

1996 / 1997 年度彩绘保护实验的进展

彩绘损坏机理及保护原理

彩绘层损坏机理

在秦俑彩绘保护方面, 经过数年研究, 已经查明彩绘损坏的主要原因如下: 颜料颗粒之间以及彩绘各层间的粘附力很微弱, 特别是底层(生漆)对失水非常敏感, 在干燥过程中底层剧烈收缩, 由此引起的高内应力导致了底层起翘卷曲、脱离陶体。

前期保护实验

在前期保护实验¹中, 已澄清以下问题:

1. 发现不但低分子量的醇类(如乙醇、叔丁醇、甘油)可以渗入底层, 而且较高分子量的聚乙二醇也能渗入。相反, 糖类(蔗糖)或甘露醇似乎不能进入底层漆的结构中。
2. 单纯用加固剂施于彩绘表面, 不能将其有效地固定于陶上(如用 Bologna Cocktail 等可溶性聚合树脂处理)。加固剂与抗皱缩剂混合应用(如 Bologna Cocktail + PEG 400), 其效果也同样不佳。

1996 / 97 年度保护实验的思路

根据上述问题, 底层理想的处理方法必须同时满足下列两点:

1. 减弱或阻止因干燥引起的皱缩。
2. 将底层固定于陶上(加固)。加固剂应能渗至底层和陶表面之间。

1996 / 97 年间, 临潼秦俑博物馆的两位修复师来巴伐利亚州文物保护局短期工作。逗留期间, 针对底层保护, 用携带来的秦俑残片做了进一步的实验。因为物理干燥方法(如冷冻干燥、微波干燥、室温干燥等)在此前的实验中均被证明对底层脱水不适用, 所以本次实验以化学方法为主。由于加固必须在陶片潮湿时进行, 所以保护剂应是水溶性或水基分散型的。



Farbig gefaßter Kopf eines Kriegers

Polychrome head of a warrior

彩陶俑头

¹ Siehe CRISTINA THIEME, *Katalog der Fragmente*, und STEFAN SIMON/ ZHANG ZHIJUN/ZHOU TIE, *Konservierung 1995 – Testreihen und Erfolgskontrolle*, in diesem Arbeitsheft.

*

¹ See CRISTINA THIEME, *Catalogue of Fragments*, and STEFAN SIMON/ ZHANG ZHIJUN/ZHOU TIE, *Conservation 1995 – Test Series and Quality Control*, in this publication

*

¹ 请见蒂美: 残片编目和西蒙、张志军、周铁: 1995 年度保护 – 实验和成果检验。

Ergebnisse der Konservierungstestreihen 1996/97

Results of Conservation Test Series 1996/97

Grundsätzliches zur Schädigung und Konservierung

Schadensprozesse in den Malschichten

Jahrelange Untersuchungen zur Konservierung der polychromen Tonkrieger des ersten Kaisers Qin Shihuang ergaben, daß die Schadensursache für den Verlust der Fassung in der geringen Haftung sowohl innerhalb der pigmentierten Schicht als auch zwischen den Malschichten liegt. Insbesondere die Grundierung ist äußerst empfindlich gegenüber Feuchtigkeitsverlust, indem sie beim Trocknen extrem schrumpft. Aufgrund der sich entwickelnden starken inneren Spannung rollt sich die Grundierung auf und löst sich vom Terrakottauntergrund.

Frühere Konservierungsexperimente

Bei früheren Konservierungsexperimenten¹ ergaben sich die folgenden Beobachtungen:

1. Eine Quellung der Grundierung ist sowohl mit hochmolekularen Polyethylenglycolen (PEG) als auch niedermolekularen Alkoholen (z. B. Ethanol, t-Butanol, Glycerin) möglich. Dagegen scheinen sich Saccharose (Rohrzucker) oder D-Mannit nicht in die Lackstruktur der Grundierungsschicht einzulagern.

2. Das Auftragen von Festigungsmitteln auf die Oberfläche der Polychromie führte nicht zu einer Fixierung auf der Terrakotta (Behandlung mit gelösten Kunstharzen wie z. B. „Bologna Cocktail“). Gleich schlechte Ergebnisse erhielt man mit Mischungen aus Festigungs- und Quellmittel (z. B. „Bologna Cocktail“ + PEG 400).

Konzept der Konservierungstestreihen 1996/97

Aus diesen Beobachtungen folgt, daß eine ideale Konservierungsmethode für die Grundierungsschicht gleichzeitig die folgenden beiden Anforderungen erfüllen muß:

1. Verminderung oder Verhinderung des Schrumpfens beim Trocknen;

2. Klebung der Grundierungsschicht an die Terrakotta („Festigung“). Das Klebemittel muß die Grenzschicht zwischen Grundierung und Terrakotta erreichen.

Während des Arbeitsaufenthaltes 1996/97 der beiden Restauratoren aus dem Terrakottamuseum Lintong im Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege wurden weiterführende Experimente zur Konservierung der Grundierungsschicht an mitgebrachten Fragmenten der Tonkrieger ausgeführt. In diesen Versuchen wurde hauptsächlich die Trocknung mit chemischen Methoden verfolgt, da verschiedene physikalische Methoden (z. B. Gefriertrocknung, Mikrowellentrocknung, Trocknung an der Raumluft) sich als nicht geeignet für die Grundierungsschicht erwiesen hatten. Da die Terrakottafragmente im feuchten Zustand gefestigt werden müssen, sollten die Konservierungsmittel wasserlöslich oder wässrige Dispersionen sein.

Principles of damage and conservation

Decay of the paint layers

Several years of investigations aimed at conservation of the polychrome terracotta army figures of Qin Shihuang have revealed that the cause of loss of the polychromy is the weak adhesion of the pigment particles to each other as well as weak adhesion between the paint layers. The ground layer in particular is very sensitive to the loss of water. During drying the ground layer shrinks extremely. The development of high internal stress from shrinking causes the ground layer to roll up and detach from the supporting terracotta.

Earlier conservation experiments

Earlier conservation experiments¹ revealed the following observations:

1. It was found that it is possible to soak the ground layer with higher polyethylene glycols (PEG) as well as low molecular alcohols (e. g. ethanol, t-butanol, glycerine). In contrast, saccharose (cane sugar) or D-mannite do not seem to enter the lacquer structure of the ground layer.

2. The application of pure consolidating agents to the surface of the polychromy did not bring about an adhesive effect to the terracotta (treatment with dissolved polymer resins, e. g. 'Bologna Cocktail'). The same poor effects were observed when mixtures of a consolidant and a shrinkage preventing agent were applied (e. g. 'Bologna Cocktail' + PEG 400).

Design of conservation experiments 1996/97

Based on these phenomena an ideal conservation treatment for the ground layer must fulfil the two following requirements at the same time:

1. Reduction or prevention of shrinkage due to drying;

2. Adhesion of the ground layer to the terracotta ('consolidation'). The fixing agent must reach the interface between the ground layer and the terracotta.

During the work sojourn of the two conservators from the Terracotta Museum Lintong in the Bavarian State Department of Historical Monuments in 1996/97 further experiments on conservation of the ground layer were carried out with fragments of the terracotta warriors which they brought.

In these experiments a chemical dehumidification of the ground layer was favoured over physical methods because several physical drying methods had proved to be inappropriate for the ground layer (e. g. freeze drying, microwave drying, air drying at room climate).

As the polychrome fragments must be consolidated in damp condition, the conservation agents must be water soluble or dispersed in water.

Nr. no. 编号	Quellmittel <i>shrinkage-preventing treatment</i> 膨胀剂	Behandlung <i>application</i> 施用法	Festigungsmittel <i>consolidating treatment</i> 加固剂	Behandlung <i>application</i> 施用法	Trocknung <i>drying method</i> 干燥
001/96	t-BuOH/w (50/80/100 %) A: PEG200 + t-BuOH B: Glycerin <i>glycerin</i> + t-BuOH 甘油	Tauchbad <i>immersion</i> 浸渍 Pinsel <i>brush</i> 涂刷	A: 1. Lösung C19 <i>solution C19</i> 溶液 C19 2. Acrylat C7/t-BuOH <i>acrylate C7/t-BuOH</i> 聚丙烯酸酯 C7/t-BuOH B: ---	Pinsel <i>brush</i> 涂刷	VP (t-BuOH) RC
002/96	PEG200/w (30/60/80/100 %)	Kompresse <i>pad</i> 包扎	PU-Dispersion C10/PEG200/w <i>PU-dispersion C10/PEG200/w</i> 聚氨酯乳液 C10/PEG200/w (12.5 : 30 : 57.5)	Kompresse <i>pad</i> 包扎	RC
003/96	PEG200/w (50/80/100 %)	Kompresse <i>pad</i> 包扎	stellenweise PU-Dispersion C1 <i>partly PU-dispersion C1</i> 某些部位聚氨酯乳液 C1	Pinsel <i>brush</i> 涂刷	RC
004/96	PEG200/w (50/80/100 %)	Tauchbad <i>immersion</i> 浸渍	stellenweise Störleim/w (3 %) <i>partly sturgeon glue/w (3 %)</i> 某些部位 3%鱼膘胶水溶液	Pinsel <i>brush</i> 涂刷	RC
005a/96	PEG200/w (50/80/100 %)	Kompresse <i>pad</i> 包扎	---	---	FD
005b/96	EtOH/w (30/60/80/100 %)	Tauchbad <i>immersion</i> 浸渍	A: PU-Dispersion C1/EtOH <i>PU-dispersion C1/EtOH</i> 聚氨酯乳液 C1/EtOH B: Acrylat-Dispersion C17/EtOH <i>acrylic dispersion C17/EtOH</i> 聚丙烯酸酯乳液 C17/EtOH C: Acrylat-Dispersion C12/EtOH <i>acrylic dispersion C12/EtOH</i> 聚丙烯酸酯乳液 C12/EtOH	Pinsel <i>brush</i> 涂刷	RC
005c/96	---	---	A: Bienenwachs Acrylat C7 <i>beeswax acrylate C7</i> 蜂蜡乳 聚丙烯酸酯 C7 B: Lackgummi/w (20 %); Glycerin <i>lacquer gum/w (20 %); glycerin</i> 20 % 漆胶水溶液; 甘油 C: PEG200/DAP Tungöl/Ethylacetat (80:20) <i>Tung oil/ethylacetate</i> 桐油 / 乙酸乙酯 D: PEG200/DAP Schellackseife (80:20) <i>saponificated shellac</i> 虫胶十水硼酸钠水溶液	Pinsel <i>brush</i> 涂刷	FD
006/96	PEG200/w (40/80/100 %)	Kompresse <i>pad</i> 包扎	PU-Dispersion C1/PEG200/w <i>PU-dispersion C1/PEG200/w</i> 聚氨酯乳液 C1/PEG200/w (25 : 40 : 35)	Kompresse <i>pad</i> 包扎	RC

Nr. no. 编号	Quellmittel <i>shrinkage-preventing treatment</i> 膨胀剂	Behandlung <i>application</i> 施用法	Festigungsmittel <i>consolidating treatment</i> 加固剂	Behandlung <i>application</i> 施用法	Trocknung <i>drying method</i> 干燥
007a/96	Glycerin/w <i>glycerin/w</i> 甘油 /w (50/80/100 %)	Kompresse <i>pad</i> 包扎	---	---	FD
007b/96	Glycerin/PEG1500 (1:1) <i>glycerin/PEG1500 (1:1)</i> 甘油 /PEG1500 (1:1) (40/60/80/100 %)	Kompresse <i>pad</i> 包扎	---	---	RC
008/96	PEG200/w (40/80/100 %)	Kompresse <i>pad</i> 包扎	Acrylat-Dispersion C12/PEG200/w <i>acrylic dispersion C12/PEG200/w</i> 聚丙烯酸酯乳液 C12/PEG200/w (33 : 40 : 27)	Kompresse <i>pad</i> 包扎	FD
009a/96	---	---	---	---	RC
009b1/96	---	---	---	---	FD
009b2/96	PEG200/w (40/60/80/100 %)	Kompresse <i>pad</i> 包扎	Störleim/PEG200/w <i>sturgeon glue/PEG200/w</i> 鱼膘胶 / PEG200/w (3 : 40 : 57)	Kompresse <i>pad</i> 包扎	RC
010/96	---	---	---	---	84 % rh; FD

w = Wasser <i>water</i> 水	C1 = PU-Dispersion <i>PU-dispersion</i> Kremer #7680 聚氨酯乳液	FD = Gefriertrocknung <i>freeze-drying</i> 冷冻干燥
EtOH = Ethanol <i>ethanol</i> 乙醇	C7 = Acrylat/Xylol <i>acrylate/xylene</i> Motema Finish 聚丙烯酸酯 / 二甲苯	RC = Raumluft <i>room climate</i> 室内气候干燥
t-BuOH = tert. Butanol <i>tert. butanol</i> 叔丁醇	C10 = Acrylat-Dispersion aus Sichuan <i>acrylic dispersion from Sichuan</i> 聚丙烯酸酯乳液(来自四川)	BD = Kompresse <i>bandage</i> 包扎干燥
PEG = Polyethylenglycol <i>polyethylene glycol</i> 聚乙二醇	C12 = Acrylat-Dispersion <i>acrylic dispersion</i> Motema WPC 聚丙烯酸酯乳液	VP = Dampfphase im Exsikkator <i>vapour phase in exsiccator</i> 试样在干燥器中 处于试剂气相
DAP = 1,3-Diaminopropan <i>1,3-diaminopropane</i> 丙二氨	C19 = Methyltrimethoxysilan + Paraloid B 72 in Lösungsmittelgemisch <i>methyltrimethoxysilane + Paraloid B 72 in solvent mixture</i> 甲基三甲氧基硅 + Paraloid B 72 于混合溶 剂中	

Tab. 1. Übersicht über die Konservierungsversuche an Terrakottafragmenten

Tab. 1. Compilation of different conservation treatments on terracotta fragment

表 1. 陶块不同保护处理法汇编

理细节请见表1以及《残片编目》¹。各残片的处理结果请见彩图图片说明。

结论

运用到 F-006/96 和 F-008/96 两块陶片上的保护方法可以认为是截止目前最好的方法。这种方法采用抗皱缩剂和加固剂混合液对陶片进行多步包覆处理。对这两块陶片呈现的状况,加固剂对漆层与陶体间的粘合力都是足够的,加固后的彩绘层状态稳定。对于陶片 F-006/96 和 F-008/96,漆层在局部范围内没有出现抗皱缩效果。尽管形成了很多裂缝,然而皱缩程度显然要比没用 PEG 处理过的情况轻微。这两块陶片虽都来自同一具陶俑,由于处理过程所用加固剂不同,漆层的变化方式也呈现不同。F-006/96 号陶片的漆底层产生了若干条大的裂缝,沿着它们又产生了一系列非常小的裂缝(图9),而 F-008/96 号陶片出现的则是一些不规则的大裂缝(图11)。产生这种差异的原因之一可能是: F-008/96 号陶片加固之前生漆层已经严重开裂,内应力有所降低。另一方面,两种加固剂的加固效力存在差异。从理论上可得出下列结论:对 F-006/96 号陶片所使用的加固剂(聚氨酯乳液)比 F-008/96 号陶片使用的加固剂(聚丙烯酸丁酯乳液)有更高的加固力。为了进一步比较加固剂性能,应当用相同的漆层再度进行对比实验。

参照文献中饱水木材的处理经验,针对秦俑彩绘底层,聚醚类物质特别是聚乙二醇(简称 PEG)被认为不但是脱水剂而且是抗皱缩剂。在一系列基础实验中我们发现,倘若用一种纯的浸润剂与潮湿漆层接触,由于渗透作用,漆层中水分与该种浸润剂的交换将不协调。在这种情况下,可以观察到漆层的皱缩与卷曲现象与自然干燥时相似。根据饱水木材的脱水加固方法,只有运用逐级升高浓度至百分之百的办法,置换作用才能缓慢产生。我们将这种方法试用于秦俑彩绘底层的处理上,实现了彩绘生漆层结构中的水分与浸润剂的安全交换。这种扩散过程发生得相对缓慢,因此每一步处理都需要几天时间。平均分子量为 200 u 的 PEG(简称 PEG 200)在渗透速度和渗透稳定性两方面表现出了最好的协同效果。

实验中,两种化学结构不同的聚合物乳液在逐级置换的第一步产生了相似的加固作用,它们是:聚氨酯(PU)乳液(牌号为 Kremer 7680,施用陶片为 F-002/96 和 F-006/96)和聚丙烯酸丁酯乳液(牌号为 Motema WPC,施用陶片为 F-008/96)。另外,采用同种处理过程的鱼鳔胶没有取得粘结效果(参见陶片 F-009b/96)。

图1. 陶片 F-002/96, 处理之前

图2. 陶片 F-002/96, 陶片细部。陶体上的原始指纹,系原制作过程中秦代工匠将甲带压贴至甲片上时所留下的指纹

图3. 陶片 F-002/96, 处理后。用 PEG 200 + 聚氨酯乳液混合液经逐级提高浓度包覆处理后,该陶片在临潼的室内环境中暴露了一年。彩绘层的粘附性很好,外观新鲜纯净。漆层平展,色泽没有变化。有些反光的区域可能是加固剂的不均匀聚集所致。漆层紧紧地贴于陶上,粘附性较好。因而,该处理结果是成果的

图4. 陶片 F-003/96, 处理前

图5. 陶片 F-003/96, 处理后。该陶片曾用 PEG 200 + 聚氨酯乳液混合液经逐级提高浓度包覆处理,然后在临潼的室内环境中暴露了一年。连甲带上的红色颜料层与底层粘附良好。颜料层有部分损失。大多数甲片上的漆层平展且与陶的粘附性良好。个别甲带上的漆层有轻微起翘。这种处理取得的抗皱缩效果较好,颜料层及漆层稳定。但该陶片看上去仍然有些潮湿,表面残留有颗粒较细的土壤,这对外观效果有一定影响

图6. 陶片 F-005a/96, 处理前

图7. 陶片 F-005a/96, 处理后。该陶片曾用 PEG 200 + 聚氨酯乳液混合液经逐级提高浓度包覆处理,然后在临潼的室内环境中暴露了一年。连甲带上的颜料层与底层粘附良好,虽出现了一些很细的裂纹,但没有卷曲。甲片上的漆层大部分很平展,但与陶的粘附力较弱。这种处理所取得的抗皱缩效果显著。该陶片外观潮湿

图8. 陶片 F-006/96, 处理前。部分陶表面上留有浅灰色无机材料填补的原始痕迹。出土后陶片上只残留部分漆层。腰带部位漆层较厚并绘有几何图饰。袍部漆层较薄

图9. 陶片 F-007/96, 处理后。该陶片曾用 PEG 200 + 聚氨酯乳液混合液经逐级提高浓度包覆处理,然后在临潼的室内环境中暴露了一年。经观察,底层和袍部色彩自然,且无卷曲,与陶的粘附力较强。腰带上和袍部漆层出现了许多细小裂纹。漆层表面有些许反光点,可能是因加固剂不均匀聚集所致。该陶片外观干燥,抗皱缩剂和加固剂的效果在这一实验中得到了充分体现。我们认为这种方法在该陶片上取得了成功

图10. 陶片 F-008/96, 处理前。出土后不久,该陶片上较厚的漆层便彻底损坏:漆层发生皱缩、卷曲,出现裂缝

图11. 陶片 F-008/96, 处理后。该陶片曾用 PEG 200 + 聚氨酯乳液混合液经逐级提高浓度包覆处理,然后在临潼的室内环境中暴露了一年。漆层绝大部分平展,与陶体的粘合力很强,但出现很多裂缝。参比该陶片在处理前的状态,保护的效果是显著的。由此看来,即使对严重开裂的漆层,这种方法也能使其粘结于陶上并且很平展

Abb. 1. Fragment 002/96 vor der Behandlung

Abb. 2. Detail aus Fragment 002/96; Fingerabdruck in der Terrakotta, der beim Andrücken der Applikation (Band) entstand

Abb. 3. Fragment 002/96 nach der Behandlung; konserviert mit PEG 200 und Polyurethan-(PU-)Dispersion im stufenweisen Verfahren mit Kompressen, ein Jahr lang dem Raumklima in Lintong ausgesetzt: die pigmentierte Schicht scheint gut zu haften, die Lackgrundierung ist flach bei unveränderter Farbe; bei im allgemeinen guter Haftung; einige glänzende Stellen stammen von einer Anreicherung des Festigungsmittels; erfolgreiche Behandlung

Abb. 4. Fragment 003/96 vor der Behandlung

Abb. 5. Fragment 003/96 nach der Behandlung; konserviert mit PEG 200 im stufenweisen Verfahren mit Kompressen; ein Jahr lang dem Raumklima in Lintong ausgesetzt: die pigmentierte Schicht haftet gut auf der Grundierung; im allgemeinen ist die Lackschicht auf der Panzerung flach und haftet gut auf der Terrakotta; stellenweise rollt sie sich leicht auf; die Behandlung führte zu einer starken Verminderung der Schrumpfung, die Farb- und Lackschichten bleiben stabil, das Fragment macht einen feuchten Eindruck, verbliebene feine Erdteilchen beeinträchtigen das Erscheinungsbild

Abb. 6. Fragment 005a/96 vor der Behandlung

Abb. 7. Fragment 005a/96 nach der Behandlung, konserviert mit PEG 200 im stufenweisen Verfahren durch Eintauchen; ein Jahr lang dem Raumklima in Lintong ausgesetzt: die rot pigmentierte Schicht haftet gut auf der Grundierung, die sich zwar leicht ablöst, aber nicht aufrollt; die Lackschicht auf der Panzerung ist größtenteils flach, haftet aber nur schwach auf der Terrakotta; die Behandlung führte zu einer deutlichen Verminderung der Schrumpfung; das Fragment macht einen leicht feuchten Eindruck

Abb. 8. Fragment 006/96 vor der Behandlung: stellenweise ist eine hellgraue, anorganische Glattschicht zu sehen; nach dem Ausgraben konnte nicht die gesamte Lackschicht gehalten werden; auf dem Gürtel ist die Lackschicht relativ dick und mit einem geometrischen Muster bemalt, auf dem Gewand ist die Lackschicht dünner

Abb. 9. Fragment 006/96 nach der Behandlung, konserviert mit PEG 200 und Polyurethan-(PU-)Dispersion im stufenweisen Verfahren mit Kompressen, ein Jahr lang dem Raumklima in Lintong ausgesetzt: die Grundierungsschicht ist in der Farbe unverändert, rollt sich nicht auf und haftet fest auf der Terrakotta; sie zeigt eine Vielzahl von Rissen; glänzende Stellen stammen von einer Anreicherung des Festigungsmittels; das Fragment macht einen trockenen Eindruck, die schrumpfungsvermindernden und festigenden Behandlungen wirkten ausgezeichnet

Abb. 10. Fragment 008/96 vor der Behandlung: schon kurze Zeit nach der Ausgrabung schrumpfte die relativ dicke Lackschicht auf diesem Fragment vollständig, rollte sich auf und zerriß

Abb. 11. Fragment 008/96 nach der Behandlung, konserviert mit PEG 200 und Polybutylmethacrylat-Dispersion im stufenweisen Verfahren mit Kompressen, ein Jahr lang dem Raumklima in Lintong ausgesetzt: die Lackschicht ist fast vollkommen flach, sie haftet fest auf der Terrakotta und zeigt viele Risse; diese Behandlungsmethode kann also auch eine erheblich zerrissene Grundierungsschicht gut glätten und festigen

Fig. 1. Fragment 002/96 before treatment

Fig. 2. Detail from Fragment 002/96 fingerprint in the terracotta where the ribbon was pressed into the support as the object was made

Fig. 3. Fragment 002/96 after step by step treatment with PEG 200 and Polyurethane-(PU-)dispersion using compresses, exposed to the ambient room climate in Lintong for four seasons; the adhesion of the paint layer appears to be good; the lacquer layer is flat; its colour is unchanged; there are some glossy areas which are a result of uneven accumulation of the consolidant; the lacquer layer is tightly connected to the terracotta, the adhesion in general is good; successful procedure.

Fig. 4. Fragment 003/96 before treatment

Fig. 5. Fragment 003/96 after step by step treatment with PEG 200 using compresses, exposed to the ambient room climate in Lintong for four seasons: the paint layer on the red ribbon shows good adhesion to the ground layer; in general the lacquer layer on the armour pieces is flat and shows good adhesion to the terracotta; parts of the lacquer layer on the armour pieces curl slightly; the shrinkage preventing effect of the treatment is good, the paint and lacquer layers still remain stable; all in all the fragment appears to be a bit damp, remaining fine particles of soil impair the appearance

Fig. 6. Fragment 005a/96 before treatment

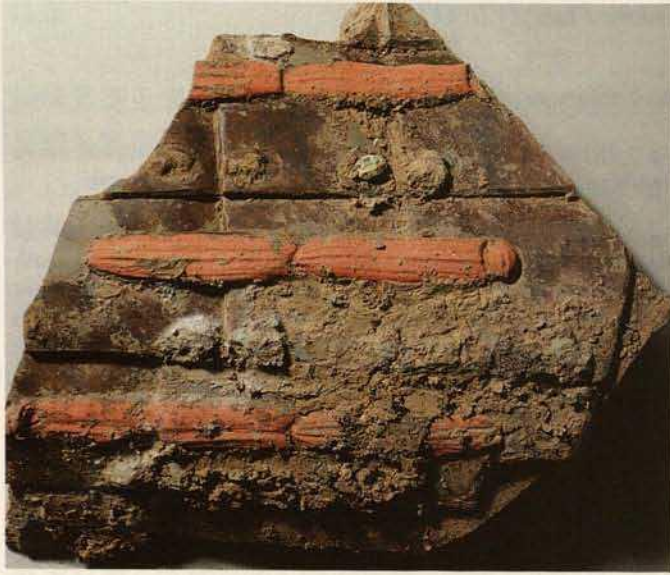
Fig. 7. Fragment 005a/96 after step by step treatment with PEG 200 by immersion exposed to the ambient room climate in Lintong for four seasons: the red pigment layer on the armour ribbon shows good adhesion to the ground layer where some narrow cracks occurred, but without curling; the lacquer layer on the armour pieces is mostly flat but adheres poorly to the terracotta; the shrinkage-preventing effect by the treatment is pronounced; the fragment appears to be damp

Fig. 8. Fragment 006/96 before treatment: on parts of the terracotta surface an original light grey inorganic filling material can be seen; not all of the lacquer layer remained on the fragment after excavation, the lacquer layer on the waist belt is relatively thick and decorated with a painted geometrical pattern, on the robe the lacquer layer is thinner

Fig. 9. Fragment 006/96 after step by step treatment with PEG 200 and Polyurethane-(PU-)dispersion using compresses, exposed to the ambient room climate in Lintong for four seasons: the colour of the ground layer looks unchanged and no curling is observed, the adhesion to the terracotta is strong; it shows a large amount of narrow cracks; some glossy points have formed which come from uneven accumulation of the consolidant; the fragment appears to be dry, the shrinkage-preventing agent and consolidant functioned excellently in this experiment

Fig. 10. Fragment 008/96 before treatment: the relatively thick lacquer layer on the fragment remained whole for only a short after excavation: then it shrank, rolled up and exhibited big cracks

Fig. 11. Fragment 008/96 after step by step treatment with PEG 200 and Polybutylmethacrylate-dispersion using compresses, exposed to the ambient room climate in Lintong for four seasons: the lacquer layer is almost flat; its adhesion to the terracotta is strong, the layer shows many cracks; this method can very effectively stick and flatten even a seriously cracked lacquer layer



△1



△2

▽3



△4

5▽





△ 6



△ 7



△ 8



△ 9



10 ▽



11 ▽

经过最后一步处理即 100% 的 PEG 200 浸泡后, 陶片可暴露于室内环境中。它们缓慢地干燥, 上面附着的生漆层与陶质底层不会有大的脱离。经历了临潼 1997 年很大的环境温湿度变化, 被处理过的生漆层依然保持稳定, 足以证明这一点。

(英译中: 周铁、何帆)

Ergebnisse

Einzelheiten zu den Behandlungen sind der Tabelle 1 sowie dem „Katalog der Fragmente“⁴¹ zu entnehmen. Die Ergebnisse für die einzelnen Fragmente sind in den Bildlegenden zu den Farbtafeln XVII und XVIII beschrieben.

Schlußfolgerungen

Die Konservierungsmethode, die an den Fragmenten 006/96 und 008/96 angewendet wurde, kann als die bislang beste gelten. Stufenweise wurde ein Quellmittel in aufsteigender Konzentration zusammen mit einem Festigungsmittel mittels Kompressen aufgebracht. In beiden Fällen ist die Haftung der Lackschicht auf der Terrakotta ausreichend, jedoch nicht die schrumpfungsvermindernde Wirkung der Behandlung. Es haben sich Rißsysteme gebildet. Dennoch ist die Schrumpfung deutlich geringer als ohne Behandlung mit PEG. Obwohl diese Fragmente von der selben Figur stammen, reagierte die Lackschicht auf die Behandlung unterschiedlich. Auf dem Fragment 006/96 bildeten sich wenige große Risse, die von einem dichten Netz viel kleinerer Risse durchzogen sind (Abb. 9). Dagegen zeigt das Fragment 008/96 ein gleichförmiges System großer Risse (Abb. 11). Deshalb könnte die Lackschicht auf letzterem Fragment eine geringere innere Spannung nach dem natürlichen Schrumpfen aufweisen als diejenige des Fragments 006/96. Zum anderen könnte eine unterschiedliche Klebekraft der beiden Festigungsmittel eine Rolle spielen.

Unter Berücksichtigung der Literaturangaben zur Naßholzkonservierung schien die Stoffgruppe der Polyether, insbesondere die Polyethylenglycole (PEG), sowohl zur Verminderung der Schrumpfung als auch zur Entwässerung der Lack-Grundie-

rungsschicht der polychromen Tonkrieger geeignet zu sein. In einer Reihe von Vorversuchen fanden wir heraus, daß bei der Behandlung mit reinem Quellmittel das Wasser den feuchten Lack aufgrund von Osmose lediglich verläßt, ohne daß ein anderer Stoff eingelagert wird. Dabei wurde ein Schrumpfen und Aufrollen der Schicht, ähnlich wie bei der Trocknung an der Luft, beobachtet. Wie im Fall von Naßholz findet ein Austausch gegen das Quellmittel nur statt, wenn dieses stufenweise mit ansteigender Konzentration bis 100 % angewendet wird. Diese Methode wurde auf die Lackschicht der Tonkrieger übertragen. Auf diese Weise wurde das Wasser in der polymeren Lackstruktur gegen das Quellmittel ausgetauscht. Dieser Diffusionsprozeß verläuft wahrscheinlich relativ langsam. Deshalb benötigte jeder Schritt einige Tage. PEG mit einer mittleren Molekülmasse von 200 (PEG 200) war der beste Kompromiß zwischen der Tränkungsgeschwindigkeit und der Stabilität der Einlagerung.

In den Versuchen wirkten zwei Arten chemisch unterschiedlicher Mittel festigend, wenn sie in der ersten Stufe in Verbindung mit einer niedrigen Konzentration an PEG200 (40 %) eingesetzt wurden: Polyurethan-(PU-)Dispersion (Kremer 7680, Fragmente 002/96 und 006/96) und Polybutylmethacrylat-Dispersion (Motema WPC, Fragment 008/96), jeweils in 10 %iger Konzentration (Feststoff). Andererseits zeigt auf die gleiche Weise eingesetzter Störleim (3 %) überhaupt keine festigende Wirkung (Fragment 009b/96).

Nach Einwirkung der letzten Stufe, d. h. reinem PEG 200, konnten die Fragmente der Raumluft ausgesetzt werden. Sie trockneten langsam, ohne daß sich die Grundierung wesentlich vom Untergrund löste. Selbst große Schwankungen der Luftfeuchte und Temperatur während des Jahres 1997 in Lintong hatten keinen Einfluß auf die Stabilität der konservierten Grundierungsschicht.

Results

Details of the treatments are given in Table 1. See also the 'Catalogue of the Fragments' in this volume.¹

The results for each fragment are described in the colour plates XVII and XVIII, fig. 3-11.

Conclusions

The conservation treatment which has been applied to the fragments no. 006/96 and 008/96 is considered the best method up to now. It is a step by step compress treatment using a shrinkage-preventing agent together with a consolidant. In both cases the adhesion of the lacquer layer to the terracotta is sufficient but the shrinkage-preventing effect is not total. A system of cracks has formed. However, the shrinkage is remarkably less than without treatment with PEG. Although the fragments come from one figure the lacquer layers reacted in different ways in the course of the treatment. On fragment 006/96 a few large cracks formed which are run through by a dense system of much smaller cracks (Fig. 9). In contrast fragment 008/96 shows an uniform system of big cracks (Fig. 11). Thus the lacquer layer on the latter fragment might have a smaller internal stress after natural shrinkage compared to the lacquer layer on fragment 006/96. On the other hand a different sticking potential of the two consolidants used could play a role.

Considering the experience with waterlogged wood described in the literature, the substance group of polyethers, especially polyethylene glycoles (PEG), were supposed to work as shrinkage-preventing agents as well as dehumidifying agents on the lacquer ground layer of the polychrome terracotta army figures. In a sequence of preliminary experiments we found that by treatment in which a pure soaking agent is brought into contact with lacquer, water leaves the damp lacquer due to osmosis without incorporation of another substance. In this case one can observe shrinkage and rolling up of the layer similar to the behaviour when it is dried on the air. As is found in the case of the consolidation of waterlogged wood exchange of the soaking agent takes place only when the agent is applied stepwise with rising concentrations up to 100 %. We applied this method to the lacquer layer on the terracotta warriors. With this method water in the polymer lacquer structure did exchange to the soaking substance. Probably this diffusion process takes place relatively slowly. Thus the process took several days for each step. PEG with a mean molecular mass of 200 (PEG 200) has shown the best compromise between speed of soaking and stability of impregnation.

In the experiments two kinds of dispersions of chemically different polymers showed a consolidating effect when applied in the first step together with a low concentration of PEG 200 (40 %): Polyurethane-(PU-)Dispersion (Kremer 7680, fragments 002/96 and 006/96) and Polybutylmethacrylate-Dispersion (Motema WPC, fragment 008/96), both in a concentration of 10 % (solid). On the other hand, sturgeon glue (3 %) used in the same way did not have any sticking effect (fragment 009b/96).

After application of the last treatment step, i. e. pure PEG 200 the fragments could be exposed to ambient room climate conditions. They dried out slowly not showing any considerable detachment of the ground layer from the support. Even great changes in relative humidity and temperature during the year 1997 in Lintong did not change the stability of the preserved ground layer.

(Translation from the German by Christoph Herm)