

Konservierungstechniken

Die Restaurierung des größten archäologischen Fundes – ein chemisches Problem: die Erhaltung der Farbfassungen der chinesischen Terrakotta-Armee in Lintong

Heinz Langhals* und Daniela Bathelt

Stichwörter:

Archäologie · Hydroxyethylmethacrylat · Lacke · Polymerisationen · Terrakotta-Armee

Nach 2200 Jahren Lagerung im feuchten Erdreich verlieren die ursprünglich bunten, lebensecht bemalten Figuren der Terrakotta-Armee des ersten chinesischen Kaisers Qin Shihuangdi bald nach der Ausgrabung irreversibel ihre Farbfassungen. Der Grund ist, dass sich die in zwei Schichten aufgetragene Lackgrundierung im Laufe der Lagerung so verändert hat, dass sie reißt, sich vom Untergrund löst, zusammenrollt und abfällt, wenn die relative Luftfeuchtigkeit unter 84 % sinkt; mit dem Abfallen der Lackgrundierung geht auch die über ihr liegende Pigmentschicht verloren. Daher wurde intensiv nach einer Möglichkeit zur Festigung dieser Grundierung gesucht. Sie gelang durch die durch Elektronenbestrahlung ausgelöste Polymerisation einer genau abgestimmten Kombination von Monomeren.

1. Einleitung

Der erste chinesische Kaiser, Qin Shihuangdi, ist als Gründer des vereinigten China bekannt. Er hatte 221 v. Chr. alle anderen Königreiche in China unterworfen und beendete die Periode der Streitenden Reiche (Tabelle 1). Er führte in China große Baumaßnahmen und tief greifende Reformen durch. Aus seiner Zeit stammen nicht nur eine ganze Reihe bedeutender Bauwerke, z. B. die chinesische Mauer, sondern es wurde beispielsweise auch die einheitliche chinesische Schrift eingeführt, was erheblich zum Fortschritt im Land beitrug.

Vom Grabmal dieses Kaisers, das die ganze Welt abbilden sollte, liegt eine phantastische Beschreibung vor (Sima Qian, 91 v. Chr.^[1]). Diese Beschreibung, die einzige schriftliche

Quelle jener Zeit über das Grabmal, sollte in unserer Zeit zumindest teilweise durch Funde eine Bestätigung erfahren: 1974 wurden bei Brunnenbauarbeiten in Lintong, 30 km östlich der Provinzhauptstadt Xi'an („westlicher Friede“), Terrakottafragmente

entdeckt, die eine bedeutende archäologische Fundstätte erwarten ließen. Tatsächlich handelte es sich um die Terrakotta-Armee als Teil des Grabmals von Qin Shihuangdi (Abbildung 1).

In der Zwischenzeit ist klar, dass sich das Ausgrabungsfeld über mindestens 4 × 4.5 km erstreckt und mit über 100

Tabelle 1: Zeittafel ausgewählter chinesischer Dynastien.

5000 v. Chr.	Anfänge der Bronzezeit
1045–771 v. Chr.	westliche Zhou-Dynastie
770–256 v. Chr.	östliche Zhou-Dynastie
445–221 v. Chr.	Zeit der Streitenden Reiche
221–206 v. Chr.	Qin-Dynastie
210 v. Chr.	Tod des Kaisers Qin Shihuangdi
206 v. Chr.–9 n. Chr.	westliche Han-Dynastie
9–24	Xin-Dynastie
25–220	östliche Han-Dynastie
220–280	Zeit der Drei Reiche
304–439	Zeit der 16 Reiche
386–589	nördliche und südliche Dynastien
581–618	Sui-Dynastie
618–907	Tang-Dynastie

[*] Prof. Dr. H. Langhals, Dipl.-Chem. D. Bathelt
Department Chemie
Universität München
Butenandtstraße 13, 81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2180-7640
E-mail: langhals@lrz.uni-muenchen.de



Abbildung 1. Teil der Terrakotta-Armee von Qin Shihuangdi in Grube 1.

Einzelgruben wahrscheinlich derzeit der größte archäologische Fund weltweit ist. Bisher sind mehr als 1500 der lebensgroßen Terrakotta-Krieger ausgegraben und restauriert worden, darüber hinaus auch viele Tierdarstellungen wie lebensgroße Pferde – man schätzt allein in den jetzigen Ausgrabungsstätten 7000 bis 8000 Einzelfiguren. Außerdem konnten komplette Streitwagen mit Terrakotta-Pferden geborgen werden.

Schon kurz nach den ersten Ausgrabungen zeigte sich jedoch, dass es sich bei dieser Armee nicht nur um einen außergewöhnlichen archäologischen Fund, sondern auch um eine besondere Herausforderung für die Restauratoren handelt, denn die Krieger und die Tierdarstellungen sind ursprünglich bunt, lebensecht bemalt,^[2] verlieren aber bald nach der Ausgrabung irreversibel ihre Farbfassungen. Die in Abbildung 1 gezeigten Figuren sind nur noch die Rohlinge der ursprünglichen Ausgrabungsstücke. Eine Festigung der Farbfassungen erwies sich als ungewöhnlich schwierig, denn sie scheiterte mit den in der Restaurierung üblichen Verfahren und Materialien. Somit war klar, dass neue Methoden für die Festigung der Farbfassungen entwickelt werden mussten.

Erschwerend für die Restaurierung war das Schicksal der Tonkrieger, denn bald nach dem Tod von Qin Shihuangdi wurden bei Aufständen ihre Waffen geraubt, die Krieger zerschlagen und die unterirdischen, holzverstrebten Gruben der Anlage in Brand gesteckt; Spuren dieses großen Brandes, insbesondere Holzkohlereste, findet man noch heute in der

Ausgrabungsstätte (Abbildung 2a). Die hölzerne Decke der Gänge stürzte daraufhin ein und begrub die Krieger unter der auf ihr aufgeschütteten Löß-Lehm-Schicht. Die Tonkrieger lagen nun mehr als zweitausend Jahre in einem wasser-gesättigten Lößboden, der bis über 200 m Mächtigkeit aufweist. Alle organischen Materialien, darunter insbesondere die Farbfassungen der Figuren, veränderten sich durch die lange Einwirkung von Wasser. Hinzu kam eine Vorschädigung durch die Hitzeeinwirkung während des Brandes in den Gruben.

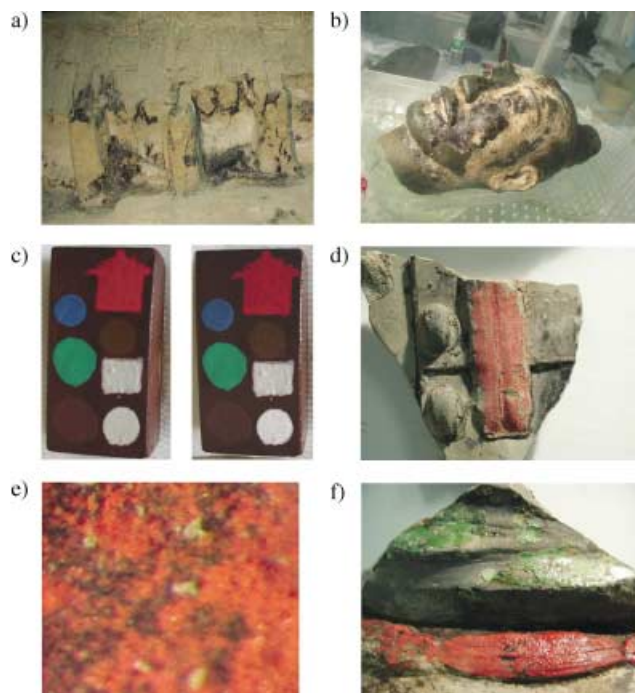


Abbildung 2. a) Brandspuren an der Wand in Grube 2 der Ausgrabungen in Lintong. b) Kopf eines Tonkriegers mit teilweise erhaltener Farbfassung während der Behandlung mit PEG in einer Klimakammer. c) Moderne Farbpigmente auf Terrakotta vor der Elektronenbestrahlung (links) und nach 50-kGy-Elektronenbestrahlung (rechts). Pigmente auf den Proben: linke Reihe von oben nach unten: Azurit, Malachit und Hämatit; rechte Reihe von oben nach unten: Zinnober, Ocker, Muschelweiß (Aragonit) und Bleiweiß. d) Durch Elektronenstrahlhärtung konserviertes Fragment aus dem Brustpanzer eines Terrakotta-Kriegers (Fragment 007/2000). e) Mikroskopische Aufnahme der roten Pigmentschicht. f) Gefestigtes Terrakottafragment mit Glanzflecken (Fragment 005/2000).



Heinz Langhals wurde 1948 in Altena, Westfalen, geboren; er studierte ab 1967 in Münster Chemie und promovierte 1974 bei Prof. C. Rüchardt in Freiburg. Nach Postdoc-Aufenthalten in Paris (Organische Chemie, Prof. M. Julia) und Zürich (Physikalische Chemie, Prof. H. Fischer) ging er 1984 als C3-Professor an die Universität München. Seine Forschungsinteressen liegen auf dem Gebiet der Organischen und Makromolekularen Chemie. 2002 verbrachte er einen Forschungsaufenthalt am Bingmayong-Museum in China.



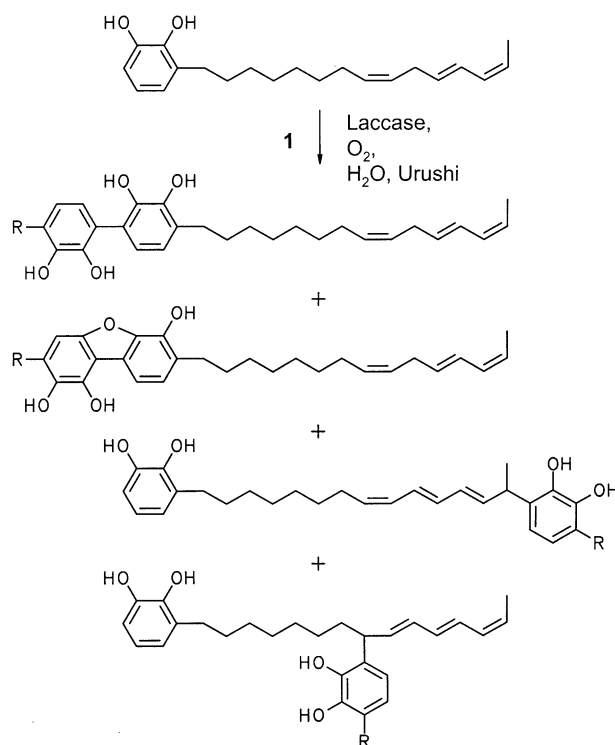
Daniela Bathelt wurde 1974 in Neuendettelsau/Bayern geboren und studierte an den Universitäten Erlangen-Nürnberg und Oslo Chemie. Ihre Diplomarbeit fertigte sie bei Prof. R. Saalfrank in Erlangen an. Seit 2001 arbeitet sie bei Prof. H. Langhals an ihrer Doktorarbeit und ist am Bayerischen Landesamt für Denkmalpflege im vom BMBF geförderten „Chinaprojekt“ unter der Projektleitung von Prof. R. Snethlage beschäftigt. Ihr Forschungsschwerpunkt ist die Erhaltung von gealtertem Qi-Lack.

2. Aufbau der Farbfassung

Die Farbfassung besteht aus einer Grundierung und einer Pigmentschicht.^[3] Hauptbestandteil der Grundierung ist Qi-Lack (ostasiatischer Lack), der wahrscheinlich Zusätze wie Reiskleister enthielt und im Allgemeinen in zwei Schichten aufgetragen wurde; erschwert wird die Analyse dadurch, dass keinerlei Aufzeichnungen über die Herstellung der Tonkrieger existieren und dass man auch in den Ausgrabungsstellen keine Hinweise hierzu gefunden hat. In der auf den Lack aufgetragenen Pigmentschicht konnte man keine Bindemittel mehr finden. Die in zwei Schichten aufgetragene Qi-Lack-Grundierung hat sich im Laufe der Lagerung in der feuchten Löß-Schicht so verändert, dass sie reißt, sich vom Untergrund löst, zusammenrollt (die äußere Schicht stärker) und abfällt, wenn die relative Luftfeuchtigkeit unter 84 % sinkt; mit dem Abfallen der Lackgrundierung geht auch die über ihr liegende Pigmentschicht verloren. – Konventionelle Restaurierungsverfahren konnten den Ablösungsvorgang nicht stoppen, sodass neue Verfahren entwickelt werden mussten.

3. Eigenschaften und Verarbeitung von Qi-Lack

Qi-Lack^[4] wird aus dem Saft des Lackbaums (*Rhus vernicifera* Stokes, neue Bezeichnung: *Toxicodendron vernicifluum* (Stokes) F. A. Barkley) hergestellt und noch heute verwendet. Er wird zunächst durch Rühren unter Erwärmung konditioniert und danach aufgetragen. Der Lack-Rohsaft enthält als wirksame Komponente das Urushiol **1** und Analoga mit weniger Doppelbindungen in der Seitenkette.^[5] Damit der Lack eine glatte Schicht bildet, sollte der Gehalt an **1** mindestens 45 %, besser 70 % betragen. Die Aushärtung an der Luft wird vom kupferhaltigen Enzym Laccase induziert (Gehalt 1 % im Lack-Rohsaft). Elektronenübertragungsreaktionen bewirken eine Polymerisation, an der sowohl der Arenteil als auch die Seitenketten beteiligt sind (Schema 1, vgl. auch Lit. [5]). Zur Bildung einer glatten Lackschicht tragen Kohlenhydrat-Komponenten^[6] bei, die dem Polymer eine Struktur geben. Im ausgehärteten Lack ließ sich kein Stickstoff aus der Laccase mehr nachweisen (Restgehalt laut Elementaranalyse $\leq 0.01\%$ ^[7]). Für die Bildung einer qualitativ hochwertigen Lackschicht sind eine gleichbleibende relative Luftfeuchtigkeit von 75 bis 85 % und Temperaturen zwischen 25 und 30 °C wichtig. Beim Arbeiten mit frischem Qi-Lack ist die stark allergisierende Wirkung von **1**^[8] zu berücksichtigen, das in der Wirkung den chemisch ähnlichen Inhaltsstoffen des Giftefeus ähnelt. Der ausgehärtete Lack ist allerdings kein Allergen mehr. Der Name Urushiol steht meist für ein Gemisch aus Brenzcatechinen mit einer 15 oder 17



Schema 1. Chemische Reaktionen beim Aushärten von Qi-Lack. Urushiol^[24] steht für den Lack-Rohsaft, dessen Gehalt an **1** bis zu 58 % beträgt.

Kohlenstoffatome umfassenden Seitenkette, die bis zu drei Doppelbindungen enthält. Die Konfigurationen an den Doppelbindungen und die genaue Zusammensetzung hängen von der Quelle des Naturstoffgemischs ab (nach W. P. Armstrong, W. L. Epstein, *HerbalGram* **1995**, 34, 36–42; diese Zeitschrift wird von dem American Botanical Council und der Herb Research Foundation herausgegeben).

Der ausgehärtete Lack ist braunschwarz, undurchsichtig, absolut unlöslich und lässt sich nur in geringem Umfang mit Wasser quellen – noch weniger mit organischen Lösungsmitteln. Er ähnelt in vielerlei Hinsicht den Phenol-Formaldehyd-Harzen, ist aber z. B. empfindlicher gegen UV-Strahlung. Seine Unlöslichkeit und Undurchsichtigkeit sind für die Untersuchung der Lackschicht und auch für die Restaurierung ein erhebliches Handicap, da z. B. Polymere nicht in sie eindringen können.

4. Festigung der Farbfassung der Terrakottafiguren

Ein Grundproblem der Restaurierung der Farbfassung ist die sehr feine Porenstruktur des wassergesättigten Lacks. Die üblichen polymeren Festigungsmittel sind zu groß, um einzudringen, sodass ihr Einsatz scheiterte. Ein Transport durch Risse ist nicht ausreichend, da sich die Lackschicht danach immer noch ablöst. Als Ziel soll daher das Wasser zumindest partiell durch ein nicht verdunstendes Material ersetzt werden. Auf diese Weise kann auch ein komplettes Austrocknen verhindert werden.

Eine Möglichkeit, den Ablösungsvorgang zu vermeiden oder zumindest einen zeitlichen Aufschub zu erreichen, bringt der langsame, partielle Austausch des Wassers in der Terrakotta durch Polyethylenglycol mit kleinem Molekulargewicht (PEG 200 oder PEG 400, Abbildung 2b).^[9] Dieses ist sehr hygroskopisch, sodass ein Austrocknen des Tons vermieden wird. Die Oberfläche bleibt daher allerdings feucht, was sie stark staubanziehend macht, und sie bleibt mechanisch sehr empfindlich, weshalb die Handhabung der Fundstücke weiterhin problematisch ist.

Eine stabilere Festigung der Lackschicht gelang mit einem wasserlöslichen, organischen Monomer, das über Kompressen in die wassergesättigten Terrakottafragmente eingebracht wird,^[10] da solche Monomere die gealterte Lackschicht durchdringen und das Wasser in ihrer Porenstruktur partiell ersetzen können. Eine anschließende anionische oder kationische Polymerisation ist wegen des hohen Wassergehalts des Materials problematisch, weshalb die radikalische Polymerisation vorzuziehen ist. Die thermisch ausgelöste Radikalbildung hat sich hier allerdings nicht bewährt, weil die Diffusion des Monomers sehr langsam ist, sodass eine gleichmäßige Härtung in der Lackschicht schwierig zu erreichen ist. Eine Härtung mit UV-Strahlen ist ebenfalls nicht möglich, da der Qi-Lack lichtundurchlässig ist und daher die Härtung nur an der Oberfläche der Lackschicht, nicht aber an der für die Haftung wichtigen Verbindungsstelle zwischen Lack und Terrakotta gelingt.

Als Ausweg bietet sich eine Härtung mit durchdringenden ionisierenden Strahlen an. Röntgen- und γ -Strahlen sind allerdings nur wenig geeignet, da sie vor allem von der Masse der Terrakotta absorbiert werden. Als optimal erwiesen sich dagegen Elektronenstrahlen (β -Strahlen),^[11,12] die glatt durch die Lackschicht hindurchgehen, danach aber von der Terrakotta schnell gestoppt werden.^[13] An der für das Haftvermögen wichtigen Terrakotta-Lack-Grenzschicht setzt daher verstärkt die Polymerisation ein und schreitet von dort aus in Richtung Oberfläche fort.^[14] An der Grenze zur umgebenden Luft wird die Polymerisationsreaktion schließlich durch den als Radikalfänger wirkenden Luftsauerstoff gestoppt. Dies hat den Vorteil, dass keine glänzende Oberfläche entsteht, denn ein solcher Oberflächenglanz wäre für den naturgetreuen Eindruck der Tonkrieger sehr störend.

Elektronenstrahlen werden am besten in einem Elektronenbeschleuniger erzeugt (Abbildung 3); überschreitet man bei der Beschleunigungsspannung nicht wesentlich 1 MV, dann sind Kernprozesse ausgeschlossen, und die Strahlung verschwindet mit dem Abschalten der elektrischen Spannung. Während der Elektronenbestrahlung tritt in erheblichen Maße Röntgen-Strahlung als Bremsstrahlung der Elektronen auf, die selbstverständlich abgeschirmt werden muss. Diese Begleitstrahlung ist im Übrigen für die Erhaltung der Lackschicht ebenfalls von Interesse, da sie die Probe kom-



Abbildung 3. Elektronenbeschleuniger in der Nähe von Lintong.

plett sterilisiert und so einen langsamen Abbau der Lackschicht durch Mikroorganismen und Pilze wirksam unterbindet. Bei praktischen Versuchen hat sich eine Beschleunigungsspannung von 1 MV als optimal erwiesen.

Die in der Farbfassung außer der Qi-Lack-Grundierung vorhandenen Farbpigmente wie Zinnober und Malachit (Tabelle 2, vgl. auch Lit. [15]) sind ebenfalls der Strahlung

Tabelle 2: Pigmente, die bei der Bemalung der Terrakotta-Armee verwendet wurden.

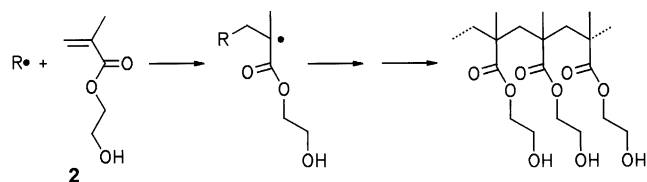
Pigment	chemische Formel	CAS-Nr.	chinesische Bezeichnung
Auripigment	As ₂ S ₃	1303-33-9	雌黄
Azurit	Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	1319-45-5	石青、佛青
Bleiweiß	2 Pb(CO ₃) ₂ ·Pb(OH) ₂	1319-46-6	铅白、胡粉
Cerussit	PbCO ₃	598-63-0	白铅矿
Hämatit	Fe ₂ O ₃	1309-37-1	赤铁矿
Han-Blau	BaCuSi ₄ O ₁₀		汉蓝
Han-Purpur	BaCuSi ₂ O ₆	169122-88-7	汉紫
Kaolin	Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ ·2 H ₂ O	1332-58-7	高岭土
Knochenweiß	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	12167-74-7	磷灰石、骨白
Malachit	Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂	12069-69-1	石绿
Massikot	PbO	1317-36-8	铅黄
Mennige	Pb ₃ O ₄	1314-41-6	铅丹
Ocker, gelb und rot	Hauptkomponente Fe ₂ O ₃	1309-37-1	黄色和红色的赭石
schwarze Tusche	C	7440-44-0	炭黑
Zinnober	HgS	1344-48-5	朱砂

ausgesetzt und bremsen sie effizient, da sie schwere chemische Elemente enthalten. Diese Pigmente erwiesen sich aber als inert gegen die Elektronenstrahlung, selbst wenn eine erheblich höhere Dosis angewendet wurde, als für die Härtung erforderlich ist (Abbildung 2c). Selbst bei extremen Dosen (400 kGy) blieben die Farben unverändert. Die Elektronenstrahlhärtung wirkt sich also auf die Farbigkeit der Pigmente nicht negativ aus.

5. Anforderungen an das Monomer zur Härtung der Farbfassung

Das monomere Festigungsmittel muss eine ganze Reihe von Anforderungen erfüllen: Es muss wasserlöslich sein, um

in die wassergesättigte Terrakotta eindringen zu können, und polare Gruppen enthalten, um als Polymer mit der polaren Terrakotta-Oberfläche eine feste Verbindung einzugehen. Um die Langzeitstabilität der Festigung zu gewährleisten, ist zudem eine große Beständigkeit des Polymers essentiell. Wir haben Hydroxyethylmethacrylat (HEMA (**2**), Schema 2) mit



Schema 2. Radikalbildung zur elektronenstrahlinduzierten Polymerisation von HEMA.

dem Quervernetzer PEG-DMA 330 (siehe unten) als Monomer eingesetzt, da es zum einen zu einem ausgesprochen beständigen Polymer führt und zum anderen wasserlöslich ist, sodass es direkt bei der feuchten Terrakotta angewendet werden kann. Zusätzlich kann ein Teil des Wassers in der Terrakotta vor der Härtung durch PEG ersetzt werden.

Als Start der HEMA-Polymerisation sind mehrere Prozesse denkbar – hier ist die relative Radikalbildungstendenz G , die in entstandenen Radikalen pro 100 eV absorbiertener Strahlung angegeben wird, ein geeignetes Maß^[16] [Tabelle 3 und Gl. (1)]. c in Gleichung (1) ist die Konzentration an

$$c = \rho G D N_L^{-1} \quad (1)$$

Tabelle 3: Relative Radikalbildungstendenz G einiger Verbindungen.

Target	G
Wasser	0.45
Alkane	4
Methylacrylat	15
Methylmethacrylat	11.5
Polymethylmethacrylat ^[a]	1.1

[a] Kettenspaltung.

Reaktionsprodukten in mol L^{-1} , ρ die Dichte des Targets in kg L^{-1} , D die absorbierte Dosis in Gy und N_L die Loschmidt-Konstante. Die Reaktion der Elektronenstrahlen mit Wasser ist offensichtlich ein wenig effizienter Prozess,^[17] die mit dem Monomer dagegen erheblich effizienter. Noch leichter gelingt die Polymerisation in Gegenwart von Quervernetzern wie Polyethylenglycoldi(methacrylsäureester) PEG-DMA 330.^[18] Die Reaktion des Elektronenstrahls mit dem polymeren Material unter Depolymerisation ist zwar ebenfalls möglich, die Ausbeute aber erheblich kleiner.^[19] Damit ist die Polymerisation gegenüber der Depolymerisation bevorzugt, sodass netto Polymermaterial gebildet wird. Doch auch die Reaktion des Polymermaterials mit dem Elektronenstrahl ist von Interesse, da dadurch grundsätzlich die Möglichkeit gegeben ist, gealtertes Polymer wieder aufzufrischen.^[20] Die bereits ohnehin ausgesprochen lange Lebensdauer des Poly-

mers kann so vervielfacht werden, was eine außerordentlich langfristige Restaurierung der Farbfassungen gewährleistet. Ein weiterer Vorteil ist die Wasserdampfdurchlässigkeit von polymerem HEMA, die einen Feuchtigkeitsaustausch der Terrakotta ermöglicht. Es wird damit ein Feuchtigkeits- und Wasserdampfstau unter der Festigungsschicht verhindert, der zu Blasenbildung und Ablösung führen könnte.

Durch Elektronenstrahlhärtung können die Farbfassungen der ausgegrabenen Terrakottafragmente Stück für Stück gefestigt werden. Anschließend können die behandelten Fragmente zusammengesetzt und so die farbigen Figuren wiederhergestellt werden. Mithilfe der Laser-Videoholographie^[21] wurde der Erfolg der Elektronenstrahlhärtung untersucht. Bei einzelnen Stücken wurde eine komplette Unempfindlichkeit gegen Luftfeuchtigkeitsschwankungen gefunden, bei anderen wölbten sich zwar die Bruchränder der Lackgrundierung und bei einem extremen Stress durch Luftfeuchtigkeitsschwankungen führte dies auch zu Craquelé (Haarrissen), in jedem Fall aber haftete der Lack fest auf dem Untergrund.^[22] In Abbildung 2d ist ein gefestigtes Terrakottafragment aus dem Brustpanzer eines Kriegers dargestellt; der Farbeindruck der Pigmentschicht wird in keiner Weise durch die Festigung beeinträchtigt, insbesondere wird keinerlei Glanz auf der Oberfläche erzeugt. Abbildung 2e ist eine mikroskopische Aufnahme der roten Farbfassung. Man sieht die roten Zinnoberagglomerate, und an den freien Stellen scheint die braunschwarze Qi-Lack-Grundierung durch. Die einzelnen Pigmentkristallite sind im Durchschnitt 4–5 μm groß, oft kleiner; einige wenige ca. 20 μm große Partikel werden beobachtet. Unter dem Mikroskop sieht man dann die Agglomerate dieser Partikel.

Die Elektronenstrahlhärtung hat ein erfolgreiches Debüt gegeben, denn die gefestigten Farbfassungen sind seit Jahren unverändert. Viele technische Details sollten allerdings noch verbessert werden. So entstanden in einigen wenigen Fällen über drei Jahre hinweg in den feuchtheißen Sommern in Lintong Glanzflecken als Nachreaktion von überschüssigem HEMA (Abbildung 2 f). Ein weiteres Problem ist die Festigung von stark gewölbten Fundstücken, die eine besondere Bestrahlungstechnik erfordern. Doch die bereits jetzt vorliegenden Ergebnisse machen die Suche nach Lösungen zu einer lohnenswerten Aufgabe.

6. Ausblick

Die Elektronenstrahlfestigung unter Verwendung von HEMA verspricht die Methode der Wahl für eine dauerhafte Konservierung der Farbfassungen der Terrakotta-Armee zu werden. Diese hat in jüngster Zeit eine besondere Aktualität und Bedeutung erlangt, da bei neuen Sondierungsarbeiten (Ende 2002) in Lintong weitere Fundstätten entdeckt wurden,^[23] die die bekannten sogar noch erheblich übertreffen (siehe Meldungen in der Tagespresse wie K. Strittmatter, *Süddeutsche Zeitung* 59/2, Nr.8 vom 11. Januar 2003, S. 12). Einen archäologischen Schatz dieser Größe zu konservieren erfordert Verfahren, die zum einen zu einem dauerhaften Ergebnis führen und zum anderen so ausgearbeitet sind, dass sie routinemäßig angewendet werden können.

Für die Unterstützung unserer Arbeit danken wir insbesondere Herrn Prof. Dr. R. Snethlage, Herrn Prof. Dr. C. Herm (jetzt Schule für bildende Künste, Dresden), den Herren H. Dorschner und G. Neubert vom IPF Dresden, Frau C. Blänsdorf, Frau M. Weichert und Frau C. Thieme (jetzt TU München) vom bayerischen Landesamt für Denkmalpflege, den Herren Zhou Tie, Zhang Zhijun und Rong Bo vom Museum der Terrakotta-Armee des Qin Shihuang in Lintong, Herrn Xing Dong Jian vom Xi'an Radiation Research Center und vielen weiteren Mitarbeitern aus den drei Institutionen sowie Dr. Ingo Rogner für seine Pionierarbeit auf dem Gebiet der Elektronenstrahlhärtung. Dem BMBF wird für die finanzielle Unterstützung des Projekts gedankt.

Eingegangen am 3. Februar 2003 [M1633]

- [1] Sima Qian, *Bericht des Historikers (Shiji)*, Beijing, **91 v.Chr.**; Übersetzung: H.-Y. Yang, G. Yang, *Selections from Records of the Historian*, Commercial Press, Hongkong, **1974**, Kap. 6, S. 256.
- [2] „Zur Farbigkeit der Terrakottaarmee“: C. Thieme, E. Emmerling in *Die Terrakottaarmee des ersten Chinesischen Kaisers Qin Shihuang (Arbeitshefte des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege, Vol. 83)*, Karl Lipp, München, **2001**, S. 335–370, ISBN 3-87490-711-2.
- [3] „Analysis of Painting Materials of the Polychrome Terracotta Army of the First Emperor Qin Shi Huang“: C. Herm, C. Thieme, E. Emmerling, W. Yong Qi, Z. Tie, Z. Zhijun in *The Ceramics Cultural Heritage (Techna – Monographs in Materials and Society, Vol. 2)* (Hrsg.: P. Vincenzini), Gruppo Editoriale Faenza Editrice, Faenza, Italien, **1995**, S. 675–684.
- [4] J. Mills, R. White, *Organic Chemistry of Museum Objects*, 1. Aufl., Butterworth, Heinemann, London, **1987**, S. 104.
- [5] S. Kobayashi, H. Uyama, R. Ikeda, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4755–4760.
- [6] L. Zhang, X. Qiu, J. Xu, Y. Du, B. Qian, J. F. Kennedy, *Carbohydr. Polym.* **1992**, *19*, 161–166 [*Chem. Abstr.* **1993**, *117*, 214558w].
- [7] H. Langhals, U. Ring, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] G. Dupuis, *Br. J. Dermatol.* **1979**, *101*, 617–624.
- [9] Restauriert von K. Blänsdorf, 2002.
- [10] I. Rogner, Dissertation, Universität München, **2000**.
- [11] I. Rogner, H. Langhals, *ARC-Nucléat, Grenoble* **1999**, 294–298.
- [12] I. Rogner, H. Langhals, *J. Macromol. Sci. Part A* **1999**, *36*, 461–469 (Notes part).
- [13] „Festigung und Erhaltung der polychromen Qi-Lackschichten der Terrakottakrieger des Qin Shihuang durch Behandlung mit Methacryl-Monomeren und Elektronenbestrahlung“: I. Rogner, H. Langhals, Z. Tie, Z. Zhijun, R. Bo, C. Blänsdorf, C. Herm in *Die Terrakottaarmee des ersten Chinesischen Kaisers Qin Shihuang (Arbeitshefte des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege, Vol. 83)*, Karl Lipp, München, **2001**, S. 594–617, ISBN 3-87490-711-2.
- [14] I. Rogner, H. Langhals, Ger. Offen. DE 19859549.2, **1998**; [*Chem. Abstr.* **2000**, *133*, 75374y].
- [15] H. Berke, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2595–2600; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2483–2487.
- [16] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th ed., Wiley-VCH, **1999**, *Electronic Release, Radiation Chemistry*, Tabelle 1.
- [17] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th ed., Wiley-VCH, **1999**, *Electronic Release, Hydrogen, 4.4.1 Thermolytic and Radiolytic Processes*.
- [18] D. Bathelt, H. Langhals, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [19] J. Pacansky, R. J. Waltman, *J. Radiat. Curing* **1988**, *10*, 12–25.
- [20] D. C. McHerron, G. L. Wilkes, *Polymer* **1993**, *34*, 915–924.
- [21] R. Jones, C. Wykes, *Holographic and Speckle Interferometry*, Cambridge University Press, Cambridge, **1983**.
- [22] G. Gülker, A. El Jarad, A. Kraft, Universität Oldenburg, und I. Rogner, H. Langhals, Universität München, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [23] Mündliche Mitteilung von Herrn Rong Bo vom Museum der Terrakotta-Armee des Qin Shihuang in Lintong.
- [24] Für eine Übersicht siehe: Y. Du in *Urushi—Proceedings of the 1985 Urushi Study Group* (Hrsg.: N. S. Brommelle, P. Smith), Getty Conservation Institute, Los Angeles, **1998**, S. 189–197 (ISBN 0-89236-096-8).