

Berliner Beiträge
zur
Archäometrie, Kunsttechnologie
und Konservierungswissenschaft

Band 23

Berlin 2015



Rathgen-Forschungslabor
Staatliche Museen zu Berlin

Herausgeberin:

Dr. habil. Ina Reiche
Rathgen-Forschungslabor, Staatliche Museen zu Berlin –
Stiftung Preußischer Kulturbesitz
Schloßstraße 1 a
14059 Berlin

Redaktionsassistentin:

Sabrina Buchhorn
Rathgen-Forschungslabor, Staatliche Museen zu Berlin –
Stiftung Preußischer Kulturbesitz

© 2015 Staatliche Museen zu Berlin –
Stiftung Preußischer Kulturbesitz

Herstellung:

Buch- und Offsetdruckerei H. Heenemann GmbH & Co. KG
Bessemerstraße 83–91
12103 Berlin
Printed in Germany

ISSN: 0344-5089

Inhalt

Scanning macro-X-ray fluorescence analysis and Neutron Activation Auto Radiography: Complimentary imaging methods for the investigation of historical paintings	9
MATTHIAS ALFELD, CLAUDIA LAURENZE-LANDSBERG, ANDREA DENKER, KOEN JANSSENS AND PETRIA NOBLE	
Analysen von Gelbpigmenten in Gemälden der Deutschen Malerei des 17. Jahrhunderts im Bestand der Berliner Gemäldegalerie	15
CRISTINA LOPES AIBÉO, SABINE SCHWERDTFEGER, INA REICHE, UTE STEHR, SANDRA STELZIG	
Prussian Silk Dyeing in the 18th Century – Scientific Analysis of the Colourants	29
JENS BARTOLL	
Untersuchung der Maltechnik und der Alterungsphänomene einer buddhistischen Wandmalerei aus der Tempelruine Alpha (10./11. Jahrhundert, Chotscho, Xinjiang, China) vom Museum für Asiatische Kunst, Staatliche Museen zu Berlin	41
ELLEN EGEL, ANGELA MITSCHKE, TORALF GABSCH, INA REICHE	
Die Skulpturen des Triumphkreuzes der Naumburger Moritzkirche – Untersuchungen zur Restaurierungsgeschichte und Kunsttechnologie Teil 1	53
DIETER KÖCHER	
Investigation of Ancient Egyptian Metallic Artefacts by Means of Micro-Computed Tomography	79
GIULIA DI MATTEO, ANDREAS STAUDE, ROBERT KUHN, IRIS HERTEL, FRIEDERIKE SEYFRIED AND INA REICHE	
Die Haaranalysen aus dem Skythengrab Olon-Kurin-Gol 10, Kurgan 1	85
SONJA KRUG, KLAUS HOLLEMEYER, ACHIM UNGER, STEFAN SIMON, HERMANN PARZINGER, VJACESLAV IVANOVIC MOLODIN	
Comparative study between four consolidation systems suitable for archaeological bone artefacts	103
AZZURRA PALAZZO, BARTOLOMEO MEGNA, INA REICHE, JULIETTE LEVY	
Study on the indoor air quality in six museums in Berlin, Tehran and Mumbai	109
MANIJEH HADIAN DEHKORDI, STEFAN RÖHRS, CHRISTOPH HERM, STEFAN SIMON, CRISTINA LOPES AIBÉO	
Fakultativ materialschädigende und invasive Schadinsekten in den Sammlungen der Staatlichen Museen zu Berlin	119
BILL LANDSBERGER	

Untersuchung der Maltechnik und der Alterungsphänomene einer buddhistischen Wandmalerei aus der Tempelruine Alpha (10./11. Jahrhundert, Chotscho, Xinjiang, China) vom Museum für Asiatische Kunst, Staatliche Museen zu Berlin

Ellen Egel¹, Angela Mitschke², Toralf Gabsch³, Ina Reiche¹

¹ Rathgen-Forschungslabor, Staatliche Museen zu Berlin – Stiftung Preußischer Kulturbesitz

² Freiberufliche Restauratorin

³ Museum für Asiatische Kunst, Staatliche Museen zu Berlin – Stiftung Preußischer Kulturbesitz

Abstract

The mural painting fragment III 4458 b from the Temple Alpha in Chotscho (10./11. century AC), today stored in the Asian Art Museum in Berlin was investigated. Several analytical techniques, such as microscopy, FTIR spectroscopy, Raman spectroscopy and ESEM/EDX were used in order to characterize the stratigraphy of the painting, the pigments and the binding media used for the realisation of the wall paintings.

Besides Polyvinylacetate, used in the past for consolidation purposes, at least one further organic compound could be identified. Nevertheless its full identification by means of FT IR spectroscopy was not possible: an oil or shellac could be responsible for the pattern observed in the FT IR spectra.

The stratigraphy of eight samples was studied in detail. The white preparation layer is made of gypsum, the green paint layer consists in a mixture of atacamite with lapis lazuli and indigo, the pigments used for the red tones are hematite and minium and the blue parts were painted with lapis lazuli. The discoloration of lapis lazuli in some blue areas is probably due to an acidic environment, which source is unknown.

1 Einleitung

Über mehr als tausend Jahre verbanden die Routen der Seidenstraße das Mittelmeer mit Ostasien. Neben dem Handel von Waren wie Seide, Wolle, Gold, Metall, Elfenbein, Gewürzen und anderen kostbaren Produkten ermöglichten diese Landwege auch den Austausch von Kulturen, Ideen, Wissen und religiösen Glaubensrichtungen. Buddhismus verbreitete sich durch diese Straßen von Indien nach China, so dass Buddhistische Tempelanlagen großer Bedeutung über Jahrhunderte (4. bis 13. Jahrhundert nach Christus) in Zentralasien entstanden. Turfan und Kucha, nördlich der Taklamakan Wüste gelegen, sowie Khotan und Miran, südlich der Wüste können unter anderem als bedeutende Kultstätten erwähnt werden (Abb. 1). Höhlen und Tempel, welche reichlich mit Wandmalereien, mit bemalten Lehmplastiken, mit bemalten Holzstrukturen und -schnitzereien verziert wurden, dienten den Mönchen für den religiösen Kult und ebenfalls als Beherbergung. Die erwähnte Region befindet sich heutzutage im Uigurischen Autonomen Gebiet Xinjiang im äußersten Westen der Volksrepublik China. Ende des 19. Jahrhunderts – Anfangs des 20. Jahrhunderts, war sie Ziel zahlreicher Entdeckungsreisen europäischer Forscher und Archäologen (Sven Hedin, Aurel Stein, Paul Pelliot). Vier deutsche Expeditionen, organisiert von dem Museum für Völkerkunde in Berlin, erfolgten ebenfalls zwischen 1902 und 1914, unter der Leitung von Albert Grünwedel (1856–1935) und Albert von Le Coq (1860–1930). Die entdeckten Kunstschatze, unter

anderem Wandmalereifragmente, Lehmplastiken, Manuskripte, Metall- und Holzfunde, werden heutzutage im Museum für Asiatische Kunst, Staatliche Museen zu Berlin, aufbewahrt und bilden eine der weltweit bedeutendsten Sammlungen zentralasiatischer Kunstobjekte (Gabsch *et al.* 2011).

Kunsthistoriker, Restauratoren und Naturwissenschaftler der Staatlichen Museen zu Berlin haben somit eine langjährige Erfahrung in der Forschung, Konservierung, Erhaltung und musealen Präsentation zentralasiatischer Wandmalereien (Ulrich 1964, Riederer 1977, Russel-Smith 2005, Gabsch 2012). Im Hinblick auf die Identifizierung der verwendeten Materialien zur Herstellung der Wandmalereien hat Josef Riederer, Direktor des Rathgen-Forschungslabors zwischen 1974 und 2004, einen beträchtlichen Beitrag geleistet. Er analysierte die Pigmente von 76 Wandmalereifragmenten verschiedener buddhistischer Anlagen der nördlichen Seidenstraße (Abb. 1) von dem damaligen Museum für Indische Kunst, Berlin – dem heutigen Museum für Asiatische Kunst, wobei die Vielzahl der analysierten Objekte es ihm ermöglichte, regionale Unterschiede in der Verwendung mehrerer Pigmente festzustellen (Riederer 1977): Zum Beispiel beim Vorkommen der Pigmente Zinnober (HgS), Azurit ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) oder Bleiweiß (als basisches Bleicarbonat: $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), welche hauptsächlich auf Wandmalereien des östlichen Turfan Gebietes zu beobachten sind und deren Verwendung dementsprechend auf einen östlichen Einfluss zurückzuführen ist.

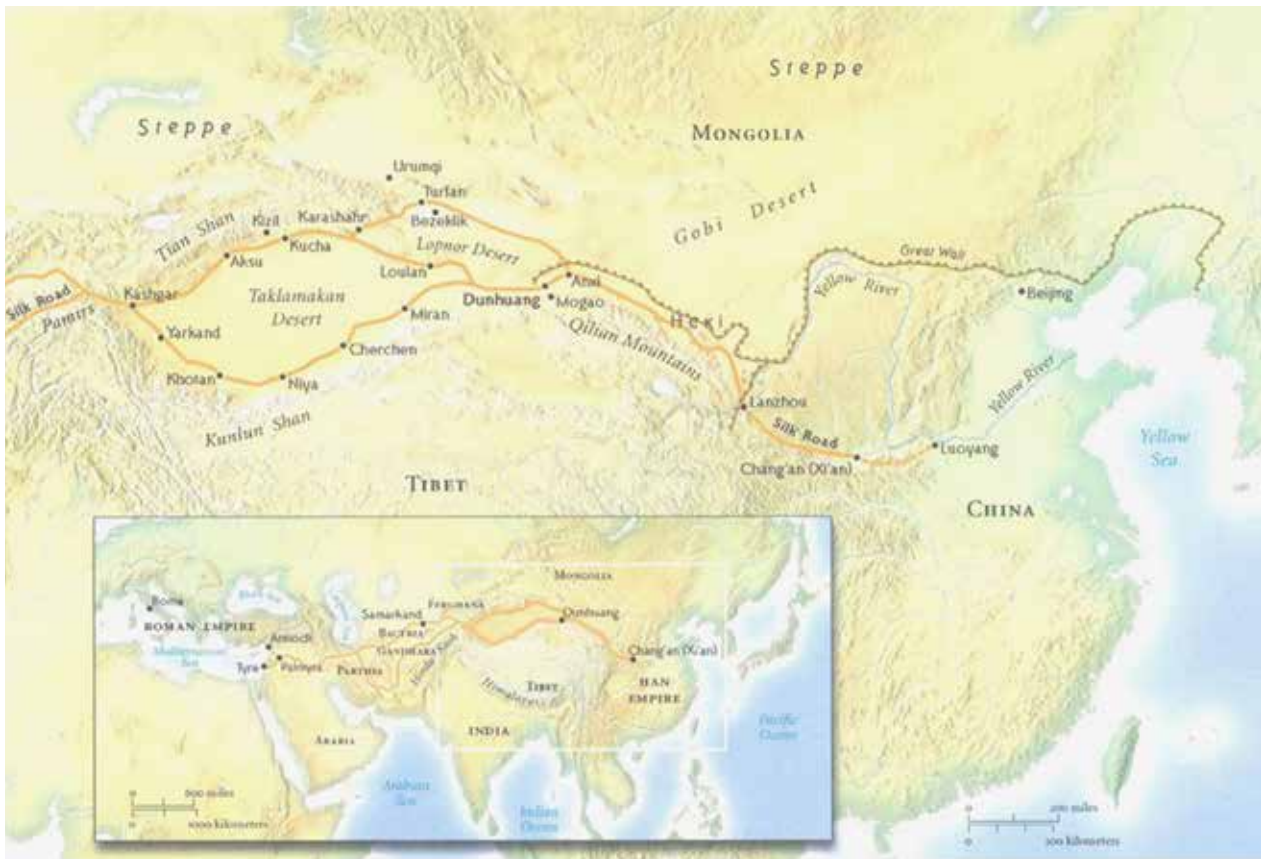


Abb. 1: Die Routen der Seidenstraße um die Taklamakan Wüste herum. Als nördliche Seidenstraße wird die Route zwischen Kashgar und Anxi bezeichnet.

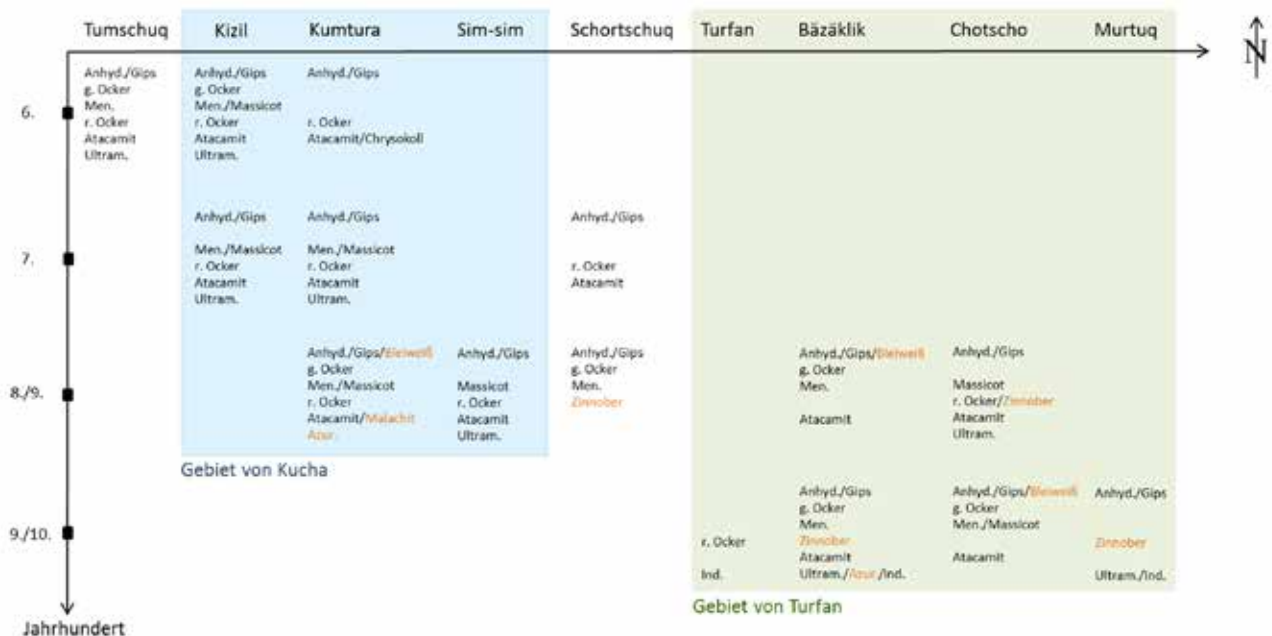


Abb. 2: Farbstoffe, die von Riederer (1977) identifiziert wurden, dargestellt in Abhängigkeit des geografischen Raumes und der zeitlichen Entstehung der untersuchten Wandmalerei. Die in blau markierten Tempelanlagen befinden sich in der Region von Kucha, die in Grün gekennzeichnet, im östlicheren Gebiet von Turfan. Pigmente, deren Verwendung auf einen östlichen Einfluss zurückzuführen ist (Riederer 1977), sind in Orange angegeben. Folgende Abkürzungen wurden verwendet: Anhyd. (Anhydrit), Azur. (Azurit), g./r. Ocker (gelber/roter Ocker), Men. (Mennige), Ultram. (Ultramarin) und Ind. (Indigo). Das Pigment Massicot (PbO) wurde von Riederer stets in seiner oxidierten Form gefunden.

Tab. 1: Beschreibung der entnommenen Proben. Probeentnahmestellen sind in Abb. 3 wiedergegeben.

Probe	Kurze Beschreibung der Probe
p1	Grüne Malschicht vom Nimbus-Bereich
p2	Rot-violette Malschicht vom Haarbereich mit grauen Verzierungslinien
p3	Blaue Malschicht im Haarbereich mit starker Vergrauung
p4	Rote Malschicht von der Ranke des Nimbus
p5	Rot-braune Malschicht vom Gewand
p6	Inkarnat im Handbereich
p7	Blaue Malschicht im Haarbereich mit starker Vergrauung
p8	Malschicht vom Nimbus – undefinierte Farbe

Die Zusammenfassung seiner Ergebnisse, dargestellt in Abhängigkeit des geografischen Raumes sowie der zeitlichen Entstehung des untersuchten Objektes erlauben des Weiteren einen zeitlichen Einfluss in der Benutzung dieser Pigmente zu erkennen (Abb. 2). Dies beruht natürlich auch auf der Tatsache, dass die Tempelanlagen im östlichen Raum später als die im westlichen Kreis gelegen entstanden sind.

Die hier präsentierte Arbeit konzentrierte sich auf die Untersuchung eines Wandmalereifragmentes aus dem Tempel Alpha in Chotscho (10./11. Jahrhundert). Der Schwerpunkt lag in der Charakterisierung des Malschichtaufbaus, in der Identifizierung der Pigmente sowie der Binde- und Festigungsmittel. Beobachtete Pigmentveränderungen, welche durch unterschiedliche Faktoren hervorgerufen werden können, wurden mit Labortests simuliert.

2 Material und Methoden

2.1 Material

Das hier untersuchte Objekt des Museums für Asiatische Kunst der Staatlichen Museen zu Berlin hat die Inventar-Nummer MIK III 4458 b. Es handelt sich um ein Wandmalereifragment des 10./11. Jahrhunderts des Tempels Alpha in Chotscho (Xinjiang, China).

Die an der Oberfläche der Wandmalerei mikroskopisch erfassten Stellen sowie die Probeentnahmestellen sind in Abb. 3 kartiert und eine kurze Beschreibung der Proben ist in Tab. 1 wiedergegeben.

Die Messungen der Proben erfolgten sowohl an Partikeln als auch an der eingebetteten, als Querschliff vorbereiteten Probe mittels verschiedener analytischer Methoden.

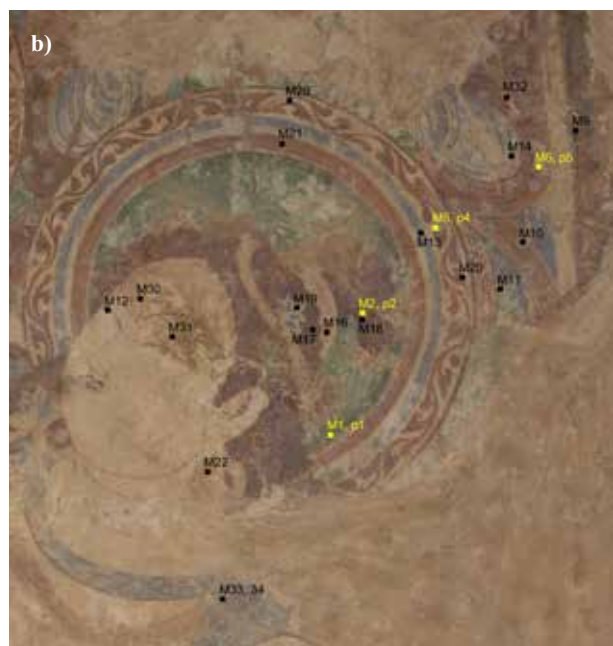


Abb. 3: Fragment III 4458 b, Kartierung der mikroskopisch erfassten Punkte (in Schwarz) und der Probeentnahmestellen in Gelb. Die Stellen, die sich im markierten Bereich befinden, sind in Abb. 3b kartiert.

2.2 Methoden

2.2.1 Mikroskopie

Die Wandmaleroberfläche, die Probeentnahmestellen sowie die Proben vor der Einbettung wurden mit dem digitalen Mikroskop VHX-500FD der Fa. Keyence fotografiert. Die Aufnahmen der Querschliffe im visuellen Bereich (VIS) und unter Anregung von ultraviolettem Licht (UV) erfolgten anhand eines Olympus BX 50 Mikroskops, an dem eine Olympus Camedia C-5050 Zoom Kamera angekoppelt ist.

2.2.2 Probenvorbereitung – Einbettung

Um den Aufbau der Malerei zu charakterisieren und ebenfalls die Zusammensetzung der Schichten einzeln identifizieren zu können, wurden Querschliffe angefertigt. Dafür wurden die Proben in einem Epoxidharz (EpoFixResin, Fa. Struers) eingebettet und nach dem Aushärten des Kunststoffes per Hand mit Micro-Mesh Schleifgewebe mit Körnungen von 1500 bis 12000 geschliffen.

2.2.3 Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR)

Die zu messenden Partikeln, die mit einem Skalpell unter Binokular von der Probe getrennt wurden, wurden auf einer Diamant-Messzelle der Firma High Pressure Diamond Optics präpariert. Die FT-IR-Spektren wurden mit einem IR-Spektrometer (Typ Paragon 1000 PC, gekoppelt mit einem FT-IR-Mikroskop) der Firma Perkin Elmer in Transmission im Bereich von $4000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Die spektrale Auflösung lag bei 4 cm^{-1} . Die erhaltenen IR-Spektren der Proben wurden mit Referenzspektren aus eigenen Datenbanken, der IRUG- (Infrared and Raman User's Group) und Sadtler-Datenbank verglichen.

2.2.4 Niederdruck-Elektronenmikroskopie mit energie-dispersiver Röntgenspektroskopie (ESEM/EDX)

Die Elementverteilung wurde mit dem Niederdruck-Elektronenmikroskop Quanta 200 der Fa. Fei, gekoppelt an einem energie-dispersiven Röntgenanalysator XFlash 4010 der Fa. Bruker axs, bestimmt. Die Messungen erfolgten am Querschliff, der nicht beschichtet werden musste, und mit einer Spannung von 15 oder 20 kV. Die Elementverteilungsbilder sind mit maximal drei Elementen, welche jeweils in rot, grün und blau dargestellt sind, gezeigt. Das an einer gleichen Stelle Vorhandensein zweier/dreier Elemente erscheint aufgrund additiver Farbmischungen als gelb (rot + grün), magenta (blau + rot), türkis (grün + blau) oder weiß (rot + grün + blau) in den Verteilungsbildern.

2.2.5 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie erfolgte sowohl an Pigmentpartikeln als auch am Querschliff mittels eines XploRa Raman-Mikroskops der Fa. Horiba. Die Auswahl des Mikroskop-Objektivs ($\times 50$, $\times 100$), des Laserfilters, des Lasers (532 nm, 638 nm und 785 nm) und des spektroskopischen Gitters war abhängig von der gemessenen Probe.

2.2.6 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgenbeugungsdiagramme wurden mit dem Philipsgerät PW 1729 gemessen. Es ist mit einer Kupfer-Langfokusröhre ausgestattet, die mit 30 kV und 30 mA betrieben wird. Gemessen wird von $3^\circ\text{--}73^\circ$, und zwar kontinuierlich $1,2^\circ/\text{Minute}$ mit einem Goniometervorschub von $0,02^\circ/\text{Sekunde}$ und einer Messzeit von einer Sekunde.

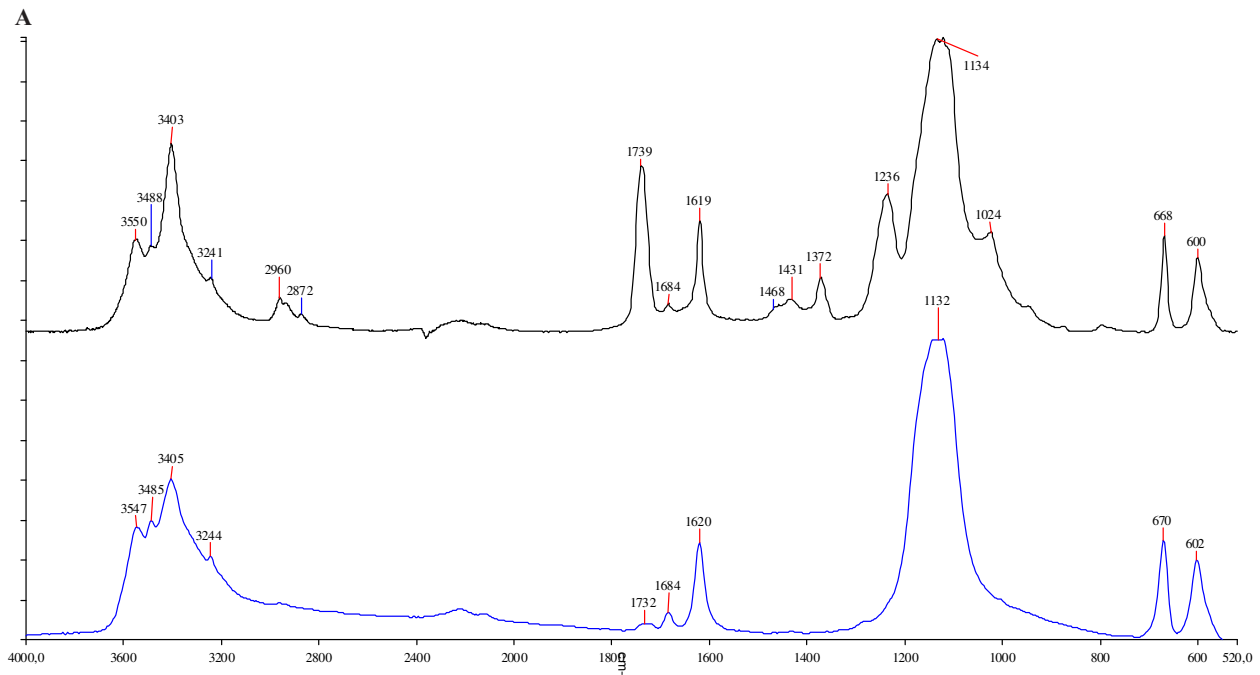


Abb. 4: FT-IR-Spektrum der Grundierung der Probe p2 (oben) mit Referenzspektrum des Gips (unten).

3 Ergebnisse & Diskussion

Nach einer umfangreichen mikroskopischen Dokumentation der Wandmaleroberfläche wurden acht Proben (p1–p8) in verschiedenen Farben entnommen (Abb. 3, Tab. 1).

3.1 Maltechnik

Der Schichtenaufbau ist wie folgt: eine weiße Schicht, aufgetragen auf einem Lehmträger bildet die Grundierung für die darauf liegende(n) Malschicht(en).

3.1.1 Lehmträger und Grundierung

Während der Probeentnahme wurde darauf geachtet, die gesamte Stratigraphie samt Lehmträger zu entnehmen. Dies gelang dennoch nicht immer. Bei den Proben p4, p5 und p8 trennten sich die entnommenen Partikel zwischen dem Lehmträger und der Grundierung. Die Proben p1, p2, p3, p6 und p7 wurden hingegen mit dem gesamten Schichtaufbau entnommen und ESEM/EDX Analysen konnten die Elemente Silizium (Si), Aluminium (Al), Kalium (K), Eisen (Fe), Magnesium (Mg), Natrium (Na), Calcium (Ca), Schwefel (S) und Sauerstoff (O) im Lehmputz nachweisen. Neben der Anwesenheit eines Silikats identifizierten FT-IR-Analysen weiterhin Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Quarz und Calcit (CaCO_3).

Bei dem verwendeten Mineral für die Grundierung der Malerei handelt es sich um Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Die für das Gips charakteristischen FT-IR-Banden sind die symmetrischen und asymmetrischen O–H Streckschwingungen zwischen 3200 und 3600 cm^{-1} , die O–H Deformationsschwingungen bei 1685 und 1620 cm^{-1} , die asymmetrische SO_4^{2-} Streckschwingung bei 1134 cm^{-1} und die SO_4^{2-} Deformationsschwingungen bei 600 und 670 cm^{-1} (Abb. 4).

3.1.2 Farbmittel

Grün (Probe p1)

Die grüne Malschicht im Nimbus-Bereich (Abb. 3b, Abb. 5) erwies sich als eine komplexe Mischung, welche nur aufgrund verschiedenen Probenpräparationen und verschiedenen analytischen Methoden vollständig

charakterisiert werden konnte. Dem basischen Kupferchlorid Atacamit $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, welches mittels FT-IR-Spektroskopie identifiziert wurde, wurden zwei blaue Komponenten hinzugegeben: Indigo und Lapislazuli (Raman-Spektroskopie, Abb. 6). Wenn der Nachweis von Atacamit in zentralasiatischen Wandmalereien häufig in der Literatur zu finden ist, liegt das Pigment entweder als reines Material (Riederer 1977, Kossolapov & Kalinina 2007) oder in Ausmischung mit Malachit und Gips (Egel *in press*) vor. Es wurde aber noch nie von einem dunkleren grünen Ton mit der hier dargestellten Zusammensetzung berichtet.

Blau (Proben p3 und p7)

Das blaue Pigment der Proben p3 und p7 wurde mittels FT-IR- und Raman-Spektroskopie als Lapislazuli identifiziert.

Rote Töne (Proben p2, p4 und p5)

Drei Proben wurden in roten Bereichen entnommen (Abb. 3) und eine Zusammenfassung ihrer Charakterisierung ist in Tab. 2 dargestellt. Die für die Gegend typischen Pigmente Mennige (Pb_3O_4) und Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) wurden als rotfärbende Mittel verwendet. Zur Anwesenheit des Blei(II)-oxids Massicot (PbO), welches zusammen mit Mennige im Falle der Proben p4 und p5 identifiziert wurde, können zwei Hypothesen aufgestellt werden. Einerseits kann Massicot als Nebenprodukt während der Mennige-Herstellung entstehen (Eastaugh *et al.* 2004) und andererseits wird in der Literatur erwähnt, dass Mennige durch bestimmte Laseranregungen während spektroskopischer Raman-Messungen instabil werden und eine Umwandlung zu Massicot zeigen kann (Burgio *et al.* 2001).

Inkarnat (Probe p6)

Der Hautfarbenton (Inkarnat), hier von der Hand, wurde durch einen mehrschichtigen Aufbau erzielt. Auf der Gipsgrundierung S1 sind drei Malschichten zu erkennen: eine weiße Malschicht S2, die unter UV-Strahlung leicht gelblich fluoresziert, eine leicht orange Malschicht S3

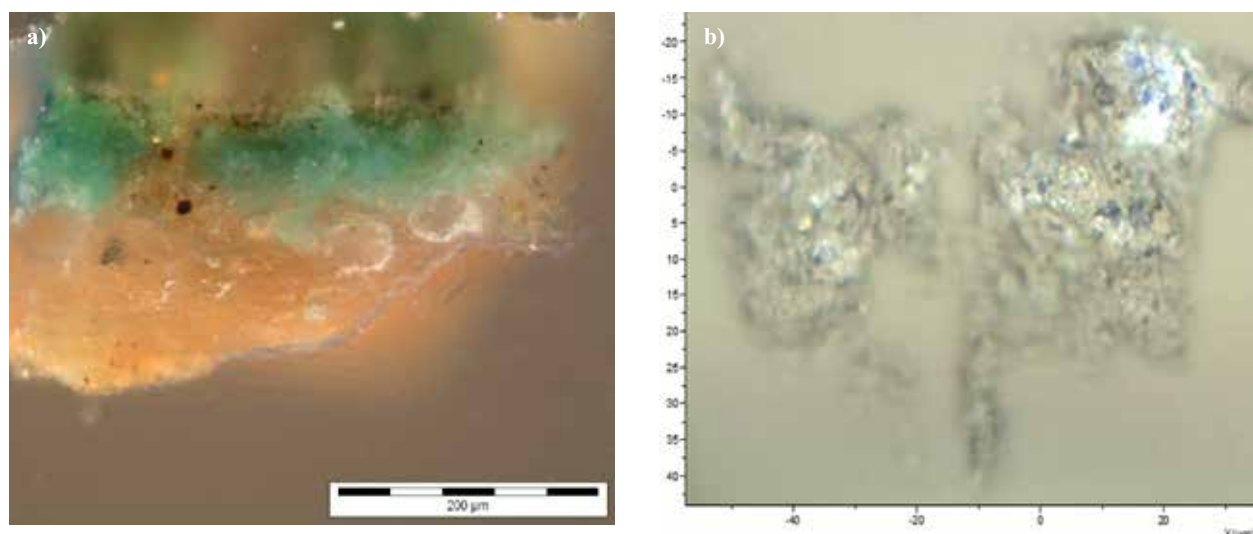


Abb. 5: Probe p1, a) VIS-Bild des Querschliffes, b) Bild am Raman-Mikroskop von einem auf einem Objektträger zerdrückten grünen Partikels: blaue Einschlüsse sind zu erkennen.

Tab. 2: Zusammenfassung der Charakterisierung der roten Malschichten.

Probe	Beschreibung und Schichtenaufbau	ESEM/EDX (Hauptelemente)	Raman-* oder FT-IR-** Spektroskopie
p2	Rot-violette Malschicht vom Haarbereich mit grauen Verzierungslinien S3: Weiße Malschicht mit orangen Partikeln S2: Dunkelrote Malschicht S1: Grundierung	S3: Si, Al, Ca, Mg, K, Pb S2: Fe S1: Ca, S	S3: Mennige* S2: Hämatit* S1: Gips**
p4	Rote Malschicht von der Ranke des Nimbus S3: Orange Malschicht (heller als S2) S2: Orange Malschicht S1: Grundierung	S3: Si, Al, Mg, K, Fe S2: Pb S1: Ca, S	S3: Hämatit* S2: Mennige*, Massicot* S1: Gips**
p5	Rot-braune Malschicht im Gewand S3: Weiße Schicht, leicht bläulich fluoreszierend unter UV S2: Orange Malschicht S1: Grundierung	S3: Fe, Si, Al, K, Na, Mg, K, Ca, S S2: Pb S1: Ca, S	S3: / S2: Mennige*, Massicot* S1: Gips**

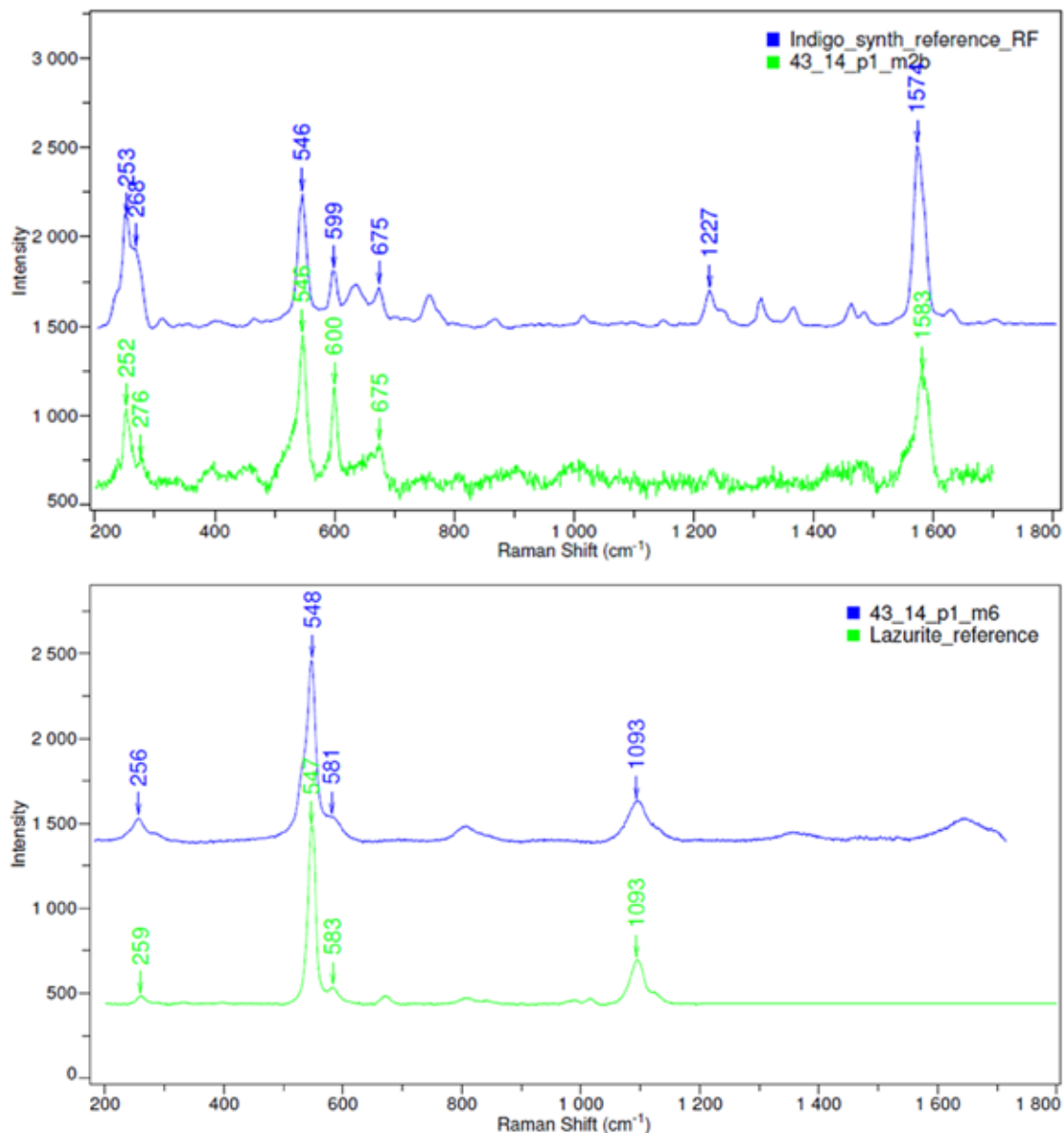


Abb. 6: Raman-Spektren der Probe p1 mit Referenzspektren. Indigo wurde in der grünen Malschicht am Querschliff nachgewiesen (Abb. 5a). Die blauen Einschlüsse, welche in dem zerdrückten grünen Partikel sichtbar sind (Abb. 5b), wurden als Lazurite $(\text{Na, Ca})_8[(\text{Al, Si})_{12}\text{O}_{24}](\text{S, SO}_4)_4$, das vorherrschende Mineral des Lapislazuli Gesteins, identifiziert.

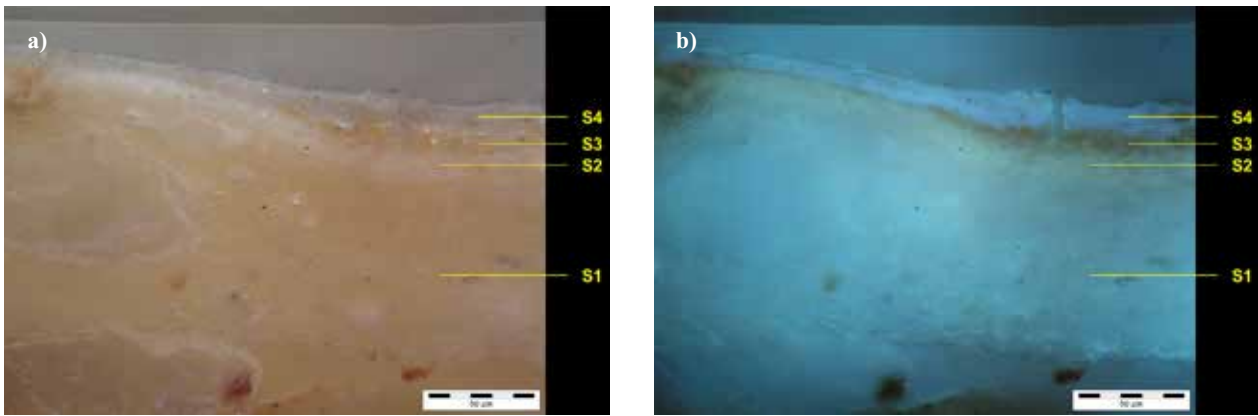


Abb. 7: Querschliff der Probe p6, a) VIS- und b) UV-Bild mit Schichtenabfolge.

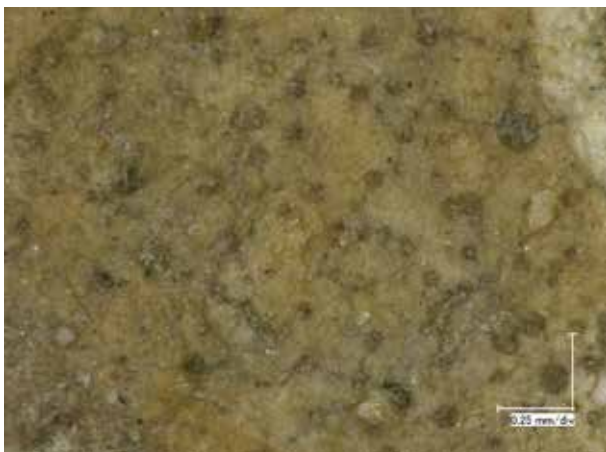


Abb. 8: Mikroskopische Aufnahme des Nimbus-Bereiches.

und letztendlich eine weiße Malschicht S4, welche unter UV-Licht eine bläuliche Fluoreszenz zeigt (Abb. 7).

Die Elemente Calcium und Schwefel sind in S1 und S2 enthalten, wobei S2 zusätzlich noch Blei vorweist. Trotz verschiedener Raman-Messungen innerhalb der S2-Schicht konnte neben Gips keine Bleiverbindung nachgewiesen werden. Da S2 eine intensivere weiße Farbe als S1 hat, kann die Bleiverbindung nur als weißes Pigment vorliegen (und nicht beispielsweise als Mennige). Es könnte sich hierbei um ein Bleicarbonat handeln, wie z. B. Cerussit (PbCO_3), welches in Probe p8 identifiziert wurde.

Die leicht orange Malschicht S3 ist aus einem Ocker zusammengesetzt. Darauf deuten die Anwesenheit von Silizium, Aluminium und Eisen hin. Die ESEM/EDX-Analyse zeigt weiterhin, dass die oberste Schicht S4 sehr reich an einer organischen Substanz ist. Calciumsulfat (als Gips, FT-IR) ist ebenfalls in dieser Schicht vorhanden. Seine Anwesenheit ist unklar. Es könnte dem organischen Material beigefügt sein oder durch Transport und Umkristallisation von gelösten Gipspartikeln der darunterliegenden Schicht entstanden sein. Diese oberste Schicht S4 besitzt auf jeden Fall noch ihre Transparenz, um die darunter orange Malschicht durchscheinen zu lassen und somit einen gelblichen Inkarnatton zu erzeugen.

Undefinierte Farbe (Probe p8)

Probe p8 wurde im Nimbus-Bereich entnommen, welcher eine nicht so klar zu identifizierende Farbe aufweist (Abb. 3). Mikroskopische Betrachtungen können die Farbe als leicht Orange definieren (Abb. 8). Liegend auf der Gipsgrundierung befindet sich eine erste Malschicht (gelbliche Fluoreszenz unter UV), bestehend aus einem Calciumsulfat (Ca, S) und einer Bleiverbindung, welche mittels Raman-Spektroskopie als Cerussit (PbCO_3) identifiziert worden ist. Darauf liegt eine weitere Malschicht, in der die Elemente Silizium, Aluminium und Eisen mittels ESEM/EDX nachgewiesen wurden und somit auf einen Ocker hindeuten.

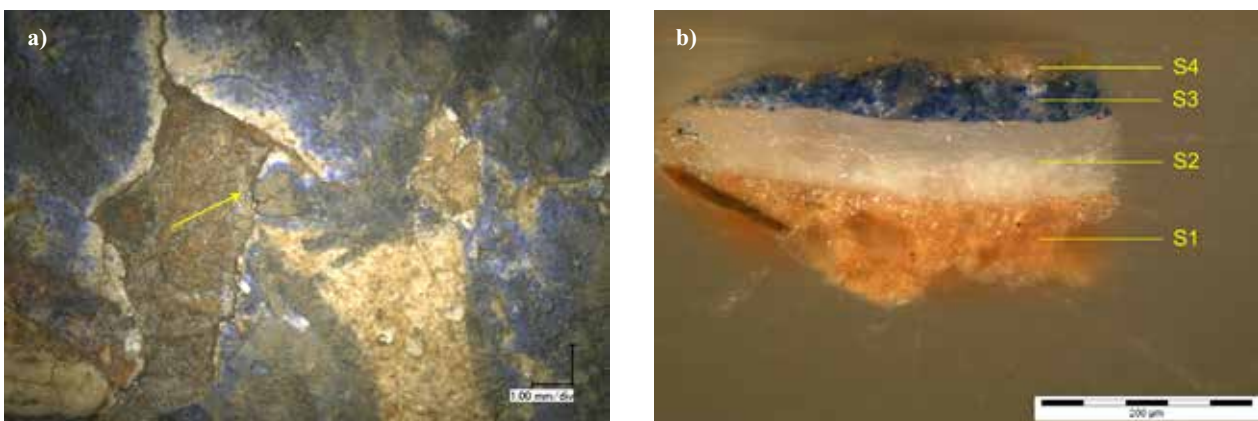


Abb. 9: Probe p3, a) Starke Vergrauung der blauen Malschicht, im Bereich der Haare, mit markierter Probeentnahmestelle, b) VIS-Bild des Querschliffes mit Schichtenabfolge.

3.2 Alterungsphänomene

3.2.1 Farbveränderung vom Lapislazuli

Einige blaue Flächen des Wandmalereifragmentes, wie zum Beispiel im Bereich der Haare (Proben p3 und p7, Abb. 3a), sind von einer starken Vergrauung betroffen (Abb. 9). Die Beobachtung der Querschliffe unter UV-Licht zeigt (hier nur Probe p3 gezeigt, Abb. 10), dass die oberste im VIS-Bild graue Schicht S4 und die darunter liegende blaue Schicht S3 (Abb. 9) als eine einzige Malschicht zu betrachten sind; sie werden folglich aber trotzdem für die Vereinfachung der Beschreibung der ESEM/EDX Ergebnisse als jeweils S3a und S3b genannt (Abb. 10). Die Schicht S3a (Blau im VIS-Bild) weist nämlich die Elemente Aluminium (Al) und Natrium (Na) auf (Pigmentkörner in Gelb dargestellt in Abb. 10), wobei die Schicht S3b (Grau im VIS-Bild) reich an Aluminium und Silizium (Si) ist (Magenta, Abb. 10). Verantwortlich für die blaue Farbe des Lapislazulis sind die im von der Aluminosilikat-Matrix geformten Gitter, eingelagerten Schwefelradikale (Franquelo *et al.* 2009). Aufgrund des niedrigen Schwefelgehaltes innerhalb der Schicht S3 konnten diesbezüglich, trotz Farbumschlag von blau nach grau, keine Unterschiede zwischen S3a und S3b festgestellt werden.

Die grauen Partikeln, abgeschabt von der Oberfläche der Probe, erzeugten unter Laser-Anregung viel Fluoreszenz, sodass ihre Charakterisierung mittels Raman-Spektroskopie nicht möglich war. FT-IR-Spektroskopie identifizierte jedoch ein Silikat, Gips, Quarz und Calcit.

Diskussion zur Farbänderung des blauen Pigmentes Lapislazuli

Calligaro *et al.* (2014) publizierte eine Studie zur Alterung von Lapislazuli, motiviert durch die weißliche und bräunliche Oberfläche von Artefakten wie Perlen oder Schnitzarbeiten aus Lapislazuli (Schatz von El-Tod, Ägypten, Amenemhet II, 1911–1876 v. Chr.). Zwei Alterungsphänomene konnten identifiziert werden: Einerseits die Bildung von Goethit $\text{FeO}(\text{OH})$, Hämatit Fe_2O_3 und Jarosit $\text{KFe}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ aufgrund der Oxidation des Minerals Pyrit FeS_2 , welches neben Lazurit Bestandteil des Lapislazuli-Gesteins ist. Andererseits, wie ebenfalls bei den hier untersuchten Proben p3 und p7 beobachtet, die Anwesenheit eines weißen Minerals, welches mit Aluminium und Silizium angereichert ist, vermutlich durch die Umwandlung des Lazurits entstanden. Eine genauere Charakterisierung dieser Phase wurde aber von Calligaro *et al.* (2014) nicht durchgeführt.

Die Beständigkeit/Verträglichkeit des Lapislazulis wird außerdem wie folgt von Schramm (1988) beschrieben: „Lapislazuli ist gut lichtbeständig. Gegen Alkalien stabil, dafür aber säureempfindlich. Es ist mit allen Pigmenten verträglich außer mit Blei- und Kupferpigmenten“.

Die ESEM/EDX-Analysen können die Anwesenheit der Elemente Kupfer und Blei ausschließen. Die beobachtete Alterung müsste insofern aufgrund einer Reaktion mit einer Säure aufgetreten sein. Verschiedene Quellen für ein saures Umfeld sind vorstellbar:

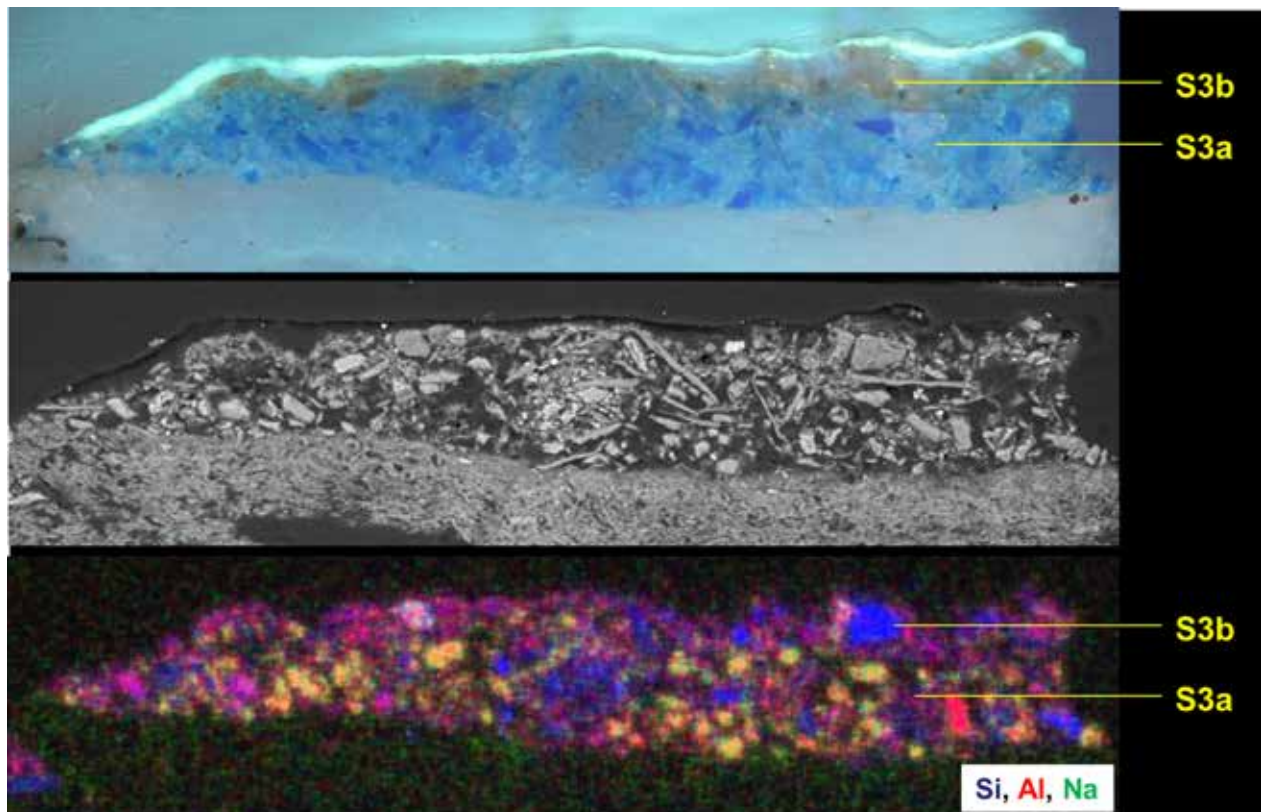


Abb. 10: ESEM/EDX-Analyse der Probe p3, Sekundärelektronenbild (mittig), Verteilungsbild der angegebenen Elemente (unten) in Vergleich zum UV-Bild (oben).

- a) Polyvinylacetat (PVAc), welches während einer früheren Restaurierung für die Festigung der fragilen Farbschicht des Wandmalereifragmentes verwendet wurde, kann durch Alterung Essigsäure abspalten (Down *et al.* 1996).
- b) Schimmelpilze, die als Stoffwechselprodukt Oxalsäure freisetzen, um die Umsetzung des Nährstoffes zu ermöglichen (Meier & Petersen 2006).
- c) Der photo-oxidative Abbau von Lipiden, welcher zur Bildung von niedermolekularen Dicarbonsäuren führt, die wiederum zur kleinsten Einheit der Oxalsäure abgebaut werden können (Bordignon *et al.* 2008).
- d) Ein auf der blauen Malschicht aufgetragener Farbstoff (Farblack), der durch seinen Abbau für ein saures Milieu sorgte.
- e) Eine während früherer Restaurierungsarbeiten verwendete Chemikalie.

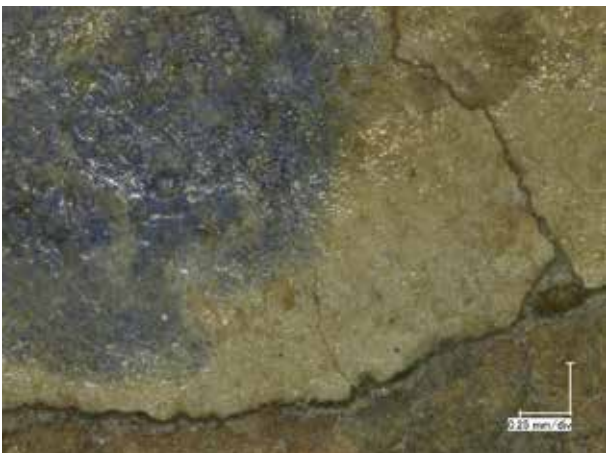


Abb. 11: Mikroskopische Aufnahme einer blauen Fläche des Wandmalereifragmentes (Punkt M10, Abb. 3) mit sichtbarem glänzendem PVAc-Film. Eine Farbveränderung des Blaus ist nicht zu sehen.

Angenommen die Farbveränderung des Lapislazulis ist aufgrund des großflächigen aufgetragenen PVAc (Abspaltung der Essigsäure) aufgetreten, sollten andere blaue Bereiche des Fragmentes III 4458 b genau einen solchen Farbumschlag zeigen, was durch mikroskopische Untersuchung verschiedener blauen Malschichten nicht belegt werden kann (Abb. 11). Es ist demzufolge zu vermuten, dass das PVAc die Verwitterung des Lapislazulis nicht hervorgerufen hat. Den anderen erwähnten Hypothesen kann nicht widersprochen werden, aber sie können auch nicht nachgewiesen werden. Es ist insofern unklar aus welchem Grund das blaue Pigment an manchen Stellen eine starke Farbveränderung zeigt.

Laborversuche zur Farbveränderung des blauen Pigmentes Lapislazuli

Die Entfärbung des Lapislazulis konnte im Labor durch seine Umsetzung mit Oxalsäure und Essigsäure gezeigt werden. Die Reaktion erfolgt viel schneller mit der Oxalsäure als mit der Essigsäure, was auf die Stärke der Oxalsäure (Dicarbonsäure, $pK_{s1} = 1,23$ und $pK_{s2} = 4,19$) zurückzuführen ist (Essigsäure: $pK_s = 4,76$) (Abb. 12, c) und d)). Je konzentrierter die Säure ist, desto schneller ist auch die Reaktion (Abb. 12, b) und c)).

Das Ausgangsprodukt Lapislazuli und das mit Oxalsäure 0,5 M versetzte Produkt wurde mittels XRD und FT-IR-Spektroskopie analysiert (Tab. 3). Das Ausgangsprodukt Lapislazuli besteht aus den Phasen Lazurit ($(Na, Ca)_8[(Al, Si)_{12}O_{24}](S, SO_4)$), Sodalith $Na_8Al_6Si_6O_{24}Cl_2$ und Diopsid $MgCaSi_2O_6$, während Sodalith im versetzten Produkt nicht mehr anwesend ist. Die Reaktion des Lapislazulis mit der Oxalsäure führt außerdem zur Bildung von Calcium-Oxalat, welches mittels beider analytischen Methoden nachgewiesen werden konnte.

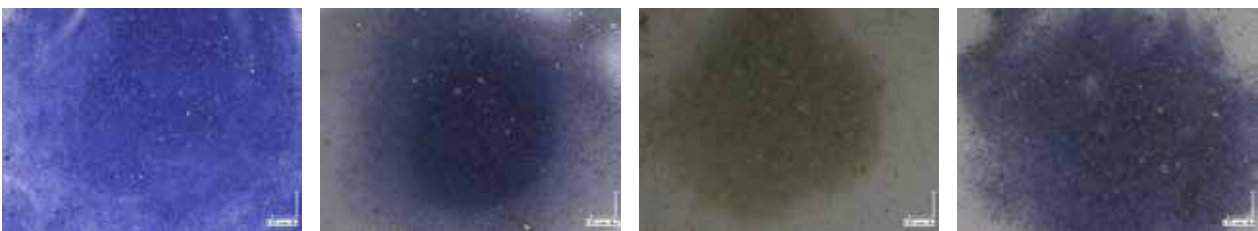


Abb 12: Laborversuche zur Reaktion von Lapislazuli mit Oxalsäure und Essigsäure.

Tab. 3: Ergebnisse der XRD und FT-IR-Analysen des Ausgangsprodukts Lapislazuli und des mit Oxalsäure versetzten Produktes. Die Menge der anwesenden Phasen (semiquantitativ) sind in Gewichtsprozent (Gew.-%) angegeben (Diopsid: $MgCaSi_2O_6$ / Lazurit: $(Na, Ca)_8[(Al, Si)_{12}O_{24}](S, SO_4)$ / Sodalith: $Na_8Al_6Si_6O_{24}Cl_2$ / Calcium Oxalat: CaC_2O_4).

	XRD				FT-IR-Spektroskopie
	Diopsid (Gew.-%)	Lazurit (Gew.-%)	Sodalith (Gew.-%)	Calcium Oxalat (Gew.-%)	
Lapislazuli	56,09 ± 6,89	17,37 ± 2,14	26,54 ± 3,26	–	Lapislazuli
Lapislazuli versetzt mit Oxalsäure 0,5 M	69,79 ± 10,89	18,15 ± 2,84	–	12,15 ± 1,90	Diopsid + Calcium Oxalat

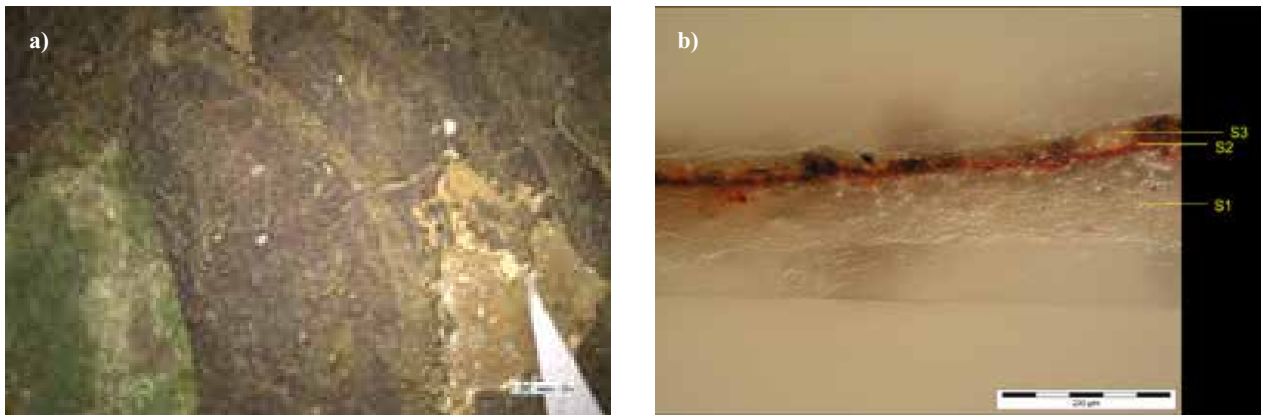


Abb. 13: Probe p2, a) Probeentnahmestelle und b) VIS-Bild des Querschliffes mit Schichtenabfolge.

3.2.2 Eventuelles Ausbleichen

Die Gemeinsamkeit der drei in den roten Bereichen entnommenen Proben ist das Vorhandensein einer obersten Silikat-Schicht (Tab. 2). Abb. 13 zeigt als Beispiel die fotografische Dokumentation der Probe p2. Auf dem rotvioioletten Ton der Haare (Hämatit, Tab. 2) liegen Verzierungslinien, die heute bräunlich erscheinen. Sie bestehen aus einer Silikat-Matrix mit einzelnen eingebundenen Mennige-Pigmentkörnern. Diese reichen allerdings für die Farbigkeit der Malschicht nicht mehr aus, sodass die Vermutung naheliegt, dass die Silikat-Schicht als Träger für einen Farbstoff fungierte, welcher heute abgebaut ist.

3.3 Organische Bestandteile

Bei der Probeentnahme ist auf der Oberfläche der Malerei ein elastischer und transparenter Film aufgefallen, welcher unter Anregung mit UV-Licht fluoresziert. Es handelt sich hierbei um ein Polyvinylacetat (PVAc), welches zur Festigung der Malschicht verwendet worden ist. Das PVAc kann durch die C–H Streckschwingungen zwischen 2960 und 2870 cm^{-1} , die C=O Streckschwin-

gung bei 1738 cm^{-1} , die C–H Deformationsschwingungen zwischen 1470 und 1370 cm^{-1} und die C–O Streckschwingung bei 1236 cm^{-1} mittels FT-IR-Spektroskopie nachgewiesen werden, wie zum Beispiel im FT-IR-Spektrum der Grundierung der Probe p2 in Abb. 4 zu sehen ist. Es soll darauf hingewiesen werden, dass es sich bei der hier gemessenen Probe, um eine Fehlstelle bis auf die Grundierung handelte (auf dem hier gemessenen Partikel der Grundierung lag keine Malschicht). Die Anwesenheit des PVAc in der Grundierung ist insofern nicht auf die hohe Eindringtiefe des Festigungsmittels zurückzuführen.

Mindestens eine weitere organische Substanz ist in den Proben p1–p8 durch folgende Merkmale in den FT-IR-Spektren nachweisbar (Abb. 14):

- C–H Streckschwingungen zwischen 2930–2860 cm^{-1}
- Carbonyl (–C=O) Streckschwingungen mit Maxima bei ca. 1730 und 1715 cm^{-1}
- C–O Streckschwingung bei 1240 cm^{-1}
- C–H Deformationsschwingungen zwischen 1460–1380 cm^{-1}

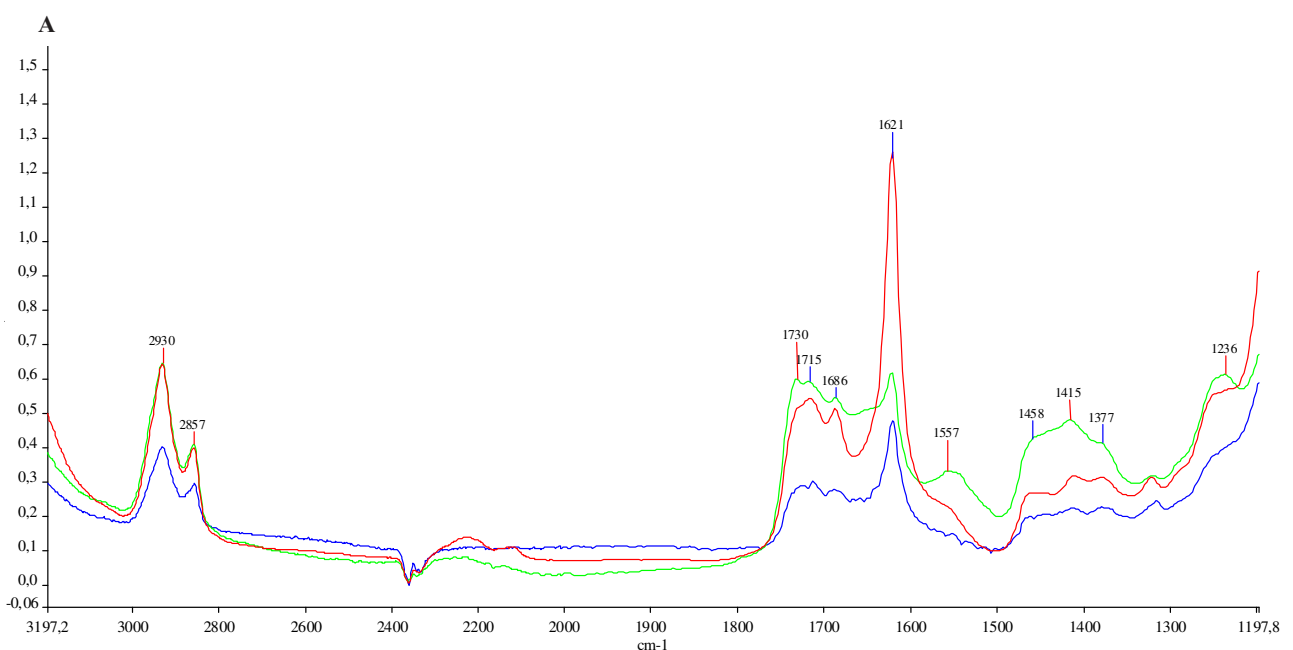


Abb. 14: FT-IR-Spektren einer Lehm- (Probe p1), einer Grundierungs- (Probe p1) und einer Malschichtpartikel (Probe p2) im Bereich 3200–1200 cm^{-1} , jeweils in Blau, Rot und Grün dargestellt.

Die breite C=O Absorptionsbande spricht für die Anwesenheit verschiedener Carbonyl-Verbindungen (Ester: 1740 cm^{-1} , freie Fettsäure: 1710 cm^{-1}). Die Schwingungsbande zwischen $1560\text{--}1540\text{ cm}^{-1}$ könnte auf ein Carboxylat (asymmetrische Streckschwingung), Abbauprodukt ölhaltiger Bindemittel, die mit Metallkationen aus dem Malschichtträger oder Pigmenten Salze bilden können, zurückgeführt werden (Herm 2004). Der Hinweis auf Öl kann leider nicht durch die weiteren charakteristischen C–O Streckschwingungen bei 1170 und 1100 cm^{-1} bestätigt werden, da in diesem Bereich die anorganischen Verbindungen starke Absorptionen zeigen.

Bemerkenswert ist, dass alle Schichten der Malerei (Malschicht, Grundierung sowie Lehm, Abb. 14) die gleichen Merkmale im FT-IR-Spektrum vorweisen. Da die Verwendung eines einzigen Bindemittels für die verschiedenen Schichten der Malerei nicht üblich wäre, stellt sich die Frage, ob die vorher erwähnten FT-IR-Banden nicht auf Schellack zurückzuführen wären, welcher möglicherweise als Festigungsmittel benutzt wurde. Die Verwendung von Schellack, spezifisch für das hier untersuchte Wandmalereifragment, wurde nicht dokumentiert. Das Produkt wird aber im Artikel von Ulrich (1964) für die Konsolidierung des Lehmputzes erwähnt. Da Öle und Schellack sehr ähnliche FT-IR-Spektren zeigen, sind sie mittels der FT-IR Methode schwer zu unterscheiden, besonders auch weil das organische Material nicht rein sondern in einer Mischung mit anorganischen Bestandteilen vorliegt.

4 Zusammenfassung

Das Wandmalereifragment III 4458 b aus dem Tempel Alpha in Chotscho (10./11. Jh., Xinjiang, China), Bestandteil der Sammlung des Museums für Asiatische Kunst, Staatliche Museen zu Berlin, wurde untersucht. Acht Proben, in verschiedenen farbigen Bereichen entnommen (Grün, Rot, Inkarnat, Blau), wurden mittels Mikroskopie, FT-IR- und Raman-Spektroskopie sowie ESEM/EDX analysiert. Der Aufbau der Malerei, die verwendeten Pigmente und deren Veränderungen sowie ein Hinweis auf die Binde- und Festigungsmittel konnten somit ermittelt werden.

Das während einer früheren Restaurierung verwendete Festigungsmittel PVAc konnte mittels FT-IR Spektroskopie nachgewiesen werden. Eine weitere organische Komponente ist ebenfalls vorhanden. Ein ölhaltiges Bindemittel oder Schellack könnte für die in den FT-IR-Spektren beobachteten Merkmale verantwortlich sein.

Die grüne Farbe wurde durch eine Ausmischung aus Atacamit, Lapislazuli und Indigo hergestellt. Diese komplexe Mischung war nur durch Kombination verschiedener analytischer Methoden (Mikroskopie, Raman, FT-IR, ESEM/EDX) und Probenvorbereitung (Querschleif, gepresste Pigmentpartikeln) identifizierbar. Die blauen Flächen der Haare weisen eine starke Vergrauung an der Oberfläche auf. Es handelt sich hierbei um eine Farbveränderung des blauen Pigments Lapislazuli, vermutlich hervorgerufen durch ein saures Milieu. Roter Ocker (Hämatit) und Mennige wurden verwendet, um rote Töne zu erzielen. Die Stratigraphie aller hier un-

tersuchten roten Malschichten zeigt als oberste Schicht eine weiße Schicht, bestehend aus einem Silikat mit oder ohne farbige Pigmentkörner (Hämatit oder Mennige). Es besteht hier die Vermutung, dass diese Silikatschicht als Träger für einen inzwischen abgebauten Farbstoff gedient hat.

Literatur

- Bordignon, F. et al. (2008): *The Formation of Metal Oxalates in the Painted Layers of a Medieval Polychrome on Stone, as Revealed by Micro-Raman Spectroscopy*. *Studies in Conservation*, 53, 158–169.
- Burgio, L., Clark, R. J. H., & Firth, S. (2001): *Raman spectroscopy as a means for the identification of plattnerite (PbO₂), of lead pigments and of their degradation products*. *Analyst*, 126, 222–227.
- Calligaro, T. et al. (2014): *Characterization of the lapis lazuli from the Egyptian treasure of Tôd and its alteration using external μ -PIXE and μ -IBIL*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 318, 139–144.
- Down, J. L. et al. (1996): *Adhesive testing at the Canadian Conservation Institute – an evaluation of selected poly(vinylacetate) and acrylic adhesives*. *Studies in Conservation*, 41, 19–44.
- Eastaugh, N., Walsh, V., Chaplin, T., & Siddal, R. (2004): *Pigment Compendium, A Dictionary of Historical Pigments*. Elsevier Butterworth-Heinemann.
- Egel, E., & Simon, S. (In Press): *Technological studies of copper pigments and degradation products in Cave 40, Simsim, Xinjiang, China*. In: Proceedings of the International Conference on the Research and Conservation of the Kucha Caves, Kizil, 7th–11th August 2011.
- Franquelo, M. L., Duran, A., Herrera, L. K., Jimenez de Haro, M. C., & Perez-Rodriguez, J. L. (2009): *Comparison between micro-Raman and micro-FTIR spectroscopy techniques for the characterization of pigments from Southern Spain Cultural Heritage*. *Journal of Molecular Structure*, 924–926, 404–412.
- Gabsch, T., Palitza, U., & Prückner, G. (2011): *Zentralasiatische Wandmalereien im Fokus – Forschungen und Entwicklung neuer Restaurierungsverfahren am Museum für Asiatische Kunst, Berlin*. *Restaura*, 6, 26–33.
- Gabsch, T. (Hrsg.) (2012): *Auf Grünwedels Spuren – Restaurierung und Forschung an zentralasiatischen Wandmalereien*. Leipzig: Koehler & Amelang.
- Herm, C. (2004): *Infrared Spectroscopic Study of some more Metal Soaps*. In: Picollo, M. (ed.), *The Sixth Infrared and Raman Users Group Conference, IRUG 6, Florence, March 29th–April 1st 2004, Il Prato*, 267–272.
- Kossolapov, A., & Kalinina, K. (2007): *The scientific study of binding media and pigments of mural paintings from Central Asia*. In: Yamauchi, K., Taniguchi, Y., & Uno, T. (eds.), *Mural Paintings of the Silk Road, Cultural Exchanges between East and West. Proceedings of the 29th Annual International Symposium on the Conservation and Restoration of Cultural Property, National Research Institute for Cultural Properties, Tokyo, January, 2006*. London: Archetype Publications, 89–92.
- Meier, C., & Petersen, K. (2006): *Schimmelpilz auf Papier, Ein Handbuch für Restauratoren*. Lübeck: Der andere Verlag.

- Riederer, J. (1977): *Technik und Farbstoffe der frühmittelalterlichen Wandmalereien Ostturkestans*. Beiträge zur Indieforschung, 4, 353–423.
- Russell-Smith, L. (2005): *Uyghur Patronage in Dunhuang: Regional Art Centres on the Northern Silk Road in the Tenth Century*. Leiden: Brill.
- Schramm, H.-P., & Hering, B. (1988): *Historische Malmaterialien und ihre Identifizierung*. Graz: Akademische Druck- und Verlagsanstalt.
- Ulrich, F. (1964): *Erfahrung bei der Wiederherstellung von Fresken und Lehmplastiken aus Ost-Turkistan*. Zeitschrift für Museumstechnik, 10, 3, 73–78.

Corresponding author:
Ellen Egel (e.egel@smb.spk-berlin.de)