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

Vorwort

In diesem Vorwort möchte ich Bilanz über die Aktivitäten des Rathgen-Forschungslabors (RF) 2015 ziehen und einige markante Projekte hervorheben. Dieses Jahr hat das RF mehr als achtzig Serviceaufgaben für die Sammlungen der Staatlichen Museen zu Berlin – Preußischer Kulturbesitz (SMB-PK) übernommen und nationale sowie europäische Forschungsprojekte durchgeführt. Neben der neuen Beteiligung an der europäischen Infrastruktur *Integrated Platform for the European Research Infrastructure ON Culture Heritage* (IPERION-CH) 2015 – 19, einem von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt geförderten Projekt ANOXIA 2015 – 16 und einem gemeinsamen Forschungsprojekt mit der Staatsbibliothek zu Berlin zur Untersuchung des mittelalterlichen Manuskripts von Maria von Geldern, welches von der *Ernst von Siemens Stiftung* gefördert wird, können als aktuelle Entwicklungen und Fortführungen die Untersuchungen und Forschungen zur Lichtstabilität von Museumsobjekten genannt werden. Wir haben Lichtechtheitsuntersuchungen an glasierter Keramik aus dem Pergamonmuseum im Rahmen der europäischen Aktion *Color and Space in Cultural Heritage* (COSCH, COST-Action TD 1201) in Zusammenarbeit mit Kollegen des *Victoria and Albert Museum*, London durchgeführt. Weitere Arbeiten betrafen die Untersuchungen der Farbechtheit von graphischen Werken wie z. B. das bedruckte Baumwolltuch von Picasso aus der Kunstbibliothek, SMB-PK (Fig. 1).

Die Forschungsprojekte zur präventiven Konservierung wie das Integrierte Schädlingsmanagement (IPM, Landsberger, dieser Band) und die Einschätzung der Biozidbelastungen in den Sammlungen der Staatlichen Museen zu Berlin-Preußischer Kulturbesitz sind erfolgreich fortgeführt worden.

Optimierungstests bei der Durchführung von Raman-Messungen mit einem horizontalen Aufsatz sind erfolgt und haben es ermöglicht, Farbschichten auf Gemälden nicht-invasiv vor Ort zu untersuchen. Diese Untersuchungen sind auf der internationalen Tagung *Raman in Art and Archaeology,* Wrozlaw, Polen vorgestellt und mit dem besten Posterpreis ausgezeichnet worden. Diese Messungen kamen zur Analyse von Gelbpigmenten, die in der deutschen Malerei des 17. Jh. verwendet wurden (Aibéo et al. dieser Band), zur Anwendung. Eine Reihe von Werken aus verschiedenen deutschen Sammlungen, die dem Künstler Otto Freundlich (1878 – 1943) zugeschrieben sind, sind ebenfalls auf diese Art in enger Zusammenarbeit mit dem Museum Ludwig analysiert worden.

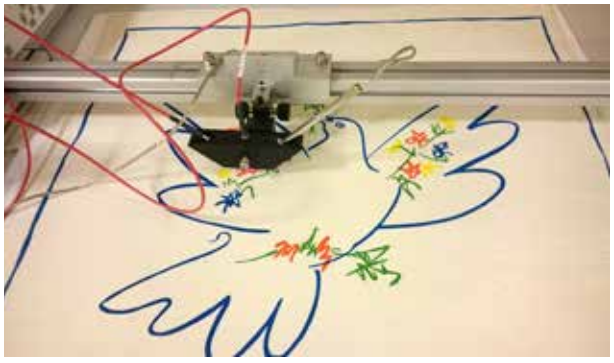


Fig. 1: Micro-Fading-Test am Rathgen-Forschungslabor am bedruckten Baumwolltuch der Kunstbibliothek (Inv. Nr.: 2008,57/1).
Foto: Staatliche Museen zu Berlin, Rathgen-Forschungslabor

Die spektroskopischen Daten, die an der Nofretetebüste des Ägyptischen Museums bestimmt wurden, sind ausgewertet und in die entsprechenden Farbwerte umgewandelt worden, damit die Gipsformerei, SMB-PK, diese so originalgetreu wie möglich auf der 2015 neu vorgestellten Kopie der Nofretete nachbilden kann.

In einem weiteren Projekt des RFs geht es um die kunsttechnologische und konservatorische Studie der buddhistischen Wandmalereien aus Zentralasien zwischen dem 4. und dem 13. Jh., die sich im Museum für Asiatische Kunst, SMB-PK befinden (Egel et al. dieser Band).

Neben den monatlichen öffentlichen Vorträgen im Rahmen der Reihe Konservierungswissenschaft im Dialog (siehe Programm 2015, S. 127) hat das RF 2015 einen zweitägigen internationalen UNESCO Expertenworkshop „Conservation of Mural Paintings: Access, Research, Conservation“ und das 9. Konservierungswissenschaftliche Kolloquium Berlin Brandenburg in Berlin-Dahlem mit mehr als 150 Teilnehmern organisiert.

Die tragischen politischen Ereignisse dieses Jahres veranlassen mich dazu, das Vorwort anders zu beenden anstatt einen Ausblick auf die weiteren Arbeiten und Projekte des RFs der nächsten Jahre zu geben. Im Allgemeinen trägt unsere Arbeit auf dem Gebiet der Kulturerbeforschung wichtige Elemente bei, die zeigen, wie eng frühere Zivilisationen mit ihren Errungenschaften bereits vernetzt waren sowie Wissen und Technologien ausgetauscht haben, um die Lebensbedingungen zu verbessern.

Wir möchten allen Opfern der jüngsten Attentate und Kriege sowie den tragischen Zerstörungen von Kunst- und Kulturgütern sowie von Monumenten, die wichtige Zeugen vergangener Zivilisationen sind, gedenken.

Ina Reiche
Direktorin des Rathgen-Forschungslabors

Berlin, den 23. November 2015

Préface

Dans cette préface je voudrais dresser le bilan des activités du *Rathgen-Forschungslabor* (RF) en 2015 et de mettre en avant les projets les plus marquants. Cette année le RF a réalisé plus que quatre-vingts travaux de service pour les différentes collections des *Staatlichen Museen zu Berlin – Preußischer Kulturbesitz* (SMB-PK, musées nationaux) mais aussi des programmes de recherche à l'échelle européenne. Au delà de la nouvelle participation à l'infrastructure européenne *Integrated Platform for the European Research Infrastructure ON Culture Heritage* (IPERION-CH) 2015 – 19, du nouveau programme de recherche ANOXIA 2015 – 16 financé par la *Deutsche Bundesstiftung Umwelt* et d'un programme de recherche en collaboration avec la *Staatsbibliothek* portant sur le manuscrit de Marie de Guelders financé par le *Ernst von Siemens Stiftung* nous pouvons citer la poursuite des développements et recherches sur l'analyse de la stabilité des objets vis-à-vis de la lumière. Nous avons notamment analysé des céramiques glaçurées du *Pergamon-Museum, SMB-PK* dans le cadre du programme européen *Color and Space in Cultural Heritage* (COSCH, COST-Action TD 1201) en collaboration avec nos collègues du *Victoria and Albert Museum*, à Londres. D'autres travaux portaient sur la stabilité des couleurs des oeuvres graphiques comme le tissu en coton décoré par Picasso conservé à la *Kunstbibliothek*, SMB-PK (Fig. 1).

Nos programmes de conservation préventive portant sur la gestion intégrée des insectes ravageur (*Integrated Pest Management*, IPM, Landsberger, ce volume) et l'analyse des biocides dans les collections ont aussi été poursuivis.

Des tests d'optimisation de la mise en œuvre de la micro-spectrométrie Raman avec une sortie horizontale ont permis d'analyser les constituants des couches picturales des peintures sans prélèvement. La présentation de ces résultats au colloque international *Raman in Art and Archaeology,* Wrocław, Pologne a été par ailleurs récompensée par le prix du meilleur poster. Ce nouveau dispositif a été utilisé pour étudier les pigments jaunes de la peinture allemande du 17e s. (Aibéo et al. ce volume) et une série de tableaux attribuée au peintre Otto Freundlich (1878 – 1943) issus de différentes collections en collaboration avec le *Museum Ludwig* à Cologne.

Nous avons par ailleurs analysé les données spectrales obtenues sur le buste de Nefertiti du *Ägyptisches Museum*, SMB-PK (Musée égyptien) afin que l'atelier des moulages (*Gipsformerei*, SMB-PK) puisse reconstituer le plus fidèlement possible la polychromie de la nouvelle copie de Nefertiti sortie en 2015.

Une partie de nos recherches a aussi porté sur l'étude de la constitution et la conservation des peintures murales bouddhistes de l'Asie Centrale entre le 4e et le 13e s. conservées au *Museum für Asiatische Kunst*, SMB-PK (Musée d'Art Asiatique, Egel et al. ce volume).

En plus des séminaires publiques mensuels (voire programme détaillé 2015, p. 127 ce volume) le Rathgen-Forschungslabor a organisé un workshop international intitulé *UNESCO Expert Workshop «Conservation of Mural Paintings: Access, Research, Conservation»* et la 9e édition du *Konservierungswissenschaftliche Kolloquium Berlin Brandenburg* à Berlin-Dahlem avec plus de 150 participants.

Les événements tragiques survenus cette année m'amènent à clore cette préface différemment au lieu de présenter un aperçu des perspectives de nos travaux sur les années à venir.

En général, nos travaux et recherches en science du patrimoine culturel permettent d'apporter des éléments de réponse importants qui contribuent à démontrer que les civilisations anciennes étaient déjà très liées et avaient des échanges importants de connaissances, de savoir-faire et de technologies afin d'améliorer les conditions de vie.

Nos pensées vont à toutes les victimes des attentats et des guerres actuelles, ainsi qu'aux destructions des vestiges des civilisations passées.

Ina Reiche
Directrice du Rathgen-Forschungslabor

Berlin, le 23 novembre 2015

Preface

In this preface, I would like to draw a balance of the activities of the *Rathgen-Forschungslabors* (RF) in 2015 and to point out a few prominent projects. This year the RF has performed more than eighty projects for the collections of the *Staatlichen Museen zu Berlin – Preußischer Kulturbesitz* (SMB-PK) as well as national and European research projects. Besides the new participation in the Integrated Platform for the European Research Infrastructure ON Culture Heritage (IPERION-CH) 2015 – 19, a research project funded by the *Deutsche Bundesstiftung Umwelt* ANOXIA 2015 – 16 and a joint research project with the *Staatsbibliothek zu Berlin* on the study of a medieval manuscript of Mary of Guelders, funded by the *Ernst von Siemens Stiftung*, we can name the current developments and investigations of the light fastness of museum objects. Glazed ceramics from the *Pergamon-Museum* have been studied for their light fastness in the framework of the European Action *Color and Space in Cultural Heritage* (COSCH, COST-Action TD 1201) in cooperation with colleagues from the Victoria and Albert Museum, London. Additional works concerned the study of the light changes of graphical art as for instance the printed cotton by Picasso from the collection of the *Kunstbibliothek*, SMB-PK (Fig. 1).

Our research programs in the field of preventive conservation, namely the Integrated Pest Management (IPM, Landsberger, this volume) and the evaluation of the possible pollution by biocides of the collections of the SMB-PK, were successfully continued.

Optimization tests of micro-Raman spectroscopy with a horizontal device allowed the non-invasive *in situ* study of paint layers in paintings. The results of these investigations were presented at the international conference *Raman in Art and Archaeology,* in Wrozlaw, Poland and awarded with the best poster prize. Such measurements were also used to study yellow pigments in the German paintings of the 17th c. (Aibéo et al. this volume) and of a series of works of art attributed to the artist Otto Freundlich (1878 – 1943), in cooperation with the Museum Ludwig in Cologne.

Spectroscopic data obtained from the bust of Nefertiti from the *Ägyptisches Museum*, SMB-PK (Egyptian Museum) were evaluated and transformed into colour values that allowed producing a 2015 newly recreated copy in the *Gipsformerei*, SMB-PK, which is coloured as closely as possible to the original colours.

In another project of the RF Buddhist wall paintings from Central Asia of the 4th to the 13th c. kept in the *Museum für Asiatische Kunst*, SMB-PK (Asian Art Museum) were studied to get insights into their art technology and conservation (Egel et al. this volume).

Besides the monthly public lectures in the framework of the series *Konservierungswissenschaft im Dialog* (see detailled program 2015, p. 127 this volume) the RF organized in 2015 a two-days international UNESCO Expert Workshop "Conservation of Mural Paintings: Access, Research, Conservation" and the 9th issue of the *Konservierungswissenschaftliche Kolloquium Berlin Brandenburg* in Berlin-Dahlem with more than 150 attendees.

The tragic events of this year prompt me to end this preface differently than usually, and not give you an outlook on further works and projects of the RF in the near future. In general our works and research in the field of heritage science contribute important elements showing how closely our societies have been linked, exchanged knowledge, technical skils and achievements since a very long time in order to improve the life conditions.

We would like to remember all victims of the recent attacks and wars as well as the recent destructions of remains of our ancient civilisations.

Ina Reiche
Director of the Rathgen-Forschungslabor

Berlin, 23th November 2015

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

Scanning macro-X-ray fluorescence analysis and Neutron Activation Auto Radiography: Complimentary imaging methods for the investigation of historical paintings

Matthias Alfeld[1,2], Claudia Laurenze-Landsberg[3], Andrea Denker[4], Koen Janssens[2] and Petria Noble[5]

[1] Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale (LAMS), UMR 8220/Université Pierre et Marie Curie/Paris 6, Sorbonne Universités, 4 place Jussieu, BC 225, 75005 Paris, France
[2] University of Antwerp, Groenenborgerlaan 171, 2020 Antwerp, Belgium
[3] Gemäldegalerie Berlin, Stauffenbergstraße 40, 10785 Berlin, Germany
[4] Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie (formerly Hahn-Meitner-Institute), Hahn-Meitner-Platz 1, 14109 Berlin, Germany
[5] Rijksmuseum, Museumstraat 1, 1070 DN Amsterdam, The Netherlands

Abstract

The last years have seen an impressive development in the field of imaging techniques for the study of historical paintings. One of the most crucial developments is that of scanning macro-X-ray fluorescence analysis (MA-XRF), which allows for the acquisition of elemental distribution images of entire paintings, without removing the painting from the museum or gallery it is exhibited in. Another imaging technique, Neutron Activation Auto Radiography (NAAR) is known since the 1960s and allows for the acquisition of images with elemental contrast, but has the disadvantage that it requires the transport of the painting to a research reactor, where it has to stay for several weeks.

In this paper we compare the results of both techniques in a study of *Adoration by the Shepherds* by Pieter Cornelisz van Rijk (1568 – 1628). It will be shown that XRF imaging is faster, easier to realize, sensitive to a wider range of elements and provides images that are easier to interpret. However, NAAR can provide information on layers that cannot be investigated by XRF as the more energetic β-radiation is less hindered by absorption effects in covering layers, than the comparatively lower energetic photons detected in XRF.

1 Introduction

Historical paintings are investigated by scientific methods to gain insight in their creation process, to visualize overpainted works and to support their preservation for coming generations (Alfeld & Broekaert, 2013). Imaging methods providing visual representations with limited or no chemical or elemental contrast are traditionally employed along with spectroscopic spot analysis methods. The most prominent ones are X-ray radiography (XRR) and Infrared Reflectography (IRR). In XRR, the intensity of X-rays transmitting through the painting is recorded by a photographic medium, so that less absorbing areas appear dark on the image (Bridgman, 1964).

In IRR the intensity of IR radiation from flash lights reflected, i.e. not absorbed, by the painting is measured. One of its main features is that it reveals the distribution of the strongly IR absorbing black carbon based pigments, which was often used for preliminary sketching (van Asperen de Boer, 1968). Beyond that, spectroscopic methods, such as X-ray fluorescence analysis (XRF) are used to gain insight in the elements present. Here a small area is excited with a focused or collimated beam and the emitted fluorescence radiation is recorded in an energy dispersive fashion (Snickt et al., 2010). In the thus obtained spectra the elements present are identified by their fluorescence signals. While XRF can detect all elements heavier than Na (Z=11), in practice it suffers from absorption effects between sample and detector. Only elements heavier than S (Z = 16) can be well detected in surface layers. In layers under the surface of a painting only those elements heavier than Cu (Z = 29) can be reliably detected.

The last years have seen a rapid development of imaging techniques. A multi- or hyperspectral component has been added by the introduction of energy or wavelength dispersive detection, which makes it possible to distinguish between different elements or chemical components (Delaney et al., 2010; Cabal et al., 2015). The spot investigation technique XRF was extended to scanning macro-XRF (MA-XRF) by scanning the surface and acquiring images pixel by pixel. In the acquired elemental distribution images the greyscale represents the relative intensity of the respective fluorescence line. To facilitate an easier comparison of images, in this publication the colour scale is set so that the most intense pixels are shown as black, while those pixels with the least intense signal are shown as white. While the first MA-XRF experiments were done at synchrotron sources (Dik et al., 2008), quickly mobile, X-ray tube based instruments became available (Alfeld et al., 2011) allowing for in-situ investigations of paintings in museums and galleries. The ease of application and the relative fast measurements

Figure 1: Pieter Cornelisz van Rijk, *Adoration by the Shepherds*, ca. 1615, oil on canvas on panel, 23.0 × 31.5 cm (Gemäldegalerie Berlin, Catalogue Number 1498), normal light photograph (left) and XRR (right). In the radiograph less X-ray absorbing areas are indicated by a darker shade.

have established MA-XRF in the last years as a method for the investigation of historical paintings, with commercial instruments being available (Alfeld et al., 2013a). Next to imaging, XRF also allows for depth profiling by utilizing a confocal geometry. Here a focused beam is used and the field of view of the detector is limited by the installation of a second focussing optic, so that only fluorescence radiation from a small volume of a few tens of micrometer diameter is detected. By moving the sample through this volume depth profiles are obtained. The technique was first described for historical paintings in 2003 (Kanngießer et al., 2003) and its application is continued in the present days (Reiche et al., 2012).

These developments notwithstanding, already since the 1960s a technique that combined imaging with elemental contrast has been available: Neutron Activation Auto Radiography (NAAR) (Sayre & Lechtman, 1968). Here short-term radioactivity is induced in the painting by thermal or cold neutrons from a research reactor and the emitted β-radiation is recorded with a photographic medium. While this detection is neither energy nor wavelength dispersive, elemental contrast can be achieved by exploiting differences in the half-lives of the created radio-nuclides. As a result, the relative intensity of the emitted β-radiation of different radio-isotopes varies with time. Long living radio-isotopes are best detected when the more short-lived ones have faded, while the latter are best detected directly after activation when the relative intensity of their β-radiation is highest. In this technique a darkening of the film indicates the presence of one or several of the contributing radio-isotopes. While one cannot directly identify the radio-isotope giving rise to the darkening, it can be interfered by comparing the autoradiographs with one another, the visual image of the painting and spot analysis techniques. An example for the latter is energy dispersive spectroscopy of the γ-radiation emitted by the painting after activation.

Given the differences in the physical process generating the radiation, its nature and its detection, a theoretical comparison between MA-XRF and NAAR is not straightforward. Also, in many cases it is not advisable to expose a historical painting to the stress of scientific investigation for the sake of comparing imaging techniques. On the other hand, the investigation of test samples does not always provide satisfying answers, as they often fail to reproduce the complexity of an actual historical painting.

Recently, Seim et al. used NAAR and XRF for the investigation of *The Reading Hermit* allegedly painted by Rembrandt, but the art-historical findings were more the focus of their work, than a comparison of methods (Seim et al., 2014).

The authors of this study have compared both imaging techniques on Rembrandt's *Susanna and the Elders* (Alfeld et al., 2015). In the framework of these experiments also *Adoration by the Shepherds*, by Pieter Cornelisz van Rijk (Delft, 1568 – 1628) was investigated (s. Figure 1). The painting is of little art-historical interest, but was used by C.O. Fischer et al. in a metrological study on NAAR (Fischer et al., 1987), not the least because it features a wide range of typical 17th century pigments. During their investigation they also detected paint layers not belonging to the final painting, but to part of an underlying composition, on top of which *Adoration by the Shepherds* was painted. In this paper we compare the XRF results obtained on this painting with the autoradiographs acquired by Fischer, which complement the results of our earlier published work.

While the NAAR investigation of the panel was done at the Institute Laue-Langevin (ILL) in Grenoble, France, the experience gained during these experiments contributed to the investigation of further paintings at the BER II research reactor at the Helmholtz-Zentrum Berlin (formerly the Hahn-Meitner Institute).

The painting is executed on a piece of canvas glued on a wooden support. It shows a group of shepherds, which arrive at the stable shortly after the birth of Jesus and their adoration of the new born child. A group of persons is positioned inside or in front of a stable, next to which a small tree in growing. Besides the group around the child, the painting features a man making a fire in the lower right corner and some animals. The background of the painting features a blue sky and a green landscape.

Figure 2: "Instrument D" during the investigation of *Adoration by the Shepherds* in the photography studio of the Gemäldegalerie Berlin (DE).

The X-ray radiograph of the painting (s. Figure 1) is dominated by the distribution of lead in the painting. As the ground layers of the painting presumably contained this element, the extend of the original canvas is easily discernible. In the central lower part of the painting a slightly tilted square can be seen, which has no correlation with a visible feature of the painting and might be part of a hidden composition.

2 Experimental

2.1 MA-XRF

The painting was investigated by means of an in-house built scanner of the University of Antwerp named "Instrument D" (s. Figure 2). The instrument, whose complete characterization is published elsewhere (Alfeld et al., 2013b), consists of a measurement head, which is mounted on a XY motorized stage (Newport Corporation, Irvine, CA, USA) with 60 cm travel range in both directions. The measurement head consists of a 10 W Rh-anode transmission X-ray tube (Moxtek, UT, USA) and four detectors. The primary beam is defined by a Pb collimator with a diameter of 0.8 mm, yielding a beam slightly larger than 1 mm on the surface of the painting. As detectors four Silicon Drift (SD-)detectors (two Vortex EX-60 and two Vortex EX-90, SII, Northridge, CA, USA) were used.

The analogue signals obtained from the detectors' preamplifiers were processed in a DXP-XMAP (XIA LLC, Hayward CA, USA). The primary beam impinged on the surface of the painting at normal angle and was detected under approx. 45 degrees.

The painting was scanned with a step size of 1 mm (vertical) and 0.5 mm (horizontal) and a dwell time of 0.15 s per pixel. Consequently the scan took a little less than six hours. The images shown were interpolated to a pixel size of 0.5 mm × 0.5 mm.

From the raw spectral data the signal intensities of the elements were calculated and elemental distribution images produced by dedicated software packages: Datamuncher (Alfeld & Janssens, 2015) and PyMCA (Solé et al., 2007). Contrast and dynamic range of all images were adjusted for best readability.

2.2 NAAR

The NAAR experiments were carried out at the neutron guide SN7 of the Institute Laue-Langevin (ILL) in Grenoble, France, using cold neutrons with an average wavelength of 0.45 nm and an average flux of 2.5×10^9 cm^{-2}/s. The neutron guide had a diameter of 3 cm × 5 cm (hor. × ver.). The neutrons impinged on the surface of the painting at an angle of 5.75°, so that a stripe of 5 cm × 31.5 cm was activated at a time. To achieve homogeneous activation of the entire surface, the painting was moved up and down through the neutron beam with 3.6 cm/min for four hours.

The three autoradiographs discussed in this work show the distribution of the following isotopes (half-lives in brackets): ^{56}Mn (2.6 h), ^{64}Cu (12.8 h), ^{76}As (26.4 h), ^{32}P (14.3 days), ^{203}Hg (46.6 days), ^{60}Co (5.3 years). The time windows of the autoradiographs are given in Table 1. A full description of the experiment and the calculation of exposure times can be found in the original publication (Fischer et al., 1987).

3 Results and discussion

In Figure 3, autoradiographs 1 and 2 demonstrate the distribution of the elements, Mn, Cu and As. Mn is present in the dark earth pigment umber, which was used to model the roof of the stable, the coat of the central man and the shadows. Cu is present in unidentified blue and/or green pigments in the garments, the green landscape and the tree. As is present as a minor element in smalt, a finely ground Co-containing K-rich grey/ blue glass, which, depending on the Co ore and manufacturing process, contains notable amounts of other elements (Robinet et al., 2011).

The blue smalt was mainly used to colour the sky. While all three elements contribute to autoradiograph 1, they do not so equally. Cu causes the most intense darkening, followed by Mn, while the contribution of As is only faint.

In the second autoradiograph Mn has completely faded, so that only Cu and As contribute to blackening of the image. Also the ratio of these elements has shifted, with the slower decaying As having now a stronger relative contribution. This autoradiograph shows the same features as the first one, with one addition: with the Mn no longer contributing, in the centre of the painting a shape not visible in the composition can be discerned. This

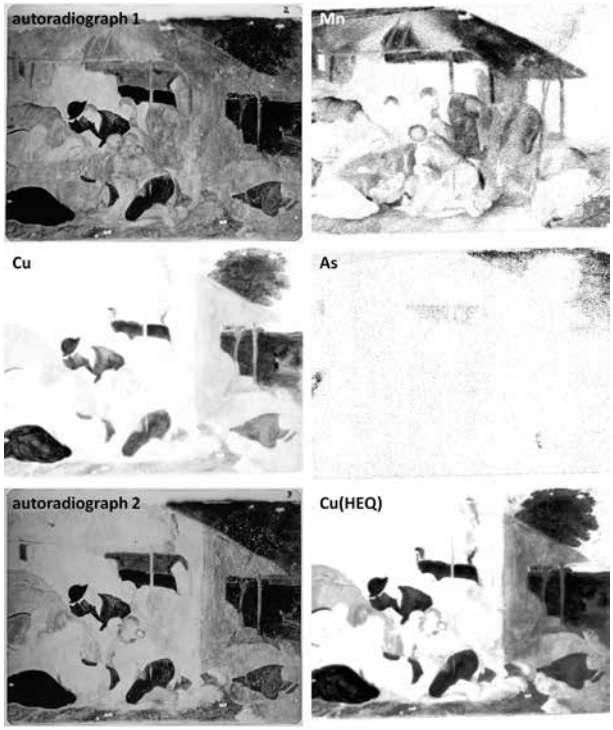


Figure 3: Autoradiographs 1 and 2 and elemental distribution images of Mn, Cu and As. Histogram Equalisation was used to adjust the contrast in the image labelled Cu(HEQ) to highlight the feature visible in the centre of the second radiograph. In all images a darker shade indicates a stronger signal.

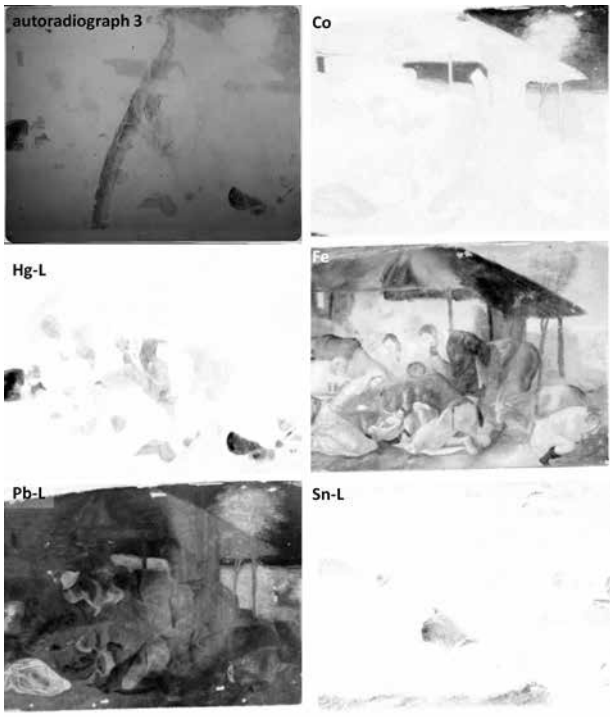


Figure 4: Autoradiograph 3 and elemental distribution images of Co, Hg, Fe, Pb and Sn. Sn, Hg and Pb were detected by their L-level fluorescence radiation. In all images a darker shade indicates a stronger signal.

Table 1: Time windows and contributing radio-isotopes of the three autoradiographs shown.

No. Autoradiograph	Time after activation	Duration	Contributing isotopes
1	0.5 hours	3 hours	^{56}Mn, ^{64}Cu, ^{76}As
2	15 hours	24 hours	^{64}Cu, ^{76}As
3	8 days	16 days	^{32}P, ^{60}Co, ^{203}Hg

shape is only faintly visible in the Cu distribution image, as its contribution is rather weak. If the colour scale of the image is adjusted by histogram equalization (Cu(HEQ)), the shape can be clearly seen, but might otherwise be easily missed. The better visualization of this feature in NAAR is mostly due to the fact, that the β-radiation emitted by ^{64}Cu is less strongly absorbed by covering paint layers than the Cu K-fluorescence radiation, which makes MA-XRF considerably more surface sensitive.

When comparing autoradiograph 2 and the Cu distribution image it can also be seen that the former features a much higher lateral resolution. Details in the paint application are simply lost in the elemental distribution images acquired by XRF.

In Figure 4, autoradiograph 3 several elemental distribution images are shown. The radio-isotopes of the elements P, Co and Hg contribute to this autoradiograph. Co, as discussed above, is present in the pigment smalt, which is used to paint the sky. Hg is present in the red pigment vermilion, used extensively in the red garments of the two persons and to model the flesh tones and garment in the centre of the painting. Both distributions are also clearly visible in the autoradiograph.

In addition to these contributions, also a large streak is visible in the autoradiograph, running slightly obliquely through the painting. This shape results from the distribution of P in bone black and belongs to the overpainted composition.

The detection of P by XRF is limited to surface layers due to the strong absorption of its low energetic fluorescence radiation. Since the detector electronics of the XRF scanner were optimized during the experiment for high count rates in the energy range above 3 keV, meant that P could not be detected. However, even with different detection settings, the streak would not be detected as it is below the surface and therefore not detectable by XRF.

In addition to the elements contributing to autoradiograph 3, the images of Fe, Pb and Sn are also shown, which cannot be detected by NAAR. Fe is present throughout the painting in the form of brown and red earth pigments, which were used to model, among other features, the garments, hair, the roof of the stable and the trunk of the tree in the background.

Sn is assumed to be present in lead tin yellow, which was used mainly in the yellow shirt of the kneeling man in the centre of the painting. In other areas, such as in the

ground below the central group, the green details on the landscape to the right and in the tree and the highlight on the hat of the man standing above Jesus, lead tin yellow was added to a Cu pigment to give it a brighter, more lively tone and for the highlights.

Pb is mainly present in lead white, which was used throughout the painting, and to a lesser degree in lead tin yellow. Yet, the latter contributes less to the Pb distribution image, as it was used only in relatively small amounts. It was stated that the radiograph (Figure 1) mainly represents the distribution of Pb. This is true when comparing the right part of both images, keeping the difference in contrast in mind. Here the roof of the stable is clearly distinct from the Pb-rich sky. In the left part of the painting areas with low Pb signals are visible that are nevertheless strongly absorbing, as seen in the X-ray radiograph. These are areas in which thick layers of Cu-containing paint were applied, that on the one hand prevent the detection of Pb radiation from the ground layers and on the other hand absorb the transmitted X-rays during the acquisition of the radiograph.

The elemental distribution images of Pb acquired in reflection geometry are in general more surface sensitive than X-ray radiographs acquired in transmission. While this means deeper, covered layers are more difficult to detect, it also reduces the contributions of ground layers and support, so that a more readable image is obtained.

Another element that is detectable by XRF but not by NAAR is Ca, the other element associated with bone black. The distribution map is not shown here. Its detection is limited to the surface of the painting.

It is not known from which painting the re-used canvas of *Adoration by the Shepherds* comes from and its composition is difficult to interpret from the few features visible in the autoradiographs. However, it is possible that the odd streak visible in autoradiograph 3 was the edge of a woman's décolleté and that the Cu-containing feature is a form of pendant. This becomes visible if we turn the painting by 90 degrees with the head of the sitter to the left of the composition of *Adoration by the Shepherds.*

4 Conclusion

It was shown that both techniques, MA-XRF and NAAR, are capable of visualizing the distribution of elements within the paint layers of *Adoration by the Shepherds.* MA-XRF was capable of detecting a wider range of elements, including Ca, Fe, Sn and Pb that are not detectable by NAAR, and provides images in which the contribution of different elements are clearly separated. Consequently, these images are easier to interpret by non-experts. Also the MA-XRF investigation was done in a single afternoon and did not require the transport of the painting to an external laboratory.

In these experiments the lateral resolution of the elemental distribution images acquired by MA-XRF was considerably worse than that of the autoradiographs. This is mainly due to the short time available for the experiment. Modern X-ray optics allow focusing of polychromatic beams of X-ray tubes to a few tens of micrometers and with these devices a lateral resolution in the same length scale might be achieved at the price of longer acquisition times. To acquire an image of the *Adoration by the Shepherds* with a pixel size of 50 µm with a dwell time of 10 ms per pixel the painting would be scanned for 73 hours or 3 days. Yet, this effort would only be justified for objects of high interest. In most cases areas of interest would be re-visited after a quicker overview scan with inferior lateral resolution.

The lateral resolution of NAAR is not dependent on the acquisition time, but on the photographic medium, the distance between photographic medium and the painting's surface and the energy of the emitted β-radiation. In the case of the digital reproductions of the autoradiographs acquired from *Adoration by the Shepherds* used in this work the lateral resolution achieved was estimated from details to be in the range of a 100 to 200 micrometer. However, the entire surface of the painting is depicted at the same lateral resolution.

The features of the overpainted work were only weakly (the Cu pendant?) or not at all visible (the P containing streak in autoradiograph 3), due to the absorption of radiation in covering paint layers. This is a fundamental difference in the methods, which will not be overcome by scientific developments in the future.

So, while MA-XRF is easier to use and interpret and allows for the detection of more elements, NAAR provides for a limited set of elements detection in deeper layers of the painting, which would otherwise remain undetectable, making both methods complimentary techniques for the scientific study of paintings.

5 Acknowledgements

This research was supported by the Interuniversity Attraction Poles Programme – Belgian Science Policy (IUAP VI/16). The text also presents the results of GOA "XANES meets ELNES" (Research Fund University of Antwerp, Belgium) and from FWO (Brussels, Belgium) Project Nos. G.0704.08 and G.01769.09. M. Alfeld received from 2009 to 2013 a PhD fellowship of the Research Foundation-Flanders (FWO).

References

Alfeld, M. & Broekaert, J. A. C. (2013): *Spectrochim. Acta, Part B*. 88, 211 – 230.

Alfeld, M. & Janssens, K. (2015): *J. Anal. At. Spectrom.* 30, 777 – 789.

Alfeld, M., Janssens, K., Dik, J., De Nolf, W., & Van der Snickt, G. (2011): *J. Anal. At. Spectrom.* 26, 899 – 909.

Alfeld, M., Laurenze-Landsberg, C., Denker, A., Janssens, K., & Noble, P. (2015): *Appl. Phys. A*. 119, 795 – 805.

Alfeld, M., Pedroso, J. V., van Eikema Hommes, M., Van der Snickt, G., Tauber, G., Blaas, J., Haschke, M., Erler, K., Dik, J., & Janssens, K. (2013a): *J. Anal. At. Spectrom.* 28, 760 – 767.

Alfeld, M., Van der Snickt, G., Vanmeert, F., Janssens, K., Dik, J., Appel, K., van der Loeff, L., Chavannes, M., Meedendorp, T., & Hendriks, E. (2013b): *Appl. Phys. A*. 111, 165 – 175.

Bridgman, C. F. (1964): *Stud. Conserv.* 9, 135 – 139.

Cabal, A., Schalm, O., Eyskens, P., Willems, P., Harth, A., & Van Espen, P. (2015): *X-Ray Spectrom.* 44, 141 – 148.

Delaney, J., Zeibel, J., Thoury, M., Littleton, R., Palmer, M., Morales, K., de la Rie, E., & Hoenigswald, A. (2010): *Appl. Spectrosc.* 64, 584 – 594.

Dik, J., Janssens, K., Van der Snickt, G., van der Loeff, L., Rickers, K., & Cotte, M. (2008): *Anal. Chem.* 80, 6436 – 6442.

Fischer, C. O., Kelch, J., Laurenze, C., Leuther, W., & Slusallek, K. (1987): *Kerntechnik*. 51, 9 – 13.

Kanngießer, B., Malzer, W., & Reiche, I. (2003): *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 211, 259 – 264.

Robinet, L., Spring, M., Pagès-Camagna, S., Vantelon, D., & Trcera, N. (2011): *Anal. Chem.* 83, 5145 – 5152.

Reiche, I., Müller, K., Eveno, M., Itie, E., Menu, M. (2012): *J. Anal. At. Spectrom.* 27, 1715 – 1724.

Sayre, E. V. & Lechtman, H. N. (1968): *Stud. Conserv.* 13, 161 – 185.

Seim, C., Laurenze-Landsberg, C., Schröder-Smeibidl, B., Mantouvalou, I., de Boer, C., & Kanngießer, B. (2014): *J. Anal. At. Spectrom.* 29, 1354.

Solé, V. A., Papillon, E., Cotte, M., Walter, P., & Susini, J. (2007) : *Spectrochim. Acta, Part B*. 62, 63 – 68.

Van Asperen de Boer, J. R. J. (1968): *Appl. Opt.* 7, 1711 – 1714.

Van der Snickt, G., Janssens, K., Schalm, O., Aibéo, C., Kloust, H., & Alfeld, M. (2010): *X-Ray Spectrom.* 39, 103 – 111.

Corresponding author:
Matthias Alfeld (matthias.alfeld@gmx.de)

Analysen von Gelbpigmenten in Gemälden der Deutschen Malerei des 17. Jahrhunderts im Bestand der Berliner Gemäldegalerie

Cristina Lopes Aibéo[1], Sabine Schwerdtfeger[1], Ina Reiche[1], Ute Stehr[2], Sandra Stelzig[2]

[1] Rathgen-Forschungslabor, Staatliche Museen zu Berlin, Stiftung Preußischer Kulturbesitz
[2] Gemäldegalerie, Staatliche Museen zu Berlin, Stiftung Preußischer Kulturbesitz

Zusammenfassung

Aus dem Bereich der deutschen Malerei des 17. Jahrhunderts im Bestand der Berliner Gemäldegalerie, Staatliche Museen zu Berlin (SMB) wurden an einer Auswahl von Gemälden auf Leinwand und Kupfer die maßgeblich verwendeten Gelbpigmente identifiziert.

Da Künstler dieser Epoche vielfach im Ausland arbeiteten, ergab sich die Fragestellung, ob an Hand der gelben bleihaltigen Pigmente eine Zuordnung einzelner Bilder in eine spezifische Kunstlandschaft möglich sei, wie es jüngere Forschungen nahe legten.

Vor allem mittels zerstörungsfreier Techniken, wie der Raman Spektroskopie und Röntgenfluoreszenzanalyse, lassen sich Pigmente in Gemälden identifizieren.

Im folgenden Artikel werden auch die reinen Pigmente Blei-Zinn-Gelb Typ I und Typ II, Blei-Antimon Gelb und das bisher wenig bekannte Pigment Blei-Zinn-Antimon Gelb mit Raman Spektroskopie, Röntgendiffraktion und ESEM-EDX charakterisiert. Da die genaue chemische Zusammensetzung des Gelbpigmentes beispielsweise von den benutzten Rohstoffen oder der Verarbeitungstemperatur abhängt, ist die Identifizierung nicht immer einfach.

Die Ergebnisse sollen den Forschungsstand über die kunsthistorisch und technologisch bisher wenig untersuchte deutsche Malerei des 17. Jahrhunderts vertiefen und zu weiteren Forschungen anregen.

1 Einleitung

Die Deutsche Malerei des 17. Jahrhunderts gehört zu den sowohl von der kunsthistorischen als auch von der kunsttechnologischen Forschung bisher weniger beachteten Bereichen. Für einen Aufsatz über diese Forschungsproblematik wählte Andreas Tacke, Universität Trier, den bezeichnenden Titel „Das tote Jahrhundert. Anmerkungen zur Forschung über die deutsche Malerei des 17. Jahrhunderts“ (DVfK, 1997). Große Regionen des deutschsprachigen Raums waren vom Dreißigjährigen Krieg und den politischen Umwälzungen der Zeit betroffen. In der Folge wurden die Künstler verstärkt zu „Wanderkünstlern“. Bedeutende Vertreter der deutschen Barockmalerei arbeiteten wiederholt längere Zeit im Ausland, wie beispielsweise Adam Elsheimer, Johann Liss, Hans Rottenhammer und Johann Heinrich Schönfeld in Italien oder Johan Spilberg d.J. in den Niederlanden.

Auf grundlegende Publikationen über systematische kunsttechnologische Untersuchungen an Gemälden deutschsprachiger Künstler des 17. Jahrhunderts kann man bisher nicht zurückgreifen. Vergleichsbeispiele für die Interpretation maltechnischer Befunde finden sich in der Literatur nur vereinzelt, wie beispielsweise maltechnische Beiträge zu Adam Elsheimer (Poll-Frommel, 2005), Hans Rottenhammer (Deichsel, 2008) oder kurze Notizen zu Einzelbefunden in Bestandskatalogen (z.B. Tacke, 1998).

Die Erarbeitung eines aktuellen Bestandskataloges der Deutschen Malerei des 17. Jahrhunderts in der Berliner Gemäldegalerie durch Rainer Michaelis, Andreas Tacke, Sandra Stelzig und Ute Stehr gab Anlass, an 14 Bildern aus dieser Kunstepoche die maßgeblich verwendeten Gelbpigmente zu identifizieren. Die Untersuchung verfolgte die Frage, ob auf dieser Grundlage eine Zuordnung von Gemälden in eine spezifische Kunstlandschaft möglich sein könnte. Im Museo del Prado, Madrid, konnte man beispielsweise 1993 an zwei Bildern von Velázquez das Pigment Blei-Zinn-Antimon-Gelb nachweisen, das in unmittelbarem Zusammenhang mit der Entstehung dieser beiden Gemälde in Italien steht (Newman, 1993). An der National Gallery, London identifizierte man wiederum dieses Pigment an einer Reihe von Bildern aus dem 17. Jahrhundert, deren Künstler nachweislich zeitweise in Rom gearbeitet haben, wie u.a. Nicolas Poussin (Roy & Berrie, 1998).

1.1 Aktuelle Forschungen über gelbe Bleipigmente

Seit Anfang der 1990-er Jahre wurden zahlreiche Forschungsergebnisse über bleihaltige Gelbpigmente in der europäischen Malerei publiziert, auf die an dieser Stelle nur punktuell hingewiesen werden kann. Von besonderem Interesse war neben Blei-Zinn-Gelb und Neapelgelb das „neu entdeckte“ Blei-Zinn-Antimon Gelb, auf das sich in der Literatur seit 1959 Hinweise finden (Turner & Roocksby, 1959; Kühn, 1967; Bomford & Roy, 1982). Auf Grund umfangreicher Untersuchungen konnten Ashok Roy und Barbara H. Berrie „A new lead-based yellow in the seventeenth century“ der Fachwelt vorstellen (Roy & Berrie, 1998). In einer umfassenden Fallstudie war das Pigment Neapelgelb ein wesentlicher Forschungsgegenstand (Dik, 2003). Die historische Herstellung und die Identifizierung des Blei-Zinn-Antimon

Gelbs ($Pb_2SnSbO_{6,5}$) in Gemälden italienischer Meister des 17. Jahrhunderts standen im Mittelpunkt der Forschungsarbeit von Carmen Sandalinas und Sergio Ruiz-Moreno (2004). Über Analysen von bleihaltigen Gelbpigmenten publizierten 2007 tschechische Wissenschaftler, die eine größere Gruppe von Gemälden aus dem 15. bis 19. Jahrhundert in Museen und Sammlungen untersuchten. Sie konnten u.a. das „neue" gelbe Pigment in fünf Bildern vom Ende des 18. und des 19. Jahrhunderts nachweisen (Hradil et al., 2007).

Ein italienisches Forscherteam veröffentlichte 2010 neue Erkenntnisse über verschiedene gelbe Bleipigmente, die nach Rezepturen aus italienischen Quellenschriften hergestellt und mit spektroskopischen Analysemethoden vergleichend charakterisiert wurden (Pelosi et al., 2010).

Die differenzierten Forschungen erweiterten die Anzahl der bekannten und eindeutig analysierten bleihaltigen gelben Pigmente auf nunmehr vier: Blei-Zinn-Gelb Typ I (Pb_2SnO_4), Blei-Zinn-Gelb Typ II ($PbSnO_3$ oder $Pb(Sn_{1-x}Si_x)O_3$), Neapelgelb ($Pb_2Sb_2O_7$) oder ähnliche wie z.B. $Pb_{2.5}Sb_{1.5}O_{6.75}$; $Pb_{3+x}Sb_2O_{8+x}$; $PbSb_2O_6$ (synthetisch, ähnlich zu Rosiaite) oder $Pb_2Sb_2O_6(O, OH)$ (Bindheimite) und Blei-Zinn-Antimon-Gelb. Das nicht lichtstabile Bleioxid Massicot wird an dieser Stelle ausgenommen.

1.2 Gelbe Farbmaterialien in deutschsprachigen maltechnischen Quellen des 17. Jahrhunderts

Konzentriert man den Blick speziell auf die deutschsprachigen Quellen über die Technik der Ölmalerei und die dafür gebräuchlichen gelben Farbmaterialien, findet man im Vergleich zum niederländischen, italienischen, spanischen und französischen Sprachraum nur wenige Schriften aus dem 17. Jahrhundert (Schießl, 1989; Zindel, 2010). Erst 1719 erschien eine deutschsprachige Anleitung über die Malerei mit Ölfarben (Cröker, 1719). Übersetzungen in die deutsche Sprache aus dem 17. Jahrhundert existieren in geringfügiger Zahl und betreffen überwiegend die Miniaturmalerei (Goeree, 1677; Boutet, 1688; Beurs, 1693).

Das „Illuminierbuch" des Valentin Boltz von Ruffach, dessen Erstausgabe 1549 in Basel gedruckt wurde, erfuhr im 17. Jahrhundert zahlreiche Nachauflagen (Boltz von Ruffach, 1549). Obgleich diese Quelle die Malerei mit wässrigen Bindemitteln auf Papier und Pergament beschreibt, soll sie an dieser Stelle im Hinblick auf die gebräuchlichen gelben Pigmente der Zeit erwähnt sein. Unter der Rubrik „Von gälen Farben" sind aufgezählt: „Ruschgäl, Auripigmentum gen. Opermentgäl, Plygel, Beergäl, Erbselengäl, Schüttgäl, Safrangäl, Goldgäl, Ogergäl" (Boltz von Ruffach, 1549).

Ein grundlegender Quellentext zur Malerei des 17. Jahrhunderts ist die „Teutsche Academie" des Malers Joachim von Sandrart (TA 1675–1680). Sandrart (1606–1688) arbeitete anfänglich in den Niederlanden, später in Italien und in Deutschland. In der „Teutschen Academie", im 1. Teil, „Über die Malerei", finden sich vereinzelte maltechnische Angaben über die bei der Ölmalerei gebräuchlichen Pigmente, deren Herkunft und Verwendung. Als gelbe Farbmaterialien kannte Sandrart: das „liechte und dunkle Bley-Gelb", „schöne gute Gelbe Ocker", „Schitt Gelb" sowie „Gelb orpiment, als ein wahres Gift/ gänzlich zu meiden." (TA 1675, I, Buch 3 (Malerei), S. 87 linke und rechte Spalte, http://ta.sandrart.net/-text-174 und S. 85 linke Spalte, http://ta.sandrart.net/-text-172).

In Ermangelung einer deutschsprachigen Schrift speziell über die Technik der Ölmalerei soll hier auf die Übersetzung einer bedeutenden und vergleichsweise detailreichen Quelle zurückgegriffen werden: Die Erstausgabe von Wilhelmus Beurs, De Groote Waereld in 't Kleen Geschildert, erschien 1692 in Amsterdam (zum Praxisbezug dieser Quellenschrift vgl. Wallert, 2012). Da bereits ein Jahr später eine deutsche Übersetzung gedruckt wurde, liegt eine Relevanz für diesen Sprachraum nahe (Beurs, 1693). Der Maler Willem Beurs (1656–1700) lebte und arbeitete in Dordrecht, Amsterdam und Zwolle.

Beurs zählt fünf gelbe Farben auf: „Was nun die Hauptfarben belangt/so nimbt man zur gelben Farbe Königsgelb/ welches/nach dem es bekand worden ist/das Paris gelb meistentheils in Abgang gebracht hat: Weiter gebraucht man auch lichten und brauen Ocker/Masticot/Rauschgelb/ in gleichen licht und braun Schütgelb/ und dieses seyn die Materien/ derer die Mahlers sich zur gelben Farbe zu bedienen wissen." (Beurs, 1693). Der Autor gibt an anderer Stelle kurze Hinweise auf die Verarbeitung, die Qualität und Mischbarkeit der gelben Farben. Diese erlauben u.a. Rückschlüsse aus den vom Übersetzer gebrauchten Handelsnamen auf die Pigmente oder Farblacke: „Hier kompt uns nun/ zum ersten das Königs-gelb vor. Es wird von den schönsten gelben Stücken Opperment gemacht und in Kinder-Urin gerieben […]" (Beurs, 1693). Königsgelb als Handelsname für Auripigment war in Würzburg 1727 gebräuchlich (Correll, 2012).

Da sich über „Rauschgelb" der Hinweis findet, dass es in „gantzen Stücken" gekauft wird, wie Königsgelb zu verarbeiten sei und gleichfalls nur mit „Lack/ Zinnober und lichte und braune Schütgelb" (Beurs, 1693); gemischt werden darf, muss es sich bei „Rauschgelb" um eine andere Qualität oder um die synthetische Form von Auripigment (Rötter et al. 2007) handeln. Rauschgelb verzeichnete man u.a. in der Liegnitz Taxe von 1662 (Burmester et al., 2010).

Über „Masticot" vermerkt Beurs, dass es besonders von Landschaftsmalern viel gebraucht wird, rät aber dazu, es durch Königsgelb zu ersetzen, da es „sehr grob ist/ und beschwerlich zu bearbeiten/ auch mit der Zeit gantz schwartz wird" (Beurs, 1693). Ausdrückliche Erwähnung findet die gute Trocknungsfähigkeit der gelben Ocker, für die als Qualitätskriterium angeführt wird, dass sie nicht „sandig seyn" dürfen. Beurs Anmerkungen über die Mischbarkeit der gelben Farben bestätigen den bekannten vegetabilen Ursprung des „Schütgelbs" (verlackter Pflanzenfarbstoff aus Kreuzbeerenextrakt, in Ölbindemitteln oder wässrigen Bindemittellösungen verwendet. vgl. Kühn, 1984; Schramm &Hering, 1988). Über „Parisgelb" konnten keine Angaben in den Quellen gefunden werden.

Der in den Niederlanden tätige Beurs favorisierte Auripigment als gelbe Künstlerfarbe und riet von bleihaltigen Pigmenten ab. Im Gegensatz dazu erwähnte Sandrart das Auripigment nur unter den Giften, verwies auf die gute Qualität der gelben Ocker und riet zum sparsamen Gebrauch der zu Veränderungen neigenden bleihaltigen

gelben Pigmente (TA 1675, I, Buch 3 (Malerei), S. 87 rechte Spalte, http://ta.sandrart.net/-text-174). Sandrart kannte Bleigelb in zwei Helligkeitswerten, während in der Übersetzung der Schrift von Beurs der Begriff „Masticot“ undifferenziert steht. Die den beiden Künstlern vertrauten Stabilitätsprobleme bleihaltiger Gelbpigmente können auch als Hinweis auf unterschiedliche Produkte unter gleichem Namen interpretiert werden.

Christoph Krekel und Andreas Burmester hinterfragten neben deutschen maltechnischen Quellenschriften auch den Handel mit gelben Bleipigmenten an Hand von Apothekertaxen (Krekel & Burmester, 2000). Ihren Erkenntnissen zufolge ist über die Herstellung und den Handel mit gelben Bleipigmenten im deutschsprachigen Raum wenig bekannt. Aus der Zeit bis zur Mitte des 18. Jahrhunderts existieren fast keine Rezepte für deren Herstellung. In den Apothekertaxen zwischen 1550 und 1800 werden die gelben Bleipigmente allgemein als „pleygelbs“ gehandelt (Krekel & Burmester, 2000). Man unterschied sie nach Qualität, Farbschattierungen und europäischen Herkunftsorten, wie beispielsweise in der Liegnitz Taxe von 1662 als „Bleygelb“ und „Englisches Bleygelb“ verzeichnet (Burmester et al., 2010). Als professionelle Zentren der Herstellung durch spezialisierte Handwerker ließen sich Venedig und Nürnberg nachweisen. In beiden Städten existierte eine tradierte Glasproduktion, die mit der Herstellung von gelben Bleipigmenten eng verbunden war. In einer Schrift des erfolgreichen Glasmachers Johannes Kunckel (um 1630 – 1703) finden sich beispielsweise Farblack- und Pigmentrezepturen sowohl für Glasmacher als auch für „die Mahler“, wie schon auf der Titelseite des Buches angegeben (beispielsweise für gelben Farblack, für Ultramarin, für roten Farblack: Kunckel, 1679, 1. Teil). Kunckels Schrift enthält eine Vielfalt an Angaben für die Herstellung von gelben Gläsern, von gelben Glasmalfarben und Keramikglasuren, die nahelegen, dass gelbe Bleipigmente unterschiedlicher Zusammensetzung auch außerhalb Italiens verbreitet gewesen sein können (Rezepturen für gebrannte und ungebrannte gelbe Glasmalfarben, für elf gelbe Keramikglasuren nach holländischen Quellen, die in unterschiedlichem Maße Blei, Zinn und/oder Antimon enthalten können: Kunckel, 1679, 2. Teil). Sowohl in den maltechnischen Quellen als auch in den Apothekertaxen werden die gelben Bleipigmente begrifflich nicht differenziert, wie Burmester und Krekel treffend anmerkten: „Die Auftrennung des Bleigelbs in vier verschiedene Pigmente ist somit ein moderner Ansatz, der den historischen Gegebenheiten nicht gerecht wird. Für den Maler waren Farbton und Stabilität entscheidender als die chemische Zusammensetzung.“ (Krekel & Burmester, 2000).

1.3 Übersicht über die analytisch identifizierbaren Bestandteile gelber Pigmente

Dem Künstler standen verschiedene gelbe Farbmittel zur Verfügung, die von Pflanzenfarbstoffen, über mineralische Pigmente hin zu künstlich hergestellten Farbmitteln auf Bleibasis eine breite Palette von Materialien reichten.

Gelber Ocker ist ein eisenhaltiges Erdpigment, das aufgrund seiner Verfügbarkeit weit verbreitet und preiswert war. Als charakteristischer mineralischer Bestandteil des gelben Ockers ist Goethit (FeO(OH)) im Raman-Spektrum sichtbar. Da es ein recht schwaches Raman-Signal aussendet, ist es mitunter schwer nachweisbar. Roter Ocker dagegen hat den färbenden Bestandteil Hämatit (Fe_2O_3), das teilweise von geringen Mengen Ilmenit ($FeTiO_3$) begleitet werden kann.

Auripigment ist ein gelbes Arsensulfid (As_2S_3), das natürlichen mineralischen Ursprungs sein kann und auch künstlich hergestellt wurde. Es ist bereits in der Antike weltweit bekannt und wird im 17. Jahrhundert in verschiedenen Quellenschriften genannt. Ihm wird eine Instabilität in Mischung mit bleihaltigen Pigmenten nachgesagt, dennoch gibt es auch entgegengesetzte Empfehlungen für Mischungen mit Mennige, um warme Farbtöne zu erhalten (West Fitzhugh, 1986).

Gelbes Bleioxid (PbO) kann als Litharge (tetragonale Struktur) oder Massikot (orthorhombische Struktur) vorliegen (Burgio & Clark, 2001). Es wird in der Tafelmalerei nur selten nachgewiesen, da es, vor allem leimgebunden, relativ instabil ist (Kühn, 1993). Im Gegensatz zu der amorphen Form ist die kristalline Form vom Bleioxid von Gelb bis Orangenrot (Schramm & Hering, 1988). Massikot als Pigmentname bezeichnet in der modernen Terminologie ausschließlich gelbes Bleioxid. Diese Bezeichnung kann sich in historischen Quellen jedoch auf jede Art von bleihaltigem Gelbpigment beziehen und wird, offenbar besonders nördlich der Alpen, auch häufig für Blei-Zinn-Gelb verwendet (West Fitzhugh, 1986). Durch diese unpräzise Verwendung der Pigmentbezeichnungen wird es in besonderem Maße erschwert, Informationen über den Gebrauch der unterschiedlichen Gelbpigmente aus den historischen Quellen abzuleiten.

Das häufig in der Tafelmalerei verwendete Blei-Zinn-Gelb ist die Verbindung zweier Metalle in einem komplexen Herstellungsverfahren aus unterschiedlichen Rohstoffen und Zuschlägen. Dementsprechend verschiedenartige Endprodukte sind zu erwarten, die in Abhängigkeit von Herstellungstemperatur und Verunreinigungen auch unterschiedliche Farbnuancen ergeben können (Pelosi et al., 2010).

Grundsätzlich sind zwei Blei-Zinn-Gelb-Sorten als Typ I (Pb_2SnO_4) und Typ II ($PbSnO_3$ oder $Pb(Sn_{1-x}Si_x)O_3$) zu differenzieren. Technologisch ist Blei-Zinn-Gelb Typ II die ältere Verbindung. Sie wird in der europäischen Malerei seit 1300 als Pigment verwendet, konnte aber bereits erheblich früher in Glasuren antiker Keramik analytisch nachgewiesen werden (Sandalinas & Ruiz-Moreno, 2004). Im Laufe des 2. Viertels des 15. Jahrhunderts wird sie in Italien als Pigment zunehmend von Typ I abgelöst (Sandalinas & Ruiz-Moreno, 2004). Dieser Prozess vollzieht sich langsam, so dass über längere Zeit auch beide Typen nebeneinander existierten und nachweislich von Künstlern in Venedig sogar parallel im selben Gemälde verwendet wurden (Penny et al., 1996). Der Ursprung des neueren Typs I wird nördlich der Alpen gesehen, da das Pigment in Italien als „giallo tedesco“ (Kühn, 1993) oder „Giallo di Fiandria“ (Wallert, 1999) bezeichnet wurde. In alten Preislisten und Verzeichnissen werden unterschiedliche Gelbpigmente gelistet, deren Namen nicht eindeutig verschiedenen Substanzen zuzuordnen sind. Mehr-

fach sind zwei Pigmente nebeneinander genannt, von denen das eine erheblich teurer ist als das andere. Kühn nennt den aufwendigeren Herstellungsprozess des Blei-Zinn-Gelbs Typ II als mögliche Ursache für den Preisunterschied und identifiziert dementsprechend das teurere Farbmittel mit Typ II (Kühn, 1993). Ein solcher Preisunterschied könnte unter Umständen auch ein Grund für die Verdrängung des Typs II gewesen sein. Im Laufe des 18. Jahrhundert wird Blei-Zinn-Gelb zunehmend weniger verwendet und verschwindet bald ganz von der Pigmentpalette der europäischen Tafelmalerei, bis es 1941 von Jacobi analytisch nachgewiesen wurde.

Antimonhaltige Gelbpigmente spielen seit dem 17. Jahrhundert eine zunehmend wichtige Rolle in der Tafelmalerei. Frühe Rezepte für antimonhaltiges Gelb erscheinen bereits 1548 in Piccolpassos Manuskript und 1540 bei Vannoccio Biringuccio (Kühn, 1993). Neapelgelb als Bleiantimonat ($Pb_2Sb_2O_7$) wird im Laufe des 17. Jahrhunderts in der Malerei gebräuchlich und verdrängt allmählich im 18. Jahrhundert die Blei-Zinn-Gelb-Verbindungen. Neben dem Neapelgelb tritt im Laufe der maltechnischen Entwicklungsgeschichte ein Blei-, Zinn- und Antimon-haltiges Pigment auf, dessen Besonderheit in der Verbindung dieser drei Elemente liegt. Es hat wie Neapelgelb und Blei-Zinn-Gelb seinen Ursprung ebenfalls in der Glas- und Keramikindustrie. Die Eingrenzung seiner zeitlichen und regionalen Verwendung ist bislang noch nicht ausreichend geklärt. Newman gelang erstmals 1993 der Nachweis dieses kubischen ternären Oxids von Blei, Zinn und Antimon in einer glasartigen Matrix aus Blei und Silicium (Sandalinas & Ruiz-Moreno, 2004).

2 Analytik

2.1 Methoden

Für die vergleichende Pigmentanalyse sind die Rohpigmente mittels Röntgenbeugung (XRD) in Pulverform sowie als Pille gepresst mit Hilfe der Niedrig-Vakuum Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiven Röntgenanalysator (ESEM-EDX), und mikro-Raman-Spektroskopie untersucht worden. Die Pigmente der Gemälde wurden ausschließlich mittels der zerstörungsfreien Techniken Raman-Spektroskopie und mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) analysiert.

Die Rasterelektronenmikroskopie (ESEM) erfolgte mit dem Gerät Quanta 200 der Fa. Fei und die Elektronenstrahlerzeugung mit einer Wolframkathode. Die Röntgenstrahlen werden im integrierten energiedispersiven Röntgenanalysator (EDX) XFlash 4010 der Fa. Bruker axs registriert.

Die Röntgenbeugungsdiagramme (XRD) wurden mit einem Phillipsgerät gemessen. Das Gerät besteht aus einem PW 1729 Röntgengenerator und einem PW 1820 Goniometer. Angesteuert wird das Gerät über einen PC mit dem Programm ADM von Wassermann Software. Die Röntgenröhre ist mit einer Kupfer-Langfokusröhre ausgestattet, die mit 30 kV und 30 mA betrieben wird. Gemessen wird von 3° – 73°, kontinuierlich 1,2°/min. mit einem Goniometervorschub von 0,02°/sec und einer Messzeit von einer Sekunde. Insgesamt dauert eine Messung eine Stunde. Die Impulse werden von einem Durchflussdetektor registriert. Die Detektionsgrenze für mineralogische, kristalline Phasen liegt bei 3 – 5 %.

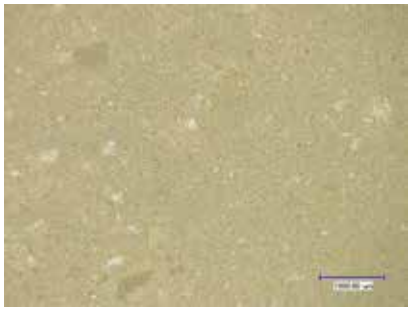
Die Raman-Spektren wurden mit einem Horiba XploRa Raman-Mikroskop gemessen, welches mit Lasern der Wellenlängen 532 nm, 638 nm und 785 nm ausgestattet ist. Die Laserleistungen liegen bei 25 mW (532 nm), 24 mW (638 nm) und 90 mW (785 nm). Die maximale räumliche Auflösung liegt bei 1 µm. Die Kalibrierung des Spektrums ist auf ca. 2 Wellenzahlen genau.

Die RFA erfolgte mit einem transportablen ArtTAX Pro (ehemals Fa. Röntec GmbH, jetzt Bruker). Das Gerät ist ein energie-dispersives Mikro-Röntgenfluoreszenz-Analysegerät mit Molybdän-Röhre (30 W), stickstofffreiem SDD-Detektor und Polykapillarlinse (80 – 100 µm Spot). Die Messfläche hat ca. 0,1 mm. Elemente mit einer Ordnungszahl größer 11 können bei Verwendung einer

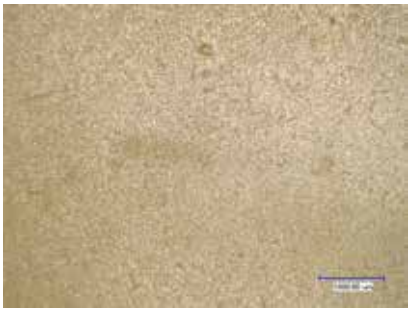
Tabelle 1: analysierte Gemälde

Künstler	Titel	Bildträger
Deutsch. Um 1600 („Dürer-Renaissance“)	Hausaltärchen mit sechs Szenen aus dem Leben Mariä	Kupfer
Deutsch (1626)	Sophie von Einsiedeln	Leinwand
Deutsch (1657)	Agnes von Einsiedeln	Leinwand
Elsheimer, Adam	Die Heilige Familie mit dem kleinen Johannes	Kupfer
Hulsmann (?), Johann	Das Martyrium der Hl. Ursula	Leinwand
König, Johann	Landschaft mit Christus, der Samariterin und den Jüngern	Kupfer
	Das Dankopfer Noahs	Kupfer
	Landschaft mit Johannes dem Täufer	Kupfer
	Landschaft mit badender Nymphe	Kupfer
Liss, Johann	Die Verzückung des Hl. Paulus	Leinwand
Loth, Carl	Der Wettstreit zwischen Apollo und Pan	Leinwand
Rottenhammer, Hans	Die Allegorie der Künste	Kupfer
Schönfeld, Johann Heinrich	Der Triumph der Venus	Leinwand
Spilberg d. J., Johan	Jael mit Hammer und Nagel	Leinwand

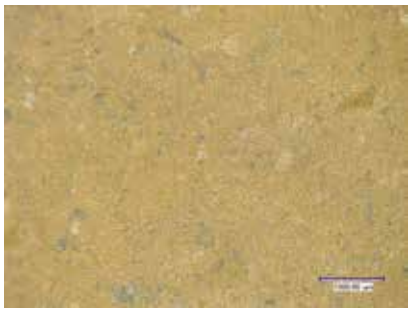
a) Blei-Zinn-Gelb Typ I



b) Blei-Zinn-Gelb Typ II



c) Neapelgelb (Blei-Antimon-Gelb)



d) Blei-Zinn-Antimon-Gelb

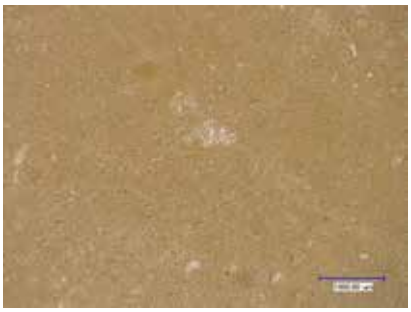


Abb. 1: Mikroskopische Aufnahmen von als Pillen vorbereitetem reinem **a)** Blei-Zinn-Gelb (Typ I), **b)** Blei-Zinn-Gelb (Typ II), **c)** Neapelgelb und **d)** Blei-Zinn-Antimon-Gelb (50×).

lokalen Helium-Atmosphäre (Heliumspülung) nachgewiesen werden. Messbedingungen: 45 kV, 500 µA, 100 s Life-Time im Heliumstrom, 0–50 keV spektraler Bereich, Untergrundanpassung durch 60 Glättungszyklen.

2.2 Materialien

Für die vergleichende Pigmentanalyse sind die reinen Pigmente Bleizinngelb Typ I und Typ II von der Firma Kremer Pigmente und das Neapelgelb von der Firma Wilhelm Düll erworben worden. Das Bleizinnantimongelb ist nicht mehr käuflich zu erwerben und wurde von Claudia Pelosi (nach Pelosi et al., 2010) synthetisiert. Da in verschiedenen Veröffentlichungen unterschiedliche Ergebnisse für die charakteristischen Raman-Banden und chemischen Verbindungen (s. Tabelle 1) für diese Pigmente zu finden sind, wurden auch die reinen Pigmente analysiert. Besonders wichtig ist, dass die Raman-Analysen von den Gemälden mit Parametern so vergleichbar wie möglich (vor allem der gleichen Laser-Wellenlänge) wie die Spektren der Rohpigmente gemessen werden.

2.2.1 Gemälde-Beschreibung

Es wurden 14 Gemälde zur Untersuchung ausgewählt. Dabei handelt es sich um ölhaltige Malerei aus dem 17. Jahrhundert auf Leinwand oder Kupfer. Die Gelbpigmente wurden an allen Bildern mit der RFA analysiert, zusätzlich konnte an sieben, auf Kupfer gemalten Tafeln Raman-Spektren der gelben Bestandteile gemessen werden. Die Tabelle 1 gibt eine detaillierte Übersicht über die untersuchten Objekte.

Tabelle 2: Zusammenfassung der vier Gelbpigmente und ihre Identifizierungsmöglichkeiten aus bisherigen Veröffentlichungen [nach: 1) Pelosi et al. (2010); 2) Bell et al. (1997); 3) Eastaugh et al. (2004); 4) Borgia et al. (2007); 5) Kühn (1993); 6) Wainwright (1986)].

Pigmente	**Chemische Formel (mittels XRD identifiziert)**	**Raman Banden / Wellenlänge (cm^{-1})**	**Hauptelemente (mittels RFA / ESEM-EDX identifiziert)**
Blei-Zinn-Gelb Typ I	Pb_2SnO_4[1,3,5]	**129**, 195, 274, 291, 455[1] oder **135**, 195, 460, 546[4]	Pb, Sn
Blei-Zinn-Gelb Typ II	$PbSnO_3$[1,5] oder $Pb(Sn_{1-x}Si_x)O_3$[1,2,3,4,5]	**136**, 322, 449[1] oder **145**, 325[4]	Pb, Sn, Si
Neapelgelb	$Pb_2Sb_2O_7$[1,3,6] $Pb_{2.5}Sb_{1.5}O_{6.75}$[1] $Pb_{3+x}Sb_2O_{8+x}$[1] $PbSb_2O_6$[1,3] (synthetisch, ähnlich zu Rosiaite) $Pb_2Sb_2O_6(O, OH)$[3] (Bindheimite)	**124–146**, 211, 294–298, 324, 351, 380, 406, 450, 516, 652, 810[1]	Pb, Sb
Blei-Zinn-Antimon-Gelb	$Pb_2SnSbO_{6.5}$[1]	**137**, 334, 505[1]	Pb, Sn, Sb

2.2.2 Gelbe Bleipigmente

Die Identifizierung und Unterscheidung von Blei-Zinn-Gelb (Typ I), Blei-Zinn-Gelb (Typ II), Neapelgelb und Blei-Zinn-Antimon-Gelb (Tabelle 2) in Gemälden ist nicht einfach. Zunächst hängen ihre genauen chemischen Formeln von den Herstellungsparametern ab. Beispielsweise haben Temperatur und die Anteile von verschiedenen gemischten Stoffen einen Einfluss auf die letztendliche Zusammensetzung (Pelosi et al., 2010). Falls diese Pigmente mit anderen blei-, zinn- oder antimonhaltigen Pigmenten gemischt oder gegebenenfalls direkt auf die Metalltafel aufgetragen worden sind, kann die Zuordnung der zu identifizierenden Pigmente (z.B. mittels RFA) kompliziert sein. Die folgende Tabelle 2 fasst die bisher veröffentlichten Informationen über die Gelbpigmente und ihre mögliche Identifizierung zusammen.

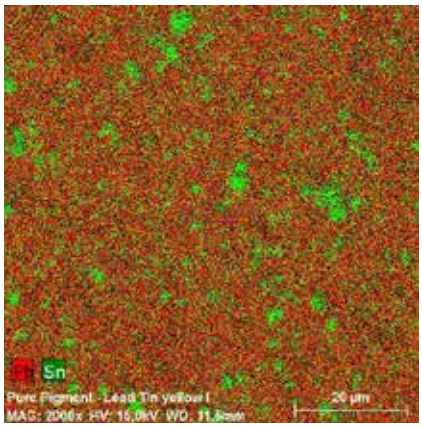


Abb. 2: Elementverteilungsbild des Pigments Blei-Zinn-Gelb Typ I, Vergrößerung 2000×. Blei (Pb, rot), Zinn (Sn, grün).

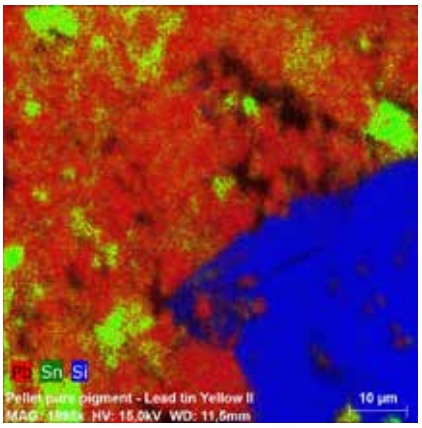


Abb. 4: Elementverteilungsbild des Pigments Blei-Zinn-Gelb Typ II. Vergrößerung 1995×. Blei (Pb, rot), Zinn (Sn, grün), Silizium (Si, blau)

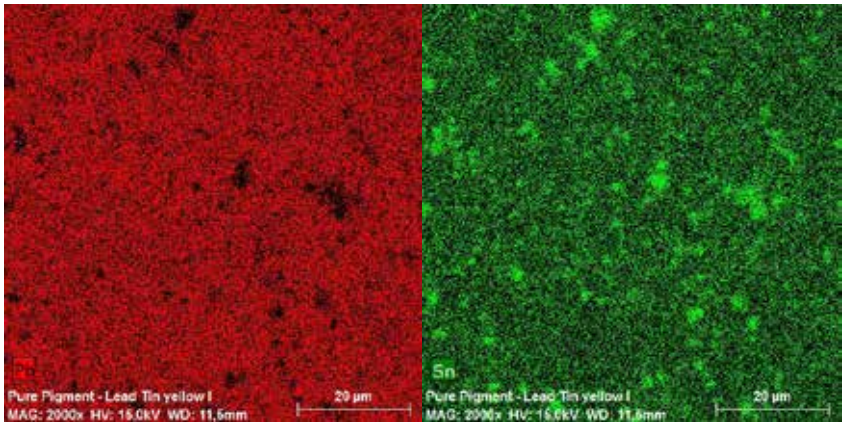


Abb. 3: Elementverteilungsbilder der einzelnen Elemente von Blei-Zinn-Gelb Typ I. Vergrößerung 2000×. Links Elementverteilung Blei (Pb), rechts Elementverteilung Zinn (Sn).

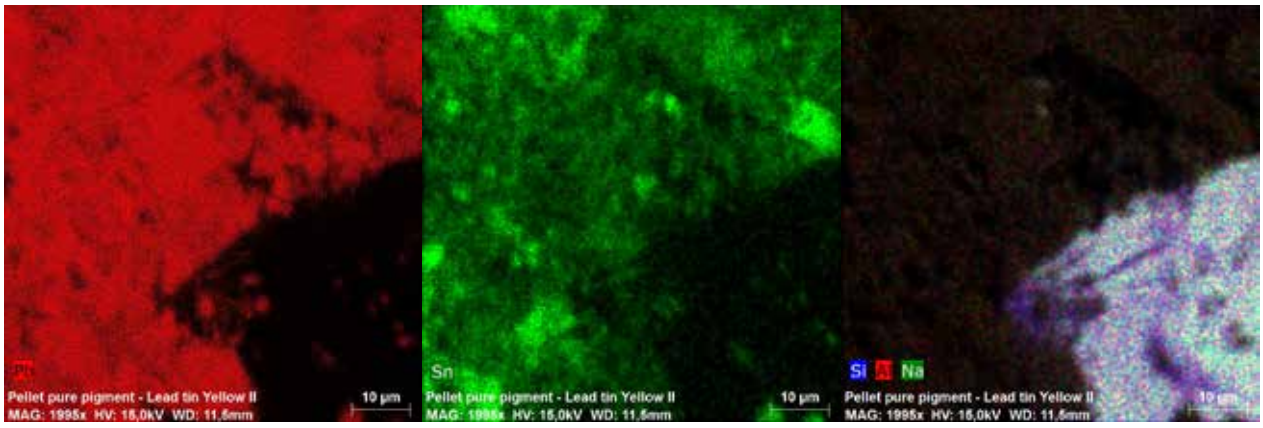


Abb. 5: Elementverteilungsbild der einzelnen Elemente des Pigments Blei-Zinn-Gelb Typ II. Vergrößerung 1995×. Links Blei (Pb, rot), Mitte Zinn (Sn, grün), rechts Silizium (Si, blau)

3 Ergebnisse

3.1 Rohpigmentanalyse

3.1.1 Chemische Verteilungsbilder der Rohpigmente mittels ESEM-EDX

Um darzustellen, wie die verschiedenen chemischen Elemente im Pigment verteilt sind, wurden Elementverteilungsbilder mittels ESEM-EDX erzeugt.

Nach den Elementverteilungsbildern sind Blei-Zinn-Gelb Typ I; Neapelgelb und Blei-Zinn-Antimon-Gelb homogene Mischungen auf der Mikroebene. Im Neapelgelb wurden zusätzlich einige Zinkpartikeln identifiziert. Im Blei-Zinn-Gelb Typ II wird deutlich, dass Silizium in einer anderen Phase als Blei und Zinn vorhanden ist. Das heißt wahrscheinlich, dass Silizium eigentlich nicht Bestandteil der Blei-Zinn-Verbindung mit der chemischen Formel $PbSnO_3$ und nicht $Pb(Sn_{1-x}Si_x)O_3$ ist. Der Nachweis von Silizium stammt wahrscheinlich von der Anwesenheit von Aluminosilikaten.

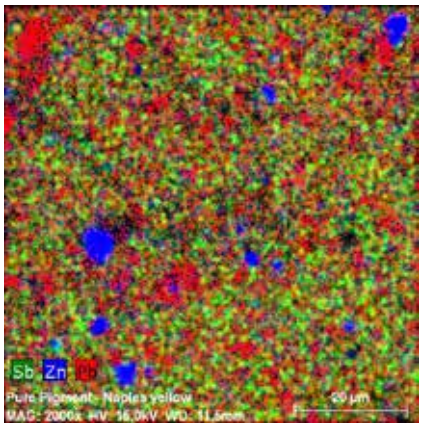


Abb. 6: Elementverteilungsbild des Pigments Neapelgelb. Vergrößerung 2000×. Antimon (Sb, grün), Zink (Zn, blau), Blei (Pb, rot).

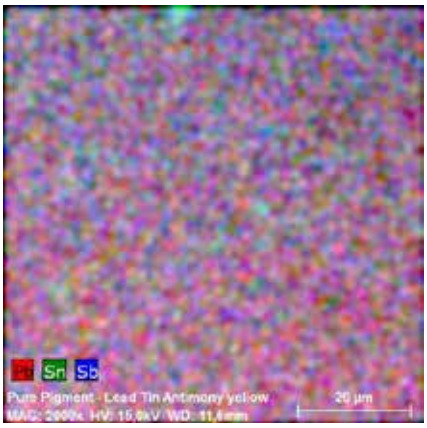


Abb. 8: Elementverteilungsbild des Pigments Blei-Zinn-Antimon-Gelb. Vergrößerung 2000×. Blei (Pb, rot), Zinn (Sn, grün), Antimon (Sb, blau).

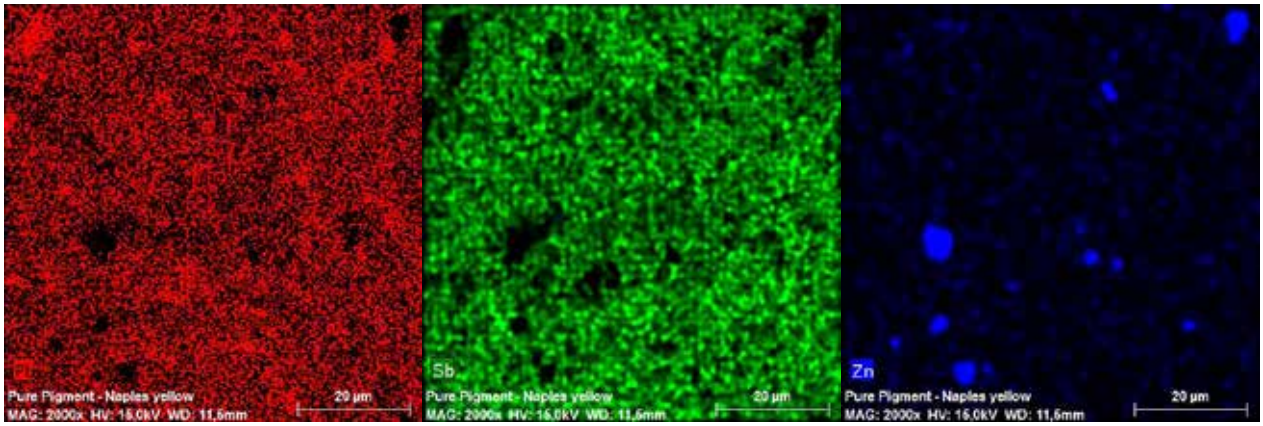


Abb. 7: Elementverteilungsbild der einzelnen Elemente des Pigments Neapelgelb. Vergrößerung 2000×. Links Blei (Pb, rot), Mitte Antimon (Sb, grün), rechts Zink (Zn, blau).

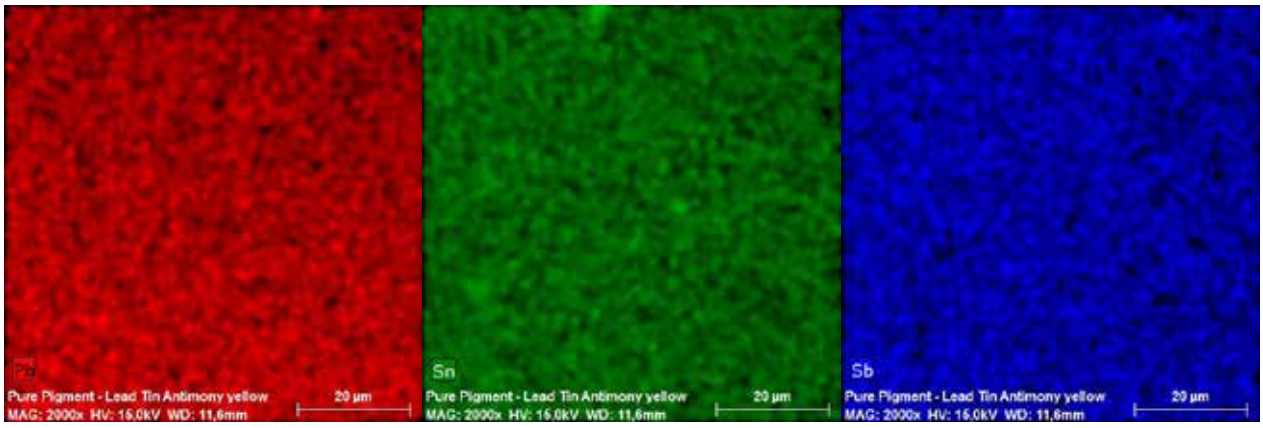


Abb. 9: Elementverteilungsbild der einzelnen Elemente des Pigments Blei-Zinn-Antimon-Gelb. Links Blei (Pb, rot), Mitte Zinn (Sn, grün), rechts Antimon (Sb, blau)

3.1.2 Phasenanalyse der Rohpigmente

Die Röntgenbeugungsanalyse bestätigte mittels XRD die erwartete Zusammensetzung der Pigmente. Bei Blei-Zinn-Gelb Typ II wurde jedoch kein $Pb(Sn_{1-x}Si_x)O_3$ oder eine andere chemische Verbindung, die Pb und Sn enthält, gefunden. Als Nebenbestandteile wurden Bleizinnoxid Hydrat ($PbSn_2O_6(H_2O)_{0,7}$) und ein Anteil von Blei-Zinn-Gelb Typ I (Pb_2SnO_4) identifiziert. Weiterhin konnten keine zinkhaltigen chemischen Verbindungen im Neapelgelb gefunden werden, obwohl dieses Element per ESEM-EDX identifiziert worden ist (Tabelle 3).

3.1.3 Analyse per Raman-Spektroskopie

Da die chemischen Verbindungen der vier erwähnten Pigmente sehr ähnlich sind, sind auch die entsprechenden Raman-Spektren ähnlich. In der Abb. 10 sind die Raman-Spektren im Vergleich gezeigt. Bei den Raman-Spektren von drei Pigmenten sind ihre typischen Banden zu erkennen:

– Für Blei-Zinn-Gelb Typ I: 126 cm^{-1}; 194 cm^{-1}; 272 cm^{-1}; 290 cm^{-1} und 454 cm^{-1}
– Für Blei-Zinn-Gelb Typ II: 138 cm^{-1} und 325 cm^{-1} und
– Für Blei-Zinn-Antimon-Gelb: 137 cm^{-1}; 334 cm^{-1} und 505 cm^{-1}

Die Spektren von Blei-Zinn-Gelb Typ II und Blei-Zinn-Antimon-Gelb sind sehr ähnlich und deswegen kann eine deutliche Differenzierung beiden Pigmente mittels Raman Spektroskopie schwierig sein.

Die Identifizierung von Neapelgelb mit Hilfe der Raman-Spektroskopie ist dagegen sehr schwierig, weil die chemische Formel von den Synthese-Parametern wie beispielsweise der Temperatur abhängig ist und Neapelgelb meist in einer Mischung unterschiedlicher chemischer Verbindungen vorliegt. Die folgenden Banden sind im Spektrum zu sehen: 121 cm^{-1}; 135 cm^{-1}; 198 cm^{-1}; 324 cm^{-1} sowie 508 cm^{-1}.

Die Ergebnisse der Analysen der Rohpigmente sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

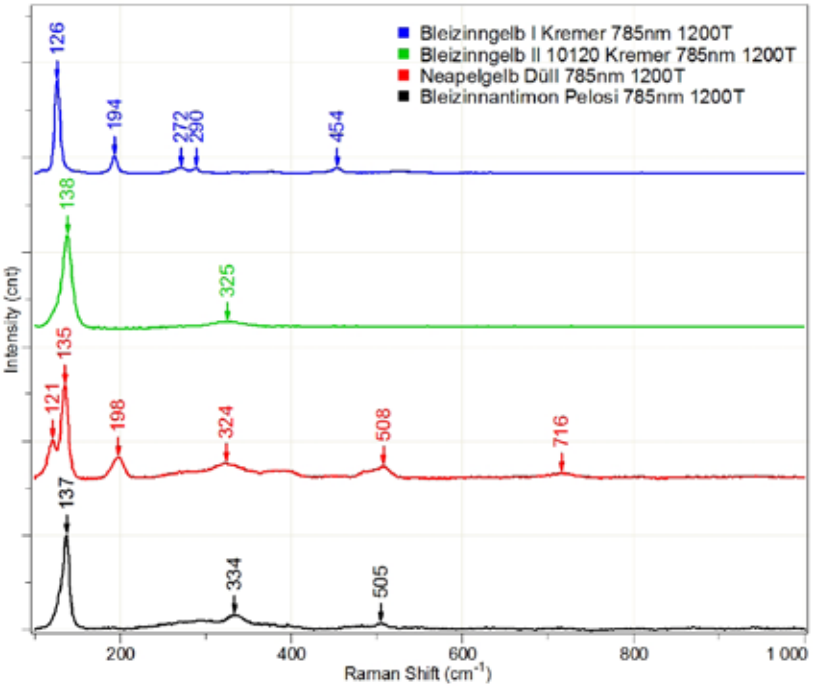


Abb. 10: Raman-Spektrenvergleich: Blei-Zinn-Gelb I (blau); Blei-Zinn-Gelb II (grün); Neapelgelb (rot) und Bleizinnantimongelb (schwarz).

3.2 Auswertungen der Befunde an Objekten der Gemäldegalerie

Gelbe Farbbereiche sind in den untersuchten Gemälden in ganz unterschiedlichem Ausmaß zu finden. Einzelne Gemälde kommen ganz ohne gelbe Farbbereiche aus. Sie fielen dadurch aus der Untersuchungsreihe heraus. In anderen Werken sind nur einzelne Details in Gelbpigmenten ausgeführt, wie etwa einzelne Gewänder oder Schnallen, aufgesetzte Laubtupfen oder kleinteiliger Blumenschmuck. Wenige Gemälde zeigen

Tabelle 3: chemische Formeln, die mittels Phasenanalyse in den Rohpigmenten bestimmt wurden.

Blei-Zinn-Gelb Typ I	Blei-Zinn-Gelb Typ II	Neapelgelb	Blei-Zinn-Antimon-Gelb
Pb_2SnO_4	1 – $PbSnO_3$ 2 – $PbSn_2O_6(H_2O)_{0,7}$ 3 – Pb_2SnO_4 (Typ I)	$Pb_2Sb_2O_7$	$Pb_2SnSbO_{6,5}$

Tabelle 4: Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen der vier Rohgelbpigmente.

Pigmente	Chemische Formel (mittels XRD identifiziert)	Raman Banden / Wellenlänge (cm^{-1})	Hauptelemente (mittels ESEM-EDX identifiziert)
Blei-Zinn-Gelb Typ I	Pb_2SnO_4	126, 194, 272, 290, 454	Pb, Sn
Blei-Zinn-Gelb Typ II	$PbSnO_3$ $PbSn_2O_6(H_2O)_{0,7}$ Pb_2SnO_4 (Typ I)	138, 325	Pb, Sn (Partikeln aus Si+Al+Na)
Neapelgelb	$Pb_2Sb_2O_7$	121, 135, 198, 324, 508	Pb, Sb (Partikeln aus Zn)
Blei-Zinn-Antimon-Gelb	$Pb_2SnSbO_{6.5}$	137, 334, 505	Pb, Sn, Sb

auch großflächige gelbe Bereiche in Darstellungen von Aureolen oder in leuchtend gelben Himmelsbereichen.

Die Farbtöne variieren zwischen fahlem Hellgelb und leuchtendem Goldgelb. Seltener wurden orangefarbene Nuancen verwendet. Die jeweiligen Farbaufträge sind dünn und glatt bis hin zu dickeren körperhaften Strichen. Die untersuchten Bereiche sind aber meist deckend ausgeführt. Bereiche mit möglichen gelben Lasuren oder deren Reste wurden nicht in die Untersuchungen einbezogen.

Die Analysen der gelben Farbbereiche mittels mikro-RFA und mikro-Raman Spektroskopie konnten im Wesentlichen die Verwendung zweier Pigmente belegen. Blei-Zinn-Gelb und eisenhaltige gelbe Ocker treten erwartungsgemäß häufig auf. In allen festgestellten Blei-Zinn-Gelb-Analysen wurde Typ I ermittelt. Typ II wurde in keinem Gemälde nachgewiesen. Eisenhaltiger gelber Ocker ist in der mikro-RFA durch einen erhöhten Eisengehalt nachweisbar. Im Raman-Spektrum lässt sich teilweise das für gelben Ocker charakteristische Goethit nachweisen. Die Verwendung von Massikot oder Litharge, gelbem PbO, ist durch mikro-RFA nicht immer auszuschließen, da bleiweißhaltige Grundierungen, die vor allem bei den Gemälden auf Kupfer die Regel sind, stets einen hohen Blei-Peak im RFA-Spektrum zeigen. In den mikro-Ramanmessungen ist Massikot in keinem einzigen Fall nachgewiesen worden.

Das „Dankopfer Noahs“ von Johann König zeigt eine Landschaft vor Sonnenaufgang mit großflächig hellgelbem Himmel und aufgesetztem doppeltem Regenbogen (Abbildung 11). Rein optisch sind bei der mikroskopischen Untersuchung die beiden gelben Farbmittel als vergleichbar eingeordnet worden. Die naturwissenschaftlichen Untersuchungen zeigten, dass der großflächige Himmel mit gelbem Ocker ausgeführt wurde und nur in einzelnen Punkten Spuren von Blei-Zinn-Gelb enthält. Der aufgesetzte Regenbogen besteht dagegen eindeutig aus Blei-Zinn-Gelb Typ I, wie das Raman-Spektrum zeigt. Auch in einem weiteren Gemälde Königs mit hellgelbem Himmel wurde mittels mikro-RFA Eisen detektiert, das auf gelben Ocker als Gelbpigment hinweist (Johann König, Landschaft mit badender Nymphe, Kat. Nr. 664A). Blei-Zinn-Gelb wurde in diesem Gemälde nicht nachgewiesen, auch Mangels weiterer gelber Details. In der Darstellung der Verzückung des Heiligen Paulus von Johann Liss, einer barock bewegten Komposition mit Putten und aufbrechendem, leuchtend gelbem Himmel, lässt sich dagegen in mehreren Himmelsbereichen die Verwendung von gelbem Ocker ablesen und nur in einer Messung etwas Blei-Zinn-Gelb nachweisen, wobei es sich eventuell um letzte aufgesetzte Akzente handeln könnte auf dem zunächst großflächig in Ocker ausmodellierten Himmel.

Ein weiteres Beispiel ist ein kleines Hausaltärchen aus vier bemalten Kupfertafeln (Deutsch. Um 1600 („Dürer-Renaissance“), ehemals Adam Elsheimer zugeschrieben, Hausaltärchen mit sechs Szenen aus dem Leben Mariä, Kat. Nr. 664). Auf seiner Mitteltafel wurde in der hellen Aureole um die Taube des Heiligen Geistes herum ein deutlicher Eisenanteil mittels mikro-RFA detektiert, wodurch auf gelben Ocker zu schließen ist. Blei-Zinn-Gelb wurde dort weder mittels mikro-RFA noch mikro-Raman-Messung festgestellt. Das Gewand des Gottvaters unmittelbar neben der Aureole besteht dagegen eindeutig aus Blei-Zinn-Gelb Typ I.

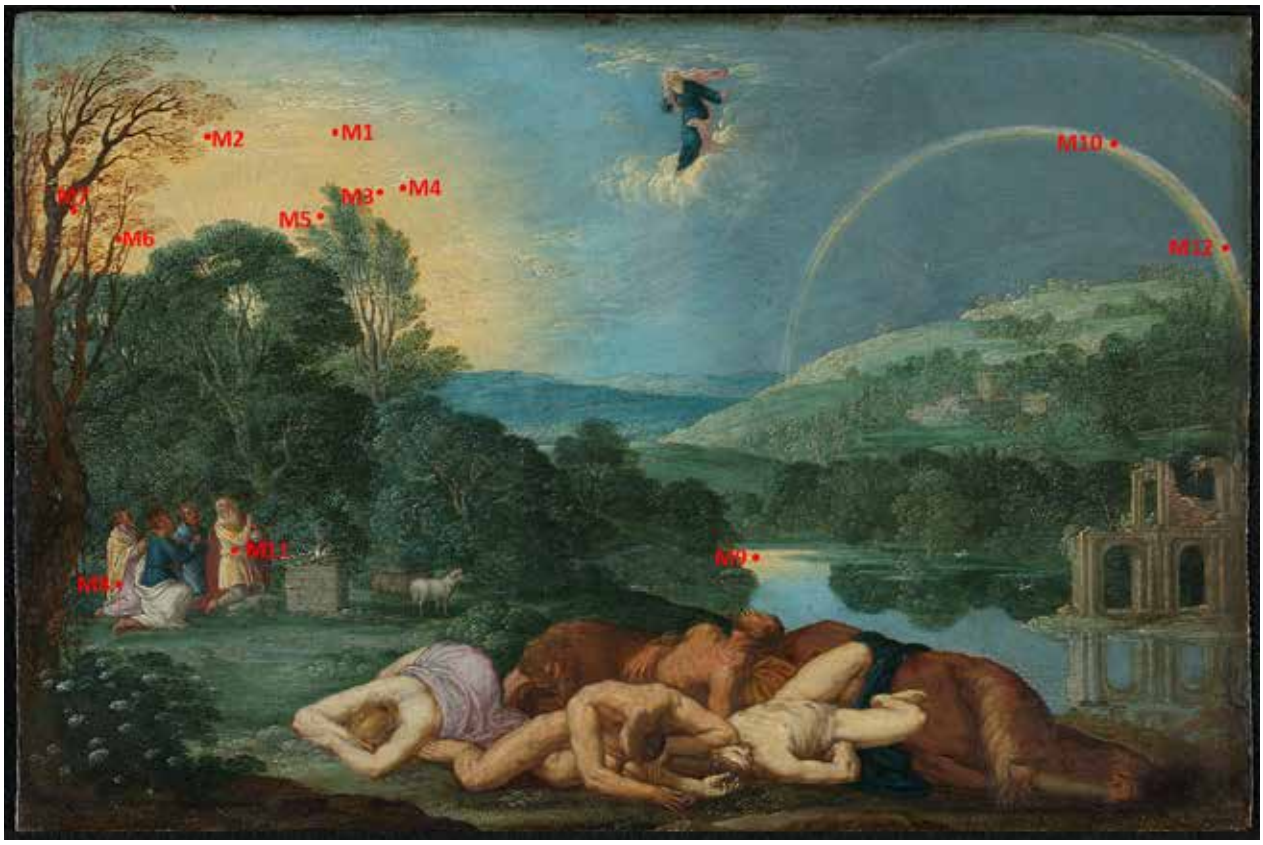


Abb. 11: Johann König, Das Dankopfer Noahs: Gesamtaufnahme mit den Messpunkten der µ-Raman-Untersuchungen.

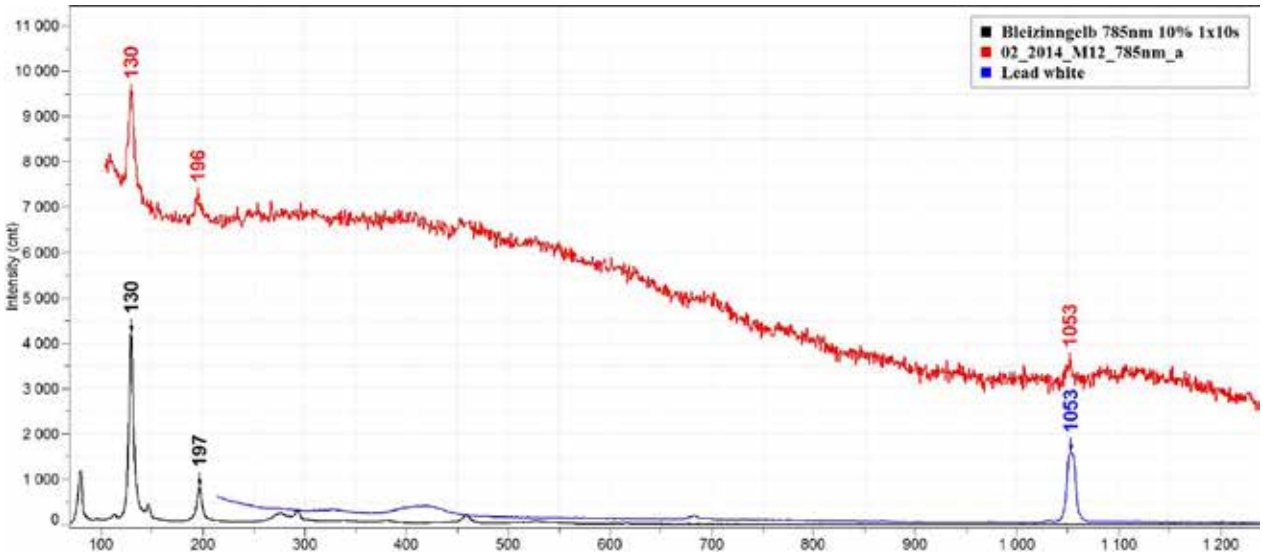


Abb. 12: Johann König, Das Dankopfer Noahs: Raman-Spektrenvergleich, rot: Messung 12 im Gemälde, schwarz: Referenz Bleizinngelb I, blau: Referenz Bleiweiß.

In weiteren Gemälden wurden kleinteilige gelbe Details untersucht. Sie bestehen nachweislich aus Blei-Zinn-Gelb Typ I. Dazu gehören die gelben Blättchen in Adam Elsheimers Heiliger Familie (Adam Elsheimer, Die Heilige Familie mit dem Johannesknaben und Engeln, Kat. Nr. 2039) oder die Gewänder der Jünger in Johann Königs Landschaft mit Christus und der Samariterin (Johann König, Landschaft mit Christus, der Samariterin und den Jüngern, signiert und datiert 1620, Kat. Nr. 1941). Auch in den Werken von Spilberg, Schönfeld und in zwei anonymen Portraits sind die sparsam gesetzten gelben Akzente mit Blei-Zinn-Gelb ausgeführt (Johann Spilberg, d.J., Jael mit Hammer und Nagel, Kat. Nr. 1928; Johann Heinrich Schönfeld, Der Triumph der Venus, Kat. Nr. 1947; Deutsch. 1626, Sophie von Einsiedel, Kat. Nr. 2212 und Deutsch. 1657, Agnes von Einsiedel, Kat. Nr. 2209). Die Differenzierung zwischen Typ I und II des Blei-Zinn-Gelb mittels Raman-Spektroskopie zeigte die einheitliche Verwendung von Typ I in den hier untersuchten Gemälden. Typ II wurde in keinem Beispiel nachgewiesen.

Insgesamt zeigen die hier vorliegenden Untersuchungsergebnisse die Tendenz, dass großflächige gelbe Partien eher mit gelbem Ocker ausgeführt wurden und kleinteilige Details dagegen häufiger gezielt mit Blei-Zinn-Gelb aufgesetzt wurden. Dieser differenzierte Einsatz der beiden Gelbpigmente könnte vor dem Hintergrund sehr unterschiedlicher Preise als bewusste wirtschaftliche Entscheidung der Künstler gewertet werden, in großen Flächen den preiswerten gelben Ocker zu verwenden. Weitere Untersuchungen wären nötig, um die Tendenz zu bestätigen und zu sichern.

Zur Herstellung grüner Farben sind Pigmentmischungen wie Blei-Zinn-Gelb mit blauen Pigmenten geläufig (Kühn, 1993). Dieses Vorgehen lässt sich in Querschliffen und mit Hilfe von ESEM-EDX und den gewonnenen Elementverteilungsbildern ablesen (Abbildungen 13 und 14).

In zwei Gemälden Johann Königs ist eine Mischung von Blei-Zinn-Gelb und Blaupigmenten nachweisbar. Im ersteren Fall (Johann König, Landschaft mit Christus, der Samariterin und den Jüngern, signiert und datiert 1620, Kat. Nr. 1941) ist in die Landschaft in grobkörnigem

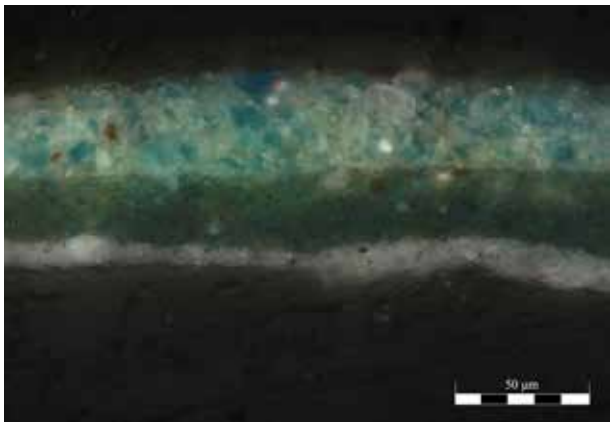


Abb. 13: Johann König, Das Dankopfer Noahs: Querschliff aus dem Bereich der Landschaftsdarstellung im Lichtmikroskop (×500).

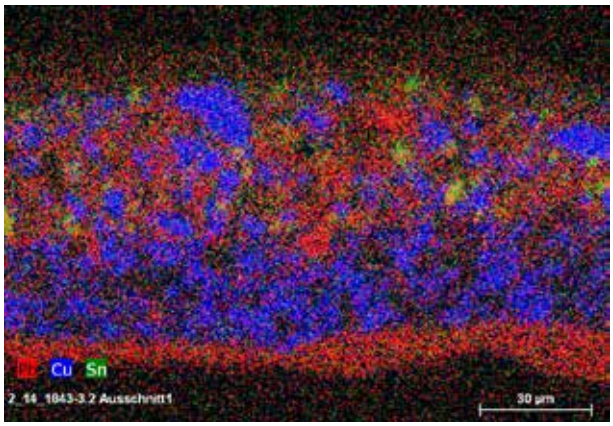


Abb. 14: Johann König, Das Dankopfer Noahs: Querschliff aus dem Bereich der Landschaftsdarstellung im ESEM, Elementverteilung von **Pb**, **Cu**, **Sn**. Die Überlagerung von Blei und Zinn erscheint durch additive Farbmischung gelb.

Farbmaterial in Grau- und Grünnuancen angelegt. Der Querschliff zeigt diesen Farbauftrag direkt auf der Grundierung. Er enthält Blei-Zinn-Gelb, kupferhaltiges Blaupigment und Kreide. Eine andere Probe aus dem Bereich der für König so charakteristischen getupften Laubdarstellung zeigt im Querschliff in der unteren Malschicht kleinteiligen Azurit mit Dolomit, kein Bleiweiß. Die darüber liegende Malschicht enthält weniger Dolomit, dafür etwas Bleiweiß und Blei-Zinn-Gelb, sowie große kupferhaltige Partikel, wahrscheinlich wiederum Azurit oder Malachit. Darüber liegen verbräunte Lasurreste und hellblaue aufgesetzte Laubtupfen aus Bleiweiß, kupferhaltigem Blaupigment und etwas Dolomit.

Auch gelbe organische Farbstoffe, häufig verlackt und als Pigment verwendet, wurden zum Erreichen grüner Farbwerte eingesetzt, sei es durch direkte, mechanische Mischung oder durch Auftragen gelber Lasuren über bläulichen Farbschichten, quasi in optischer Mischung. Die hohe Instabilität solcher organischer Farbstoffe führte häufig dazu, dass die Mischungen ihre Gelbnuancen verloren und blaustichige Partien in den Gemälden hinterließen. Auch Schäden an Malschichten durch Lösemittel und Bereibungen tragen zum Verlust empfindlicher aufliegender Lasuren bei, die heute meist nur noch rudimentär erhalten sind, und oftmals nur noch erahnt werden können.

Orangefarbene Nuancen können durch unterschiedliche Mischungen von gelben mit rötlichen Farbmitteln erzeugt werden. In den untersuchten Gemälden traten nur sehr wenige und kleine orangefarbene Details auf. In keinem dieser Bereiche wurde offenbar Blei-Zinn-Gelb in Ausmischung verwendet. So zeigte sich bei Spilberg,

Abb. 15: Johann Hulsmann (?), Das Martyrium der Hl. Ursula, Detail: großflächige gelbe Bereiche mit Ocker, im Blattwerk Neapelgelb.

Kat. Nr. 1928, dass er die orangefarbenen Federn der Jael aus Ocker und Zinnober aufgebaut hat (Johann Spilberg, d.J., Jael mit Hammer und Nagel, Kat. Nr. 1928, Bericht RF 16_012315 GG). Das orangefarbene Gewand eines Königs im Hausaltärchen ist mit Auripigment in einer Mischung mit Mennige und Spuren von Zinnober ausgeführt. Dieser Befund ist vor dem Hintergrund der bereits oben erwähnten zeitgenössischer Quellen interessant, die teilweise vor der Mischung von Auripigment mit bleihaltigen Pigmenten warnten. Andererseits sind aber auch Empfehlungen überliefert, Auripigment mit Mennige zum Erzielen orangefarbener Farbtöne zu mischen, denen der Künstler in diesem Beispiel gefolgt ist (West Fitzhugh, 1986). Die gelblichen Höhungen des

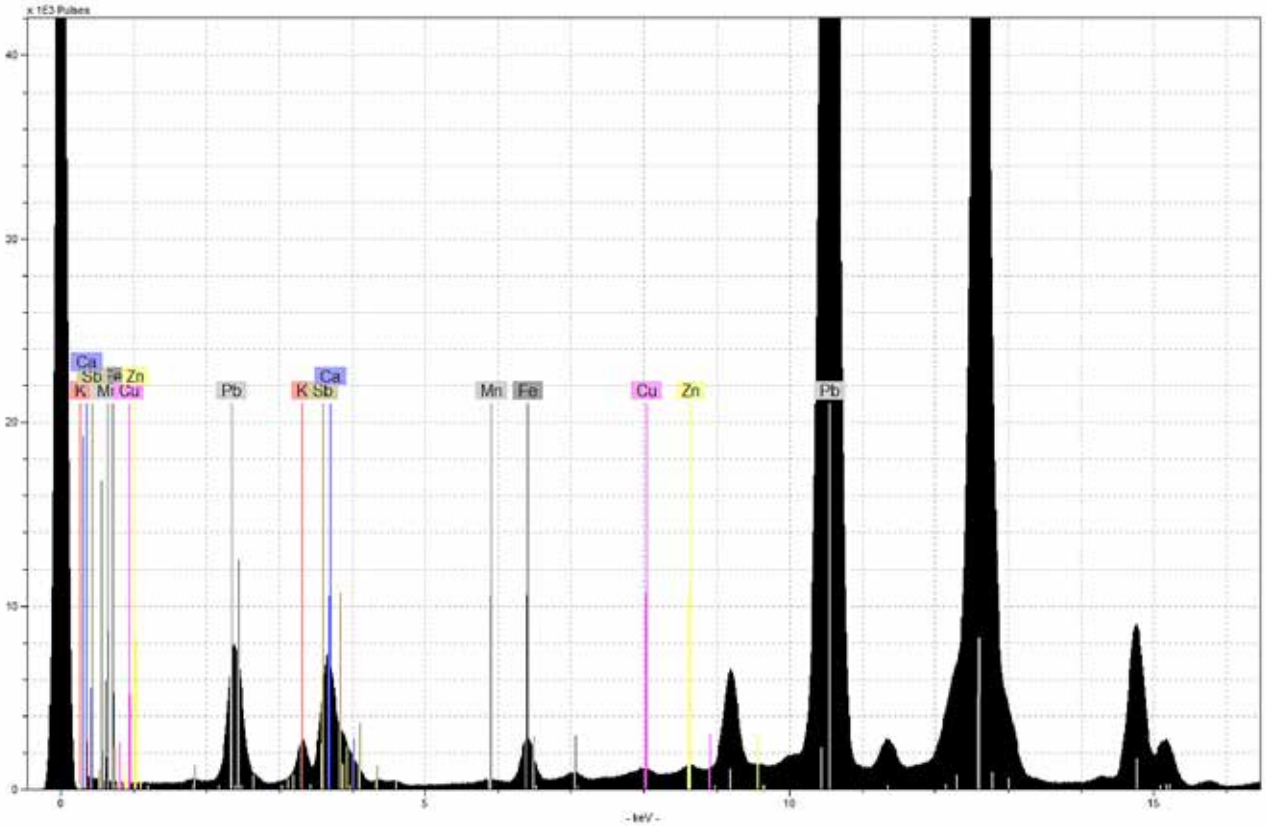


Abb. 16: Johann Hulsmann (?), Das Martyrium der Hl. Ursula: RFA-Spektrum, Messpunkt 3.

Faltenwurfes wurden wahrscheinlich in gelbem Ocker aufgesetzt (Deutsch. Um 1600 („Dürer-Renaissance), Hausaltärchen mit sechs Szenen aus dem Leben Mariä, Kat. Nr. 664, Bericht RF 7_012315 GG). Für Auripigment ist dies der einzige Beleg in den hier untersuchten Gemälden geblieben.

Johann Hulsmanns *Martyrium der Heiligen Ursula*, Kat. Nr. 2282, datiert 1652, zeigte in verschiedenen gelben Details Befunde von blei- und antimonhaltigem Gelb, aber ohne nachweisbare Zinn-Komponente (Johann Hulsmann, Das Martyrium der Heiligen Ursula, Kat. Nr. 2282) (Abbildung 15 und 16). Dies ist offenbar ein Beispiel für die frühe Verwendung von Neapelgelb, das in sechs Messpunkten nachgewiesen werden konnte. Der hellgelbe Himmel wurde dagegen mit Ocker ausgeführt. Damit fügt sich das Gemälde in die Reihe der gelben, ockergefärbten Himmelsdarstellungen ein.

In keinem Messpunkt der untersuchten Gemälde deutscher Maler des 17. Jahrhunderts wurde Blei, Zinn und Antimon in derselben Probe festgestellt (Tabelle 5). Demnach konnte das gesuchte Blei-Zinn-Antimon-Gelb in keinem Fall nachgewiesen werden. Ob das Pigment von den deutschen Malern dieser Epoche tatsächlich nicht verwendet wurde, kann weiterhin nicht ausgeschlossen werden.

4 Schlussfolgerung

Die Untersuchungen ergaben Detailinformationen über die differenzierte Verwendung von gelbem Ocker und Blei-Zinn-Gelb in einer Reihe von Gemälden der deutschen Malerei des 17. Jahrhunderts. Beide Pigmente sind visuell im Farbton nicht unterscheidbar und erscheinen auch mikroskopisch vielfach gleichartig. Die vorliegenden Befunde deuten die Tendenz an, dass für großflächige gelbe Bereiche häufiger gelber Ocker verwendet wurde, während man für kleine gelbe Flächen und Details eher Blei-Zinn-Gelb einsetzte.

Es konnten keine grundsätzlichen Unterschiede in der Verwendung von gelben Pigmenten zwischen den Künstlern innerhalb der untersuchten Werkgruppe der deutschen Maler des 17. Jahrhunderts festgestellt werden. Dies war weder in Hinblick auf die Autorenschaft

Tabelle 5: Zusammenfassung der untersuchten Gemälde und der jeweils nachgewiesenen Gelbpigmente.

Künstler, Titel. Kat. Nr. **Bildträger**	**Datierung**	**Identifizierte Gelbpigmente**
Deutsch („Dürer-Renaissance“), Hausaltärchen mit sechs Szenen aus dem Leben Mariä. Kat. Nr. 664 Kupfer	Um 1600	Ocker Blei-Zinn-Gelb Typ I Auripigment
Deutsch, Sophie von Einsiedeln. Kat. Nr. 2212 Leinwand	1626	Blei-Zinn-Gelb
Deutsch, Agnes von Einsiedeln. Kat. Nr. 2209 Leinwand	1657	Blei-Zinn-Gelb
Elsheimer, Adam, Die Heilige Familie mit dem kleinen Johannes. Kat. Nr. 2039 Kupfer	Um 1599	Blei-Zinn-Gelb Typ I
Hulsmann (?), Johann, Das Martyrium der Hl. Ursula. Kat. Nr. 2282 Leinwand	1. H. 17.Jh.	Ocker Neapelgelb
König, Johann, Landschaft mit Christus, der Samariterin und den Jüngern. Kat. Nr. 1941 Kupfer	1620	Blei-Zinn-Gelb Typ I
König, Johann, Das Dankopfer Noahs. Kat. Nr. 1843 Kupfer	Um 1620/30	Ocker Blei-Zinn-Gelb Typ I
König, Johann, Landschaft mit Johannes dem Täufer. Kat. Nr. 664C Kupfer	1. H. 17. Jh.	Blei-Zinn-Gelb Typ I
König, Johann, Landschaft mit badender Nymphe. Kat. Nr. 664A Kupfer	1. H. 17. Jh.	Ocker
Liss, Johann, Die Verzückung des Hl. Paulus. Kat. Nr. 1858 Leinwand	Um 1628/29	Ocker Blei-Zinn-Gelb
Loth, Carl, Der Wettstreit zwischen Apollo und Pan. Kat. Nr. 1962 Leinwand	Um 1685	Ocker
Rottenhammer, Hans, Die Allegorie der Künste. Kat. Nr. 690 Kupfer	Um 1604	Blei-Zinn-Gelb-Typ I
Schönfeld, Johann Heinrich, Der Triumpf der Venus. Kat. Nr. 1947 Leinwand	1640/45	Ocker Blei-Zinn-Gelb
Spilberg d. J., Johan., Jael mit Hammer und Nagel. Kat. Nr. 1928 Leinwand	1644	Ocker Blei-Zinn-Gelb

und individuelle Maltechnik einzelner Künstler möglich, noch ließen sich Erkenntnisse in Hinblick auf die regionale Einordnung der Werke der reisenden und höchst mobilen Künstler ableiten.

Weitere Untersuchungen und Vergleichsbeispiele sind nötig, um größere Klarheit über die Einordnung der regionalen und zeitlichen Verwendung des Blei-Zinn-Antimon-Gelbs zu erlangen. Insbesondere wäre eine weitere systematische Untersuchung der italienischen Gemälde im Sammlungsbestand von großem Interesse, um an die bisherigen Ergebnisse anzuknüpfen.

5 Danksagung

Für die kritische Durchsicht des Manuskriptes herzlichen Dank an Dr. Rainer Michaelis und Dr. Dieter Köcher.

Literatur

Bell et al. (1997): Ian M. Bell, J.H. Clark, Peter J. Gibbs, *Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre- ~ 1850 AD)*, Spectrochimica Acta Part A 53, S.2159 – 2179.

Beurs (1693): Wilhelm Beurs, *Die grosse Welt ins Klein abgemahlet, oder ein kurzer Unterricht von allen Gemaelden in der Welt, in sechs Büchern abgefasset, worin die Haupt-Farben nebst ihren unterschiedlichen Vermischungen und deren Gebrauch abgehandelt werden. […]* Aus dem Holländischen ins Teutsche übersetzt. Zu Amsterdam, bey Johan und Gillis Janssons von Waesberge, 1693.

Boltz von Ruffach (1549): ValentinBoltz von Ruffach, *Illuminierbuch, wie man allerley farben bereitte, mischen, schattieren und ufftragen soll. Allen jungen und angehenden Molern und Illiuministen nutzlich und fürderlich […]*.Basel 1549. Neudruck hrsg. von C. J. Benziger, München 1913.

Bomford & Roy (1982): David Bomford und Ashok Roy, *Hogarth's Marriage á la mode*. In: The National Gallery Technical Bulletin, 6 (1982), S. 44 – 67.

Borgia et al. (2007): Ilaria Borgia, Brunetto Giovanni Brunetti, Costanza Miliani, Camilla Ricci, Claudio Seccaroni, Antonio Sgamellotti, *The combined use of lead tin yellow type I and II on a canvas painting by Pietro Perugino,* Journal of Cultural Heritage 8, 2007, S.65 – 68.

Boutet (1688): Claude Boutet, *Grundmässige kurtze und sehr deutliche Anweisung zum Mignatur-Mahlen […]. Anfangs beschrieben/ anjetzo das erstemal ins Teutsche gebracht.* Nürnberg, Hans Georg Endters, 1688.

Burmester et al. (2010): Andreas Burmester, Ursula Haller, Christoph Krekel, *Pigmenta et colores*: *The Artist's Palette in Pharmacy. Price Lists from Liegnitz (Silesia).* In: Jo Kirby, Susie Nash and Johanna Cannon (Ed.), Trade in Artists' Materials. Markets and Commerce in Europe to 1700, London 2010, S. 314 – 324.

Burgio & Clark (2001): Lucia Burgio; Robin J. H. Clark, *Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation,* Spectrochimica Acta Part A, 57, 2001, S. 1491 – 1521.

Correll (2012): Stefanie Correll, *Farbwarenhandel um 1800 – die Würzburger Kaufleute Venino / mit einem Beitrag von Andreas Burmester,* München 2012.

Cröker (1719): Johann Melchior Cröker, *Der zur Oel-Farben-Mahlerey und zu vielen anderen Wissenschaften wol anführende Maler etc.,* Frankfurt und Leipzig 1719.

Deichsel (2008): Eckehard Deichsel, Öl auf Kupfer – Beobachtungen zur Maltechnik Rottenhammers. In: Heiner Borggrefe, Lubomír Konečný, Vera Lüples, Vít Vlnas (Hrsg.), Hans Rottenhammer. Begehrt-vergessen-neu entdeckt. Weserrenaissance-Museum Schloss Brake, Nationalgalerie Prag, (München), 2008. S. 87 – 91.

Dik (2003): Joris Dik, *Early production recipes of Lead-Antimonate yellow in Italian art.* In: Scientific analysis of historical paint and the implications for art history and art conservation. The case studies of naples yellow and discoloured smalt. PhD thesis, FNWI: Van 't Hoff Institute for Molecular Sciences (HIMS), Chapter 2, S.17 – 45. (http://hdl.handle.net/11245/2.28743)

DVfK (1997): *Zeitschrift des Deutschen Vereins für Kunstwissenschaft,* 51 (1997). S. 43 – 70.

Eastaug et al. (2004): Nicholas Eastaugh, Valentine Walsh, Tracey Chaplin, Ruth Siddall, *Pigment Compendium – A dictionary of Historical Pigments,* Elsevier, 2004.

Goeree (1677): Willem Goeree, *Illuminir- oder Erleuchterey-Kunst, oder der rechte Gebrauch der Wasserfarben, Darinnen derselbigen rechter Grunde und vollkommene Gebrauch sowohl zu der Mahlerey als Illuminierung und Erleuchterey kürtzlich gezeiget wird. […],* Aus dem Nieder- ins Hochdeutsche übersetzt von Johann Landen, Hamburg 1677.

Hradil et al. (2007): David Hradil, Thomáš Grygar, Janka Hradilová, Petr Bezdička, Veronika Grünwaldová, Igor Fogaš, Constanza Miliani, *Microanalytical identification of Pb-Sb-Sn-yellow pigment in historical European paintings and its differentiation from lead tin and Naples yellows.* In: Journal of Cultural Heritage 8 (2007), S. 377 – 386. (www.sciencedirect.com)

Kellenbenz (1991): Hermann Kellenbenz, *Die Wiege der Moderne. Wirtschaft und Gesellschaft Europas 1350 – 1650.* Stuttgart 1991.

Krekel & Burmester (2000): Christoph Krekel und Andreas Burmester, *Herstellung und Vorkommen gelber Bleipigmente in der Europäischen Malerei*. In: Schulze/ Horn (Hrsg.), Jahrestagung des Arbeitskreises Archäometrie und Denkmalpflege, Dresden 2000, S. 198 – 200.

Kühn (1967): Hermann Kühn, *Blei-Zinn-Gelb und seine Verwendung in der Malerei,* in: Farbe und lack 73 (1967) S. 939.

Kühn (1984): Hermann Kühn, *Farbmaterialien. Pigmente und Bindemittel,* in: Reclams Handbuch der künstlerischen Techniken, Bd. 1, Stuttgart 1984.

Kühn (1993): Hermann Kühn, *Lead-Tin-Yellow.* In: Ashok Roy (Hrsg.), Artist Pigments. A Handbook of their History and Characteristics, Vol. 2, Washington 1993.

Kunckel (1679): Johann Kunckel, *Ars Vitraria Experimentalis, Oder Vollkommene Glasmacher-Kunst, […]* Frankfurt und Leipzig, 1679.

Newman (1993): Richard Newman, *Observaciones acerca de los materiales pictórios de Velázquez en el Prado, in:*

Ciencia e Historia del Arte. Velázquez en el Prado, eds. G. McKim-Smith and R. Newman, Museo del Prado, Madrid (1993), 113 – 147.

Pelosi et al. (2010): Claudia Pelosi, Giorgia Agresti, Ulderico Santamaria, Elisabetta Mattei, *Artificial yellow pigments: Production and characterization through spectroscopic methods of analysis.* Paper presented on the 9th international conference of the Infrared and Raman Users' Group (IRUG) in Buenos Aires, Argentina, 3 – 6 March 2010. e-PS (e-PreservationScience), 2010, 7,S.108 – 115.

Penny et al. (1996): N. Penny, A. Roy, M. Spring, *Veronese's paintings in the National Gallery: techniques and materials, Part II.* In: National Gallery Technical Bulletin 17 (1996), S. 40 – 43.

Poll-Frommel (2005): Veronika Poll-Frommel, *Beobachtungen zur Maltechnik von Adam Elsheimers Flucht nach Ägypten.* In: R. Baumstark und M. Dekiert (Hrsg.), Von neuen Sternen. Adam Elsheimers Flucht nach Ägypten. Ausstellungskatalog München 2005, S.201 – 211.

Rötter et al. (2007): Carolin Rötter, Günther Grundmann, Mark Richter, Annelies van Loon, Katrin Keune, Annetje Boersma, Klaus Rapp, *Auripigment/ Orpiment: Studien zu dem Mineral und den künstlichen Produkten,* München 2007.

Roy (1993): Ashok Roy (Hrsg.), *Artist Pigments. A Handbook of their History and Characteristics.* Vol. 2, Washington 1993.

Roy & Berrie (1998): Ashok Roy, Barbara H. Berrie, *A New Lead-based Yellow in the Seventeenth Century.* In: A. Roy, P. Smith (Hrsg.), Painting Techniques – History, Materials and Studio Practice. International Institute for Conservation (IIC), Dublin Congress, 1998. S. 160 – 164.

Sandalinas & Ruiz-Moreno (2004): Carmen Sandalinas, Sergio Ruiz-Moreno, *Lead-Tin-Antimony Yellow.* In: Studies in Conservation, Vol.49, Nr.1 (2004), S.41 – 52.

Schießl (1989): Ulrich Schießl, *Die deutschsprachige Literatur zu Werkstoffen und Techniken der Malerei von 1530 bis ca. 1950,* Worms 1989.

Schramm & Hering (1988): H.P. Schramm, B. Hering, *Historische Malmaterialien und ihre Identifizierung,* Graz, 1988.

TA 1675 – 1680: Joachim von Sandrart, *Teutsche Academie der Bau-, Bild- und Mahlerey-Künste, Nürnberg 1675 – 1680,* Wissenschaftlich kommentierte Online-Edition, hrsg. von T. Kirchner, A. Nova, C. Blüm, A. Schreurs und T. Wübbena, 2008 – 2012. http://ta.sandrart.net

Tacke (1998): Andreas Tacke (Hrsg.), *Die Gemälde des 17. Jahrhunderts im Germanischen Nationalmuseum Nürnberg.* Bestandskatalog, Mainz 1995.

Turner & Roocksby (1959): Turner, W.E.S., and Roocksby, H.P., *A Study of the opalizing agents in ancient glasses throughout three thousand four hundred years.* In: Glastechnische Berichte, 32 (1959), S. 17 – 28.

Wainwright (1986): I.N.M. Wainwright, J.M. Taylor, R.D. Harley, *Lead Antimonate yellow*. In: Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics, Vol. 1, R.L. Feller (Ed.) Oxford University Press, 1986, S. 219 – 254

Wallert (1999): Arie Wallert (Hrsg.), *Still Lifes: Techniques and Style. The Examination of paintings from the Rijksmuseum.* Rijksmuseum Amsterdam, 1999.

Wallert (2012): Arie Wallert, *De Groote Waereld in't Kleen Geschildert (The Big World Painted Small): a Dutch 17th-century treatise on oil painting technique.* In: Eyb-Green, S. et al., The Artist's Process, Technology and Interpretations. Proceedings of the 4. Symposium of the Art Technology Source Research Working Group. Wien 2012, S. 130 – 137.

West Fitzhugh (1986): Elisabeth West Fitzhugh, *Red lead and Minnium.* In: Robert Feller (Hrsg.), Artist's Pigments. A Handbook of their History and Characteristiks, Vol.1, Cambridge, 1986, S. 109 – 139.

Corresponding author:
Cristina Lopes Aibéo (c.aibeo@smb.spk-berlin.de)

Prussian Silk Dyeing in the 18th Century – Scientific Analysis of the Colourants

Jens Bartoll

Stiftung Preußische Schlösser und Gärten Berlin-Brandenburg (SPSG), Abteilung Restaurierung, Naturwissenschaftliches Labor, P. O. Box: 601462, 14414 Potsdam, Germany

Abstract

A large number of original silk textiles from the second half of the 18th century have been preserved in the collection of the Prussian Palaces and Gardens Foundation. Dyestuff analysis of 36 objects of this collection was carried out using High-Performance Liquid Chromatography (HPLC) among other methods. The results provide an insight into the praxis of Prussian silk dyeing that developed rapidly under the reign of Frederick II. The Prussian palette of dyestuff is compared to the one recommended in the written historical sources of that time.

The Prussian dyers used not only the most common and durable dyes such as cochineal, indigo, weld or dyer's broom, but also some dyes with poor light fastness as for example brazilwood, safflower and orchil. This was necessary in order to create all the colours fashionable at that time. The mixtures of the dyes were often "fine tuned" and quite complex and can be seen as proof of the Prussian silk dyers's craftsmanship.

1 Introduction

Decorative silks were an important part of the interior of European royal palaces in the 18th century. The European silk industry – including silk dyeing – was still dominated by France in the first half of the 18th century. Frederick II of Prussia, who came to power in 1740, was passionate about the development of an advanced Prussian silk industry in order to avoid expensive imports (Evers 2014). Therefore he recruited experienced craftsmen from all over Europe, for example from France, Italy, Switzerland or Holland (Nicolai 1769, Schmoller & Hintze 1892, Fidicin 1858). The silk dyers Plantier from France and Thomas Persani from Italy were among the first who settled in Berlin and Potsdam. The international experts were expected to train the local craftsmen. By order of the king buildings were erected in Berlin and Potsdam to house dye factories (Schmoller & Hintze 1892, Fidicin 1858, Martin 1989).

Figure 1: "Rotes Tressenzimmer" (red braid room) of the prince's lower chambers in the New Palace, Potsdam Sanssouci with original wall covering (Brothers Baudouin and sons, Berlin, 1766–68). The red damask was dyed with cochineal. Photo: W. Pfauder SPSG.

The chroniclers of the 18th century disagreed about the quality of the Prussian silk dyeing industry. On the one hand in 1769 and 1786 Nicolai attested the silk dyeing manufactories in Berlin a good and even splendid state (Nicolai 1769, Nicolai 1786). Johann Friedrich von Pfeiffer on the other hand – who personally inspected Prussian silk dyeing factories in the second half of the 18th century – judged differently. According to his writings from 1780, the Prussian silk dyeing industry suffered from the absence of clear regulations and a deficit in the scientific exploration of the bases of dyeing (von Pfeiffer 1780).

Fortunately, many decorative silks dyed in Prussia in the second half of the 18th century have survived in the collection of the Prussian Palaces and Gardens Foundation (figure 1). Among them are damasks, colourful patterned fabrics and brocades that had formerly decorated walls and furniture in the royal palaces in Berlin and Potsdam.

The collection has been studied in detail for the first time during the last five years by a team of art historians, restorers and scientists, culminating in the preparation of a collection catalogue (Evers et al. 2014). Thus it was possible to examine the materials and techniques that were actually used by the Prussian silk dyers and to evaluate the quality of their products. The collection can be seen as a representative sample of the Prussian silk industry of the second half of the 18th century, as the Prussian king was one of the main customers for these luxury goods.

The results of this examination were also used to answer questions about dating and provenance of the silks as well as recognising conservational problems, such as changes in colouration.

This article will concentrate on the scientific analysis of the colourants of 36 dyed silk objects of the Prussian collection. More detailed art historical and technical information for each object can be found in the catalogue (Evers et al. 2014). The analytical findings will be compared with written historical sources.

2 Historical sources

There were a number of publications on silk dyeing available in Prussia in the 18th and the beginning of the 19th centuries.

French scientists such as Charles François de Cisternay du Fay (1698 – 1739), Jean Hellot (1685 – 1766), Pierre Joseph Macquer (1718 – 1784), Claude Louis Berthollet (1748 – 1822) and Jean-Baptiste Vitalis (1759 – 1832) were among the first who studied the scientific bases of dyeing. Their writings became international standard works on this subject and were often also translated into German. Apparently, there were only a few scientists in Germany interested in this field, for example Carl Wilhelm Pörner (1732 – 1796) in Meißen, Johann Beckmann (1739 – 1811) in Göttingen or Sigismund Hermbstädt (1760 – 1833) in Berlin (Hofenk de Graaff 2004).

Hermbstädt, a technical writer, pharmacist, and chemist wrote a well-known textbook on dyeing in 1802 (Hermbstädt 1802). In general, his writings represent a valuable source for dyeing in Prussia, as the author lived and taught in Berlin for a long time and his knowledge combined practical and theoretical aspects of the subject. Furthermore, he had a deep insight into Prussian economic policy. For example, in his book from 1802 he listed important dyeing materials ("… indigo, cochineal, safflower, woad, gallnuts, sumac, and different dyewoods, roots, and barks; … tartar, saltpetre, lemon juice, verdigris, soap of Marseille …") and complained that Prussia had to spend millions of thalers every year to buy these materials from abroad (Hermbstädt 1802).

Other useful sources that contain information about dyeing materials and techniques known in Prussia at that time

Figures 2 a – d: Typical examples of decorative silks from the New Palace, Potsdam Sanssouci (photos: W. Pfauder SPSG).
a) Damask dyed with cochineal (probably Berlin; around 1765)
b) Droguet from the dining room of the royal apartment dyed with mixtures of brazilwood, logwood and indigo (Jean-Baptiste Puis, Berlin; 1763 – 64)
c) Brocaded lampas from the "Jagdkammer" (hunting chamber) of the prince's upper chambers dyed with brazilwood and safflower (signature: "FBF a Berlin" = Brothers Baudouin and sons, Berlin; around 1765)
d) Brocaded lampas from the „Cammer coleur de Rose" (rose chamber) of the royal apartment dyed with safflower, weld and indigo (Girard and Michelet, Berlin; 1765).

are: "Werkstäte der heutigen Künste …" by Johann Samuel Halle (1727–1810), the "Oeconomische Encyklopädie" by Johann Georg Krünitz (1728–1796) and the "Technologisches Wörterbuch" as well as the "Schauplatz der Zeugmanufacturen in Deutschland" by Carl Gottfried Jacobsson (1725–1789) (Halle 1762, Halle 1765, Krünitz 1773–1858, Jacobsson 1773, Jacobsson 1781–1795). However, it should be mentioned that most recipes in these encyclopaedias originate from French writings.

3 Objects

The collection of the Prussian Palaces and Gardens Foundation contains a rich variety of plain coloured and brocaded silks. Some representative examples are shown in figure 2 a–d. All other objects are also pictured in the catalogue (Evers et al. 2014). More objects of the collection were analysed than are presented here. Only silks from the 18th century that are most likely of Prussian origin were selected for this paper.

The group of plain coloured silks mainly contains damasks and satins in red, blue, yellow and green. Twelve red, two yellow, and one green damask, one red velvet as well as one yellow and one blue satin of Prussian origin were analysed.

Eighteen fragments of brocaded silks from wall coverings of seven distinct pattern types were studied in detail, each containing several colours. Among them were brocaded satins, droguets and lampas.

4 Analytical methods

The textiles were studied with non- and micro-destructive methods. First, optical spectra were detected for each object. In most cases optical spectroscopy alone is not suitable for a certain identification of dyes. However, the method is non-destructive and fast. Therefore it was used as a preliminary test in order to identify groups of objects with comparable optical spectra. Objects from these groups were selected for further analysis. A CM-2600d Spectrophotometer (Minolta, Japan) equipped with pulsed xenon light sources, an integrating sphere, and a silicon photodiode array detector was used. The measurement spot size was 6 mm in diameter. Spectra were recorded in reflection mode in a range of 360 nm to 740 nm. They were compared to those of reference samples of silk dyed according to historical references.

An illumination with UV light (Reskolux UV365 lamp) was used as a preliminary test for safflower in the case of light red coloured silk. Safflower colours fluoresce in bright orange. A Chelsea filter was also helpful to distinguish between Prussian blue and indigo in the case of blue silk from the 18th century. Areas illuminated by light passing through the filter remain dark blue in the case of Prussian blue and are reddish in the case of indigo (Bartoll 2007).

Indigo was also identified non-destructively in green and blue silk using Raman spectroscopy (XploRA Raman microscope, Horiba Scientific, 785 nm laser excitation).

Thread samples of one to two centimetres length were taken from selected objects, when possible separately for warp and weft. In a first step, the threads were examined under the microscope. Thus mixed colours, colour changes, non-uniform dyeing as well as contaminations could be recognised.

In a second step, the threads were analysed using X-ray fluorescence spectroscopy (XRF). This method enables the identification of chemical elements such as aluminium, iron, cooper or tin. Their salts were often added as mordants in the dyeing process. XRF measurements were performed using the energy-dispersive micro X-ray fluorescence spectrometer "ARTAX" (Bruker AXS Microanalysis GmbH) equipped with a molybdenum tube and a helium purge. The spot size of the primary X-ray beam hitting the surface of the sample was in the range of 1.5 mm in diameter. All spectra were measured using a voltage of 45 kV and a current of 600 µA for the excitation.

The actual dyestuff analysis was performed using a High-Performance Liquid Chromatography system coupled with a photo diode array detector (HPLC-PAD). The dyestuff was removed from the fibres and dissolved as follows: about one milligram of silk sample (red, yellow, green or other mixed coloured fibres) was heated in 200 µl Dimethylformamide (DMF) for 10 minutes at 100 °C. After cooling down, the threads were removed, dried with filter paper, and heated again in 200 µl of a solution of two parts of concentrated hydrochloric acid (32%), one part of water and one part of methanol for ten minutes at 100 °C (Hofenk de Graaff 2004, Wouters & Verhecken 1989). Concentrated acetic acid was used instead of this solution in the case of a suspected brazilwood or safflower dye (e.g. as a result of the optical spectroscopy). Then the solution was decanted and dried in a desiccator over sodium hydroxide. The dried residue was dissolved in the DMF that was used in the first step. After centrifugation, 20 µl of the solution were injected into the HPLC system. Blue silks were only treated with DMF for ten minutes at 100 °C.

A "Smartline" analytical HPLC system (KNAUER, Germany) equipped with a PDA detector 2800 and analytical flow cell of 10 mm thickness was used. The HPLC column (KNAUER, 125 mm × 4 mm, Eurospher 100-5 C18) was tempered at 30 °C. Separation was achieved using the following elution program: 74A/16B/10C: two minutes; linear gradient to 0A/90B/10C: fifteen minutes; 0A/90B/10C: eight minutes; linear gradient to 74A/16B/10C: two minutes. The eluents consisted of (A) 10 vol% methanol in water; (B) methanol; (C) 0.5 wt% phosphoric acid in water. The flow rate was 0.6 ml / min.

5 Results

Table 1 summarises the dyeing materials most often mentioned in historical silk dyeing recipes. It also shows the dyestuff identified in the silk objects of the Prussian collection. The results will be presented in the following sections ordered by colours. Some information on the pre-treatment of silk will be outlined first.

5.1 Pre-treatment of silk

Before dyeing, the raw silk was boiled in soap water (von Pfeiffer 1780, Jacobsson 1773). Thereby the raw silk looses sericin proteins that glue the individual fibres

together. This process is called degumming (Römpp Chemie Lexikon 1992). Thus the silk becomes softer, more flexible and shiny, but also lighter.

Usually, so-called Marseilles soap imported from France was used. According to Schmoller and Hintze, in 1771 there was only one manufacturer who was able to produce this soap in Berlin. His name was de Luna. In 1783 the Frenchmen de Serriere and Simon were granted the license to produce the soap in Berlin (Schmoller & Hintze 1892).

The historical sources often recommend a treatment of the degummed silk with metal salts (e.g. tin compounds) or tanning agents (e.g. gallnuts) in order to compensate for the lost weight. All silks studied here were analysed using XRF spectroscopy. The results show that the Prussian dyers in the 18th century did not use metal salts to weight the silk. The use of gallnuts was only observed here in the case of silk dyed with cochineal. Therefore the reason of its use was probably not to weight the silk (compare section "red colours").

So-called mordant dyes were usually applied. These dyes form a link with the silk proteins with the help of metal ions. Therefore the silk was treated with metal salt solutions ("mordants") usually before, but also during or after the actual dyeing process (Cardon 2007). Aluminium salt solutions (alum) were mainly used in this context, but also iron and tin salt solutions (Hofenk de Graaff 2004). The final colour of the silk was influenced by the kind of the metal ions used.

The results of this investigation show that all silk objects from the 18th century dyed with cochineal, weld or brazilwood were treated with alum. Occasionally iron and copper were also identified. Alum was probably obtained from Freienwalde on the river Oder. The alum plant in Freienwalde was owned by the Potsdam military orphanage (Ortloff 1798).

5.2 Blue colours

In 1802 Hermbstädt recommended woad, indigo and Prussian blue for the blue dyeing of wool, cotton and silk (Hermbstädt 1802). Other sources also mention indigo carmine (Saxon blue) and logwood (Haematoxylum campechianum L.) in this context.

Prussian blue was synthesised for the first time by Johann Jacob Diesbach in Berlin around 1706. The pigment was already used frequently at the Prussian court around 1710 (Bartoll & Jackisch 2010). It was also tested as a textile dye in France in the middle and in the second half of the 18th century (Anonymous, 1805). However, the results of this investigation show that the blue coloured silks of Prussian origin from the 18th century were not dyed with Prussian blue. The same is true for indigo carmine – a synthetic product of indigo and sulphuric acid – that has been used in textile dyeing from about the end of the 18th century (Hofenk de Graaff 2004).

Logwood is a native of the Yucatan peninsula and the neighbouring wetlands of Mexico (Hermbstädt 1802, Cardon 2007). Approximately 1800 logwood trees

Table 1: Comparison of dyeing materials mentioned in the historical sources (Hermbstädt 1802, Halle 1765, Jacobsson 1773) with those identified in the Prussian silk objects.

	Mostly recommended in the historical sources	*Identified in Prussian silk*
Blue shades	– indigo or woad (sometimes with addition of madder and orchil for priming) – Prussian blue – Saxon blue (indigo carmine)	– indigo or woad
Red shades	– cochineal – brazilwood (for darker shades with logwood; sometimes with annatto for priming) – safflower (sometimes with annatto for priming) – madder	– cochineal – brazilwood – safflower – mixtures of brazilwood, logwood and indigo
Violet shades	– cochineal + indigo – orchil (sometimes with indigo) – logwood – mixtures of logwood and brazilwood	– orchil – mixtures of orchil and indigo
Yellow shades	– weld – annatto (orange shades) – fustic – turmeric – young fustic – Persian berries – quercitron	– weld
Brown shades	– mixtures of brazilwood, logwood and fustic	– mixtures of logwood and weld
Green shades	– indigo + yellow (weld, sawwort, or dyer's broom, rarely: fustic, quercitron or turmeric), sometimes addition of logwood – indigo carmine + yellow	– indigo + weld – indigo + dyer's broom

were also cultivated on the Antilles (Hermbstädt 1802). Logwood is mostly recommended as an ingredient in recipes for mixed colours such as grey, brown, or violet shades. This was confirmed by the present analysis. Logwood was identified in red and brown shades, but not in pure blue silks of the Prussian collection (compare sections "red colours" and "yellow / brown colours").

Indigo was identified in the three blue silks of the 18th century analysed here by HPLC and Raman spectroscopy (figure 3). Its source could have either been woad (Isatis tinctoria L.) or indigo plants (various Indigofera species). A chemical differentiation of these sources analysing only the dyed textile fibres has not been possible so far (Hofenk de Graaff 2004).

In the 18th century woad was cultivated mainly in Thuringia. In 1802 Hermbstädt recommended the extension of the cultivation of woad in Prussia (Hermbstädt 1802). Frederick II himself supported the Prussian woad industry by founding an award for woad cultivation in 1772–74 (Rödenbeck 1838). However, David stated in his book on dyeing that woad did not play an important role in silk dyeing (David 1855).

In the second half of the 18th century most of the indigo used in Europe probably was derived from indigofera plants (Hofenk de Graaff 2004). They grow in many tropical and subtropical regions (Cardon 2007). In 1802 Hermbstädt reported that most of the indigo was imported from Santo Domingo to Prussia via Bordeaux, Le Havre, Nantes, Marseille, and Hamburg (Hermbstädt 1802). In 1784/85 Prussian merchant ships transported 5.718 pounds of Indigo from Asia to Prussia (Rödenbeck 1838).

5.3 Red colours

The historical sources of the 18th and the beginning of the 19th centuries mainly list cochineal, brazilwood and safflower as red dyestuffs for silk dyeing. Madder is also mentioned, even though it was mostly used for wool and cotton dyeing (Halle 1765, Vitalis 1824).

The optical reflection spectra of the red silk textiles studied here can be divided into three groups that differ in their spectral pattern (figure 4). The groups represent silk dyed with cochineal, brazilwood and safflower respectively, as was determined by further analysis using HPLC.

All red damasks from the 18th and the first half of the 19th centuries of the Prussian collection were dyed with cochineal (12 red damasks were analyzed; compare figure 2a). Various species of scale insects – such as kermes, cochineal, or Kerria lacca – produce anthraquinone dyes useful for silk dyeing (Caron 2007). In the 18th century the American cochineal (Dactylopius coccus Costa) from Mexico and South America dominated the European market. In earlier centuries a species from Central Europe (Porphyrophora polonica L. or Polish Cochineal or "Johannisblut") was used for dyeing too. However, already in 1736 Johann Leonhard Frisch – scholar in the field of silk production and colourants in Berlin – complained that the knowledge of the use of this local insect had been lost and that the cochineal had to be bought

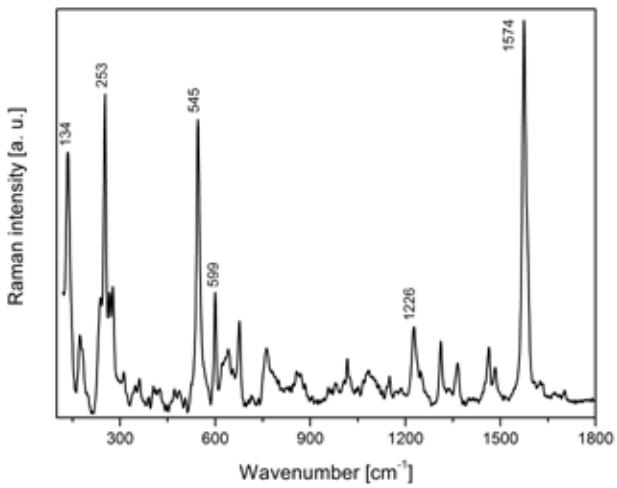


Figure 3: Raman spectrum of indigo on silk measured directly in the blue areas of the brocaded lampas from the „Cammer coleur de Rose" (compare figure 2d) using an excitation wavelength of 785 nm.

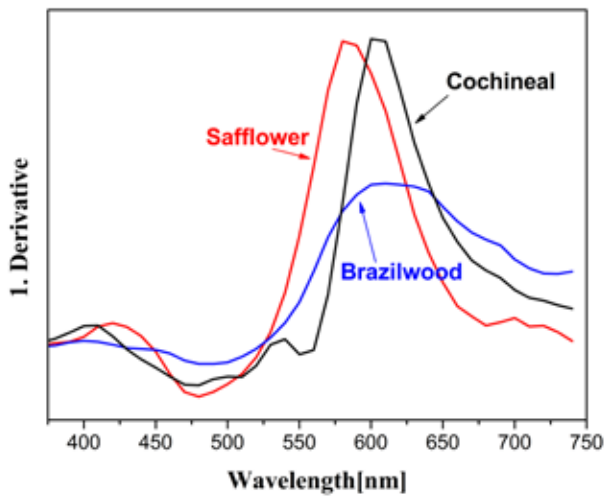


Figure 4: Typical optical reflection spectra (first derivative) of red silks of the Prussian collection. (Safflower and brazilwood: compare figure 2c; cochineal: red damask, inventory number: G.6 IX108, Girard and Michelet, Berlin; 1763).

abroad (Frisch 1736). The composition of the colourants of the red silk analysed here (in general a low content of kermesic and flavokermesic acid in relation to the content of the main colourant carminic acid) also points to the use of American cochineal in Prussian silk dyeing of the 18th century (figure 5) (Wouters & Verhecken 1989, Serrano et al. 2011, Stathopolou et al. 2013).

Aluminium was detected with XRF analysis in all silk objects of the 18th century dyed with cochineal. Therefore, it is very likely that alum was used as a mordant. The use of tin or arsenic compounds as mentioned occasionally in the historical literature (von Pfeiffer 1780, Jacobsson 1773) can be excluded for the objects of the 18th century Prussian collection.

Ellagic acid was identified in all red damasks of the 18th century dyed with cochineal (figure 5). Its source is most likely gallnuts. In the second half of the 18th century gallnuts were imported from the eastern Mediterranean (the Levant). In 1765 Frederick II permitted the import from "Mussul, Smyrna and Aleppo" (Rödenbeck 1838).

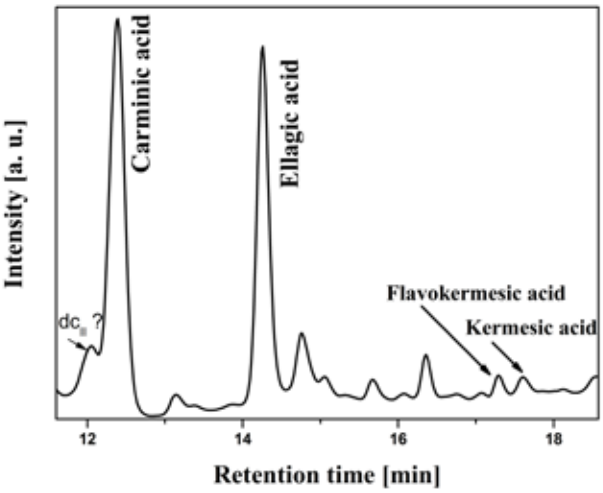


Figure 5: HPLC chromatogram (detected at 254 nm) of a red damask from the New Palace, Potsdam Sanssouci (probably Berlin, around 1765, inventory number: G.1E IX27).

The addition of gallnuts was part of many recipes in silk dyeing especially of those dealing with cochineal. The physical properties of silk can thus be altered, particularly adding weight. This effect was well known in the 18th century (Halle 1765). Dye factories that used gallnuts were therefore occasionally accused of being acquisitive (Hellot 1765). In 1766 Frederick II prohibited the use of gallnuts and other materials assigned to increase the weight of silk (Schmoller & Hintze 1892). Demonstrably, the Prussian dyers did not stick to this order in the case of the red damasks. The reason for this "offense" was probably not acquisitiveness – gallnuts were only used in the case of dyeing with cochineal – but rather due to dyeing techniques. The tanning agents of the gallnuts can influence the dyeing process in a positive way. For example, they can bind iron ions – which are always present for example in the water used – that might otherwise interfere with the dyeing process (Golikov 2001).

The use of gallnuts, which had thus already been discredited in the 18th century, decreased more and more during the 19th century. Therefore the damasks of the 19th century studied here, tend to contain less or no ellagic acid. This finding can be used to make a first assessment if red damask dates from the 18th or the 19th century. The dating of the decorative silks is an important task, because they were often renewed with the same pattern and technique due to their fragile nature.

After about 1860, cochineal was increasingly replaced by synthetic dyes. These substances can also be used for a relative dating (terminus post quem) of many objects, because in most cases, the date of their first production or product placement is known. For example, the synthetic dye Safranin was identified here in four cases in red wall coverings. The dye was patented in 1859 (Schultz & Julius 1897). Thus it could be proven that these silks were copies produced after 1859.

Brazilwood and safflower were used for the various shades of red in the brocaded fabrics (compare figure 2b–2d; figure 6). Trees with soluble redwoods, the brazilwoods, grow in many parts of Asia (e.g. sappanwood) and America (e.g. pernambuco) (Cardon 2007). According to Jacobsson, brazilwood was imported to

Figure 6: Brocaded satin with chrysanthemum pattern from the bedrooms of the prince's chambers in the New Palace, Potsdam Sanssouci (Berlin; around 1765, inventory number: G.24 IX3418). Photo: W. Pfauder SPSG
Identified dyestuff: yellow: weld; red shades: mixtures of brazilwood, logwood, weld, indigo; brown: weld and logwood; green shades: mixture of indigo and weld (light green) or dyer's broom (dark green); violet: orchil and indigo.

a) b)

Figures 7 a, b: Brocaded lampas from the "Jagdkammer" (hunting chamber) of the New Palace, Potsdam Sanssouci (Brothers Baudouin and sons, Berlin; around 1765; inventory number G.14A IX3628). The upper part of the silk was always covered from daylight, while the lower part was always exposed to it. Photos: W. Pfauder SPSG; **a)** visible light, **b)** UV light.

Europe from Brazil via Lisbon, England, and Holland in the 18th century (Jacobsseon 1773). Pernambuco wood had the best reputation. The Antilles and Japan were also sources for brazilwood. For example, in 1784/85 Prussian merchant ships of the "Asian company of Emden" brought 32.300 pounds of "Siapanholz" (Japan wood, brazilwood) from Asia to Prussia (Rödenbeck 1838). To date, it is hardly possible to analytically distinguish the various types of brazilwood species that were used for dyeing (Hofenk de Graaff 2004).

Brazilwood was always used with alum mordant in the textiles studied here. In some fabrics (for example figure 2b, figure 6) quite complex mixtures of brazilwood and other dyestuff yielded various colour shades from light pink to a dark reddish brown. An exquisite example is the wall covering with a chrysanthemum pattern from the New Palace, Potsdam Sanssouci (figure 6). The dark red shades were produced using a mixture of brazilwood, logwood and indigo. In addition, the lighter reds contain weld. Evidently, the Prussian silk dyers were experienced enough to handle quite complicated mixtures. Corresponding recipes can be found in the sources of the 18th century. For example, a famous colour named "Pompadour" was produced dyeing the silk with brazil- and logwood on a ground of weld (Cardon 2007).

The pink and orange shades in the brocaded lampas of the „Cammer coleur de Rose" (figure 2d) and the hunting chamber of the New Palace, Potsdam Sanssouci (figures 2c and 7a, b) were produced using safflower (Carthamus tinctorius L.). The distribution of safflower in a textile can be made visible under UV light illumination because of its bright orange fluorescence (figure 7b).

The annual spiny safflower plant has been cultivated in the eastern Mediterranean from earliest antiquity (Cardon 2007). The flower heads contain yellow and red colourants. Safflower is a direct dye used without mordant. According to Hermbstädt, safflower is an exquisite and indispensable red dyestuff in silk dyeing (Hermbstädt 1802). In 1772 and 1774 Frederick II awarded a prize for the cultivation of safflower in Prussia (Rödenbeck 1838). All the same, in 1802 Hermbstädt reported that there was still little effort in the cultivation of safflower in Prussia (Hermbstädt 1802). Therefore, most of the safflower had to be imported to Prussia from Egypt, the Levant, Indonesia or Thuringia (Hermbstädt 1802).

Both the main colourants of brazilwood and safflower, brazilein and carthamin respectively, have a poor light fastness. This effect can clearly be observed in the case of the wall covering of the hunting chamber (figure 7a, b). Areas always protected from daylight, for the most part show the original colours, whereas the colours in the areas always exposed to light, appear to have changed a lot over time. The light red shades (safflower) faded, the dark red areas (brazilwood) turned brown. The colour changes must have taken place quite early. In 1786 – not even 20 years after the mounting of the fabric – Nicolai described it as brown chenille (Nicolai 1786).

The light sensitivity of both dyes was well known in the 18th and 19th centuries (Halle 1765, Vitalis 1824). However, the dyers were most likely dependent on brazilwood and even more on safflower in order to create cer-

tain shades of red. The beautiful rose colour of the wall covering from the „Cammer coleur de Rose“ of Frederick II in the New Palace, Potsdam is such an example. In this context Pfeiffer noted in 1780 that colours such as “ponceau, incarnate or cherry” cannot be created in silk using cochineal; safflower has to be used instead (von Pfeiffer 1780).

5.4 Violet colours

The recipes of the 18th century distinguish between genuine and false violet. According to Jacobsson the colour violet is either obtained using indigo and cochineal (genuine violet) or using orchil (false violet). Logwood and brazilwood were used too. A broad palette of violet and purple shades became available through mixing the ingredients mentioned above (Jacobsson 1773).

The fabric with chrysanthemum pattern (figure 6) is the only one in the collection with violet shades. As can be seen from the HPLC analysis (figure 8a, b) mixtures of orchil and indigo were used to produce these shades. No mordant was added.

Orchil is a dyestuff extracted from various lichen species belonging to the genera Roccella and Ochrolechia. The lichens grow, amongst others, on the rocks of the Mediterranean coasts, the Atlantic coasts of England, France and Portugal or in Scotland and Norway (Hofenk de Graaff 2004).

According to Pfeiffer the best orchil called “Kräuter Orseille” came from the Canaries around 1780 (von Pfeiffer 1780). In 1802 Hermbstädt mentioned an excellent orchil dyestuff manufactured in Italy (Hermbstädt 1802).

As in the case of brazilwood and safflower, orchil colourings are very light sensitive. This again was already known in the 18th century. Though in 1780 Pfeiffer praised the beauty of the orchil colour, he also complained about its bad durability. He stated that weak acids or the “bare air” cause this colour to fade and recommended keeping the dyed silk enclosed in order to preserve the colour (von Pfeiffer 1780).

5.5 Yellow / brown colours

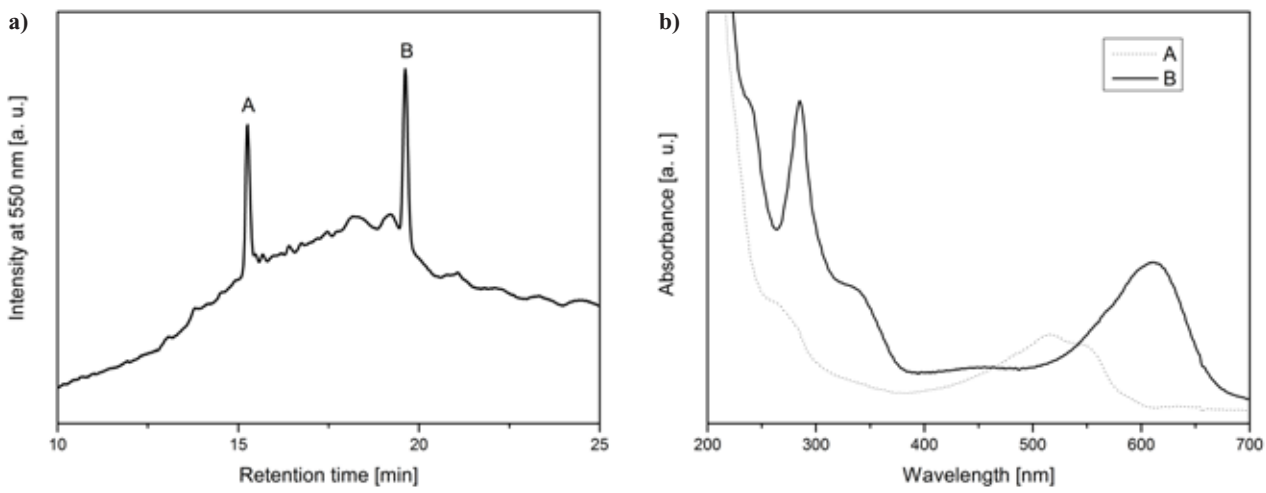
Weld (Reseda luteola L.) was mostly recommended for yellow silk dyeing in the historical sources of the 18th century (Jacobsson 1773). Furthermore, annatto (Bixa orellana L.), fustic (dyer’s mulberry, Chlorophora tinctoria L.) and turmeric were mentioned in the context of orange shades or mixtures (Hermbstädt 1802, Halle 1765, Jacobsson 1773). Persian berries were less favoured because of the poor light fastness of their colour. Sawwort (Serratula tinctoria L.) and dyer’s broom (Genista tinctoria L.) were mostly used together with indigo for greens (Halle 1765).

All yellow silk objects of the 18th century analysed here (three plain coloured silks, four brocaded silks as for example in figure 6) contain the flavones luteolin and apigenin. The dye plants weld, dyer’s broom, and sawwort are likely to be possible sources of these compounds, bearing in mind region and time of use (Cardon 2007). Dyer’s broom can easily be distinguished from the other two, because, in addition, it contains the isoflavone genistein or its glycosides respectively. It was not used for the yellow silk examined here.

The silks of this collection were most likely dyed with weld, even though the use of sawwort – especially in mixtures with weld – cannot be excluded definitely in many cases. Both dyestuffs only differ in minor compounds that are difficult to detect especially for aged samples and if – as usual – only small amounts of sample are available (Hofenk de Graaff 2004, Peggie et al. 2008, Lech et al. 2014).

Weld was already identified in French silk textiles of the 18th century (Ishii & Saito 2007). According to Hermbstädt weld originally came from France, but was also cultivated in other places such as in the state of Brandenburg (Hermbstädt 1802). Weld was therefore, among the few dyers’ resources that did not have to be imported to Prussia. Alum was mostly used as a mordant for dyeing with weld. Aluminium was detected using XRF here in all samples dyed with weld.

Most recipes of the 18th century recommended mixtures of brazilwood, logwood, and yellow woods



Figures 8 a, b: HPLC analysis of the violet threads of the brocaded satin with chrysanthemum pattern (compare figure 6).
a) Chromatogram detected at 550 nm with two major peaks (A, B)
b) Optical absorption spectra corresponding to the peaks A (spectrum of an orcein, the main colouring matter of orchil) and B (spectrum of indigotin, the main colouring matter yielded from indigofera plants or woad).

for brown shades in silk (von Pfeiffer 1780, Halle 1765, Jacobsson 1773, David 1855). Mixtures of weld and gallnuts can also be found in this context (Hermbstädt 1830).

The brown shades in the fabric with the chrysanthemum pattern (figure 6) were composed using logwood and weld with an alum mordant. In the case of darker shades, iron salts were added.

5.6 Green colours

According to the handbook of silk dyeing from 1855, there was no important green dyestuff available. The green colour had to be created by mixing yellow and blue (David 1855). In a first step the silk was usually dyed with a yellow dye. That was typically weld, but Halle also recommended sawwort and dyer's broom as the yellow component in green dyeing (Halle 1765). In a second step the silk was dyed with indigo. In some cases logwood and yellow woods were also added depending on the shading one wanted to create (von Pfeiffer 1780, Halle 1765).

The green silk textiles from the 18th century studied here (one damask, two brocaded silks; compare figure 2d and figure 6) were dyed using indigo and a yellow dyestuff. For the damask and the lampas (figure 2d) this was weld. The green shades in the wall covering with the chrysanthemum pattern from the New Palace in Potsdam (figure 6) contain two yellow dyes. Weld was used for lighter greens, dyer's broom for darker colours. Again, this "fine tuning" of the shades through using different yellow components can be seen as evidence of the craftsmanship of the Prussian silk dyers.

6 Summary

The Prussian silk industry – including the silk dyeing – developed rapidly under the reign of Frederick II. Silk dyers from various European countries such as France, Italy, Holland or Switzerland were employed in Berlin and Potsdam. The immigrant dyers were supposed to pass their knowledge on to local craftsmen.

A large number of original silk textiles from the 18th century have been preserved in the collection of the Prussian Palaces and Gardens Foundation. For the first time this collection could also be studied in detail using scientific methods. Dyestuff analysis was performed on 36 objects. This offered a deep insight into the praxis of the Prussian silk dyeing of this period.

The Prussian palette of dyestuff corresponds largely with the written historical sources of the 18th century. This is especially true for the local works written by Hermbstädt, Halle and Jacobsson. The Prussian dyers did not use all materials mentioned in these books, but those that were found to be most suitable.

Cochineal, indigo and weld – all very suitable and relatively lightfast dyes for silk – were mostly used for plain red, blue, and yellow colours by the Prussian dyers. Alum was always used as a mordant for cochineal and weld. A mix of colour consisting of indigo and weld or dyer's broom was identified in green silk textiles. Brown shades were achieved through mixing weld and logwood. These mixtures were often "fine tuned" and quite complex and can be seen as a proof of the craftsmanship of the Prussian silk dyers. This also holds true for the red shades of the colourful patterned fabrics from rose, violet and orange to dark red.

However, for these red shades, "false" dyestuff sources – namely brazilwood, safflower and orchil – with poor light fastness were used by the dyers in otherwise high-quality fabrics. Today many objects in the Prussian collection dyed with these dyestuff sources appear brownish or faded. The problems concerning the light fastness of these dyes were known in the 18th century. Nevertheless, these materials – especially safflower but also brazilwood and orchil – were apparently indispensible in order to achieve certain shades of red that were particularly fashionable at that time.

Gallnuts were always added in dyeing the red damasks with cochineal in the 18th century. This was most likely done for reasons of dyeing techniques and not in order to weight the silk. This praxis vanished more and more in the 19th century. Therefore the extent of the use of gallnuts (or the relative concentration of ellagic acid in the HPLC analysis respectively) can be used as a rough dating tool for red damasks.

All the dyestuff used in Prussia – except the yellow dye plants – most likely had to be imported from abroad. Many materials came from far away regions in Asia or Middle and South America. This means that even though Frederick II had succeeded in establishing a powerful silk industry in Prussia, he could not completely fulfil his aim of becoming independent from expensive imports.

7 Acknowledgements

The author is grateful to Susanne Evers, Christa Zitzmann and the colleagues of the department of textile conservation (SPSG) for a pleasant and fruitful cooperation. The author also wishes to thank Christine Fuchs and Steffen Laue (University of Applied Sciences, Potsdam) for stimulating discussions and technical support.

References

Anonymous (1805): *Von dem Berlinerblau, dessen Gebrauch bei der Färberei, und von einer neuen aus dieser Substanz gewonnenen Farbe.* In: Magazin der Handels- und Gewerbekunde vol. 3, iss. 2, 437–458

Bartoll, J., Jackisch, B. (2010): *Prussian Blue – A Chronology of the Early Years.* In: Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung 24, iss 1, 88–102

Bartoll, J. (2007): *Dichromatische Farbfilter – Ein Hilfsmittel bei der Pigmentanalyse und Restaurierung.* In: Restauro, iss 3, 178–181

Cardon, D. (2007): *Natural Dyes: Sources, Tradition, Technology and Science* (Archetype Publications) London, p. 14, 54, 169–181, 264, 274–289, 285, 353, 607–666

David, P. (1855): *Vollständiges Handbuch der Seidenfärberei, theoretisch und insbesondere practisch zum Gebrauch für Färber und Fabrikanten bearbeitet von Philipp David, gelernter Seidenfärber aus Basel* (H. R. Sauerländer) Aarau, p. 114, 145, 177

Evers, S. (2014): Seidenkunst im Spiegel der Raumausstattungen Friedrichs II. in Berlin und Potsdam,

in: Evers S., Zitzmann C., Kuschel, N., Kreibich, S., Bartoll, J.: *Seiden in den preußischen Schlössern. Ausstattungstextilien und Posamente unter Friedrich II. (1740 – 1786). Mit Beiträgen von Petra Raschkewitz und Friederike Wappenschmidt,* (de Gruyter) Berlin, 3 – 54

Evers S., Zitzmann C., Kuschel, N., Kreibich, S., Bartoll, J. (2014): *Seiden in den preußischen Schlössern. Ausstattungstextilien und Posamente unter Friedrich II. (1740 – 1786). Mit Beiträgen von Petra Raschkewitz und Friederike Wappenschmidt*, (de Gruyter) Berlin

Fidicin, E. (1858): *Die Territorien der Mark Brandenburg, Theil II, Die Stadt und Insel Potsdam*, (Verlag von J. Guttentag) Berlin, 134 – 135

Frisch, J. L. (1736): *Beschreibung von allerley Insecten in Teutschland, vol 5*, (Nicolai) Berlin, 10

Golikov, V. (2001): *The Technology of Silk Dyeing by Cochineal. III. The Experimental Investigation of the Influences of pH, Water Quality, Cream of Tartar and Oak Galls.* In: Dyes in History and Archaeology 16/17, 21 – 33

Halle, J. S. (1762): *Werkstäte der heutigen Künste, oder die neue Kunsthistorie, vol. 2.* (Johann Wendelin Halle und Johann Samuel Halle) Brandenburg and Leipzig, 216, 385 – 387

Halle, J. S. (1765): *Werkstäte der heutigen Künste, oder die neue Kunsthistorie. vol. 4,* (Johann Wendelin Halle und Johann Samuel Halle) Brandenburg and Leipzig, 273 – 292

Hellot, J. (1765): *Des Herrn Hellots Färbekunst oder Unterricht Wolle und wollene Zeuge zu färben, zweyte Auflage, welcher eine Nachricht von der Seidenfärberey beygefügt ist,* (Richterische Buchhandlung) Altenburg, 376

Hermbstädt, S. F. (1802): *Grundriß der Färbekunst oder allgemeine theoretische und praktische Anleitung zur rationellen Ausübung der Wollen-, Seiden-, Baumwollen- und Leinenfärberey; so wie der damit in Verbindung stehenden Kunst, Zeuge zu drucken und zu bleichen: nach physikalisch-chemischen Grundsätzen und als Leitfaden zu dem Unterrichte der inländischen Färber, Zeugdrucker und Bleicher auf allerhöchsten Befehl entworfen,* (Nicolai) Berlin and Stettin, p. 31, 352, 363 – 364, 376 – 377, 382, 384, 397, 512, 566, 873

Hermbstädt, S. F. (1830): *Grundriß der Technologie; oder Anleitung zur rationellen Kenntniß und Beurtheilung derjenigen Künste, Fabriken, Manufakturen und Handwerke, welche mit der Kameral= und Policeywissenschaft, so wie der Landwirthschaft in nächster Verbindung stehen,* (G. Reimer) Berlin, 316

Hofenk de Graaff, J. H. (2004): *The Colourful Past – Origins, Chemistry and Identification of Natural Dyestuffs,* (Abegg-Stiftung and Archetype Publications), p. 11, 16, 35 – 41, 147, 214, 240, 257, 259, 275

Ishii, M., Saito, M. (2007): *HPLC analysis of natural yellow dyes in 18th century French silk textiles.* In: Bunkazai hozon-syuhuku gakkaisi 52, 37 – 52

Jacobsson, J. K. G. (1773): *Schauplatz der Zeugmanufacturen in Deutschland – Beschreibung aller Leinen= Baumwollen= Wollen= und Seiden = Arbeiten, wie sie in den Königlich=Preußischen und Churfürstlich=Brandenburgischen Landen verfertigt werden, vol. 1,* (August Mylius) Berlin, 305 – 306, 486 – 554

Jacobsson, J. K. G. (1781 – 1795): *Technologisches Wörterbuch, alphabetische Erklärung aller nützlichen mechanischen Künste, Manufakturen, Fabriken und Handwerker*, (Nicolai) Berlin and Stettin

Krünitz, J. G. (1773 – 1858): *Oekonomische Encyclopädie oder allgemeines System der Staats-, Stadt-, Haus- und Landwirthschaft in alphabetischer Ordnung.* 242 volumes, Berlin

Lech, K., Witkoś, K., Jarosz, M. (2014): *HPLC–UV–ESI MS/MS identification of the color constituents of sawwort (Serratula tinctoria L.).* In: Anal Bioanal Chem, 3703 – 3708

Martin, W. (1989): *Manufakturen im Berliner Raum seit dem ausgehenden 17. Jahrhundert,* (Gebr. Mann Verlag) Berlin, 169 – 173

Nicolai, Ch. F. (1769): *Beschreibung der Königlichen Residenzstädte Berlin und Potsdam und aller daselbst befindlicher Merkwürdigkeiten,* (Friedrich Nicolai) Berlin, 309 – 310

Nicolai, Ch. F. (1786): *Beschreibung der Königlichen Residenzstädte Berlin und Potsdam, aller daselbst befindlicher Merkwürdigkeiten und der umliegenden Gegend, third edition,* (Friedrich Nicolai) Berlin, 514, 1242

Ortloff, J. A. (1798): *Handbuch einer allgemeinen Statistik der Königlich Preußischen Staaten. Erste Abteilung,* (Walthersche Buchhandlung) Erlangen, 55 – 56

Peggie, D. A., Hulme, A. N., McNab, H., Quye, A. (2008): *Towards the identification of characteristic minor components from textiles dyed with weld (Reseda luteola L.) and those dyed with Mexican cochineal (Dactylopius coccus Costa).* In: Microchimica Acta 162, 371 – 380

Pfeiffer, J. F. von (1780): *Die Manufacturen und Fabricken Deutschlands nach ihrer heutigen Lage betrachtet und mit allgemeinen Vorschlägen zu ihren vorzüglichsten VerbesserungsMitteln begleitet, vol. 1,* (Barrentrapp Sohn und Wennet) Frankfurt am Main, 341 – 375, 372 – 375

Rödenbeck, K. H. S. (1838): *Finanzsystem Friedrichs des Großen in Bezug auf Fabrikwesen, Handel und Landwirtschaft,* (Verlag der Plahnschen Buchhandlung) Berlin, p. 216 – 217, 327, 405, 406

Römpp Chemie Lexikon (1992), vol. 5, ninth edition (Georg Thieme Verlag) Stuttgart, 4095

Schmoller, G., Hintze, O. (1892): *Die Preußische Seidenindustrie im 18. Jahrhundert und ihre Begründung durch Friedrich den Großen, vol. 1,* (Verlag von Paul Parey) Berlin, p. 35, 75 – 76, 298, 401, 434, 481

Schultz, G., Julius, P. (1897): *Tabellarische Übersicht der im Handel befindlichen künstlichen organischen Farbstoffe,* (Gaertners Verlagsbuchhandlung) Berlin, 183

Serrano, A., Sousa, M. M., Hallett, J., Lopes, J. A., Oliveira, M. C. (2011): *Analysis of natural red dyes (cochineal) in textiles of historical importance using HPLC and multivariate data analysis.* In: Anal Bioanal Chem 401, 735 – 743

Stathopoulou, K., Valianou, L., Skaltsounis, A-L., Karapanagiotis, I., Magiatis, P. (2013): *Structure elucidation and chromatographic identification of anthraquinone components of cochineal (Dactylopius coccus) detected in historical objects.* In: Analytica chimica acta 804, 264 – 272

Vitalis, J. B. (1824): *Lehrbuch der gesammten Färberei auf Wolle, Seide, Leinen, Hanf und Baumwolle,* (Bernh. Fr. Voigt) Ilmenau, 168, 222

Wouters, J., Verhecken, A. (1989): *The coccid insect dyes: HPLC and computerized diode-array analysis of dyed yarns.* In: Studies in Conservation 34, 189 – 200

Wouters, J., Verhecken, A. (1989): *The Scale Insect Dyes (Homoptera: Coccoidea). Species Recognition by HPLC and Diode-Array Analysis of the Dyestuffs.* In: Annls Soc. ent. Fr. (N.S.) 25, 393 – 410

Corresponding author:
Jens Bartoll (j.bartoll@spsg.de)

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 Egel[1], Angela Mitschke[2], Toralf Gabsch[3], Ina Reiche[1]

[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 Lehmskulpturen, 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 Kunstschätze, unter anderem Wandmalereifragmente, Lehmskulpturen, 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 ($2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$) oder Bleiweiß (als basisches Bleicarbonat: $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$), welche hauptsächlich auf Wandmalereien des östlichen Turfan Gebietes zu beobachten sind und deren Verwendung dementsprechend auf einen östlichen Einfluss zurückzuführen ist.

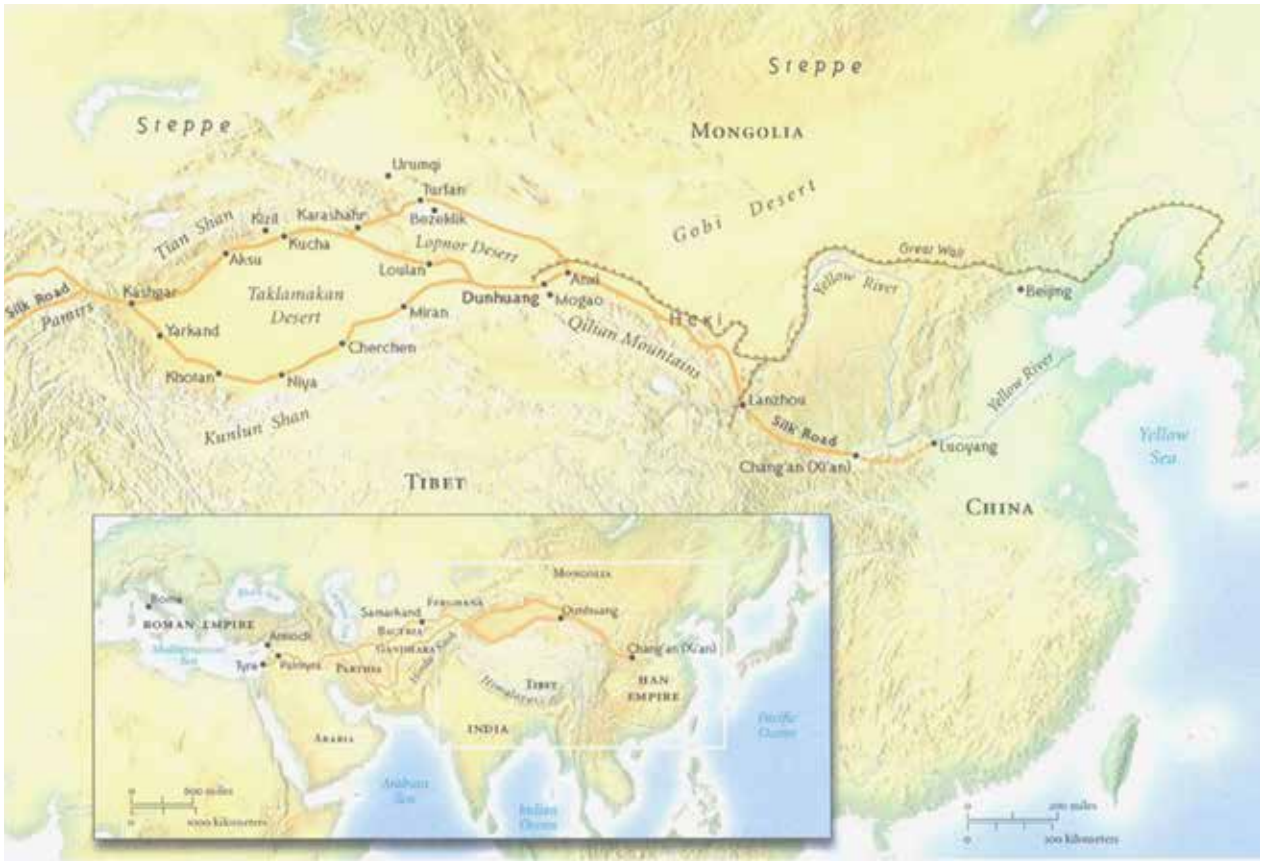


Abb. 1: Die Routen der Seidenstraße um die Taklamakan Wüste herum. Als nördliche Seidenstraße wird die Route zwischen Kashgar und Anxi bezeichnet.

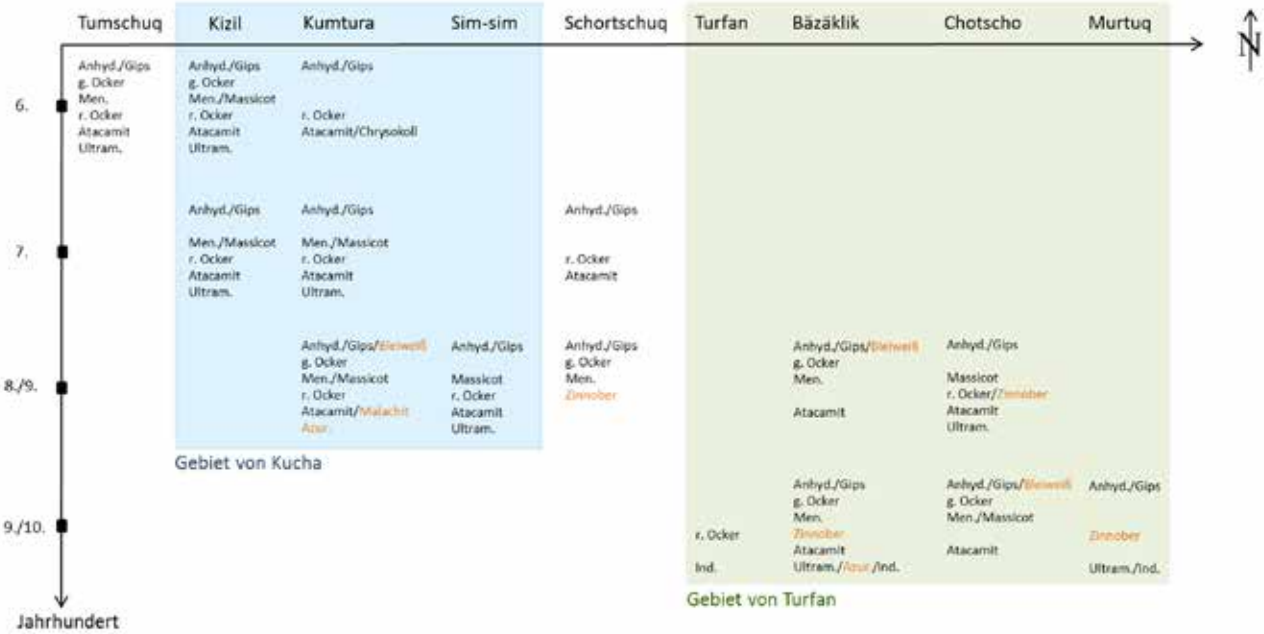


Abb. 2: Farbmittel, welche von Riederer (1977) identifiziert wurden, dargestellt in Abhängigkeit des geografischen Raumes und der zeitlichen Entstehung der untersuchten Wandmalerei. Die in blau markierten Tempelanlagen befinden sich in der Region von Kucha, die in Grün gekennzeichnet, im östlicheren 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 gelegenen 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.

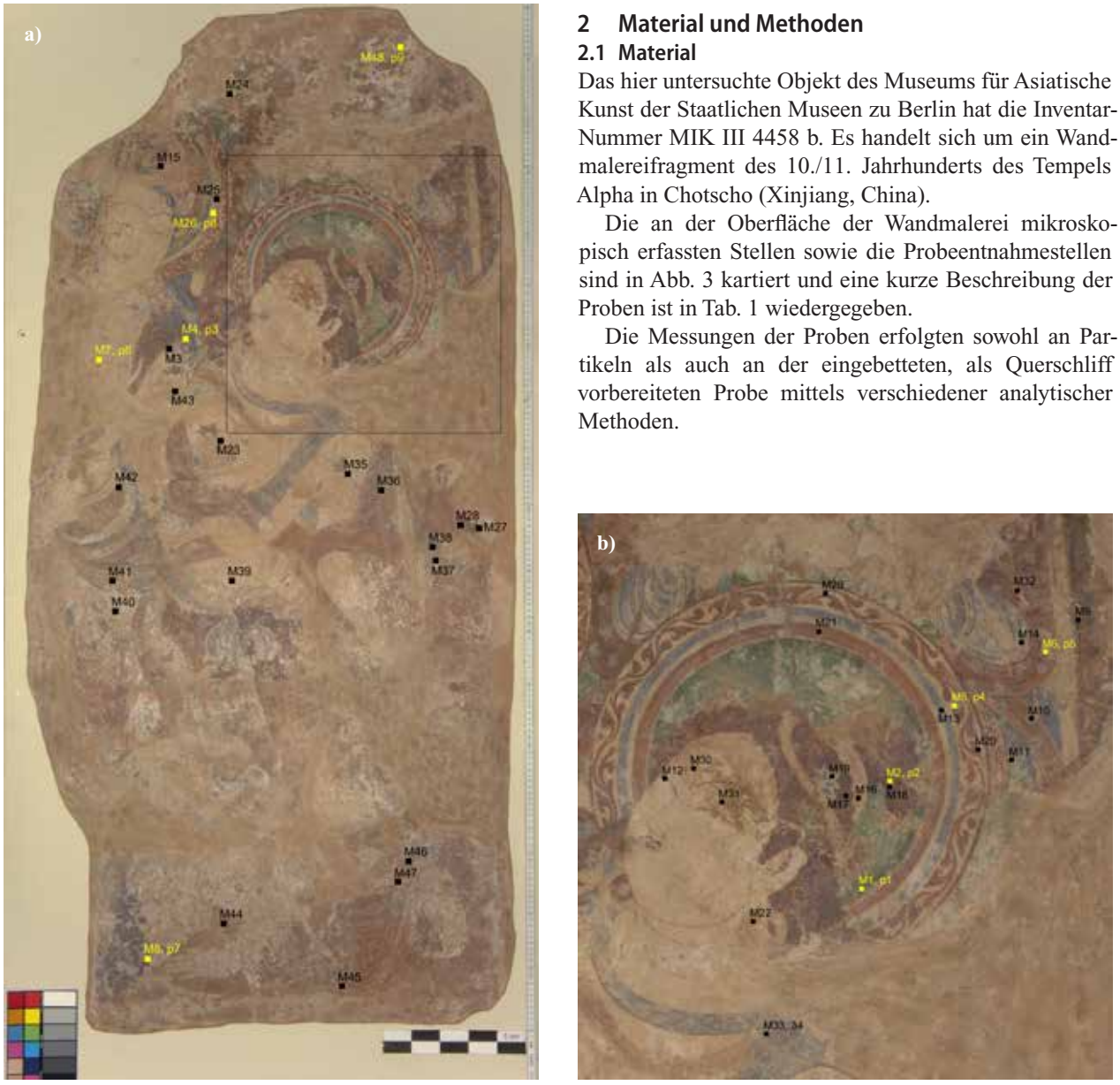


Abb. 3: Fragment III 4458 b, Kartierung der mikroskopisch erfassten Punkte (in Schwarz) und der Probeentnahmestellen in Gelb. Die Stellen, die sich im markierten Bereich befinden, sind in Abb. 3b kartiert.

2.2 Methoden

2.2.1 Mikroskopie

Die Wandmalereioberfläche, 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 – 500 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 energiedispersiver 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 (×50, ×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° – 73°, und zwar kontinuierlich 1,2°/Minute mit einem Goniometervorschub von 0,02°/Sekunde und einer Messzeit von einer Sekunde.

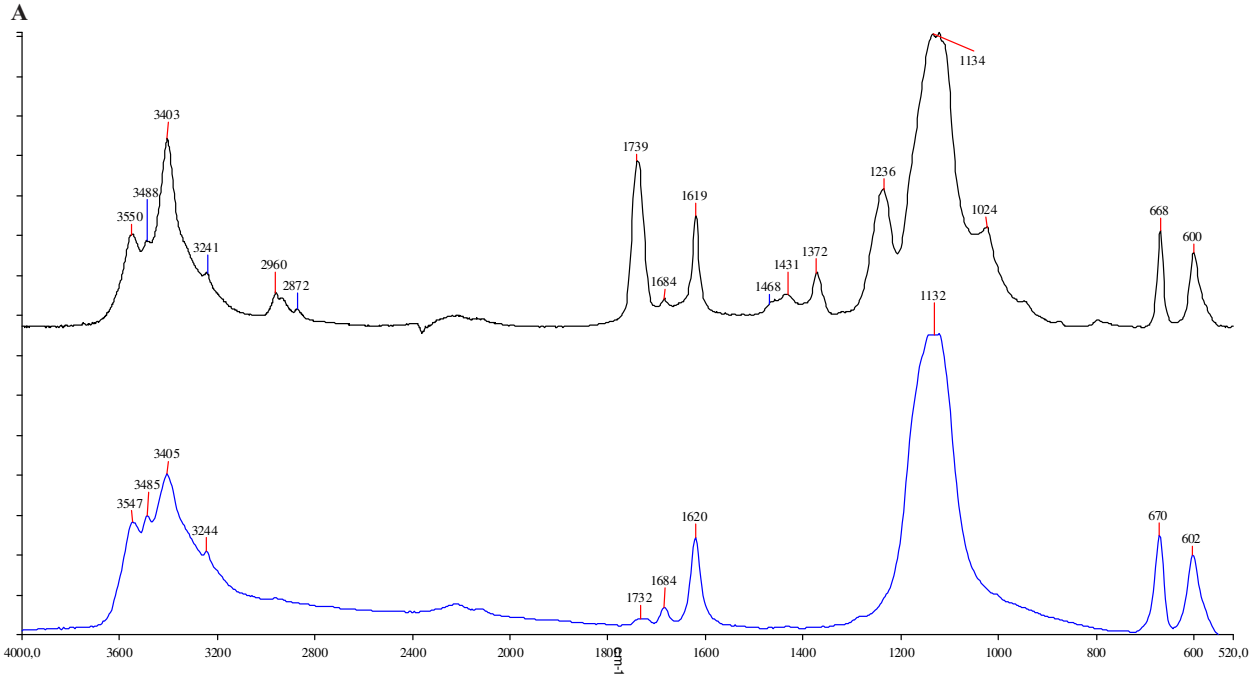


Abb. 4: FT-IR-Spektrum der Grundierung der Probe p2 (oben) mit Referenzspektrum des Gips (unten).

3 Ergebnisse & Diskussion

Nach einer umfangreichen mikroskopischen Dokumentation der Wandmalereioberfläche 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 Partikeln 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 ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), Quarz und Calcit ($CaCO_3$).

Bei dem verwendeten Mineral für die Grundierung der Malerei handelt es sich um Gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). 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 $Cu_2Cl(OH)_3$, 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 (α-Fe_2O_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

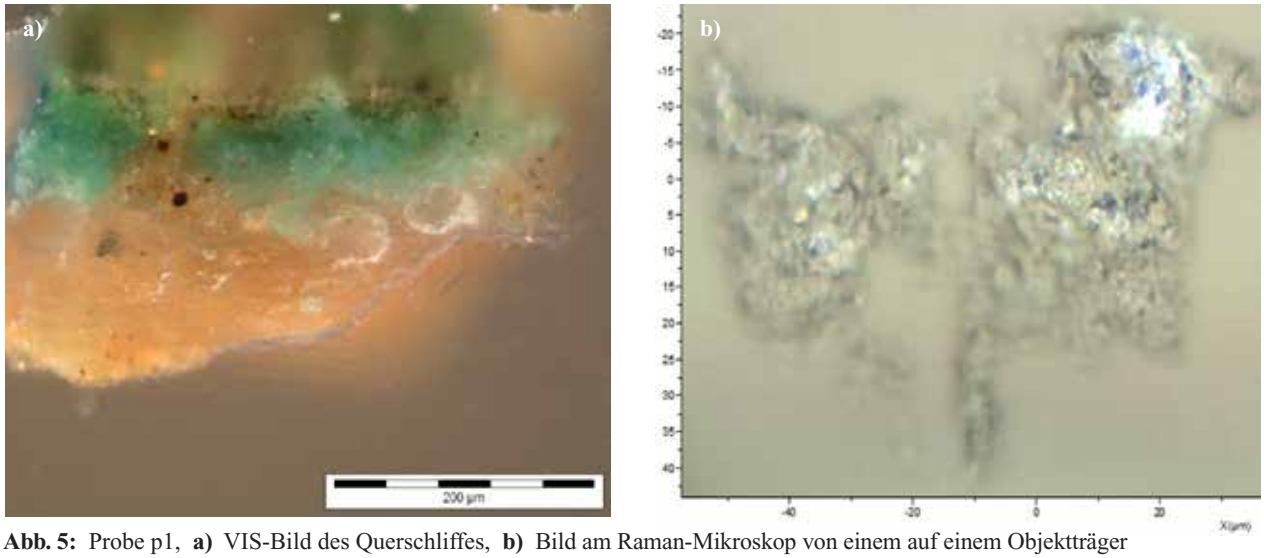


Abb. 5: Probe p1, **a)** VIS-Bild des Querschliffes, **b)** Bild am Raman-Mikroskop von einem auf einem Objektträger zerdrückten grünen Partikels: blaue Einschlüsse sind zu erkennen.

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**

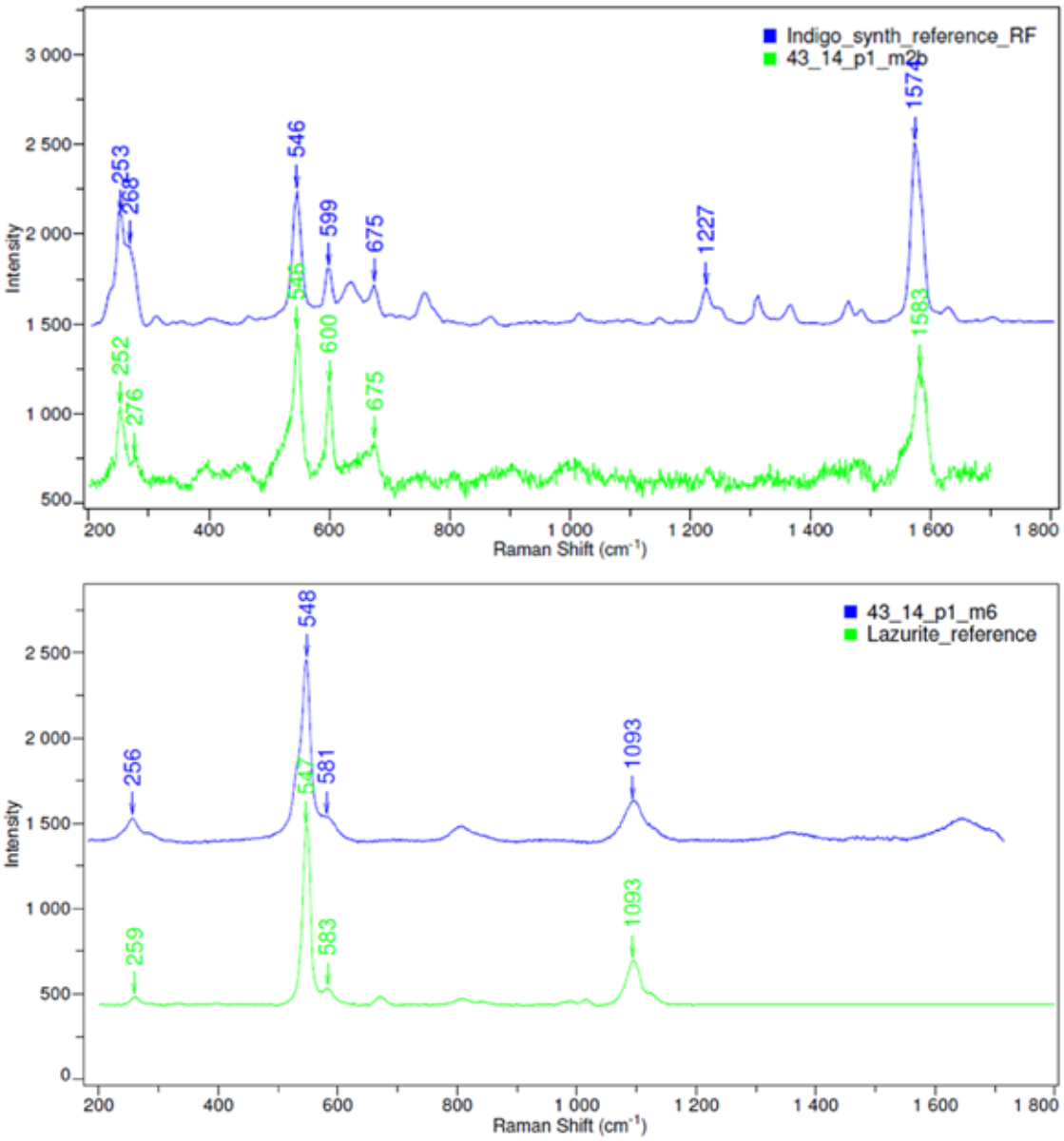


Abb. 6: Raman-Spektren der Probe p1 mit Referenzspektren. Indigo wurde in der grünen Malschicht am Querschliff nachgewiesen (Abb. 5a). Die blauen Einschlüsse, welche in dem zerdrückten grünen Partikel sichtbar sind (Abb. 5b), wurden als Lazurit $(Na, Ca)_8[(Al, Si)_{12}O_{24}](S, SO_4)$, das vorherrschende Mineral des Lapislazuli Gesteins, identifiziert.

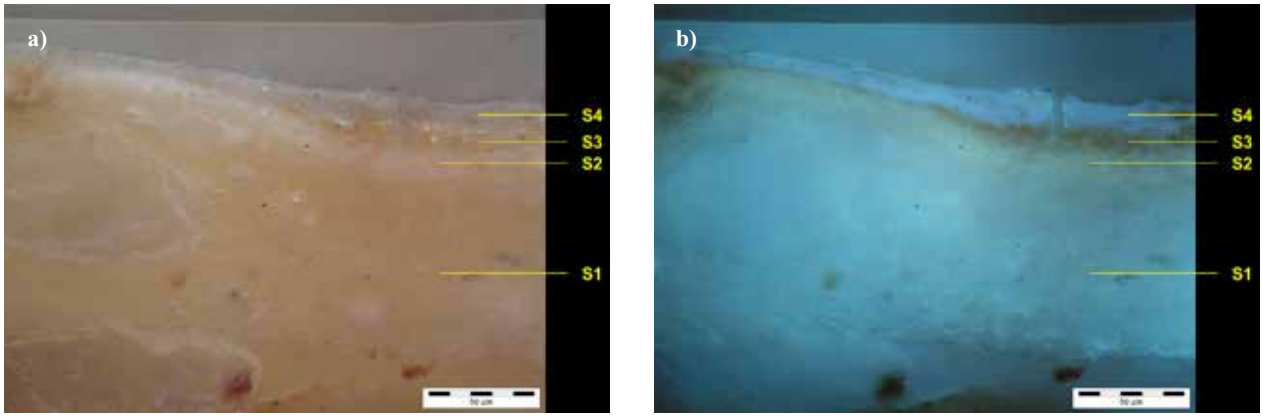


Abb. 7: Querschliff der Probe p6, **a)** VIS- und **b)** UV-Bild mit Schichtenabfolge.

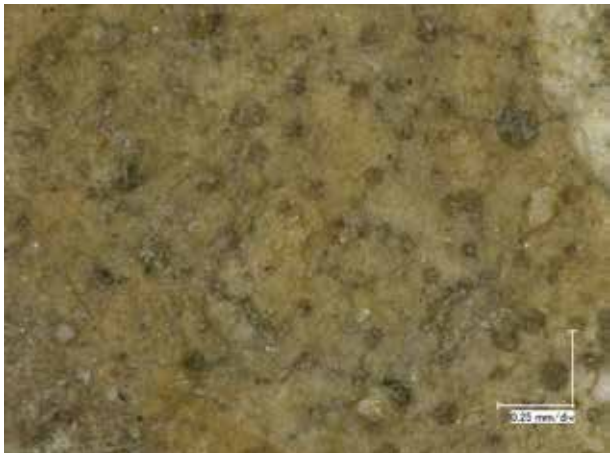


Abb. 8: Mikroskopische Aufnahme des Nimbus-Bereiches.

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.

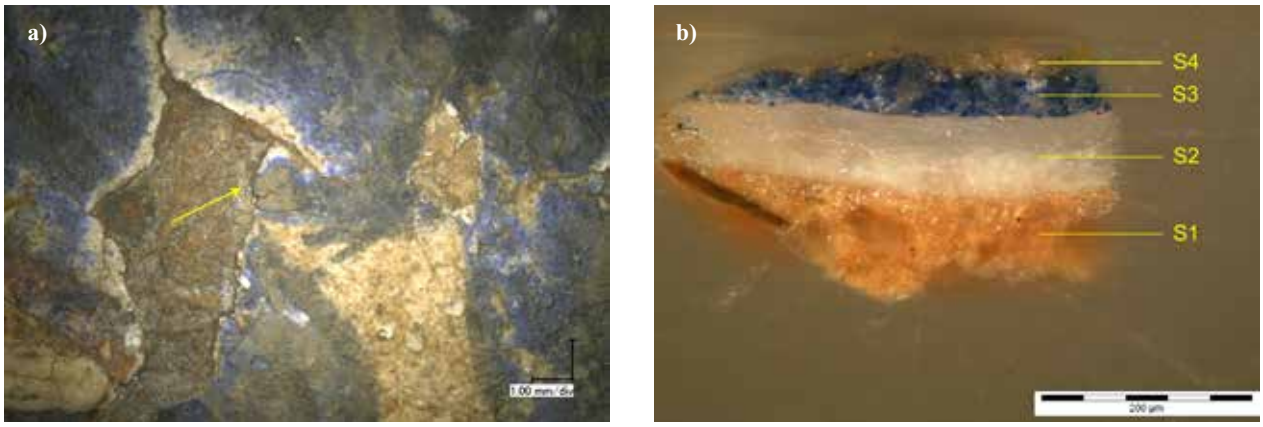


Abb. 9: Probe p3, **a)** Starke Vergrauung der blauen Malschicht, im Bereich der Haare, mit markierter Probeentnahmestelle, **b)** VIS-Bild des Querschliffes mit Schichtenabfolge.

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 FeO(OH), Hämatit Fe_2O_3 und Jarosit $KFe(OH)_6(SO_4)_2$ 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 beobachte Alterung müsste insofern aufgrund einer Reaktion mit einer Säure aufgetreten sein. Verschiedene Quellen für ein saures Umfeld sind vorstellbar:

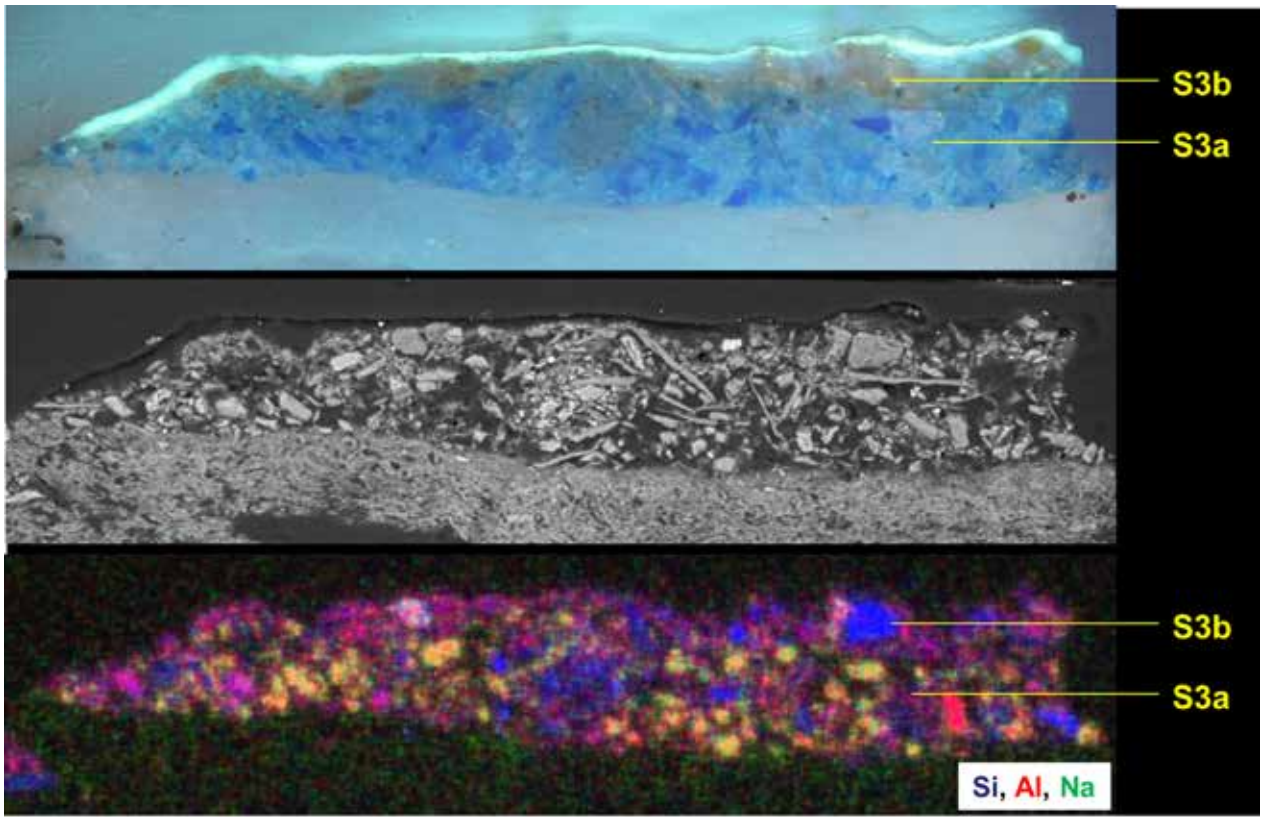


Abb. 10: ESEM/EDX-Analyse der Probe p3, Sekundärelektronenbild (mittig), Verteilungsbild der angegeben Elemente (unten) in Vergleich zum UV-Bild (oben).

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.

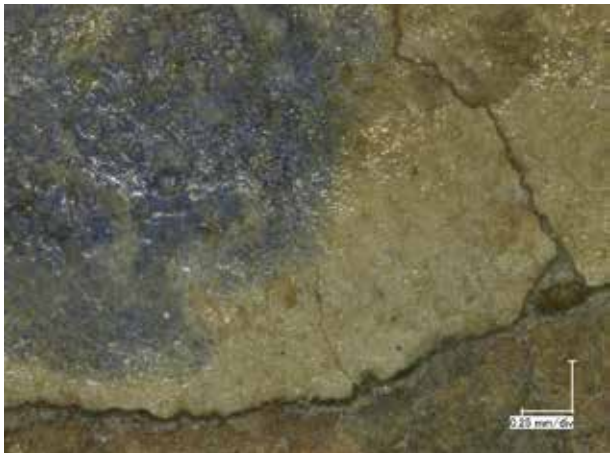


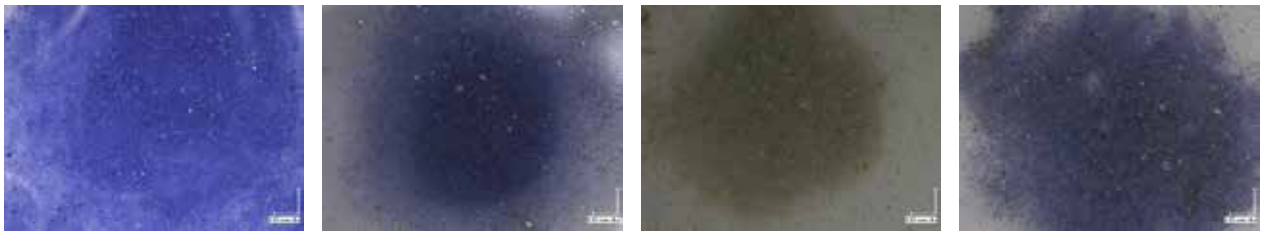
Abb. 11: Mikroskopische Aufnahme einer blauen Fläche des Wandmalereifragmentes (Punkt M10, Abb. 3) mit sichtbarem glänzendem PVAc-Film. Eine Farbveränderung des Blaus ist nicht zu sehen.

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.



a) Destilliertes Wasser **b)** Oxalsäure 0,05 M nach 40 min **c)** Oxalsäure 0,5 M nach 3 min. **d)** Essigsäure 0,5 M nach 40 min.

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: $Na_8A_{l6}Si_6O_{24}C_{l2}$ / 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

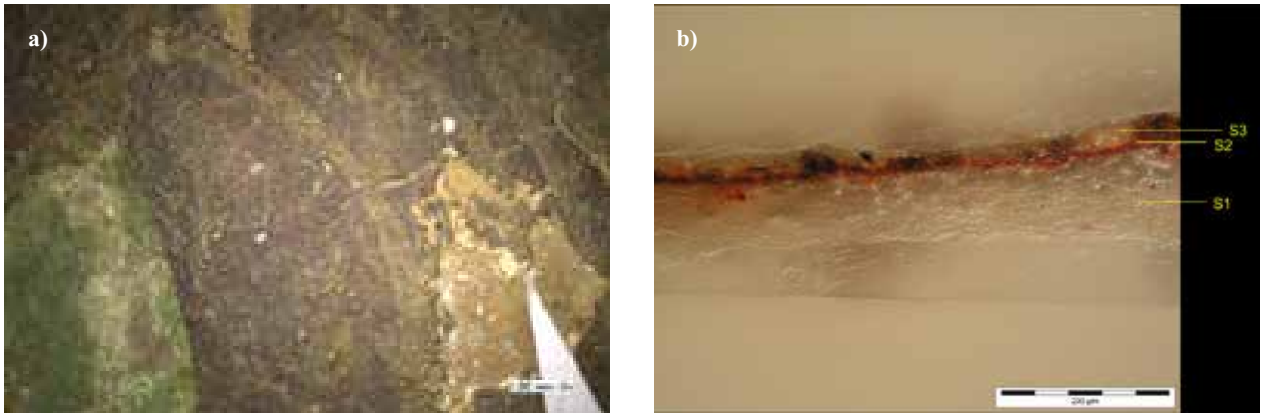


Abb. 13: Probe p2, **a)** Probeentnahmestelle und **b)** VIS-Bild des Querschliffes mit Schichtenabfolge.

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 rotvioletten 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 Streckschwingung 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}

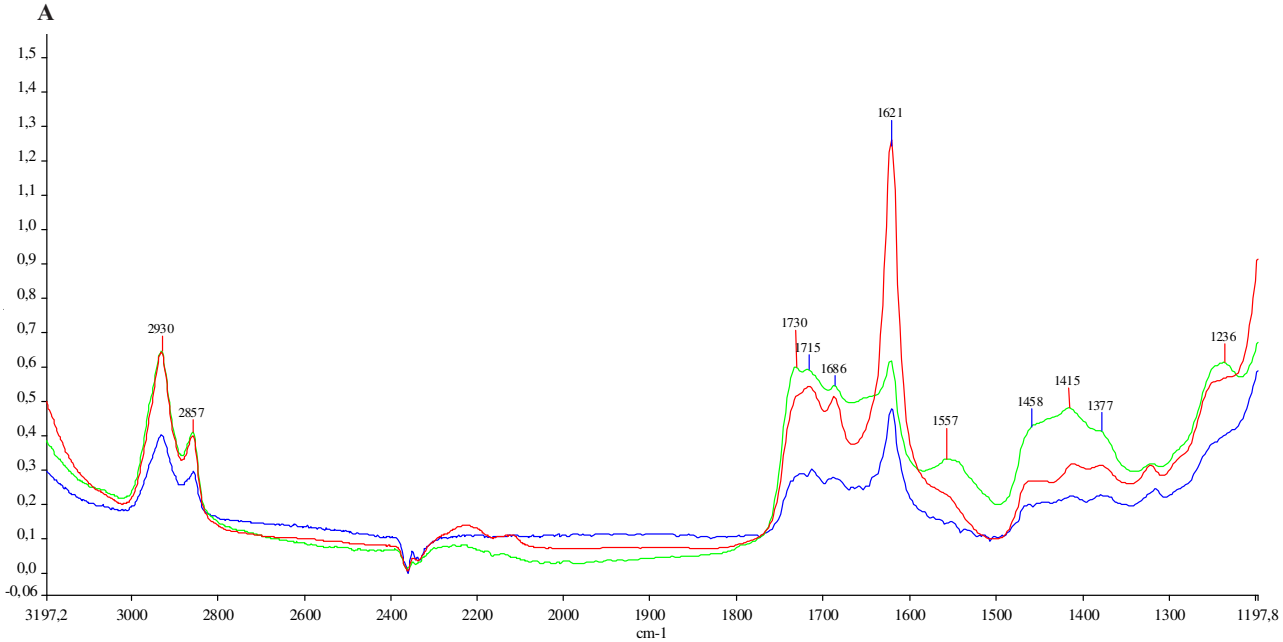


Abb. 14: FT-IR-Spektren einer Lehm- (Probe p1), einer Grundierung- (Probe p1) und einer Malschichtpartikel (Probe p2) im Bereich 3200 – 1200 cm^{-1}, jeweils in Blau, Rot und Grün dargestellt.

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 – 1540 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 (Querschliff, 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 untersuchten 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 (PbO_2), 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(vinyacetate) 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.* Restauro, 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 Ostturkistans.* Beiträge zur Indienforschung, 4, 353 – 423.

Russell-Smith, L. (2005): *Uygur 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)

Die Skulpturen des Triumphkreuzes der Naumburger Moritzkirche – Untersuchungen zur Restaurierungsgeschichte und Kunsttechnologie Teil 1

Dieter Köcher[1]

[1] Skulpturensammlung und Museum für Byzantinische Kunst, Staatliche Museen zu Berlin – Stiftung Preußischer Kulturbesitz

Abstract

The two sculptures of the triumphal cross group from the Moritzkirche in Naumburg are among the most important works of late Romanesque art in the Berlin Skulpturensammlung. The history of the objects and their restoration provides an interesting insight into the mercurial fate of sculptural works. Separated after the Second World War, the Christ figure remained in East Berlin while the Madonna was first exhibited in West Berlin in 1956. Working independently of each other, restorers in east and west went about uncovering the original polychromy. This approach followed a broadly accepted convention of the time which called for artworks to be returned as far as possible to their original medieval appearance.

The sculptural characteristics seen in the works provide an exceptional insight into the working methods of the medieval carver. The extraction of wooden blocks from oak trunks demonstrates a highly economical use of the materials to hand. The artisan carved the blocks from trunks in a specific way which allowed the remaining material to be used for other parts of the triumphal cross. A variety of handling and tool traces are testament to the sculptor's highly individual signature style and the deployment of a remarkable number of different tools.

1 Einführung

Nach langwierigen Verhandlungen erwarben die Königlichen Museen zu Berlin im Jahr 1913 zwei Skulpturen einer ehemaligen Triumphkreuzgruppe (Abb. 1 u. 2). Über die Vorgeschichte der 1899 in der Naumburger St. Moritzkirche entdeckten Werke ist nichts überliefert. Sehr wahrscheinlich wurden sie für die Augustiner-Chorherrenstiftskirche St. Moritz, den romanischen Vorgängerbau der in der Spätgotik umgebauten Moritzkirche geschaffen, was aufgrund der geringen Größe des Bauwerks gelegentlich Anlass zu Zweifeln an diesem Aufstellungsort gab (Pinder 1943, S. 428; Beenken 1939, Anm. 33, S. 157; Fründt / Knuth 1985, S. 16). Ebenfalls zur Diskussion stehen der Ostchor des Naumburger Doms (Beenken 1939, Anm. 33, S. 157) oder das Benediktiner-Kloster St. Georgen (Niehr 1992, S. 324). Tobias Kunz publizierte jüngst auf Basis der wenigen Baubefunde sowie den aus den Grundrissen vor und nach dem Umbau ableitbaren Maßen schlüssige Argumente für eine Aufstellung in der Moritzkirche (Kunz 2012, S. 289–292).

Nach Ankauf und Ausstellung in den Berliner Museen erlitten die beiden Kunstwerke am Ende des Zweiten Weltkriegs ein wechselvolles Schicksal, das sie für fast ein halbes Jahrhundert trennte. In der nach der Spaltung Deutschlands geteilten Berliner Skulpturensammlung in Ost- und Westberlin aufbewahrt, gerieten sie aus dem Blickfeld der kunsthistorischen Forschung. Waren sie durch die widrigen Ausstellungsbedingungen schon untereinander nicht mehr direkt gegenüberzustellen, ließen sie sich als Vergleichsbeispiele für die großen Gruppen des sächsisch-thüringischen Kunstraums erst recht kaum noch heranziehen. Lange Zeit fehlte die Einordnung in einen größeren Kontext. Erst Klaus Niehr widmete der Gruppe in seinen Betrachtungen zur mitteldeutschen Skulptur der ersten Hälfte des 13. Jahrhunderts einen angemessenen Platz und stellte sie in den Zusammenhang mit diesem umfangreichen Werkkomplex (Niehr 1992, S. 91–93, 322–325. Ausführlich zur Forschungsgeschichte: Lambacher 1996, S. 399–409).

Nach der Zusammenführung der Berliner Skulpturensammlungen bestand ein wichtiges Anliegen in einer gemeinsamen Inspektion der nach dem Krieg getrennten Skulpturen. Im Vordergrund standen die Feststellung des Zustands, den man durch die unabhängig voneinander durchgeführten Fassungsfreilegungen zu Beginn der sechziger Jahre hergestellt hatte, und die Überprüfung, ob beide auf die gleiche Fassungsebene freigelegt wurden. Zunehmend gewannen jedoch weitere Fragestellungen an Bedeutung, die schließlich in eine umfangreiche kunsttechnologische Untersuchung mündeten. Primär ging es um die Klärung der Datierung und der Zugehörigkeit der beiden Bildwerke zu einer Kreuzigungsgruppe. Es war zu sondieren, inwieweit kunsttechnologische Aspekte Lösungen für diese Probleme bieten konnten.

Bereits 1961 veröffentlichte Wolf-Dieter Kunze die Ergebnisse seiner Fassungsuntersuchung im Vorfeld der Restaurierung des Christus (Kunze 1961), denen man allerdings kaum Beachtung schenkte. Eine Gegenüberstellung mit anderen Werken unterblieb. Diese Lücke kann auch der vorliegende Beitrag nicht schließen. Publizierte Untersuchungsergebnisse relevanter Objekte fehlen oder sind in ihren Aussagen so spärlich, dass ein gewinnbringender Vergleich ausgeschlossen ist. Deshalb soll eine möglichst exakte Beschreibung der vorgefunde-

Abb. 1: Kruzifix der Triumphkreuzgruppe aus der Naumburger Moritzkirche, heutiger Zustand.

Abb. 2: Maria der Triumphkreuzgruppe aus der Naumburger Moritzkirche, heutiger Zustand.

nen technologischen Phänomene eine Basis für weitere Forschungen zur Verfügung stellen. Damit werden einige, bisher unbekannte neue Aspekte in die Diskussion eingeführt, die die Sichtweise um wesentliche Punkte erweitern. Die Analyse ermöglicht einen außergewöhnlichen Einblick in die Arbeitsweise des mittelalterlichen Bildhauers und Fassmalers. Neben diesen technologischen Gesichtspunkten wirft sie aber auch einen Blick auf die Restaurierungsgeschichte der beiden Berliner Skulpturensammlungen.

2 Objektgeschichte

Im Jahr 1899 wurden auf dem Dachboden der St. Moritzkirche in Naumburg neben einer Reihe alter Ausstattungsstücke neun Skulpturen aufgefunden, unter denen sich auch ein Kruzifix und eine Maria einer spätromanischen Triumphkreuzgruppe befanden (Inv.-Nr. 7089, Höhe 255,5 cm, Breite ohne Arme 63 cm, Breite mit Armen 163 cm, Tiefe 46 cm; Inv.-Nr. 7090, Höhe 175 cm, Breite 52 cm, Tiefe 31 cm; Kunz et al. 2014, S. 143 – 151). Die Geschichte dieser beiden Skulpturen seit ihrer Wiederentdeckung hat Lothar Lambacher 1996 ausführlich dargestellt (Lambacher 1996, S. 389 – 399). Diese soll hier nur insoweit rekapituliert werden, als sich daraus Schlussfolgerungen zum Erhaltungszustand oder zu früheren Maßnahmen ableiten lassen.

Der Gemeindepfarrer Hermann Theodor Walter Horn informierte am 6. September 1899 in einem Brief den Provinzialkonservator Oskar Doering über den Fund der Skulpturen (Lambacher 1996, S. 414). Nur wenige Tage später, am 14. September 1899, wandte sich auch der Regierungs-Baumeister Hubert Knackfuß an Doering und unterbreitete ihm den Vorschlag, die Skulpturen an das Provinzialmuseum in Halle bzw. die drei besten Stücke an die Königlichen Museen zu Berlin abzugeben (Lambacher 1996, S. 414). Wohl auf Veranlassung Doerings fand sich die Gemeinde bereit, die beiden Skulpturen der Triumphkreuzgruppe vorläufig in der Sakristei aufzustellen (Doering 1900, S. 41; Lambacher 1996, S. 414). Wie lange sie dort lagerten, ist aus den überlieferten Dokumenten nicht ersichtlich. Den nächsten Hinweis erhalten wir erst sieben Jahre später. Adolph Goldschmidt berichtet in einem Schreiben vom 28. April 1907 dem Provinzialkonservator Karl Rehorst über die „in einem Verschlag aufbewahrten Reste eines Lettnercrucifixes“ (Lambacher 1996, S. 414f.).

Die mit den Briefen des Gemeindepfarrers und des Regierungs-Baumeisters an den Provinzialkonservator begonnenen Überlegungen zum weiteren Verbleib der Skulpturen wurden ab 1907 wieder aufgegriffen und als Aufbewahrungsort mehrmals das Provinzialmuseum in Halle vorgeschlagen (siehe dazu die Dokumente bei

Abb. 3: Aufstellung im Saal 24 des Kaiser-Friedrich-Museums, (1914 bis 1930, Aufnahme um 1918, Ausschnitt).

Abb. 4: Aufstellung im Saal 5 des Deutschen Museums, (1930 bis 1936, Ausschnitt).

Lambacher 1996, S. 414–416). Erst 1911 kamen die Königlichen Museen zu Berlin wieder ins Gespräch (Lambacher 1996, S. 417). Nach langwierigen Verhandlungen, in deren Verlauf die beteiligten Parteien ihre unterschiedlichen Interessenlagen mehrmals neu definierten, erwarben schließlich die Berliner Museen im Jahr 1913 neben dem Christus und der Maria drei weitere Bildwerke für das geplante Deutsche Museum (Christus am Ölberg, 1. Hälfte 15. Jh., Inv.-Nr. 7091, Demmler 1930, S. 128; Thronende Muttergottes, Anf. 14. Jh., Inv.-Nr. 7092, Demmler 1930, S. 20; Kruzifixus, 15. Jh., Inv.-Nr. 7093, nicht bei Demmler). Zusätzlich zur Bezahlung von 20.000 Mark, überließen die Museen der Gemeinde einen Zyklus von 15 Gemälden aus der Carracci-Werkstatt, der gegenwärtig in zwei Reihen von je sechs und einer Reihe von drei Bildern an der Nordwand des Chores aufgehängt ist.

Vor dem Abtransport nach Berlin ließ die Gemeinde auf eigene Kosten von beiden Skulpturen Gipsabgüsse zum Verbleib in ihrer Kirche anfertigen, die noch heute erhalten und ausgestellt sind (Lambacher 1996, S. 423). Die vom Corpus abgenommenen Arme des Christus blieben von der Abformung ausgeschlossen. Auf wen die Initiative für die Abgüsse zurückging ist ebenso ungeklärt, wie die näheren Umstände der Ausführung (Lambacher 1996, S. 393f.). Die in ihrer Form relativ unscharfen Figuren erhielten eine Polychromie, die sich nicht an den damals nur schwer feststellbaren Farbbefunden der Originalfassung orientierte. Vielmehr ist die Bemalung als reine Fantasiefassung mit einer eher malerischen Wirkung ausgeführt. Bis auf die eingetretenen Verschmutzungen besitzt der gegenwärtig an der Nordwand des Kirchenraums auf einer Wandkonsole befestigte Gipsabguss der Maria wohl noch weitgehend den Zustand von 1913. Die Konsole ist in ungefähr drei Meter Höhe angebracht, vermutlich aus Holz gefertigt und polychromiert. Umlaufend trägt sie die Inschrift:
D · MARIA · U · D · CHRISTUS · SIND · GIPSABG · D · I · K · FR · MUSEUM · BFINDL · ORIGIN.
Der Christus hingegen wurde bei einer Abnahme von der Wand Anfang der 1990er Jahre schwer beschädigt und durch eine ungünstige Lagerung zudem stark verunreinigt. Für dessen Restaurierung erstellte Gernot Püschel im Rahmen einer Diplomarbeit an der Fachhochschule Potsdam eine Konzeption (Püschel 2008) und setzt sie von Mai bis Juni 2011 um. Inzwischen hängt er an der Ostwand des nördlichen Seitenschiffs.

Im Juli 1913 erfolgte der Transport der Originale in einem geschlossenen Güterwagen nach Berlin und wahrscheinlich noch im selben Jahr die Aufstellung im Kaiser-Friedrich-Museum. Eine um 1918 angefertigte Fotografie dokumentiert die Skulpturen im Saal 24, dem heutigen Saal 128 (Abb. 3). Von 1930 bis 1936 konnten sie im Nordflügel des Pergamonmuseums, im Saal 5 des neu eingerichteten Deutschen Museums präsentiert werden, für dessen Sammlung sie erworben worden waren (Abb. 4). Nach einer Neukonzeption der Ausstellung zeigte man sie ab 1937 im Saal 4 dieses Hauses.

Mit Ausbruch des Zweiten Weltkriegs und der daraufhin veranlassten Schließung der Berliner Museen wurden die Bestände des Deutschen Museums zunächst in den Kellerräumen des Pergamonmuseums deponiert. Dort verblieb das Kruzifix bis zum Ende des Krieges. Im Gegensatz zu vielen anderen Kunstwerken, die nach dem Krieg in die Sowjetunion abtransportiert wurden, verließ

die Skulptur nie Berlin und war bereits 1947 in einer Sonderausstellung im Zeughaus zu sehen. Ab 1953 fand das Kruzifix seinen Platz in der Skulpturensammlung des Museums am Kupfergraben, dem späteren Bode-Museum.

Anders gestaltete sich der Weg der zugehörigen Assistenzfigur. Im Frühjahr 1945 verbrachte man einen großen Teil der in Berlin eingelagerten Museumsbestände in die Kaligrube Kaiseroda bei Merkers. In Kiste *263 DM* erreichte auch die Maria diesen Evakuierungsort. Dort beschlagnahmte sie bei Kriegsende die amerikanische Besatzungsmacht und expedierte sie über Frankfurt am Main in den „Central Art Collecting Point“ im Landes-

Abb. 5: Präsentation im neu eingerichteten Romanik-Saal des Bode-Museums.

museum Wiesbaden. Früher als der überwiegende Teil der Bestände kam das Bildwerk zusammen mit 53 weiteren Stücken bereits im Februar 1956 nach Westberlin, wo es übergangsweise an verschiedenen Standorten ausgestellt war (vgl. Lambacher 1996, S. 396). 1966 gelangte es schließlich in die neuen Ausstellungsräume der Skulpturengalerie in Berlin-Dahlem.

Mit der Wiedervereinigung der beiden deutschen Staaten und der Fusion der Berliner Staatlichen Museen nahm das Schicksal der beiden Naumburger Skulpturen eine positive Wendung, wenn auch anfangs noch geeigneten Räumlichkeiten für eine gemeinsame Ausstellung in der Skulpturensammlung im Bode-Museum fehlten. Erst nach einer umfangreichen Generalsanierung dieses Standorts bestanden die Bedingungen für eine Zusammenführung. Als das Bode-Museum im Oktober 2006 seine Türen für die Besucher öffnete, waren die Kunstwerke erstmals seit 1939 wieder gemeinsam zu sehen und fanden ihren Platz im Raum 072. Nach der Neukonzeption des Ausstellungsbereichs romanischer Kunst erfolgte im Jahr 2010 eine Präsentation im Saal 141 (Abb. 5). Die erhöhte Installation auf einem Querbalken und die Anbringung der Christusfigur an einem Kreuz ermöglicht nunmehr die Untersicht auf die Gruppe. Auch wenn die ursprüngliche Aufstellung im Kirchenraum wesentlich höher gewesen sein muss, vermittelt diese Exposition zumindest einen annähernd authentischen Eindruck.

3 Frühere Schäden, Reparaturen, Untersuchungen und Restaurierungen

3.1 Schäden, Reparaturen und Untersuchungen der Vorkriegszeit

Obwohl die Geschichte der beiden Skulpturen vor ihrer Auffindung im Jahr 1899 bisher unbekannt blieb, verdeutlicht der Zustand, dass sie im Laufe der Jahrhunderte gravierende Veränderungen erfuhren, die ihr Erscheinungsbild zum Teil wesentlich veränderten. Vor allem handelt es sich dabei um mehrere neue Teil- oder Gesamtfassungen, deren Ausmaße und zeitliche Abfolgen jedoch nicht zweifelsfrei zu rekonstruieren sind. Schlechte Lagerbedingungen führten zu Feuchte- und Klimaschäden und ein nachlässiger Umgang zu mechanischen Beschädigungen und Verlusten.

Bereits während der Herstellung entstand der große Riss im Oberkörper des Kruzifixes, der noch zur Entstehungszeit gesichert wurde. Aber auch nach Fertigstellung bildeten sich weitere größere und kleinere Risse. Besonders schwer wiegen die neben den Ellenbogen abgebrochenen Unterarme und Hände. Am linken Bein ist unterhalb des Knies rückseitig der halbe Unterschenkel mit dem gesamten Fuß abgebrochen. Vom rechten Fuß fehlen die Fußspitze sowie ein Stück der Ferse und auf der Vorderseite des Lendentuchwulstes größere Teile der Falten. Ebenfalls stark beschädigt ist der Knoten auf der linken Seite. Zwischen der unteren Stoffbahn des Lendenschurzes und den vom Knoten herabhängenden Falten ist ein weiterer größerer Verlust festzuhalten. Vom separat eingesetzten Armbalken fehlt in der rechten Achselhöhle ein größeres Stück, so dass hier ein Loch entsteht. Weitere Ausbrüche befinden sich an der Oberseite der Armbohle. Die Haare sind auf der rechten Oberseite beschnitzt und an der Vorderseite ausgebrochen. Auf der rechten Seite des Bartes fehlen einige der Haarspitzen, an der Dornenkrone gibt es Verluste von Dornenspitzen und auf der Rückseite einen größeren Ausbruch. An zahlreichen Stellen gingen kleinere Stücke der originalen Schnitzerei verloren. Auf der rechten Bauchseite sind oberhalb des Lendentuchs einige Hiebe zu sehen, zurückzuführen wohl auf die mutwillige Einwirkung mit einem scharfen Werkzeug, etwa eines Beils, einer Axt o. Ä.

Auf den Oberseiten beider Oberarme Christi zeugen zwei bis zu 3 cm breite Brandspuren von einer sekundären Befestigung oder Aufhängung. Obwohl deren Entstehung nicht eindeutig zu klären ist, waren hier mutmaßlich Befestigungsringe angebracht, die oben mit einem heißen Niet geschlossen wurden. Durch die sich dabei im Metall ausbreitende Hitze verbrannte das darunter und in unmittelbarer Nähe befindliche Holz. Die Ringe hätten dann eine Aufhängung an einer Kette ermöglicht. Bei demontierten Armbalken sieht man in der Auflagefläche des Corpus neun alte Schraublöcher. Deren Verwendungszweck ist zwar nicht genau zu klären, doch stammen sie wohl ebenfalls von einer früheren Aufhängung. Dabei war das Kruzifix allerdings ohne Arme aufgehängt oder die Befestigung befand sich zwischen Corpus und Armbalken.

Auch an der Skulptur der Maria gibt es Verluste der originalen Holzsubstanz. Am auffälligsten, weil ikonographisch von besonderer Bedeutung, ist das Fehlen von Teilen der Schnitzerei im Bereich der Ranke zur Linken Marias. Dieser Verlust erschwert die Deutung des ursprünglichen Motivs. An der Tunika unten links findet sich ein abgebrochenes Fragment, welches in einer freistehenden Spitze ausläuft. Auf Grund der roten Fassungsspuren vorn und der goldenen hinten ist es nur als Teil der Tunika zu interpretieren. Die formale Anbindung an dieses Gewandteil ist schwierig zu rekonstruieren, da die rote Farbschicht unmittelbar an das Gold anschließt und die plastische Trennung nicht nachvollziehbar wird. Es scheint, als ob hier eine Falte in einem freistehenden Zipfel endete.

Das Vollholz der Sockelzone ist auf der Rückseite um ca. 2 cm reduziert (Abb. 29), was annähernd der Dicke des ursprünglichen rückseitigen Verschlussbretts entspricht. Die Standfläche ist etwa ab Stammmitte nach vorn und nach links schräg beschnitten. An den vorderen Kanten fehlen mindestens 3 cm, wodurch sich die Skulptur beim Aufstellen leicht nach links aus ihrer Achse neigt. Dieser Zustand lässt sich schon für die Zeit um 1900 belegen. Die von Doering publizierte Fotografie zeigt, dass die Figur auf ihrer linken Seite von einem Unterbau gestützt wird (vgl. die Abbildungen bei Doering 1900, gegenüber S. 40). Dieser ist heute nicht mehr vorhanden und es bleibt unklar, ob er zum Originalbestand gehörte oder lediglich eine Hilfskonstruktion für die Aufstellung war.

An der Marienfigur gibt es in der Standfläche, der Rückseite des Vollholzes der Sockelzone und der Aushöhlung zahlreiche Löcher und Bohrungen, deren frü-

here Funktion nicht zu erschließen ist (∅ 0,6 bis 1 cm, Tiefe 4,5 bis 6 cm).

Nachdem die Skulpturen vom Dachboden geborgen worden waren, erfolgten nach Doerings Bericht keine Instandsetzungsmaßnahmen (Doering 1900, S. 41). Zwar sind aus den Jahren von der Entdeckung bis zum Verkauf an die Berliner Museen relativ viele Dokumente überliefert, doch existiert darunter nur ein Beleg, der über den damaligen Erhaltungszustand informiert und dem für die aktuellen Untersuchungen eine gewisse Bedeutung zukommt. In einem Leserbrief aus dem Jahr 1910 berichtet S. Hellmann in der Zeitschrift „Die Denkmalpflege“ über seinen Besuch in der Moritzkirche: „Die Reste des Triumphkreuzes […] stehen in einem kümmerlichen Verschlag, der auch zur Aufbewahrung von Petroleumlampen dient. Er ist so dunkel, daß der Küster ihn mit einer Kerze erhellen muß, und so eng, daß Christus und Maria an der Wand lehnen, dem Christus die Arme abgenommen werden mußten.“ (Hellmann 1910, S. 54; Lambacher 1996, S. 417) Detaillierte Befunde sind daraus allerdings nicht abzulesen, doch kann man immerhin schließen, dass sich die Aufbewahrungsbedingungen nach dem Auffinden und der kurzzeitigen Unterbringung in der Sakristei nicht wesentlich gebessert hatten. Im Gegenteil war durch die Demontage der Arme sogar eine zusätzliche Beeinträchtigung eingetreten, da Doering den Christus noch mit montiertem Armbalken abbildete (Doering 1900, Abb. vor S. 41).

Gipsreste in der rechten Achselhöhle und auf der Rückseite der unter dem Knoten herabhängenden Falten weisen darauf hin, dass einige ausgebrochene plastische Teile bereits bei einer früheren Reparatur ergänzt wurden. Der Zeitpunkt lässt sich nicht ermitteln, doch ist es möglich, dass die Reste im Zusammenhang mit der Gipsabformung stehen, die vor dem Verkauf nach Berlin stattfand.

Über eventuell getroffene Maßnahmen nach der Ankunft in Berlin und vor der ersten Aufstellung im Kaiser-Friedrich-Museum geben die überkommenen Akten keine Auskunft. Lothar Lambacher schlussfolgert aufgrund des Vergleichs zwischen den Abbildungen bei Doering und Bergner und den im Fotoarchiv der Skulpturensammlung vorhandenen, vor 1945 angefertigten Aufnahmen, dass „[…] sie anscheinend diversen Säuberungs- und Sicherungsmaßnahmen unterzogen worden [seien].“ (Lambacher 1996, S. 409f.; vgl. die Abbildungen bei Doering 1900, nach S. 40; Bergner 1903, Tafel 13; Bergner 1909, S. 79) Eine nochmalige Überprüfung der Fotos und Abbildungen bestätigt diese Vermutung nicht. Aus den kleinen Abbildungen bei Bergner ergeben sich keine Anhaltspunkte über den tatsächlichen Erhaltungszustand. Auch die Aufnahmen bei Doering lassen keine signifikanten Differenzen erkennen. Infolge der drucktechnisch bedingten geringeren Qualität dieser Abbildungen können bei einer Gegenüberstellung mit den alten Fotos keine Rückschlüsse auf unterschiedliche Zustände gezogen werden.

Wie aus dem oben zitierten Brief Hellmanns zu entnehmen, waren Corpus und Arme 1910 demontiert. Nach der Überführung in das Berliner Kaiser-Friedrich-Museum mussten die Arme des Christus deshalb neu befestigt werden. Für die Verbindung fand der vollständig erhaltene alte Dübel auf der rechten Seite Verwendung, während die abgebrochenen Reste der beiden anderen für einen sicheren Halt unbrauchbar waren (Abb. 18). Um eine stabile Montage zu gewährleisten, verschraubte man den Armbalken rückseitig mit drei großen Schrauben mit Vierkantkopf (Länge 18 bzw. 20 cm, ∅ 1,3 cm) und Unterlegscheiben am Corpus. Dabei wurde die rechte Schraube in einem quadratischen Loch versenkt, alle anderen sitzen auf dem Armbalken auf (Abb. 20).

Die Präsentation des Kruzifixes im Kaiser-Friedrich-Museum erforderte eine neue Hängevorrichtung, die die schwere Last tragen konnte. Zum Einsatz kamen zwei industriell gefertigte und auf jeder Seite mit einer Schraube am Armbalken verschraubte gelochte Bandeisen. Identische Bandeisen und Schrauben finden sich auch an anderen Werken der Skulpturensammlung (z. B. am Kruzifix von Antonio Bonvicino, Venedig um 1425, Inv.-Nr. 45; Volbach 1930, S. 108). Unterhalb des Balkens sind die Bandeisen um 90° verdreht und an den Seitenwänden der Aushöhlung mit je drei Vierkantschrauben (Länge 5 bzw. 6 cm, ∅ 0,9 cm) befestigt. An das auf der rechten Seite kürzere Eisen fügte man am unteren Ende ein Stück an und verschraubte es gemeinsam mit dem längeren. Den oberen Abschluss der Eisen bilden zwei große angeschmiedete Ösen. Diese Aufhängung verteilt die Last über die Bandeisen auf je vier Befestigungspunkte (Abb. 20).

In der Zeit zwischen der Erwerbung und kriegsbedingten Schließung der Museen gab es auch erste Bemühungen um eine Beschreibung der Fassung. Bereits zwei Jahre nach dem Ankauf erläutert Adolph Goldschmidt in einem Aufsatz zur kunsthistorischen Einordnung die Farbigkeit der Fassungsfragmente beider Skulpturen: „Der eichene Kruzifixus […] hat seine Bemalung fast ganz verloren. Die roten und blauen Farbenreste am Schurz gehören einer späteren Erneuerung an.“ (Goldschmidt 1915, S. 136) Und weiter unten führt er aus: „Die Reste der weißen, roten und grünen Farben der Tunika, der blau[en] und roten von Mantel und Tuch stammen von späteren Erneuerungen, doch sitzen in schwerer zugänglichen Vertiefungen der Rockfalten noch die Spuren der ursprünglichen Vergoldung, zu der ein Kristall oder farbiger Stein, der sicherlich in der rundlichen Aushöhlung am Halssaum gesessen hat, einen passenden Schmuck bildete. Ist nur die Tunika vergoldet gewesen? Es ist unwahrscheinlich[.] Wir müssen mit der Möglichkeit rechnen, daß die ganze Figur mit Ausnahme von Gesicht und Händen und dann auch der Schurz des Kruzifixus vergoldet waren, und dieser Umstand wiederum führt zu der Frage, wie weit überhaupt jene großen romanischen Lettnerkreuze ursprünglich golden und nicht in den bunten Farben, wie wir sie uns nach späteren Übermalungen gewöhnlich vorstellen, von ihrem Platze herabstrahlten.“ (Goldschmidt 1915, S. 151f.)

Goldschmidt nimmt keine exakte Lokalisierung der von ihm festgestellten Übermalungen vor, und aus seiner Beschreibung der Farbreste kann nur annähernd auf den rudimentär wahrnehmbaren Farbablauf geschlossen

werden. Verglichen mit der heute sichtbaren, zwar originalen, aber stark fragmentierten Polychromie zeigt diese spätere Bemalung eine Farbigkeit, die in den verwendeten Farbtönen von der ursprünglichen abweicht. Die bedeutendsten Unterschiede bestehen in mehr oder weniger starken Divergenzen der einzelnen Farbwerte gegenüber den heute sichtbaren und in der wohl sehr vordergründigen Farbverschiebung durch einen oberen weiß-grauen Anstrich. Eine auffällige Diskrepanz bietet die Fassung der Außenseite der Tunika, die Goldschmidt als weiß schildert und die heute in großen Teilen als Gold in Erscheinung tritt. Am Lendenschurz existierten zu dieser Zeit nur eine blaue Bemalung der Außen- und eine rote der Innenseite. Aus den von ihm in den Faltentiefen der Tunika festgestellten Goldresten entwickelt er die Hypothese einer Vergoldung der gesamten Skulptur, mit Ausnahme der Inkarnate, und nimmt für den Schurz des Christus ebenfalls eine Vergoldung an. Dabei stellt er gleich die gesamte Buntfarbigkeit romanischer Triumphkreuzgruppen in Frage. Immerhin liegt mit Goldschmidts Beschreibung ein erster Beleg dafür vor, dass unter den oberen Farbschichten die Spuren der originalen Fassung zumindest selektiv nachvollziehbar waren.

3.2 Untersuchungen und Restaurierungen der Nachkriegszeit

Ungefähr fünfzehn Jahre nach dem Ende des Zweiten Weltkriegs und der daraus resultierenden Trennung rückten die Skulpturen in den Fokus restauratorischer Aufmerksamkeit. Unabhängig voneinander führten die Sammlungsrestauratoren Ende der fünfziger bzw. Anfang der sechziger Jahre an beiden Standorten konservatorische und restauratorische Maßnahmen aus. Die Aktenlage zu den Untersuchungen und Restaurierungsmaßnahmen differiert nach dem jeweiligen Aufbewahrungsort. Generelle Unterschiede bestehen vor allem in Methodik und Umfang der Untersuchungen sowie der Dokumentation von Befunden und Restaurierungsmaßnahmen.

Im Zusammenhang mit der Restaurierung des in Ostberlin aufbewahrten Kruzifixes, erfolgte eine für diese Zeit relativ umfangreich dokumentierte Inspektion der Farbfassung, die sich auf angeschliffene Probenquerschnitte stützte. Der Bericht legt das Schwergewicht vorzugsweise auf die Bewertung der originalen Polychromie und schenkt den späteren Malschichten weniger Aufmerksamkeit. Aus den Darstellungen erschließen sich keine genaueren Anhaltspunkte für das Aussehen der entfernten späteren Bemalungen. Für die in Berlin-Dahlem restaurierte Maria ist eine Untersuchung nicht dokumentiert. Daher fehlen jegliche Aufzeichnungen über den vorgefundenen Zustand sowie Beschreibungen originaler und späterer Farbschichten. Somit gilt für beide Skulpturen, dass Befunde, die eine Rekonstruktion der späteren Fassungen oder deren zeitliche Einordnung ermöglichen, durch die Freilegungsarbeiten weitgehend zerstört wurden. Gerade nach den Ausführungen zum Kruzifix müssen die Reste noch umfangreich genug gewesen sein, um eine ungefähre zeitliche Zuordnung treffen zu können, die der bearbeitende Restaurator auch vornimmt. Auf den Farbdias, die während der Restaurierung der Maria aufgenommenen wurden, lässt sich ebenfalls erkennen, dass die Übermalungen sehr großflächig angelegt waren. Hier wäre eine genauere Einordnung wohl gleichermaßen möglich gewesen.

In beiden Restaurierungswerkstätten bestand das primäre Ziel der Restaurierung offensichtlich in der Freilegung der fragmentarischen Erstfassung. Damit entstand trotz der unabhängig voneinander erfolgten Maßnahmen ein einheitliches Erscheinungsbild, in dem sich beide Skulpturen bis heute präsentieren.

Kruzifix

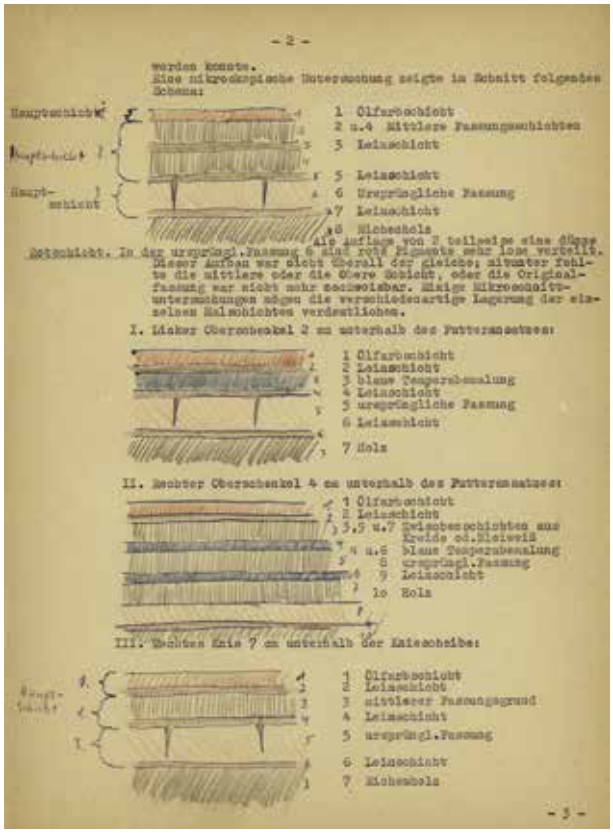
Über die Untersuchung und Restaurierung des Christus existieren in den Sammlungsakten verschiedene Berichte. Zusätzlich überlieferte Gesamt- und Detailaufnahmen gestatten durch ihre rückseitige Beschriftung einen rudimentären Einblick in die vorgenommenen Restaurierungsarbeiten. Für die damalige Zeit recht außergewöhnlich sind eine Anzahl angeschliffener Schichtenquerschnitte, deren Probeentnahmestellen sich jedoch nicht immer exakt lokalisieren lassen.

Eine erste Begutachtung des noch nicht restaurierten Kruzifixes erfolgte bereits für den 1958 erschienenen Katalog „Deutsche Bildwerke aus sieben Jahrhunderten“ (Maedebach 1958, S. 15). Der dem Katalogtext zugrunde liegende Bericht ist in den Akten überliefert. Darin heißt es zur Polychromie: „Die in geringen Resten in mehrfachen Schichten vorhandene Fassung ist soweit erkennbar nicht original.“ (Untersuchungsbericht 1958) Dementsprechend lautet der publizierte Katalogtext: „Geringe Reste mindestens zweier nicht ursprünglicher Fassungen, die auf spätere Erneuerungen zurückgehen.“ (Maedebach 1958, S. 15) Aufgrund dieser Einschätzung werden die Fassungsfragmente nur summarisch aufgezählt.

Bereits ein Jahr nach Publikation des Katalogs wurde das Kruzifix restauriert. Im Vorlauf zu den Restaurierungsarbeiten von April bis September 1959 führte Wolf-Dieter Kunze eine wesentlich genauere Untersuchung durch und revidierte auf Grund seiner Ergebnisse den Katalogeintrag von 1958. Die in einer schriftlichen Dokumentation erfassten Resultate bildeten die Basis der anschließenden Restaurierung. Ihre Publikation stellte die bisherige Grundlage für die fachliche Diskussion dar. Zwar bedürfen verschiedene Aspekte einer Korrektur, doch bieten sie einen hilfreichen Ansatz für die neuen Sondierungen.

Die Befunde der Originalfassung und der späteren Übermalungsschichten entsprechen den zu dieser Zeit zur Verfügung stehenden Möglichkeiten in der Werkstatt der Berliner Skulpturensammlung. Zwischen dem in den Akten präsenten vierseitigen Bericht (Kunze 1959) und dem 1961 publizierten Artikel (Kunze 1961) gibt es in einigen Punkten maßgebliche Differenzen. Vermutlich fanden in der Zeit zwischen dem Abschluss der Restaurierungsarbeiten und der Drucklegung weitere, durch Analysen gestützte Überprüfungen statt, die zu neuen Folgerungen führten und sich erst im veröffentlichten Bericht niederschlugen. In die Dokumentation der Restaurierungsakten flossen die vorgenommenen Korrekturen und deren Motive indes nicht ein. Vor allem gründen

Abb. 6: Vorkriegsaufnahme des Kopfes, die Tünche ist besonders in den Tiefen gut erkennbar.



- 2 -

werden konnte.
Eine mikroskopische Untersuchung zeigte im Schnitt folgendes Schema:

Hauptschicht

1 Ölfarbschicht
2 u.4 Mittlere Fassungsschichten
3 Leimschicht
5 Leimschicht
6 Ursprüngliche Fassung
7 Leimschicht
8 Eichenholz

Hauptschicht

Hauptschicht

Detailschicht. In der ursprüngl.Fassung 6 sind rote Pigmente sehr lose verteilt. Dieser Aufbau war nicht überall der gleiche; mitunter fehlte die mittlere oder die obere Schicht, oder die Originalfassung war nicht mehr nachweisbar. Einige Mikroschnittuntersuchungen zeigen die verschiedenartige Lagerung der einzelnen Malschichten verdeutlichen.

I. Linker Oberschenkel 2 cm unterhalb des Futteransatzes:

1 Ölfarbschicht
2 Leimschicht
3 blaue Temperabemalung
4 Leimschicht
5 ursprüngliche Fassung
6 Leimschicht
7 Holz

II. Rechter Oberschenkel 4 cm unterhalb des Futteransatzes:

1 Ölfarbschicht
2 Leimschicht
3,5 u.7 Zwischenschichten aus Kreide od.Bleiweiß
4 u.6 blaue Temperabemalung
8 ursprüngl.Fassung
9 Leimschicht
10 Holz

III. Rechtes Knie 7 cm unterhalb der Kniescheibe:

1 Ölfarbschicht
2 Leimschicht
3 mittlerer Fassungsgrund
4 Leimschicht
5 ursprüngl.Fassung
6 Leimschicht
7 Eichenholz

- 3 -

Abb. 7: Seite 2 des Restaurierungsberichts von Wolf-Dieter Kunze, 1959.

sich die von Kunze gewonnenen Erkenntnisse auf eine enge Zusammenarbeit mit Konrad Riemann, der als Leiter der Restaurierungswerkstatt der Arbeitsstelle Halle des Instituts für Denkmalpflege exemplarische Methoden der Fassungsuntersuchung etablierte (Danz 2012). Kunze bezieht sich im Restaurierungsbericht der Akten und in seinem Artikel mehrfach auf dessen Ergebnisse (Kunze 1959, S. 3; Kunze 1961, S. 113 u. 115).

Vorrangig konzentrieren sich sowohl der Bericht in den Akten als auch der publizierte Text auf die Beschreibung der Fassungsbefunde. Aspekte der bildhauerischen Bearbeitung spielten bei der Betrachtung keine Rolle. Vergleiche mit anderen Triumphkreuzgruppen, vor allem mit den von Riemann von 1950 bis 1956 untersuchten und restaurierten Werken aus dem Halberstädter Dom, fehlen ebenfalls (Riemann 1967). Gerade hier wäre eine Gegenüberstellung von Gemeinsamkeiten oder Unterschieden sehr interessant gewesen und hätte für nachfolgende Forschungen an anderen Gruppen dieses Typus beispielgebend wirken können.

Abweichend zum Katalogtext von 1958 entdeckt Kunze während seiner Untersuchung die Reste einer Originalpolychromie, über der er für verschiedene Zonen eine ungleiche Anzahl späterer Bemalungen konstatiert. Die zeitliche Einordnung und die Festlegung auf die Zusammensetzung der Farb- und Bindemittel bleiben im Originalbericht noch unbestimmt. Dagegen nimmt der Autor im publizierten Text eine zeitlich differenzierte Einordnung vor, ohne diese aber näher zu begründen. Die zweite Fassung des Inkarnats datiert er ins 15. bzw. beginnende 16. und die dritte ins 18. Jahrhundert. In den Blaupartien des Lendentuchs stellt er nur eine spätere Fassung fest, die er dem 17. oder 18. Jahrhundert zuordnet (Kunze 1961, S. 114). Darüber bemerkt er auf der gesamten Figur eine „kalkig graue Tünche“, die aber ohne nähere Charakterisierung ihrer Zusammensetzung oder optischen Wirkung bleibt (Kunze 1961, S. 113). Ebenso wenig erfolgt eine zeitliche Einordnung. Kunze spricht bei dieser Schicht davon, dass sie die „ganze Figur bedeckt“, also auch die von Fassung freie Holzoberfläche. Die Zustandsfotos vor und nach der Restaurierung sowie die Vorkriegsaufnahmen im Fotoarchiv der Skulpturensammlung bestätigen diesen Befund weitgehend, doch war die Tünche ungleichmäßig verteilt (Abb. 6). Der Bericht erwähnt daneben, dass „[d]ie stark verschmutzte Holzoberfläche […] eine gründliche Reinigung [erforderte].“ (Kunze 1959, S. 4) Die festgestellten Verschmutzungen werden nicht näher beschrieben, so dass retrospektiv keine Unterscheidung zwischen Tünche und Verschmutzung zu treffen ist.

Im Bericht beschreibt Kunze den Schichtenaufbau von fünf Bereichen und veranschaulicht diesen in Skizzen (Abb. 7). Die Auswertungen erfolgen auf der Basis von Anschliffen. Obwohl mikroskopisch untersucht, beinhalten sie Irrtümer, die er im publizierten Text korrigiert. Elf der ursprünglich mindestens 13 von ihm angefertigten Anschliffproben sind überliefert. Allerdings ist nur für drei die Entnahmestelle vermerkt, weshalb eine präzise Lokalisierung in den meisten Fällen unmöglich ist. Ebenso fehlt eine Beschreibung der einzelnen Proben. Ohne eine Lokalisierung und die Kenntnis des Entnahmezusammenhangs ist eine Aussage zum Farbschicht-

aufbau kaum möglich. So geben die Proben keinerlei Auskunft darüber, ob deren Entnahme vor oder nach der Freilegung stattfand. Die Anschliffe dokumentieren zwar viele nicht originale Schichten, doch ist dies allein kein sicherer Datierungshinweis, da in heutigen Probeentnahmen gleichfalls Übermalungen gefunden werden können. Viele Anschliffe zeigen mehrere Fassungsschichten, ohne deren Aufbau und Farbigkeit zu vermerken. Es ist unmöglich, diese Schichten nachträglich einzuordnen und auszuwerten (Abb. 8). Wieder andere Proben waren auch für die aktuelle Bewertung hilfreich und konnten zur Unterstützung der neuen Befunde herangezogen werden. Keine der Farbschichten ist jedoch eindeutig als die von Kunze angesprochene „Tünche“ einzuordnen, die sich nach seinen Darlegungen doch auf den meisten Teilen befinden sollte. Bedauerlicherweise bezieht sich Kunze in seinen Auswertungen nie auf eine konkrete Probe, sondern konzentriert sich allgemein auf die gewählten Farbbereiche.

Auch die genaue Schichtenfolge des Inkarnats ist nach dem Bericht der Restaurierungsakten nicht nachzuvollziehen. Kunze bemerkt lediglich, dass unter der dünnen Originalfassung „[…] kein eigentlicher Kreidegrund festgestellt werden konnte.“ (Kunze 1959, S. 1f.) In seiner Skizze liegen unmittelbar auf dem Holz eine Leimung und darauf die farbige Malschicht, die jedoch nicht präziser differenziert wird und über die er knapp vermerkt: „In der ursprüngl. Fassung […] sind rote Pigmente sehr lose verteilt.“ (Kunze 1959, S. 2) Im Gegensatz dazu heißt es im veröffentlichten Bericht: „Auf einer Leimimprägnierung saß eine zweischichtige Grundierung, stark bleiweißhaltig mit an der Oberfläche stellenweise eingelagerten Rotteilchen (Zinnober- und Schwarzteilchen, nach Untersuchungen des Herrn Riemann, Denkmalpflege Halle).“ (Kunze 1961, S. 113) Auch diese Darstellung bleibt technologisch unpräzise, besagt aber wohl, dass die Rot- und Schwarzteilchen direkt in der oberen bleiweißhaltigen Grundierungsschicht liegen. Die dazugehörige Skizze 1 zeigt auf der Vorleimung jedenfalls nur eine Grundierungsschicht und darüber eine dünne Rotschicht (Kunze 1961, S. 114). Nach den derzeitigen Befunden entspricht das jedoch nicht den Tatsachen. Vielmehr existiert für das Inkarnat eine von den Grundierungsschichten zu unterscheidende Malschicht. (Zum besseren Verständnis wird lediglich auf die wesentlichen Abweichungen zu den aktuellen Untersuchungen hingewiesen. Eine genaue Beschreibung der Fassungsschichten folgt im zweiten Teil des Artikels.)

Es folgt die Beschreibung der auf der originalen Inkarnatfassung liegenden Übermalungen aus späterer Zeit: „Diese [d. h. die originale Inkarnatfassung] bedeckte eine dünne Leimschicht, die in die Alterungsrisse der unteren Malschicht eingelaufen war und die als Unterlage für die an den meisten Stellen nachweisbar zweischichtige Grundierung der 2. Fassung anzusehen ist. Als oberste Auflage dieser Fassung, wahrscheinlich dem ausgehenden Mittelalter zeitlich einzuordnen, liegt eine Rotschicht mit Bleiweißanteilen. Die 3. und letzte Fassung, die für die Spätbarockzeit anzusetzen ist, besteht aus einer kräftigen Ölfarbschicht mit gemischten Pigmenten (rot, schwarz und weiß). In noch neuerer Zeit muß der Aufstrich der Tünche erfolgt sein.“ (Kunze 1961, S. 113 u. 115) Auch diese Feststellungen müssen nach den gegenwärtigen Inspektionen korrigiert werden. Eine zweischichtige Grundierung ist für die zweite Fassung nicht zu ermitteln, vielmehr enthalten die beiden auf das Original folgenden Schichten orange und blaue Pigmentteilchen.

Abb. 8: Probe VII der Anschliffe von Wolf-Dieter Kunze. Ohne Kenntnis des Entnahmezusammenhangs sind die vielen Schichten nicht zu interpretieren.

Kunze vermerkt ausdrücklich, dass der beschriebene Aufbau nicht durchgängig anzutreffen ist. „Es gab Stellen, an denen die dritte oder die zweite Fassung fehlten, oder es kam vor, daß unter den beiden Übermalungsfassungen die ursprüngliche Bemalung nicht mehr vorhanden war.“ (Kunze 1961, S. 115)

Differenzen weisen die beiden Berichte auch in der Schilderung der Blaufassung des Lendenschurzes auf. Der in den Akten überlieferte Untersuchungsbericht enthält eine schematische Darstellung, die auf dem Eichenholz eine Leimschicht, darüber eine Grundierung mit „Kreide od. Bleiweiß“ als Füllstoff und darauf eine „blaue Temperafarbe“ zeigt (Kunze 1959, S. 3). Für die vergoldeten Zierstreifen werden über dem Blau wiederum eine Schicht mit „Kreide oder Bleiweiß“ und hierüber das Gold festgestellt, eine „Polimentunterlage [ist] nicht erkennbar“ (Kunze 1959, S. 3). Der veröffentlichte Artikel beschreibt auch diese Fassung wesentlich genauer. „Die in zwei Schichten (nach Untersuchungen von Herrn Riemann, Denkmalpflege Halle, obere Schicht stark bleiweißhaltig, untere Kreide oder Gips) auf der Leimunterlage liegende Grundierung dient als Unterlage für eine Farbschicht aus Ultramarinkristallen. Die aufliegende Bleiweißgrundierung mit der Blattgoldauflage ist nicht an allen Partien festzustellen. Bei dieser Vergoldung handelt es sich um die Reste einer ehemaligen strichförmigen Ornamentierung des blauen oberen Schurzteiles.“ (Kunze 1961, S. 115) Zusätzlich veranschaulicht die Skizze unter dem Blattgold eine Leimschicht, die nach der noch vorhandenen Anschliffprobe zwar vermutet werden könnte, in dieser aber nicht als separate Schicht anzusehen ist. Nach den aktuellen Untersuchungen ist das Gold in den meisten Fällen direkt auf die Anlegeschicht aufgebracht, nur selten findet sich darauf ein zusätzliches

Bindemittel. Kunze bemerkt nicht, dass die Grundierung aus bis zu drei Schichten besteht und das Blau nur unter den goldenen Streifen einschichtig, sonst jedoch fast überall zweischichtig aufgebaut ist. Besonders hebt er die Verwendung von Lapislazuli hervor, „[…] da meistens der Gebrauch des billigeren Azurits (Bergblau) bei Skulpturen üblich war.“ (Kunze 1961, S. 115)

Über der originalen Blaufassung befindet sich eine dickere, lockere zweischichtige Kreidegrundierung und darauf ein helleres kristallines Blau. Das Farbmittel ist hier aber „wahrscheinlich Smalte, kein Lapislazuli oder Azurit“ (Kunze 1961, S. 115). Auf der zweiten Blaufassung sind „wiederum die weißlichen Reste des tüncheartigen Aufstrichs zu erkennen“ (Kunze 1961, S. 115). Diese Angaben beruhen indes nicht auf naturwissenschaftlichen Analysen oder der Auswertung der Anschliffproben. Vielmehr leitet sie Kunze wohl aus dem strukturellen Aussehen unter dem Arbeitsmikroskop ab, denn in den noch erhaltenen alten Proben lassen sich die Übermalungsschichten nicht in dieser Abfolge und Deutlichkeit identifizieren.

Die übrigen Fassungsteile werden sowohl im Bericht der Restaurierungsakten, als auch im publizierten ohne eine genauere stratigrafische Untersuchung lediglich farbig charakterisiert. Für das untere Lendentuchsegment ist vermerkt, dass es vergoldet und die Futterseite rot bemalt sei. Dabei formuliert der Autor als Besonderheit, „daß auch die Futterseite der vom Knoten herabhängenden Falten vergoldet ist“ (Kunze 1961, S. 115). Auf der Vergoldung befinden sich „lediglich noch Spuren einer späteren blaue Fassung und die grauweißen Reste, die auch den oberen Schurzteil bedeckten“ (Kunze 1961, S. 115). Als Originalfassung der Dornenkrone konstatiert Kunze eine dunkelgrüne Temperabemalung, die nur die Ranken einschließt. Die Dornen selbst sind vergoldet und gegen die grünen Ranken durch einen roten Strich abgegrenzt. Über dieser Fassung folgen ein helles Grün und darüber wiederum die „Tünche“ (Kunze 1961, S. 115f.).

Die von Kunze durchgeführten Restaurierungsmaßnahmen bezogen sich vor allem auf die Abnahme späterer Fassungen: „Der eigentliche Restaurierungszweck beschränkte sich vorrangig auf Freilegung der unter den Übermalungen zum großen Teil noch vorhandenen Originalfassung.“ (Kunze 1959, S. 1) Voraussetzung für diese restauratorische Maßnahme war eine Festigung loser Malschichten mit einer Kaseinlösung. Erst danach wurden die Übermalungen zum größten Teil entfernt. Nur in wenigen kleinen Bereichen verhinderten technische Schwierigkeiten eine vollkommene Freilegung. Als Lösemittel ist eine „Ablaugpaste für ölhaltige Bindemittel“ angeführt, ohne deren genaue Zusammensetzung mitzuteilen (Kunze 1959, S. 1). Für die nichtgefasste „stark verschmutzte Holzoberfläche“ erwähnt der Bericht „eine gründliche Reinigung“ (Kunze 1959, S. 4). Gegenüber den Erörterungen der Untersuchungsergebnisse bleiben die Beschreibungen der durchgeführten konservatorischen und restauratorischen Maßnahmen sehr allgemein und gestatten keine detaillierten Rückschlüsse auf die angewandten Mittel oder Methoden.

Die in den Akten vorhandenen Fotos geben zumindest partiell einen Eindruck von den Freilegungsarbeiten an der Fassung. Der Vergleich der Gesamtaufnahmen vor und nach der Restaurierung, die auch im Artikel von Kunze abgebildet werden (Kunze 1961, Abb. 47 u. 48), illustriert einen prägnanten Unterschied. Der Vorzustand erscheint insgesamt heller, was wohl auf die Wirkung der umfangreichen Sekundärbemalungen und der angeführten „Tünche“ zurückzuführen ist. Die Detailfotos dokumentieren eine schichtenweise Freilegung, lassen sich aber meist schwer interpretieren. Nur drei beschriftete Schwarz-Weiß-Fotos zeigen die einzelnen Schichten und führen als oberste die Ölfarbenübermalung an, die optisch relativ dunkel anmutet. Die „Tünche“ ist auf keiner Aufnahme erkennbar.

Neben der Fassungsfreilegung „[machte] der große senkrechte Spalt in der Mitte vom Oberkörper des Gekreuzigten […] vom ästhetischen Gesichtspunkt her ein Ausspänen desselben nötig. Aus demselben Grunde wurde auch das offene Dübelloch in der linken Schulter geschlossen.“ (Kunze 1959 S. 4) Um den maximal 1 cm breiten Eichenholzspan einzupassen, muss Kunze den Riss begradigt haben. Auf dem alten Foto ist zu sehen, dass der Riss nicht gleichmäßig geöffnet ist und Holzfasern die beiden Seiten verbinden. Eventuell entfernte er sogar Teile der originalen Pergamentüberklebungen (vgl. Abb. 47 u. 48, Kunze 1961). Nach Abschluss der Restaurierungsmaßnahmen wird als Überzug eine „Benzin-Wachslösung“ aufgebracht und „nach dem Trocknen schwach gebürstet“ (Kunze 1959, S. 4).

Eine weitere Inspektion der Fassung nahmen 1981 Volker Ehlich und Margret Pohl, Restauratoren an der Skulpturensammlung, vor (Ehlich / Pohl 1981). Die Untersuchungspunkte sind in einem Foto lokalisiert und der Schichtenaufbau von elf Stellen dokumentiert. Die Befunde basieren jedoch nicht auf naturwissenschaftlichen Analysen. Das verdeutlicht der in der Dokumentation vermerkte Vorschlag von „Pigmentanalysen“ für weiterführende Untersuchungen (Ehlich / Pohl 1981). Ebenso ist nicht genau zu erfahren, ob die Feststellung der Schichtenfolge an Hand von Anschliffen geschah. Sollten solche angefertigt worden sein, fehlen sie heute in den Restaurierungsunterlagen. Gegen die Auswertung von Querschnittproben spricht die nur lückenhafte Aufzählung der einzelnen Malschichten.

Ehlich und Pohl stellen aufgrund ihrer Beobachtungen einige neue Vermutungen an, die in ihrer Genauigkeit hinter Kunzes Ergebnissen zurückbleiben. Unter allen Fassungspartien finden sie eine Grundierung von einheitlicher Zusammensetzung, die sie als „Bleiweiß/Kreidegrundierung“ bezeichnen und vermerken für zwei Punkte darüber eine weitere „Bleiweißgrundierung“ (Ehlich / Pohl 1981). Besonders diskrepant ist die Aussage zur blauen Fassung des Lendentuchs, für die an zwei Stellen als Pigment Azurit genannt ist, wohingegen Kunze als Besonderheit die Verwendung von Lapislazuli hervorgehoben hatte. Handschriftlich werden die Farbmittelangaben Azurit mit Fragezeichen versehen und in Klammern Kunzes Befund „Ultramarin“ vermerkt. Offenbar stammen die Berichtigungen von Eva Mühlbä-

cher, Kunsthistorikerin an der Skulpturensammlung, der die Abweichungen zu Kunzes Bericht aufgefallen waren. Für die Iris des linken Auges vermuten die Restauratoren ein Gemisch aus Bleiweiß und Azurit und für die Dornenkrone grüne Erde. Die in den meisten Bereichen vorhandene Mehrschichtigkeit der Grundierung und einiger Malschichten ist nicht angeführt.

Maria

Die Maßnahmen an der Maria sind nicht schriftlich dokumentiert. Eine der ersten Arbeiten nach der Überführung nach Westberlin war der Ausgleich der Neigung, die durch das Fehlen von ca. 3 cm originalen Holzes der Standfläche auf der linken Seite entstand. Dazu fixierte man darunter zwei unterschiedlich große Lindenholzbrettchen. Das kleinere wurde mit einem Warmleim verklebt und durch Schrauben gesichert. Die Befestigung des größeren Bretts erfolgte mit zwei großen Holzdübeln (∅ 3 cm), zusätzlichen Schrauben und durch Verklebung. Der Sinn der beiden eingeklebten, überdimensionierten Dübel erschließt sich nicht, für die Befestigung wären Schrauben und Leim ausreichend gewesen. Möglicherweise schloss man hier zwei schon vorhandene große Löcher, die ursprünglich der Anbringung auf dem Triumphbalken gedient haben könnten. Vorn wurden die Brettchen in vereinfachter Form dem Verlauf der Vorderkante angepasst und erhielten eine graubraune Tönung. Ein Holzverlust auf der Rückseite der Schulter ist ebenfalls mit einem getönten Lindenstück ausgesetzt. Aus der Materialidentität und der Ähnlichkeit des Anstrichs ergibt sich ein unmittelbarer Zusammenhang mit den beiden Brettchen unter dem Sockel.

Der Zeitpunkt dieser Tätigkeiten ist nicht mit Sicherheit zu bestimmen. Dass die Brettchen beim Ankauf noch nicht vorhanden waren, belegt ein Foto der ehemaligen Aufstellung im Kaiser-Friedrich-Museum, wo die Skulptur in Saal 24 frei an der Wand hing (Abb. 3). Auch die Aufstellung im Deutschen Museum erforderte diese Brettchen nicht. Die Standfläche der dort tragenden Wandkonsole erhielt zum Ausgleich der Schrägstellung eine keilförmige Anpassung (Abb. 4). Die Abbildung bei Demmler zeigt die Skulptur ebenfalls ohne Ausgleichsbrettchen (Demmler 1930, S. 12). Es ist kaum anzunehmen, dass in der Zeit zwischen 1930 und der Schließung des Museums im Jahr 1939 eine Veränderung stattfand, weshalb diese als eine Zutat nach dem Zweiten Weltkrieg eingeordnet werden. Wahrscheinlich stand die Korrektur im Zusammenhang mit der Präsentation im Knobelsdorff-Flügel des Charlottenburger Schlosses, wo nach der Rückführung der Bestände eine provisorische Ausstellung notwendig war, da es für die Sammlung noch kein eigenes Museum gab. Ein Farbfoto, auf dessen Hülle als Aufnahmedatum „ca. 1962“ vermerkt ist, bildet die Maria mit den Ausgleichsbrettchen ab und belegt damit, dass sie nicht zu den nachfolgenden Restaurierungsmaßnahmen der sechziger Jahre gehörten (Abb. 9).

Kurze Zeit nach den in Ostberlin abgeschlossenen Arbeiten am Christus fand eine umfangreiche Restaurierung der Maria statt. Wer mit dieser Aufgabe betraut war, ließ sich aufgrund widersprüchlicher Angaben nicht feststellen. Nach einer mündlichen Mitteilung führte Ursula Tinius-Patters, Restauratorin an der Skulpturengalerie, die Arbeiten aus. Eine handschriftliche Notiz in den Akten besagt jedoch, dass der damalige Leiter der Restaurierungswerkstatt der Skulpturengalerie Artur Kratz diese Maßnahmen umsetzte. Auch ist dafür kein exakter Zeitpunkt zu ermitteln, doch können sie erst nach Anfertigung der um 1962 entstandenen Fotografie realisiert worden sein. Die Unterlagen enthalten keinen schriftlichen Bericht. Allerdings existieren 52 Farbdiapositive und sieben Schwarzweißfotos. Diese Aufnahmen erfassen Zustände vor bzw. während der Restaurierung, doch erschwert die fehlende Beschriftung eine Deutung der jeweiligen Bildaussage. Zusätzlich enthält das Fotoarchiv der Skulpturensammlung einige alte Fotoplatten, Ektachrome und Farbnegative. Aus den überlieferten Aufnahmen und angesichts des heutigen Zustands ist zu schließen, dass sich die an der Maria durchgeführte Restaurierung, wie am Kruzifix, auf die Wiedergewinnung der Erstfassung bezog. Die in Ost und West vorgenommenen Freilegungen geschahen ohne Abstimmung unter den Restauratoren der beiden Sammlungen, zwischen denen nach Auskunft Kunzes keinerlei Kontakte bestanden (mündliche Mitteilung Wolf-Dieter Kunzes an den Autor; siehe auch die Mitteilungen Kunzes in: Hanspach 2005, S. 80). Sicherlich war jedoch der von ihm publizierte Text bekannt und könnte einen Einfluss ausgeübt haben. Die getroffenen Maßnahmen belegen eine Analogie in der Restaurierungsauffassung, die mit der Freilegung die gleiche Zielstellung verfolgte und als generelle Konvention der damaligen Zeit anzusehen ist. Trotz örtlicher Trennung und fehlender Kommunikation wurde damit ein übereinstimmendes Erscheinungsbild erzielt.

Eine Interpretation der Farbdias gestaltet sich schwierig, da in den mehr als 50 Jahren ihrer Aufbewahrung teilweise Farbänderungen eintraten. Die Bilder besitzen meist einen Rot- oder Blaustich. Dadurch ist besonders bei den Gesamtaufnahmen eine Unterscheidung in Vor-, Zwischen- und Endzustand kaum möglich. Viele der Detailaufnahmen lassen sich nur schwer oder gar nicht lokalisieren und die angestrebte Aussage bleibt unverständlich.

Insgesamt ist es kompliziert, ein plausibles, in sich kohärentes Bild vom damals vorgefundenen Zustand zu gewinnen. Anhand der alten Aufnahmen und der Beschreibungen Kunzes gelingt dies wenigstens näherungsweise. Durch einige der Dias und das erhaltene Farbnegativ (Abb. 9) entsteht der Eindruck einer hellen Schicht, die mit der von Kunze beschriebenen „kalkig-grauen Tünche“ identisch sein könnte. Ein genauer Nachweis ist dafür allerdings nicht zu erbringen. Keinesfalls darf man sich diese Schicht aber als eine geschlossene Farbfläche vorstellen, die ein einheitliches Erscheinungsbild bewirkte. Vielmehr war diese Farbschicht nur in Resten von unterschiedlicher Verteilung und Intensität vorhanden. Einige der Dias enthüllen, dass darunter eine frühere Fassung zu sehen ist. Auf dem Farbnegativ wird deutlich, dass die helle Farbschicht die Inkarnate und die grüne Übermalung der Ärmelsäume der Tunika aussparte.

Einzelne Dias veranschaulichen den Kontrast von übermalten und freigelegten Farbflächen. Über dem Gold

Abb. 9: Farbnegativ der Präsentation im Charlottenburger Schloss, um 1962.

der Tunika ist eine relativ dicke weißgraue Schicht zu sehen, die das Gold großflächig verhüllt. Diese Schicht scheint sehr dicht und es ist möglich, dass es sich um die von Kunze erwähnte „Tünche“ handelt. Ob sie mit den hellen Schichten über anderen Farbbereichen identisch ist, bleibt unklar. Eine Detailaufnahme zeigt die Vergoldung der Tunika während der Freilegung (Abb. 10). Unter der hellen Schicht lag auf dem Gold eine Rotfassung, deren Umfang sich nicht mehr erschließen lässt. Von den drei Dias, die diese Malschicht erfassen, gelingt eine exakte Lokalisierung nur bei einem, das einen Ausschnitt der Tunikaaußenseite abbildet (Abb. 11). Aus diesen Aufnahmen ist zudem die Dicke der hellen Übermalung ersichtlich. Wenn diese geschlossen vorlag, war die darunter befindliche Farbigkeit nicht wahrnehmbar. Die oben zitierten Ausführungen Goldschmidts belegen jedoch, dass sich an abblätternden oder schon verlorenen Zonen zumindest ein Eindruck der unteren Farbschichten gewinnen ließ.

Abb. 10: Abbildung eines Diapositivs während der Freilegung des Goldes der Tunika.

Abb. 11: Abbildung eines Diapositivs mit der teilweise sichtbaren roten Malschicht über dem Gold.

Abb. 12: Abbildung eines Diapositivs während der Freilegung einer blauen Malschicht.

Abb. 13: Abbildung eines Diapositivs mit der alten Fassung des Gesichts Marias.

Aufnahmen der blauen Mantelaußenseite dokumentieren die Abnahme einer hellen blaugrauen Bemalung (Abb. 12). Augenscheinlich entfernte man nicht nur eine, sondern vermutlich zwei spätere Blauschichten. Dabei handelte es sich wohl um die auch bei der aktuellen Untersuchung gefundene graublaue und hellblaue Schicht. Von der hellen Schicht, wie sie über dem Gold sichtbar ist, existieren am Mantel nur kleinere Inseln. Das stützt die Annahme, dass sich diese Farbschicht nicht gleichmäßig auf der gesamten Skulptur befand bzw. nicht überall gleich dick aufgetragen war.

Besonderes Interesse verdienen die Aufnahmen des Gesichts (Abb. 13), die das Inkarnat in einem weitgehend intakten Zustand wiedergeben. Der rosa Grundton ist an Wangen, Kinn und Nasenspitze in einem dunkleren Rotton modelliert. Unter den Augen laufen Tränen die Wangen hinab. Ein dunkles Rosa konturiert die unteren, ein Schwarz die oberen Lidränder. Über den Oberlidern markieren zwei relativ breite Striche in dunklerem und hellerem Rot die Lidfalten. In dieser Fassung sind die Iriden und Pupillen merklich kleiner und nach rechts verschoben. Die dunklen Lidkanten der Oberlider und die dunkelbraunen Brauen bilden klare grafische Akzente. Die in drei Varianten vorhandenen Detailaufnahmen des Mundes (Abb. 14) zeigen eine geschlossene, glänzende Farbschicht.

4 Untersuchungen des Holzbildträgers

4.1 Dendrochronologische Messungen

Die stilistischen Diskrepanzen zwischen den beiden Bildwerken waren in den kunsthistorischen Betrachtungen zwar immer wieder bemerkt, aber nie erschöpfend diskutiert worden. Zuweilen führten die offensichtlichen Unterschiede sogar zu Zweifeln an einer gemeinsamen Entstehung und der Zugehörigkeit zu einer Werkgruppe (Lambacher 1996, S. 414; Doering 1900, S. 41; Dehio 1914, S. 294. Ausführlicher dazu im zweiten Teil des Artikels). Einen Schwerpunkt der aktuellen Untersuchungen bildete deshalb die Überprüfung der Möglichkeiten und Aussagefähigkeit einer dendrochronologischen Einordnung des Eichenholzes. Allerdings führten die Altersbestimmungen zu widersprüchlichen und teilweise nur schwer zu interpretierenden Ergebnissen.

Abb. 14: Abbildung eines Diapositivs mit Detail des Mundes.

Die an der Christusskulptur vermessenen unterschiedlichen Bereiche ließen sich zu einer Kurve von 127 Jahren zusammenfassen. Mit Hilfe der Vergleichschronologie für den Raum Harz/Thüringen/Süddeutschland konnte die Kurve zwischen die Jahre 1150 und 1024 eingeordnet werden. Der jüngste Kernholzring stammt aus dem Jahr 1150. Damit ergibt sich unter Voraussetzung der Splintholzstatistik für Westeuropa von sieben Jahren ein frühestes Fälldatum ab 1157. Bei einem Median von 17 ist jedoch eher von einer Entstehung ab 1167 auszugehen (Klein 1998). Für die Skulptur der Maria wurden die verschiedenen Messungen zu einer Kurve von 185 Jahrringen zusammengefasst. Diese Kurve ist mit der erwähnten Vergleichschronologie zwischen die Jahre 1206 und 1022 einzuordnen. Der jüngste Kernholzring stammt somit aus dem Jahr 1206. Analog zu den oberen Kriterien resultiert daraus ein frühestes Fälldatum ab 1213. Bei einem Median von 17 ist eine Entstehung um 1223 anzunehmen (Klein 1998).

Die Diskrepanz dieser beiden Ergebnisse ist unübersehbar und bedarf deshalb einer Diskussion. Vermeintlich stellt eine so beachtliche Abweichung von 56 Jahren die Zugehörigkeit der beiden Skulpturen zu einer Triumphkreuzgruppe in Frage. Auch wenn kunsthistorische Betrachtungen diese Möglichkeit erörtern, beziehen sie sich nicht auf die Prämisse einer so frühen Datierung des Kruzifixes. Allein typologisch ist eine derart zeitige Entstehung des Dreinagelkruzifixes kaum in Erwägung zu ziehen. Die Ergebnisse der nachfolgend beschriebenen technologischen Untersuchungen lassen an einer Zusammengehörigkeit der beiden Skulpturen und deren gleichzeitiger Entstehung keinen Zweifel. Daher besteht die Notwendigkeit einer alternativen Interpretation, die trotz divergenter Messergebnisse eine schlüssige Erklärung für die Zugehörigkeit der beiden Skulpturen zu einer Werkgruppe bietet.

Ist eine so frühe Entstehung des Christus aus typologischen Gründen ausgeschlossen und weisen die technologischen Gemeinsamkeiten auf eine zeitgleiche Erschaffung, bieten sich für die Differenz der dendrochronologischen Messergebnisse nur zwei mögliche Erklärungen. Die erste, eine Lagerung des Stammes für das Kruzifix von mehr als fünfzig Jahren, ist nahezu ausgeschlossen. Durch eine längere Lagerzeit wird das Eichenholz härter und erschwert damit die Bearbeitung, was gerade bei einer so großen Skulptur zu beträchtlichen Problemen geführt hätte. Gleichzeitig bilden sich bei einer dermaßen langen Lagerung ausgeprägte Radialrisse, die am Objekt aber nur bedingt auftreten und deren Ursache eher in der Trocknung während und nach der Ausführung liegt. Die breiten Fugen zwischen dem Corpus und dem separat geschnitzten Querbalken der Arme geben einen deutlichen Hinweis auf den noch nach der

Fertigung erfolgten radialen Schwund und belegen die Verwendung eines frischen Holzes (Abb. 1 u. 17).

Viel plausibler ist es, dass der Stamm zeitgleich mit dem der Maria gefällt wurde. Zwischen beiden Stämmen beträgt die Differenz 56 Jahrringe. Umgerechnet auf die durchschnittliche Jahrringbreite errechnet sich daraus eine Dicke von etwa 14 cm. Addiert man diesen Wert auf beiden Seiten zu der an der Skulptur selbst zu ermittelnden maximalen Corpusbreite von 63 cm, ergibt das einen nutzbaren Stammdurchmesser von zirka 91 cm. Zuzüglich von minimal sieben Splintholzringen wäre der Stamm etwa 95 cm, bei einem Median von 17 Jahrringen etwa 100 cm dick gewesen. Sehr naheliegend ist auch, dass beim Schneiden der äußeren Formen einige der Kernholzringe verloren gingen, woraus ein noch größerer Stammdurchmesser resultiert. Aus solch einem Stamm konnten zusätzlich zum Werkblock für die Christusfigur eine Reihe von Bohlen und Brettern für weitere Teile des Triumphkreuzes gewonnen werden.

Setzt man eine Zusammengehörigkeit der beiden Skulpturen voraus, erscheint einzig die zuletzt diskutierte Möglichkeit schlüssig. Die Ausführungen verdeutlichen, dass die dendrochronologischen Ergebnisse im jeweiligen Kontext zu beurteilen sind und nicht verabsolutiert werden dürfen. Sie bieten einen Interpretationsspielraum, der Fehldatierungen verhindern kann.

4.2 Holzqualität und Lage der Werkblöcke im Stamm

Für beide Skulpturen ist mit hoher Wahrscheinlichkeit ein im Naumburger Gebiet anstehendes Holz verwendet worden. Die Dendrochronologie verweist auf den Raum Süddeutschland, Harz, Thüringen und schließt damit auch die Naumburger Gegend ein. Das zum Schnitzen der beiden Werke verwendete Material besitzt unterschiedliche Qualitäten. An der Marienskulptur belegen die besonders auf der Unterseite sichtbaren engen Jahrringe eine sehr gute Holzqualität. Das Holz weist nur wenige kleine Äste auf, ein einzelner großer findet sich hinter einer Falte der Tunika unten links.

Demgegenüber ist das Holz des Kruzifixes von etwas geringerer Qualität. Die größere Ringbreite spricht für einen anderen Standort, was jedoch nicht auf eine weitere räumliche Trennung zurückgeführt werden muss. Schon ein in der hügligen Landschaft des Saale-Unstrut-Gebiets eher im Tal oder in Flussnähe gelegener Wuchsort würde zu diesem Ringbild führen. Auffällig sind die zahlreichen Äste und um diese herum die typischen Verwirbelungen des Holzes, vor allem am Lendentuch und an den Beinen. Die teilweise großen Äste markieren sich durch Risse und gelockertes Astholz. Die Armbohle zeigt am rechten Arm ebenfalls Verwirbelungen.

Besondere Beachtung verdient die Lage der beiden Werkblöcke im Stamm. Es fällt auf, dass sie nicht zentral aus dem Stamm gewonnen wurden, sondern merklich versetzt sind. Am Kruzifix tritt der Kern oben etwa in der Mitte des Nackens aus und wird unten an der abgebrochenen rechten Ferse sichtbar. Gut zu sehen ist er an der Ober- und Unterseite des Vollholzes zwischen den beiden Aushöhlungen (Abb. 21). Von der Kernmitte aus betrachtet liegen ca. 15 cm des Holzvolumens auf der Vorder- und etwa 30 cm auf der Rückseite. Unter Berücksichtigung des ermittelten Durchmessers von etwa 91 cm ergab dieser Versatz auf der Vorderseite ein zusätzlich nutzbares Holzvolumen von etwa 30 und auf der Rückseite von ca. 15 cm (Abb. 15). Wie erwähnt, erlaubte das die Gewinnung von Holz für weitere Teile. So könnte die separat gefertigte Armbohle aus dem Material der Vorderseite gearbeitet worden sein. An der Achselhöhle des linken Arms offenbaren die fast waagrecht verlaufenden Jahrringe eine nahezu radiale Lage der Bohle im Stamm. Zumindest theoretisch bestand die Möglichkeit, sie aus dem Stamm des Kruzifixes zu gewinnen, da auf

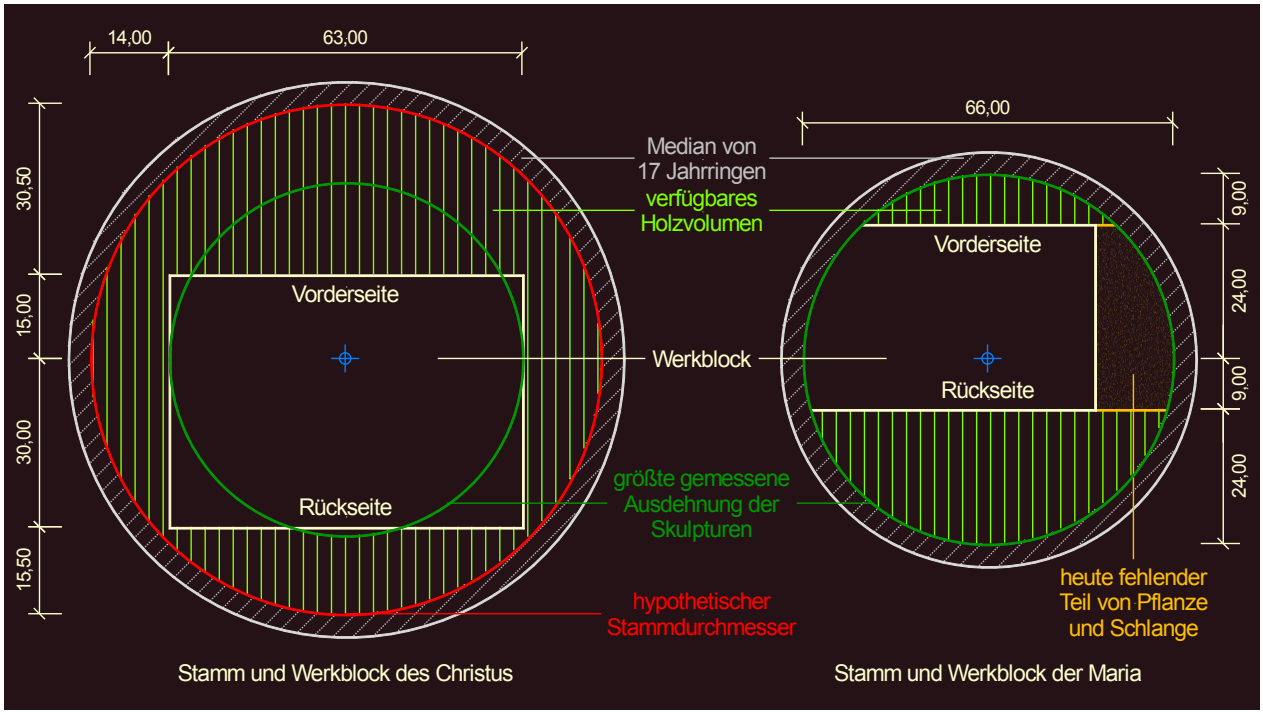


Abb. 15: Zeichnung zur Verdeutlichung der Lage der Werkblöcke im Stamm.

Abb. 16: Standfläche der Maria.

der Vorderseite dafür genügend Material vorhanden war (Abb. 15). Mit 31 cm Höhe würde der benötigte Holzblock knapp passen. Nach der Zeichnung waren auf der Vorderseite noch ca. 30 cm Material vorhanden. Da der Wert mathematisch aus dem Durchschnitt der Ringbreiten ermittelt wurde, kann das verfügbare Volumen durchaus mehr betragen haben. Vor allem, weil die äußeren Jahrringe deutlich breiter werden. Die Richtung der Astansätze am Lendentuch und Knie verdeutlicht, dass der Block entgegen der Wuchsrichtung gedreht wurde. Dadurch lag die Skulptur mit dem breiteren Schulterbereich nach unten im Stamm. Ob dies technologische Gründe hatte, muss unbeantwortet bleiben.

Bei der Marienskulptur betrug der ursprüngliche Durchmesser des Stamms ebenfalls mehr als die heute zu ermittelnde maximale Breite von 51 cm. Der schlechte Zustand der an der Unterseite zerstörten Holzsubstanz lässt den Kernmittelpunkt nicht exakt erkennen, doch ist eine annähernde Lageermittlung auf Grunde der Radialrissbildung möglich. An der Schulter erschwert eine später eingesetzte Holzergänzung die Feststellung der Stammmitte. Die ungefähre Rekonstruktion der Lage der Markröhre gestattet die Aussage, dass sich das Hauptvolumen auf der Vorderseite konzentrierte. Etwa 24 cm des Holzvolumens liegen auf der Vorder- und 7 cm auf der Rückseite (Abb. 15 u. 16). Berücksichtigt man die nachträgliche Abarbeitung eines Teils des Holzes auf der Rückseite der nicht ausgehöhlten Sockelpartie, so betrug der hintere Abstand ungefähr 9 cm. Durch diese Lage des Blocks war auf der Rückseite noch Material für andere Teile des Triumphkreuzes vorhanden. Unter Beachtung der größten seitlichen Ausdehnung muss diese Bohle mindestens 24 cm dick gewesen sein. Die Lage des Werkblocks offenbart eine unverkennbare Analogie zum Kruzifix, ist an der Maria aber konträr. Aufgrund des Substanzverlusts ist das Zentrum gegenwärtig seitlich versetzt, so dass ca. 19 cm des Holzvolumens auf der rechten und etwa 33 cm auf der linken Seite liegen. Nimmt man den Kern ursprünglich in der Mitte an, fehlen von Ranke und Schlange annähernd 14 cm.

Dass für beide Skulpturen ein frisches Eichenholz verwendet wurde, kann als sicher gelten, wobei ein großzügiges Anlegen der Form und eine schnelle Reduzierung des Volumens durch Aushöhlung der Rückseite vorauszusetzen ist. Nur so war einer Rissbildung vorzubeugen. Tatsächlich zeigen die voluminösen Skulpturen relativ wenige Radialrisse. Auf der Ansichtsseite der Maria sind kaum Risse zu bemerken. Solche markieren sich vor allem an der Unterseite und stehen hier im Zusammenhang mit der Vollholzzone im unteren Abschnitt, die das Reißen des Holzes beförderte. Durch eine feuchte Aufbewahrung zusätzlich begünstigt, ist die Rissbildung im geschädigten Holz deutlicher ausprägt als im gesunden.

Am Christus entstanden zwischen den Armansätzen des Corpus und den Armen auf beiden Seiten ca. 1,5 cm breite Fugen (Abb. 1 u. 17). Diese lassen sich auf das radiale Schwinden des Corpus zurückführen, wohingegen der Längsschwund des Armbalkens keine Rolle spielt. In radiale Richtung beträgt der Schwund durchschnittlich 4,5% und nur 0,4% in Längsrichtung. Tatsächlich würde der radiale Schwund bei einer ursprünglichen Werkblockbreite von 66 cm etwa 3 cm betragen, woraus die heutige Breite von 63 cm resultiert. Die Fugen können erst nach der Fertigstellung der Skulptur aufgetreten sein, da sie zur Entstehungszeit kaum akzeptabel gewesen wären. Das ist ein weiterer Beleg dafür, dass der Stamm vor der Bearbeitung nicht schon 50 Jahre lagerte. Unter-

Abb. 17: Fuge zwischen Corpus und Armbohle.

halb des Brustbeins bis über das Lendentuch bildete sich bereits während der Fertigung ein Riss von max. 1 cm Breite. Weitere, nach Fertigstellung entstandene Radialrisse befinden sich in der Vollholzzone des Lendentuchwulstes. Alle diese Merkmale demonstrieren die Verwendung eines fällfrischen Holzes.

4.3 Bildhauerische Bearbeitung

Kruzifix

Das Kruzifix besteht aus zwei Teilen. Am großen Corpus ist die hintere obere Rückenpartie mit den Armen als separat gefertigte durchgehende Bohle überblattend befestigt. Für die Verbindung der beiden Teile ist die etwa 31 cm breite und 19 cm dicke Armbohle auf einer Breite von 66 cm und einer Tiefe von knapp 8 cm ausgeklinkt (Abb. 18). Die durch die Aushöhlung geformten Seitenwände des Corpus im Schulter-Nacken-Bereich wurden dem Faserverlauf folgend etwa 14 cm tief abgesetzt (Abb. 19). Damit ergeben sich an beiden Teilstücken aufeinander passende, allerdings nicht sonderlich glatt gearbeitete Auflagenflächen. Speziell am Corpus ist die Auflagefläche relativ uneben.

Drei große, mehr als 3 cm dicke, leicht eckig zugerichtete Dübel sichern die Verbindung. Ihre eckige Formgebung garantiert noch heute einen festen Halt der Dübelreste in den Löchern. Die beiden seitlichen Dübellöcher sind bis zur Vorderseite durchbohrt, das dritte ist nur in der Mitte der Rückseite sichtbar und ca. 13 cm tief in den Corpus eingelassen. Lediglich der linke Dübel ist noch vollständig erhalten, die Resten der beiden anderen sitzen tief in den Löchern. Augenscheinlich handelt es sich hier um originale, zumindest jedoch sehr alte Dübelfragmente.

Ursprünglich sollte die gesamte Arm-Corpus-Verbindung zusätzlich verklebt werden. Das beweisen dicke Leimreste auf der Auflagefläche des Corpus (Abb. 19), die zusätzlich Kreide als Füllstoff enthalten (Untersuchungsbericht 33_032310 des Rathgen-Forschungslabors, S. 3). Die ungenaue Egalisierung der Verbindungsflächen am Corpus und Armbalken führte jedoch nur zu punktuellen Klebestellen. Am Armbalken können die kleinen von Leim bedeckten Flächen keine große Klebekraft entfaltet haben. Spuren dieses Klebemittels finden sich ebenso in den drei Dübellöchern.

Die Rückseite ist in zwei nahezu kubischen Abschnitten ausgehöhlt, wobei in Höhe des Lendentuchwulstes eine ungefähr 25 cm breite Zone im vollen Holzvolumen stehen blieb (Abb. 20). Eine solche Zone ist allerdings nicht ungewöhnlich. Heinrich Magirius erwähnt einen nur 8 cm breiten Steg für das Kruzifix des Freiberger Doms (Magirius 1972, S. 196), und für den Gekreuzigten der Wechselburger Gruppe wird diese Art der Rückseitenaushöhlung gleichfalls beschrieben (Hütter / Magirius 1983, S. 119). Die Berliner Skulpturensammlung besitzt ein in den Dimensionen viel kleineres Kruzifix, das eine ähnliche Vorgehensweise erkennen lässt. Die Vollholzzone ist hier allerdings nur etwa 2,5 cm breit (Triumphkruzifix, Sachsen, Unterröblingen, um 1160/70, Inv.-Nr. 7810, Höhe 109 cm, Breite 97 cm, Tiefe 16 cm; Kunze et al. 2014, S. 126, Abb. 44.2). Holztechnologisch ist dieses Segment aus Stabilitätsgründen notwendig, formal-künstlerisch bildet es einen wichtigen Anhalts-

Abb. 18: Armbohle.

Abb. 19: Abarbeitung der Rückenpartie für die Armbohle.

punkt für die Gesamtplastizität der Skulptur. Im oberen Teil erstreckt sich die Aushöhlung vom Hinterkopf bis knapp über den Lendentuchwulst und ist darunter bis zum Ende des Lendentuchs fortgeführt. Über dem Wulst verbreitert sie sich der Körperform folgend. Unter den Achselhöhlen nochmals erweitert, belässt sie auf beiden Seiten ungleich dicke Schalen, die auf der linken partiell nur 0,5 cm dick ist. Infolge der Zerstörung der beiden hinteren Lendentuchseiten sind Breite und Tiefe am unteren Ende nicht mehr zu ermitteln.

Die Bearbeitungsweise der Rückseitenaushöhlung gibt ein zügiges Vorgehen zu erkennen, um das Volumen des Stammes rasch zu verringern und so einer Rissbildung vorzubeugen. In der oberen Höhlung ist die Ausführung zwar stellenweise rau, indes relativ exakt ausgeführt. Die Ausarbeitung der unteren Höhlung ist in einigen Regionen sehr schroff, was besonders auf der rechten Seite auffällt (Abb. 20 u. 21). Hier sind die Späne ausgebrochen und oft stehen angeschnittene Holzzungen hoch. Diese Merkmale hängen vor allem mit der Qualität des Holzes in dieser Zone zusammen, das durch Astansätze starke Wirbelbildung aufweist. Erschwerend kam hinzu, dass der Bildhauer hier gegen die Faserrichtung des Holzes arbeiten musste, da die Figur kopfstehend im Stamm lag. Die Werkzeugspuren belegen für die beiden Aushöhlungen, den abgesetzten Teil an der Schulter und die Ausklinkung in der Armbohle die Verwendung eines Beils und einer flachen Dechsel mit einer Breite von etwa 9 cm. Nachdem hier die Tiefe mit dem Beil vorgehauen war, ließ sich das Holz mit der flachen Dechsel gut entfernen, da beide Zonen von oben und unten leicht zugänglich waren. An keiner Stelle finden sich Sägespuren, da diese vermutlich durch die Überarbeitung mit den anderen Werkzeugen getilgt wurden.

Ob für die obere Aushöhlung ein Verschlussbrett existierte, ist nicht mehr zu bestimmen. Die sichtbaren Werkspuren bieten dafür keinerlei Anhaltspunkte. Die seitlichen Kanten verlaufen leicht abgewinkelt und bilden keine gemeinsame Flucht, wodurch sich hier keine Auflagefläche für ein Deckbrett ergibt. Zwar ist die Originalität der heute vorhandenen Seitenkanten nicht gesichert, doch stützt das Fehlen von Löchern für Dübel, wie sie für das Deckbrett der Maria verwendet wurden, die Annahme, dass es keinen Rückseitenverschluss gab. Ein Verschlussbrett war wohl auch deshalb verzichtbar, weil zumindest die obere Rückseitenaushöhlung durch den Längsbalken des Kreuzes nicht eingesehen werden konnte. Daraus lässt sich ableiten, dass die Breite des Kreuzbalkens mehr als 50 cm betragen haben muss. Balken anderer Kruzifixe aus dieser Zeit weisen ähnliche Maße auf. Wie die heutige Aufstellung zeigt, ist die Rückseite des Oberkörpers bei einer Breite von 50 cm noch nicht vollständig verdeckt. Denkbar ist deshalb auch eine runde Scheibe im Schnittpunkt der Balken, die den Corpus hinterfing und die bei einigen zeitgenössischen Kreuzen vorkommen, wie es beispielsweise bei den beiden Triumphkreuzen im Halberstädter Dom und in der Liebfrauenkirche der Fall ist (Beer 2005, S. 605 – 626).

Infolge der Zerstörung der hinteren Lendentuchfalten ist die ursprüngliche Form des rückseitigen Abschlusses der unteren Aushöhlung nicht nachzuvollziehen. Ob es hier eine geeignete Auflagefläche gab und dieser Abschnitt verschlossen gewesen sein könnte, lässt sich deshalb nicht mehr belegen. Ein Rückseitenverschluss scheint aber sehr wahrscheinlich, da die untere Skulpturenpartie über die Kreuzbalkenbreite hinausragte und für den Betrachter zudem ein Einblick in die Aushöhlung möglich war. Eine gute Analogie bietet das oben genannte kleine, etwa fünfzig Jahre vor dem Naumburger Christus entstandene Kruzifix aus Unterröblingen (Kunze et al. 2014, S. 126, Abb. 44.2). Hier verschließt ein Brett nur die untere Aushöhlung.

In der Unterseite des Vollholzes zwischen den rückseitigen Höhlungen befindet sich ein kegelförmiges Loch (oberer ∅ 6 cm, Tiefe ca. 6 cm). Die Werkzeugspuren belegen, dass es mit einem Hohleisen geschnitten wurde. Gleichzeitig sind an dieser Unterseite vier kleinere, rechteckige Löcher zu bemerken, die von einer Halterung während der Bearbeitung herrühren könnten (Abb. 21). Auf der Oberseite der Vollholzzone ist der abgebrochene Rest eines mit drei Nägeln angebrachten geschmiedeten Bandeisens zu finden. Vermutlich diente es gemeinsam mit dem kegelförmigen Loch an der Unterseite des Vollholzes zur Befestigung am Längsbalken des Kreuzes.

Im Inneren der Aushöhlung gibt es auf der Unterseite des Vollholzsegments verkohltes Holz bzw. Rußablagerungen (Abb. 21). Deren Ursache ist nicht nachvollziehbar. Dass sie im Zusammenhang mit einer zusätzlichen Trocknung des im Vollholz verbliebenen Lendentuchwulstes über einer offenen Flamme stehen, ist wegen der dabei auftretenden hohen Spannungen unwahrscheinlich.

Abb. 20: Rückseite des Christus.

Abb. 21: Lage des Kernmittelpunkts und Löcher in der Unterseite der Lendentuchwulst.

Ebenso wenig dürfte der Grund dieser Spuren im Brand von 1260 liegen, der die Kirche beschädigte (Dobenecker 1925, S. 440, Nr. 2793). Das Feuer hätte dann wohl ebenso deutliche Verbrennungen auf der Außenseite hinterlassen.

Ein im Kopf befindliches Bohrloch (Tiefe 18,5 cm, ∅ ca. 3,2 cm) ist mit einem kurzen alten Dübel (Länge 4 cm, ∅ ca. 3,1 cm) verschlossen. Nicht auszuschließen ist eine Verwendung des Bohrlochs als Reliquienrepositorium – allerdings ist es heute leer und eine solche Funktion nicht mehr nachzuweisen. Plausibler ist freilich, dass darin ein Pflock steckte, der als Halterung diente und die Beweglichkeit der schweren und unhandlichen Skulptur wesentlich erleichterte. Dieser könnte für die bildhauerische Bearbeitung, mehr aber noch für die Durchführung der Fassarbeiten von Bedeutung gewesen sein.

Im Loch des rechten Fußes steckte ursprünglich der Kreuznagel. Der Nagel war aber nicht durch den ganzen Fuß gebohrt, sondern als Dübel eingesteckt. Damit kam ihm keine Befestigungsfunktion am Kreuzbalken zu.

Die bildhauerische Ausführung weist bemerkenswerte Differenzen auf. In einigen Zonen der Rückseite blieben die einfach angelegten Formen vorheriger Arbeitsphasen erhalten. Zu sehen ist das an den Schultern, der rechten hinteren Wade, im Nacken oder am Hinterkopf (Abb. 22 u. 23). Manche plastischen Regionen charakterisiert eine lediglich summarische Gestaltung, wie auf der Rückseiten des Lendentuchwulstes und der Dornenkrone (Abb. 23). Auch auf der Vorderseite manifestieren sich Unterschiede im Grad der bildhauerischen Ausformulierung. Es fällt auf, dass sich alle vorderen Hautpartien durch zumeist relativ glatt geschnittene Oberflächen hervorheben. Daneben liegen derb zugehauene Abschnitte, wie es an den Seiten und hinteren Bereichen des Oberkörpers der Fall ist. Vornehmlich auf der linken Seite ist die Oberfläche sehr grob gearbeitet (Abb. 24). Eine starke Plastizität kennzeichnet die Formulierung des Kopfes und des Gesichts (Abb. 25). Einzelne Details wie die große Nase, die Augen und die großen Ohren sind plastisch scharf herausgearbeitet. Die in großen Strähnen herabfallenden Haare liegen voluminös auf. Der in kleinere Strähnen gelegte Bart schließt an den Enden in Locken ab. Haare und Bart gliedern einfache Kerben unterschiedlicher Breite und materialisieren sie als Haar. An den beiden Oberarmen, den Knien und am rechten Bein oberhalb der Knöchel werden die Sehnen in einer fast naturalistischen Formsprache ausgebildet.

Am Lendentuch zeigt sich eine beinahe expressive Bearbeitungsweise, die auf eine exakte Glättung der Oberfläche verzichtet und ihr einen teilweise rauen und kantigen Charakter verleiht. Falten und Haare kennzeichnet vielfach ihre facettenartige Umsetzung. Schwer zugänglichen Stellen in den Tiefen und Hinterschneidungen erscheinen oft grob und unfertig geschnitten. In den Unterschneidungen der Faltentiefen sind die Späne oft nicht weggeschnitten, sondern wirken ausgerissen oder abgebrochen (Abb. 26).

Eine Vielzahl von Spuren gibt Auskunft über die verwendeten Werkzeuge. Neben dem schon erwähnten Beil und der Dechsel für die Rückseitenaushöhlung finden sich in den gröberen Partien der Vorderseite ebenfalls Beilspuren. Daneben kamen zwei Balleisen von etwa 2 bzw. 5 cm Breite und in einigen Faltentiefen ein Boh-

Abb. 22: Kubisch angelegte Formen an der rechten Wade.

Abb. 23: Einfach angelegte Formen im Nacken, am Hinterkopf und an der Dornenkrone.

Abb. 24: Einfach angelegte Formen an der linken Seite des Oberkörpers.

Abb. 25: Detail des Kopfes.

Abb. 26: Ausgerissenes Holz in der Tiefe der Falten des Lendentuchknotens.

rer zum Einsatz. Besonders vielfältig sind die Hohleisen, von denen sechs mit 2, 3, 5, 8, 12 und 20 mm Breite nachgewiesen werden können. Die Spuren der beiden schmalsten finden sich nur in den Haaren, die anderen auch in den Tiefen der Falten. Einige ungleich breite Rillen der feineren Haare, die in einer scharfen Spitze auslaufen, müssen mit einem spitz angeschliffenen Balleisen geschnitten worden sein, was zugleich die in den Tiefen der Rillen zu sehenden Einschnitte belegen.

Am Brustkorb finden sich unterhalb der rechten Achsel einige eingeschnittene Buchstaben: A. R.[?] M. (Abb. 27). Aufgrund ihrer schweren Lesbarkeit ist die Bedeutung nicht nachzuvollziehen. Originale oder spätere Fassungsreste lassen sich in den Tiefen der Buchstaben nicht nachweisen, was Aussagen zur zeitlichen Einordnung verhindert.

Maria

Die Skulptur der Maria ist aus einem Eichenstamm gearbeitet. Originale Anstückungen gibt es nicht. Bei Betrachtung der Ober- und Unterseite zeigen sich kaum Anhaltspunkte für eine Befestigung während der bildhauerischen Ausführung. Einziger Hinweis ist ein dreieckiger Abdruck in der Standfläche (Abb. 16), der aber aufgrund seiner geringen Größe (2,5 × 0,2 cm) diese Funktion nicht allein erfüllt haben kann und dieser auch nicht mit Sicherheit zuzuordnen ist. Für die Bearbeitung ist eine einfache liegende Lagerung auf einer Werkbank oder Böcken vorstellbar. Möglich ist ebenso eine mehr oder weniger geneigte Position (vgl. Baudry / Bozo 1978, Abb. 3, S. 6; Abb. 5, S. 149; Abb. 6, S. 151). Die Befestigung erfolgte wohl mit Eisenklammern, wie es ein Holzschnitt von Erhard Schön demonstriert (Geisberg 1974, S. 1127). Wenngleich dieser etwa drei Jahrhunderte später entstand, ist das eine auch im 13. Jahrhundert gebräuchliche Befestigungsart. Je zwei an den beiden hinteren Seiten des Mantels sichtbare eckige Löcher stammen mit hoher Wahrscheinlichkeit von solchen Eisenklammern (Abb. 28).

In der Sockelzone ist eine etwa 21 cm hohe Zone im Vollholz belassen. Darüber beginnt die fast rechteckige kastenartige Höhlung der Rückseite und endet unterhalb der Schulter (Abb. 29). Der äußeren Form folgend erweitert sie sich nach innen. Bei dieser Höhlung war die Zugänglichkeit komplizierter als beim Kruzifix. Die Tiefen wurden ebenfalls mit dem Beil eingeschlagen, und das Holz im Anschluss mit der Dechsel entfernt. Zusätzlich zu der flachen, verwendete der Bildhauer hier noch eine kleinere Dechsel von etwa 4,5 cm Breite. Diese war am Fuß nur leicht und an den Ecken asymmetrisch um 90° gebogen (Abb. 30). Außerdem kann man noch die Abdrücke von zwei Balleisen mit ca. 2 bzw. 4 cm Breite identifizieren. Spuren eines fünften Werkzeugs hinterließ ein Bohrer von etwa 2 cm Breite und gleicher Höhe (Abb. 31). Dieser Bohrer mit seiner prägnanten U-Form schließt sich an den offenen Enden etwas und ist unten in einem kleineren Radius angeschliffen, wodurch eine leicht ovale Form entsteht.

Für die Rückseite war ein plastisch gearbeitetes Brett unverzichtbar, da das Bildwerk frei auf dem Triumphbalken stand und damit von hinten und unten gesehen werden konnte. Aus den vorhandenen Spuren ist für das Deckbrett eine Länge von knapp 130 cm zu rekonstruieren. Das Brett reichte nicht bis zum unteren Rand der Skulptur. Es überdeckte die Aushöhlung unten etwa 4, oben ca. 2 cm. Rückseitig wurde für das Brett eine glatte Auflagefläche geschaffen, die 1 bis 6 cm breit ist. Von der Seite betrachtet laufen die beiden Längsseiten der Auflagefläche nicht völlig parallel, wodurch das Brett leicht unter Spannung stand. Das Brett war verleimt und zusätzlich mit sechs eckigen Holzdübeln befestigt. Zwei der Dübel sind an der Innenseite der Höhlung sichtbar. Auffällig ist die teilweise weiße Färbung der Dübel und der Klebeflächen, die auf einen mit Füllstoff versetzten Leim zurückzuführen ist, wie

Abb. 27: Buchstaben an der Seite des Corpus.

Abb. 28: Eckiges Loch einer Eisenklammer an der linken Seite des Mantels

Abb. 29: Rückseitenaushöhlung der Maria.

Abb. 30: Spuren der Dechsel in der Aushöhlung Marias.

er zum Verleimen der Arm-Corpus-Verbindung gleichfalls Verwendung fand.

Die Dicke des Verschlussbretts betrug an der Schulter nur etwa einen Zentimeter. Das belegt ein Falz zwischen Gewandfalten und Auflagefläche, der auch auf der rechten Seite auftritt. Hier erreicht die überstehende Falte eine Dicke von etwas mehr als einen Zentimeter. Diese Brettstärke trifft aber nur für die beiden Bereiche zu, wo das Brett an überstehendes Holz anschloss. An allen übrigen Stellen lief es flach aus und integrierte sich so in den Formverlauf der Skulptur. Um genügend Material für eine schnitzerische Umsetzung zur Verfügung zu haben, musste die Stärke nach der Mitte zunehmen, doch kann die Plastizität nur relativ flach und formal einfach gewesen sein, wie es bereits die Formulierung der seitlichen Mantelfalten andeutet. Die Konturen der Auflagefläche offenbaren, dass das Brett nicht rechteckig war, sondern sich der äußeren Form der Skulptur anpasste.

Abb. 31: Spuren des Bohrers in der Aushöhlung Marias.

Charakteristisch ist die relativ grobe Behandlung der Oberfläche, die in ähnlicher Art auch am Kruzifix auftritt. An vielen Stellen entsteht der Eindruck, dass die plastische Formulierung zumeist mit wenigen Schnitten erfolgte, was der Holzoberfläche einen lebhaften, fast expressiven Charakter verleiht. Wie beim Christus sind die Falten oft nur facettenartig gearbeitet und wirken in den Tiefen und Hinterschneidungen schwer zugänglicher Bereiche grob und unfertig. Besonders in den Unterschneidungen der Falten wurden die Späne mehr weggerissen oder ausgebrochen als geschnitten (Abb. 32). Wiederum lassen sich die abgebrochenen Späne und abstehende Holzzungen erkennen. Diese charakteristische Bearbeitungsweise ist mit der des Kruzifixes identisch und ein wichtiger handwerklicher Anhaltspunkt für die Zusammengehörigkeit beider Skulpturen. Unmittelbar unter dem linken Ellenbogen gibt es eine Durchschnitzung.

Die endgültige Ausarbeitung der Außenseiten der Skulptur geschah relativ zügig unter weitgehendem Verzicht auf eine exakte Glättung der Oberfläche. Dabei beließ der Bildhauer selbst die groben Kerben der Beilhiebe, die besonders deutlich an den Mantelrückseiten auftreten (Abb. 29). Nur wenige Zonen zeigen eine glatte Bearbeitung, wie im Gesicht oder einigen eng am Körper anliegenden Tuchpartien. Analog zum Christus gliedern eingeschnittene Kerben die Haare. Die Gestaltung von Details des Gesichtes ist weniger plastisch als am Christus. Das Gewand kennzeichnet ein lebhafter Wechsel verschieden ausgebildeter Falten, unterbrochen von wenigen glatten Flächen, die bisweilen die Vorstellung eines sich darunter abzeichnenden Körpers erwecken. Deutlich erkennbar ist dies an der rechten Schulter, am Unterbauch, am linken Ellenbogen oder am rechten Knie. Die für die feineren Haare des Christus verwendeten Hohleisen kamen bei der Maria nicht zum Einsatz. Wahrscheinlich verwendete der Bildhauer hier nur das spitze Balleisen. Die Werkzeugspuren im Gewand sind mit denen am Kruzifix identisch. Für die Mulde des Schmucksteins am Saum des Halsausschnitts wurden mit kleineren Hohleisen oder Bohrern Löcher vorgestochen, anschließend die Vertiefung mehr herausgebrochen als geschnitten.

Abb. 32: Ausgerissenes Holz in den Tiefen der Falten Marias.

Die beschriebenen charakteristischen Werkspuren und Bearbeitungsmerkmale sind beiden Skulpturen gemeinsam und ein wichtiger handwerklicher Anhaltspunkt für deren Zusammengehörigkeit. Auch die sehr eigenwillige Realisierung der Fassung mir ihren spezifischen Besonderheiten, die im zweiten Teil des Artikels ausführlich betrachtet werden soll, bietet einen eindeutigen Beleg für die zeitgleiche Ausführung in einer Werkstatt. Die Diskussion künstlerich-formaler Besonderheiten der beiden Werke ist ebenfalls Gegenstand des zweiten Teils.

Literatur

Baudry, Marie-Thérèse / Bozo, Dominique: *La sculpture. Methode et vocabulaire*. Paris 1978.

Beenken, Hermann: *Der Meister von Naumburg*. Berlin 1939.

Beer, Manuela: *Triumphkreuze des Mittelalters. Ein Beitrag zu Typus und Genese im 12. und 13. Jahrhundert*. Regensburg 2005.

Bergner, Heinrich (Bearb.): *Beschreibende Darstellung der älteren Bau- und Kunstdenkmäler der Stadt Naumburg*. Halle 1903. S. 222 – 224.

Bergner, Heinrich: *Naumburg und Merseburg*. (= Berühmte Kunststätten, Bd. 47). Leipzig 1909.

Danz, Karoline: Konrad Riemann – ein Protagonist auf dem Gebiet der Untersuchung und Dokumentation der Skulpturenpolychromie des Mittelalters. In: Danzel, Thomas / Herm, Christoph / Huhn, Annemarie (Hg.): *Polychrome Steinskulptur des 13. Jahrhunderts*. Beiträge zur Tagung des Naumburg Kollegs vom 13. bis 15. Oktober 2011 in Naumburg/Saale. Zittau 2011. S. 131 – 142.

Dehio, Georg: *Handbuch der deutschen Kunstdenkmäler*. Bd. 1, Mitteldeutschland. 2. Auflage, Berlin 1914.

Demmler, Theodor (Hg.): *Die Bildwerke des Deutschen Museums*. Bd. 3. Die Bildwerke in Holz, Stein und Ton. Großplastik. Berlin, Leipzig 1930.

Dobenecker, Otto (Bearb. u. Hg.): *Regesta diplomatica necnon epistolaria historiae Thuringiae*. Bd. 3 (1228 – 1268). Jena 1925. (Reprint: Vaduz/Liechtenstein 1986).

Doering, Oskar: Bericht des Provinzialkonservators Dr. O. Döring über die Amtsthätigkeit vom 25. Februar 1899 bis 24. Januar 1900. In: *6. Jahresbericht des Vereins zur Erhaltung der Denkmäler der Provinz Sachsen für 1899 – 1900*. Magdeburg 1900.

Ehlich, Volker / Pohl Margret: Restaurierungsbericht. Akten der Restaurierungswerkstatt der Skulpturensammlung und des Museums für Byzantinische Kunst, Staatliche Museen zu Berlin. [Datiert 8.7.1981]

Fründt, Edith / Knuth, Michael: *Deutsche und italienische Bildwerke des Mittelalters. Die Kunstwerke des Gröninger Saals*. Berlin 1985.

Geisberg, Max / Rev. and ed. by Walter L. Strauss: *The German Single-leaf woodcut*. 1500 – 1550. Vol. 3, G. 1180, S. 1127. New York 1974. Im Internet verfügbar unter der URL: http://www.zeno.org/Kunstwerke/B/Schoen,+Erhard%3A+Ungehobelter+Mann [Stand 09.07.2015]

Goldschmidt, Adolph: Das Naumburger Lettnerkreuz im Kaiser-Friedrich-Museum in Berlin. In: *Jahrbuch der Preußischen Kunstsammlungen*. Bd. 36, S. 136 – 152. Berlin 1915.

Hanspach, Ellen: *Gespräche mit dem Restaurator Wolf-Dieter Kunze*. Unveröffentlichte Seminararbeit der Hochschule für Bildende Künste Dresden. Dresden 2005.

Hellmann, S.: Vernachlässigung von Kunstschätzen in Naumburg. In: *Die Denkmalpflege*. 12, 1910, S. 54f.

Hütter, Elisabeth / Magirius, Heinrich: *Der Wechselburger Lettner. Forschungen und Denkmalpflege*. Weimar 1983.

Klein, Peter (Universität Hamburg, Ordinariat Holzbiologie): Bericht über die dendrochronologische Untersuchung der Skulptur „Christus am Kreuz“. Akten der Skulpturensammlung und des Museums für Byzantinische Kunst der Staatlichen Museen zu Berlin. [Datiert: 11.09.1998]

Klein, Peter (Universität Hamburg, Ordinariat Holzbiologie): Bericht über die dendrochronologische Untersuchung der Skulptur „Heilige Maria“. Akten der Skulpturensammlung und des Museums für Byzantinische Kunst der Staatlichen Museen zu Berlin. [Datiert: 11.09.1998]

Kunz, Tobias: Zum Kontext der Triumphkreuzgruppe aus der Naumburger Moritzkirche. In: *Der Naumburger Meister. Bildhauer und Architekt im Europa der Kathedralen*. Band 3. Petersberg 2012. S. 282 – 299.

Kunz, Tobias (Bearb.) / Böhl, Marion / Buczynski, Bodo / Jehle, Hiltrud / Jendritzki, Gerd / Köcher, Dieter / Leukers, Klaus / Weber, Helgard (technologische Beiträge): *Bildwerke nördlich der Alpen 1050 bis 1380. Kritischer Bestandskatalog*. Petersberg 2014.

Kunze, Wolf-Dieter: Restaurierungsbericht über „Naumburger Kruzifix“, J.Nr. 7089, restauriert April – September 1959 von Restaurator K u n z e. Akten der Restaurierungswerkstatt der Skulpturensammlung und des Museums für Byzantinische Kunst, Staatliche Museen zu Berlin. [Datiert 18.9.1959]

Kunze, Wolf-Dieter: Die Restaurierung des Naumburger Kruzifix. In: *Kunstmuseen der Deutschen Demokratischen Republik*. Mitteilungen und Berichte. S. 113 – 116. Leipzig 1961.

Lambacher, Lothar: „Erwerbung dringend wünschenswert …“ Eine Bestandsaufnahme zur Museums- und Forschungsgeschichte der Triumphkreuzgruppe aus der Naumburger Moritzkirche. In: Hartmut Krohm (Hg.): *Meisterwerke mittelalterlicher Skulptur. Die Berliner Gipsabgußsammlung*. Berlin 1996. S. 389 – 430.

Maedebach, Heino (Wiss. Bearbeitung): *Deutsche Bildwerke aus sieben Jahrhunderten*. Berlin 1958.

Magirius, Heinrich: *Der Freiberger Dom*. Weimar 1972.

Niehr, Klaus: *Die mitteldeutsche Skulptur der ersten Hälfte des 13. Jahrhunderts*. Weinheim 1992.

Pinder, Wilhelm: *Die Kunst der deutschen Kaiserzeit bis zum Ende der staufischen Klassik*. Vom Wesen und Werden deutscher Formen. Geschichtliche Betrachtungen. Bd. 1. Leipzig 1943.

Püschel, Gernot: *Erhaltungs- und Präsentationskonzept für die Gipskopie eines mittelalterlichen Kruzifixus aus der Moritzkirche in Naumburg*. Diplomarbeit in der Studienrichtung Konservierung und Restaurierung von Objekten aus Stein. Fachhochschule Potsdam, Fachbereich Architektur und Städtebau, Studiengang Restaurierung. Potsdam 2008.

Riemann, Konrad: Die Triumphkreuzgruppe im Dom zu Halberstadt. Beobachtungen bei der Instandsetzung. In: Hütter, Elisabeth / Löffler, Fritz / Magirius, Heinrich (Hg.): *Kunst des Mittelalters in Sachsen*. Festschrift Wolf Schubert. Weimar 1967. S. 236 – 246.

Untersuchungsbericht für den Katalog Deutsche Bildwerke aus sieben Jahrhunderten. Akten der Restaurierungswerkstatt der Skulpturensammlung und des Museums für Byzantinische Kunst, Staatliche Museen zu Berlin. [Undatiert, etwa 1958]

Untersuchungsbericht 33_032310 des Rathgen-Forschungslabors. Akten der Skulpturensammlung und des Museums für Byzantinische Kunst der Staatlichen Museen zu Berlin. [Datiert 10.08.2010]

Volbach, Wolfgang Fritz: *Bildwerke des Kaiser Friedrich-Museums*. Mittelalterliche Bildwerke aus Italien und Byzanz. Berlin 1930)

Fotonachweis

Abbildung 3, 4, 6, 9: Fotoarchiv der Skulpturensammlung und Museum für Byzantinische Kunst (Abbildung 9: Walter Steinkopf)

Abbildung 7 u. 10 – 14: Restaurierungsdokumentation der Skulpturensammlung und Museum für Byzantinische Kunst

Alle anderen: Dieter Köcher

Corresponding author:
Dieter Köcher (d.koecher@smb.spk-berlin.de)

Investigation of Ancient Egyptian Metallic Artefacts by Means of Micro-Computed Tomography

Giulia di Matteo[1], Andreas Staude[2], Robert Kuhn[3], Iris Hertel[3], Friederike Seyfried[3] and Ina Reiche[1]

[1] Rathgen-Forschungslabor, Staatliche Museen zu Berlin – Preußischer Kulturbesitz, Berlin, Germany
[2] Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin, Germany
[3] Ägyptisches Museum und Papyrussammlung, Staatliche Museen zu Berlin – Preußischer Kulturbesitz, Berlin, Germany

Abstract

In this paper we present the results of imaging studies of ancient Egyptian metallic artifacts using micro-Computed Tomography (micro-CT). Micro-CT is a non-destructive imaging method with high spatial resolution, which enables the examination of the internal structure of objects. It is thus especially suitable for the investigation of cultural heritage and archaeological findings, when it is not possible to sample or difficult to manipulate the object. Using specialized software for 3D visualization and segmentation, data sets of two objects were analyzed. We gained a clear view of the inner structure of a metallic archaeological artifact from the necropolis of Abusir el-Meleq, which is believed to be very ancient in the Egyptian archaeological context (from the Predynastic Era), and were able to distinguish its different components under the thick layers of external concretions. These components give hints about the production technology of the object. We also investigated the contents of a closed metal box found near Abusir dated to the Late/Greco-Roman Period. The identified content corresponds either to sediments or to mineral remains of the original content of the box. Both artifacts are from excavations conducted in Egypt and are part of the archeological collection of the Ägyptisches Museum und Papyrussammlung in Berlin.

1 Introduction

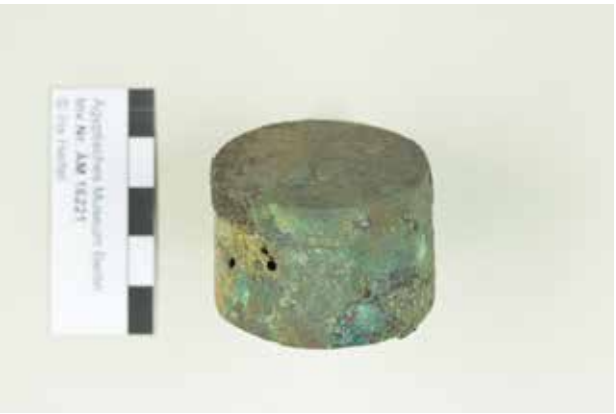
X-ray Computed Tomography (CT) (Goebbels 2013) has found many applications for the investigation of Cultural Heritage and archaeological findings since it is a non-destructive analysis method which permits a close examination of the object without damaging it in any manner. It is particularly useful in those cases when it is not possible to sample, especially when the aim of the investigation is to get information of the internal structure of the object. Three-dimensional imaging provides a clear view of the interior of the objects and is ideal for examining its contents (Scott et al. 1991).

In this paper we report on X-ray CT imaging of two ancient Egyptian objects. Two different investigations took place: a metal bar has been measured in order to clarify its production technology and a metal box to verify its contents (Tab. 1).

1.1 Metal Bar ÄM 19046

The archaeological artifact, catalogued as ÄM 19046 (and ÄM 26307) at the Ägyptisches Museum und Papyrussammlung, is a metallic, heavily corroded object, composed of five different fragments.

Tab. 1: Object descriptions

ÄM 19046	**ÄM 16221**
	
Width: 2.6 cm Height: 24.8 cm Depth: 2.6 cm Weight: 166.6 g	Diameter: 4.1 cm Height: 3.0 cm Weight: 25.8 g

It was found in a tomb of the pre- and early-dynastic necropolis of Abusir el-Meleq, in a fragile state of conservation, during a scientific excavation under the direction of the German Egyptologist G. Möller during his second season in 1906.

So far it is believed that the object belongs to the original inventory of a Naqada III tomb (ca. 3300–3100 BC). As it is suggested by the remainders, the metallic object was composed by one U-shaped rod, which ended on one side with a tripodal structure. At present it is not clear what was the original structure and use of the metal artefact.

Thanks to previous analysis, carried out by the Rathgen-Forschungslabor with the X-Ray Fluorescence method, the surface composition was verified to be of copper (95%) with traces of other elements as zinc (5%), lead, iron, arsenic and selenium (<1%) (internal report RF 72_072315). In fact, ancient copper artefacts are never made by just pure copper. They always contain a large variety of impurities, which can provide many information, including evidence of authenticity (Ogden 2000).

The biggest of the fragments, which is approximately 20 cm in length, has been measured by means of micro-CT in order to better examine the characteristics of the artifact and to acquire precise information about the technology used for its production. The non-destructive investigation has been focused on the region where the principal rod splits into three prongs and becomes similar to a trident. Because of the thick layer of corrosion products it is impossible to see the original surface and to judge how the three parts were kept together, if there was a soldering joint or something to tie tightly the pieces.

1.2 Metal Box ÄM 16221

The small metal box, catalogued as ÄM 16221, is an archeological finding coming from the archeological excavation near Abusir, near a buried body, and it is dated to the Late/Greco-Roman Period. The artifact is almost intact, with the exception of few small holes on the bottom side of the box. However, the dimension of the holes does not permit examination of the contents.

2 Methods

The measurements have been performed by means of a micro-CT device situated in the Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, which provides very high resolution for investigation of small objects.

The micro-CT system (Fig. 1) is composed of X-ray tube (X-RAY WorkX Modell XWT 225-SE), specimen stage, detector (Scintillator, 2048×2048 detector-elements of 0.2 mm pitch) and the operator station with dedicated software.

Fig. 1: Picture of the Set-up with the packaged sample (ÄM 19046) before starting the analyses.

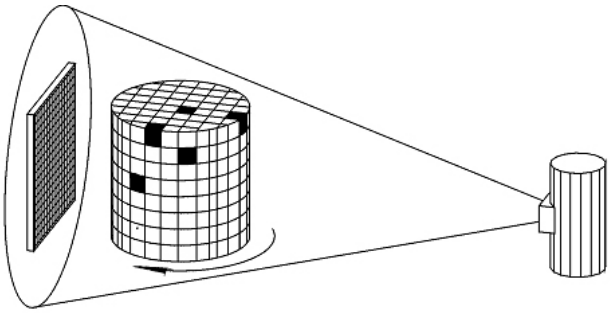


Fig. 2: Schematical view of the cone-beam geometry used for obtaining the projections.

The measurement parameters used for the bronze bar ÄM 19046 and for the metal box ÄM 16221 are listed below:

Pre-filters of Cu (0.5 mm) and of Ag (0.25 mm) were used to reduce the low-energy contribution to the X-ray spectrum for reducing the beam-hardening effect.

The general principle of tomography is to obtain the reconstruction of a structure by means of series of bidimensional projections. In order to get bidimensional projections of a sample, we register the flux of X-rays coming to the detector after it has been attenuated by the sample. The radiation detected for monochromatic X-ray radiation and a sample of homogeneous material, which is the most simple condition obtainable, is correlated to the incident radiation I_0 by the Lambert-Beer equation: $I = I_0 e^{-\mu \Delta x}$, where Δx is the geometrical length of the sample along the propagation direction of the radiation beam and μ is the attenuation coefficient, which depends on the material and on the wavelength λ of the radiation. When the analyzed material is not homogeneous, the attenuation coefficient μ is not constant for the entire object. It instead becomes the integral of μ_n (spe-

Tab. 2: Experimental conditions of the micro-CT experiments

	Dimension of the scanned area (pixel)	*Electric potential energy (Volt)*	*Electric current (Ampere)*	*Number of angular acquisitions*	*Voxel dimension*
ÄM 19046 (file 5872a)	1097×2009 px	210 kV	100 µA	800	0.050 mm
ÄM 16221 (file 5873a)	1001× 656 px	210 kV	100 µA	1000	0.059 mm

cific for every n-th kind of material) over the respective path length.

The process includes sequential acquisitions from several directions over 360°, which produces a large number of radiographic projections. Those projections, digital images in different grey levels which are proportional to the radiation that reach the detector, are then processed by software. First, the influence of the system is removed by means of the dark-frame subtraction and, in order to account for the different sensitivity of the single detector-pixels and the illumination characteristics of the X-ray tube, the projections are divided by the free beam. Afterwards the images are normalised (i.e. the brightness of the free beam is adjusted), inverted, and logarithmised. The reconstruction with a specific algorithm depends on the acquisition geometry (Fig. 2) used for the measurements. In our case it was cone-beam geometry and the reconstruction was done with a standard Feldkamp filtered-backprojection algorithm. We obtain therefore a 3D image matrix, in which each point represents a single volume element in the sample, a voxel. The Software used for segmentation, visualization and measurement of the 3D model was VGStudio MAX 2.2.

3 Results and Discussion

The measurements allowed the realization of an extremely accurate 3D model of both the archaeological artifacts of the Egyptian Collection. Thanks to the software VGStudio MAX2.2 it is possible to manipulate the model in order to acquire the data needed for the investigation of the objects. Three-dimensional imaging provides a clear view of the internal structure of the objects and allows examining the contents without damaging the fragile archeological artifacts.

3.1 Metal Bar ÄM 19046

As mentioned previously, the investigation in case of the artifact ÄM 19046 was focused on the region where the main rod becomes similar to a trident. The analyzed artifact is covered with a thick layer of concretions with different morphology. Furthermore, the analysis has revealed that under the layer of corrosion products the object contains parts that are radiographically denser (Fig. 3). Two well-defined and quite flat parts can be distinguished, probably soldering joints, which are more radiopaque than the surrounding material. Those small parts are likely made of different metallic alloys and furthermore it can be easily noticed that the constituent material of those parts are characterized by high-level porosity. There is also a third part that seems to be made by a "heavier" metal, which is closer to the external surface of the object. Furthermore, there are two other metal parts observable manipulating the 3D model, one of whom is more damaged than the other. It is not clear if all these different parts are fragments of a single solder joint around the central rod to connect the other two rods, or if the original mechanism was composed of different elements. After the CT scans it could also be possible that the original constitution of the metal bar was a four-arm structure. This has to be clarified in further research activities.

In the mid-sagittal view of the central rod shown in Fig. 4, we can see in light grey the not-corroded part of the copper and the two layers of corrosion with darker

Fig. 3: Visualization of the artifact ÄM 26307 realized with the software VGStudio MAX 2.2.

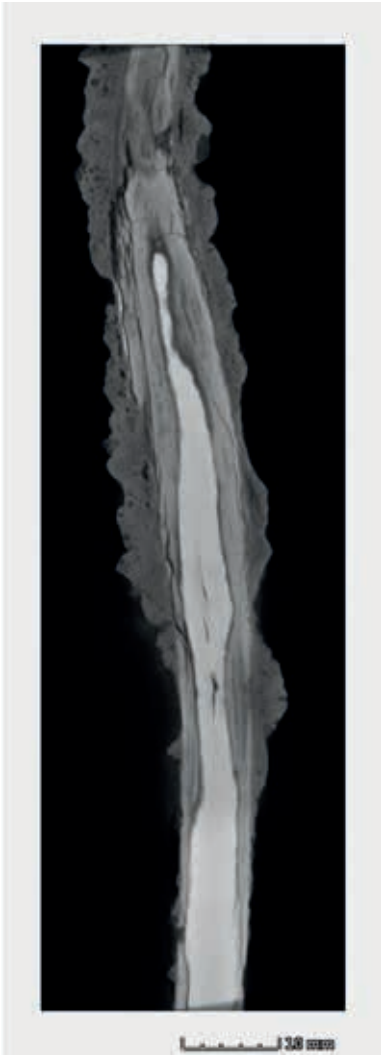


Fig. 4: Mid-sagittal view of the central rod.

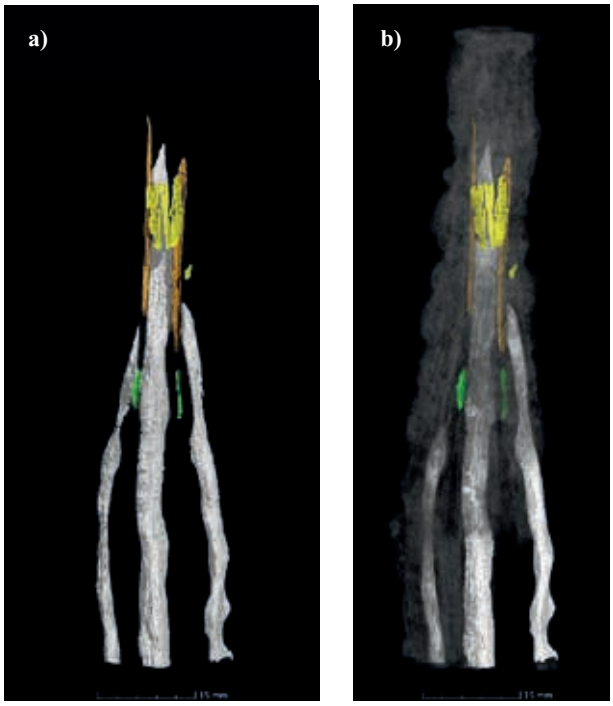


Fig. 5: a) Elaboration of the artifact without the layer of corrosion products, which permit to better locate the soldering elements;
b) Metal bar with the corrosion layer not fully transparent to show the locations of the soldering elements in the object.

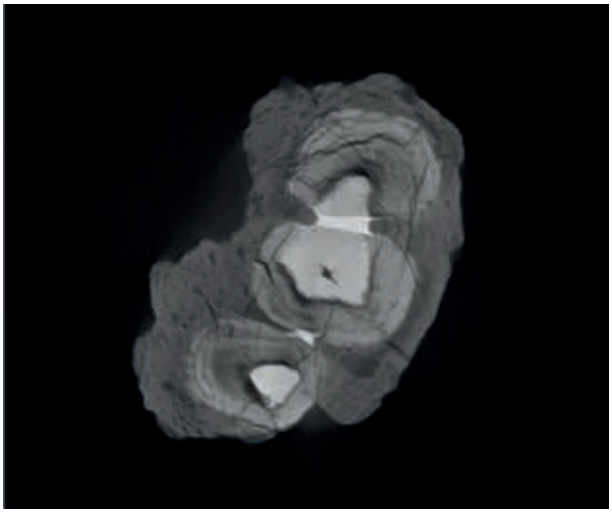
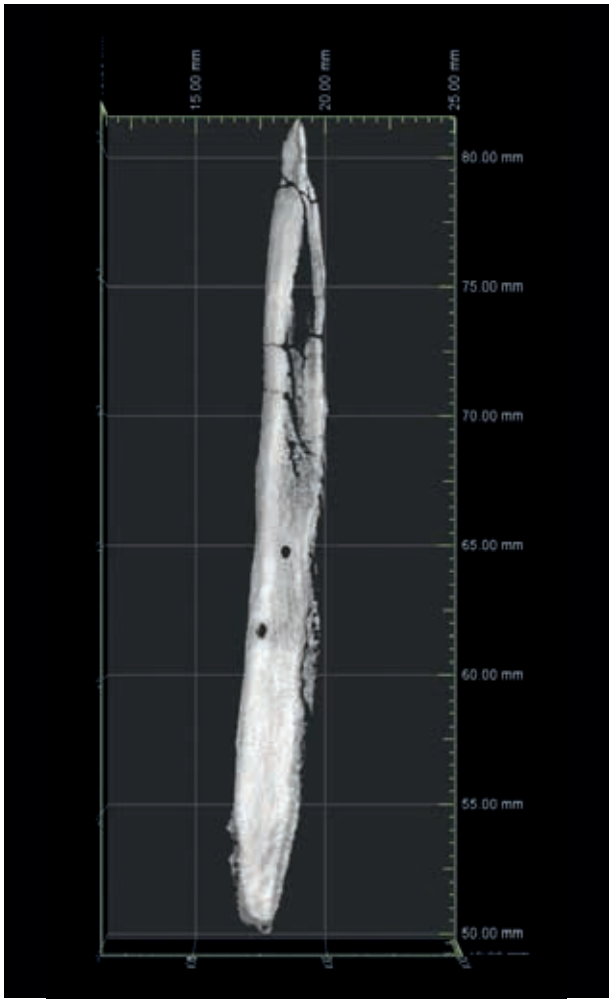


Fig. 6: The horizontal cross-section shows the soldering joint connecting the not-corroded material.

grey values indicating lower X-ray attenuation. The more external layer seems to have also a high level porosity. Furthermore, the inner part presents fracture-shaped empty space that could suggest that the technology of production was more likely mechanical machining instead of metal casting (Fig. 4). Varying transparency and brightness in the 3D model, it is possible to visualize parts which could be soldering joints (Fig. 5), stressed in



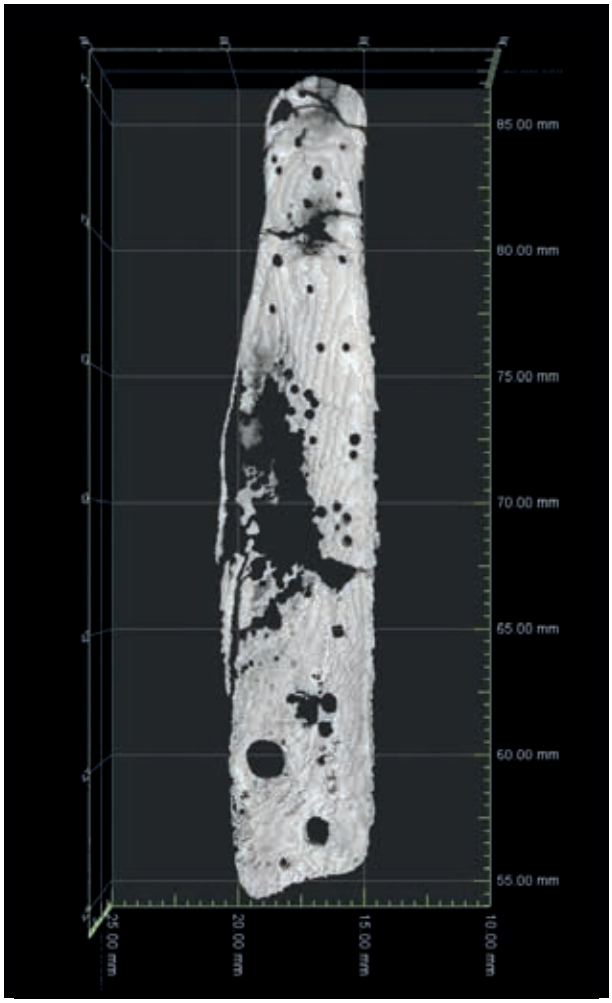


Fig. 7: The two flat elements isolated from the other parts of the artifact and shown with length scales.

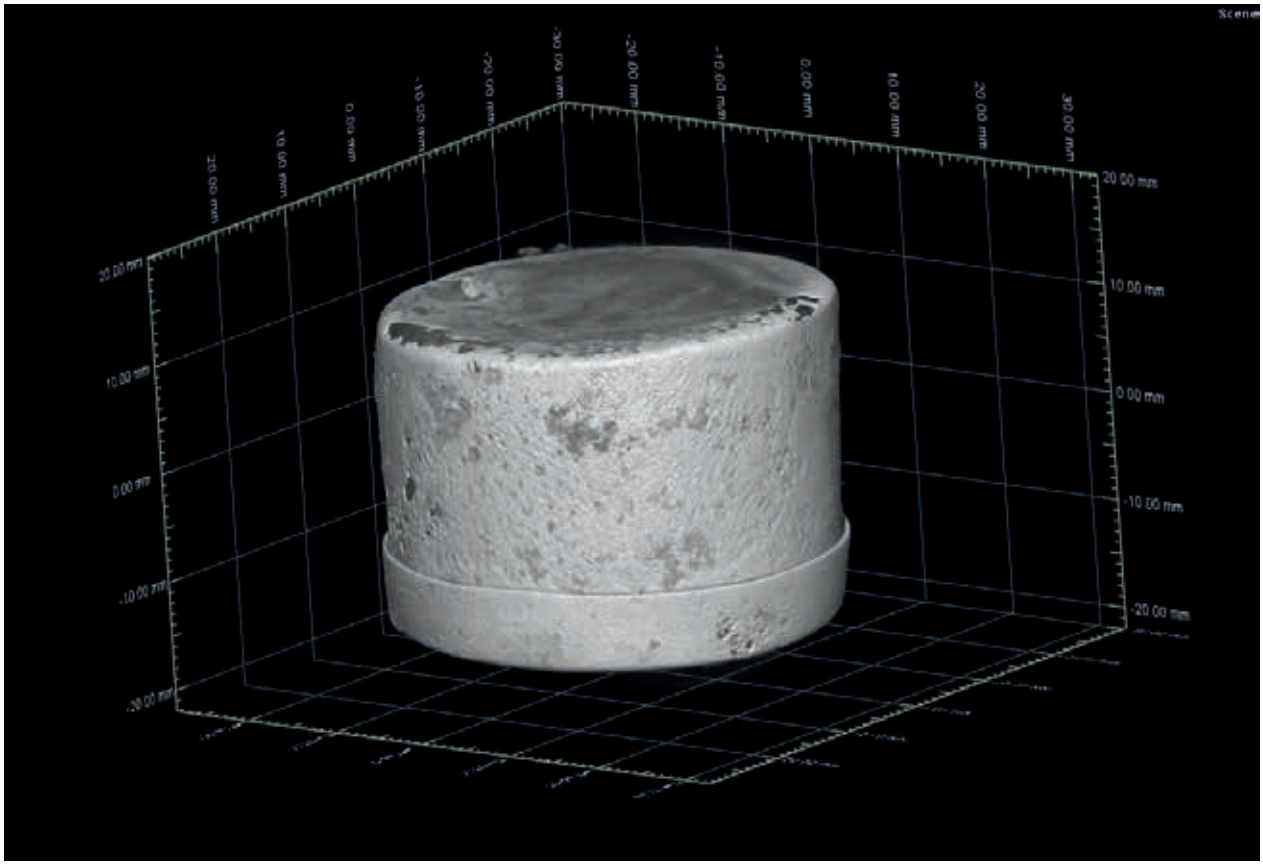


Fig. 8: The 3D model of the object. The bottom (on top) is affected by cone-beam artifacts, visible as the cloudy-dark grey signal.

orange and green, and in yellow the third one which seem to be slightly curved and broken in various fragments. A horizontal slice through the data set shows the assumed soldering joint connecting directly to the not-corroded material (Fig. 6).

Two of those parts, flat elements with a length of less than 3.5 cm (in orange in Fig. 5), show gas pores, as it can be seen in Fig. 7. The original use had probably been to keep the two rods tightly fastened to the main one.

Fig. 9: Rendering of the box after stressing the low signal in the histogram. Ring artifacts are visible in the CT image due to the low signal-to-noise ratio.

3.2 Metal Box ÄM 16221

The measurements showed that the small box (Fig. 8) contains material resembling soil agglomeration. It was possible to virtually remove some of the denser material in order to see the morphology of the content.

However, the signal related to the contents is very weak in comparison with the signal of the thin metal layer of the box, for this reason we can immediately exclude that the box contains little metal artifacts but nonetheless the possibility cannot be ruled out that it had contained different kind of material, which are now completely deteriorated, perhaps organic materials. It is also possible,

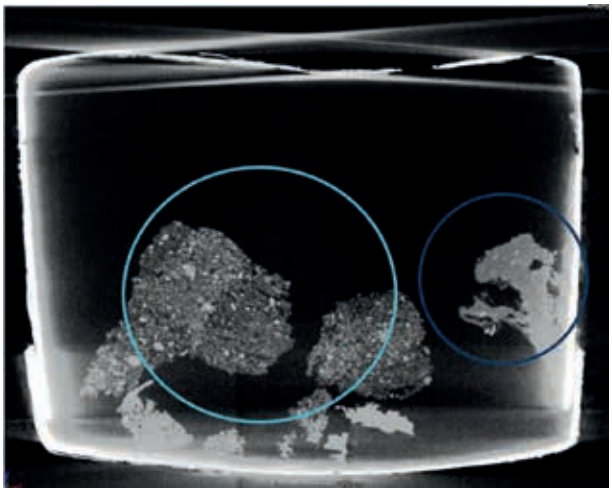


Fig. 10: Cross section of the bronze box.

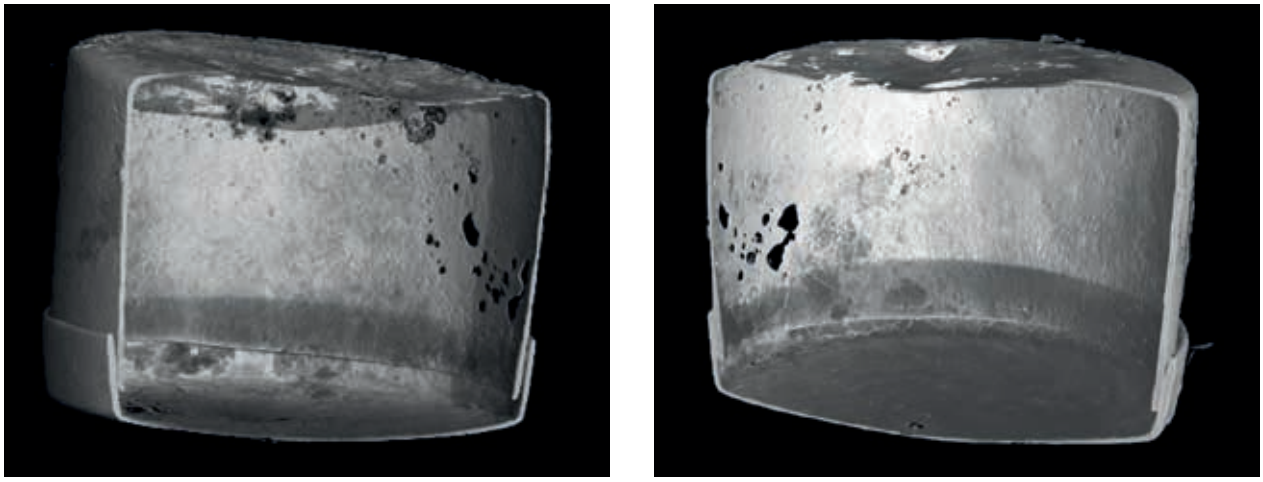


Fig. 11: Visualisation of the inner surface of the box, obtained removing the signal connected to the content.

with dedicated software tools for processing data, to see the morphology of the material inside the box (Fig. 9), which is clearly heterogeneous and deteriorated, perhaps loose material.

The section through the box in figure Fig. 10 shows that the content is composed of two different materials, the first (dark-blue circle) is more homogenous than the second one (light-blue circle), and also with stronger attenuation. Fig. 11 shows the inner surface of the box, with the content virtually removed. Unfortunately, the cone-beam artifacts strongly influence the measurement of the top and the bottom of the box, which makes the visualization in those parts unreliable.

4 Observations and Conclusions

In conclusion, thanks to micro-CT, which is a completely non-destructive imaging method with high resolution, we have obtained detailed and important information on the inner structure of the two analyzed Egyptian metal objects. We have taken an essential step towards the comprehension of these two ancient artifacts, their function and original use in ancient Egypt.

Further analyses should be performed in order to identify the constituent metals forming the soldering parts in the copper artifact ÄM 19046 and to clarify if the content of the bronze box ÄM 16221 is composed by mineralized remains of organic material as hypothesized.

The non-destructive imaging method that could be a great help to achieve this aim is the Neutron tomography, since it is widely considered complementary to X-ray imaging: although neutron imaging cannot compete with X-ray imaging in terms of resolution, neutrons are more sensitive than X-rays to light elements such as hydrogen, lithium, boron, carbon, and nitrogen and have a higher penetration depth than X-rays (Strobl et al. 2009).

5 Acknowledgements

Thanks to the fruitful cooperation of the staff of the Rathgen-Forschungslabor, of the Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung and of the Ägyptisches Museum und Papyrussammlung in Berlin this study could be performed. Jonathan Wilson is acknowledged for the fruitful discussion and the revision of the English language of this manuscript.

References

S.D. Bonadies (1994): *Tomography of Ancient Bronzes.* In: Ancient & Historic Metals: Conservation and Scientific Research, eds. David A. Scott and Jerry Podany and Brian B. Considine, Getty Conservation Institute Los Angeles, pages 75 – 84

J. Goebbels (2013): *Computed Tomography.* In: Handbook of Technical Diagnostics, ed. H. Czichos, Springer Berlin Heidelberg, 2013, 249 – 258

J. Ogden (2000): *Metals.* In: Ancient Egyptian materials and technology, eds. Paul T. Nicholson and Ian Shaw, Cambridge University Press, pages 148 – 176

M. Strobl, I. Manke, N. Kardjilov, A. Hilger, M. Dawson and J. Banhart (2009): *Advances in neutron radiography and tomography.* J. Phys. D: Appl. Phys., 42, 243001

Corresponding author:
Giulia Di Matteo (giulia.dimatteo@studio.unibo.it)

Die Haaranalysen aus dem Skythengrab Olon-Kurin-Gol 10, Kurgan 1

Sonja Krug[1], Klaus Hollemeyer[2], Achim Unger[3,4], Stefan Simon[4,5], Hermann Parzinger[6], Vjaceslav Ivanovic Molodin[7]

[1] Bundesanstalt für Materialforschug und -prüfung (BAM), 4.5 Kunst- und Kulturgutanalyse, Berlin
[2] Institut für Technische Biochemie, Universität des Saarlandes, Saarbrücken
[3] Fachhochschule Potsdam, Studiengang Konservierung und Restaurierung/Holz
[4] Rathgen-Forschungslabor, Staatliche Museen zu Berlin, Stiftung Preußischer Kulturbesitz
[5] Yale University, Institute for the Preservation of Cultural Heritage, West Haven, USA
[6] Stiftung Preußischer Kulturbesitz, Berlin
[7] Institute of Archaeology and Ethnography Sibirian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk Russian Federation

1 Einführung

Das Grab des Skythenkriegers, des Kurgan Olon-Kurin-Gol aus dem südlichen Altai-Gebirge (Mongolei) wurde im Juli 2006 von Prof. Dr. Hermann Parzinger, dem damaligen Präsidenten des Deutschen Archäologischen Instituts (DAI), heute der Stiftung Preußischer Kulturbesitz (SPK), und einem internationalen Forscherteam entdeckt. Die organischen Substanzen haben sich aufgrund der günstigen klimatischen Verhältnisse über die Zeit hinweg teilweise sehr gut erhalten. Der Grabhügel lag in einer Höhe von 2.500 Metern und war von Eis umschlossen. Die Funde wurden geborgen und zu weiteren Untersuchungen sowie deren Konservierung nach Russland gebracht. 35 Proben von verschiedenen Bekleidungsstücken und Grabbeigaben gelangten im Dezember 2006 durch Prof. Dr. Unger in das Rathgen-Forschungslabor Berlin (RF). In diesem Artikel werden allein die Analysen der 16 Proben aus Fell, Haar und Filz diskutiert (s. Tabelle 1).

Tabelle 1: Auflistung der Tierhaarproben

Proben-Nr.	Bezeichnung	Beschreibung
1/1	Kopfbedeckung	Lose Filzfragmente
4/1	Mantel	Blaue Fasern, mit Preventol R80 behandelt
4/2	Mantel	Rote Fasern, mit Preventol R80 behandelt
4/3	Mantel	Fasern vom unteren Randbereich, mit Preventol R80 behandelt, russ. Bestimmung Hirsch
4/4	Mantel	Fasern, mit Preventol R80 behandelt Tierart [russ. Bestimmung: Eichhörnchen]
4/5	Mantel	Fasern, mit Preventol R80 behandelt Tierart
4/6	Mantel, linker Ärmel	Fasern, mit Preventol R80 behandelt Tierart [russ. Bestimmung: Zobel]
4/7	Mantel, Kragen Oberseite	Fasern, mit Preventol R80 behandelt Tierart
4/8	Mantel, Kragen Unterseite	Fasern, mit Preventol R80 behandelt Tierart
5/1	Hose, linkes Bein, Innenseite	Faden
6/2	Stiefel	Filz
9/1	Kammhülle, Außenseite	Fasern
9/2	Kammhülle, Innenseite	Fasern
13/1	Köcher	Fasern
15/1	Köcherhaube	Rote Fasern (Troddeln)
15/2	Köcherhaube	Gelbe Fasern (Troddeln)

2 Methoden

2.1 Mikroskopische Verfahren

Die 16 Fundproben des Kurgan Olon-Kurin-Gol wurden im zoologischen Labor der Humboldt-Universität zu Berlin im Rasterelektronenmikroskop (REM) und im RF unter dem Lichtmikroskop (LM) und dem Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM) untersucht.

2.1.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Präparation erfolgte in einem Polaron SC7640 SPutter Coater. Dort wurden die Proben mit Gold-Palladium 240 s lang bei 1 kV, 18mA und 0,05 bar besputtert. Danach erfolgte die Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop LEO 1450 VP bei folgenden Parametern in verschiedenen Vergrößerungen: 10 kV, Fil Target 2,9 A, Spot Size 300 µm, Beam Current 80 µA. Die Betrachtung der Cuticula erfolgt nach *Petraco und Kubic* 2003. Weitere Schlüssel, die bei der Auswertung behilflich sein können sind von *Teerink* 2004 und *Meyer, Hülmann, Seger* 2002.

2.1.2 Lichtmikroskopie (LM)

Aufbau und Struktur von Cortex und Medulla der untersuchten Proben wurden nach *Petraco und Kubic* 2003 verglichen. Die Untersuchungen erfolgten an einem Binokular der Firma Zeiss, Axioplan im Rathgen-Forschungslabor. Die Haare wurden mit der Einzieh-Methode nach *Wülfert* 1999 als Dauerpräparat eingebettet. Als Einschlussmedium diente Cargille Meltmount™ mit einem Brechungsindex von $n_D = 1{,}662$. Im Anschluss an die Präparation wurden die Proben im Mikroskop fotografiert. Es existieren sowohl analoge als auch digitale Aufnahmen im Archiv des RFs.

2.1.3 Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM)

Die Untersuchung erfolgte mit dem Elektronenmikroskop Quanta 200 der Firma Fei in verschiedenen Vergrößerungen bei folgenden Parametern: Mit der Untersuchung im Niedervakuumbereich entfiel die normalerweise vorhergehende Probenpräparation.

2.1.4 Referenzproben für die Mikroskopie

Als Referenz wurden Haarproben aus der Säugetiersammlung des Museum für Naturkunde Berlin gesammelt, präpariert und unter verschiedenen Mikroskopen fotografiert. Die Auswahl erfolgte unter Berücksichtigung des heutigen Wissens zur Fellnutzung nach der geografischen Plausibilität der einzelnen Tierarten sowie nach der makroskopischen Ähnlichkeit zu den Originalproben.

2.2 Tierartbestimmung mittels MALDI-TOF Massenspektrometrie (SIAM)

Die Methode zur Tierartbestimmung mittels MALDI-TOF Massenspektrometrie wurde zur Identifizierung des tierischen Ursprungs von naturbelassenen Federn, Daunen und Haaren entwickelt (Hollemeyer et al. 2002, Hollemeyer et al. 2007). Aminosäuresequenzen der Keratin-Proteine, der Hauptbestandteile von Federn, Daunen und Haaren variieren innerhalb unterschiedlicher Tierarten (Folin & Contiero 1996, Rogers et al. 2006, Rogers 2004). Tryptischer Verdau dieser Keratine, gefolgt von massenspektrometrischer Charakterisierung der durch

Tabelle 2: Auflistung der als Referenzen herangezogenen Tierarten und ihrer Fundorte

Tier	Fundort
Luchs, *Lynx lynx*	Gyantse, Tibet
Vielfraß, *Gulo biedermanni*	W-Sibirien, Tscholesman Gletscher
Fuchs, *Vulpus vulpus*	Ahrgan Steppe, südl. des Aras
Katze, *Felis catus tawasicus sat*	Mugan Steppe, südl. Aras
Braunbär, *Ursus arctos*	Altai, Teleskos Berge
Pallas-Katze, *Felis manul*	Südl. Altai
Zobel, *Martes zibellina*	Sibirien
Dachs, *Meles meles*	Altai
Buntmarder, *Martes glavi-gula*	Mongolei/ W-Sibirien
Hermelin, *Mustela erminea*	Telezker Berge SU
Hase, *Lepus cf. lapensis*	Südrand des mongol. Hochlands
Ziesel, *Spermophilus undulatus*	300 km s/w Ulan Bantor
Steppeniltis, *Mustela eversmanni*	Altai, Tansk
Wolf, *Canis lupus*	Neschiwov Narynsk
Rothund, *Cuon alpinus*	Altai
Feuerwiesel *Mustela sibirica*	Waszenskaja
Altai-Wiesel, *Mustela altaica*	Altai, Katon Karagai
Eichhörnchen, *Sciurus vulgaris*	Sibirien
Eichhörnchen, *Sciurus vulgaris*	Finder: Emil (?) Brass

Tier	Fundort
Schneeleopard, *Uncia uncia*	SU
Moschushirsch, *Moschus moschiferus*	Tibet
Reh, *Capreolus*	Tuchheim, Magdeburg
Ziege, *Capra sibirica*	Altai, Tscholesmantal
Elch, *Alces alces*	Ostpreußen
Wildschaaf, *Ovis vignei*	Persien
Pferd, *Equus przewalskii*	Tierpark Berlin
Murmeltier, *marmota bobac*	Sibirien
Murmeltier, *marmota sibirica*	Nordmongolei
Murmeltier, *marmota*	Altai, Telezker Berge
Murmeltier, *marmota himalayana*	Indien, Nordsikkim
Murmeltier, *marmota baibacina*	Sibirien
Burunduk, *Tamias sibiricus*	Kl. Hsingan
Waldlemming, *Myopus schisticolor*	Ostsibirien, 1901
Pfeifhase, *Ochotona hyperborea*	Keuko, Innere Mongolei, 1956
Alpenschneehase, *Lepus timidus*	Slonim SU
Rentier, *Rangifer tarandus*	Spitzbergen, 1898
Flughörnchen, *Pteromys volans var. alba*	Sibirien
Fischotter, *Lutra lutra*	China

den Verdau entstandenen Gesamtheit an Spaltpeptiden stellte sich als brauchbare Methode zur Tierartunterscheidung dar (Hollemeyer et al. 2002, Hollemeyer et al. 2007). Die Mehrheit der erzeugten Spaltpeptide ist dabei für zoologische Ordnungen und Familien charakteristisch. Zusätzlich werden jeweils spezielle Peptide gefunden, die bis zur Tierartebene hinab spezifisch sind. Diese diagnostisch genannten Signale können für eine visuelle Präidentifikation genutzt werden, wie auch zum Ausschluss bzw. der Identifikation einer Tierart, zusätzlich zu mathematischen Ähnlichkeitsberechnungen der spektralen Signale aus der Gesamtheit der Spaltpeptide. Als Maß der zoologischen Verwandtschaft dienen Ähnlichkeitsberechnungen mittels Korrelationsdistanzen, eine speziellen Form der Euklidischen Distanz-Berechnung.

Berücksichtigt man das Alter der archäologischen Proben, so wurden verringerte spektrale Ähnlichkeitsmuster, verglichen mit modernen Referenzproben, erwartet, welche durch Oxidations- und Zerfallsprozesse innerhalb der antiken Keratinketten der Haare stattgefunden hatten (Folin & Contiero 1996).

2.2.1 Referenzproben für die MALDI-TOF (SIAM)

Tierhaare von Resten der Bekleidungsstücke des Skythenkriegers wurden untersucht. Pelz- Referenzstücke wurden vom Deutschen Pelz-Groß-und Außenhandelsverband e.V. in Frankfurt, Deutschland bezogen, von der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. F.-J. Wortmann, Deutsches Wollforschungsinstitut an der RWTH Aachen e.V., Deutschland, ebenso vom Pelzatelier Hildegard Pick in Dreieich, Deutschland, sowie vom Senckenberg Museum in Frankfurt und vom Museum für Naturkunde in Berlin. Referenzproben domestizierter Tiere wurden teilweise vom Institut für Technische Biochemie der Universität des Saarlandes in Saarbrücken, Deutschland, gesammelt bzw. wurden von SGS UNITED KINGDOM LIMITED, South Wirral, Cheshire und von LGC Limited, Teddington, beide in Großbritannien geschickt.

Diese Referenzproben umfassten den Großteil der Säugetierfauna der Alpenregion, erweitert um zusätzliche Säugetierarten der Himalaya-Bergregion sowie topographisch irrelevante Fauna, letztere als Negativkontrollen. Naturbelassene Haarproben wurden in dieser Studie bevorzugt. Chemisch prozessierte Fellproben wurden nur dann benutzt, wenn keine anderen Proben zur Verfügung standen.

Trypsin aus Schweinepankreas mit einer Aktivität von 1645 U/mg wurde von Fluka in Deisenhofen, Deutschland, bezogen. Trifluoressigsäure (TFA), α-Cyano-4-Hydroxyzimtsäure (HCCA), 2-Mercaptoethanol, Ammoniumbicarbonat und Acetonitril p.a. wurden von Merck in Darmstadt, Deutschland, geliefert. Das Applied-Biosystems 4 700 Proteomics Analyzer Standard Kit wurde von Applied Biosystems in Darmstadt bezogen.

2.2.2 Proben Vorbereitung für die MALDI-TOF- Massenspektrometrie

Etwa 0,3 bis 0,5 mg Haar wurde jeweils eingewogen, auf etwa 0,2 mm Länge geschnitten und in 8-well-PCR-Streifen, Biozym Diagnostik GmbH in Hessisch Oldendorf, Deutschland, überführt, die 50 µl einer 25 mM NH_4HCO-Lösung, 5 % (v/v) 2-Mercaptoethanol enthielten und vollständig mit Flüssigkeit benetzt. Die Gefäße wurden verschlossen und in einem kochenden Wasserbad für 20 min. erhitzt, danach auf Eis abgekühlt, mit 50 µl einer 25 mM NH_4HCO-Lösung, 5 mg/ml Trypsin aufgefüllt und gut durchmischt. Die Gefäße wurden danach für 2 h mit 37o C inkubiert. 5 µl eines jeden Gefäßes wurde mit je 45 µl einer gesättigten HCCA-Lösung in 50 % Acetonitril, 1 % TFA sorgfältig gemischt. 0,8 µl wurden jeweils manuell in redundanter Form auf die stählerne MALDI-Target-Platte pipettiert und getrocknet (Dried-Droplet-Methode).

2.2.3 MALDI-TOF Massenspektrometrie

Die Analysen wurden auf einem 4800 TOF/TOF Massenspektrometer der Firma Applied Biosystems in Darmstadt in positivem Ionenmodus durchgeführt. Das System besitzt einen gepulsten 200 Hz Festphasen Nd:YAK Laser mit einer Wellenlänge von 355 nm. Die Laser-Energie wurde für Standards auf 2650 U gesetzt, während die realen Proben mit 3000 U Laserenergie gemessen wurden. Die Spannung der Quelle 1 wurde auf 20 kV mit einer Gitterspannung von 16 kV eingepegelt, der Reflektor-Detektor auf 2.19 kV gesetzt. Die Spektren der Standardpeptide überdeckten einen Kalibrationsbereich, der von 0,8 k – 4 kDa reichte. Des-arg-1-Bradykinin, Angiotensin 1, Glu1-Fibrinopeptid B, ACTH 1-17, ACTH 18-39 und ACTH 7-38 wurden mit einer Verzögerungszeit von 600 ns gemessen. Ein Massenspektrum wurde aus 20 Subspektra gemittelt, die wiederum aus je 25 Laserschüssen addiert worden waren. Von den 6 Standardpeptiden wurden jeweils nur die monoisotopischen Massen mit einem Mindest-Signal-Rauschverhältnis von 20 und einer Mindestauflösung von 10 000 akzeptiert. Die Massentoleranz war auf 0,2 Da und ein maximaler Ausreißer auf 5 ppm begrenzt. Diese Kalibrierparameter wurden auf reale Proben angewendet, um Massenspektren im Bereich von 1 – 3,5 kDa mit einem Mindest-Signal-Rauschverhältnis von 10 und einer Mindestauflösung von 8 000 zu messen.

2.2.4 Primäre MS-Daten Prozessierung

MALDI-TOF Massenspektrometrie von tryptischen Verdaupeptiden lieferte Massen-Intensitätsspektren (m/z-I) als Rohdatensätze. Monoisotopische Peptidmassen wurden zu ganzzahligen Werten abgerundet. Deren Intensitäten (ai) wurden nach der Formel ($I_{rel, ai} = 10 \times a_i / \Sigma(a)$) normalisiert, was zu relativen Signalintensitäten ($I_{rel, ai}$) führte. Pro Probe wurden 12 redundante Messungen auf unterschiedlichen Spots der Targetplatte aufgegeben. Es wurden exklusiv solche Peptide für die weitere Analyse akzeptiert, die mindestens in 5 von 12 Messungen detektierbar gewesen waren (≥ 42%). Die $I_{rel,ai}$-Werte dieser Peptide wurden gemittelt. Als Resultat wurde eine Liste der ganzzahligen Massen im Bereich von 1 – 3,5 kDa erhalten inklusiver ihrer jeweiligen, gemittelten relativen Intensitäten, die zu je einem relativen Masse- Intensitätsspektum führten. Je 3 solcher Spektren wurden für jede einzelne Spezies erstellt, sowohl für Wildtiere wie auch für die unbekannten Messproben des Skythenkriegers.

Von domestizierten Säugetiere wurden bis zu 81 unterschiedliche Spektren zusammengestellt, um mögliche rassespezifische und/oder andere spektrale Abweichungen von Gerb- oder Färbevorgängen herrührend zu berücksichtigen. Die relativen Masse-Intensitätsspektren der Referenzen wurden zu Identifizierungszwecken zusammen mit den unbekannten Spektren des Skythenkriegers in eine Daten-Bibliothek übertragen. Dort erfolgten spektrale Ähnlichkeitsberechnungen sowie die Suche nach diagnostischen Massen distinkter Spezies.

2.2.5 Ähnlichkeitsberechnungen gemittelter Daten aus Massenspektren

Spektrale Ähnlichkeiten innerhalb der Proben wurden mittels mathematischer Routinen der MATLB-Software R2006a Ausgabe I.2.0.322 (The MatWorks Inc., Natwick, MA, USA) berechnet. (MATLAB Befehle sind kursiv widergegeben)

a) Korrelationsdistanz: Y = pdist (X, ‚correlation‘)

$$Y = d_{r,s} = 1 - \frac{(x_r - \bar{x}_r) * (x_s - \bar{x}_s)'}{\sqrt{(x_r - \bar{x}_r)(x_r - \bar{x}_r)'} * \sqrt{(x_s - \bar{x}_s)(x_s - \bar{x}_s)'}} \quad (1)$$

$$\text{wobei } \bar{x}_r = \frac{1}{n} * \sum_j x_{rj} \text{ und } \bar{x}_s = \frac{1}{n} * \sum_j x_{sj} \quad (2)$$

Die Formel berechnet die Korrelationsdistanz (CD) zwischen Paaren von Objekten in einer n-mal p-Datenmatrix X. Zeilen von X korrespondieren dabei mit den Beobachtungen; Spalten hingegen mit den Variablen. $d_{r,s}$ (= Y) ist ein Zeilenvektor der Länge $m = n(N^{-1})/2$, der mit m-Paaren der Beobachtungen in X korrespondiert. Die Distanzen sind dabei in der Form (1,2), (1,3), …, (1,n), (2,3), …, (2,n), …, …, (n-1, n) angegeben,

b) Blockform *B = squareform (Y)*
wobei Y ein Vektor darstellt, der durch die *pdist*-Funktion erstellt worden ist. Die Darstellung in Blockform konvertiert Y in eine symmetrische Form B, bei der $B_{i,j}$ der Distanz zwischen dem i-ten und dem j-ten Objekt der Originaldaten X entspricht.

2.2.6 Ergebnistabelle

Die Ergebnistabelle Matrix B beinhaltet die Korrelationsdistanzen (CD) der binären Vergleiche aller Spezies miteinander und reichen von 0 bis 1, wobei 1 für keine Ähnlichkeit steht und 0 für Identität zweier Proben. Ein Datenbündel aus n Objekten resultiert dabei in einer Ergebnistabelle von einer m^2-Anordnung von CD-Werten. In dieser Form wurde die Ergebnistabelle als Maß der absteigenden spektralen Ähnlichkeiten (Ranking-Prozess) im Rahmen der Identifizierungsprozesse benutzt.

Der Ranking-Prozess nutzte 3 redundante Messungen einer jeden unbekannten Spezies wie auch zumindest je 3 gespeichert parallele Messungen der Referenz-Tiere. Ergebnisse von Vergleichen zweier Spezies mündeten daher in mindestens 9 $CD_{a \leftrightarrow b}$-Werten. Bei Distanz-Berechnungen mit nachfolgendem Ranking wurde jeweils der kleinste $CD_{a \leftrightarrow b}$-Wert verwendet, dem die höchste spektrale Ähnlichkeit zwischen 2 Spezies entsprach. Diese Vorgabe wurde für alle Vergleiche einer Spezies mit allen anderen mit absteigender spektraler Ähnlichkeit wiederholt. Wurden keine Werte <0,3 innerhalb rezenter Tiere gefunden, so wurden jene als spektral nicht eng verwandt

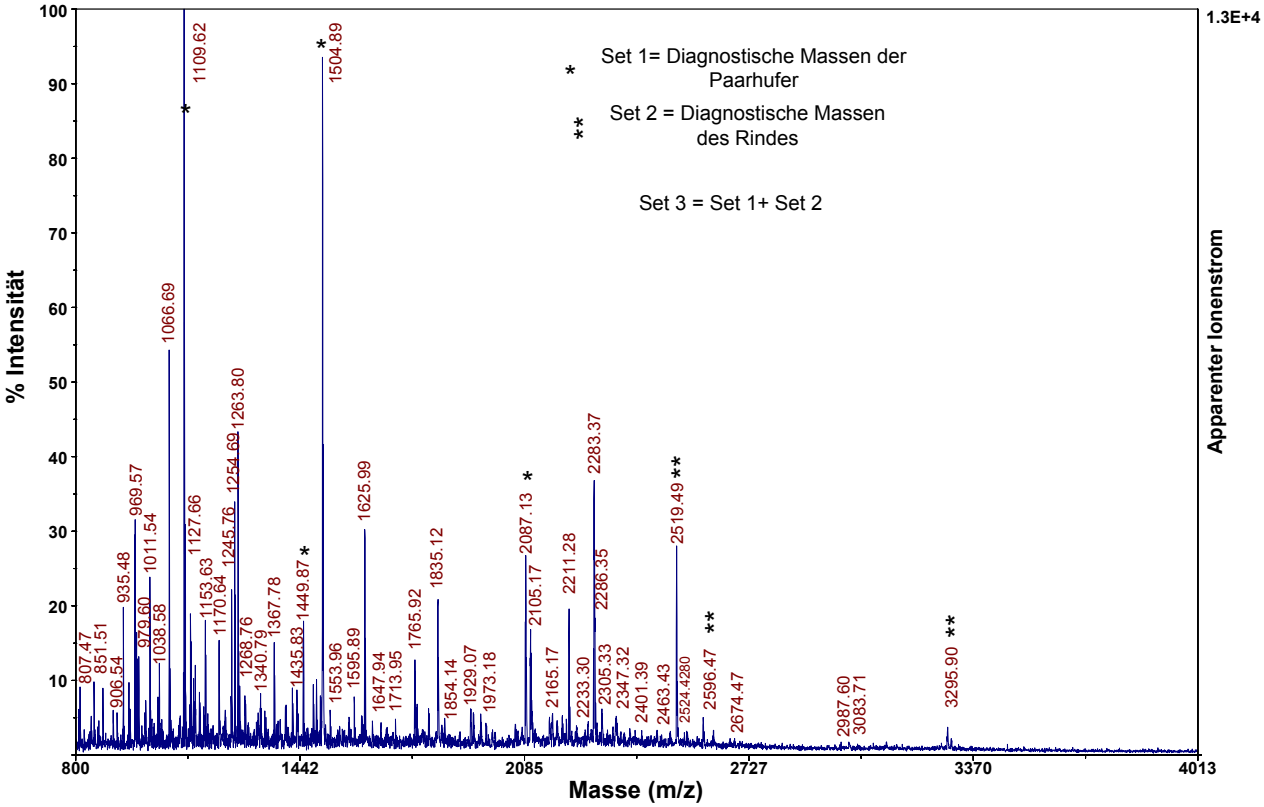


Abb. 1: M/z Massenspektrum der verdauten Skythenkrieger-Probe 4/3. Spezifische Massen für die Ordnung der Paarhufer sind markiert (*), während (**) markierte spezifische Massen die Spezies Rind repräsentieren.

eingestuft. CD-Werte ≤ 0,3 aber ≥ 0,1 galten als spektral eng verwandte Tiere, während CD-Werte ≤ 0,1 als höchst wahrscheinlich identische Tierarten galten. Im weiteren Verlauf des Identifizierungsprozesses wurden solche als identisch angesehene Tierarten auf das Vorhandensein speziesspezifischer, diagnostischer Masse hin untersucht.

2.2.7 Diagnostische Massen

Zusätzlich zu den Vergleichen der Korrelationsdistanzen wurden ihre diagnostischen Massen berücksichtigt um ihre Identität abzusichern. Diagnostische Massen sind spezies-, genus-, familien-, und/oder ordnungsspezifische intensive Massensignale, die für mehrere unterschiedliche Zwecke herangezogen wurden. Auf der Ebene der Datenbankerstellung stellen einige intensive Signale charakteristische Peptide bestimmter Ordnungen und oder Familien, sind allerdings nicht speziesspezifisch. Die SIAM-Datenbank untergliedert sich in die Carnivoren-Datenbank ohne Hundeartige, in die der Hundeartigen, in die Datenbank der Paarhufer und in jene der heterogenen, Säugetiere, die aus weiteren zoologischen Ordnungen stammen.

Auf der Ebene der Speziesidentifikation dienten speziesspezifische diagnostische Massen zur letztendlichen Unterscheidung sehr eng verwandter zoologischer Arten und somit der Identifizierung der Proben des Skythenkriegers. Dabei konnten die Anwesenheit, wie auch das Fehlen bestimmter Signale als wesentliche Information zur letztendlichen Speziesidentifizierung herangezogen werden. Idealerweise waren solche diagnostischen Massen als Marker für eine positive Identifizierung einer Spezies bzw. unbekannter Probe vorhanden und fehlen gleichzeitig bei auszuschließenden Spezies bzw. Proben. In solchen Fällen handelte es sich um eine aktive Bestätigung. Aber auch Fälle von Ausschlüssen nicht infrage kommender Spezies konnten bei Identifizierungen weiterhelfen. Mehrere kombinierte Bestätigungen und Ausschlüsse von nah verwandten Spezies führten dabei zu eindeutigen Identifizierungen der antiken Proben.

2.2.8 Molekularer Zustand der archäologischen Proben

Es ist bekannt, dass Alterungserscheinungen, vornehmlich durch reaktive Sauerstoff-komponenten (ROS = reactive oxygene species), bei archäologischen Proben auftreten können, bei denen sowohl Proteinketten als auch deren Seitenkettenstrukturen oxidiert und zumindest teilweise gespalten werden. Infolge davon stehen bei der SIAM-Methode weit weniger tryptische Spaltstellen in den angegriffenen Proteinen zur Verfügung als bei rezenten Proben, was letztendlich zu Massenspektren mit weniger und veränderten Spaltpeptidmustern führt. Mehrere Peptide in diesen veränderten Spaltmustern besitzen dann keine Entsprechungen bei rezenten Referenzen. Dadurch leidet die Genauigkeit der Identifizierungen.

Aufgrund der Lagerung im Eis/Permafrost zeichnen sich auf molekularer Ebene die untersuchten Proben des Skythenkriegers aber durch einen erstaunlich guten Erhaltungsgrad aus. Die Anzahl und die Massen der tryptischen Spaltpeptide der archäologischen Proben unterscheiden sich nicht oder kaum merklich von denen von rezenten Referenzproben. Dies bedeutet, dass Zerfalls- und Oxidationsprozesse, zumindest bei den strukturellen Proteinen der Haare, nicht ausgeprägt sind. Die massenspektrometrischen Untersuchungen können somit mit hoher Genauigkeit durchgeführt werden.

2.2.9 Datenbanken

Folgende vier SIAM-Datenbanken wurden für die Identifizierung der Skythenproben verwendet:

1. **Die Paarhufer Datenbank (DB1)**: mit 188 Einträgen: Schaf (27 Rassen), Mufflon, Ziege (inkl. Kaschmir- und Mohairziege), Steinbock, Gemse, Baktrisches Kamel, Alpaca, Rind, Grunzochse, Moschusochse, Reh, Tibetantilope, Rothirsch, Rentier, Springbock, Eurasischer Elch, Hausschwein und Wildschwein.
2. **Die Fleischfresser-Datenbank I (nicht hundeähnlich) (DB2)**: mit 204 Einträgen: Sattelrobbe, Klappmütze, Ringelrobbe, Grönlandrobbe, Iltis (domestiziert, wild, gefärbt, weiß), Nordamerikanischer Dachs, Nerz, Vielfraß, Hermelin, Wiesel, Altaiwiesel, Sibirisches Wiesel, Baummarder, Steinmarder, Fischmarder, Zobel, Kanadischer Zobel, Europäischer Fischotter, Stinktier, Bengalkatze, Puma, Leopard, Persischer Löwe, Tiger, Sibirischer Tiger, Gepard, Hauskatze (mehrere einheimische Rassen, Burmese, Perser, Cornish Rex, Perser cross breed), Norwegische Waldkatze, Maincoon, Europäische Wildkatze, Sandkatze, Pallaskatze, Ozelot, Geoffroy's Katze, Eurasischer Luchs, Kanadischer Luchs, Luchskatze, Zibetkatze, Eisbär, Schwarzbär, Bassarisk und Waschbär.
3. **Die Fleischfresser-Datenbank II (Hunde und hundeähnlich) (DB3)**: mit 91 Einträgen: Haushund (mehrere Rassen), Kojote, Rothund, Wolf (mehrere Arten), Marderhund, Provinciafuchs, Argentinischer Graufuchs, Feuerlandfuchs, Grisfuchs, Kanadischer Rotfuchs, Europäischer Rotfuchs, Weißfuchs (mit Silberfuchs und Blaufuchs), Arktisfuchs, Australischer Rotfuchs und Kitfuchs.
4. **Die „Exoten"-Datenbank (DB4)** mit 110 Einträgen: Pferd, Islandpony, Nutria, Stachelschwein, Viscacha, Chinchilla, Biber, Meerschwein, Hamster, Bisamratte, Waldlemming, Amerikanisches Opossum, Mensch, Gorilla, Colobus, Europäisches Kaninchen, Feldhase, Alpenschneehase, Himalaya-Pfeiffhase, Graues Riesenkänguru, Wallaby, Graues Känguru, Neuseeländisches Opossum, Hyrax, Maulwurf, Eurasisches Eichhörnchen, Ziesel, Burunduk, Nordamerikanisches Eichhörnchen, Feh, Sibirisches Flughörnchen, Alpenmurmeltier und Steppenmurmeltier.

Datenbankeinträge mit Korrelationsdistanzen größer als 0.4 gegenüber den zu identifizierenden Proben werden mit Sicherheit als nicht identisch ausgeschlossen. Alle Einträge der DB3 konnten auf diesem Wege bei allen Skythenproben ausgeschlossen werden. Keine der vorliegenden archäologischen Proben stammte von hundeähnlichen Spezies ab.

Einträge von DB 1 korrelierten mit 1/1, 4/1, 4/2, 5/1, 6/2 und 13/1. Diese Proben stammen aus der Ordnung der Artiodactyla, während 4/4, 4/6 und 4/8 mit Einträgen

der DB2 korrelierten, also aus den „nicht-hundeähnlichen“ Fleischfressern herstammten. Die Proben 4/7, 9/1 und 9/2 korrelierten mit Einträgen der DB4.

Die binären Ähnlichkeitsbestimmungen der berechneten Durchschnitts-Spektren aus den Skythen-Proben untereinander und im Vergleich zu den Einträgen der brauchbaren Datenbanken ergaben eindeutige Identifizierungen. Diese Identifizierungen wurden mittels diagnostischer Massen, spezifische Peptidsignale, die nur bei den Proben und wenigen Referenzen in unterschiedlicher Anzahl und Kombinationen vorkommen, bestätigt. Es wurden Sets von diagnostischen Massen erstellt, welche eindeutig für eine Spezies kodieren. Nur wenn auch die Ergebnisse der diagnostischen Sets zu den gleichen Spezies führten wie die spektrale Ähnlichkeitsbestimmung, wurde diese als identifiziert erachtet.

2.3 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Die Farbstoffe in den teilweise gefärbten Haaren wurden mittels HPLC analysiert. Es wurde das LiChroGraph-System der Firma Merck, Darmstadt benutzt, das aus einem Injektionssystem Typ 7125 (Rheodyn), einem Dioden-Array-Detektor L-4500 für den UV/VIS-Bereich, einer Gradientenpumpe (intelligenten Pumpe), Modell L-6200 A (MERCK-Hitachi) sowie einem Datenauswertesystem MEM 8057-200 bestand.

Die Detektionswellenlänge war 250 nm. Für die zur Bestimmung der organischen Farbpigmente angewendeten Umkehrphasen (Reversed Phase)-Chromatographie wurde eine Eurospher 100-C8-Säule der Firma Knauer, Berlin, der Größe 125 × 4 mm benutzt. Als Fließmittel diente ein Gemisch aus (A) verdünnter Phosphorsäure (pH 2,8) und (B) Acetonitril (70:30). Der Gradient wurde innerhalb von 10 min auf 20:80 verändert und für weitere 10 min beibehalten. Die Flussrate lag bei 0,5 ml/min.

3 Ergebnisse

3.1 Mikroskopische Verfahren

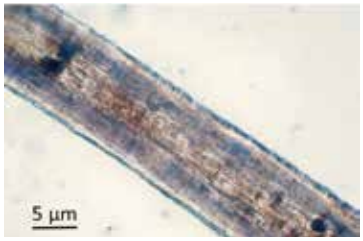
Mittels mikroskopischer Untersuchungen konnten die meisten Proben einer Auswahl von Tieren zugeordnet werden. Für die Auswertung der Bilder an REM und LM wurde der Schlüssel der Autoren Petraco und Kubic 2003 verwendet. Dort wo keine Aufnahmen eigener Referenzmaterialien vorhanden waren, wurden Bilder der Datenbank *https://alaskafurid.wordpress.com* verwendet. Die zu untersuchenden Haare waren nur zum Teil so erhalten, dass eine Zuordnung der Haarregion erfolgen konnte. Ergebnisse in denen die Haare keiner Region zuzuordnen waren, können dementsprechend lediglich eine Einschätzung darstellen. Weiterhin ähneln einige lichtmikroskopischen Aufnahmen nicht den Referenzbildern, entscheidend für das Ergebnis war dann die rasterelektronische Aufnahme. Die Ergebnisse sind entsprechend der Probennummern aufbereitet.

Probe 1/1 – Kopfbedeckung

Die Haare der Probe 1/1 waren insgesamt in einem sehr guten Zustand, nur leicht verdreckt, mit einer gut lesbaren Haarstruktur. Die Haarregion konnte nicht bestimmt werden. Die Haardicke lag im Schnitt bei 10 µm. Die Untersuchung am REM zeigt eine mosaikartige Struktur der Cuticula (Abb. 2c). In Verbindung mit der lichtmikroskopischen Betrachtung der Medulla konnten die Tiere Bär, Kamel, Rind, Hund, Pferd, Schaf eingegrenzt werden. Die amorphe Medulla enthält Pigmenteinlagerungen, des Weiteren finden sich Hinweise auf eine Gitterstruktur (Abb. 2a). Die hinzugezogene Referenzprobe Schaf *Ovis vignei* ergab in der lichtmikroskopischen Betrachtung keine direkte Übereinstimmung (Abb. 2b). Es bestehen Ähnlichkeiten der Probe 1/1 zu den Proben 4/1, 4/5, 6/2, 15/1 und 15/2.

Probe 4/1 – Mantel, blaue Fasern

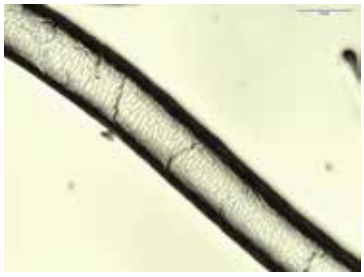
Die Haare der Probe 4/1 waren insgesamt in einem sehr guten Zustand, blau gefärbt und leicht verdreckt, mit einer gut lesbaren Haarstruktur. Die Haarregion konnte nicht bestimmt werden. Die Haardicke lag zwischen 10 und 40 µm. Die rasterelektronischen Aufnahmen der Probe 4/1 zeigen eine mosaikartige Struktur der Cuticula (Abb. 3c). In Verbindung mit der lichtmikroskopischen Betrachtung der Medulla konnten die Tiere Bär, Kamel, Rind, Hund, Pferd, Schaf eingegrenzt werden



a) Probe 1/1
LM, 50 ×, amorph Haarregion: n.b.

b) Referenz
Schaf *Ovis vignei*,
Deckhaar,
LM, 20 ×, große Gitter
Haarregion: n.b.

c) Probe 1/1
REM, 1.5 K ×, mosaic
Haarregion: n.b.

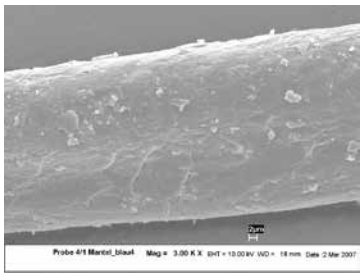


d) Referenz
Schaf *Ovis dalli*,
Deckhaar,
ASM, 100 ×, mosaic
Quelle: https://alaskafurid.wordpress.com
Haarregion: n.b.

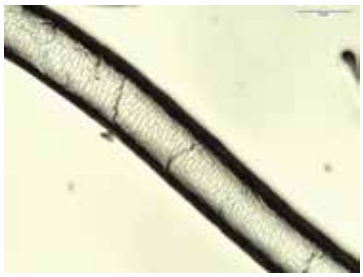
Abb. 2: Charakteristische Merkmale der Probe 1/1 Kopfbedeckung, lose Filzfragmente und deren Referenzen

a) Probe 4/1
LM, 50×, amorph, teilw. Gitterstruktur
Haarregion: n.b.

b) Referenz
Schaf *Ovis vignei*, Deckhaar,
LM, 20×, große Gitter
Haarregion: n.b.



c) Probe 4/1
REM, 3.0 K×, mosaic
Haarregion: n.b.



d) Referenz
Schaf *Ovis dalli*, Deckhaar,
ASM, 100×, mosaic
Quelle: https://alaskafurid.wordpress.com
Haarregion: n.b.

Abb. 3: Charakteristische Merkmale der Probe 4/1 Mantel, blau gefärbte Fasern und Referenzen

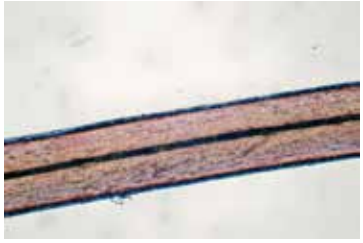
(Abb. 3a). Die amorphe Medulla der originalen Probe zeigt Spuren einer Gitterstruktur, die den großen Gittern der Referenz ähneln. Die hinzugezogene Referenzprobe Schaf *Ovis vignei* ergab in der lichtmikroskopischen Betrachtung keine direkte Übereinstimmung (Abb. 3b). Es bestehen Ähnlichkeiten zu den Proben 1/1, 4/5, 6/2, 15/1 und 15/2.

Probe 4/2 – Mantel, rote Fasern
Probe 4/2 war rot gefärbt und befand sich insgesamt in einem sehr guten Zustand. Die Probe wurde nicht mittels REM untersucht. Die lichtmikroskopische Betrachtung zeigt eine Medulla, die im Vergleich zu den vorherigen beiden Proben einen schmalen Durchmesser aufweist (narrow lattice, Abb. 4a). Mit diesem Merkmal können die Tiere Bär, Kamel, Rind, Hund, Pferd, Schaf, Waschbär, Luchs und Schwein eingrenzt werden. Der Vergleich mit der Referenzprobe eines Rindes (Quelle: https://alaskafurid.wordpress.com) ergab eine mäßige Übereinstimmung mit der Probe (Abb. 4b).

Probe 4/3 – Mantel, unterer Randbereich
Die Zupfproben vom unteren Randbereich des Mantels waren in einem sehr guten Zustand, mit einer gut lesbaren Haarstruktur. Es fanden sich distale, mediale und basale Haarregionen. Die Haardicke lag zwischen 10 und 40 µm. Die lichtmikroskopische Betrachtung der Medulla ergab keine eindeutige Zuordnung ihrer Strukturform (Abb. 5a). Es konnten regelmäßige Pigmenteinlagerungen quer zur Faser diagnostiziert werden vergleichbar mit den Proben 4/7 und 9/1. Aufgrund der Ähnlichkeit dieser Proben wurden die Treffer auf die Tiere Hase, Kaninchen und Eichhörnchen eingegrenzt. Die rasterelektronischen Aufnahmen zeigen eine Cuticulastruktur, die sich von gezackten Winkeln (chevron) im basalen Bereich (Abb. 5c und d) bis mosaikartig im mittleren Haarbereich (Abb. 5e und f) verändert. Allein aufgrund des lichtmikroskopischen Vergleichs ist keine Zuordnung möglich, jedoch aufgrund der rasterelektronischen Bilder wird der Treffer Eichhörnchen eingegrenzt.

Probe 4/4 – Mantel
Die Haare der Probe 4/4 waren in einem sehr guten Zustand, mit einer gut lesbaren Haarstruktur. Es fanden sich distale und basale Haarregionen. Die Haardicke lag bei 10 µm. Die lichtmikroskopische Betrachtung weist eine klare Gitterstruktur der Medulla auf (Abb. 6a), ansonsten weicht das Bild aufgrund der Haarregion von dem Erscheinungsbild der Referenz ab. Anders verhält es sich bei den rasterelektronischen Aufnahmen, hier ist deutlich eine rautenförmige (diamond petal) Cuticula zu sehen (Abb. 6c). Damit weisen die Bilder eine sehr große Übereinstimmung mit der Referenz Zobel auf. Als Treffer konnten aufgrund dieser Ergebnisse hin die Tiere Fuchs, Nerz, Marder, Otter und Zobel eingegrenzt werden.

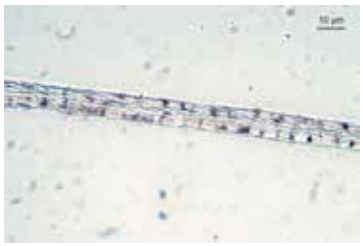
Probe 4/5 – Mantel, blaue Fasern
Die blau gefärbten Haare der Probe 4/5 waren insgesamt in einem sehr guten Zustand. Die Haarregion wurde nicht bestimmt. Die Haardicke lag bei 25 µm. In der lichtmi-



a) Probe 4/2
LM, 20×, narrow lattice
Haarregion: n.b.

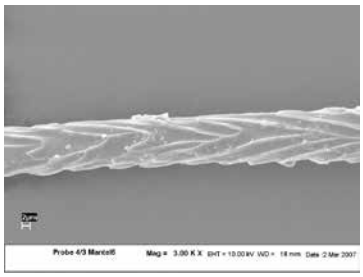
b) Referenz
Rind *Bos taurus*
Quelle: https://alaskafurid.wordpress.com

Abb. 4: Charakteristische Merkmale der Probe 4/2 Mantel, rote Fasern und Referenz

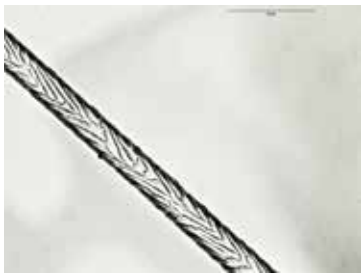


a) Probe 4/3
LM, 50 ×
Haarregion: vermutlich distal

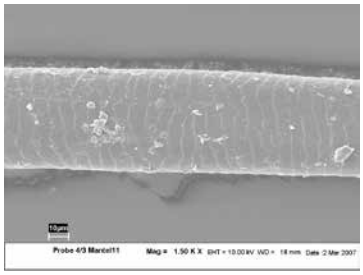
b) Referenz
Eichhörnchen *Sciurus vulgaris* -
LM, 20 ×, große Gitter Haarregion: n.b.



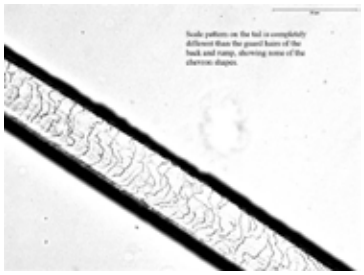
c) Probe 4/3
REM, 3.0 K ×, chevron
Haarregion: vermutlich basal



d) Referenz
Familie *Sciuridae* -
LM, 400 ×, chevron
Quelle: https://alaskafurid.wordpress.com
Haarregion: basal



e) Probe 4/3
REM, 1.5 K ×, mosaic
Haarregion: vermutlich medial/ distal



f) Referenz
Sciuridae -
LM, 400 ×, imbricated mosaic
Quelle: https://alaskafurid.wordpress.com
Haarregion: distal

Abb. 5: Charakteristische Merkmale der Probe 4/3 Mantel, unterer Randbereich und Referenzen

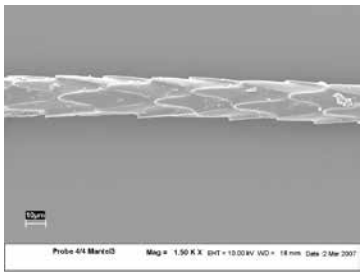
kroskopischen Aufnahme ist anhand der eingelagerten Blaupigmente eine Gitterstruktur zu erahnen (Abb. 7a), die ansonsten amorphe Struktur der Medulla grenzt die Tiere Bär, Kamel, Rind, Hund, Pferd, Schaf ein. Die Untersuchung mittels ESEM ergab, dass es sich bei der Cuticula um eine mosaikartige Struktur handelt (Abb. 7c). Es bestehen Ähnlichkeiten zu den Proben 1/1, 4/1, 6/2, 15/1 und 15/2.

Probe 4/6 – Mantel, linker Ärmel
Die Haare der Probe 4/6 waren insgesamt in einem sehr guten Zustand. Es fanden sich mediale und basale Haarregionen. Die Haardicke lag zwischen 20 und 55 µm.

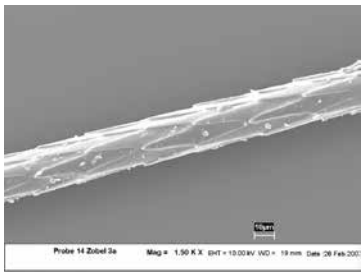
Aufgrund einer im Lichtmikroskop deutlich erkennbaren großen Gitterstruktur der Medulla konnten die Tiere Fuchs, Nerz, Marder, Otter und Zobel eingegrenzt werden (Abb. 8a). Die Untersuchung mittels ESEM zeigte, dass sich die Cuticulastruktur von rautenförmig (diamond petal) im basalen Bereich bis dachziegel-mosaikartig (mosaic-imbricated) im mittleren bis distalen Bereich der Haare verändert (Abb. 8c und d). Alle Aufnahmen der Probe weisen eine hohe Übereinstimmung mit der Referenz Zobel auf (Abb. 8b, d und f).

a) Probe 4/4
LM, 50 ×,
Gitterstruktur
Haarregion: vermutlich distal

b) Referenz Zobel *martes zibellina* -
LM, 20 ×, große Gitter
Haarregion: basal

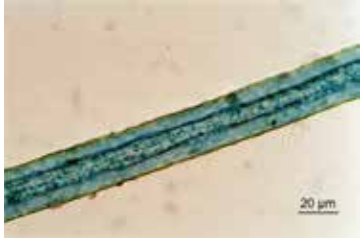


c) Probe 4/4
REM, 1.5 K ×, diamond petal
Haarregion: basal



d) Referenz Zobel *martes zibellina* -
REM, 1.5 K ×,
diamond petal
Haarregion: basal

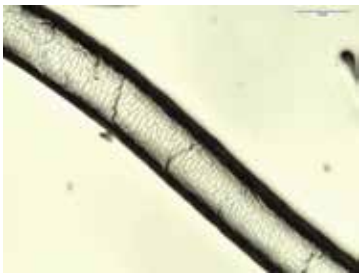
Abb. 6: Charakteristische Merkmale der Probe 4/4 Mantel und Referenzen



a) Probe 4/5
LM, 50 ×, amorph
Haarregion: n.b.

b) Referenz
Schaf *Ovis vignei*,
Deckhaar,
LM, 20 ×, große
Gitter
Haarregion: n.b.

c) Probe 4/5
ESEM, 1.0 K ×,
mosaic
Haarregion: n.b.



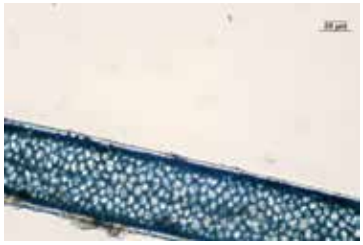
d) Referenz
Schaf *Ovis dalli*,
Deckhaar,
ASM, 100 ×, mosaic
Quelle: https://alaskafurid.
wordpress.com
Haarregion: n.b.

Abb. 7: Charakteristische Merkmale der Probe 4/5 Mantel, blaue Fasern und Referenzen

Probe 4/6 – Mantel, linker Ärmel
Die Haare der Probe 4/6 waren insgesamt in einem sehr guten Zustand. Es fanden sich mediale und basale Haarregionen. Die Haardicke lag zwischen 20 und 55 µm.

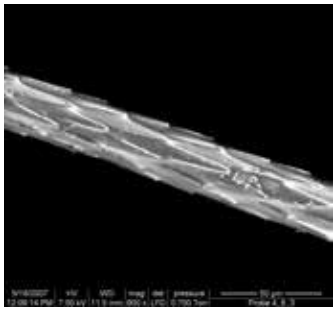
Aufgrund einer im Lichtmikroskop deutlich erkennbaren großen Gitterstruktur der Medulla konnten die Tiere Fuchs, Nerz, Marder, Otter und Zobel eingegrenzt werden (Abb. 8a). Die Untersuchung mittels ESEM zeigte, dass sich die Cuticulastruktur von rautenförmig (diamond petal) im basalen Bereich bis dachziegel-mosaikartig (mosaic-imbricated) im mittleren bis distalen Bereich der Haare verändert (Abb. 8c und d). Alle Aufnahmen der Probe weisen eine hohe Übereinstimmung mit der Referenz Zobel auf (Abb. 8b, d und f).

Probe 4/7 – Mantel, Kragen Oberseite
Die Haare an der Oberseite des Mantelkragens waren in einem sehr guten Zustand. Es fanden sich mediale und basale Haarregionen. Die Haardicke lag zwischen 10 und 50 µm.



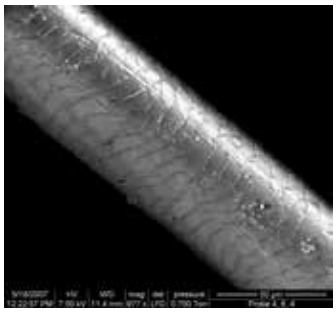
a) Probe 4/6
LM, 20 ×
Haarregion: basal

b) Referenz Zobel
martes zibellina -
LM, 20 ×, große
Gitter
Haarregion: basal

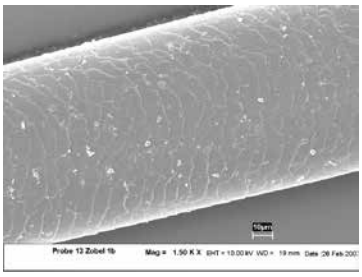


c) Probe 4/6
ESEM, 900 ×, dia-
mond petal
Haarregion: basal

d) Referenz Zobel
martes zibellina -
REM, 1.5 K ×,
diamond petal
Haarregion: basal

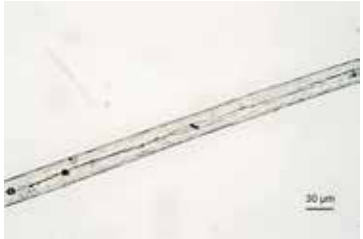


e) Probe 4/6
ESEM, 977 ×, mosaic
imbricated
Haarregion: medial/
distal



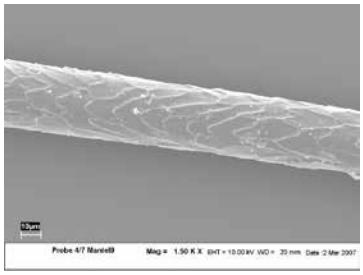
f) Referenz Zobel
martes zibellina -
REM, 1.5 K ×,
mosaic imbricated
Haarregion: medial

Abb. 8: Charakteristische Merkmale der Probe 4/6 Mantel, linker Ärmel und Referenzen

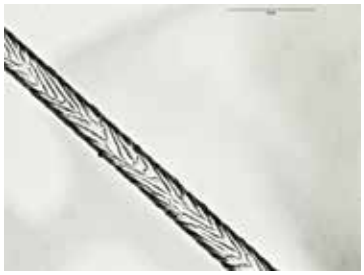


a) Probe 4/7
LM, 10 ×
Haarregion: basal

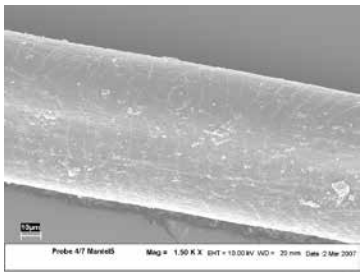
b) Referenz
Eichhörnchen *Sciurus vulgaris* –
LM, 20 ×, aeriform lattice
Haarregion: n.b.



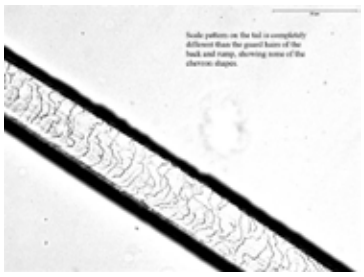
c) Probe 4/7
REM, 1.5 K ×, chevron
Haarregion: basal



d) Referenz Familie *Sciuridae* –
LM, 400 ×, chevron
Quelle: https://alaskafurid.wordpress.com
Haarregion: basal



e) Probe 4/7
REM, 1.5 K ×, mosaic
Haarregion: vermutlich medial/distal

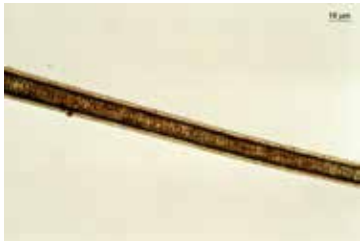


f) Referenz
Sciuridae –
LM, 400 ×, imbricated mosaic
Quelle: https://alaskafurid.wordpress.com
Haarregion: distal

Abb. 9: Charakteristische Merkmale der Probe 4/7 Mantel, Kragen Oberseite und Referenzen

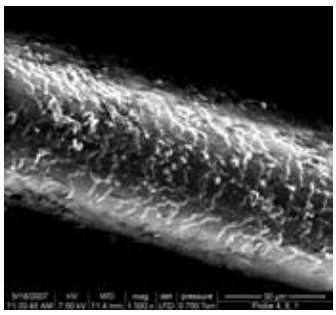
Im Lichtmikroskop ist eine amorphe Medulla mit schwacher Gitterstruktur erkennbar (Abb. 9a). Vergleichbar mit den Proben 4/3 und 9/1 konnten regelmäßige Pigmenteinlagerungen quer zur Faser diagnostiziert werden. Die Aufnahmen der Probe weisen keine Übereinstimmung mit den Referenzbildern des Eichhörnchens auf. Die Untersuchung mittels REM zeigte, dass sich die Cuticulastruktur von gezackten Winkeln (chevron) im basalen Bereich bis wellenförmig-mosaikartig im mittleren bis distalen Bereich der Haare verändert (Abb. 9c und e). Aufgrund dieser Merkmale wurden die Treffer Hase, Kaninchen und Eichhörnchen eingegrenzt.

Probe 4/8 – Mantel, Kragen Unterseite
Die Haare an der Unterseite des Mantelkragens waren in einem sehr guten Zustand. Es fanden sich distale und basale Haarregionen. Die Haardicke lag zwischen 10 und 50 µm. Probe 4/8 weist eine hohe Ähnlichkeit mit der Probe 4/6 auf. Vergleichbar ist im Lichtmikroskop eine Medulla mit großer Gitterstruktur deutlich erkennbar (Abb. 10a). Auch hier wurden die Tiere Fuchs, Nerz, Marder, Otter und Zobel eingegrenzt. Die Aufnahmen der Probe weisen eine hohe Übereinstimmung mit der Referenz Zobel auf (Abb. 10b und d). Ebenfalls zeigte die Untersuchung mittels ESEM, eine Übereinstimmung

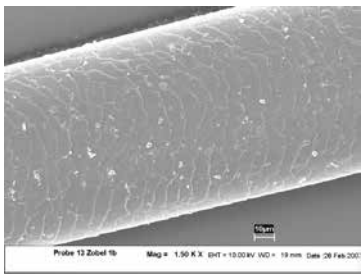


a) Probe 4/8
LM, 20 ×, große Gitter
Haarregion: n.b.

b) Referenz Zobel *martes zibellina* -
LM, 20 ×, große Gitter
Haarregion: n.b.

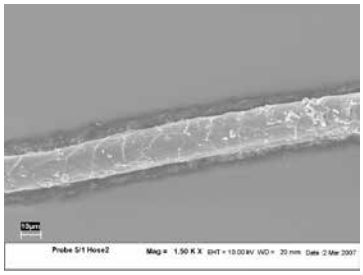


c) Probe 4/8
ESEM, 1.5 K ×, imbricated mosaic
Haarregion: medial/distal



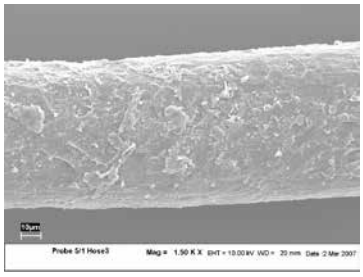
d) Referenz Zobel *martes zibellina* -
REM, 1.5 K ×, imbricated mosaic
Haarregion: medial/distal

Abb. 10: Charakteristische Merkmale der Probe 4/8 Mantel, Kragen Unterseite und Referenzen

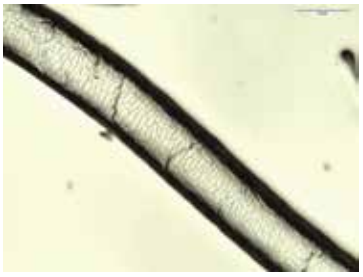


a) Probe 5/1
REM, 1.5 K×, mosaic
Haarregion: n.b.

b) Referenz Schaf *Ovis dalli* – Unterfell
ASM, 400×, mosaic
Quelle: https://alaskafurid.wordpress.com
Haarregion: n.b.



c) Probe 5/1
REM, 1.5 K×,
wavy mosaic
Haarregion: n.b.



d) Referenz
Schaf *Ovis dalli* –
Deckhaar
ASM, 100×, mosaic
Quelle: https://alaskafurid.wordpress.com
Haarregion: n.b.

Abb. 11: Charakteristische Merkmale der Probe 5/1 Hose, linkes Bein Innenseite und Referenzen

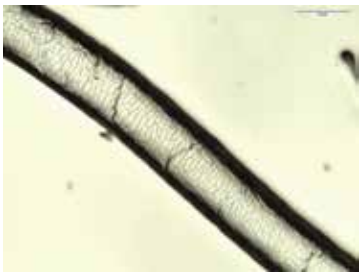
der dachziegel-mosaikartigen Cuticulastruktur im mittleren bis distalen Bereich der Haare (Abb. 10c).

Probe 5/1 – Hose, linkes Bein Innenseite
Diese Probe ist eine der wenigen der hier untersuchten Proben, die Schäden wie gebrochene und aufgespaltene Fasern aufweist. Die meisten anderen Proben befinden sich in einem sehr guten Erhaltungszustand. Trotz dieser Schäden gab es gut erhaltene Bereiche, an denen Untersuchungen durchgeführt werden konnten. Es fanden sich distale und basale Haarregionen. Die Haardicke lag zwischen 20 und 60 µm. Die Struktur der Cuticula ist im REM wellenförmig-mosaikartig erkennbar (Abb. 11a und c). Aufgrund der Cuticula Merkmale konnten die Tiere Antilope, Bär, Karibu, Kamel, Katze, Hund, Rind, Pferd, Schaf, u.a. eingegrenzt werden. Es wurden keine Untersuchungen am Lichtmikroskop durchgeführt.

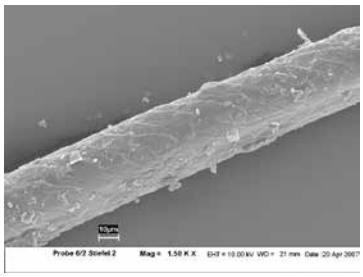
Probe 6/2 – Stiefel, Filz
Die Haare des Stiefels waren leicht verdreckt doch in einem guten Zustand. Die Haarregionen wurden nicht bestimmt, die Haardicke lag bei 10 µm. Die rasterelektronischen Aufnahmen zeigen eine mosaikartige Struktur der Cuticula (Abb. 12c). In Verbindung mit der lichtmikroskopischen Betrachtung der Medulla, die als amorph eingestuft wurde (Abb. 8a), wurden die Tiere Bär, Kamel, Rind, Hund, Pferd, Schaf eingegrenzt. Es bestehen Ähnlichkeiten zu den Proben 1/1, 4/1, 4/5, 15/1 und 15/2.

Probe 9/1 – Kammhülle, Außenseite
Die Haare an der Kammhülle waren in einem guten Zustand, trotzdem waren die Haarregionen nicht eindeutig zuzuordnen. Die Haardicke lag zwischen 8 und 40 µm. Im Lichtmikroskop war eine amorphe Medulla mit Gitterstruktur erkennbar (Abb. 13a), ähnlich wie in den Proben 4/3 und 4/7 wurden regelmäßige Pigmenteinlagerungen quer zur Faser diagnostiziert. Aufgrund der Ähnlichkeit dieser Proben wurden die Treffer auf die Tiere Hase, Kaninchen und Eichhörnchen eingegrenzt. Die Untersuchung mittels REM zeigte, dass sich die Cuticulastruktur von gezackten Winkeln (chevron) bis wellenförmig-mosaikartig verändert (Abb. 13c und e) und bestätigte damit die Eingrenzung.

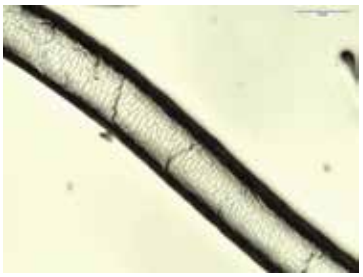
a) Probe 6/2
LM, 50×, amorph
Haarregion: n.b.



b) Referenz
Schaf *Ovis vignei*,
Deckhaar,
LM, 20×, große
Gitter
Haarregion: n.b.

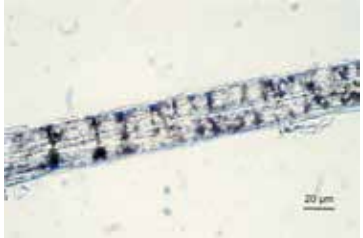


c) Probe 6/2
ESEM, 1.5 K×, imbricated mosaic
Haarregion: n.b.



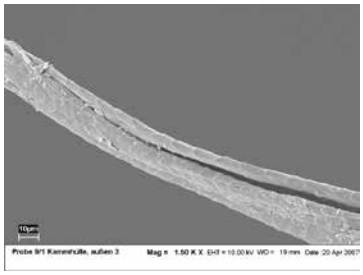
d) Referenz
Schaf *Ovis dalli* –
Deckhaar
ASM, 100×, mosaic
Quelle: https://alaskafurid.wordpress.com
Haarregion: n.b.

Abb. 12: Charakteristische Merkmale der Probe 6/2 Stiefel, Filz und Referenzen

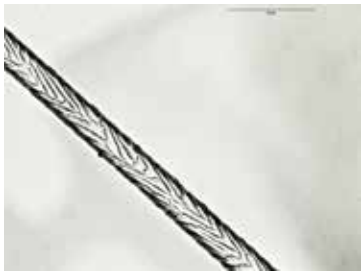


a) Probe 9/1
LM, 50 ×, amorph
Haarregion: n.b.

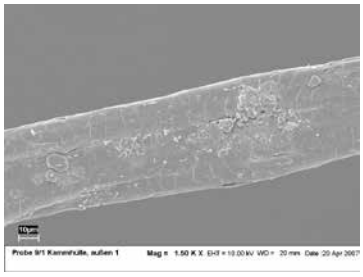
b) Referenz
Eichhörnchen *Sciurus vulgaris* -
LM, 20 ×, aeriform lattice
Haarregion: n.b.



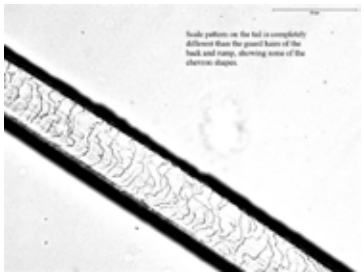
c) Probe 9/1
REM, 1.5 K ×, chevron
Haarregion: n.b.



d) Referenz Familie *Sciuridae* -
LM, 400 ×, chevron
Quelle: https://alaskafurid.wordpress.com
Haarregion: basal



e) Probe 9/1
REM, 1.5 K ×, mosaic
Haarregion: n.b.

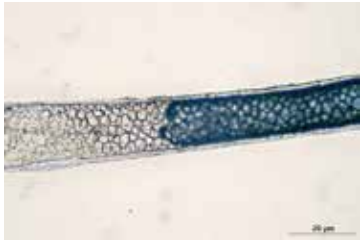


f) Referenz
Sciuridae -
LM, 400 ×, imbricated mosaic
Quelle: https://alaskafurid.wordpress.com
Haarregion: distal

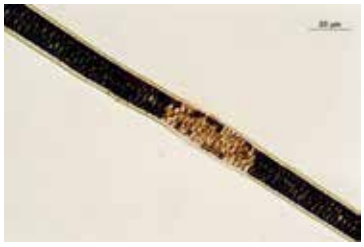
Abb. 13: Charakteristische Merkmale der Probe 9/1 Kammhülle, Außenseite und Referenzen

Probe 9/2 – Kammhülle, Innenseite
Die Haare an der Innenseite der Kammhülle befanden sich in einem sehr guten Zustand. Es konnten basale Haarregionen zugeordnet werden. Die Haardicke lag zwischen 10 und 20 µm. Im Lichtmikroskop ist eine Medulla mit großen Gittern erkennbar (Abb. 14a). Aufgrund der Ähnlichkeit wurden die Treffer auf die Tiere Hase, Kaninchen und Eichhörnchen eingegrenzt. Die Untersuchung im REM zeigte im basalen Bereich eine Cuticulastruktur von gezackten Winkeln (chevron, Abb. 14c). Diese Probe weist in allen Bereichen eine sehr hohe Übereinstimmung mit der Referenz Eichhörnchen auf (Abb. 14b und d).

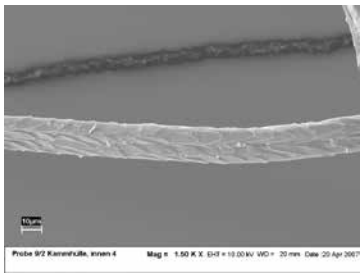
Probe 13/1 – Köcher
Die Haarproben vom Köcher sind teilweise zerstört und weisen hyphenähnliche Bänder an der Cuticula auf. Die Haardicke lag bei 50 µm. Im REM wurden intakte Bereiche in Nähe der Haarwurzel (basal) betrachtet in denen eine eindeutig mosaikartige Struktur der Cuticula nachgewiesen werden kann (Abb. 15c). Im Lichtmikroskop ist eine Medulla mit großen Gittern erkennbar (Abb. 15a). Aufgrund dieser Merkmale wurden die Treffer auf die Tiere Antilope, Karibu, Hirsch und Elch eingegrenzt. Die Probe weist eine sehr hohe Übereinstimmung mit den Referenzen Reh und Elch auf.



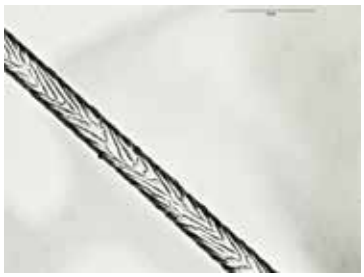
a) Probe 9/2
LM, 20 ×, große Gitter
Haarregion: n.b.



b) Referenz Eichhörnchen *Sciurus vulgaris* -
LM, 20 ×, große Gitter

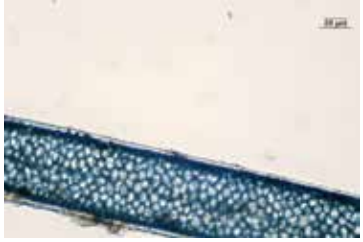


c) Probe 9/2
REM, 1.5 K ×, chevron
Haarregion: basal

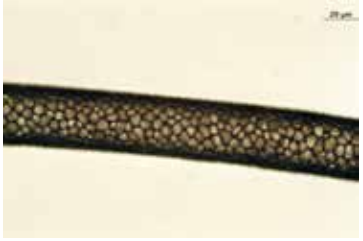


d) Referenz Familie *Sciuridae* -
LM, 400 ×, chevron
Quelle: https://alaskafurid.wordpress.com

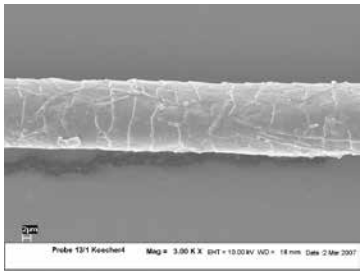
Abb. 14: Charakteristische Merkmale der Probe 9/2 Kammhülle, Innenseite und Referenzen



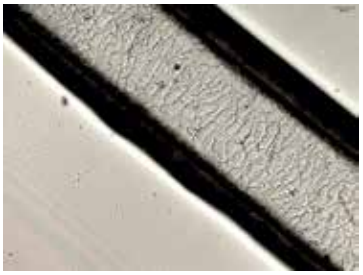
a) Probe 13/1
LM, 20 ×, große Gitter
Haarregion: basal



b) Referenz Reh *Capreolus* -
LM, 20 ×, große Gitter
Haarregion: n.b.

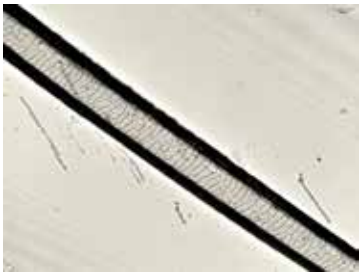


c) Probe 13/1
REM, 3.0 K ×, mosaic
Haarregion: basal



d) Referenz Elch *Cervus elaphus* -
LM, 200 ×, mosaic
Quelle: https://alaskafurid.wordpress.com
Haarregion: n.b.

e) Referenz Rind *Bos taurus*
LM, 400 ×
Quelle: https://alaskafurid.wordpress.com

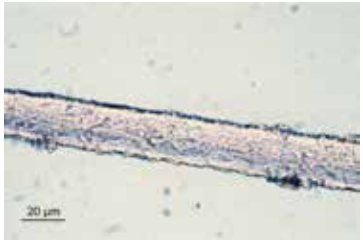


f) Referenz *Bos taurus* -
LM, 400 ×, mosaic
Quelle: https://alaskafurid.wordpress.com

Abb. 15: Charakteristische Merkmale der Probe 13/1 Köcher und Referenzen

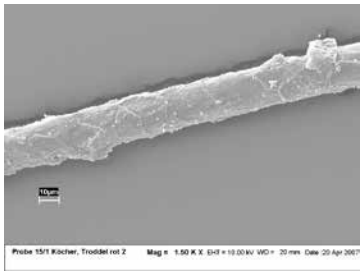
Probe 15/1 – Köcherhaube, rote Troddeln
Die roten Haarproben der Köcherhaube zeigten in den rasterelektronischen Aufnahmen eine oberflächige Korrosion der Cuticula. Die Haarregion konnte nicht zugeordnet werden, die Haardicke betrug 20 µm. Im Fall der lichtmikroskopischen Betrachtung war eine eindeutige Zuordnung der Medulla schwierig, am ehesten schien es sich um eine amorphe Struktur zu handeln, Gitterstrukturen konnten nicht eindeutig nachgewiesen werden (Abb. 16a). Trotz Beeinträchtigung der Oberflächenstruktur war im REM eine mosaikartige Struktur der Cuticula erkennbar (Abb. 16c). Damit konnten die Tiere Bär, Kamel, Rind, Hund, Pferd, Schaf eingegrenzt werden. Es bestehen Ähnlichkeiten zu den Proben 1/1, 4/1, 4/5, 6/2 und 15/2.

Probe 15/2 – Köcherhaube, gelbe Troddeln
Die gelb gefärbten Fasern der Köcherhaube befanden sich in einem leicht verdreckten, aber guten Zustand. Die Haarregionen wurden nicht zugeordnet. Die Haardicke lag bei 30 µm. Im REM ist eindeutig eine mosaikartige Struktur der Cuticula zu erkennen (Abb. 17c). Die lichtmikroskopische Betrachtung weist eine amorphe Medulla mit Gitterstrukturen nach (Abb. 17a). Damit konnten die Tiere Bär, Kamel, Rind, Hund, Pferd, Schaf eingegrenzt werden. Es bestehen Ähnlichkeiten zu den Proben 1/1, 4/1, 4/5, 6/2 und 15/1.

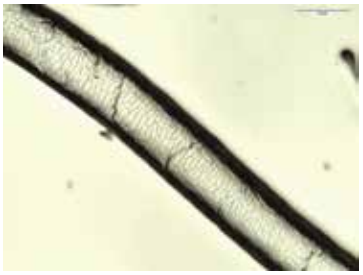


a) Probe 15/1
LM, 20 ×, amorph
Haarregion: n.b.

b) Referenz
Schaf *Ovis vignei*, Deckhaar,
LM, 20 ×, große Gitter
Haarregion: n.b.

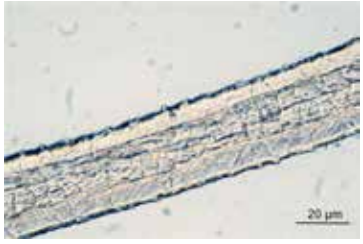


c) Probe 15/1
REM, 1.5 K ×, mosaic
Haarregion: n.b.



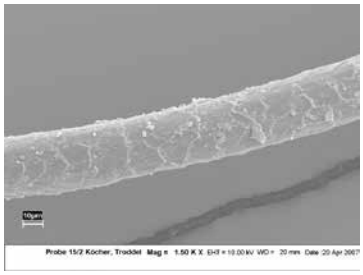
d) Referenz
Schaf *Ovis dalli* – Deckhaar
ASM, 100 ×, mosaic
Quelle: https://alaskafurid.wordpress.com
Haarregion: n.b.

Abb. 16: Charakteristische Merkmale der Probe 15/1 Köcherhaube, rote Troddeln und Referenzen

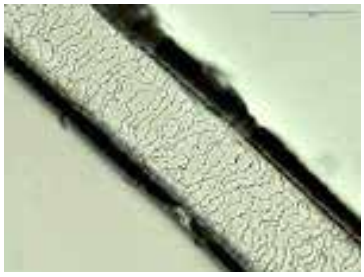


a) Probe 15/2
LM, 50 ×, amorph
Haarregion: n.b.

b) Referenz Rothund *Cuon alpinus* -
LM, 20 ×, amorph
Haarregion: n.b.



c) Probe 15/2
REM, 1.5 K ×, mosaic
Haarregion: n.b.



d) Referenz
Hund *Canis lupus familiaris*
ASM, 400 ×, mosaic
Quelle: https://alaskafurid.wordpress.com
Haarregion: n.b.

Abb. 17: Charakteristische Merkmale der Probe 15/2 Köcherhaube, gelbe Troddeln und Referenzen

3.2 MALDI-TOF-MS (SIAM)

Die Proben 1/1, 4/1, 4/5, 5/1, 6/2 stammen aus Schafen. Die Behandlung der Haare, die teilweise zu Filz verarbeitet waren, hatte keinen negativen Effekt auf die Identifizierung.

Die Proben 4/2 und 13/1 stammen vom Rind ab. Aus Zobel wurden die Proben 4/4, 4/6 und 4/8 hergestellt. Die Probe 4/3 wurde aus Eichhörnchenfell hergestellt, während die Proben 4/7, 9/1 und 9/2 aus einem Vertreter des Genus Sciurus abstammen, der aber nicht in unserer Datenbank verfügbar ist.

Völlig ausgeschlossen werden konnten das Alpine Murmeltier und das Steppenmurmeltier. Weder die spektralen Ähnlichkeiten, noch die diagnostischen Sets spezifischer Massen ließen diese beiden Vertreter als Möglichkeit zu. Da die SIAM-Methode den zoologischen Genus unbekannter Proben ermitteln kann, auch wenn die betreffende Spezies nicht in den Datenbanken verfügbar ist, aber nahe Verwandte als Referenzen vorliegen, können auch weitere Spezies des Genus Marmota ausgeschlossen werden.

3.3 HPLC

Die blaue Färbung der Tierhaare des Mantels (Probe 4.1) wurde unter Verwendung von Pflanzen mit indigoiden Verbindungen erzeugt. Abb. 18 zeigt den Vergleich der Absorptionsspektren von Indigo und des aus der Probe 4.1 gewonnenen Farbstoffes. Nach POLOSMAK

Tabelle 3: Identifizierung der Skythenproben mittels SIAM-Methode. Die infrage kommenden Datenbanken DB1 – DB4 sind mit + markiert, wobei (+) angibt, dass die benutzte Datenbank brauchbar war, aber dass die gesuchte Spezies nicht in der Datenbank vorhanden war.

Probenherkunft	Bez.	Material	DB 1	DB 2	DB 3	DB 4	Identifizierung	Diagnostik-Set
Kopfbedeckung	1/1	Filz	+	–	–	–	Schaf	Bestätigt
Mantel, blau gefärbt	4/1	Haar	+	–	–	–	Schaf	Bestätigt
Mantel, rot gefärbte Partie	4/2	Haar	+	–	–	–	Rind	Bestätigt
Mantel, unterer Randbereich	4/3	Haar	–	–	–	+	Eichhörnchen	Bestätigt
Mantel, mittlerer Bereich	4/4	Haar	–	–	–	+	Zobel	Bestätigt
Mantel mittlerer Bereich, blau gefärbt	4/5	Haar	+	–	–	–	Schaf	Bestätigt
Mantel, linker Ärmel	4/6	Haar	–	+	–	–	Zobel	Bestätigt
Mantel, Kragenoberseite	4/7	Haar	–	–	–	(+)	Vertreter von Sciurus	Nicht in Datenbank
Mantel, Kragenunterseite	4/8	Fadenmaterial	–	+	–	–	Zobel	Bestätigt
Hose, linkes Bein	5/1	Haar	+	–	–	–	Schaf	Bestätigt
Stiefel	6/2	Filz	+	–	–	–	Schaf	Bestätigt
Kammhülle, Außenseite	9/1	Filz	–	–	–	(+)	Vertreter von Sciurus	Nicht in Datenbank
Kammhülle, Innenseite	9/2	Filz	–	–	–	(+)	Vertreter von Sciurus	Nicht in Datenbank
Köcher, Außenseite	13/1	Filz	+	–	–	–	Rind	Bestätigt

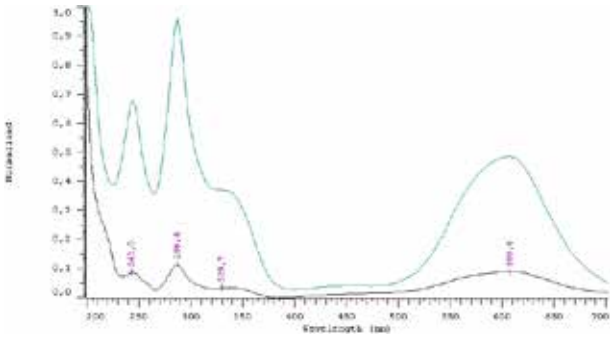


Abb. 18: Farbstoff in der Probe 4.1
Blaue Kurve: Indigo; schwarze Kurve: Probe 4.1

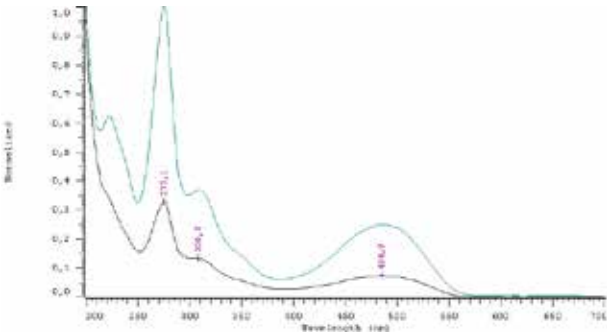


Abb. 19: Farbstoff in der Probe 4.2
Blaue Kurve: Kermessäure; schwarze Kurve: Probe 4.2

et al. 2006 kommt als Färbepflanze der Indigostrauch *Indigofera tinctoria* infrage, der in Indien und in Mittelasien wächst.

Die rote Färbung der Tierhaare des Mantels (Probe 4.2) geht auf die Verwendung von Kermes (*Kermes vermilio*) zurück (Abb. 19). Kermesfärbungen wurden bereits auf anderen Textilien aus den Eiskurganen des Bergaltai gefunden (Polosmak 2006). Als Herkunftsgebiete für die Färbedroge sind der Mittelmeerraum oder der Ferne Osten wahrscheinlich.

3.4 Zusammenfassung

Für die bessere Übersichtlichkeit wurden alle Ergebnisse tabellarisch zusammengefasst.

Tabelle 4: Tabellarische Zusammenfassung der Ergebnisse

Proben-Nr.	Entnahmeort	Institut	Analytik	Ergebnis
1/1	Kopfbedeckung, lose Filzfragmente	RF	LM	Bär, Kamel, Rind, Hund, Pferd, **Schaf**
		HU	REM	
		US	SIAM	**Schaf**, *Ovis spec.*
4/1	Mantel – blaue Fasern	RF	HPLC	Indigo
			LM	Bär, Kamel, Rind, Hund, Pferd, **Schaf**
		HU	REM	
		US	SIAM	**Schaf** *Ovis spec.*
4/2	Mantel – rote Fasern	RF	HPLC	Kermes
			LM	Bär, Kamel, **Rind**, Hund, Pferd, Schaf, Luchs, Waschbär
		US	SIAM	**Rind**, *Bos taurus*
4/3	Mantel – unterer Randbereich	RF	LM	Hase, Kaninchen, **Eichhörnchen**
		HU	REM	
		US	SIAM	**Eichhörnchen**, *Sciurus vulgaris*
4/4	Mantel	RF	LM	Fuchs, Nerz, Marder, Otter, **Zobel**
		HU	REM	
		US	SIAM	**Zobel**, *Martes zibellina*
4/5	Mantel – blaue Fasern	RF	LM	Bär, Kamel, Rind, Hund, Pferd, **Schaf**
			ESEM	
		HU	PCR	–
		US	SIAM	**Schaf** *Ovis spec.*
4/6	Mantel – linker Ärmel	RF	LM	Fuchs, Nerz, Marder, Otter, **Zobel**
			ESEM	
		HU	PCR	–
		US	SIAM	**Zobel**, *Martes zibellina*
4/7	Mantel – Kragen, Oberseite	RF	LM	Hase, Kaninchen, **Eichhörnchen**
		HU	REM	
		US	SIAM	Familie der *Sciuridae*

Weiterführung Tabelle 4

Proben-Nr.	Entnahmeort	Institut	Analytik	Ergebnis
4/8	Mantel – Kragen, Unterseite	RF	LM	Fuchs, Nerz, Marder, Otter, **Zobel**
			REM	
		HU	PCR	–
		US	SIAM	**Zobel**, *Martes zibellina*
5/1	Hose – linkes Bein, Innenseite	RF	HPLC	Kein Ergebnis
		HU	REM	Antilope, Bär, Karibu, Kamel, Katze, Hund, Rind, Pferd, **Schaf**, u.a.
		US	SIAM	**Schaf** *Ovis spec.*
6/2	Stiefel – Filz	RF	LM	Bär, Kamel, Rind, Hund, Pferd, **Schaf**
		HU	REM	
		US	SIAM	**Schaf** *Ovis spec.*
9/1	Kammhülle – Außenseite	RF	HPLC	Kein Ergebnis
			LM	Hase, Kaninchen, **Eichhörnchen**
		HU	REM	
		US	SIAM	Familie der *Sciuridae*
9/2	Kammhülle – Innenseite	RF	LM	Hase, Kaninchen, **Eichhörnchen**
		HU	REM	
		US	SIAM	Familie der *Sciuridae*
13/1	Köcher	RF	LM	Antilope, Karibu, Hirsch, Elch
		HU	REM	
		US	SIAM	Rind, *Bos taurus*
15/1	Köcherhaube – rote Troddeln	RF	HPLC	Kermes
			LM	Bär, Kamel, Rind, Hund, Pferd, Schaf
		HU	REM	
15/2	Köcherhaube – gelbe Troddeln	RF	HPLC	Kein Farbstoff
			LM	Bär, Kamel, Rind, Hund, Pferd, Schaf
		HU	REM	

4 Diskussion und Bewertung

Die mikroskopischen Methoden sind sinnvoll für die allgemeine Betrachtung der Haare, deren Beschaffenheit und Zustand, sowie für die Bestimmung der Haarregion und -stärke. Die Verwendung der rasterelektronischen- und lichtmikroskopischen Methoden ergänzt sich sehr gut, da durch eine höhere Anzahl von Informationen die Genauigkeit der Bestimmung zunimmt. Eine Bestimmung der Tierart allein mit einer der beiden Methoden ist nur mit großer Erfahrung möglich (Zalfen 2006). In dieser Arbeit reicht die Genauigkeit der Kombination der mikroskopischen Methoden jedoch nicht an die der SIAM Methode heran. Die fehlende Erfahrung der Autoren auf diesem Gebiet kann dabei als ein Grund angeführt werden. Eine sichere Zuweisung, war ohne die SIAM Angaben in 4 Fällen möglich. Verschiedene Schlüssel mit unterschiedlichen Bezeichnungen der Formen existieren, dabei war der verwendete Schlüssel gut nachvollziehbar und einfach in der Anwendung. Die Interpretation der Merkmale setzt jedoch außer der Kenntnis über die Haarstruktur auch ein erfahrenes Auge voraus.

5 Danksagung

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Turni, dem damaligen Kustos der Säugetier Sammlung des Museums für Naturkunde Berlin, der aufgrund seiner hervorragenden Expertise zu einer umfassenden Auswahl der Referenzen beigetragen hat. Weiterhin danken wir Herrn Dr. Plötner und Herrn Schreiber aus dem Zoologischen Forschungslabor des Museums für Naturkunde (damals der Humboldt-Universität zu Berlin (HU) angehörig) für ihre Unterstützung bei den DNA-Entschlüsselungsversuchen mittels Polymerase Chain Reaction (PCR). Die Versuche zur DNA-Isolation brachten aufgrund der altersbedingten Substanzveränderung keine Ergebnisse und werden hier nicht weiter aufgeführt. Für Fragen rund um das REM des Instituts stand Frau Drescher tatkräftig und hilfsbereit zu Verfügung. Ebenso gilt Frau Schwerdtfeger und Herrn Sun Feipeng aus dem Rathgen-Forschungslabor Dank für die dort entstandenen ESEM Aufnahmen.

Literatur

M. Folin, E. Contiero (1996): *Forensic Science International* 1996; 83 : 191.

K. Hollemeyer, W. Altmeyer, E. Heinzle (2002): *Analytical Chemistry* 2002; 74 : 5960.

K. Hollemeyer, W. Altmeyer, E. Heinzle (2007): *Spectroscopy Europe* 2007; 19, 2 : 8.

G. Lubec, M. Wenninger, S.R. Anderson (1997): *Journal of the Federation of AmericanSocieties for experimental Biology* 1997; 8 : 1166.

Wilfried Meyer, Gregor Hülmann, Helga Seger (2002): *REM-Atlas zur Haarkutikulastruktur mitteleuropäischer Säugetiere*, Verlag M. & H. Schaper Alfeld Hannover.

Nichola Petraco, Thomas Kubic (2003): *Color atlas and manual of microscopy for criminalists, chemists, and conservators*, CRC Press

N. V. Polosmak, L.P. Kundo et al. (2006): *Textiles from the „frozen" tombs in Gorny Altai 400–300 BC. An integrate study.* Publishing House of the Sibirian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk 2006.

G. E. Rogers (2004): *International Journal of Developmental Biology* 2004; 48 : 163.

M.A. Rogers, L. Langbein, S. Praetzel-Wunder, H. Winter, J. Schweizer (2006): *International Review of Cytology* 2006; 251 : 209.

B.J. Teerink (2004): *Hair of West-European mammals – Atlas and idenification key*, Cambridge University Press.

Stefan Wülfert (1999): *Der Blick ins Bild – Lichtmikroskopische Methoden zur Untersuchung von Bildaufbau, Fasern und Pigmenten*, Bücherei des Restaurators Bd. 4.

Udo Zalfen (2006): *Diskriminierung textilrelevanter Tierhaare durch Fourieranalyse zweidimensionaler Oberflächenprofile*, Dissertation der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 2006.

Corresponding author:
Sonja Krug (sonja.krug@bam.de)

Comparative study between four consolidation systems suitable for archaeological bone artefacts

Azzurra Palazzo[1], Bartolomeo Megna[2], Ina Reiche[3, 4], Juliette Levy[5]

[1] Conservator-restorer of cultural heritage, graduate student of Institut national du patrimoine, Aubervilliers, France
[2] Laboratorio dei Materiali per la Conservazione ed il Restauro, Dipartimento di Ingegneria Civile, Ambientale, Aerospaziale, dei Materiali, Università di Palermo, Italy
[3] Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale (LAMS) UMR 8220 CNRS/ Université Pierre et Marie Curie/ Paris 6, Sorbonne universités, Paris, France
[4] Rathgen-Forschungslabor, Staatliche Museen zu Berlin – Stiftung Preussischer Kulturbesitz, Berlin, Germany
[5] Institut national du patrimoine, département des restaurateurs, Aubervilliers, France

Abstract

This study started with the restoration of a 14th century Italian crosier during the final Master year project at the *Institute National du Patrimone* in Paris (Palazzo 2014). The characterization and consolidation of the bone materials constituting the crosier was needed due to its poor state of conservation.

Several products, both organic polymers and inorganic consolidants applied on artificially altered bone material underwent scientific investigations consisting of several analyses and mechanical tests in order to choose the most suitable for the restoration intervention.

The results thus obtained showed that both nanolime and a mix of Paraloid® and calcium phosphate seem to be adequate for treating such objects.

1 Introduction

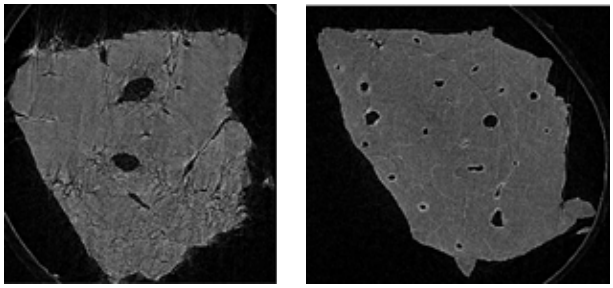
This study begins with the necessary restoration of the crosier of Hardouin de Bueil (fig. 1), bishop of Angers (Pays de la Loire) from 1374 until his death on 1439. The object was discovered as several fragments in his tomb at the end of the 19th century (De Farcy 1899).

The crosier is typical of 14th century Italian production. The carved fragments represent the Lamb fighting a snake, a scene originating in Arabo-Sicilian tradition (Cott 1939, Antoine 2012). About twenty similar examples of this type of crosier were found in Italy, notably Perugia, Siena and Bologna (Palazzo 2014).

These crosiers are "characterised by an exhuberant decoration and they are in the logical filiation of Arabo-Sicilian crosiers of the 12th and 13th centuries, having kept the colour highlights and gilding" (Gaborit-Chopin 1978).

In 2010 several non-invasive analyses were performed on the crosier. The chemical composition was studied using the external micro-PIXE set-up of the AGLAE accelerator at the Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF) and the micro-morphology by micro-tomography at the BAM*line* of the synchrotron BESSY II (Helmholtz-Zentrum für Materialien und Energie Berlin). This allowed identifying the nature of the osseous material, the state of conservation of the crosier, and traces of polychromy. MicroCT showed by the characteristic micro-morphological features that the crosier is made of bone and not as previously postulated of ivory (fig. 2). The Hardouin de Bueil's crosier also showed a severe decay condition as can be seen on the virtual microCT sections. The bone material was fragile, quite cracked and altered in colour (fig. 3). According to the shapes and dimensions of the crosier elements, the bones were then identified as bovine metatarsi.

Figure 1: "Crosier of the tomb of Hardouin de Bueil" kept in the St. Anne's chapel of the St. Maurice cathedral of Angers dating from the 15th c. (inv. no. 58, 36.5 x 15.7 x 3 cm^3). © C2RMF, D. Bagault.



Figures 2: Virtual cross-sections of two fragments of the crosier obtained by microCT. The size of the Haversian canals is comprised between 20 and 100 microns.

Bone is classified as biological nanocomposite consisting of poorly crystalline hydroxyapatite bonded by a collagen matrix (Lowenstam & Weiner 1989, Currey 2002).

Some samples collected from erratic fragments underwent FTIR analysis. The spectra highlighted the low concentration of collagen identified by a weak 1634 cm^{-1} peak. The intensity of the IR absorption band allowed the evaluation of the collagen content in the crosier ranging from 4 to 6%, much lower than in fresh bovine bone, which is around 20%.

Depending on environmental conditions the main alteration phenomena occurring on bone materials are related to the loss of collagen. Moreover a part of the original poorly carbonated hydroxyapatite crystals can be converted into calcite and well crystalline apatite, leading to tensions within the material creating to micro or macro cracks (Reiche 2000).

Using microPIXE, the following polychromy was referred from the elemental composition of the surface of the crosier: vermilion (HgS), gold (Au) and carbon black (C, confirmed by its colour and the absence of other characteristic chemical elements as Mn). On the Lamb's wool were found in the mordant traces of green with high contents of Cu (0,25%), Pb (2–3%) and S (6–9,5%). Presence of Cu was also detected on a similar crosier kept at the Louvre (Inv. no. OA12319) (Antoine 2012, Le Hô 2011). This Cu component could be characteristic of gilding materials found on other medieval Italian bone crosiers.

The state of conservation of the crosier was so poor that a restoration was needed. Particular attention was payed to the consolidation of bone materials, as these fragments are the essential part of the artefact, and to the preservation of the traces of polychromy. According to our best knowledge there is no systematic consolidation procedure of such fragile bone objects. Therefore the aim of this work was to study consolidating materials suitable for archaeological bone materials. This was particularly challenging as the object was brittle and finely carved. There was a need to use an agent able to re-establish hardness and mechanical properties to the bones without introducing any colour modification neither new tension. In order to obtain such results the material has to penetrate easily and deeply within the bone porosity and has to be stable with respect to all environmental factors, i.e. temperature, humidity, biological decay factors, UV radiation. Moreover the solvent to be used for the consolidant has to be compatible with the original material. In this study several available solutions ranging from organic synthetic polymers to nanolime were compared. Then, the best proven material tested on bone model samples was used for the consolidation of the crosier. These model samples were also artificially aged.

2 Materials and Methods

2.1 Material

According to the previous considerations and to a literature review some widely used consolidants were selected for our tests:

- **PARALOID B72®** is a copolymer of ethyl-metacrilate and methyl acrilate. It is one of the most common restoration products and it can be used in Solvanol® (40% isopropanol, 60% ethanol). This solution is neither dangerous for the hydroxyapatite nor the restorer. In this work Paraloid® was used in a 10% concentration by weight. This concentration is a good compromise between consolidating action and viscosity.
- The same 10% **PARALOID B72®** solution in Solvanol® was used with an addition of a chemically pure **calcium phosphate** ground at 20 µm, with a twofold purpose: on one hand the presence of a mineral aggregate reduces the shrinkage due to solvent evaporation; on the other hand the hardness of the composite is higher than that of simple Paraloid B72®.
- **MOWITAL B60HH®** is a Polyvinyl butyral (PVB) traditionally used for archaeoloegical bone and ceramic consolidation. It offers quite good flexibility and resistance. Unfortunately it often leads to colour modification, which is not acceptable in such a case. Nevertheless it was included in our tests due to its widespread use. It was used in a 10% isopropanol solution.
- **NANORESTORE®** is a commercial nanolime 5% by weight dispersion in ethanol, recently proposed for consolidation of archaeological bone materials (Dei et.al 2014). As shown in a recent study, even if

Figure 3: Details of the degradation of Hardouin de Bueil's crosier

Figure 4: Samples of cow metatarsi boiled, cut and heated at high temperature

brittleness of archaeological bone is strictly related to the loss of collagen, the loss of mechanical properties is related to mineral loss also, as elasticity of bone depends on calcium content and porosity (Currey 1990). According to such studies it is possible to use the nanolime for its good compatibility with hydroxyapatite. Particularly in the case of this crosier, the very low content of collagen suggests that high pH associated with nanolime will not cause severe problems to the object.

– **CALOSIL**® is another commercial nanolime 1.5% dispersion in ethanol.

2.2 Bone test sample preparation

Bovine metatarsi were used in order to realize model samples as close as possible to the original object. Samples underwent several treatments. At first they were boiled in water for two hours and all flesh remains have been cleaned off. Boiled and cleaned bovine metatarsi were then cut in 3×3×2 cm^3 samples. These samples were heated at high temperature in order to reduce the collagen content (Reiche et al. 2000, Reiche 2010). All the samples were then heated in a muffle oven at 580 °C for 5 hours in order to significantly reduce the collagen content without affecting the colour. Heating time and temperature were chosen after several preliminary tests. Aged samples became brittle and white, consisting of hydroxyapatite with a very low collagen content, as revealed by FTIR analysis (fig. 5).

Under the microscope it is possible to observe the presence of a network of shrinkage cracks and a dusty surface (fig. 6).

Helium picnometry, performed by means of a Pycnomatic ATC della Thermo Electron Corporation, reveals that the density of aged samples is very close to that of pure hydroxyapatite, confirming a very low content, or absence, of collagen. A similar result has been obtained on a sample taken from the crosier.

According to such results the use of nanolime can be considered for use since its high pH cannot remove more collagen.

2.3 Experimental consolidation tests and artificially aging procedure

All consolidants were applied with a brush. The number of applications and preliminary observations are reported in table 1. Optical and electron microscopy observation were also made to observe the effects of the treatments applied.

Then, the samples were treated following an ageing procedure consisting of two steps: the first one was a three week exposure to a 765W/m^2 illumination power at 50 °C in ATLAS SUNTEST XLS equipment; in the second step the samples were kept for three weeks alternatively at 20 °C and 50% R.H. or 45 °C and 85% R.H. for 24 hours in a BLINDER KBF 240 apparatus.

2.4 Evaluation of the treatment efficiency

A mechanical test was is required to verify the effectiveness of consolidation. A standard compression test appeared to be inadequate. In this test, the whole section is stressed, whereas the principle purpose of such a consolidation is to increase the surface hardness. According to these considerations, an ad hoc penetrometer was realized, designed in order to allow a hardness test similar to that of Vickers. As shown in figure 7, the penetrometer

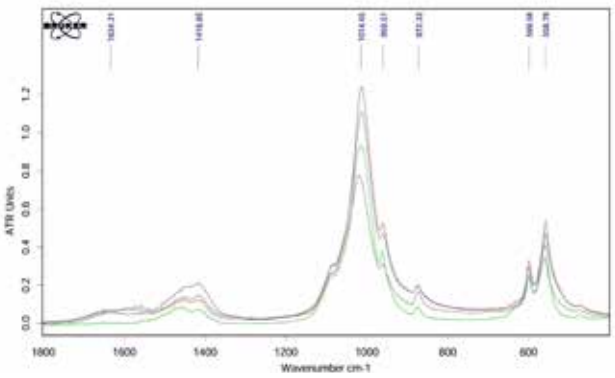


Figure 5: The spectra highlights the presence of collagen identified by the 1634 cm^{-1} peak in very low concentration

Figure 6: Shrinkage cracks and dusty surface of one of the heated bone samples

Table 1: Consolidant, number of applications and preliminary observations

Consolidant	Solvant	Concentration		Number of applications		Preliminary observations
PARALOÏD B72®	Solvanol	5%	10%	2		penetrate easily
PARALOÏD B72® + 2% PHOSPHATE DE CALCIUM	Solvanol	5%	10%	2		penetrate easily
MOWITAL B60HH®	Isopropanol	5%	10%	3		viscous, penetrate hardly
NANORESTORE®	Isopropanol	0,5%		10	20	penetrate easily, application long
CALOSIL®	Éthanol	1,5%	3%	2		penetrate easily, milky aspect, whitening of the surface

consists of a pyramidal brass pin moving in a rail at the centre of a table-like structure.

The load was applied on the samples by means of a ZWICK ROELL Z005 universal testing machine equipped with a 5 kN load cell. All the samples underwent the test with a pre-fixed maximum load of 40 N.

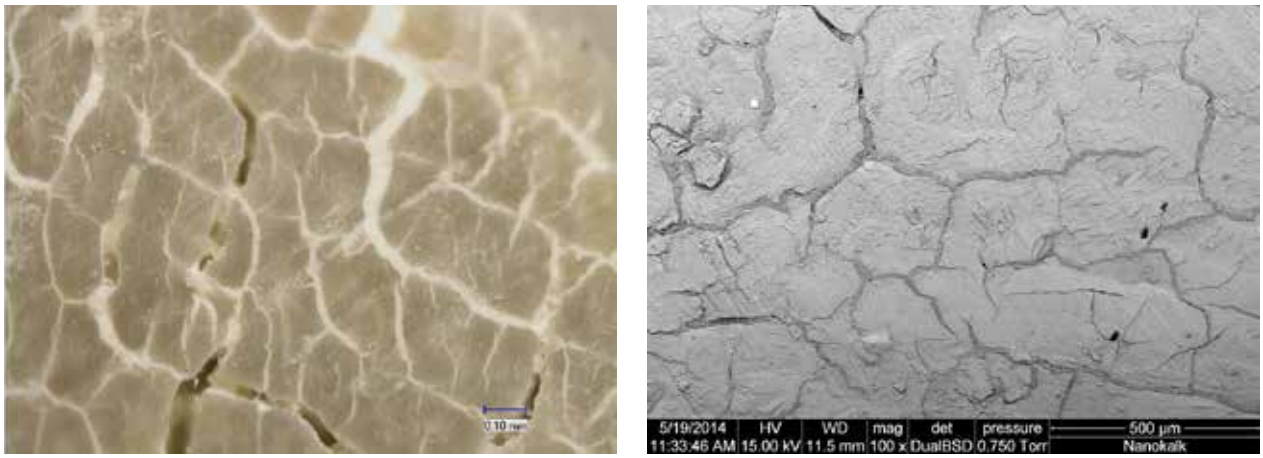
Digital optical (Keyence microscope) and environmental scanning electron microscopy (ESEM Quanta 200, Fei) were used at the Rathgen-Forschungslabor to observe the penetration of the consolidants into the test samples.

3 Results and Discussion

According to preliminary observation Calosil® causes a slight but evident whitening of the surface. Nevertheless it was not excluded by further tests.

Optical and electron microscopy observation confirm that nanolime is able to penetrate in the small cracks on the surface, filling them with calcite. Nanorestore® was very effective in filling all the cracks as shown in figures 8–9. Moreover high magnification ESEM image shows that nanolime has penetrated even into the smaller cracks (fig. 10).

Figure 7: Mechanical test by ZWICK ROELL Z005 and penetrometer



Figures 8–9: Optical (left) and electron microscopy (right) observation: nanolime has penetrated in the small cracks filling them with calcite

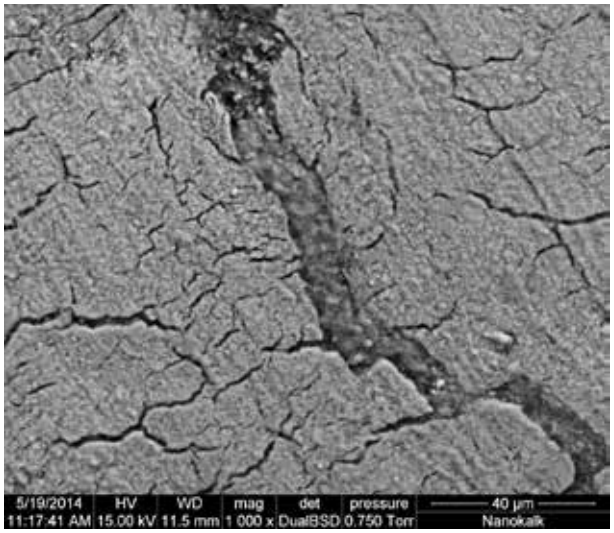


Figure 10: High magnification SEM image shows that nanolime has penetrated even in the smaller cracks

Figure 11: Bone samples treated with Mowital B60HH® show a clear yellowing

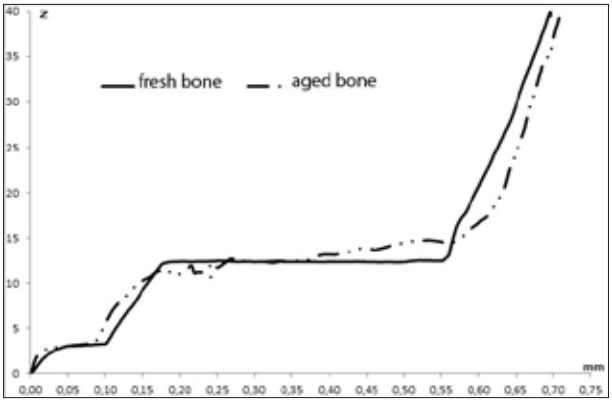
On the contrary, Paraloïd B72® with or without calcium phosphate and Mowital B60HH do not fill the cracks.

At the end of the ageing treatment, the samples treated with Mowital B60HH® showed a clear yellowing (fig. 11), which is not acceptable for the treatment of real bone artefacts. According to this observation Mowital samples were excluded for further tests.

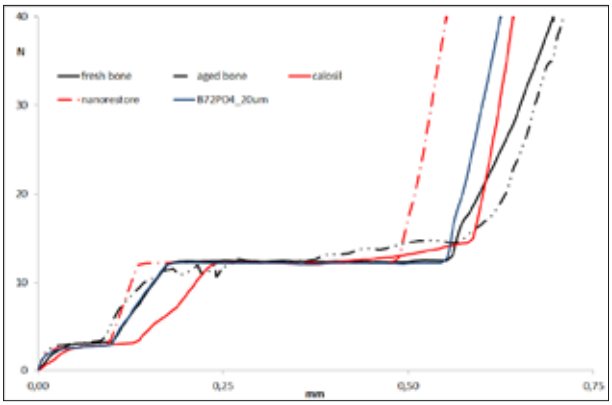
Regarding the mechanical test, the preliminary test had shown a fragile collapse of all samples at around 60N. Fresh bone can resist at quite higher loads.

As a first point, the test was performed on both a fresh bovine bone and an aged one (fig. 12). It can be observed that load grows with displacement in several steps. This pattern is explained as at the first point the pin penetrates in the tissue moving the hydroxyapatite crystals, going deeper the crystals become more compact and load increases quickly. The only notable difference at this low load level is that the aged samples have an irregular pattern, probably due to the lack of collagen, leading to small failure of single hydroxyapatite crystals until a good compactness is achieved.

Comparing the behaviour of fresh and aged bone with the consolidated samples (fig. 13), it can be easily noted that Paraloid® with calcium phosphate filler brings the aged sample back to the behaviour of fresh bone reference. Nanolime consolidation offers very good results also, as the samples show very similar patterns to fresh one, with regular linear variation of load with displacement. Calosil treatment increases the hardness of samples, but the pattern is still irregular indicating a non-uniform consolidation.



Figures 12: Mechanical test of fresh bovine bone compared with an aged one



Figures 13: Mechanical test comparing the behavior of fresh and aged bone with the consolidated samples

As a final consideration, both nanolime and Paraloid® filled with calcium phosphate offer acceptable results in terms of consolidation. The first leads to a higher stiffness, the latter to fresh bone-like properties.

In both cases the treatment stays only near the surface, as indicated by the fact that all samples failed at very low loads, around 60N, whereas fresh bone can resist to quite higher loads.

4 Conclusions

In this study several products proposed as consolidants for archeological bone artefacts were tested on altered model bone samples. The treated bone samples were artificially aged analysed and submitted to mechanical tests in order to choose the best suitable restoration method for the consolidation of the 14th century Hardouin de Bueil's crosier.

The non-invasive characterisation of the artefact revealed the nature of the crosier, the poor conservation state of all the bone fragments and traces of polychromy. The poor conservation state made a restoration intervention necessary, particularly a consolidation. As there is no systematic consolidation procedure for fragile carved archaeological bone objects to our best knowledge, this restoration and the choice of the consolidation agents were very challenging.

Mowital is a polymer of widespread use in archaeological field but it was excluded in our study as it showed a severe yellowing after weathering procedures. Paraloid®

B72 showed better results in terms of stability against weathering processes and offered a very good consolidation of aged bone samples.

Two different commercial nanolimes ethanol dispersion have also been tested. Nanorestore® offered better results than Calosil®, particularly less whitening and slightly better mechanical results according to our established test.

According to these results the restoration intervention of the 14th century crosier was performed using both Nanorestore© and Paraloid® B72 filled with calcium phosphate. The first one was used in the powdery parts as Nanorestore© can effectively fill microscopic cracks bonding the smaller fragments together. Paraloid® B72, which shows a higher flexibility than nanolime, was used in the most decayed parts, where the cracks were larger or where pieces had fallen.

The main inconvenience of the use of nanolimes is the number of applications required, which implies a long intervention. In spite of this, our consolidation experiments using nanolimes ethanol dispersion showed its efficiency on the fragments of the crosier. This could represent a potential procedure for the treatment of archeological bones with low collagen level.

5 Acknowledgement

Authors express their gratitude to Mrs Clémentine Mathurin and Mr Guy Massin Le Goff, Direction Régionale des affaires culturelles des Pays de la Loire, the Institut National du Patrimoine, the Centre de Recherche et restauration des Musées de France (C2RMF), il Dipartimento di Ingegneria Civile, Ambientale, Aerospaziale, dei Materiali, Palermo University, for their assistance, stimulating discussions and supervision during the work. We also wish to express our gratitude to Carole Vercoutère, Institut de Paléontologie Humaine, Paris, for the identification of the bone type as well as to the Centre de Spectroscopie Infrarouge of the Muséum d'Histoire Naturelle in Paris for the FTIR analyses and to Sabine Schwerdtfeger, Rathgen-Forschungslabor, Staatliche Museen zu Berlin – Preußischer Kulturbesitz for ESEM observations. Non-invasive material characterization of the crosier was performed at C2RMF in Paris by Katharina Müller and Ina Reiche in collaboration with Andreas Staude, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) Berlin.

References

Antoine, E. (2012): Extrait du catalogue de l'exposition *Bologne et le pontifical d'Autun*, Paris, p. 152.

Cott, P.B. (1939): *Siculo-Arabic Ivories*, Princeton.

Currey, J.D. (1990): *Physical characteristics affecting the tensile failure properties of compact bone*. Journal of Biomechanics, p. 837 – 844.

Currey J.D., P.U. (2002): *Bones: Structure and Mechanics*, Princeton University Press, 456 pp.

De Farcy Louis (1899): « *Découverte à la cathédrale d'Angers du tombeau de l'évêque Hardouin de Bueil, sa crosse et celle d'Ulger* » Extrait des Mémoires de la Société nationale d'agriculture, Sciences et arts d'Angers, Lachèse, Angers, p. 4.

Gaborit-Chopin, D. (1978): *Ivoires du Moyen Age*, Suisse, Office du livre, p.162.

Lowenstam, H.A., Weiner, S. (1989): *On Biomineralization*, 1st. ed., Oxford University Press, 336 pp.

Natali, I., Tempesti, P., Carretti, E., Potenza, M. Sansoni, S., Baglioni, P., Dei, L. (2014): *Aragonite Crystals Grown on Bones by Reaction of CO_2 with Nanostructured $Ca(OH)_2$ in the Presence of Collagen. Implications in Archaeology and Paleontology*, Langmuir, p. 660 – 668.

Palazzo, A. (2014): *Fragments d'Italie en Anjou. La crosse de l'évêque Hardouin de Bueil : Étude et conservation-restauration d'une crosse italienne du XIVe siècle en os polychromé provenant du trésor de la cathédrale d'Angers. Recherche d'un produit de consolidation des ossements archéologiques.* Master's thesis, Institut National du Patrimoine, Département des restaurateurs.

Reiche, I. (2000): *Processus physicochimiques d'altération des ossements et ivoires anciens.* Thèse en sciences des matériaux de l'université Pierre et Marie Curie-Paris VI, p. 21.

Reiche, I. (2010): *Heating and diagenesis-induced heterogeneities in the chemical composition and structure of archaeological bones from the Neolithic site of Chalain, Jura.* In: The taphonomy of burned organic residues and combustion features in archaeological contexts, Théry-Parisot I., Chabal L. & Costamagno S. (eds). Proceedings of the round table, Valbonne, May 27 – 29, 2008. P@lethnologie, 2: p. 129 – 144.

Reiche, I., Vignaud, C., Menu, M. (2000): *Heat induced transformation of fossil mastodon ivory into turquoise 'odontolite'. Structural and elemental characterization*, Solid State Sciences 2, p. 625 – 636.

Corresponding Author:
Azzurra Palazzo (azzurrapalazzo@gmail.com)

Study on the indoor air quality in six museums in Berlin, Tehran and Mumbai

Manijeh Hadian Dehkordi[1], Stefan Röhrs[2], Christoph Herm[3], Stefan Simon[4], Cristina Lopes Aibéo[2]

[1] Research Center for Conservation of Cultural Relics (RCCCR), Tehran, Iran
[2] Rathgen-Forschungslabor, Staatliche Museen zu Berlin – Preußischer Kulturbesitz (RF), Berlin, Germany
[3] Academy of Fine Arts Dresden (HfBK), Dresden, Germany
[4] Yale University, Institute for the Preservation of Cultural Heritage, New Haven, USA

Abstract

Gaseous air pollution, particular matter and the corrosion potential in various locations at six museums in European and Asian cities were studied. The results from the museums in Berlin, Tehran and Mumbai showed that the differences in the individual air quality parameters depend on the outside climate and pollution levels influenced by the geographic region of the museums as well as on the pollutions generated in the vicinity by traffic, but also by technical facilities in the museum with respect to its air exchange, air exchange rates of the showcases, their construction materials and the number of visitors.

In Tehran museums most pollutants originated from outdoor fossil fuels and road-blown wind dust leading to the highest values in NO_2 and SO_2. In the Berlin and Mumbai museums visitors, construction materials of showcases and building materials are the most important sources of pollutants. Low air exchange rate in combination with internal pollutant sources caused high concentrations of the pollutants in the showcases in the museums in Berlin. In the Tehran museums the limited use of wood-based products, semi-airtight display cases and unsealed building envelops resulted in a comparable low accumulation of indoor pollutants. The corrosion potential, a parameter influenced by the pollutant levels, temperature and relative humidity, is comparably high in the museums in Mumbai and Berlin, whereas it is low in the museums in Tehran despite the presence of highly aggressive outdoor pollutants (NO_2 and SO_2) due to the low relative humidity in the museums because of the dry outdoor climate in that geographic region.

1 Introduction

The air pollutants such as indoor and outdoor gases and particulate matter in 23 locations at six museums (Table 1) in different climate zones in the European and Asian cities: Berlin (moderate seasonal climate), Tehran (warm and semidry) and Mumbai (warm and humid) were studied.

Two museums from the Staatliche Museen zu Berlin (National Museums in Berlin) of the Stiftung Preußischer Kulturbesitz (Prussian Cultural Heritage Foundation) in Berlin are the Pergamonmuseum (Pergamon Museum) and the Bode–Museum (Bode Museum) which both are located on the Museum Island in the city center in a historical urban setting. The south-west facades of the museums are adjacent to the street where tourist buses use to stop. For the period of this study there have been construction activities at the south–east of the Pergamonmuseum. There are also railway tracks in direct vicinity to the museums. Additionally, especially over summer ships powered by diesel engines take the tourists around along the river passing by the museum on the River Spree. In the locations studied in the Bode-Museum objects of the Skulpturensammlung und Museum für Byzantinische Kunst (Sculpture Collection and Museum of Byzantine Art) are on display, in the following abbreviated by BM. Location in the Pergamonmuseum occupied by the Vorderasiatisches Museum (Museum of the Ancient Near East) are abbreviated VAM and location of the Museum für Islamische Kunst, MIK (Museum of Islamic Art).

The museums in Tehran are located at two different locations in the city centre (Region 15) and North (Region 3). The Malek National Library and Museum (MNM) is located in a historical area (adjacent to the National Museum of Iran) and close to the main street. The very large market place (Bazar) is located in the Region 15. Hence this region attracts visitors and experiences heavy traffic. Bus, taxi terminals and small industries in the vicinity of this area are the main pollution sources in this region. The Reza Abbasi Museum (RAM) is likewise located in a commercial area surrounded by several very crowded streets and highways (Region 3). A main transportation terminal is close to the RAM. The specific geography of Region 3, being close to the mountains in the north of Tehran provokes the accumulation of the pollutants in this region.

The Chhatrapati Shivaji Maharaj Vastu Sangrahalaya Museum (CSMVS) is located at the Colaba region in Mumbai. It is located on a north-south stretched peninsula between the Arabian Sea /Back Bay and the Thane Creek /Mumbai Harbor. To the north of the Museum are residential areas. The southern side is occupied by a military camp, and the Navy Nagar. This area is characterized by touristic attractions. No industrial activities are located in this area but the dock area with its cargo activities contribute to air pollutions. The museum is surrounded by a green area that shelters it from the main street.

In order to evaluate the corrosion potential of the indoor air in these museums, micro climate factors in-

Table 1: The studied locations in the museums

City / museum / collection	Gallery room	Environment	Code
Berlin / Byzantine Art and Sculpture Museum / Bode Museum	Italy – Gothic	gallery	BM-R108
	Italy – Renaissance, Barroque	gallery	BM-R124
	Italy – works in Terracotta	display case	BM-R131-V
	Italy – Small Bronzes	display case	BM-R240-V
	Germany and the Netherlands – Baroque	gallery	BM-R252
Berlin / Museum of the Ancient Near East / Pergamon Museum	Archaeological finds from Assyria	gallery	VAM-R10
	Archaeological finds from Assyria	display case	VAM-R10-V
	Ishtar Gate of Babylon	gallery	VAM-R9
Berlin / Museum of Islamic Art / Pergamon Museum	Entrance hall-Introduction	display case	MIK-R1-V
	Aleppo Room – outside	gallery	MIK-R15
	Aleppo Room – inside	display case	MIK-R16-V
Tehran / Malek National Library and Museum	Coins room	gallery	MNM-R1
	Lady Ezzat Malek collection	gallery	MNM-R2
	Lady Ezzat Malek collection	display case	MNM-R2-V
Tehran / Reza Abbasi Museum	Islamic Gallery part 2	display case	RAM-R1-V
	Painting hall	gallery	RAM-R2
	Storage place – metal, painting, textile and wood	gallery	RAM-R3
Mumbai / Chhatrapati Shivaji Maharaj Vastu Sangrahalaya	Miniature Painting Gallery	gallery	CSMVS-G4
	Miniature Painting Gallery	display case	CSMVS-G4-V
	Coins Gallery	display case	CSMVS-G7-V
	Karl and Khandalavala Gallery	gallery	CSMVS-G8
	Karl and Khandalavala Gallery	display case	CSMVS-G8-V2
	Storage of textile and miniature	storage room	CSMVS-S10

cluding temperature and relative humidity, indoor and outdoor pollutants (NO_2, SO_2, O_3, acetic acid, formic acid and formaldehyde) as well as particulate matter were analysed.

2 Materials and methods

In total, 23 locations were studied, as indicated in Table 1

2.1 Measurments of temperature and relative humidity

In this project two kinds of data logger were available to measure the temperature and relative humidity over one year, apart from CSMVS in Mumbai that they were measured over 3 months. The dataloggers used were: testostor 171, The VOLTCRAFT DL-121TH USB and Lascar EL-USB-2-LCD.

2.2 Sampling of the gaseous pollutants

The microclimate in the museums, apart from the CSMVS museum in Mumbai, was gathered over a one year (Feb. 2013 – Feb. 2014) period at intervals of 15 min. The measurements at the CSMVS museum were performed over a three-month period between winter and summer (February – May 2014) at intervals of 15 min as well.

The gaseous pollutants and particulate matter were measured twice in summer 2013 and winter 2013/14. These measurements were carried out once in winter 2014 in the CSMVS.

Sampling was performed by means of passive methods i.e. Palmes diffusion tubes for gaseous pollutants. Palmes passive sampler tubes (Palmes et al. 1976) were constructed with 71×10 mm diameter acrylic tubes fitted with airtight end-caps. Details can be found in Hadian, 2015. For each sampling campaign the tubes were exposed for 28 days. The absorbents, filters and preparation procedure were as below briefly:

Sulfur dioxide SO_2: The trapping solution was prepared by dissolving 5.60 g KOH in 50.00 mL methanol and mixed with 10.00 mL glycerol. The solution was made up to 100 mL with methanol (Salem et al. 2009). The required number of stainless steel discs (two per tube) was placed using tweezers or forceps into closed end-caps and 50 µL of trapping solution were added with a pipette into each cap. The caps with discs were left in the fume hood for two hours to dry.

Nitrogen dioxide NO_2: The required number of stainless steel discs (two per tube) were dipped in fresh 50% v/v triethanolamine (TEA)/acetone solution for few minutes. The discs then were removed using tweezers and placed on absorbent surface (filter paper) to allow the acetone to evaporate and thus to leave a fine coating of TEA (Targa & Loader 2008, Ashenden & Bell 1991).

Acetic and formic acid: The trapping solution, filter and preparation procedure were the same as for SO_2 (as

mentioned above) and according to established method by Gibson et al., 1997

Formaldehyde: The trapping solution was prepared by dissolving 300 mg twice recrystallized 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) into 10.5 mL of acetonitrile and mixing with 0.5 mL of concentrated phosphoric acid (Gibson & Brokerhof 2001, Grzywacz 2006). The filter paper disk (one for each tube) was placed using tweezers into the yellow end-caps and 60 µL of trapping solution were added with a pipette into each yellow cap. The caps with discs were left in the fume hood for two hours to dry.

2.3 Analysis of the gaseous pollutants

The collected pollutants were deliberated for analysis using the following solutions:

SO_2: Each closed end-cap was rinsed with 5 mL eluent (2 mmol/L phthalic acid mixed with 10% acetone in water) into a beaker and left in the ultrasonic bath for 10 minutes. The solution was filtered into a 5 mL flask using a 13 mm Ion Chromatography syringe by Acrodisc with a filter of 0.2 µm pore-size Supor membrane.

NO_2: The tubes were extracted by adding 3.0 mL of pre-mixed reagent solutions (1:1) including the colour reagent (sulphanilamide and orthophosphoric acid) and N-(1-naphthyl) ethylenediamine dihydrochloride (NEDD) (Targa & Loader 2008).

Acetic and formic acid: The same procedure as for SO_2. The eluent was 0.5 mmol/L H_2SO_4.

Formaldehyde: Each filter was rinsed with 2 mL of acetonitrile added with a pipette to wash the sample from the filter and was left in an ultrasonic bath for 1 minute. The solution was filtered into the 5 mL flask using a 13 mm LC Minispike syringe by Acrodisc with a filter of 0.2 µm pore-size PTFE membrane (Grzywacz 2006).

The concentration of NO_2 was measured by UV/Vis spectrophotometry (PYE UNICAM SP6-550 at 542 nm). Ion Chromatography (Metrohm 690) was used to measure SO_2, acetic and formic acid. The concentrations of acetic and formic acid were analysed through a column ofpoly styrene/divinyl benzene (PS-DVB) copolymer with sulfonic acid groups (PRP-X300, 250×4.0 mm), whereas SO_2 with a column of polystyrene/divinyl benzene copolymer with quarternary ammonium groups (PRP-X100, 125×4.0 mm). The analysis of the concentration of formaldehyde was carried out by HPLC (Merck Hitachi L-4500, Diode Array Detector and L-6200A intelligent Pump with column Eurosphere 100-5 C18, 150×4.0 mm).

2.4 Sampling of particulate matter

Passive sampling was carried out by the dust-fall method, i.e. sedimentation of the particles from air to a horizontal surface (Morawska & Salthammer 2003). Microscope glass slides with an area of 19 cm^2 were exposed for 7 days to the environment to collect sample material (Ford & Adams 1999, Troi et al. 2011).

2.5 Analysis of particulate matter

The glass slides were photographed under a microscope (50×). The grain size distribution of particulate matter was carried out through image analysis by Image-Pro Plus 5.1.2. The portable ArtTAX Pro spectrometer (Bruker) with analyses spot area about 0.1 mm (100 µm) was used to identify the elements in the dust samples. The qualification of the particles was carried out via ATR-FTIR spectroscopy in the region 4000 – 570 cm^{-1} (Perkin Elmer Spectrum 100 attached to a microscope, resolution 4 cm^{-1}) and Raman microspectroscopy (Horiba XploRA Raman-Microscope, equipped with 532 nm, 638 nm and a 785 nm lasers).

2.6 Analysis of corrosivity of the atmosphere

The concentration of ozone O_3 was estimated through latex strips (cis-poly isoprene) as dosimeter (Ryhl-Svendsen 2009). The ozone dosimeters were calibrated using accelerated aging und UV radiation and/or elevated ozone concentration (Hadian 2105).

2.6.1 Metal coupons

The corrosion potential was assessed by metal coupons (lead, silver and copper foils in 10×10 mm). They were placed at the studied locations over one year and then analysed by different methods. ESEM/EDX analysis was performed at 20 kV using a Quanta 200 ESEM (Fei) equipped with a backscattered electron detector and energy dispersive X-ray analyzer XFlash 4010 (Bruker) to identify corrosion products of metal coupons. Horiba XploRa Raman-Microscope, equipped with a 532 nm, 638 nm and a 785 nm laser was utilized to identify the corrosion products of metal coupons as well.

2.6.2 Glasslides dosimeter

Glass slide dosimeters (GSD) provided by Fraunhofer Institute for Silicate Research (ISC) (Maas-Diegeler 2013) were the second method to assess the corrosion potential in the open (the galleies) and close (showcases). These slides were placed at the museums over 3 months.

3 Results and discussion

3.1 Temperature and relative humidity

The results show that the highest values of relative humidity (57 – 72%) were measured in CSMVS and the lowest (17 – 34%) in the museums in Tehran. With the exception of the Bode Museum where the relative humidity was found fairly constant (45 – 49%), the other museums showed significant differences (average up to +/– 20%) in different seasons (Fig. 1). The average temperature in most of the locations of Berlin and Tehran Museums was between 20 – 25 °C but the temperature in the exhibition halls of Pergamonmuseum (VAM), MNM and RAM exceeded 25 °C during the warm seasons (spring and summer). The highest average temperature of all the museums (29 – 30 °C) was found at the Indian Miniature and Coin galleries in CSMVS.

The results of temperature and relative humidity show that the Bode-Museum with climate control system and low air exchange rate has the least fluctuations, Malek National Museum, despite air condition, has high fluctuations in temperature and relative humidity. Since this museum is poorly sealed, the micro climate is strongly influenced by the outdoor climate. The Pergamonmuseum

with most visitors and natural ventilation (no climate control) has also high fluctuations in temperature and relative humidity.

The temperature and humidity measurements in the display cases show similar tendencies. The airtight display cases (AER < 1 n day^{-1}) in the Bode Museum have relative constant microclimate as it can accepted in a gallery climate with few fluctuations. In the other showcases in Berlin, Tehran and Mumbai museums with relatively high air exchange rate (semi airtight AER = 1 – 10 n day^{-1}) and leaky (AER = > 10 n day^{-1}) the microclimate is influenced by the fluctuations in the outside environment.

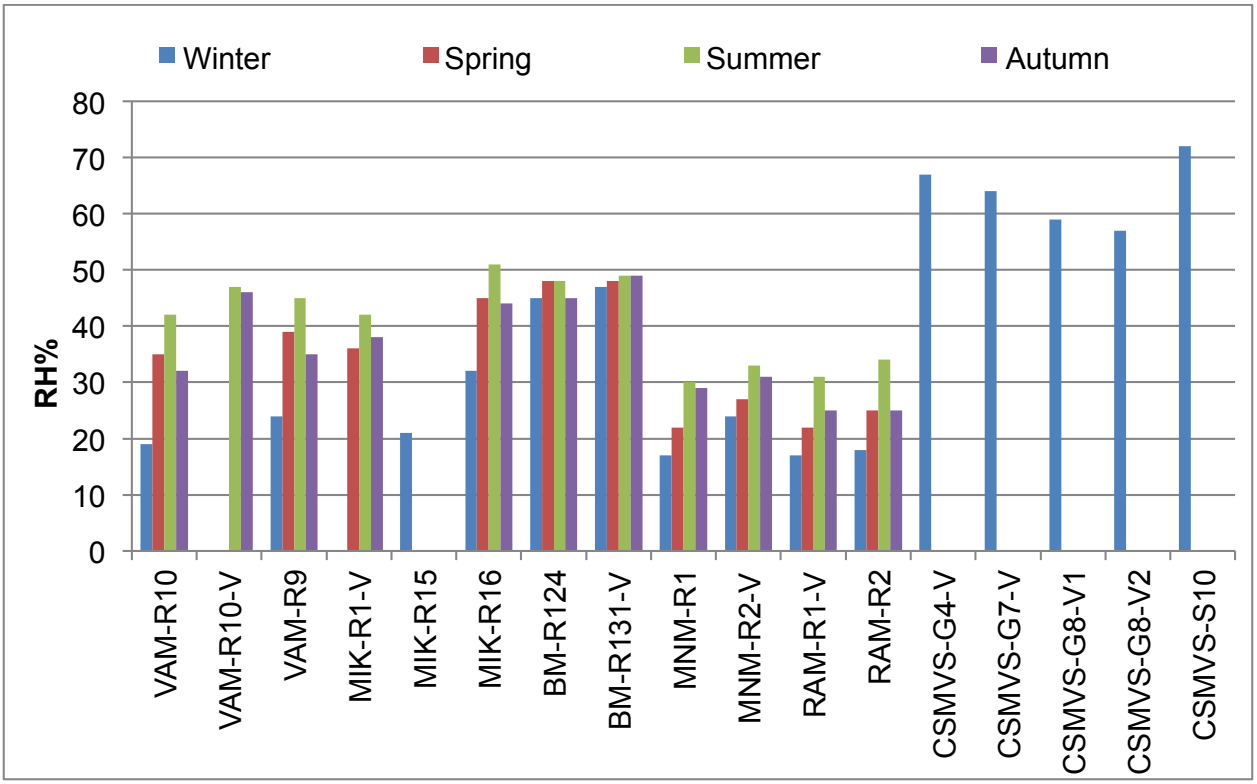


Figure 1: relative humidity in the museums (location codes refer to table 1)

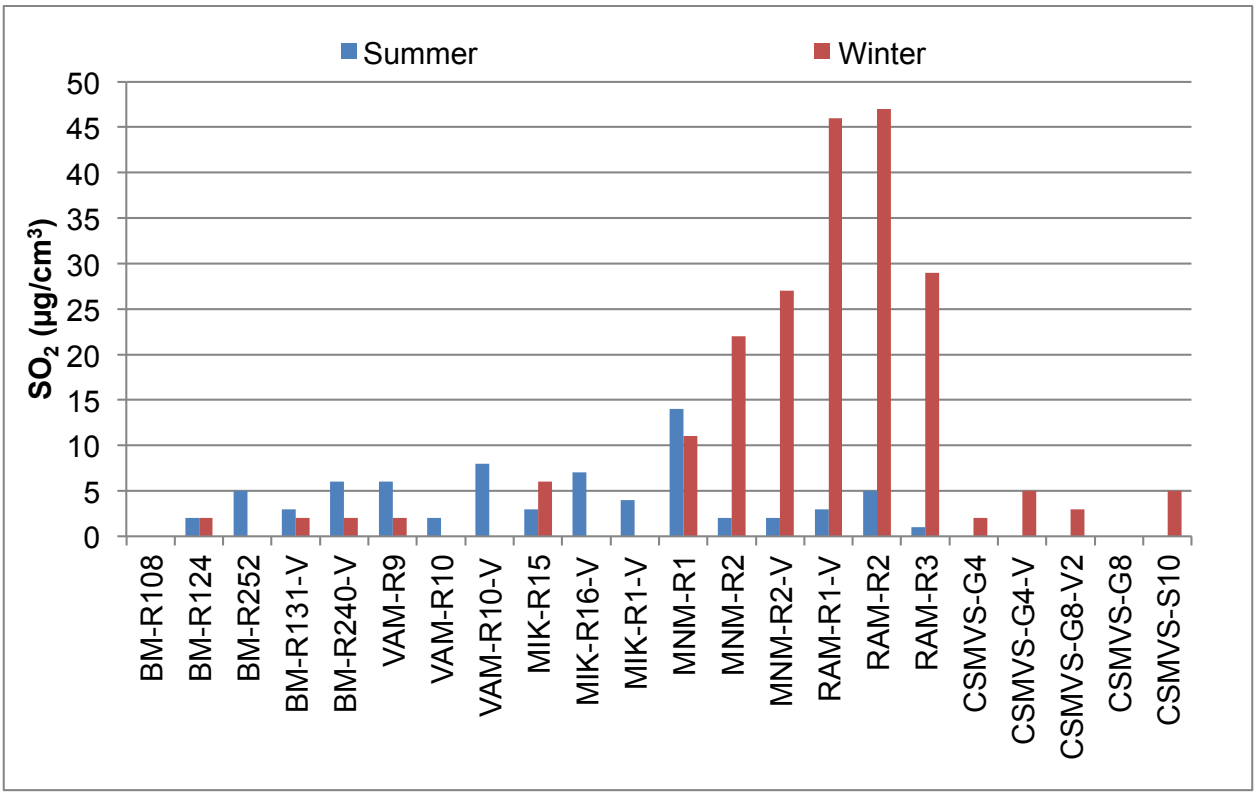


Figure 2: SO_2 concentrations in the museums (location codes refer to table 1)

3.2 Gaseous pollutants

The maximum values for the gaseous pollutants in the museums indicate the highest concentrations of NO_2 and SO_2 for the museums in Tehran, with about 60 and 75 µg/m³ of NO_3 and 25 and 40 µg/m³ SO_2 for NMN and RAM respectively. Compared to these values the concentrations in the Berlin museums were one third to one half of that for the NO_2 pollutant and less than 20% of that for the SO_2. The SO_2 concentration measured in CSMVS was similar to the result obtained in Berlin, but the concentration of NO_2 (40 µg/m³) was almost as high as in Tehran museums (Fig. 2 and 3).

The maximum O_3 concentrations estimated for all museums were between 18 and 38 µg/m³. The highest O_3 concentration was measured in CSMVS (38 µg/m³). The presence of O_3 could also be measured in the leaky showcases (2 µg/m³). The results from Aleppo room at MIK show that the concentration of O_3 inside the room (6 µg/m³) is lower comparing to outside (22 µg/m³). Typically, the least ozone concentrations (>1 µg/m³) are attributed to the enclosures with low air exchange rate such as display cases as proven through previous research (Ryhl-Svendsen 2009).

According to the results of indoor pollutants, the highest concentration of organic gaseous pollutants including acetic acid and formic acid were measured in the display cases of Berlin museum (Fig. 4 and 5). Concentrations as high as 2000 µg/m³ for acetic acid were measured in the display case at BM and about 1000 µg/m³ in a display case of the CSMVS. Formic acid concentrations were generally below 300 µg/m³ with the exception of 1200 µg/m³ measured in a display case located in the VAM. Much lower concentrations of these pollutants were measured in Tehran museums. The maximum concentrations of these pollutants in the display cases of Tehran museum (RAM) were 137 µg/m³ for acetic acid and 299 µg/m³ for formic acid. A relatively small amount of formic acid (< 110 µg/m³) was measured in the exhibitions of museums in Tehran, Reza Abbasi Museum in particular (Fig. 5). As the interior decoration materials are not made of wood or plastic materials it can be assumed that the origin of the pollutants must come from outside such as industrial and vehicle pollutants (Grzywacz 2006, Hatchfield 2002).

Formaldehyde is another indoor pollutant studied that has been identified only in CSMVS (3 µg/m³). This could be due to widespread use of the wood products such as plywood in CSMVS. Low concentrations of formaldehyde can also originate fromthe transformation of formic acid to formaldehyde (Brimblecombe 1989).

3.3 Particulate matter

The particles in the dust have various shapes, colors and sizes. The dark and small particles are mainly found in museums in Tehran, whereas the larger particles, particularly fibers, were detected in Berlin and Mumbai (Fig. 7).

The diagram of the particulate matter abundance in the museums shows that the highest amount of 4000 p/(week × slide area) was found in the CSMVS-G4 and lowest amounts of 500 p/(week × slide area) in the Bode-Museum (Fig. 6). The amount of dust in the Pergamonmuseum (collections VAM and MIK) shows no major differences subject to the location. As more people are visiting the Pergamonmuseum than the Bode-Museum, the most probable particle source is the visitor who transport the particulate matters into the museum by

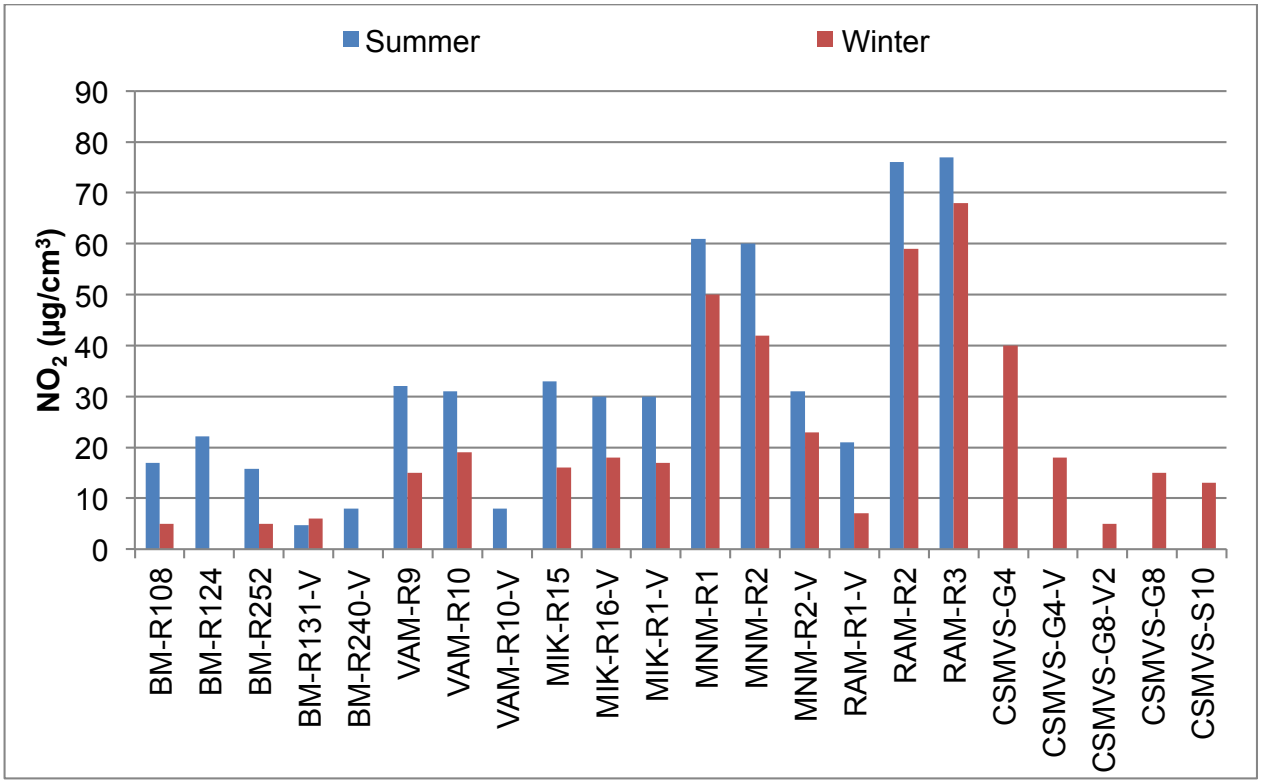


Figure 3: NO_2 concentrations in the museums (location codes refer to table 1)

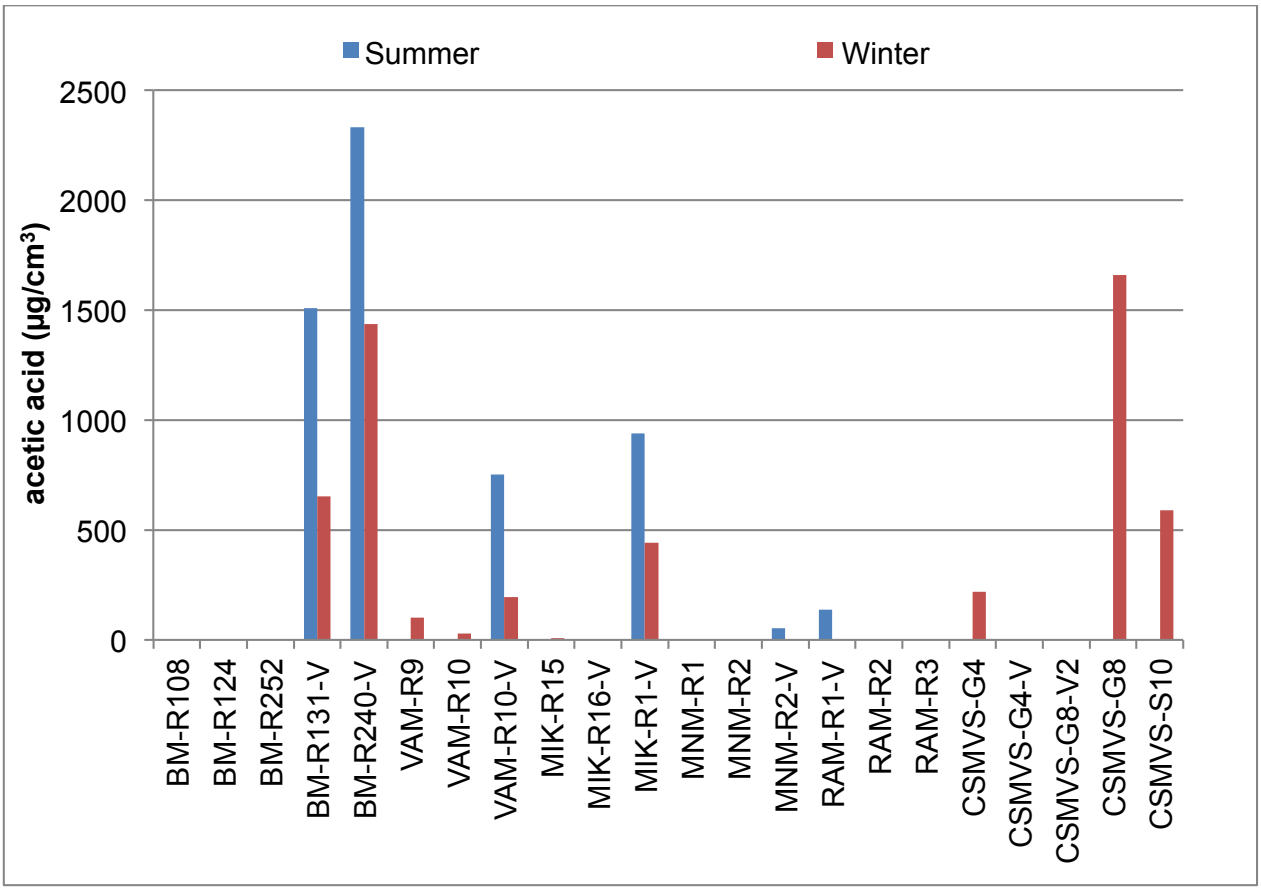


Figure 4: acetic acid concentrations in the museums (location codes refer to table 1)

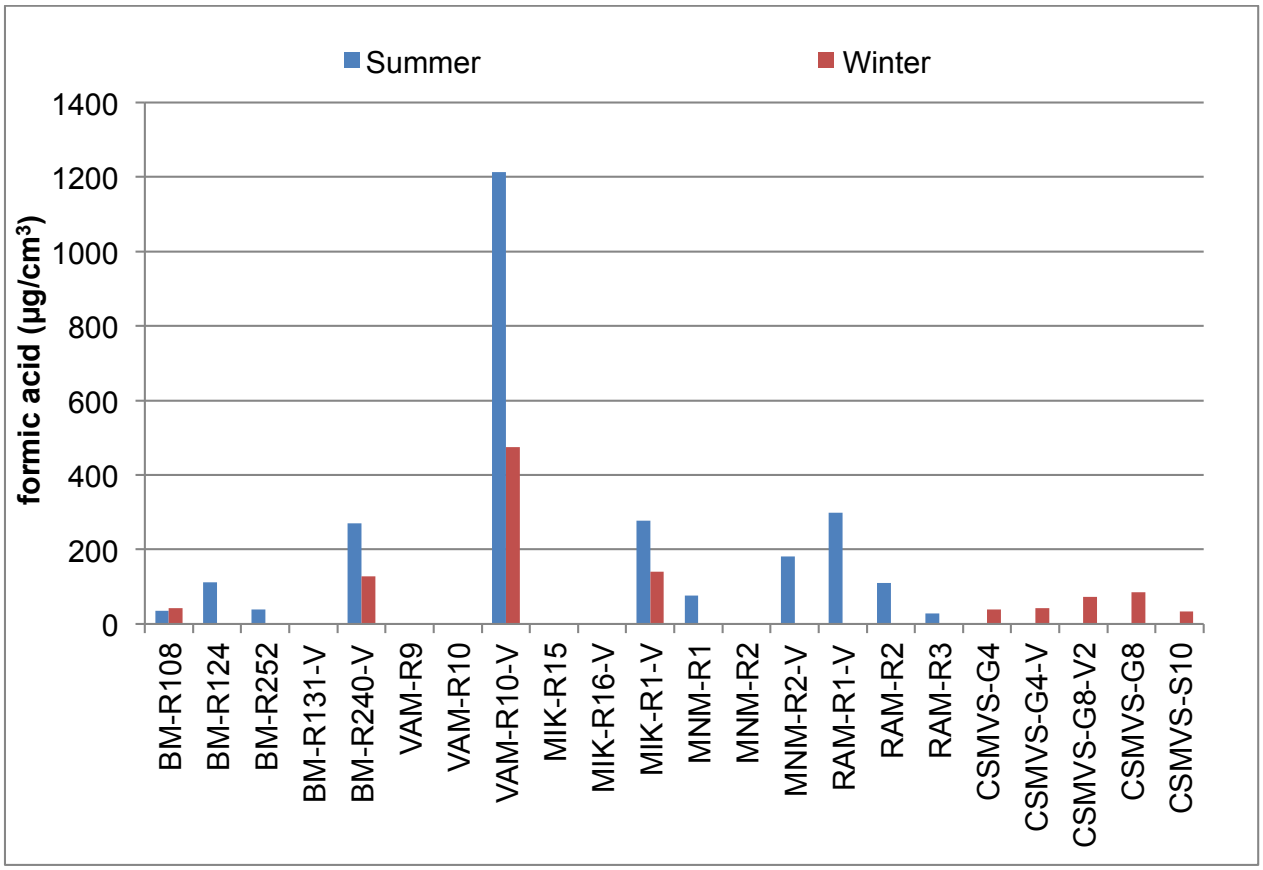


Figure 5: formic acid concentrations in the museums (location codes refer to table 1). The locations at the museum in Berlin (VAM and MIK) and Mumbai (CSMVS) in winter and Tehran in summer were not measured and the others without value were not detectable

their shoes and especially their clothes. Consequently, the dominating particle type found in the dust samples from the VAM and MIK are fibres (Fig. 7). The highest amount of dust in Tehran was recorded in the places with high AER or in the vicinity of the openings. This shows that the source of the dust is in the outside environment. In the CSMVS a big difference in the amount of dust was observed in gallery CSMVS-G4 compared to other locations (Fig. 6). The high air exchange in this gallery by natural and mechanical ventilation as well as high level of visitors in this gallery seem lead to the high accumulation rate. Small particles (probably inorganic material) and fibres have been found the dust samples from CSMVS-G4.

The results of ATR-FTIR spectroscopy show that besides fibers, the main components of the dust samples are silicate and calcium carbonate. Moreover, the elemental analysis by µXRF shows that in addition to the main elements (Fe, Ca, Si). Furthermore, the elements S and Cl were found in the dust samples. These elements play an important role in the surface corrosion of metal (Wiesinger et al. 2010, Weichert et al. 2004). The chlorine in the durst at the CSMVS museum in Mumbai comes probably from the nearby sea (Mouratidou and Samara, 2004) and in the museum in Tehran from the salt desert (Dasht-e Kavir). For the museums in Berlin these sources can be excluded leaving salts for de-

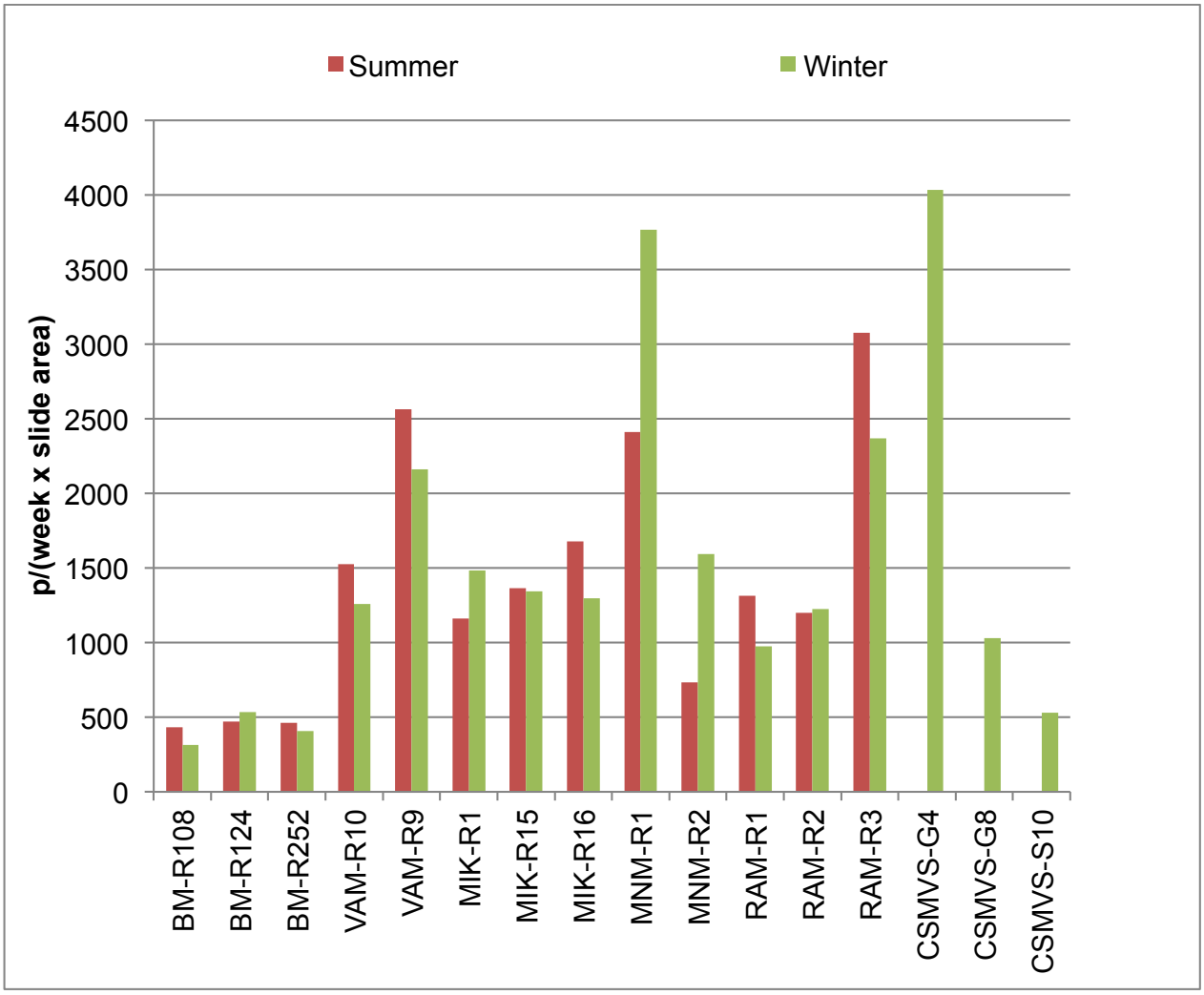


Figure 6: dust abundance in the museums (particles / (week × slide area))

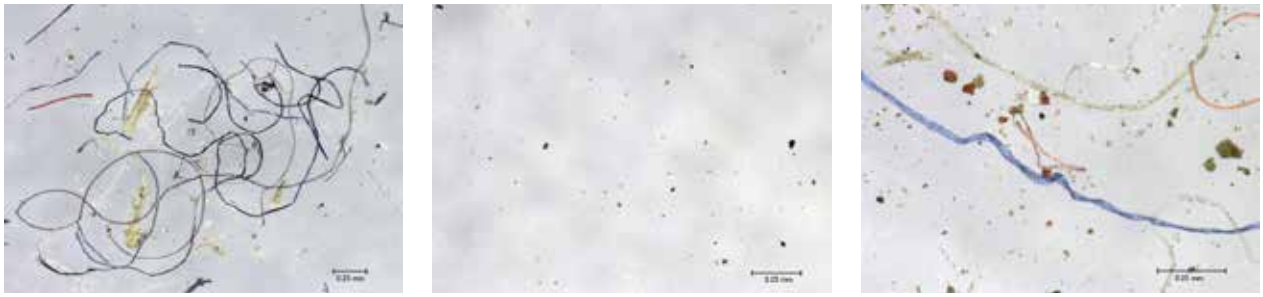


Figure 7: the morphology of particulate matters in the museums (scale: 0.25 mm), samples: VAM-R9, MNM–R1 and CSMVS-G4 from left to right

Table 2: chemical analysis of particulate matters gathered from the studied museums

analysis	major component	minor component
compound (ATR-FTIR)	silicate, calcite	organic materials
element (µXRF)	Fe, Ca, Si	S, Cl, Ti, Zn, Cu
compound (Raman)	carbon black / amorphous carbon	–

icing of roads in winter (Ferm et al. 2006, Worobiec et al. 2010) or industrial emissions as possible sources. The two elements Cu and Zn, which are traces in some samples (particularly from MIK and RAM), are mostly enriched in fine particles known as outdoor pollutants from traffic and fossil fuels for domestic and industrial proposes (Zhang et al. 2010). Another study has shown that the concentration of indoor K, Zn and Al can be contributed to emissions from heating systems introduced by eroding air-tube and fuel-chamber (Kontozova et al. 2005).

The presence of carbon could be identified in almost all museums. Typically these particles come from an outside source such as diesel fuels for some vehicles and industries (Grieken & Worobiec 2011). These particles in Berlin and Mumbai may originate from diesel fuels of ships (refer to introduction).

Some exceptions in the dust samples were observed, e.g. small and relatively regular particles in the dust samples taken from the Bode Museum. The elemental analysis with ESEM shows Na and Al as the main elements. These particles could originate from the gas filter (activated alumina and sodium bicarbonate ($NaHCO_3$) as impregnant used in some the old air conditioning (Tetreault 2003). The particles can be released from disintegrated filters and reach the rooms via the air flow.

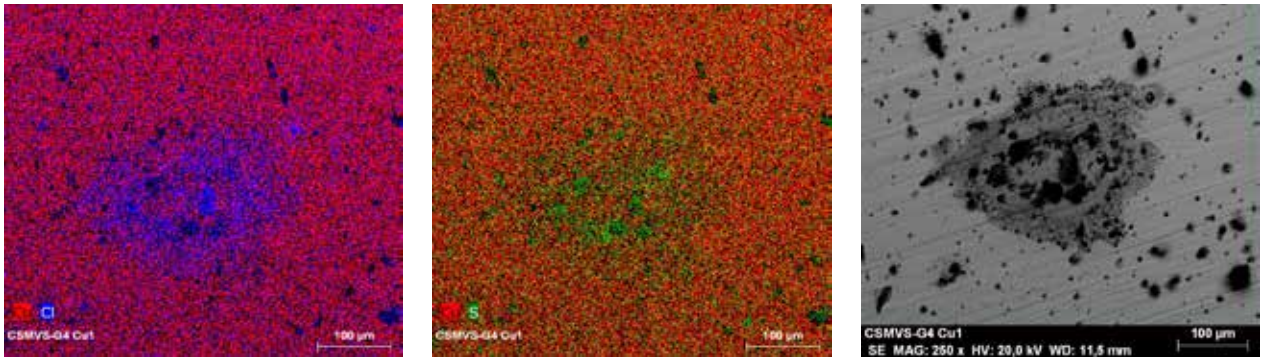


Figure 8: The elemental mapping (SEM-EDX) of a black spot on the copper coupon at the gallery CSMVS-G4 shows a combination of **Cu**–**Cl** (left) and **Cu**–**S** (middle), (scale 100 µm)

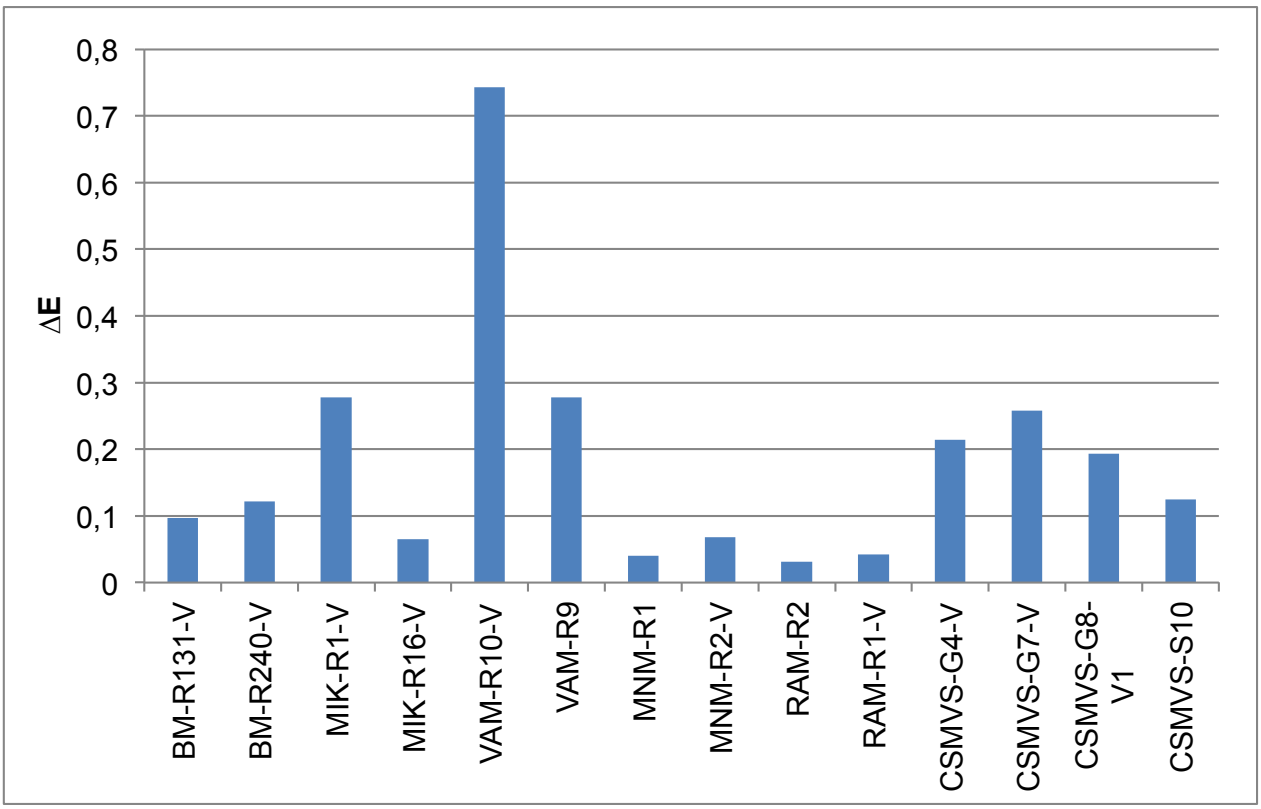


Figure 9: corrosion potential in the museums as determined by glass sensor dosimeters (GSD)

3.4 Corrosion potential in the galleries and showcases

The results of metal coupons used to evaluate the air quality and the corrosion potential show that the strongest corrosion of silver coupons occurs in the areas where a lot of visitors, dust and high humidity fluctuations were found. These locations are in the Pergamonmuseum and the CSMVS. Sulphur and chlorine ions were identified as corrosion products on the silver coupons. The airtight showcases with low AER (eg. BM-R240-V, BM-R131-V and MIK-R1-V) prevent silver coupons from tarnishing.

Unlike silver coupons, lead coupons corroded more heavily in the showcases, particularly in the museums in Berlin and Mumbai. Sometimes, the corrosion products produce a matte surface (BM-R240-V) or even a white powder layer (VAM-R10-V) on the coupon. Analytical results of the corrosion produce by Raman spectroscopy showed acetate, formate and hydrocerussite caused by acetic and formic acids. These results indicate that the air tightness of a showcase can have an undesired effect on the concentration of pollutants and the corrosion rate if an emission source is present in the showcase (Calver et al. 2005, Thickett et al. 2005).

Copper coupons corrode usually only at very harsh conditions. However, in three locations in the CSMVS and MIK museums (CSMVS-S10, CSMVS-G4 and MIK-R15) corrosion products were observed as black spots and brown stain. The copper corrosion products were identified by ESEM as sulfur and chlorine compounds (Fig. 8). These elements were observed as well in the dust samples from these locations.

Glass sensor dosimeters (GSD) from the Fraunhofer Institute for Silicate Research were additionally used to evaluate air quality in the museums by the corrosion potential. The results show that the corrosion potential in museums in Berlin and Mumbai are higher than in museums in Tehran (Fig. 9). Despite the high concentrations of SO_2 and NO_2 as outdoor pollutants in the museum in Tehran, the corrosion potential was found to be lower than in Berlin and Mumbai due to the low moisture. The main cause for the high corrosion potential in the display cases of the museums in Berlin and Mumbai are indoor pollutants and humidity.

4 Conclusion

In a summary, the measurements made in the museums indicate that the highest concentrations of outdoor pollutants (sulphur dioxide and nitrogen dioxide) can be found in the museums of Tehran and the lowest in the Bode Museum in Berlin. The origins of these pollutants are fuels from traffic and industries. The concentrations of ozone in the museum are influenced by outdoor sources. The pollutant enters the enclosure through the air exchange. In the airtight showcases the ozone concentration is close to zero whereas in rooms with high air exchange rate or natural ventilation a higher concentration of ozone is measured. The highest concentrations of organic gaseous pollutants such as acetic and formic acids were found in the museums of Berlin and Mumbai. Wood and plastic products used in the display cases and interior decoration could be the origin of these contaminations. Another reason for the high concentration of these pollutants is very low air exchange rates of the showcases. Additionally, copper as well as silver coupons placed in all museums proved the presence of sulphurous pollutants such as H_2S causing deterioration. The presence of aggressive particles like chloride ions and soot were also found in all museums. Surprisingly, the lowest corrosion potential as detected by glass sensor dosimeters (GSD) corresponds to the museums in Tehran while the highest measured concentrations of outdoor gaseous pollutants (NO_2, SO_2, O_3) do occur in these museums. Since the relative humidity has an important role in the corrosion processes the low level of relative humidity (≤30%) in the Tehran certainly reduces the corrosion potential despite the presence of high amounts of NO_2 and SO_2.. Furthermore, except for the Bode-Museum in Berlin, high levels of particulate matters were found in all museums. Many fibres were found the Pergamonmuseum and in the CSMVS corresponding to the large number of visitors. The amount of fine particles from combustion, including motor vehicles, was higher in Tehran museums compared to other museums.

5 Acknowledgement

One of the authors (MHD) is pleased to thank all those who helped to implement this project, in particular Dr. Ina Reiche (the director of Rathgen Research Laboratory), Sabine Schwerdtfeger and Regine Pausewein (Rathgen Research Laboratory), Reinhardt Noske (Federal Institute for Materials Research and Testing BAM), Christine Fuchs (Fachhochschule Potsdam).

For the possibility to have access to the glass slide dosimeter technology we owe a debt of gratitude to Johanna Leissner and Gabriele Maas-Diegeler from the Fraunhofer Institute for Silicate Research ISC.

Special appreciations go to the curators and conservators at the museums: Bodo Buczyncki, Klaus Leukers, Dr. Dieter Koecher and Hiltrud Jehle (Bode museum: Byzantine Art and Sculpture Museum), Annette Beselin, Jutta Maria Schwed and Yelka Kant (Pergamon Museum: Museum of Islamic Art), Sonja Radujkovic (Pergamon Museum: Museum of the Ancient near East), Noushad Rokni, Samaneh Hosseinian, and Mehdi Koliaie, Meysam Abdoli (Malek National Library and Museum), Dr. Shahram Heidarabadian, Leila Sodager and Parisa Kordbegli (Reza Abbasi Museum), Anupam Sah, Vaidehi Savnal, Dileep Mestri and Taykhoom Biviji (Chhatrapati Shivaji Maharaj Vastu Sangrahalaya Museum). The work was supproted by a doctoral grant from the Deutscher Akademischer Austauschdienst (DAAD).

References

Ashenden, T. W. & Bell, S. A., (1991): *Measuring field concentrations of nitrogen dioxide using diffusion tubes (Report),* Bangor: Institute of Terrestrial Ecology.

Brimblecombe, P., (1989): *A theoretical approach to the pollution of air volumes within museums.* The conservator, 13, 15 – 19.

Calver, A., Holbrook, A., Thickett, D. & Weintraub, S., (2005): *Simple methods to measure air exchange rates and detect leaks in display and storage enclosures.* 14th ICOM Committee for Conservation Triennial Meeting, The Hague, 597 – 609.

Ferm, M. et al., (2006): *Deposition measurement of particulate matter in connection with corrosion studies.* Anal Bioanal Chem, 384, 320 – 1330.

Ford, D. & Adams, S., (1999): *Deposition rates of particulate matter in the internal environment of two London museums.* Atmospheric Environment, 33, 4901 – 4907.

Gibson, L. & Brokerhof, A., (2001): *A passive tube-type sampler for the deterioration of formaldehyde vapours in museum enclosures.* Studies in Conservation, 46, 289 – 303.

Gibson, L., Cooksey, B., Littlejohn, D. & Tennent, N., (1997): *Determination of experimental diffusion coefficients of acetic acid and formic acid vapours in air using a passive sampler.* Analytica Chemica Acta, 341, 1 – 10.

Grieken, R. & Worobiec, A., (2011): *X-ray spectrometry for preventive conservation of cultural heritage.* journal of physics, 76, 191 – 200.

Grzywacz, C. M., (2006): *Monitoring for Gaseous Pollutants in Museum Environment.* Los Angeles, USA: the Getty concervation institute.

Hadian Dehkordi, M. (2015): *Air Quality in the Museum Environment Exemplary Investigations on Air Pollutants in Berlin, Tehran and Mumbai Museums.* Dissertation thesis, Academy of Fine Arts, Dresden. www.hfbk-dresden.de

Hatchfield, P. B., (2002): *Pollutants in the Museum Environment, Practital strategies for problem solving in design, exhibition and storage.* London, UK: Archetype publications.

Kontozova, V. et al., (2005): *Assessment of air pollution levels in some European museums and churches, Cultural heritage conservation and environmental impact assessment by non-destructive testing and micro analysis.* London: Taylor and Francis Group, 245 – 263.

Maas-Diegeler, G., (2013): *Glassensor-Studie zur Bewertung des Mikroklimas in Vitrinen und musealen Innenraeumen (Technical report 1),* Wertheim: Fraunhofer-Institue for Silicate Researches ISC.

Morawska, L. & Salthammer, T., (2003): *Indoor Environment, Airborne Particles and Settled Dust.* Weinheim: WILEY-VCH Verlag.

Mouratidou, T. & Samara, C., (2004): *Short communication – PM2.5 and associated ionic component concentrations inside the Archaeological museum of Thessaloniki, N. Greece.* Atmospheric Environment, 38, 4593 – 4598.

Palmes, E. D., Gunnison, A. F., Dimattio, J. & Tomczyk, C., (1976): *Personal sampler for nitrogen dioxide.* Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 37, 570 – 577.

Ryhl-Svendsen, M. & Clausen, G., (2009): *The effect of ventilation, filtration and passive sorption on indoor air quality in museum storage rooms.* Studies in Conservation, 54, 35 – 48.

Ryhl-Svendsen, M., (2009): *Ozone detection using natural rubber dosimeter: Quantitative measurement using light microscopy and attenuated total reflectance spectroscopy.* Zeitschrift fuer Kunsttechnologie und Konservierung, 21, 240 – 249.

Tetreault, J., (2003): *Airborne pollutants in museums, galleries and archives: Risk assessment, control strategies and preservation management.* Ottawa: Canadian Conservation Institute.

Thickett, D., David, F. & Luxford, N., (2005): *Air Exchange Rate – the Dominant Parameter for Preventive Conservation.* The Conservator, 29, 19 – 34.

Targa, J. & Loader, A., (2008): *Diffusion Tubes for Ambient NO_2 Monitoring: Practical Guidance for Laboratories and Users,* Didcot: AEA Energy & Environment .

Troi, A. et al., (2011): Museum environment: *Monitoring fully and partially conditioned rooms within SMooHS project,* in: Krüger, M. Cultural Heritage Preservation EWCHP – 2011. Proceedings of the European Workshop on Cultural Heritage Preservation, Stuttgart: Fraunhofer IRB Verlag, 62 – 69.

Weichert, M., Eggert, G., Jones, A. M. & Ankersmit, H. A., (2004): *Trees, Bunches, cauliflowers – A closer look at sulphurous corrosion on copper alloys and minerals ("Black Spot").* Canberra, National Museum of Australia, 149 – 159.

Wiesinger, R., Kleber, C. & Schreiner, M., (2010): *Surface and interface analytics as a tool in atmospheric corrosion research.* Global Journal of Physical Chemistry, 1, 59 – 78.

Zhang, R. et al., (2010): *The elemental composition of atmospheric particles at Beijing during Asian dust events in spring 2004.* Aerosol and Air Quality Research, 10, 67 – 75.

Corresponding author: Manijeh Hadian Dehkordi
(m_hadian@yahoo.com, m.hadian@richt.ir)

Fakultativ materialschädigende und invasive Schadinsekten in den Sammlungen der Staatlichen Museen zu Berlin

Bill Landsberger

Rathgen-Forschungslabor, Staatliche Museen zu Berlin – Preußischer Kulturbesitz, Schloßstraße 1A, 14059 Berlin

Abstract

Objects and archival materials in museum collections are constantly in danger, to meet with biogenic damages. In particular, insects and fungi can deteriorate materials through a variety of ecological adaptations. Undiscovered pest infestation can result in loss to an irreversible destruction of the object. Prevention of pests should be the basis of any integrated pest management program. Permanent monitoring using traps, regular inspection and identification for early warning are key components. Insect species such as the dermestid beetles *Trogoderma angustum* and *Attagenus unicolor*, stored-product anobiids *Stegobium paniceum* and *Lasioderma serricorne* known as vermin in food storage protection are also potentially pests to museum collections. Longtime monitoring records from integrated pest management can show changes in distribution and abundance of invading insect pests such as *Attagenus smirnovi*, *Anthrenocerus australis* and *Reesa vespulae* (Coleoptera: Dermestidae) or the Paperfish *Ctenolepisma longicaudata* (Zygentoma: Lepismatidae), and lead to IPM strategy adaptation.

1 Einleitung

Anhäufungen organischer Materie in musealen Sammlungen sind ständig gefährdet, biogene Schädigungen zu erfahren. Dieser Gefahr zu begegnen, wurde 2009 bei der Stiftung Preußischer Kulturbesitz (SPK) ein Programm des integrierten Schädlingsmanagements begonnen (aus dem Englischen auch IPM, integrated pest management), das die 19 Staatlichen Museen zu Berlin (SMB) und alle weiteren Einrichtungen der Stiftung einbezieht.

Insbesondere Insekten und Pilze können über eine Vielzahl ökologischer Anpassungen das Material von Sammlungsobjekten degradieren, mit Substanzverlust bis hin zur irreversiblen Zerstörung. Von den geschätzt mehr als eine Million Insektenarten weltweit, ist nur eine geringe Anzahl als Sammlungsschädlinge von Bedeutung. Als synanthrope Arten verbreitet, kommen sie auch in Regionen vor, in denen sie natürlicherweise nicht beheimatet sind. Durch Vorratswirtschaft und internationalen Warenhandel finden sie unter den besonderen Bedingungen menschlicher Siedlungen fast überall geeignete Entwicklungsbedingungen und geschützte Habitate. Obwohl beispielsweise die Kleidermotte *Tineola bisselliella* in Mitteleuropa ursprünglich nicht heimisch war, kommt sie in Berlin zunehmend häufiger als Schädling an Textilien und anderen Materialien tierischer Herkunft vor (Plarre 2014a). Andere Arten können sowohl als Materialschädlinge auftreten als auch Verluste an gelagerten Lebensmitteln verursachen.

Schädlingsarten gelten als invasiv, wenn sich gebietsfremde Arten in einer Region schnell ausbreiten, dort im Freiland etablieren und andere, konkurrenzschwächere Faunenelemente verdrängen. Zumeist sind es tropische und subtropische Arten, die durch globale Klimaveränderungen sowie den wachsenden und beschleunigten internationalen Warentransport nach Mitteleuropa vordringen. Davon sind es mehrheitlich Arten, die hier erst in der Zeit nach dem Zweiten Weltkrieg vorkommen, einer Zeit, die auch von entscheidenden Veränderungen auf dem Sektor der Gebäudetechnik und der Klimatisierung geprägt ist (Pospischil 2014).

IPM setzt gezielt auf Prävention durch ein hochauflösendes, systematisches Monitoring potentieller Schadorganismen und durch Quarantäne. Bei einem Schädlingsbefall werden wichtige Informationen über Zeitpunkt, Quantität und räumlichen Zusammenhang ausgewertet. Damit entsteht ein Frühwarnsystem, womit kombinierte Kontrollmaßnahmen koordiniert, gezielt und effizient durchgeführt werden können. Zur Optimierung des Monitorings kann es sinnvoll sein, verschiedene Risikozonen in Abhängigkeit von Objektgruppen oder der Anfälligkeit bestimmter Materialien in den Sammlungen auszuweisen (Pinniger 2011). Eine genaue Bestimmung der Schädlingsart sowie fundierte Kenntnisse der Populationsdynamik, der ökologischen Ansprüche und abiotischen Grenzfaktoren sind für das richtige Ableiten von Gegenmaßnahmen wesentlich.

Die Sammlungen der Staatlichen Museen zu Berlin sind in Einrichtungen an verschieden Standorten über das Berliner Stadtgebiet verteilt:

Berlin-Mitte / Museumsinsel und Archäologisches Zentrum:
Ägyptisches Museum und Papyrussammlung (ÄMP)
Alte Nationalgalerie (ANG)
Antikensammlung (ANT)
Hamburger Bahnhof – Museum für Gegenwart (HBF)
Museum für Islamische Kunst (ISL)
Museum für Vor- und Frühgeschichte (MVF)
Vorderasiatisches Museum (VAM)

Berlin-Tiergarten / Kulturforum:
Gemäldegalerie (GG)

Kunstbibliothek (KB)
Kunstgewerbemuseum (KGM)
Kupferstichkabinett (KK)
Neue Nationalgalerie (NNG)

Berlin-Charlottenburg:
Museum Berggruen (MB)
Museum für Fotografie (MF)
Sammlung Scharf-Gerstenberg (SSG)

Berlin-Zehlendorf / Museen Dahlem:
Museum für Asiatische Kunst (AKu)
Ethnologisches Museum (EM)
Museum für Europäische Kulturen (MEK)

Berlin-Altglienicke:
Zentrales Zwischenlager (ZZL)

Wegen einer grundlegenden Sanierung und der damit verbundenen Schließung des Pergamonmuseums entstand 2012 ein Zwischenlager für Teile der Sammlungen ÄMP, ANT, VAM und ANG in einer ehemaligen Lagerhalle in Altglienicke. Für eine Eignung dieser Lagerhalle als Museumsdepot auf einer Gesamtfläche von rund 2.700 m^2 erfolgten unter anderem Umbauten zur technischen Raumluftklimatisierung. Ein Monitoring für Sammlungsschädlinge wurde bereits im ersten Quartal 2012 noch vor dem schrittweisen Einzug der Sammlungen eingerichtet.

2 Monitoring

Zur Prävention von Schädlingsbefall ist ein permanentes Überwachen der Situation in den Sammlungen von entscheidender Bedeutung. Zum Monitoring für Schaderreger in den Staatlichen Museen zu Berlin und weiteren Einrichtungen der Stiftung Preußischer Kulturbesitz, der Staatsbibliothek zu Berlin (SBB) und dem Geheimen Staatsarchiv (GStA) sind an mehr als 2.500 Stellen flächendeckend und systematisch Klebefallen (Abb. 1) für am Boden laufende Insekten (Fa. Historyonics, Cardiff, UK) und vereinzelt UV-Lichtfallen (Insektenvernichter EUROM Fly Away IK 16) für flugfähige, positiv phototaktische Imagines im Einsatz. Die UV-Lichtfallen werden mit großformatigen, klebenden Gelbtafel (Fa. W. Neudorff GmbH KG, Emmerthal) kombiniert, um die Fangrate zu verbessern (Abb. 2). Insektenfallen im Schädlingsmonitoring haben keine nachhaltig bekämpfende Wirkung, da die meisten Insektenarten durch hohe Reproduktionsleistung und häufige Generationenfolge Individuen schnell ersetzen können. Die Fallenfänge liefern jedoch wichtige Daten zur Populationsdynamik und zum räumlichen wie zeitlichen Zusammenhang eines Befalls; oft lassen sich dadurch Ursprung und Hergang rekonstruieren. Damit dieses Frühwarnsystem bestmöglich wirken kann, sind regelmäßige Inspektionen der Klebefallen erforderlich. Stark verstaubte oder mit vielen Totinsekten befrachtete Fallen werden erneuert, wenn die Klebwirkung beeinträchtigt ist oder darin abgestorbene Insekten eine Nahrungsressource zur Schädlingsentwicklung bieten.

3 Ergebnisse des Monitoring

Daten aus dem Monitoring in den verschiedenen Sammlungen der Staatlichen Museen zu Berlin wurden von 2011 bis 2015 erfasst und hinsichtlich der Vorkommen fakultativ materialschädigender und invasiver Insektenarten ausgewertet.

3.1 Fakultativ materialschädigende Schadinsekten

Nagekäfer (Coleoptera: Anobiidae)

Brotkäfer *Stegobium paniceum*: EM 2011 bis 2015, MEK 2012

Im gesamten Zeitraum von 2011 bis 2015 kam es im EM mehrfach zu Befall an nährstoffreichen Materialien pflanzlichen Ursprungs. Befallen wurden Objekte aus Rindenbast, Kalebassen und Mais in den Sammlungen Afrika und Amerikanische Ethnologie, die zusammen in einem Gebäudeteil des EM untergebracht sind (Abb. 3).

In einer Sammlung des MEK waren 2012 Figuren polnischer Volkskunst befallen, in die Trockenfrüchte (Backpflaumen) eingearbeitet sind (Abb. 4).

Tabakkäfer *Lasioderma serricorne*: EM 2011 und 2014

In der Sammlung Islamischer Orient wurde ein Befall durch Tabakkäfer an getrockneten Pflanzenteilen, Gewürzen und Sämereien 2011 und erneut nach drei Jahren in 2014 festgestellt.

Abb. 1: Insektenklebefalle.

Abb. 2: UV-Lichtfalle mit Gelbtafeln für fliegende Insekten.

Speckkäfer (Coleoptera: Dermestidae)
Berlinkäfer, Südamerikanischer Khaprakäfer *Trogoderma angustum*: HBF 2011 bis 2014, EM 2012 und 2014, MEK 2013 bis 2015

Ein Vorkommen des Berlinkäfers im HBF wurde über das Monitoring mit Insektenklebefallen von 2011 bis 2014 festgestellt. Für 2015 steht ein aktuelles Ergebnis noch aus. Dieses Vorkommen wurde ursprünglich an einer Großskulptur aus Metall und Samen der Erbse entdeckt.

Ohne einen gegebenen Objektbefall im EM waren dort vereinzelte Funde des Berlinkäfers in den Jahren 2012 und 2014 zu verzeichnen.

Im MEK traten von 2013 bis 2015 Berlinkäfer in einem Magazin des 3. Obergeschosses auf. Derzeit ist noch nicht abschließend untersucht, woher dieser Schädling im MEK seine Verbreitung fand.

Abb. 3: Befallenes Objekt aus Maismehl in der Sammlung Amerikanische Ethnologie

Abb. 4: Figuren polnischer Volkskunst mit Backpflaumen, durch Brotkäfer befallen.

Dunkler Pelzkäfer *Attagenus unicolor*: MEK 2013

Schädlinge der Art Dunkler Pelzkäfer wurden 2013 vereinzelt in den Sammlungen des MEK gefunden. Diesem Vorkommen war kein konkreter Objektbefall zuzuordnen.

3.2 Invasive Insektenarten als Sammlungsschädlinge

Speckkäfer (Coleoptera: Dermestidae)
Brauner Pelzkäfer *Attagenus smirnovi*: 2011 bis 2015 in allen SMB

Seit 2011 im Monitoring kommen Braune Pelzkäfer zumindest vereinzelt in allen Sammlungen der SMB vor. Hier war diese Schädlingsart bisher kein Verursacher eines Schadens an Sammlungsobjekten.

Australischer Teppichkäfer *Anthrenocerus australis*: SSG 2013, MB 2014 und 2015, SBB (Haus 2) 2014

Erstmals für die SMB fand sich 2013 ein Exemplar des Australischen Teppichkäfers in einem Depot der SSG.

Das Schädlingsmonitoring im MB lieferte für 2014 und 2015 Daten, die ein Vorkommen des Australischen Teppichkäfers bestätigten.

In der SBB Berlin-Tiergarten (Haus 2 Potsdamer Straße) traten 2014 in einem Magazinbereich Australische Teppichkäfer auf. Anzeichen für befallene Bibliotheksbestände konnten nicht gefunden werden.

Nordamerikanischer Wespenkäfer *Reesa vespulae*:

Im August 2015 fand sich im gemeinsam genutzten Archivgebäude der SBB und des GStA ein lebendes Weibchen des Nordamerikanischen Wespenkäfers auf dem Gelände der BEHALA im Berliner Westhafen. Dies ist ein Erstnachweis im Schädlingsmonitoring der SPK.

Fischchen (Zygentoma: Lepismatidae)
Papierfischchen *Ctenolepisma longicaudata*: 2013 bis 2015 Archäologisches Zentrum mit ÄMP, ISL, MVF, VAM und Zentralarchiv (ZA) sowie Zentrales Zwischenlager (ZZL) in Berlin-Altglienicke mit Beständen des ÄMP, ANG, ANT und VAM aus dem Pergamonmuseum

Im Archäologischen Zentrum traten Papierfischchen (Abb. 5) zunächst 2013 in Sammlungsdepots des ÄMP und ISL auf. Mit einer Erweiterung des IPM auf die Bestände des Zentralarchivs 2014 und für Sammlungen des

Abb. 5: Adultes Papierfischchen *Ctenolepisma longicaudata* Esch.

MVF und VAM 2015 wurden Papierfischchen über das Monitoring dort ebenfalls festgestellt.

Daten zum Monitoring im ZZL lieferten im ersten Jahr (2012) nur Hinweise auf das Vorkommen von Silberfischchen *Lepisma saccharina*. Ab 2013 wurden vereinzelt auch Papierfischchen gefunden. Seit 2015 sind im ZZL beide Arten gleich stark vertreten.

4 Diskussion

Seit der Einführung und Umsetzung des Konzepts zum integrierten Schädlingsmanagement (IPM) für die Sammlungen der SMB werden besonders gefährdete Objekte und Materialien vorsorglich gegen Schädlingsbefall behandelt, bevor sie an einem ständigen Standort im Depot untergebracht werden. Bei Verdacht auf aktiven Befall finden ebenso kurative Objektbehandlungen statt, wobei betroffene Materialien zuvor identifiziert und separiert werden, um ein Ausbreiten des Befalls auf andere Sammlungsbestände zu verhindern.

Zur Objektbehandlung im IPM der SMB stehen allgemein zwei Verfahren zur Verfügung, die in Abhängigkeit von der Verträglichkeit der Objektmaterialien zum Einsatz kommen; die Gefrierbehandlung bei –30 °C für sechs Tage oder eine anoxische Behandlung bei 0,2 % Sauerstoff mittels gasförmigen Stickstoffs über 21 Tage bei 25 °C und 50 % relativer Feuchtigkeit.

Nach der Behandlung werden Reste der Schädlinge und Fraßmehl entfernt, um zu einem späteren Zeitpunkt nicht irrtümlich auf erneute Befallsaktivität zu schließen.

Der **Brotkäfer** *Stegobium paniceum* (Linnaeus 1758) (engl. biscuit beetle, drugstore beetle) gehört zur Familie der Nagekäfer (Anobiidae), dessen Larven sich von nährstoffreichen, stärkehaltigen Materialien pflanzlichen Ursprungs ernähren und entwickeln, weshalb diese synanthrope Art als Schädling an gelagerten Nahrungsmitteln von ökonomischer Bedeutung ist. Weibchen des Brotkäfers legen bis zu einhundert Eier einzeln ab, wonach die Larven bei einer Umgebungstemperatur von 20–22 °C in rund sieben Monaten ihre Entwicklung zur Imago abschließen können (Engelbrecht und Reichmuth 2005). Brotkäfer verhalten sich positiv phototaktisch und können durch Lichtquellen angelockt werden. Das Flugvermögen adulter Brotkäfer ist ausgeprägt. Besonders in warmen Sommermonaten ist ein Zuflug aus dem Freiland in Gebäude, beispielsweise über geöffnete Fenster, nicht unwahrscheinlich. Brotkäfer können heute als besonders schädigend an Bibliotheksbeständen und Archivalien auftreten (Biebl 2010). Moderne raumklimatische Verhältnisse durch technische Klimatisierung entsprechen den Umweltansprüchen des Brotkäfers stärker als die natürlichen Freilandbedingungen in Mitteleuropa. Brotkäfer können an Archivalien schädlich werden, indem sie sich von stärkegeleimten Papier und nährstoffreichen Bucheinbänden ernähren. Die Larven des Brotkäfers können mit Fraßgängen auch in angrenzende, als Nahrung nicht geeignete Materialien übergehen und Fraßlöcher hinterlassen.

Brotkäfer wurden über den gesamten Zeitraum von 2011 bis 2015 mehrfach im EM festgestellt. Das dortige Vorkommen ging von befallenen Objekten nährstoffreicher, pflanzlicher Materialien wie Rindenbast, Mais oder Kalebassen aus. Obwohl bei nachweislich aktivem Befall Objekte umgehend separiert und entwest wurden, ist nicht auszuschließen, dass erneuter Befall von adulten Käfern ausging, die im Depot oder in Sammlungsschränken überlebten. Um dieses Risiko zu minimieren, werden teilweise Objekte nach ihrer Entwesung in einer verschlossenen Umhüllung aus Polyethylen-Folie belassen, was aber nur dann tauglich ist, wenn die klimatischen Bedingungen im Depot keinen starken Schwankungen unterliegen. Andernfalls besteht die Gefahr der Bildung von Kondenswasser, was empfindlichen Objektmaterialen abträglich ist.

Seit der Entwesung befallener Objekte mit Trockenobst im MEK 2012 kam es zu keinem erneuten Befall durch Brotkäfer. Zur Vorsorge gegen den Einflug adulter Käfer sind Fenster mit gerahmter Insektengaze ausgestattet, wenn diese wie beispielsweise in der Teeküche zum Lüften vorgesehen sind.

Der **Tabakkäfer** *Lasioderma serricorne* (Fabricius 1792) (engl. cigarette beetle) gehört ebenso zur Familie der Nagekäfer und ist eine der sehr wenigen Insektenarten, die getrocknete, nikotinhaltige Pflanzenmaterialien für ihre Entwicklung nutzen können. Adulte Weibchen legen bis zu einhundert Eier einzeln in rund zwei Wochen ab. In Abhängigkeit von der Qualität der Nahrung und der klimatischen Bedingungen kann die Entwicklung zum fortpflanzungsfähigen Individuum innerhalb von zehn Wochen abgeschlossen sein (Hagstrum et al. 2012). Wie ebenso bei anderen Nagekäfern und Bockkäfern (Cerambycidae) können immature Stadien während ihrer Fraßaktivität in Larvengängen auch Materialien schädigen, die für sie keine Nahrungsqualität besitzen (Plarre 2014b).

Tabakkäfer hatten in der Sammlung Islamischer Orient des Ethnologischen Museums 2011 Objekte aus getrockneten, pflanzlichen Materialien befallen. Trotz einer umgehenden Behandlung zur Entwesung trat 2014 erneut Befall durch Tabakkäfer im selben Teil der Sammlung auf. Es ist zu vermuten, dass einzelne Tabakkäfer in der Depotumgebung oder im betroffenen Sammlungsschrank überdauerten und weiteren Befall verursachten.

Der **Berlinkäfer** *Trogoderma angustum* (Solier 1849) (engl. Berlin beetle, Stockholm beetle) entwickelt sich an pflanzlichen Reservestoffe wie Samen und Früchten sowie an Teigwaren und anderen stärkereichen Materialien pflanzlichen Ursprungs. Tierische Materialien können ebenso befallen und verwertet werden, wobei die Vollendung der Larvenentwicklung zur Imago nur stattfindet, wenn ausreichend Nährstoffe enthalten sind. Nährstoffarme Materialien wie Wolle und Federn werden zwar befallen und umgesetzt, ermöglichen aber keine weitere Entwicklung über die Larvenstadien hinaus. Weibliche Berlinkäfer legen zirka fünfzig Eier einzeln ab. Die ursprünglich in Südamerika beheimatete Art wurde 1921 erstmals in Mitteleuropa und ab 1938 in

Berlin gefunden (Wohlgemuth 1967), trat aber erst 1998 in Großbritannien auf (Shaw 1999). Seitdem konnte sich der Berlinkäfer stetig und invasiv ausbreiten (Körber et al. 2012, Germann et al. 2014).

Die in den Sammlungen des Ethnologischen Museum vereinzelt gefundenen Exemplare des Berlinkäfers konnten keinem Objektbefall zugeordnet werde. Es ist nicht auszuschließen, dass es sich hierbei um über Lücken der Gebäudehülle eingedrungene Tiere handelte.

Das Vorkommen von Berlinkäfern im MEK ist bedeutend und nicht nur auf sporadisch eingedrungene Tiere zurückzuführen. Da bisher aber keine befallenen Objekte als Ursprung der Kalamität ermittelt werden konnten, sollten das Monitoring und Untersuchungen zum Hergang des Befalls noch intensiviert werden.

Nach der Entdeckung von Berlinkäfern an einer Großskulptur aus Metall und Erbsen im HBF (Abb. 6) konnte aufgrund der enormen Masse betroffener Einzelobjekte nicht mit der im IPM der SMB generellen Vorgehensweise reagiert werden. Als alternative Behandlungsmethode kamen natürliche Antagonisten inundativ zum Einsatz. Wiederholt wurden massenweise Nützlinge der Art Lagerpirat *Xylocoris flavipes* (Reuter) ausgebracht und dadurch das Schädlingsvorkommen nahezu ausgelöscht. Der weitere Nützlingseinsatz soll zukünftig dazu beitragen, die Schadpopulation im HBF zum vollständigen Erliegen zu bringen, wozu der Lagerpirat potentiell fähig ist (Rahman et al. 2009).

Der **Dunkle Pelzkäfer** *Attagenus unicolor* (Brahm 1791) (engl. black carpet beetle) kann sich an einer Vielzahl verschiedener Materialien tierischen Ursprungs entwickeln. Diese Schädlingsart kann keratinhaltige Materialien wie Haare und Federn degradieren und Objekte aus Wolle oder Fell massiv schädigen.

Das Vorkommen im MEK, festgestellt durch vereinzelt vorkommende Speckkäfer dieser Art, ist über das Monitoring erfasst und wird anhaltend untersucht. Von Befall betroffene Sammlungsobjekte konnten bisher nicht identifiziert werden. Ein Eindringen von einzelnen Dunklen Pelzkäfern aus dem Freiland ist nicht unwahrscheinlich.

Abb. 6: Durch Berlinkäfer *Trogoderma angustum* befallenes Metallobjekt mit Erbsen

Der **Braune Pelzkäfer** *Attagenus smirnovi* Zhantiev 1973 (engl. brown carpet beetle, Vodka beetle) zählt zu den in Mitteleuropa neuen, invasiven Dermestiden. Der Ursprung dieser Art wird in der äthiopischen Region vermutet und als Erstnachweis für Deutschland gilt 1985 in Mecklenburg-Vorpommern (Weidner und Sellenschlo 2010). Die Art konnte sich in Deutschland schnell verbreiten und kommt mittlerweile besonders häufig in Wohngebäuden vor. Die Larven des Braunen Pelzkäfers ernähren sich von tierischen und keratinhaltigen Materialien sowie von abgestorbenen Insekten. Sie können bei Massenvermehrung Schäden in musealen Sammlungen verursachen. Einzelne Tiere waren regelmäßig in allen SMB zu verzeichnen.

Der **Australische Teppichkäfer** *Anthrenocerus australis* (Hope 1843) (engl. Australian carpet beetle) ähnelt in seiner Lebensweise dem Braunen Pelzkäfer. Die Art ist in Australien endemisch, wurde aber nach Großbritannien und den Niederlanden verschleppt, woher sie sich weiter in Mitteleuropa invasiv ausbreitet (Gerard 1994). Der Australische Teppichkäfer tritt als bedeutender Schädling an Wolltextilien und Teppichen auf.

Seit 2013 wurden einzelne Exemplare des Australischen Teppichkäfers bisher nur in Einrichtungen der SMB in Berlin-Charlottenburg (MB, SSG, Rathgen-Forschungslabor) und in einer Etage der SBB Haus 2 in Berlin-Tiergarten gefunden, die vermutlich an warmen Tagen im Frühjahr oder Sommer einfliegen konnten. Ereignisse von Befall an Objekten kamen nicht vor. Diese Funde können die Bedeutung von Sicherungsmaßnahmen an geöffneten Fenstern gegen Insektenbefall unterstreichen.

Der **Nordamerikanische Wespenkäfer** *Reesa vespulae* (Milliron 1939) (engl. wasp nest dermestid) ist als Museumsschädling in Europa noch nicht lange bekannt. Diese omnivore Art kann sich parthenogenetisch fortpflanzen. Bekanntermaßen treten nur Weibchen auf. Daher kann sich die Kontrolle einer Schadpopulation schwierig gestalten, wenn ein einzelner Vertreter der Art ein neues Vorkommen zu etablieren vermag (Pinniger 2001). Im Freiland Nordamerikas leben die Käfer in Bienenstöcken und Wespennestern. Sie ernähren sich vorwiegend von abgestorbenen Insekten, aber auch von anderen tierischen Materialien und von getrockneten Pflanzenteilen. Als Schädling, vermutlich zusammen mit naturhistorischen Objekten eingeschleppt, tritt die Art auch an gelagerten Nahrungsmitteln auf. In Zusammenhang zu naturkundlichen Sammlungen zeigt der Nordamerikanische Wespenkäfer ein besonderes Schädigungspotential. In Deutschland datiert ein Erstnachweis auf 1977 (Sellenschlo 1986, Bunalski 2009).

Der Fund eines Nordamerikanischen Wespenkäfers im Magazingebäude des GStA und SBB im Berliner Westhafen steht vermutlich in Zusammenhang dazu, dass vor Ort einer der größten Umschlagplätze für Container im internationalen Warenverkehr besteht. Im Magazingebäude werden zur Lüftung ungesicherte Fenster geöffnet, sodass Schadinsekten nahezu ungehindert einfliegen können. Eine Verbesserung der Situation wird für die

kommende Saison Anfang 2016 durch die Montage von Gaze angestrebt.

Papierfischchen *Ctenolepisma longicaudata* Escherich 1905 (engl. gray silverfish, giant silverfish, urban silverfish) treten zunehmend häufiger in modernen Archivgebäuden und Bibliotheksbauten auf. Sie ernähren und entwickeln sich ähnlich wie Silberfischchen *Lepisma saccharina* L. von pflanzlichen Materialien und sind zum enzymatischen Aufschluss von Zellulose befähigt. Das Lebensalter einzelner Tiere kann mehrere Jahre betragen. In dieser Zeit legen Weibchen zirka zweihundert Eier ab. Papierfischchen sind wärmeliebend und trockenheitsresistenter als Silberfischchen, weshalb sie in modernen, klimatisierten Gebäuden vermutlich konkurrenzstärker sind und Silberfischchen im Bestand verdrängen können. Der Ursprung dieser Art ist umstritten, wird aber erstmals 1905 für Südafrika beschrieben (Lindsay 1940). 1915 wird die Art in Südeuropa erstmalig für den Kontinent gemeldet und ist seit 1989 in den Niederlanden in der Ausbreitung begriffen (Lock 2007). Ein erster Fund in Deutschland wird für 2007 angegeben (Meinecke und Menge 2014).

Nach dem Umzug von Sammlungsbeständen in das neu errichtete, zentral klimatisierte Archäologische Zentrum ab Oktober 2012 wurden 2013 im Monitoring Papierfischen in Teilen der Sammlungen festgestellt. 2015, nach nur zwei Jahren fanden sich Papierfischchen in allen Sammlungsbereichen des Gebäudes. Dortige Depottüren schließen aus Gründen des Brandschutzes nicht zum Fußboden hin ab, was der Schädlingsart die gebäudeweite Ausbreitung ermöglichte. Nach einer feuerschutztechnischen Abnahme sollen zukünftig Bürstenleisten an den Türen die Situation verbessern. Zunächst wurde in den Magazinbereichen des ZA seit 2014 Diatomeenerde (Kieselgur) kontrolliert ausgebracht. Papierfischchen, die mit Diatomeenerde in Kontakt geraten, verletzen ihr Integument, trocknen in Folge dessen aus und sterben ab. Untersuchungen zur Wirksamkeit dieser Maßnahme müssen deren Erfolg noch bestätigen, um den Einsatz von Kieselgur zur Schädlingskontrolle in allen anderen betroffenen Bereichen zu rechtfertigen.

An allen weiteren Standorten der SMB und SPK kommen Papierfischen bisher nicht vor. Stattdessen werden über das Schädlingsmonitoring ausschließlich Silberfischchen *Lepisma saccharina* erfasst, die hier wahrscheinlich die entsprechende ökologische Nische bilden. Aufgrund ihrer sehr ähnlichen ökologischen Ansprüche stehen beide Arten vermutlich in starker Konkurrenz um Habitat und Nahrungsressourcen, wobei sich auf längere Sicht eine dominantere Art wahrscheinlich durchsetzen wird. Mit Ausnahme des ZZL konnte über das Monitoring ein gleichzeitiges Vorkommen beider Lepismatiden an einem der hier betrachteten Standorte nicht festgestellt werden. Daher ist ein Import dieser Schädlingsart während des Umzugs zusammen mit Sammlungsbeständen aus dem Pergamonmuseum oder anderen Einrichtungen der SMB in das Archäologische Zentrum unwahrscheinlich. Papierfischchen sind in Mitteleuropa im Freiland nicht etabliert. Ein Vorkommen dieser Art in Gebäuden steht meist im ursächlichen Zusammenhang zum Eintrag über Sammlungsbestände, Transport- und Verpackungsmaterialien wie Kartonagen oder größere und gelagerte Mengen an Hygienepapier (Weidner und Sellenschlo 2010).

5 Zusammenfassung und Ausblick

Neben sehr gezielt eingesetzten Gegenmaßnahmen bei akuter Gefahr sind für ein wirksames integriertes Schädlingsmanagement (IPM) in musealen Sammlungen in erster Linie Schritte zur Prävention von Schädlingsbefall erforderlich. Das permanente Monitoring von Schädlingsaktivität sowie Referenzmaterialien zur Bestimmung der Schädlingsarten ermöglichen die richtige Risikobewertung und frühzeitiges Reagieren.

Durchaus können immer wieder neuartige Sammlungsschädlinge auch in Deutschland auftreten, wie bei einem IPM-Workshop des Rathgen-Forschungslabors im Deutschen Museum München Anfang 2015 der Nachweis von *Thylodrias contractus* zeigte. *Thylodrias contractus* Motschulsky 1839 (engl. odd beetle) trägt bisher keine deutsche Artbezeichnung. Ein Vorkommen in Berlin ist bislang nicht nachgewiesen. Auch in diesem Zusammenhang bedeutet IPM eine stetige Erweiterung von schädlingsbiologischem Fachwissen und von Anpassungen in der Bekämpfungsstrategie für zuvor nicht heimische Schädlingsarten.

Literatur

Biebl, S. (2010): Brotkäfer im Archiv. Der praktische Schädlingsbekämpfer, 2010/2: 12 – 13.

Bunalski, M. und M. Przewozny (2009): First record of *Reesa vespulae* (MILLIRON, 1939) (Coleoptera, Dermestidae), an introduced species of dermestid beetle in Poland. Polish Journal of Entomology, 78: 341 – 345.

Engelbrecht, H. und Ch. Reichmuth: Schädlinge und ihre Bekämpfung. Hamburg: Behr's, 2005.

Gerard, P. J. (1994): Adult Development and Reproduction in *Anthrenocerus australis* Hope (Coleoptera: Dermestidae). J. stored Prod. Res., 30/2: 139 – 147.

Germann C., Schneppat, U. und P. Herger (2014): *Trogoderma angustum* (Solier, 1849) (Coleoptera, Dermestidae) – Nachweise aus der Schweiz. Entomo Helvetica, 7: 93 – 97.

Hagstrum, D. W., Phillips T. W. und G. Cuperus G (Eds.). 2012: Stored Product Protection. Kansas State University. Manhattan, KS.

Körber, I., Teuber, K., Pospischil, R., Sellenschlo, U. und H. Fänger (2012): Vorläufige Liste der für die Schädlingsbekämpfung wichtigen Neozoen in Deutschland. Pest Control News, 51: 28 – 29.

Lindsay, E. (1940): The biology of the silverfish, Ctenolepisma longicaudata Esch. with particular reference to its feeding habits. Proceedings of the Royal Society of Victoria (New Series) 52: 35 – 83.

Lock, K. (2007): Distribution of the Belgian Zygentoma. Notes fauniques de Gembloux, 60 (1): 27 – 29.

Meineke, T. und K. Menge (2014): Ein weiterer Fund des Papierfischchens *Ctenolepisma longicaudata* ESCHERICH, 1905 (Zygentoma, Lepismatidae) in

Deutschland. Entomologische Nachrichten und Berichte, 2014/3, 58: 153 – 154.

Milliron, H.E. (1939): A parthogenetic new species of the genus *Perimegatoma* HORN (Coleoptera: Dermestidae). Annals of the Entomological Society of America, 32: 570 – 574.

Pinniger, D. B. (2001): New pests for old: the changing status of museum pests in the UK. In: Kingsley, H. et al. (Eds.) Integrated Pest Management for collections. Proceedings of 2001 – a pest odyssey. (James and James) London, 2001. 9 – 13.

Pinniger, D. (2011): Ten years on – from vodka beetle to risk zones. In: A Pest Odyssey, English Heritage, 2011. Integrated pest management for collections: proceedings of 2011: a pest odyssey, 10 years later. English Heritage, Swindon, 1 – 9.

Plarre, R (2014a): Likelihood of Infestations by Tineola bisselliella (Lepidoptera: Tineidae) from natural reservoirs. In: Proceedings of the Eighth International Conference on Urban Pests. Gabi Müller, Reiner Pospischil and William H Robinson (Eds.) 2014, Zürich, 345 – 352.

Plarre, R. (2014b): „Von destruktiv zu kreativ“ – Materialschädlinge in der kulturellen Entomologie. Mitt. DGaaE, 19: 75 – 78.

Pospischil, R. (2014): Invading species: a challenge for pest management. In: Proceedings of the Eighth International Conference on Urban Pests. Gabi Müller, Reiner Pospischil and William H Robinson (Eds.) 2014, Zürich, 303 – 308

Rahman, M. M., Islam, W. und K. N. Ahmed (2009): Functional Response of the Predator *Xylocoris flavipes* to three Stored Product Insect Pests. Int. J. Agric. Biol., 11/3: 316 – 320.

Sellenschlo, U. (1986): Nachweis des Nordamerikanischen Wespenkäfers Reesa vespulae (Col., Dermestidae) in der Bundesrepublik Deutschland. Neue Ent. Nachr., 19(1/2): 43 – 46.

Shaw, M. R. (1999): *Trogoderma angustum* (Solier, 1849) (Coleoptera: Dermestidae), a museum and herbarium pest new to Britain. Entomologist‘s Gazette, 50: 99 – 102.

Weidner, H., Sellenschlo, U. (Eds.), 2010: Vorratsschädlinge und Hausungeziefer: Bestimmungstabellen für Mitteleuropa, 7. Aufl. (Spektrum Akad. Verlag) Heidelberg.

Wohlgemuth, R. (1967): Über die Ei- und Larvenentwicklung von *Trogoderma angustum* Sol. (Dermestidae). Anzeiger für Schädlingskunde. 40(6):83 – 91.

Corresponding author:
Bill Landsberger (b.landsberger@smb.spk-berlin.de)

Autorenverzeichnis

A
Alfeld, Matthias 9

B
Bartoll, Jens 29

D
Denker, Andrea 9
Di Matteo, Giulia 79

E
Egel, Ellen 41

G
Gabsch, Toralf 41

H
Hadian Dehkordi, Manijeh 109
Herm, Christoph 109
Hertel, Iris 79
Hollemeyer, Klaus 85

J
Janssens, Koen 9

K
Köcher, Dieter 53
Krug, Sonja 85
Kuhn, Robert 79

L
Landsberger, Bill 119
Laurenze-Landsberg, Claudia 9
Levy, Juliette 103
Lopes Aibéo, Cristina 15, 109

M
Megna, Bartolomeo 103
Mitschke, Angela 41
Molodin, Vjaceslav Ivanovic 85

N
Noble, Petria 9

P
Palazzo, Azzurra 103
Parzinger, Hermann 85

R
Reiche, Ina 15, 41, 79, 103
Röhrs, Stefan 109

S
Schwerdtfeger, Sabine 15
Seyfried, Friederike 79
Simon, Stefan 85, 109
Staude, Andreas 79
Stehr, Ute 15
Stelzig, Sandra 15

U
Unger, Achim 85

Konservierungswissenschaft im Dialog

Vortragsreihe des Rathgen-Forschungslabors unterstützt durch den Förderkreis des Rathgen-Forschungslabors e.V.

Monatlich finden allgemeinverständliche Fachvorträge zu ausgewählten Themen statt, die öffentlich sind und sich großer Beliebtheit erfreuen. Die Vortragsreihe findet jeden letzten Dienstag im Monat um 19.00 Uhr im Brugsh Pascha Saal (Zugang über das Archäologische Zentrum), Geschwister-Scholl-Straße 6, 10117 Berlin-Mitte statt. Eine Fortsetzung in 2016 ist bereits gesichert.

Programm 2015

27.01.2015 **Heinz-Eberhard Mahnke,** Freie Universität Berlin / Excellencecluster TOPOI
Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH
„Papyri lesen ohne zu entfalten“

24.02.2015 **Martin Radtke,** Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
„Es ist nicht alles Gold was glänzt – Die Analyse von Gold mit Synchotronstrahlung“

31.03.2015 **Manijeh Hadian,** Rathgen-Forschungslabor
„Evaluierung der Luftqualität in Museen mit Passivsammler und Dosimeter“

28.04.2015 **Stephan Brather,** Brandenburgisches Landesamt für Denkmalpflege und Archäologisches Landesmuseum
„Zum Stand der Nassholzkonservierung“

26.05.2015 **Ellen Egel,** Rathgen-Forschungslabor
„Die Polychromie zentralasiatischer Wandmalereien – Farbmittel, Konservierungsmittel und ihre Alterungen“

30.06.2015 **Mechthild Noll-Minor** und **Werner Ziems,** Brandenburgisches Landesamt für Denkmalpflege und Archäologisches Landesmuseum
„Die Restaurierung der mit Hylotox belasteten Passionskulissen des Figurentheaters des Klosters Neuzelle“

09.07.2015 **1. Sommerfest** im Rathgen-Forschungslabor und im Bröhan-Museum
mit Kinderworkshop, Führungen, Dokumentarfilmvorführungen „Conservation of the painting Revolution / Apocalyptic Landscape“ by Ludwig Meidner und „Röntgenblick auf Höhlenkunst“ und Vernissage „Strahlen und Linien.“
Beate Treptow – Zeichnungen und Collagen

29.09.2015 **Oliver Hahn,** Universität Hamburg, Fakultät für Geisteswissenschaften, CSMC
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
„Naturwissenschaft für Geisteswissenschaft – Sonderforschungsbereich 950: Manuskriptkultur in Asien, Afrika und Europa“

27.10.2015 **Carlos Morales-Merino,** Rathgen-Forschungslabor
„Der Weg der trojanischen Töpfe – Woher kam die Keramik im antiken Troja?“

24.11.2015 **Bärbel Arnold,** Brandenburgisches Landesamt für Denkmalpflege und Archäologisches Landesmuseum, und **Henriette Lemnitz,** freiberufliche Steinrestauratorin
„Das Gegenteil von gut ist gut gemeint: Restaurierungen in Siebenbürgen – Chancen und Risiken“

Darüber hinaus wird jährlich im Rathgen-Forschungslabor ein dreimonatiges Projekt mit jungen Wissenschaftler/innen aus den Natur- und Konservierungswissenschaften an einem selbst gewählten Thema durchgeführt. Diese Forschung wird durch den Förderkreis des Rathgen-Forschungslabors e.V. im Rahmen des *„Rathgen Heritage Science Scholarship“* finanziert. 2015 erhielt Frau Gaia Fenoglio den Scholarship zum Thema *„Non-invasive analysis of medieval Mosan enamels“*.

Aktuelle Forschungsthemen und weitere Informationen finden Sie unter:
www.smb.museum/rf
www.rathgen-foerderkreis.de