierung des Fragments 007–1992 war diese Methode negativ; bei den Fragmenten mit einer Grundierungsschicht bietet diese Methode eine praktische und einfache Lösung.
- 23 94 % rF Kaliumnitrat reinst, KNO_3 (Merck 5061); 84 % rF Kaliumbromid kristallin reinst, KBr (Merck 4900); 75 % rF Natriumchlorid reinst, NaCl (Merck 6400); 58 % rF Natriumbromid reinst, NaBr (Merck 6360); 52 % rF Natriumhydrogensulfat-Monohydrat reinst, $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Merck 6350). Die definierten Feuchtigkeitswerte der ausgewählten Salze beziehen sich auf 20° C der gesättigten Lösung. Vorteil gegenüber der Verwendung von Silicagel: Nach notwendigem Öffnen und Wiederverschließen des Exsikkators stellt sich die definierte rF wieder ein. Nachteil: Bei Temperaturveränderungen entstehen Schwankungen der rF von ca. 2 %.
- 24 Mit Salzlösungen wurden die Fragmente 001–1991, 002, 003 und 005–1992 erfolgreich entfeuchtet.
- 25 Die Gefriertrocknung wird bei der Naßholzkonservierung seit ca. 20 Jahren angewandt. Diese Methode ermöglicht eine partielle Stabilisierung gegen Schwund und Rißbildung bei der Wasserabgabe der mit Polyethylenglykol (PEG) vorgetränkten Naßhölzer. HOFFMANN u. A. 1991, S. 202: „Die Gefriertrocknung wassergesättigter archäologischer Hölzer erfüllt die in sie gesetzten Erwartungen nur, wenn die Hölzer zuerst mit einem Stabilisierungsmittel – am besten zur Zeit PEG – getränkt werden.“
- 26 Vgl. ULRIKE RING, *Chemische Untersuchungen an ostasiatischem Lack (Qi-Lack)*, in diesem Arbeitsheft.
- 27 SCHUH 1980, S. 1599: „Die Gefriertrocknung ist ein Verfahren, Wasser aus einem feuchten Gut dadurch zu entfernen, daß dieses in den festen Zustand überführt und anschließend das Eis sublimiert wird.“
- 28 NIELSEN 1987, S. 138: „Zellwände und Fasern, besonders von abgebautem Material, können diesen Kräften [Oberflächenspannungen des Wassers] nicht standhalten; sie nähern sich beim Austrocknen einander, kollabieren und verkleben irreversibel. (...) Die Schäden, die durch Verdampfen von Wasser, also durch den Übergang flüssig/gasförmig entstehen, werden bei der Gefriertrocknung umgangen.“
- 29 RÖMPP 1983.
- 30 Die zum Einfrieren bestimmten Güter werden auf Temperaturen zwischen -15 und -73° C gebracht, das freie Wasser erstarrt zu Eis. Art und Weise des Einfrierens ist für den Erfolg der Konservierung der Wasser enthaltenden Materialien von entscheidendem Einfluß. Die Geschwindigkeit des Einfrierens bestimmt die Kristallstruktur des Eises. Beim langsamen Einfrieren bilden sich große Eiskristalle, bei schnellem kleine. Die Volumenzunahme und der Druck beim Erstarren des Eises können zu einer Rißbildung im Materialgefüge führen. Die Vorbehandlung mit „Schutzlösungen“, beispielsweise Glycerin, beeinflussen die Wachstumsgeschwindigkeiten einzelner Eiskristalle.
- 31 Bei der Trocknung entsteht eine Überführung von Eis in Dampf (Sublimation). Die Trocknungsgeschwindigkeit ist vom strukturellen Aufbau des Materials abhängig. Bei der Gefriertrocknung von biologischen Präparaten und Nahrungsmitteln folgt normalerweise nach der Sublimation die Desorption.
- 32 Als Dimensionsstabilisierung wird in der Naßholzkonservierung PEG verwendet. Zucker kann nicht in Verbindung mit der Gefriertrocknung eingesetzt werden.
- 33 Glycerin ist als Stabilisierungsmittel für empfindliche Güter in der Literatur angegeben, um ein Zerreißen zu vermeiden (RÖMPP 1983, Stichwort Gefriertrocknung; NEUMANN 1955).

Entwässerung der Grundierung mit tertiär-Butanol (t-BuOH)

Besonders gute Ergebnisse zeigte die Trocknung eines mit t-BuOH entwässerten Fragments. Die Behandlung mit t-BuOH bewirkt offenbar eine Veränderung der Struktur der Grundierung.²⁰ Die Grundierung verlor dadurch ihre innere Festigkeit und Spannung und war anschließend leicht mit Leim zu festigen; die Aufnahme einer Leimlösung war erheblich leichter möglich. Zu welchem Zeitpunkt (vor oder nach der Entwässerung mit t-BuOH, vor oder nach der Gefriertrocknung) eine Festigung der Schollen mit Leimlösungen am erfolgreichsten ist, muß noch erforscht werden. Vergleiche mit anderen Alkoholen müssen ebenfalls noch erfolgen.

Entfeuchtung

Durch langsame Entfeuchtung nach der Festigung wurde versucht, die extremen Bewegungen der zweischichtigen Grundierung möglichst langsam und kontrolliert ablaufen zu lassen. Versuche zur Entfeuchtung durch die Vakuummethode verliefen negativ.²¹ Auch die langsame Entfeuchtung im Sandkasten bewährte sich nicht.²² Die langsame Entfeuchtung erfolgte schließlich mittels unterschiedlicher Salzlösungen²³ in Exsikkatoren mit definierter Luftfeuchte (rF). Die Wasserabgabe einzelner Fragmente wurde bei jeder Klimastufe in regelmäßigen Abständen gemessen. Eine Änderung der rF erfolgte immer dann, wenn sich das Fragment im Gleichgewichtszustand mit der Umgebung befand. Obwohl die in München untersuchten Fragmente sehr klein waren, dauerte die Wasserabgabe bei jeder Klimastufe (ca. 10 % rF) jeweils ca. vier Wochen.²⁴

Gefriertrocknung

Versuche mit Gefriertrocknung²⁵ an den polychromierten Fragmenten konnten 1995 in Lintong durchgeführt werden. 1992-93 wurden in München einige Vorversuche an einzelnen originalen Schollen durchgeführt. An eigens hergestellten und künstlich gealterten Lackschichten erfolgten 1995 umfangreiche Experimente durch Ulrike Ring.²⁶

Ziel der Arbeiten war, die Grundierung im gequollenen Zustand zu entfeuchten und zu fixieren. Die Gefriertrocknung,²⁷ eine spezielle Form der Entwässerung, verhindert die festgestellten kritischen Auswirkungen von Oberflächenspannungen während des Flüssigkeitsentzugs.²⁸ Gefriergetrocknetes Material ist sehr porös und behält sein ursprüngliches Volumen.²⁹ Die Gefriertrocknung erfolgt in zwei Verfahrensschritten: Einfrieren³⁰ und Trocknung.³¹ Die Anwendung der Gefriertrocknung zur Entfeuchtung der Grundierung der Fragmente erforderte weitere Vorbehandlungen wie Festigung und Stabilisierung.³²

Lehm- und Terrakottabuchstücke wurden erstmals in Lintong 1995 gefriergetrocknet. Die feuchten Fragmente wurden bei -20° C eingefroren. Als der für die Trocknung am besten geeignete Druck wurde 0.8-1.0 mbar gewählt. Dies entspricht einer theoretischen Eistemperatur von -22 bis -20° C. Gute Ergebnisse konnten bei einem mit t-BuOH vorbehandelten und gefriergetrockneten Fragment erzielt werden, ferner bei einem mit Störleim gefestigten und mit Glycerin³³ imprägnierten Fragment, dessen Malschichtoberfläche mit Japanpapier kaschiert war.

Die in Lintong durchgeführten Versuche zeigten,³⁴ daß durch die Gefriertrocknung ein Volumenschwund der zweischichtigen Grundierung nicht vermieden werden konnte; nach der Behand-

裂纹。冷冻干燥决定性的优点在于能够大大缩短除湿过程，使进行大量加固和干燥尝试成为可能。

微波

用微波法为漆层除湿的试验，由乌尔丽克·林恩作了描述。³⁵

总结

在保护工作的初期，我们发现，就是控制除湿或用冷冻干燥，也不能令人满意地克服双层底色的体积收缩。使用甘油作为稳固剂也没有带来明显的改善。此外还弄清了一点，对于潮湿的双层底色来说，水和水溶液乃是通不过的。明胶、丙烯酸树脂和丙烯酸树脂乳液、聚乙烯醇及纤维素衍生物，均无法通过尚未破裂的底色的密实结构。在未来的工作中，必须使用和检验整体稳固剂和低分子的加固剂。相反，着色层的保护没有出现大的问题，粉化彩绘层的加固亦可在除湿之后进行。与双层底色相反，单层底色的彩绘层的除湿及保护均无问题。根据这些认识，首要的工作是保护带双层底色的残片。³⁶

34 Für die theoretische Einführung und für die Durchführung der Versuche danken wir herzlich Herrn Werner Klein von der Firma Finn-Aqua. Die Versuche wurden im Institut für Wasserchemie in München durchgeführt. Gerät: Lyovac GT 2.

35 ULRIKE RING, *Chemische Untersuchungen an ostasiatischem Lack (Qi-Lack)*, in diesem Arbeitsheft.

36 Zu den 1995 weitergeführten Arbeiten siehe den Beitrag von STEFAN SIMON/ZHANG ZHIJUN/ZHOU TIE, *Konservierung 1995 – Testreihen und Erfolgskontrolle*, in diesem Arbeitsheft.

*

32 In the conservation of waterlogged wood PEG is used to stabilize dimensions. Sugar cannot be used in combination with freeze drying.

33 Glycerin is suggested in the literature as a stabilization agent for sensitive goods, in order to prevent rupturing (RÖMPP 1983, keyword: freeze drying; NEUMANN 1955).

34 We are grateful to Werner Klein from Finn-Aqua for a theoretical introduction and for execution of the experiments. The experiments were carried out at the Institute for Water Chemistry in Munich. Apparatus: Lyovac GT 2.

35 ULRIKE RING, *Chemical Analysis of East Asian Lacquer (Qi Lacquer)*, in this publication.

36 For further work carried out in 1995 see the article by STEFAN SIMON/ZHANG ZHIJUN/ZHOU TIE, *Conservation 1995 – Test Series and Quality Control*, in this publication.

*

35 见林恩《东亚大漆的化学分析》一文。

36 有关1995年度进行的其它的工作，见本集西蒙等人1995年度的《保护试验和成果检验》一文。

(德译中: 艾竹)

lung entstanden immer Risse in der zweischichtigen Grundierung. Ein entscheidender Vorteil der Gefriertrocknung besteht in der enormen Verkürzung der Entfeuchtungsdauer, was eine Vielzahl von Festigungs- und Trocknungsversuchen durchzuführen ermöglichte.

Mikrowelle

Versuche zur Entfeuchtung von Lackschichten mit dem Mikrowellenverfahren beschreibt Ulrike Ring.³⁵

Zusammenfassung

In der ersten Phase der Arbeiten wurde festgestellt, daß der Volumenschwund der zweischichtigen Grundierung auch mit kontrollierter Entfeuchtung oder mit der Gefriertrocknung nicht zufriedenstellend zu bewerkstelligen war. Die Anwendung von Glycerin als Stabilisierungsmittel erbrachte keine eindeutigen Verbesserungen. Außerdem wurde deutlich, daß die feuchte zweischichtige Grundierung für Wasser und wäßrige Dispersionen undurchlässig ist. Glutinleim, Acrylharze und Acrylharzdispersionen, Polyvinylalkohole sowie Cellulosederivate konnten die dichte Struktur der noch nicht gerissenen Grundierung nicht durchdringen. Zukünftige Arbeiten müssen Dimensionstabilisierungsmittel und niedermolekulare Festigungsmittel einsetzen und prüfen. Die pigmentierten Schichten weisen dagegen geringe Konservierungsprobleme auf. Eine Festigung der pudernden Malschicht könnte auch nach der Entfeuchtung durchgeführt werden. Im Gegensatz zu der zweischichtigen Grundierung können die Farbfassungen mit einschichtiger Grundierung problemlos entfeuchtet und konserviert werden. Nach diesen Erkenntnissen war das Hauptanliegen die Bearbeitung von Fragmenten mit zweischichtiger Grundierung.³⁶

fication of the ground layer on the fragments necessitated further preliminary treatments such as consolidation and stabilization.³²

Clay soil and terracotta fragments were first freeze dried in Lintong in 1995. The moist fragments were frozen at -20°C . A pressure of 0.8-1.0 mbar was chosen as the most suitable for drying. This corresponds to a theoretical ice temperature of -22 to -20°C . Good results were achieved with a fragment that had been pretreated with t-BuOH and freeze dried, as well as with a fragment that had been consolidated with sturgeon glue and impregnated with glycerin;³³ the surface of the paint layer of the latter had been covered with Japanese vellum.

The experiments carried out in Lintong³⁴ showed that a shrinkage of the two-layered ground cannot be avoided by means of freeze drying; after treatment cracks always developed in the two-layered ground. A critical advantage of freeze drying is the enormous shortening of the duration of dehumidification, which made it possible to carry out a great number of consolidation and drying experiments.

Microwave

Experiments on dehumidifying lacquer layers with a microwave procedure are described by Ulrike Ring.³⁵

Summary

In the first phase of work it was established that shrinkage of the two-layered ground cannot be satisfactorily managed even with controlled dehumidification or with freeze drying. The use of glycerin as a stabilizer did not produce clear improvements. Moreover it became evident that the moist two-layered ground is impenetrable for water and aqueous dispersions. Glutin glue, acrylic resin and acrylic resin dispersions, polyvinyl alcohols and cellulose derivatives could not penetrate the dense structure of the lacquer ground if it did not have cracks. Future work must use and test dimension-stabilizing agents as well as low molecular consolidants. In contrast the pigmented layers show limited conservation problems. Consolidation of the powdering paint layer could also be carried out after dehumidification. The polychrome on a single-layer lacquer ground, in contrast to that on a two-layer ground, can be dehumidified and conserved without any problems. In view of this knowledge the main concern was to treat fragments with a two-layer ground.³⁶

(Translated from the German by Margaret Thomas Will)