



WORKSHOP KULTURGUTERHALTUNG

VOM DAMPFKESSEL ZU NANOMATERIALIEN

17. NOVEMBER 2021



WORKSHOP KULTURGUTERHALTUNG

VOM DAMPFKESSEL ZU NANOMATERIALIEN

17. NOVEMBER 2021

Editorial

Sehr geehrte Damen und Herren,
liebe Leserinnen und Leser,

bereits im ersten Band der N.i.Ke. Schriftenreihe des Netzwerks zur interdisziplinären Kulturerhaltung hatte ich angeführt, dass bei der Untersuchung von kulturellen Artefakten naturwissenschaftliche Untersuchungsmethoden zunehmend an Bedeutung gewinnen, sie eigentlich unverzichtbar geworden sind.

Ein besonders einprägsames Beispiel dieser fächerübergreifenden Zusammenarbeit zwischen Geisteswissenschaften, Naturwissenschaften und Restaurierungswissenschaften war die Ausstellung *Johannes Vermeer. Vom Innehalten*, die in diesem Jahr in der Gemäldegalerie Alter Meister in den staatlichen Kunstsammlungen Dresden gezeigt wurde. Eigens für diese Ausstellung wurde das Gemälde *Brieflesendes Mädchen am offenen Fenster* einer grundlegenden Restaurierung unterzogen. Diese Restaurierung diente jedoch nicht nur der Reparatur des Bildes. Um sich dem ursprünglichen Zustand des Gemäldes zwischen 1657 und 1659 anzunähern, wurden später hinzugefügte Malschichten großflächig abgenommen. Möglich wurde dies durch unterschiedliche, bildgebende materialwissenschaftliche Untersuchungen im Vorfeld, welche die wissenschaftlichen Grundlagen für die Diskussion über den weiteren Umgang mit der Lesenden schufen.

Materialanalytische Verfahren wurden und werden ständig weiterentwickelt und optimiert. Sei es, um aus einer Vielzahl von Einzelmessungen ein Gesamtbild zu erstellen, oder die Größe einer Probenentnahme so zu reduzieren, dass von einer „minimal-invasiven“ oder „quasi nicht-invasiven“ Untersuchung ausgegangen werden kann. Nun feiert die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, zusammen mit ihren Vorgänger-

institutionen, den königlichen Versuchsanstalten, in diesem Jahr ihren einhundertfünfzigsten Geburtstag. Sie blickt damit auf eine lange Tradition materialwissenschaftlicher Analysen zurück, an deren Beginn beispielsweise die metallographischen Untersuchungen von Adolf Martens stehen. Derartige Untersuchungen bilden auch heute noch einen wesentlichen Bestandteil archäometallurgischer Forschung. Die Historie bzw. die Weiterentwicklung der Methodik lässt sich hier besonders gut nachzeichnen. Jedoch blicken auch Verfahren zur Charakterisierung weiterer Werkstoffe, wie Glas, Keramik, oder organischer Materialien auf eine lange Geschichte zurück.

Die in diesem Band der N.i.Ke.-Schriftenreihe präsentierten Beiträge dokumentieren einerseits aktuelle Forschungsarbeiten, die erst in diesem Jahr in entsprechenden Fachjournals publiziert wurden, andererseits liegen einige der Arbeiten bereits 50 Jahre zurück. Sie bekunden damit nicht nur die materialtechnologische und historische Bandbreite der Projekte, sondern offenbaren die Vielfältigkeit kulturhistorischer oder restauratorischer Fragestellungen, zu deren Beantwortung natur- und materialwissenschaftliche Forschung wesentliche Beiträge liefern können.

Ich bedanke mich bei allen Kolleginnen und Kollegen, die zur Erstellung dieser dritten Ausgabe der N.i.Ke. Schriftenreihe des Netzwerks zur interdisziplinären Kulturerhaltung beigetragen haben. Ihre Aufsätze ermöglichen den Blick in die Vielfältigkeit materialwissenschaftlicher Untersuchungen im Bereich Kunst- und Kulturgut. Ich wünsche Ihnen viel Spaß auf dieser kleinen Zeitreise.

Oliver Hahn,

Berlin im Dezember 2021

IMPRESSUM

N.i.Ke. Schriftenreihe des Netzwerks zur interdisziplinären Kulturguterhaltung in Deutschland

HERAUSGEBER

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Fachbereich 4.5 Kunst und Kulturgutanalyse

REDAKTION

Prof. Dr. Oliver Hahn (BAM 4.5)
Thorsten Doil, Dipl.-Kfm. (FH) (BAM 4.5)

SCHLUSSBEARBEITUNG

BAM KM, Thorsten Doil, Dipl.-Kfm. (FH) (BAM 4.5)

LEKTORAT

Susanne Mionskowski, M.A., Berlin

LAYOUT & SATZ

Thorsten Doil, Dipl.-Kfm. (FH) (BAM 4.5)
Gesetzt mit: BAM-Klavika & Sabon

BERATUNG

Dr. Christoph Neumann, Berlin

DRUCK UND VERARBEITUNG

Druckerei G. Bohm, Berlin

ABBILDUNGSNACHWEISE

Soweit nicht explizit ausgewiesen, liegen die Bildrechte der Abbildungen bei
der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

ISSN 2567-1251

INHALT

GRUSSWORTE DES PRÄSIDENTEN ULRICH PANNE	VIII
VORWORT ZUM WORKSHOP ANDREAS ROGGE UND OLIVER HAHN	X
AUFSÄTZE	
Ein kleiner Spaziergang durch 150 Jahre materialwissenschaftlicher Untersuchungen an außergewöhnlichen Objekten Oliver Hahn	13
Zerstörungsfreie Strukturaufklärung antiker Baudenkmäler des Pergamonmuseums Frank Weise, Gabriele Patitz, Bernard Redmer und Markus Hübner	47
Die Schriftrollen vom Toten Meer – 15 Jahre materialwissenschaftlicher Forschung an der BAM Ira Rabin	59
Das goldene Zeitalter war damals – Die Analyse von Gold mit Synchrotronstrahlung Martin Radtke, Ana Buzanich und Uwe Reinholz	69
Die Schloßbrücke Berlin – Schutz der Göttinnen Stephan Pirskawetz, Frank Weise, York Rieffel und Anna Gorbushina	87
Die Kandelaber des Ensembles am Charlottenburger Tor Hans-Carsten Kühne	97
Begutachtung Berliner Tuffsteinfassaden – Charlottenburger Tor und Turmruine der Kaiser-Wilhelm-Gedächtniskirche Frank Weise, Urs Müller, Götz Hüsken und Andre Gardei	107
Die Betondickglasfenster des Glockenturms am Eiermannbau der Kaiser-Wilhelm-Gedächtniskirche Hans-Carsten Kühne, Götz Hüsken, Shishir Mundra, Christoph Sander und Steffen Obermann	125
Moderne Prüfmethode für die Radiografische Untersuchung an Gemälden der Alten Nationalgalerie Berlin Stefan Hohendorf, Kristina Mösl, Kerstin Krainer, Bernhard Redmer, Marcel Grunwald und Anja Waske	143
VERZEICHNIS DER AUTORINNEN UND AUTOREN	150

Vom Dampfkessel zu Nanomaterialien. Eine wissenschaftliche Kulturgeschichte zu Werkstoffen und deren Konservierung

Grußworte

Ulrich Panne

In diesem Jahr begehen wir das 150jährige Bestehen der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung sowie ihrer Vorgängerinstitutionen, den im Jahre 1871 in Berlin gegründeten Königlichen Versuchsanstalten. Die Entstehung dieser Versuchsanstalten ist eng verbunden mit der aufstrebenden Eisen- und Maschinenindustrie sowie dem entstehenden Eisenbahnknotenpunkt Berlin als Hauptstadt des gerade gegründeten Deutschen Reiches.

Die BAM verfügt daher über eine jahrzehntelange Tradition bei der materialwissenschaftlichen Prüfung unterschiedlichster Werkstoffe, die von der Untersuchung korrodierter Dampfkessel aus Stahl bis hin zur Charakterisierung von Nanomaterialien reicht. Im Rahmen ihrer Aufgaben führt die BAM physikalische und chemische Prüfungen von Stoffen und Anlagen durch und stellt Referenzverfahren und Referenzmaterialien bereit. Sie arbeitet mit bei der Entwicklung gesetzlicher Regelungen, zu denen die Festlegung von Sicherheitsstandards und Grenzwerten gehören. Doch wie kommt die BAM eigentlich dazu, sich dezidiert mit der Untersuchung von Kunst- und Kulturgut zu beschäftigen?

In der Zielvereinbarung 2018 bis 2021 zwischen dem Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) und der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) heißt es dazu im Abschnitt 1.8. „Erhalt des Kulturerbes“:

Die BAM engagiert sich im vorgegebenen Umfang für den Erhalt des kulturellen Erbes. Die dafür eingesetzten personellen Ressourcen dürfen eine Größe von etwa fünf Personenjahren pro Jahr nicht überschreiten. Die BAM unterstützt durch ihre koordinierende Funktion die weitere Entwicklung des nationalen Netzwerkes zur naturwissenschaftlichen Untersuchung von Kunst- und Kulturgut (N.i.Ke.).

Schon immer wurden an die BAM als Materialprüfanstalt unterschiedliche Fragen aus dem Bereich des Kulturellen Erbes herangetragen. Mit der Abteilung „Bauwerkssicherheit“ verfügt die BAM über zentrale Kompetenzen bei der Untersuchung und Bewertung der Sicherheit sowie Dauerhaftigkeit von Baustoffen, Bauteilen und Bauwerken. Damit ist sie verlässlicher Partner auch in Fragen der Baudenkmalpflege. Neben dem Erhalt bedeutsamer

technischer oder historischer Bauten ist es die „Zerstörungsfreie Prüfung“, die einen wichtigen Raum bei der Untersuchung von Kunst- und Kulturgut einnimmt. Auch hier ist das Wissen der Kolleginnen und Kollegen gefragt, wenn es darum geht, Erkenntnisse über die Entstehung oder die Provenienz kultureller Artefakte zu gewinnen, ohne Proben aus den kostbaren Stücken zu entnehmen. Und immer wieder sind es Fragen nach der „Echtheit“ bzw. „Authentizität“ eines Werkes, die mit Hilfe materialwissenschaftlicher Analysen beantwortet werden sollen. Zu den prominentesten Stücken, bei denen materialwissenschaftliche Analysen eindeutig den Beweis der Fälschung erbracht haben, zählen sicherlich die sogenannten „Hitler-Tagebücher“, die im Jahre 1983 als „sensationelle Entdeckung“ im Wochenmagazin STERN publiziert wurden. Wider besseren – naturwissenschaftlichen – Wissens wurden die Stücke als originale Manuskripte veröffentlicht. Das Beispiel erlaubt auch einen kleinen Einblick in den „interkulturellen“ Austausch zwischen Natur- und Geisteswissenschaften, der zuweilen mit Verständigungsproblemen behaftet ist.

Mit der Gründung des Netzwerks zur interdisziplinären Kulturguterhaltung in Deutschland

(N.i.Ke.) unter der Koordination der BAM werden unterschiedliche Aktivitäten aus dem Bereich der Forschung zum Kulturerbe gebündelt. Das Netzwerk versteht sich als Kommunikationsplattform verschiedener Disziplinen wie Archäologie und Kunstgeschichte, Restaurierung und Konservierung sowie Natur- und Ingenieurwissenschaften.

Der Workshop *Kulturguterhaltung – Vom Dampfkessel zu Nanomaterialien* ermöglicht einen Überblick über unterschiedliche Forschungs- und Prüfaktivitäten im Bereich der Baudenkmalpflege und der Analyse von Kunst und Kulturgut. Anhand antiker Baudenkmäler aus dem *Pergamonmuseum*, der *Schlossbrücke Berlin*, dem *Charlottenburger Tor* und der *Kaiser-Wilhelm-Gedächtniskirche* werden unterschiedliche Aspekte der Denkmalpflege beleuchtet. Des Weiteren wollen wir Ihnen einen Einblick in die Analyse von Goldobjekten am Synchrotron, in die Forschungen zu den sogenannten *Qumran-Rollen* und die Untersuchung von Gemälden mittels radiografischer Verfahren geben. Neben diesen „Highlights“ werden weitere bedeutende Objekte, die im Laufe der letzten Jahrzehnte ihren Weg in die BAM gefunden haben, kurz „beleuchtet“.

Vorwort zum Workshop

Vom Dampfkessel zu Nanomaterialien. Eine wissenschaftliche Kulturgeschichte zu Werkstoffen und deren Konservierung – Einführung in den Workshop Kulturguterhaltung

Andreas Rogge und Oliver Hahn

Solange ein Rembrandt fraglos als Werk des großen niederländischen Meisters im Museum bestaunt wird, der Glanz mittelalterlicher Glasmalereien nicht über die Jahrhunderte verblichen ist oder Brücken aus dem beginnenden 20. Jahrhundert noch einwandfrei nutzbar sind, solange verbirgt sich die Materialität hinter der ästhetischen oder funktionellen Wirkung eines Werkes, geht im besten Falle in ihr auf. Erst wenn es zweifelhaft erscheint, ob ein Kunstwerk echt oder eine Fälschung ist, wenn sich Fragen nach Datierung und Originalzustand stellen oder wenn ein architektonisch bedeutendes Bauwerk beschädigt ist und rekonstruiert werden soll, erst dann wird die materielle Bedingtheit der menschlichen Kulturzeugnisse und -erzeugnisse bewusst.¹

Mit diesen einleitenden Worten aus seinem Handbuch zu materialwissenschaftlichen Untersuchungen an Kunst- und Kulturgut an der BAM machte Horst Czichos auf das Dilemma der „nicht existierenden Materialität“ von kulturellen Artefakten aufmerksam. Diese Aussage mag überraschen, da seit vielen Jahrzehnten – und nicht nur an der BAM – derartige Untersuchungen zu ganz unterschiedlichen kulturhistorischen Fragestellungen durchgeführt werden. Diese Untersuchungen werden zumeist von Naturwissenschaftler*innen verantwortet, die in engem Austausch mit Restaurator*innen oder Kurator*innen stehen.

Das „dialogische“ Miteinander der beteiligten Disziplinen ist jedoch nicht immer so fruchtbar, wie sich die Betroffenen es vielleicht wünschen. So verwundert es nicht, dass auch heute – 20 Jahre nach den Erkenntnissen von Horst Czichos – kunsthistorische Aufsätze über Gemälde publiziert werden, deren Schlussfolgerungen allein aus einer, wenn auch sehr fundierten, kunstwissenschaftlichen Kennerschaft generiert werden. Der „Bildinhalt“ wird dabei komplett vom „Bildträger“² abstrahiert.

Der Mehrwert fächerübergreifender Zusammenarbeit zwischen Natur- und Geisteswissenschaften wird „überall“ propagiert, dennoch sind viele Grenzen zwischen den Disziplinen nicht überwunden.

Dies zeigt sich schon an der Schwierigkeit, eine gemeinsame Sprache zu finden, wie ein „multidisziplinärer“ Workshop zum Begriff der „Materialität“ eindrucksvoll dokumentierte³. Aber gerade die Materialität oder die stofflichen Eigenschaften eines Objektes können wesentliche Hinweise auf die Herstellungsgeschichte und Herstellungstechniken von Kunstwerken ergeben, sie offenbaren Vorzeichnungen und Pentimenti, sie zeichnen die Provenienz der Rohstoffe nach, oder sie ermöglichen es, Kopien von Originalen zu unterscheiden oder gar Fälschungen zu entlarven.

Weitere Untersuchungen, die jedoch nicht an der BAM durchgeführt werden – gemeint sind hier beispielsweise die Radiocarbonmethode oder die Dendrochronologie – erlauben eine direkte Datierung kultureller Artefakte.

Neben kulturhistorischen oder archäometrischen Fragestellungen bilden Untersuchungen zum Erhalt historischer Objekte und Bauwerke den zweiten Schwerpunkt. Hier ist es bedeutsam, die chemische und physikalische Beschaffenheit des Objektes, aber auch dessen Umgebung, d. h. die klimatischen Gegebenheiten, unter denen es aufbewahrt wird bzw. denen es ausgesetzt ist, zu kennen. Diese materiellen Eigenschaften bilden die Basis für die Konzeption und Durchführung geeigneter Konservierungs- oder

¹ H. Czichos, Was ist falsch am falschen Rembrandt und wie hart ist Damaszener Stahl? Wie man mit Technik Kunst erforscht, prüft und erhält, Nicolaische Verlagsbuchhandlung GmbH, Berlin, 2002.

² „Bildträger“ meint hier nicht nur Holztafel oder Leinwand, sondern beschreibt alle physischen Bestandteile (Leinwand, Spannrahmen, Grundierung, Vorzeichnung, Bindemittel, Farbmittel, Firnis, etc.), die an der „Bildentstehung“ beteiligt sind.

³ »Materialität« Das Objektverständnis der vielfältigen Disziplinen im Bereich von Kunst- und Kulturgut, 8. N.i.Ke.-Workshop, 2015, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin.

Restaurierungsmaßnahmen. Hierbei kann es sich um die Sanierung eines pilzbefallenen Bauwerks, die Sichtbarmachung einer durch Wasserschaden ausgewaschenen Schrift oder die Konsolidierung einer durch Tintenfraß geschädigten Zeichnung handeln. Zunehmend werden auch „historische“ Restaurierungen materialwissenschaftlichen Untersuchungen unterzogen, um die Wirksamkeit, die Nachhaltigkeit oder mögliche Schädigungspotentiale einer – in der Vergangenheit erfolgten - Maßnahme zu ermitteln.

Fächerübergreifende Untersuchungen zu archäometrischen oder restauratorischen Fragestellungen beinhalten für alle Beteiligten die unterschiedlichsten Lerneffekte. Häufig ist es die Materialität des Objektes selbst, welche die Anwendung eines bewährten Verfahrens unmöglich macht und demzufolge eine neue Herausforderung darstellt. Auch wenn die technologische Entwicklung in den letzten Jahren gerade bei mobilen und nicht-invasiven Messverfahren große Fortschritte gemacht hat, lassen Limitierungen wie Forderungen nach Untersuchungen vor Ort mit mobilen Geräten oder die Anwendung nicht-invasiver Verfahren unter Verzicht jeglicher Probenentnahmen die Forschenden zuweilen an ihre technischen Grenzen stoßen.

Historische Materialien verfügen nicht über die positiven Eigenschaften eines idealen Prüfkörpers. Sie sind „lebendig“, sie enthalten Probeninhomogenitäten, welche die Durchführung repräsentativer Messungen erschweren.

Insgesamt haben sich jedoch in den letzten Jahrzehnten im Bereich der Materialanalyse von Kunst- und Kulturgut viele spannende Forschungsprojekte an der BAM ergeben, die sich den beschriebenen Herausforderungen gestellt und diese gemeistert

haben. Die Vielfältigkeit, aber auch die Bedeutung dieser Vorhaben dokumentiert die vorliegende Ausgabe der N.i.Ke.-Schriftenreihe des Netzwerks zur interdisziplinären Kulturerhaltung.

Die Beiträge diskutieren Aspekte der Denkmalpflege anhand von Bauwerken der Antike, des 19. und des 20. Jahrhunderts, sie geben einen Einblick in die Analyse von Goldobjekten am Synchrotron, sie stellen die Ergebnisse der Forschungen an den *Schriftrollen vom Toten Meer* vor und demonstrieren die Untersuchung von Gemälden mittels radiografischer Verfahren. Ein einleitender Aufsatz fasst eine Auswahl weiterer Vorhaben aus der Vergangenheit und der Gegenwart der BAM zusammen.

Rückblickend auf 150 Jahre BAM stehen wir immer noch an einem aufregenden Anfang.

Ein kleiner Spaziergang durch 150 Jahre materialwissenschaftlicher Untersuchungen an außergewöhnlichen Objekten

Oliver Hahn, FB 4.5

Zusammenfassung

Schon seit vielen Jahrzehnten beschäftigen sich die BAM und ihre Vorgängerinstitutionen mit der Charakterisierung und Prüfung von Gebrauchsgütern, um eine Verbesserung der Materialeigenschaften dieser Güter herbeizuführen. Das heutige Leitbild „Sicherheit in Technik und Chemie“ hatte auch schon vor 150 Jahren Gültigkeit. Damals wie heute wurden und werden Qualitätsstandards definiert, wie beispielsweise eine Eisenbahnschiene aus Stahl, tragende Bauteile einer Brücke oder ein mittels 3d-Druck gefertigtes Implantat beschaffen sein muss, um nachhaltig und dauerhaft Verwendung zu finden.

Die Erfahrung und die apparative Ausstattung lassen sich jedoch auch für die Untersuchung spezieller Güter nutzen. So widmete sich beispielsweise die Mechanisch-Technische Versuchsanstalt nach Gründung der „Abteilung P“ im späten 19. Jahrhundert der Untersuchung von industriell gefertigtem Papier.¹ Grund dafür war der massenhafte Zerfall des Papiers, dessen Ursache in der Verarbeitung von Holzschliff als Rohstoff zu suchen war. Aus der Vorgabe, mechanische Stabilität, gute Beschreibbarkeit und dauerhafte Haltbarkeit zu gewährleisten, die in den achtziger Jahren des 19. Jahrhunderts formuliert wurde, entwickelte sich mit den Jahren eine fundierte Expertise, die nicht nur für die Prüfung der Massenware Papier eingesetzt wurde, sondern auch für gezielte Untersuchungen an einzelnen, kulturell bedeutsamen Artefakten Verwendung fand – so beispielsweise bei der Untersuchung der

„Hitler-Tagebücher“², die sogenannte „Sinfonia in E“ von Franz Schubert³ oder den Textfragmenten des „Faust II“ von Johann Wolfgang von Goethe⁴.

Der Einsatz hoch entwickelter Technologien in der Materialanalyse von Kunst- und Kulturgut lässt sich an der BAM auch für viele andere Materialien, wie Holz, Glas, Keramik oder Metall aufzeigen. Zahlreiche Forschungsvorhaben und Prüfberichte dokumentieren Echtheitsprüfungen, archäometrische Untersuchungen zu Herstellungsverfahren oder die Aufdeckung von Alterungs- und Schädigungsmechanismen. Eine besondere Bedeutung kommt hier der Baudenkmalpflege, dem Erhalt technischer Funktionsbauten wie Brücken, Bahnhöfen und Brücken, sowie kulturell bedeutsamen Bauwerken wie Kirchen- und Museumsbauten zu. Dieser Beitrag möchte anhand einiger prominenter Beispiele herausarbeiten, wie weit sich die BAM der Erforschung, dem Verständnis und damit dem Erhalt des kulturellen Erbes gewidmet hat und damit die enge Verzahnung zwischen Materialwissenschaften und naturwissenschaftlicher Analyse von Kunst- und Kulturgut unterstreichen.

Ich möchte mich bereits an dieser Stelle bei allen Kolleginnen und Kollegen bedanken, über deren Arbeit ich hier schreibe und gleichzeitig um Verständnis bitten, dass ich in diesem Beitrag nur eine Auswahl ihrer vielen Aktivitäten präsentiere.

¹ Ruske 1996, S. 79.

² Franke 1983.

³ Franke und Griebenow 1985.

⁴ Brüning und Hahn 2017.

1. Einführung

Wann die erste materialwissenschaftliche Analyse an einem kulturellen Artefakt innerhalb der letzten 150 Jahre stattfand, lässt sich selbstverständlich nicht genau ermitteln. Schaut man auf die Historie der Forschungsvorhaben, lassen sich zwei wichtige, zeitliche Marken benennen, die Wiedereröffnung des Rathgen-Forschungslabors im Jahre 1975 als Bestandteil der Stiftung Preußischer Kulturbesitz sowie die „Wiederentdeckung“ der „historischen“ Mitte Berlins in den 1990er Jahren.

Das Rathgen-Forschungslabor wurde im Jahre 1888 als „Chemisches Laboratorium der Königlichen Museen“ mit dem Chemiker Friedrich Rathgen als erstem Direktor gegründet. Es gilt allgemein als das älteste Museumslabor, welches sich der Konservierung und Analyse historischer Objekte widmet. Nachdem das Labor um 1948 aus der Museumslandschaft verschwunden war, wurde es 1975 aus Mitteln der Stiftung Volkswagenwerk als Rathgen-Forschungslabor wieder eröffnet.

Die materialwissenschaftliche Charakterisierung eines kulturellen Artefakts – heute auch als „archäometrische Analyse“ bezeichnet – setzt grundsätzlich die konkrete Fragestellung nach Alter, Provenienz, Autorenschaft oder dem Erhaltungszustand eines Artefaktes voraus. Erst diese konkreten Fragen rechtfertigen die teils aufwendigen naturwissenschaftlichen Analysen. Sie sind nicht einfach nur „l'art pour l'art“ und dienen nicht dem reinen Selbstzweck. Und so waren und sind es im Wesentlichen die Berliner Museen und die Berliner Baudenkmalpflege, die entsprechende Fragen generieren und nach Antworten suchen. Daneben wenden sich aber auch Privatpersonen, Journalisten oder öffentliche, „fachfremde“ Institutionen an die BAM – wie im Falle einer spektakulären „Rembrandtkopie“ oder der bereits genannten „Hitler-Tagebücher“.

Neben der Formulierung der „richtigen“ Frage spielt das grundsätzliche Wissen über Materialien und geeignete Analyseverfahren eine wichtige Rolle. Hier kann die BAM auf eine lange Geschichte zurückblicken, die mit der Gründung der Königlichen Versuchsanstalten im Jahre 1871 beginnt. Walter Ruske beschreibt in der Chronik zum 125. Jubiläum der BAM detailliert die Entstehung dieser

Versuchsanstalten und erläutert deren Bindung zu der aufstrebenden Eisen- und Maschinenindustrie sowie dem gerade entstehenden, wichtigen Eisenbahnknotenpunkt Berlin⁵.

Als erste der drei Institutionen ist die „Mechanisch-technische Versuchsanstalt“ zu nennen, deren materialwissenschaftlichen Prüfungen hauptsächlich den Werkstoffen Stahl und Eisen galten. Hier leistete Adolf Martens „Pionierarbeit“⁶ bei der Durchführung metallographischer Untersuchungen mit der Auflichtmikroskopie, in dem er ein eigens für die Untersuchungen angefertigtes Mikroskop weitergehenden Verbesserungen unterzog und sich mit wachsender Begeisterung mikroskopischer Analysen an Metallen widmete. Die ersten mikroskopischen Untersuchungen an Damaszenerstahl wurden schon 1841 durchgeführt. Als eigentlicher Begründer der Metallmikroskopie gilt jedoch Henry Clifton Sorby, der im Jahre 1864 über mikroskopische Untersuchungen von Strukturen berichtete, die beim Ätzen von polierten Stahlflächen auftreten und entsprechende mikrophotographische Aufnahmen veröffentlichte.

Bei der zweiten Institution handelte es sich um die „Prüfungsstation für Baumaterialien“. Diese hatte nur bis 1895 Bestand und wurde dann als „Abteilung für Baumaterialprüfung“ in die „Mechanisch-technische Versuchsanstalt“ integriert. Die dort durchgeführten materialwissenschaftlichen Untersuchungen fokussierten im Wesentlichen auf die Prüfung der damaligen Zementfabrikation.

Als dritte Institution wurde die „Chemisch-technische Versuchsanstalt“ gegründet⁷. Auch hier bildeten analytisch-chemische Untersuchungen zu Eisen, Stählen und weiteren Metallen zunächst den Hauptanteil; wie beispielsweise die Bestimmung von Kohlenstoff und Mangan in Eisen, Untersuchungen zur Chemie des Bessemer-Prozesses⁸, Untersuchungen zur Entphosphorung von Eisen und der Korrosion von Kesselblechen, sowie analytische Verfahren zur Trennung von Kupfer und Bismut bzw. Kupfer und Antimon, und die Ermittlung des Bleigehaltes in Messing.⁹

⁵ Ruske 1996, S. 59.

⁶ Ruske 1996, S. 84.

⁷ Vorgängerinstitution ist die Bergakademie, welche 1770 auf Anweisung Friedrich II. gegründet worden war. Diese beinhaltete bereits ein erstes „Probier-Laboratorium“ und ein „Mineralien-Kabinett“. In: Ruske, 1996, S. 91.

⁸ Es handelt sich um ein Verfahren zur Stahlerzeugung, welches heute nicht mehr durchgeführt wird.

⁹ Ruske 1996, S. 94.

Die Aufgaben der „Chemisch-technische Versuchsanstalt“ wurden dann mit der Wasseranalyse¹⁰ und der Untersuchung von organischen Stoffen erweitert. Hierzu zählten Asphalte, Öle, Fette und Seifen; weiterhin die Zündsicherheit von Streichhölzern sowie die Verkehrssicherheit von Explosivstoffen. Parallel zur Einrichtung der bereits erwähnten „Abteilung P“ für die Papierprüfung an der „Mechanisch-Technischen Versuchsanstalt“ wurde an der „Chemisch-technische Versuchsanstalt“

im Jahre 1884 eine Abteilung für Tintenprüfung geschaffen, die die Grundlage für die Entwicklung der „Grundsätze für die amtliche Tintenprüfung“¹¹ lieferte.

Durch die 1886 erfolgte Gründung einer „Abteilung zur Herstellung von Schliffen für mikroskopische Untersuchungen“ entstand eine Konkurrenz zur „Mechanisch-Technischen Versuchsanstalt“ und den dort beheimateten, metallographischen Un-

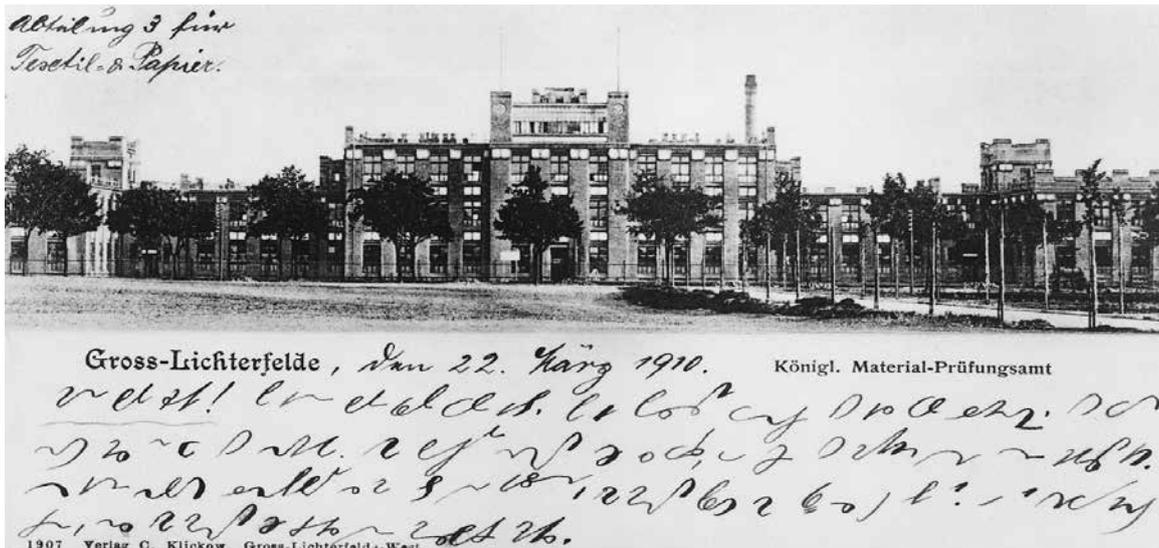


Abb. 1: Das Königliche Materialprüfungsamt auf einer Postkarte aus dem Jahr 1907.

tersuchungen.

Im Jahre 1898 wurden die Versuchsanstalten zum „Königlichen Materialprüfungsamt“ mit den beiden Bereichen mechanische und chemische „Abteilungsbetriebe“ zusammengefasst¹². 1904 waren dann die Abteilungen „Metallprüfung“, „Baumaterialprüfung“ und „Papierprüfung“ den mechanischen „Abteilungsbetrieben“, die Abteilungen „Metallographie“, „Allgemeine Chemie“ und „Ölprüfung“ den chemischen „Abteilungsbetrieben“ zugeordnet. Diese Struktur zeigt die damaligen Schwerpunkte des Königlichen Materialprüfungsamtes¹³.

In den darauffolgenden Jahren wurde diese immer wieder neuen Bedürfnissen angepasst und erweitert. Schon damals dokumentierte sie die Bandbreite des Prüfungsamtes und die Vielfältigkeit analytischer Verfahren, deren Grundprinzipien auch heute für die Untersuchung von Kunst- und Kulturgut Ver-

wendung finden.

Neben zahlreichen Einzelpublikationen wurden die materialwissenschaftlichen Untersuchungen der BAM an Kunst- und Kulturgut zusammengefasst und in zwei Büchern veröffentlicht:

„Was ist falsch am falschen Rembrandt und wie hart ist Damaszener Stahl? Wie man mit Technik Kunst erforscht, prüft und erhält“¹⁴

„Was ist falsch am falschen Rembrandt? Mit High-Tech den Rätseln der Kunstgeschichte auf der Spur“¹⁵

Sie skizzieren die Vielfältigkeit der an der BAM durchgeführten Projekte. Die nachfolgende Gliederung der einzelnen Vorhaben in fünf Bereiche orientiert sich an der zweiten Publikation von 2011. Viele der bereits dort publizierten Themen werden in diesen Aufsatz zitiert und gekürzt wiedergeben.

¹⁰ Hierzu zählten die Begutachtung von Trink- und Mineralwasser, sowie Verfahren zur Säuberung industrieller Abwässer.

¹¹ Grundsätze für amtliche Tintenprüfung vom 1.8.1888. Mitt. kgl. techn. Versuchsanstalten [Berlin] 6 (1888), S. 119-120.

¹² Erste Pläne dazu hatte es bereits im Jahre 1876 gegeben, Ruske 1996, S. 111.

¹³ Bereits ein Jahr später, 1905 wurde die „Abteilung Papierprüfung“ zur „Abteilung für papier- und textiltechnische Prüfungen“ erweitert. In: Ruske 1996, S. 123.

¹⁴ H. Czichos, Was ist falsch am falschen Rembrandt und wie hart ist Damaszener Stahl? Wie man mit Technik Kunst erforscht, prüft und erhält, Nicolaische Verlagsbuchhandlung GmbH, Berlin, 2002.

¹⁵ O. Hahn und H. Czichos, Was ist falsch am falschen Rembrandt? Mit High-Tech den Rätseln der Kunstgeschichte auf der Spur, Carl Hanser Verlag München, 2011.

2. Historische Herstellungstechniken von Kunstwerken

Die ersten fünf Fallbeispiele – es handelt sich um Forschungen zu griechischen und römischen Bronzen, zu Damaszener Stahl, zu chinesischem Seidengewebe, zur Produktion von Farbmitteln sowie zum Aufbau historischer Gemälde – lassen sich unter dem Begriff „Historische Herstellungstechniken“ zusammenfassen. Den Untersuchungen von Gemälden mit radiografischen Verfahren ist ein separater Aufsatz gewidmet.¹⁶ Warum wurde für

ein bestimmtes Artefakt ein bestimmtes Material oder eine Kombination von Materialien verwendet? Wie – also in welcher Form – wurde es verwendet? Es sind nicht nur kulturhistorische Fragestellungen nach Werkstatt, Alter und Künstler, die durch die Rekonstruktion der Herstellungstechnik beantwortet werden könnten, auch für den konservatorischen Erhalt eines Kunstwerks ist es bedeutsam, dessen Entstehung zu kennen.

2.1 Griechische und römische Bronzen¹⁷

Drei bedeutende Bronzen wurden im Jahre 2000 auf dem Messplatz für Computertomographie der BAM untersucht. Bei diesen handelte es sich um den *Jüngling von Salamis* aus der Berliner Antikensammlung, den *Idolino* aus dem Archäologischen Museum in Florenz und die sogenannte *Getty-Bronze* aus dem J. Paul Getty Museum in Malibu. Die Untersuchungen sollten neue Ergebnisse über den inneren Aufbau der Statuen generieren, um weitere Erkenntnisse über den frühhellenistischen und klassizistischen Bronzeguss, sowie über spätere Ergänzungen zu gewinnen. Das Gießen lebensgroßer Bronzefiguren durch den Hohl-guss, das bis heute übliche Guss-

verfahren, scheint erstmals durch Künstler von den griechischen Inseln Mitte des 6. Jahrhunderts v.u.Z. ausgeführt worden zu sein. Ab Anfang des 5. Jahrhunderts gelang es dann, das Modell negativ abzuformen, aus den Formen einzelne Stücke in Bronze zu gießen und diese zusammen zu löten. In der römischen Antike wurde die Bronzekunst durch den häufig nur millimeterstarken Dünnguss technisch perfektioniert. Da die griechischen Bronzen über die Jahrhunderte dunkel geworden waren, wurden die römischen Bronzen – sofern man sie nicht vergoldete – gleich mit einer schwarzen Patina überzogen.



Abb. 2.1: Die drei Bronzen in der Rotunde des Alten Museums: die *Getty-Bronze* (links), der *Idolino* (Mitte) und der *Jüngling von Salamis* (rechts), im Hintergrund römische Kopien griechischer Götterfiguren, Foto: SMB.

¹⁶ S. Hohendorf, K. Mösl, K. Krainer, B. Redmer, M. Grunwald, A. Waske, Radiografische Untersuchung von Gemälden der Alten Nationalgalerie Berlin.

¹⁷ Hahn und Czichos 2011: 12-22.

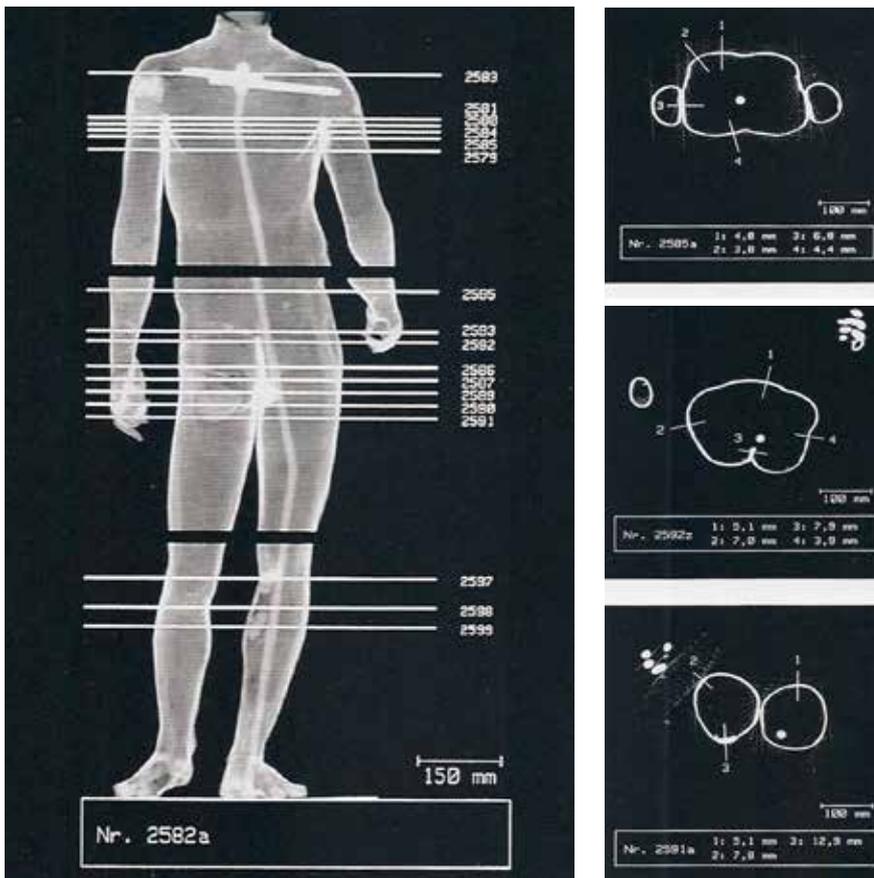


Abb. 2.2: Wandstärkenberechnung beim *Jüngling von Salamis*. CT-Schattenbild und drei CT-Querschnittsbilder aus den Bereichen der Brust, der Hüfte und der Oberschenkel. Auf dem Schattenbild sind die Stellen gekennzeichnet, an denen CT-Querschnittsbilder aufgenommen wurden.

Der Bronzeguss in der Renaissance zeichnet sich durch dickere Wandstärken der Hohlplastiken aus. Die Epochenzugehörigkeit der Bronzefiguren und ihre Herstellungsweise lassen sich jedoch mit bloßem Auge nicht erkennen. Erste Untersuchungen am *Jüngling von Salamis* aus dem Jahr 1987 ergaben Wandstärken des Gusses zwischen 3,9 und 5,1 Millimeter, mit niedrigeren Werten an Einlagestellen und höheren an Lot- und Fügstellen. Der *Jüngling von Salamis* war also mit der Technik des Dünnwandgusses geschaffen worden und lässt sich damit zweifelsfrei der römischen Zeit zuordnen. Weiterhin konnte auch der verbindungstechnische Aufbau der gesamten Statue rekonstruiert werden. Sie war aus elf separat gegossenen Teilen hergestellt worden.¹⁸

Analoge Untersuchungen wurden dann am *Idolino* vorgenommen. Die antike Knabenstatue war 1530 in zerbrochenem Zustand im mittelitalienischen Pesaro gefunden worden. Schon bald wurde sie mit den damaligen Techniken restauriert und erhielt ein prächtiges Renaissance-Fundament. Als die Statue

1630 nach Florenz kam, wurde sie dort bereits als „Idol“ bezeichnet. Man sah in ihr ein grandioses Beispiel griechischer Kunst; Körperbau, Kopf und Haar schienen gar auf den klassischen Bildhauer Polyklet zu verweisen. Für Johann Joachim Winckelmann war der *Idolino* im 18. Jahrhundert eine der schönsten aus der griechischen Antike erhaltenen Statuen. Zwei Jahrhunderte später ergaben allerdings detaillierte Formanalysen, dass die Bronzefigur dem römischen Klassizismus des 1. Jahrhunderts v. u. Z. zuzuordnen ist. Es stellte sich heraus, dass der *Idolino* ursprünglich in einer römischen Villa gestanden hatte – einen Serviertisch balancierend und mit bronzenen Weinranken in der Hand, die inzwischen auch wiederentdeckt worden waren.

Zudem zeigten neue radiographische Untersuchungen in Florenz, dass der *Idolino* nach seiner Entdeckung 1530 nicht nur restauriert und zusammengesetzt, sondern auch ergänzt worden war. Die Statue würde demzufolge nicht nur der griechischen Antike (im Vorbild der Gestalt) und der römischen Antike (in der Ausführung von Kopf

¹⁸ Göbbels 1996.



Abb. 2.3: Der *Idolino* auf dem Messplatz für Computertomographie der BAM.

und Körper), sondern in der Zusammensetzung und Ergänzung auch der Renaissance zuzurechnen sein. Die computertomographischen Untersuchungen bestätigten diese Hypothese.

Auch die *Getty-Bronze* war 1972 in Italien gefunden worden. Über den deutschen Kunsthandel gelangte die Statue ins J. Paul Getty Museum und trägt seitdem den Namen *Getty-Bronze*. Bald nach der Bergung begann man mit der Restaurierung und den ikonologischen Untersuchungen. Der Jüngling konnte der griechischen Zeit um 300 v. u. Z. zugeordnet werden. Die Bronze stellt einen Athleten der olympischen Spiele dar, der sich den Siegerkranz aufsetzt – daher die Bezeichnung „The Victorious Youth“. Da der rechte Arm des Knaben abgebrochen war und ihm zudem beide Füße fehlten, wurde eine Metallstangen-Stützstruktur eingezogen. Radiographische Untersuchungen machten nicht nur das Metall sichtbar, sondern zeigten auch, dass die Wanddicke des Bronzegusses ungleichmäßig ist.

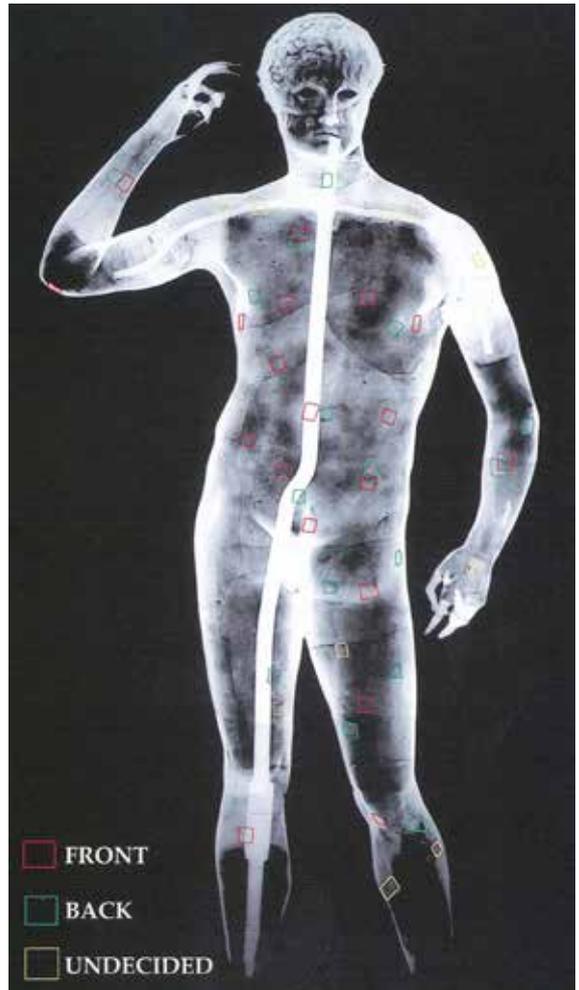


Abb. 2.4: Das Radiographiebild macht die Stützstruktur der *Getty-Bronze* sichtbar. Farblich umrandet sind die Stellen, die eine größere Wanddicke aufweisen.

Dies deutete darauf hin, dass der Künstler vor dem Abguss mit der Hand noch punktuell besondere Akzentuierungen auf dem Wachsmodell vorgenommen hatte. Vor allem im Kopfbereich sind diese sichtbar. Die Nase, Ohren und das Haar besitzen offenbar eine erheblich größere Wandstärke als der Rest des Kopfes. Wahrscheinlich ist, dass der Künstler durch die Handmodellierung das individuelle Erscheinungsbild des Athleten herausarbeiten wollte.

Mit den Untersuchungsergebnissen wurde die Entstehungsgeschichte der Bronze neu geschrieben¹⁹. Frühere Annahmen, dass der Athlet aus einem Guss ohne weitere Korrekturen gefertigt wurde, konnten widerlegt werden. Der „Victorious Youth“ zählt zu den typischen, antiken griechischen Bronzen, bei denen sowohl der Kopf bis zum Hals als auch die beiden Arme von den Schultern abwärts in separaten Arbeitsschritten gegossen, dabei vom Künstler ggf. korrigiert und erst später der gesamten Statue hinzugefügt wurden.

2.2 Damaszener Stahl²⁰

In den 1920er Jahren wurden am Ufer des Rheins zwei alte Breitschwerter entdeckt, die auf das 10. bis 11. Jahrhundert datiert wurden. Obwohl die Schwerter aufgrund ihrer optischen Erscheinung frühzeitig der Damaszener Stahlkunst zugerechnet worden waren, wurden die Stücke erst in den 1990er Jahren einer materialwissenschaftlichen Analyse unterzogen, die klären sollte, was eigentlich genau den berühmten Damaszener Stahl kennzeichnet.

Stähle sind schmiedbare Eisen-Kohlenstoff-Legierungen und in der Technik die mengenmäßig bedeutendsten, da außerordentlich vielfältig einsetzbare Konstruktionswerkstoffe. In der historischen Entwicklung hatte Eisen im Vergleich zu Bronze verschiedene Vorteile: Eisenerze, die mit einfachen Mitteln gewonnen werden konnten, waren viel leichter zugänglich als Kupfer- und Zinnvorkommen. Zudem bedurfte es keiner speziellen Legierungen, die weitere Verarbeitung erfolgte durch Schmieden. Ein Schwert aus einfachem Eisen war jedoch zu weich und konnte sich bei Waffengängen leicht verbiegen. Auf der Suche nach geeigneten Materialien für Schwerter kamen Schmiede aus Vorderasien bereits etwa 500 v. u. Z. auf die Idee, harte und weiche Stähle miteinander zu verbinden. Die so hergestellten Klingen waren sowohl hart als auch geschmeidig. Sie erhielten erst sehr viel später durch die kunstvoll geschmiedeten orientalischen Säbel des 18. Jahrhunderts den Namen Damaszener Stahlklingen - Damaskus war damals ein wichtiger Umschlagplatz für Waffen.

Heute sind zwei unterschiedliche Arten von Damaszener Stahl bekannt: Wootzdamast und Schweißdamast. Wootzdamast ist ein durch langwieriges, Seigerung genanntes Schmelzverfahren erzeugter Damaszener Stahl mit örtlich unterschiedlicher Verteilung härterer und weicherer Gefügebestandteile. Schweißdamast ist ein durch Feuerschweißen unterschiedlich harter Lagen von Stahl erzeugter Verbundstahl, bei dem durch Verwinden der verschweißten Stahllagen, durch schleifenden Abtrag und Beizen ein je nach Materialart und Schmiedetechnik charakteristisches Oberflächenmuster (Damaszierung) hervortritt.



Durch optische Nahaufnahmen konnte man die Damaszierung der beiden mittelalterlichen Breitschwerter sichtbar machen und daraufhin den Stahl als Schweißdamast identifizieren. Weiterführende Untersuchungen mittels Computertomographie und Röntgendiffraktometrie deuteten auf eine homogene Struktur des Klingenkerns hin und konnten die hohe Festigkeit in Verbindung mit der Geschmeidigkeit der Klingenoberflächen nachweisen. Die Zusammensetzung der Oberflächen wurde durch die energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) ermittelt. Es zeigte sich, dass die Damaszierung auf miteinander verschweißten phosphorreichen und -ärmeren Stählen beruht. Die Zeit- und Temperaturführung dieses Schmiedeprozesses muss offenbar sehr sorgfältig erfolgt sein.²¹

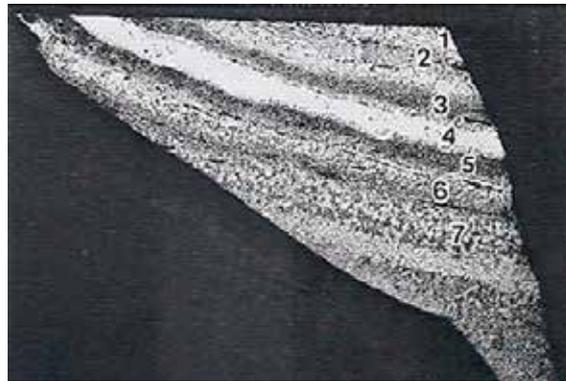


Abb. 2.6: Gefüge eines etwa vier Millimeter breiten Spans einer damaszieren Klinge. Die hellen Bereiche sind stärker phosphorhaltig und härter als die dunklen.

Die historischen Damaszener Stähle - so lassen sich die einzelnen Untersuchungen zusammenfassen - können gemäß der neueren Terminologie als Hochleistungs-Verbundstähle bezeichnet werden. Die Schmiede des Damaszener Stahls verfügten über eine hohe Präzision und haben ihr Können bis zum 18. Jahrhundert zur Meisterschaft gebracht.²² Das dabei praktizierte Konstruktionsprinzip – Grundfestigkeit durch ausreichend hartes Material an der richtigen Stelle und die kurzzeitige Belastbarkeit durch beste Oberflächengüte – ist noch heute Stand der Technik.

Abb. 2.5: Damaststruktur der beiden Damaszener Stahlklingen.

²⁰ Hahn und Czichos 2011: 22-26.

²¹ H. Kinder 2005

²² Sachse 1993.

2.3 Chinesische Seidengewebe²³

Chinesische Seidengewebe stellen eine einzigartige kulturelle Besonderheit dar. Die Herstellung von Seide und die Zucht von Seidenraupen wurden in China über Jahrtausende als Geheimnis gehütet. Die Weitergabe des Wissens war unter Androhung der Todesstrafe verboten. Erst um 550 n.u.Z. ließ Kaiser Justinian die wesentlichen Elemente der Seidenraupenzucht durch Mönche aus Indien nach Konstantinopel bringen. Zum einen waren dies die Eier von Schmetterlingen der Seidenspinner-Familie, aus denen die Seidenraupen schlüpfen, zum anderen wurde der Maulbeerbaum als Nahrungsquelle in das römische Reich gebracht. Das Wissen über die Seidenraupenzucht und die Gewinnung von Seide gelangte von Griechenland und Sizilien (Mitte des 12. Jahrhunderts) weiter über Italien, Frankreich (Anfang des 16. Jahrhunderts) und Spanien bis nach Preußen. Seidenfasern bestehen bis zu 75 % aus dem Protein Fibroin und zu etwa 25 % aus dem kautschukähnlichen Protein Sericin, welches die sehr feinen, etwa 20 Nanometer dicken Fibroinfibrillen umhüllt. Seide besitzt eine niedrige Wärmeleitfähigkeit und ist säureunempfindlich. Aufgrund ihrer besonderen mechanischen, chemischen und physikalischen Eigenschaften ist Seide ein hervorragendes Bekleidungsmaterial. Mitte der 1980er Jahre wurde die BAM vom damaligen Museum für Völkerkunde in Berlin um die materialwissenschaftliche Analyse eines chinesischen Seidengewebes gebeten. Der Stoff war

in einer Technik hergestellt worden, die auf das 16. bzw. 17. Jahrhundert zurückgeht. Die visuelle Untersuchung ließ vermuten, dass das Gewebe offenbar aus einer eher seltenen Mischung unterschiedlicher Materialien bestand.

Zunächst erbrachte die fasertechnische Analyse die Erkenntnis, dass es sich bei dem Grundgewebe tatsächlich um Seide handelt. Die lichtmikroskopische Strukturuntersuchung förderte jedoch zu Tage, dass die Vogelmotive mit 0,4 Millimeter breiten Papierstreifen in das Seidengewebe eingearbeitet worden waren. Sie umhüllen die Seidenfäden spiralförmig und bestehen - so die Faserstoffanalyse - aus Bambuszellstoff. Die Elektronenmikroskopie erbrachte den Nachweis, dass die Papiere im Bereich des Gefieders mit Blattgold beschichtet wurden, als Anlegemittel wurde Kaolin benutzt. Bei den silbrig erscheinenden Partien wurden in der Beschichtung der Papiere neben Silber auch Spuren von Eisen, Kupfer, Aluminium und Silizium nachgewiesen. Aufgrund der Alterung der Silberschicht ließ sich nicht mehr klären, ob hier Blattsilber oder Silberpulver für die Dekoration Verwendung fand. Insgesamt handelt es sich um ein aufwendiges, kostbar gearbeitetes Gewebe, das in Europa keine Entsprechung findet. Neben der Entdeckung der Technik ließen sich aus den naturwissenschaftlichen Untersuchungen wesentliche Erkenntnisse für die Restaurierung dieses besonderen Stückes gewinnen.²⁴



Abb. 2.7
Chinesisches Seidengewebe, Vogelmotiv, Ethnologisches Museum, Foto: SMB.

²³ Hahn und Czichos 2011: 26-31.

²⁴ Franke und W. Griebenow 1986.

2.4 Farbmittel - von der Antike bis zur Gegenwart²⁵

Kunstwerke beeindrucken durch ihre Farbigkeit. Die Erstellung eines Gemäldes, einer illuminierten Handschrift, einer gefassten Skulptur oder dem hier abgebildeten Farbkreis wäre ohne den Einsatz von „Farbe“ nicht denkbar. Farben bestimmen unsere Umwelt, sei es zur Dekoration, zur Färbung eines Textils oder eben zur Herstellung eines Kunstwerks.

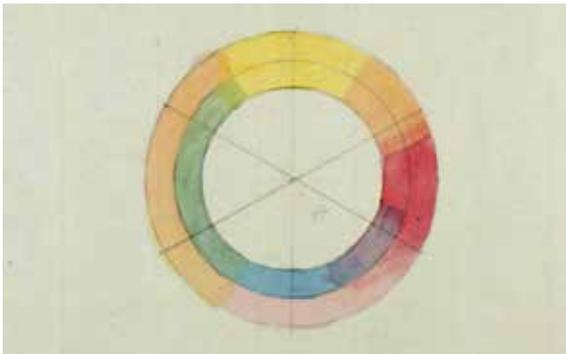


Abb. 2.8: Farbkreis Johann-Wolfgang von Goethes, Goethe Nationalmuseum, KSW, GNM-VA137, Foto: Klassik Stiftung Weimar.

Die vielfältige Gruppe der Farbmittel kann zunächst in zwei Untergruppen unterteilt werden – in die der Pigmente und die der Farbstoffe. Diese Unterscheidung ist insofern sinnvoll, da Pigmente und Farbstoffe bei der Zubereitung von Farben unterschiedliche Procedere durchlaufen. Pigmente sind

in Binde- und Lösemitteln nicht löslich und sind bei Betrachtung unter dem Mikroskop als kleine Teilchen sichtbar. Farbstoffe lösen sich und sind als individuelle Partikel nicht mehr auszumachen. Auch für die Auswahl eines geeigneten, materialwissenschaftlichen Analyseverfahrens spielt diese Unterscheidung eine Rolle.

In der Regel sind Pigmente anorganische Verbindungen, Metallsalze wie Oxide, Carbonate oder Sulfide, die anhand eines typischen Elements leicht identifiziert werden können. Neben natürlichen Pigmenten, die als Mineralien aus entsprechenden Lagerstätten gewonnen wurden, werden künstliche Pigmente seit tausenden von Jahren in allen Kulturen hergestellt. Die Zuordnung mineralischer Pigmente zu einzelnen Lagerstätten kann über die Spurenelementanalyse erfolgen.²⁶

Natürliche Farbstoffe werden aus Pflanzen, Pilzen oder Insekten erzeugt, indem die entsprechenden Teile gereinigt bzw. zerkleinert und die Farbstoffe mit geeigneten wässrigen Lösungsmitteln extrahiert bzw. fermentiert werden. Bis in die frühe Neuzeit fanden Essig, Wein und Alaunsalzlösungen als „saure“ Lösemittel; vergorener Urin, Soda- und Kalklösungen als „basische“ Lösemittel Verwendung. Die farbstoffhaltige Lösung wurde abfiltriert und entweder getrocknet oder als sogenannter Lack mit einer Beize²⁷ oder durch Zugabe eines Substrates²⁸ stabilisiert. Seit dem Beginn der Teerfarbenchemie



Abb. 2.9: Auswahl mineralischer Pigmente, Foto: Jochen Schlüter, Centrum für Naturkunde (CeNak), Hamburg

²⁵ Hahn und Czichos 2011: 32-49.

²⁶ Nöller et al. 2019

²⁷ Metallsalze, wie beispielsweise Alaun, waren wichtige Bestandteile im Färbeprozess. Die mehrwertigen Metallionen „komplexieren“ den Farbstoff und stabilisieren ihn dadurch oder binden ihn an die Textilfaser.

²⁸ Als Substrate dienen „weiße“ Pigmente wie Kreide oder Bleiweiß.



Abb. 2.10:
Auswahl
organischer
Farbstoffe

Mitte des 19. Jahrhunderts ist eine Vielzahl synthetischer organischer Farbstoffe (und Pigmente) verfügbar. Zahlreiche Quellen berichten bereits seit der Antike über die Gewinnung und Herstellung von Farben²⁹, beispielhaft seien hier die Naturgeschichte des Gaius Plinius Secundus³⁰, die Rezeptsammlung der Mappae Clavicula³¹ und der kunsttechnologische Traktat des Theophilus Presbyter³² genannt. Waren die früh- und hochmittelalterlichen Rezeptsammlungen noch in Latein verfasst, wurden ab dem 14. Jahrhundert immer mehr technologische Traktate in den Volkssprachen geschrieben³³. Das große Interesse an solchen Sammlungen spiegelt sich in der raschen Übernahme der Traktate in

den Buchdruck. Das 1549 erstmalig erschienene Illuminierbuch des Valentin Boltz von Ruffach war sicherlich das bekannteste der ab dem 16. Jahrhundert entstandenen Rezeptbücher.³⁴

Über die Jahrhunderte änderten sich die Rezepturen für die Gewinnung dieser Farbmittel nur wenig. Erst das 19. Jahrhundert markiert den Beginn der synthetischen Farbstoffentwicklung. Friedlieb Ferdinand Runge gelang es 1834, Substanzen wie Phenol und Anilin aus Teer zu isolieren. August Wilhelm Hofmann entdeckte die Umwandlung von Nitrobenzol zu Anilin mit Zink und Salzsäure. Und schließlich erfolgte im Jahre 1865 durch Kekulé von Stradonitz die Strukturaufklärung von Benzol. Die Grundsteine für die Entwicklung der sogenannten Teerfarbstoffe waren gelegt. Mit der Entdeckung des Mauvein-Farbstoffs im Jahre 1856 gefolgt von Fuchsin 1858 und Phenolphthalein 1871 begann die industrielle Produktion von Farbmitteln, die bis heute hergestellt werden.



In der BAM wurden in den letzten Jahrzehnten immer wieder Untersuchungen zu Farbmitteln durchgeführt. Die zumeist nicht-invasiven Untersuchungen beinhalten neben der Mikroskopie die Röntgenfluoreszenzanalyse zur Bestimmung der Elementzusammensetzung, schwingungsspektroskopische Verfahren zur Aufklärung molekularer Strukturen, bildgebende Verfahren und, seltener auch kristallographische und chromatographische Techniken.

Abb. 2.11: Titelbild des Illuminierbuches, 1549.

²⁹ Fuchs und Oltrogge 1998.

³⁰ Das im 1. Jahrhundert entstandene Manuskript kann wohl als erste systematische Enzyklopädie aufgefasst werden.

³¹ Das älteste Manuskript der Sammlung wurde wohl im 8. Jahrhundert verfasst.

³² Entstehung vermutlich Anfang des 12. Jahrhunderts in Nordwestdeutschland.

³³ Deutschsprachige Texte sind z.B. das Straßburger Manuskript (15. Jht.), das Trierer Malerbuch (2. Hälfte des 15. Jhr.), das Colmarer Kunstbuch (1478), das Prager Malerbuch (1477) und der Liber illuministarum (Tegernsee, 1460 bis 1530).

³⁴ Oltrogge und Hahn 1999.

Die beiden nachfolgend gezeigten Blätter zu *St. Peter und St. Johannes heilen einen Lahmen an der Türe des Tempels* aus der *Großen Passion Dürers* wurden augenscheinlich mit verschiedenen Farbmitteln koloriert. Neben der schwarz gehaltenen Signatur Albrecht Dürers findet sich im linken Blatt zusätzlich das goldene Monogramm GM über der Jahreszahl 1508.

Es erscheint merkwürdig, dass Graphiken in der Renaissance auch koloriert wurden – hatte sich die Zeichnung in dieser Zeit doch gerade erst als eigenständige Kunstgattung etabliert. Darüber hinaus wurde gerade Albrecht Dürer eine „meisterlichen Linienschraffur“ attestiert, aufgrund derer eine derart malerische Wirkung erzielt wurde, so dass auf eine Kolorierung verzichtet werden konnte.³⁵ Dennoch existieren farbig gestaltete Blätter, deren Kolorierung so zart ausgeführt wurde, dass die originale Zeichnung sichtbar hindurch scheint.



Abb. 2.12: Albrecht Dürer, *Peter und Johannes heilen einen Lahmen*, Berlin, Kupferstichkabinett. © bpk, Kupferstichkabinett, SMB, Foto: Christa Begall.

Die naturwissenschaftliche Analyse ergab, dass das linke Blatt im 16. Jahrhundert koloriert wurde. Die Palette der Farbmittel umfasst künstliche und mineralische Pigmente, deren Verwendung zu dieser Zeit üblich war. Zu den künstlich hergestellten Pigmenten zählen Bleiweiß, Zinnober und Mennige. Die mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse detektierten Spurenelemente wie Silizium, Titan oder Barium verweisen auf die mineralische Herkunft der weiteren Pigmente wie Azurit und Malachit, und schließlich roter und gelber Ocker. Tatsächlich steht das Monogramm GM für den Koloristen Georg Mack der Ältere, dessen Tätigkeit in Nürnberg zwischen 1556 und 1601 überliefert ist. Das rechte Blatt wurde erst im 19. Jahrhundert koloriert.

Dies dokumentiert sich an der Verwendung von Zinkweiß und insbesondere Chromgrün, beides Pigmente, die erst ab dem ersten Drittel des 19. Jahrhunderts hergestellt wurden.³⁶



Abb. 2.13: Albrecht Dürer, *Peter und Johannes heilen einen Lahmen*, Berlin, Kupferstichkabinett. © bpk, Kupferstichkabinett, SMB, Foto: Volker-H. Schneider.

³⁵ Bereits Erasmus von Rotterdam pries in seinen „Dialogen“ (1528) die künstlerische Kraft des graphischen Werks Albrecht Dürers, das ganz ohne farbliche Gestaltung auskäme.

³⁶ Hahn et al. 2004.

Weitere Forschungsvorhaben zu Herstellungstechniken von Farben bzw. Farbmitteln hatten insbesondere außereuropäische Produktionsstätten im Fokus. So widmete sich das Forschungsvorhaben „Materialanalytische und kulturhistorische Untersuchungen von kolonial-zeitlichen Handschriften aus Mexiko in Berlin und Krakau“ zusammen mit der Staatsbibliothek zu Berlin der wissenschaftlichen Erschließung der sogenannten „Manuscripta Americana“, überwiegend kolonialzeitlichen Codices des 16. bis 18. Jahrhunderts aus Mittelamerika. Mithilfe der Farbmittelanalyse sollte hier die Zugehörigkeit einzelner Manuskriptfragmente zueinander bestätigt werden³⁷. Das Vorhaben lieferte zudem wichtige Erkenntnisse über die lokale Farbmittelproduktion.

Im Rahmen des Forschungsvorhabens „Das Schreibmaterial der Seidenstraßenkulturen in Turfan - Analyse von Tuschen und Pigmenten“ wurden alttürkische und iranische Manuskriptfragmente, sowie Sanskrit- und tocharische Fragmente aus den Beständen der Berlin-Brandenburgischen Akademie der Wissenschaften untersucht.

Die Analyse der roten Auszeichnungstuschen bestätigte die Erwartung, dass signifikante Unterschiede in der Zubereitung und Verwendung verschiedener verfügbarer Rohstoffe bei der Farberstellung existieren, und nicht nur Zinnober als alleiniges Pigment Verwendung fand³⁸. Die Untersuchung einzelner, illuminierter Fragmente offenbarte Einblicke in die Materialität der Miniaturen³⁹.

Farbmittel spielen nicht nur bei der Erforschung historischer Herstellungstechniken eine wichtige Rolle. So werden im nächsten Abschnitt „Spurensuche“ die Farbmittel der Hinterglasmalerei aus dem späten Mittelalter und der frühen Neuzeit den Werken der „Klassischen Moderne“ gegenübergestellt, um die Kontinuität und den Wandel innerhalb der Technik der „kalten“ Malerei auf Glas aufzuzeigen. Die Möglichkeit, mithilfe der Analyse von Pigmenten auch Kopien oder Fälschungen aufzudecken, wird im Abschnitt zur „Authentizität von kulturellen Artefakten“ anhand des bereits genannten Rembrandt Selbstportraits diskutiert.

3. Spurensuche in der Kulturgeschichte

Die Auswahl der Materialien dokumentiert die Herstellungstechnik eines Kunstwerks. Der tiefere Blick in die chemische Zusammensetzung offenbart möglicherweise Erkenntnisse, die über die Herstellungstechnik weit hinausgehen. Diese Spuren können Hinweise geben auf die Provenienz, d. h. den Entstehungsort eines Objekts, oder die Provenienz der Rohstoffe, die zur Fertigung eines Kunstwerks verwendet wurden. Weiterhin erzählen sie die Geschichte von Veränderungen, Ergänzungen oder vielleicht Reparaturen, denen die Objekte unterworfen wurden; in einigen Fällen können sie auch Anhaltspunkte für das Alter eines Kunstwerks vermitteln. Bei diesen Spuren handelt es sich oftmals um Verunreinigungen, die dem Herstellungsprozess nicht primär zuzuordnen, jedoch eng mit ihm verknüpft sind.

Einige sehr prominente Stücke wurden dieser Fährten- und Spurensuche unterzogen, so beispielsweise die Himmelscheibe von Nebra oder die Silberstiftzeichnungen Albrecht Dürers. Diesen und weiteren Forschungen zu Gold und Edelmetallen widmet sich detailliert der Beitrag von Radtke et al.⁴⁰ in diesem Heft.

Auch die Forschungsarbeiten zu den Schriftrollen vom Toten Meer sind in einem separaten Aufsatz zusammengefasst⁴¹. Die in diesem Beitrag präsentierten Studien zu Eisengallustinten Johann Sebastian Bachs oder Georg Büchners ermöglichen einen neuen Blick auf ein „klassisches“ Schreibmaterial.

Forschungen zur Hinterglasmalerei vermitteln Einblicke in die Werkstattpraxis „historischer“ und „moderner“ Kaltmalerei auf Glas.

³⁷ Nöller et al. 2019.

³⁸ Durkin-Meisterernst 2016.

³⁹ Nöller und Hahn 2016

⁴⁰ M. Radtke, A. Buzanich, U. Reinholz, Das goldene Zeitalter war damals – 20 Jahre Analyse von Gold mit Synchrotronstrahlung an der BAMline.

⁴¹ I. Rabin, Die Schriftrollen vom Toten Meer – 15 Jahre materialwissenschaftliche Forschung an der BAM.

3.1 Historische Eisengallustinten⁴²

Neben den verschiedenen Stiften und Kreiden sind es die Eisengallustinten, welche die schwarze bis bräunliche Farbpalette vieler Zeichnungen und historischer Manuskripte dominieren. Die Ursprünge für den Gebrauch eines Gemischs von Eisensalzen mit Gerbstoffen zur Herstellung einer Schreib- oder Zeichenflüssigkeit lassen sich bis in die Antike zurückverfolgen. Auch wenn fast ausschließlich die seit dem dritten Jahrtausend vor Christus bekannten Rußtuschen verwendet wurden, scheint die färbende Wirkung des Eisengallatkomplexes schon lange bekannt gewesen zu sein.

Eisengallustinten werden durch Mischen von natürlichem Eisenvitriol mit Gallapfelextrakten hergestellt. Eisen(II)sulfat⁴³ ist die am häufigsten genannte Eisen liefernde Zutat in Tintenrezepturen. In mittelalterlichen Schriften werden jedoch auch andere, aus antiken Quellen abgeleitete Namen wie „atramentum“ und „chalcantum“ verwendet. Die krankhaften Bildungen an Blattknospen, Blättern und Früchten verschiedener Eichenarten, hervorgerufen durch die Eiablage von Schlupfwespen, werden als Galläpfel (Gallusäpfel) bezeichnet. Sie enthalten Gallussäure und weitere verschiedene Gerbstoffe in unterschiedlichen Mengen.



Abb. 3.1: Eisengallustinte.

Bei der Mischung von Eisen(II)sulfat mit Gallussäure entsteht zunächst ein löslicher, farbloser Komplex. Durch Oxidation mit dem Luftsauerstoff entsteht daraus die schwarze, schwer lösliche Eisengallatverbindung. Üblicherweise enthalten die Tinten neben weiteren organischen Materialien wie Gerbstoffen ein wasserlösliches Bindemittel, z.B. Gummi arabicum, zur Extraktion der Galläpfel werden Lösemittel wie Wasser, Wein oder Essig verwendet.⁴⁴

Aus dem Mittelalter und der Neuzeit hat sich eine große Anzahl von Rezepten zur Herstellung von Eisengallustinten erhalten, da es sich zweifelsohne um das gebräuchlichste Schreib- und Zeichenmittel in Europa handelt⁴⁵. Es sei hinzugefügt, dass die frühesten dieser Rezepturen in das 11. Jahrhundert datieren, die Zusammensetzung „früherer“ Eisengallustinten lässt sich aus materialwissenschaftlichen Studien zumindest annähernd bestimmen. Da es sich bei den Ausgangsmaterialien bis zur Industrialisierung überwiegend um natürlich vorkommende Rohstoffe handelt, weisen die Tinten materialtechnologisch eine sehr heterogene Zusammensetzung auf. Einerseits enthalten die Galläpfel unterschiedliche Mengen an Gallussäure, andererseits werden neben den Galläpfeln auch andere gerbstoffliefernde Komponenten verwendet. Das eingesetzte Vitriol besteht nicht nur aus Eisensulfat, sondern enthält meist Kupfer-, Mangan-, Aluminium- und Zinksulfat. Die materialwissenschaftliche Analyse dieser Spuren ermöglicht eine Diversifizierung des Materials – aus einer universellen Schreib- und Zeichentinte entsteht so ein individuelles Utensil, welches es ermöglicht, die Herstellungsgeschichte von Schriftgut oder Graphik zu rekonstruieren.

Diese Diversifizierung erfolgt mit dem sogenannten Fingerprint Modell, das auf der qualitativen und quantitativen Analyse der oben genannten Nebenkompenten basiert. Aufgrund der Tatsache, dass die Untersuchungen mit einer nicht-invasiven Elementanalyse – in diesem Falle der Röntgenfluoreszenzanalyse – durchgeführt wurden, sind die organischen Bestandteile der Tinten nicht zugänglich und damit exakte Quantifizierungen nicht möglich. Zur Differenzierung ist eine exakte Konzentrationsangabe der Metalle indes auch nicht immer notwendig, stattdessen reicht die Angabe von relativen Konzentrationen der Neben- oder Spurenkomponenten, bezogen auf die Hauptkomponente Eisen.⁴⁶

In der Musikabteilung der Staatsbibliothek zu Berlin wird unter der Signatur Mus. ms. Bach P 180 das Autograph der Messe h-Moll von Johann Sebastian Bach (BWV 232) aufbewahrt. Es entstand wohl zwischen August 1748 und Oktober 1749 als letztes großes Vokalwerk Bachs. Nach seinem Tod gelangte die Handschrift in den Besitz seines zweitältesten Sohnes Carl Philipp Emanuel Bach, der sich intensiv mit dem Werk seines Vaters auseinandersetzte. So machte der Musikhistoriker Friedrich Smend bereits

⁴² Hahn und Czichos 2011: 73-86.

⁴³ Aufgrund seiner Farbigkeit und seines glasartigen Aussehens als „Grüner Vitriol“ bezeichnet.

⁴⁴ Krekel 1999.

⁴⁵ Rezepte zur Herstellung von Eisengallustinten finden sich auch im bereits erwähnten „Liber illuministarum“, den Rezeptsammlungen des Theophilus Presbyter und dem Illuminierbuch des Valentin Boltz von Ruffach.

⁴⁶ Malzer et al. 2004.

in den 1950er Jahren darauf aufmerksam, dass die Partitur zahlreiche Korrekturen und Änderungen enthält, die anhand der Schriftmerkmale teils sicher Johann Sebastian Bach, teils aber auch ebenso sicher Carl Philipp Emanuel Bach zuzuschreiben sind. Darüber hinaus gab es noch weitere Änderungen, deren Zuordnung nicht möglich bzw. nach heutiger Erkenntnis falsch war.⁴⁷

Korrekturen und Ergänzungen vorgenommen, die sich in mehrere Überarbeitungsphasen unterteilen lassen.

Nicht immer führt die naturwissenschaftliche Methode zum Erfolg. Oft liegen Eintragungen dicht übereinander und lassen sich nicht mit Sicherheit „trennen“, vor allem entziehen sich all jene Stellen der Untersuchung, bei denen durch Alterung das ori-



Abb. 3.2: Die Untersuchung der *h-Moll-Messe* mittels Röntgenfluoreszenzanalyse. Foto: Staatsbibliothek Berlin, SPK, Restaurierungswerkstatt.

Die Eintragungen von Carl Philipp Emanuel Bach erfolgten über einen längeren Zeitraum. Davon zeugen nicht nur die unterschiedlichen Schriftstadien, sondern vor allem eine Anzahl von zu unterschiedlichen Zeiten genommenen Abschriften, die jeweils ein anderes Stadium der Überarbeitung repräsentieren. Der Ansatz, die Händescheidung zwischen Vater und Sohn durch eine visuelle Analyse durchzuführen, war aus verschiedenen Gründen erfolglos. Da der Sohn im eng beschriebenen Autograph des Vaters korrigierte und ergänzte, zwang ihm dies möglicherweise eine nicht „typische“ Zeichenform auf. Zudem ist die Unterscheidung von Tinten aufgrund ihrer Farben ist nur sehr bedingt möglich⁴⁸.

Die Untersuchung der Tinten mittels Röntgenfluoreszenzanalyse führte trotz der wechselvollen Geschichte der Partitur zu einer gesicherten Differenzierung von Eisengallustinten aus der Feder Johann Sebastian Bachs von denen seines Sohnes. Zunächst war es wohl Carl Philipp Emanuels Absicht, das schwer lesbare, teilweise auch unvollständige Autograph des Vaters zu verdeutlichen und in einen Zustand zu bringen, der es dann ermöglichen sollte, dem Kopisten Hering Abschriften nach diesem Manuskript herzustellen. Im weiteren Verlauf wurden

ginalen Material nicht mehr vorhanden ist. Derartige Schäden treten vermehrt an Korrekturen auf – und bei allen herausgebrochenen Stellen besteht keine Möglichkeit mehr, den Urheber, Art und Umfang einer mutmaßlichen Korrektur zu ermitteln!

Ein Text, der mit Eisengallustinten sehr unterschiedlicher Zusammensetzungen verfasst wurde, ist das Manuskript „Woyzeck“ von Georg Büchner. Für eine Edition der Marburger Büchner Ausgabe wurde die Entstehungsgeschichte rekonstruiert. Büchner begann mit der Niederschrift seines Woyzecks in Straßburg, aufgrund der politischen Verhältnisse emigrierte er in die Schweiz und vollendete dort das Manuskript. Waren diese Eckdaten bekannt, so sollte doch geklärt werden, welche der Teile in Straßburg und welche in Zürich entstanden. Das Manuskript, das heute im Goethe- und Schiller Archiv in Weimar aufbewahrt wird, ist in drei Teilen erhalten: es existiert eine Foliohandschrift, ein Quartblatt und eine Quarthandschrift. Durch den Vergleich der Tinten des Manuskriptes mit Vergleichsstücken gesicherter Provenienz konnte die Entstehungsgeschichte des Manuskriptes aufgeklärt werden: der erste Teil des „Woyzeck“, die sogenannte Foliohandschrift, entstand in Straßburg, während die beiden darauffolgenden Teile aus der Schweizer Zeit Büchners stammen.

⁴⁷ Wolf et al. 2009.

⁴⁸ Bei ihrer Herstellung sind Eisengallustinten grundsätzlich schwarz. Aufgrund von Korrosion und Alterungsphänomenen können diese aber verbräunen, eher selten treten auch gelbe, grünliche oder grau-weißliche Beläge auf. Die Ursachen liegen in der Zusammensetzung der Tinte, der Art und der Beschaffenheit des Schreibgrundes, den Lagerungsbedingungen, d. h. dem Klima, in dem das Objekt aufbewahrt wird. Restauratorische oder konservatorische Eingriffe können das Erscheinungsbild verändern. Die Menge des verschriebenen Materials, d. h. die Schichtdicke hat ebenso einen Einfluss auf das optische Erscheinungsbild.



Abb. 3.3: Der *Woyzeck*, Goethe- und Schiller-Archiv, Detail aus der Foliohandschrift. GSA 10/3,1, p. 14, Foto: Klassik Stiftung Weimar.

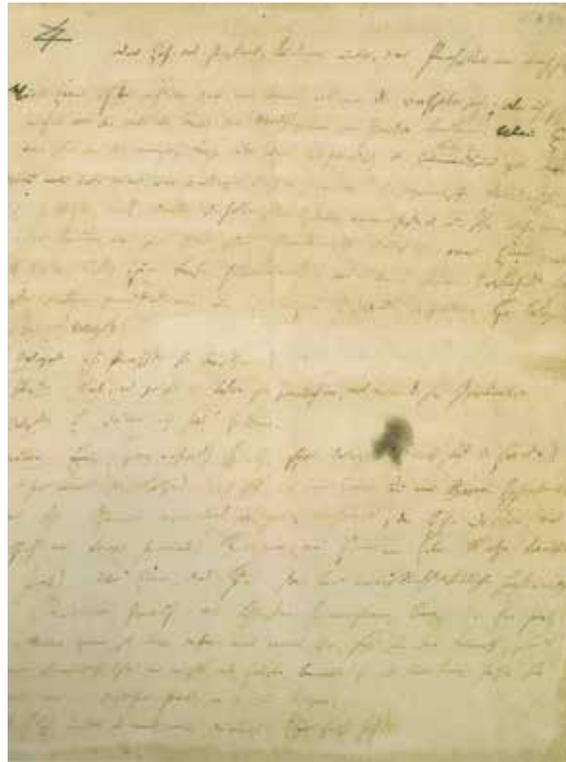


Abb. 3.4: Der *Woyzeck*, Goethe- und Schiller-Archiv, Detail des Quartblattes. GSA 10/3,1, p. 21, Foto: Klassik Stiftung Weimar.

Die Analyse der Tinten offenbarte jedoch noch weitere Details. Die Foliohandschrift, die nachweislich in Straßburg verfasst wurde, weist mehrere horizontale und vertikale Streichungen auf. Die Analysen ergaben, dass einige Streichungstinten Straßburger, andere Züricher Ursprungs sind. Die Straßburger Tinten finden sich nur bei horizontalen Streichungen, die offenbar dem direkten Schreibprozess während der Entstehung der Foliohandschrift zugeordnet werden können. Die Züricher Tinten finden sich nur bei Vertikalstreichungen. Die Erklärung für das unterschiedliche Auftreten der Tinten liegt in der Arbeitsweise Büchners. Er markierte Textteile durch waagerechte Streichung als direkt getilgt und durch senkrechte Streichung als erledigt. Die zweite vertikale Markierung nahm er in der Regel dann vor, wenn er bei der Weiterarbeit in Zürich eine ganze Szene oder doch eine größere Zahl von Textelementen der Foliohandschrift in die Quarthandschrift so übernahm, dass die frühere Szene für die Weiterarbeit erledigt war.⁴⁹

Nachfolgend wurden eine Anzahl weiterer Forschungsvorhaben zu Eisengallustinten durchgeführt. Diese widmeten sich insbesondere Briefen

und anderen Manuskripten Johann Wolfgang von Goethes. So konnten Korrekturen, Streichungen und Ergänzungen in Briefen von der originalen Handschrift Goethes separiert⁵⁰ oder die Entstehung der Handschrift III H1⁵¹ zum dritten Akt des „Faust II“ – der Helena-Dichtung – zwei getrennten Arbeitsphasen von 1800 bzw. 1825 in wesentlichen Teilen zugeordnet werden.⁵²

Mit einer Ausnahme zur Untersuchung der Erfurter Bibel aus dem 14. Jahrhundert⁵³ datierten bisherige Studien zu Eisengallustinten in Handschriften in das 18. bzw. 19. Jahrhundert. Neueste Forschungen zu Tinten aus der späten Antike und dem frühen Mittelalter lieferten bislang unbekanntes Erkenntnisse über ein, über viele Jahrhunderte verwendetes Schreibmaterial. Hier sind zunächst die sogenannten Mischtinten zu nennen, d.h. Tinten, die durch Zugabe verschiedener Metallsalze zu Rußtuschen oder durch Mischung von Eisengallustinte und Rußtusche hergestellt werden⁵⁴. Aus der Zeichnungsforschung sind derartige Mischungen bekannt, in Manuskripten werden sie erst jetzt analytisch nachgewiesen⁵⁵.

⁴⁹ Dedner et al. 2005.

⁵⁰ Hahn et al. 2004.

⁵¹ Signatur GSA 25/W 1567; vgl. Bohnenkamp 1994.

⁵² Brüning und Hahn 2017.

⁵³ Hahn et al. 2007.

⁵⁴ Brun et al. 2016.

⁵⁵ Colini et al. 2018, Cohen 2021, Nehring et al. 2021.

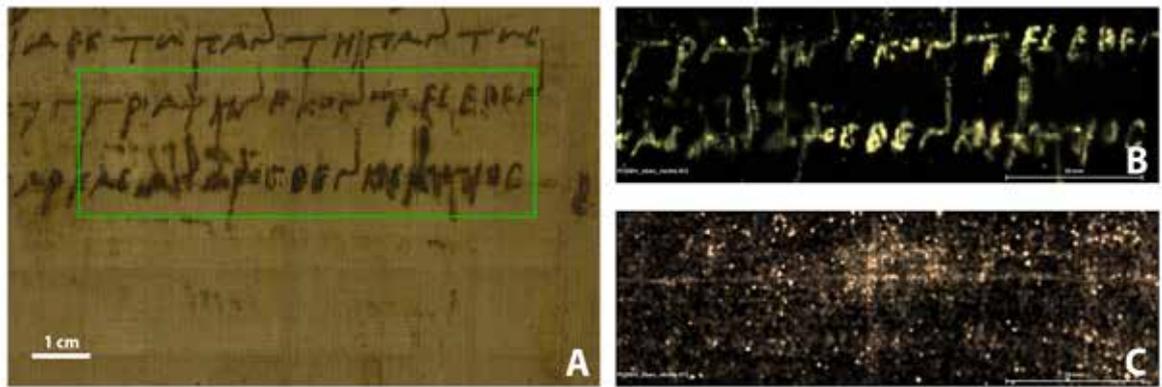


Abb. 3.5: Die RFA-Scan eines Teils von Papyrusfragments 13501, aus dem ägyptischen Museum in Berlin (datiert: 284 v. u.Z., A) Das grüne Rechteck zeigt den gescannten Bereich auf der Probe, die Elementverteilungsbilder visualisieren die entsprechenden Verteilungen von Kupfer (B) und Eisen (C). Scan-Parameter: Messung bei 50kV und 600 μ A, Verweilzeit 5 ms/Pixel, Pixelgröße 100 μ m.

Darüber hinaus stellt sich die Frage, ob ausschließlich Eisenvitriol als eisenliefernde Komponente für die Herstellung von Eisengallustinten Verwendung fand. So ist es bemerkenswert, dass nordeuropäischen Tinten im vom 9. bis in das 12. Jahrhundert neben Gerbstoffen eben nur Eisen und weitere Komponenten enthalten, die nicht vitriolischen Ursprungs sind⁵⁶. Auch bei diesen Tinten handelt es sich selbstverständlich um Eisengallustinten; die Zugabe des Eisens erfolgte jedoch auf anderem Wege. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen, „klassischen“, vitriolisch basierten Eisengallustinten werden diese zukünftig als nicht-vitriolisch basierte Eisengallustinten bezeichnet. Das Phänomen beschränkt sich nicht nur auf Schreibtinten des Mittelalters, so lassen sich auch im Werk Rembrandts beide Tintentypen nebeneinander bestimmen⁵⁷.

Nicht nur Handschriften, sondern auch Zeichnungen liegen im Forschungsinteresse archäometrischer Untersuchungen. So wurde anhand eines unbearbeiteten Bestandes der niederländischen Zeichnungen des 16. Jahrhunderts aus dem Kupferstich-Kabinett Dresden eine „Typologie der Zeichnung“ entwickelt.⁵⁸ Mittels naturwissenschaftlicher Untersuchungen wurde die Materialität⁵⁹ des Mediums „Zeichnung“ als wesentliches, bislang unberücksichtigt gebliebenes Kriterium für die Analyse von Zeichnungen und deren stilkritische Zu- und Einordnung überhaupt erst etabliert.⁶⁰

Eine Fortsetzung erfährt das Vorhaben in der kunst- und materialwissenschaftlichen Erschließung des niederländischen Zeichnungsbestandes in Weimar. Drei Sammlungsschwerpunkte wurden dabei besonders in den Blick genommen: die bedeutende Gruppe der Weimarer Rembrandt-Zeichnungen, die farbig kolorierten Zeichnungen von 1750 bis 1830 und die frühen Landschaftszeichnungen um 1600, u. a. von Jan Brueghel d. Ä., Paul Bril sowie Jodocus Momper. Die Erwerbungs-geschichte der niederländischen Zeichnungen von 1770 bis 1914 soll rekonstruiert und in eine Geschichte der Kennerschaft überführt werden – parallel zur Neufundierung der Kennerschaft heute. Das Ineinandergreifen von historischer Rekonstruktion der Sammlung unter dem Aspekt der Kennerschaft und der eigenen kunsthistorischen, wie materialgeschichtlichen Forschung war dabei dem methodischen Ansatz Johann Wolfgang Goethes geschuldet, für den das Wissen um die Geschichte der einzelnen Disziplinen die unabdingbare Voraussetzung für das eigene wissenschaftliche Tun war.⁶¹

⁵⁶ Roger und Bosc 2008; Robinet und Lecouteux 2021; Hahn et al. 2021.

⁵⁷ Ketelsen et al. 2021.

⁵⁸ Ketelsen et al. 2009.

⁵⁹ Dietz et al. 2012.

⁶⁰ T. Ketelsen, P. Kuhlmann-Hohdick und O. Hahn, Zeichnen im Zeitalter Bruegels – Die Niederländischen Zeichnungen des 16. Jhs. im Dresdner Kupferstichkabinett - Beiträge zu einer Typologie, Verlag der Buchhandlung Walther König, Köln, 2011.

⁶¹ Ketelsen 2020.

3.2 Hinterglasmalerei des Mittelalters und der Klassischen Moderne

Mit Glasmalerei assoziiert man zumeist die großartigen Kirchenfenster, die mittelalterliche Kirchen in ein mystisches Licht tauchen. Sie sind aus zahlreichen kleinen durchgefärbten oder farbig bemalten Gläsern zusammengesetzt. Doch davon soll in einem späteren Abschnitt die Rede sein.

Eine ganz andere Form der Verzierung von Glas ist die Hinterglasmalerei. Auch hier stellt Glas das Trägermaterial dar, jedoch wird in der Hinterglasmalerei die Rückseite der Glastafel mit organisch gebundenen Malfarben – ähnlich einem Tafelbild – verziert. Der wesentliche Unterschied offenbart sich in der Lichtführung: Während Glasmalereien durch ihre Transparenz ihre besondere Wirkung entfalten, werden Hinterglasbilder ausschließlich bei auffallendem Licht durch das Glas betrachtet. Der Malvorgang bei hintermalten Gläsern kann auch als „Rückwärtsmalerei“ bezeichnet werden – der Maler musste zunächst die Lichter setzen, dann folgte die eigentliche Darstellung, erst zum Schluss wurde der Hintergrund gemalt.

Die Technik, Glas „von hinten“ zu dekorieren, ist seit der Antike bekannt. Früheste Werke lassen sich

bis in minoische und späthellenistische Zeit zurückverfolgen. Schalen, Becher und Schmuckstücke wurden mit Gold, das zwischen zwei Glasschichten gelegt wurde, verziert. Aus dem 13. Jahrhundert existieren kleinformatige, hintermalte, zum Teil mit Gold hinterlegte Tafeln als Einlagen an Architekturturteilen in der Pariser Sainte Chapelle⁶² und am alten Hochaltar im Westminster Abby, London⁶³. Ab dem 15. Jahrhundert entstanden religiöse Bilder für Hausaltäre, Kusstafeln, aber auch profane Werke für Herrscherhäuser und den Hochadel. Zunehmend fanden aufwendigere Maltechniken Verwendung: anstelle von opaken Malfarben verstärkten transparente Lüsterfarben mit hinterklebten Metallfolien aus Gold, Silber oder Zinn die „Strahlkraft“ der Hinterglasbilder.⁶⁴ Ab dem 17. Jahrhundert treten eher profane Themen in den Vordergrund. Zu Beginn des 20. Jahrhunderts nahm das Interesse an den volkstümlichen hinter Glas gemalten Bildern ab, um dann im Expressionismus durch die Mitglieder der Münchner Künstlervereinigung „Der Blaue Reiter“ wiederbelebt zu werden. Bis heute fasziniert diese künstlerische Technik und findet Verwendung bei zeitgenössischen Kunstwerken.⁶⁵

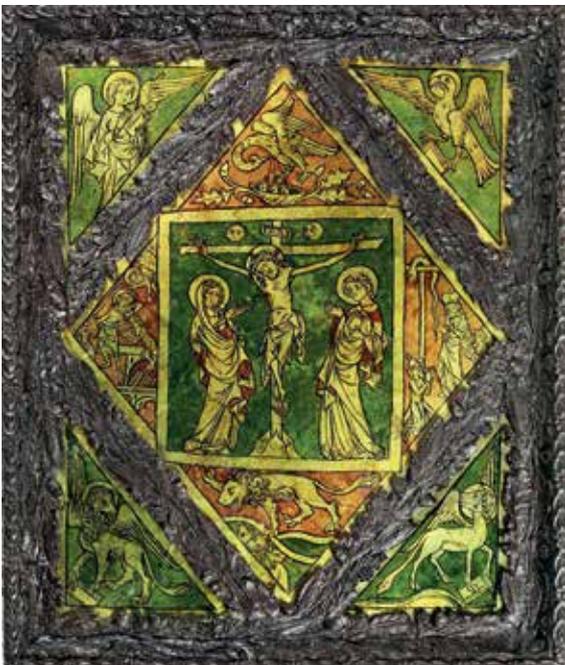


Abb. 3.6: *Die Meditationstafel*, 1330/40, Staatliches Museum Schwerin, Schloss Güstrow, Inv. Nr. G 2627, © Staatliche Schlösser Gärten und Kunstsammlungen Mecklenburg-Vorpommern, Foto: Hans-Jörg Ranz.



Abb. 3.7: *Hahn*, um 1945, Lothar Günther Buchheim, Buchheim Museum der Phantasie, Bernried, Inv. Nr. 2.00234, Foto: Simone Bretz.

⁶² Dated 1243-1248.

⁶³ Dated circa 1270/80.

⁶⁴ This, as Eglomisé designated technique reveals itself in many objects as the gestalterische element. The term Eglomisé appears in the literature for the first time in 1825 and is traced back to the designation „glomisé“ for decorated cover glasses for graphic sheets.

⁶⁵ Hahn und Czichos 2011: 67.

Drei Forschungsvorhaben widmeten sich unter Beteiligung der BAM dem Phänomen der Hinterglasmalerei. Zunächst wurden deutsche, niederländische und burgundische Hinterglasmalereien des Mittelalters kunsthistorisch und materialwissenschaftlich untersucht. Fragestellung des Vorhabens war, in welcher Form und wie weit sich die Hinterglasmalerei Technologien der beiden verwandten Kunstgattungen Glas- und Tafelmalerei bediente bzw. eine eigenständige Entwicklung nahm. Zwei weitere Vorhaben hatten die Hinterglasmalerei Heinrich Campendonks⁶⁶ sowie die „Hinterglasmalerei als Technik der Klassischen Moderne 1905-1955“ zum Gegenstand.

Aus den materialtechnologischen Untersuchungen lässt sich als wesentliche Erkenntnis die Bestätigung der Annahme ableiten, dass die Hinterglasmalerei eine Mischung aus Glas- und Tafelmalerei darstellt, die sich jedoch zu einer eigenständigen Kunstgattung entwickelt hat. Die Hinterglasmalerei des Mittelalters ist wie die Glasmalerei eine Konturenmalerei in Schwarzlot. Der Beginn des Malprozesses ähnelt stilistisch und maltechnisch der Glasmalerei. Die Konturierung wird mit Schwarzlot angelegt, die Modellierung erfolgt durch Schraffuren oder Lasuren. Nun erfolgt jedoch der Sprung von der Glas- zur Tafelmalerei: das Schwarzlot wird nicht eingebrannt, sondern stattdessen mit weiteren opaken Malfarben und mit transparenten Lüstringen vor Blattmetallen hinterlegt⁶⁷. Es lässt sich eine Entwicklung von der reinen Konturmalerei der frühen Stücke um 1330 über die Konturmalerei in Verbindung mit der Radiertechnik von etwa

1400 bis 1550 feststellen. Erst am Ende des 16. Jahrhunderts nimmt die Hinterglasmalerei Abstand von der Konturmalerei in Schwarzlot und geht in eine rein malerische Arbeitsweise mit Ölfarben über. Die Kontur dient nur noch der angerissenen Binnenzeichnung als „Hilfslinie“.⁶⁸

Die beiden nachfolgenden Forschungsvorhaben belegten, dass auch die Hinterglasmalerei des frühen 20. Jahrhunderts einerseits große Überschneidungen mit der Malerei der sogenannten „Klassischen Moderne“ aufweist; andererseits jedoch materialtechnologisch auch „eigene“ Wege geht. Die frühesten, untersuchten Hinterglasbilder wurden 1905 von Paul Klee gemalt. Dieser hatte durch den Umgang mit photographischen Glasplatten und seiner Erfahrung als Druckgraphiker einen ganz eigenen Zugang zur Hinterglasmalerei. Grundsätzlich ist der Anstoß zur Hinterglasmalerei mehr oder weniger vom Künstlerzusammenschluss um den Almanach „Der Blaue Reiter“ ausgegangen, hier spielt auch die Galerie „Der Sturm“ in Berlin eine große Rolle. Die zweite Generation der Künstler*innen, die sich nach 1918 mit der Hinterglasmalerei beschäftigten, zeigten großes Interesse am Materialexperiment, was sich deutlich an der Auswahl der Farbmittel, der Pigmente und der teils spielerischen Verwendung der Materialien niederschlägt⁶⁹. Die „Avantgarde“ grenzte sich zunehmend von der akademischen Lehre ab – und so bildeten einfache Malpappen bei den Fauves und Nabis, oder das Glas der bäuerlichen Hinterglasmalerei den idealen Malgrund, um sich künstlerisch zu entfalten.⁷⁰

4 Von der virtuellen zur materiellen Rekonstruktion

Die Wiedererschaffung verlorener Teile eines Kunstwerks oder kulturell bedeutsamen Objekts tragen zum Verständnis des Artefaktes bei und dokumentieren dessen Entstehungsgeschichte, aber auch mögliche Veränderungen, denen es unterworfen wurde. Bei der Rekonstruktion verlorener Teile des sogenannten „Neandertaler-Schädels von Le Moustier“ und der Sichtbarmachung des ursprünglichen Kopfschmuckes einer Statue der „Königin Teje“ hatte man beschlossen, den ursprünglichen, überkommenen Zustand zu erhalten. Während

es sich bei den verlorenen Teilen des Neandertaler-Schädels um einen Kriegsverlust handelt, spiegelt sich in der veränderten der Skulptur der Teje der kulturelle Wandel wider, den die Königin und damit Ihre Portraitbüste erfuhren. Als Beispiel für die materielle Rekonstruktion, die besonders im Bereich der Baudenkmalpflege Anwendung findet, sei auf den Beitrag von Kühne et al. hingewiesen, der sich ausführlich mit der Rekonstruktion der Kandelaber des Charlottenburger Tores in Berlin beschäftigt⁷¹.

⁶⁶ G. Geiger und S. Bretz, Heinrich Campendonk. Die Hinterglasbilder. Werkverzeichnis, Wienand Verlag, Köln, 2017.

⁶⁷ Hahn et al. 2009.

⁶⁸ S. Bretz, C. Hagnau, O. Hahn, H.-J. Ranz, Deutsche und niederländische Hinterglasmalerei vom Mittelalter bis zur Renaissance, Deutscher Kunstverlag, München 2016.

⁶⁹ Steger et al. 2018, Steger et al. 2019.

⁷⁰ *Hinter Glas Gemalt. Geheimnisse einer Technik*. Eine Ausstellung im Museum Penzberg – Sammlung Campendonk im Rahmen des Forschungsprojektes „Hinterglasmalerei als Technik der Klassischen Moderne 1905-1955“, N.i.Ke. Schriftenreihe des Netzwerks zur interdisziplinären Kulturguterhaltung, 2, 2021.

⁷¹ H.-C. Kühne, Die Kandelaber des Ensembles am Charlottenburger Tor.

4.1 Der Neandertaler-Schädel von Le Moustier⁷²

Im Jahre 1994 wurde die BAM um die virtuelle Rekonstruktion des Neandertaler-Schädels von Le Moustier, der sich heute im Besitz des Museums für Vor- und Frühgeschichte befindet, gebeten.

Der Schädel war 1908 zusammen mit Beinknochen sowie einem Rundschaber und einem Faustkeil aus Feuerstein im französischen Le Moustier in der Dordogne gefunden worden. Die Skelettreste wurden einem etwa 15 bis 16 Jahre alten Jungen vom Typ des späten oder „klassischen“ Neandertalers aus dem Mittelpaläolithikum zugeschrieben. Es begann eine wechselvolle Rekonstruktionsgeschichte, die mit der teilweisen Zerstörung des Le-Moustier-Skeletts durch Kriegseinwirkung 1945 ein vorläufiges Ende nahm. Nach Rückgabe des Schädels als weiterer

Teil von Museumsbeständen an die DDR gelangte er in das 1963 gegründete Museum für Ur- und Frühgeschichte.

Im Jahre 1965 wurde der stark beschädigte Neandertaler-Schädel „wiederentdeckt“ und provisorisch zusammengesetzt. Für weitere Untersuchungen im Institut für Anthropologie und Humangenetik der medizinischen Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität in Jena 1974 wurden die zusammengefügte Teile wieder separiert. 1994 entschied man sich dann für eine virtuelle, und gegen eine rein mechanische Rekonstruktion, da die dreidimensionale Mikro-Computertomographie (3D- μ CT) eine sehr hohe Prägnanz in der Darstellung erwarten ließ.⁷³



Abb. 4.1: Teile des Neandertaler-Schädels von Le Moustier, die für die Rekonstruktion zur Verfügung standen.

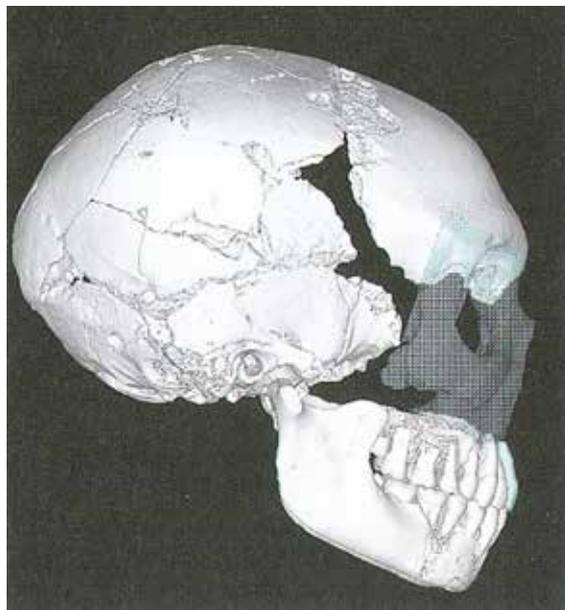


Abb. 4.2: Seitenansicht der rekonstruierten Neandertaler-Schädels.

Über die virtuelle Zusammensetzung der vorliegenden Schädelfragmente hinaus war außerdem die Rekonstruktion der Bestandteile des Schädellinneren möglich. Es wurde eine Darstellung vom Gehirn des Neandertalers erstellt, aus der sich das Volumen der Gehirnmasse abschätzen und in seiner Oberflächenstruktur wiedergeben ließ und damit Hinweise zur Evolutionsgeschichte des Menschen lieferte.⁷⁴

⁷² Hahn und Czichos 2011: 89.

⁷³ Illerhaus 1994, Thompson und Illerhaus 1998.

⁷⁴ Illerhaus und Thompson 1999

4.2 Der Ebenholz-Kopf der ägyptischen Königin Teje⁷⁵

Das Ägyptische Museum der Staatlichen Museen zu Berlin zeigt einige aus Holz gefertigte Objekte, darunter den bedeutsame Portraitkopf der Königin Teje. Nach historischer Forschung heiratete die aus bürgerlichem Geschlecht stammende Teje den ägyptischen König Amenophis III. (1402 – 1364 v. Chr.). Nach dem Tod ihres Gemahls – Teje überlebte Amenophis III. um etwa zehn Jahre – verlor sie offiziell ihre politische Stellung, jedoch übte sie am Hof ihres Sohnes Amenophis IV. (Echnaton, 1364 – 1347 v.u.Z.) und dessen Gemahlin Nofretete großen Einfluss aus.⁷⁶

Unstrittig ist, dass der 1905 in Kairo erworbene Portraitkopf die Königin Teje darstellt. Der etwa 9 cm hohe Kopf besteht aus bemaltem, mit Gold, Silber und Edelsteineinlagen verziertem Ebenholz, und wird mit einer kugeligen Haube aus dünnen Leinenschichten bedeckt.

Unter der Leinenhaube wird an der Stirn ein korrodiertes Metallteil sichtbar, im Bereich des linken Ohrs zeigt sich an einer offenen Stelle der Abdeckung ein scheibenförmiger Ohrhring aus Gold und blauem Glas.



Abb. 4.3: Computermodell der heutigen Ansicht des Kopfes aus den CT-Daten (oben), sowie zwei mögliche computertomographische Rekonstruktionen (mit silberfarbener und geschwärzter Haube) des Kopfes der Teje.



Abb. 4.4: Portraitkopf der ägyptischen Königin Teje. Aktuelle Präsentation im Neuen Museum in Berlin mit vereintem Portraitkopf und Götterkrone. © bpk - Ägyptisches Museum und Papyrussammlung, SMB, Foto: Sandra Steiß.

⁷⁵ Hahn und Czichos 2011: 93.

⁷⁶ Wildung 1999.

Bereits 1932 konnte durch Röntgenaufnahmen ein zweiter Ohrring nachgewiesen werden. Mittels computertomographischer Untersuchungen an der BAM wurde nicht nur die ursprüngliche Kopfbedeckung der Teje, sondern auch die beiden Teile, aus denen der Kopf besteht, sichtbar gemacht. Die Computertomographie offenbarte eine Haube aus Silber, weiterhin den goldenen Ohrschmuck und seitlich zwei goldene Uräus-Schlangen.⁷⁷

Die Insignien weisen auf die bedeutende Stellung Tejes an der Seite von Amenophis III. hin. Nach dem Tod Amenophis III. wurden diese unter der noch heute sichtbaren Leinenhaube verborgen und dem Portraitkopf die Götterkrone aufgesetzt. Durch entsprechende Untersuchungen konnte die ebenfalls im Ägyptischen Museum befindliche Götterkrone dem Kopf wieder zugeordnet werden.⁷⁸

5. Erhalt von Kulturgütern durch Restaurierung und Konservierung

Auch beim Erhalt des kulturellen Erbes spielen die Naturwissenschaften eine wichtige Rolle, so bei der Konservierung von Baudenkmalen, von Kunstwerken in unseren Museen oder von historischen Manuskripten in Archiven und Bibliotheken. Bedeutende Berliner Bauwerke sind hier zu nennen, so das *Jagdschloss Grunewald*, das *Zeughaus*, das *Alte Museum*, das *Brandenburger Tor* sowie das *Mausoleum der Königin Luise* im *Charlottenburger Schlosspark*. Die Bedeutung materialwissenschaftlicher Diagnostik wird detailliert von Weise et al. an Baudenkmalen des *Pergamonmuseums* herausgearbeitet⁷⁹. Der Beitrag von Pirkawetz in diesem Heft et al. widmet sich der *Schlossbrücke* von

Berlin⁸⁰. Weitere Beiträge zu Tuffsteinfassaden von Weise et al.⁸¹ und den Fenstern des Eiermannbaus der *Gedächtniskirche* von Kühne et al.⁸² zeigen die enge Verzahnung der Materialwissenschaften mit der Baudenkmalpflege.

Nicht nur in Außenräumen, sondern auch im Inneren der Museen hat das Klima – die Luft – einen großen Einfluss auf den Erhalt der ausgestellten Kunstwerke, wie nachfolgend gezeigt werden wird. Manchmal sind es auch die Objekte selbst, die aufgrund einer speziellen Materialkombination sehr anfällig für Schäden sind und daher besonderer Maßnahmen bedürfen, um dauerhaft Bestand zu haben.

5.1 Mittelalterliche Glasmalerei⁸³

Beeindruckende Beispiele der Glaskunst sind sicherlich die Glasmalereien des Mittelalters. Schon um 1100 hatte der – schon mehrfach erwähnte – Benediktinermönch Theophilus die mittelalterliche Technik der Glasmalerei beschrieben. Das Trägerglas wurde mit Metalloxiden entweder in der Masse durchgefärbt oder mit dünnen Farbschichten überzogen⁸⁴. Mit Schwarz- oder Braunlot,

bleihaltigen Gläsern mit färbenden Metalloxiden, die als Malfarben dienten, wurden Konturen und Detailzeichnungen auf das Trägerglas aufgetragen und teilweise wieder radiert, bevor das Material bei etwa 600 °C in das Trägerglas eingebrannt wurde. Die Palette der Glasmalfarben wurde um 1300 durch Silbergelb und um 1500 durch Eisenrot erweitert.⁸⁵

⁷⁷ Illerhaus 1995.

⁷⁸ Wildung 1994.

⁷⁹ F. Weise, G. Patitz, B. Redmer und M. Hübner, Zerstörungsfreie Strukturaufklärung antiker Baudenkmalen des Pergamonmuseums.

⁸⁰ S. Pirkawetz, F. Weise, Y. Rieffel, A. Gorbushina, Die Schloßbrücke Berlin – Schutz der Göttinnen.

⁸¹ F. Weise, U. Müller, G. Hüsken und A. Gardei, Begutachtung Berliner Tuffsteinfassaden – Turmruine der Kaiser-Wilhelm-Gedächtniskirche und Charlottenburger Tor.

⁸² H.-C. Kühne, G. Hüsken und C. Sander, Die Betondickglasfenster des Glockenturms am Eiermannbau der Kaiser-Wilhelm-Gedächtniskirche.

⁸³ Hahn und Czichos 2011: 148-153.

⁸⁴ Diese Technik wird als Überfangglas bezeichnet.

⁸⁵ Müller 1998.



Abb. 5.1: Wappenscheiben, Fragmente einiger Glasmalereien des 17. Jahrhunderts aus dem Kloster Ribnitz. Die Verwendung von Silbergelb und Eisenrot sticht besonders hervor.

Im Laufe der Zeit verdunkelten die leuchtenden Gläser oder wurden undurchsichtig. Die Analyse von gealterten Glasmalereien des 12. bis 16. Jahrhunderts ergab, dass diese Gläser über einen hohen Kaliumoxidanteil verfügen. Sie sind aufgrund des geringeren Siliziumdioxidanteils nicht sonderlich stabil. Die hydrolytische Zersetzung der Glasmatrix, verbunden mit der Bildung von Gelschichten und Korrosionsprodukten führt zu gravierenden Schäden, die auch die Transparenz des Werkstoffes beeinflussen. Weitere Analysen zeigten, dass die Einlagerung von Manganverbindungen⁸⁶ in den korrosionsbedingten Mikrorissen die Verbräunung verursachten.

Mitte der 1980er Jahre entwickelten Stefan Fitz und Wolfgang Müller ein weltweit neuartiges Verfahren zur Aufhellung stark verbräunter mittelalterlicher Gläser durch Behandlung mit einer wässrigen Hydrazinlösung.⁸⁷ Das entstehende Manganhydroxid lässt sich durch Ameisensäure herauslösen, eine Wiederverbräunung wird dadurch vermieden⁸⁸. Erneute, zehn bis fünfzehn Jahre nach der chemischen Behandlung erfolgte Untersuchungen zeigten weder Spuren einer erneuten Verbräunung noch andere negative Spätfolgen.



Abb. 5.2: Frauenkopf, Fragment einer Glasmalerei des 16. Jahrhunderts aus dem Kloster Ribnitz. Die unterschiedliche Verwendung von Schwarzlot ist deutlich erkennbar

Zahlreiche weitere Forschungsvorhaben widmeten sich der Erhaltung mittelalterlicher Glasmalereien. Materialwissenschaftliche Untersuchungen dienen der Analyse der Schadensbilder und der Ermittlung optimaler Methoden für anstehende Restaurierungsmaßnahmen. Darüber hinaus erfolgt ein Monitoring der Umwelteinflüsse und die Charakterisierung früherer restauratorischer Eingriffe. Als prominente Beispiele sind die Fenster im Hohen Chor des Erfurter Doms⁸⁹, die Friedenskirche in Schweidnitz⁹⁰ sowie die Dome in Halberstadt, Havelberg und Stendal zu nennen⁹¹.

⁸⁶ Mangandioxid, MnO_2 , auch als „Braunstein“ bezeichnet.

⁸⁷ Hydrazin: N_2H_4 .

⁸⁸ Müller 1997.

⁸⁹ Torge et al. 2011.

⁹⁰ Torge et al. 2013/1.

⁹¹ Torge et al. 2013/2.

5.2 Juwelierplastiken aus dem Barock⁹²

Eine andere Art der Glaskorrosion bedrohte den sogenannten „Hofstaat zu Delhi am Geburtstag des Großmoguls Aureng-Zeb“. Die bedeutende Juwelierplastik des Barock, im Auftrag August des Starken durch dessen Hofjuwelier Johann Melchior Dinglinger zusammen mit seinem Bruder, dem Emailleur Georg Friedrich Dinglinger, von 1701 bis 1708 erschaffen, befindet sich heute im Historischen Grünen Gewölbe in Dresden.

Allgemein galt das verwendete, farbige Email als chemisch sehr beständig. Daher war es erstaunlich und besorgniserregend zugleich, dass am Hofstaat sowie an anderen kostbaren Gläsern und emaillierten Edelmetall-Kunstwerken aus dem Barock seit etwa 20 Jahren Schäden beobachtet wurden,

nachdem sie zuvor die Jahrhunderte spurlos überdauert hatten. Auch in anderen Museen wurden eine Verschlechterung des Zustands der Exponate beobachtet, daher wurden in einem großangelegten Forschungsprojekt die Schädigungsmechanismen erforscht, um entsprechende Gegenmaßnahmen zu entwickeln.⁹³

Insgesamt wurden drei Beschädigungsarten des Emails unterschieden, die mechanische Beschädigung, die chemische Zersetzung und schließlich das Abspringen des Emails durch ein Zusammenspiel von chemischer Zersetzung und ungünstigem bruchmechanischen Verhalten infolge inhärenter Spannungen.



Abb. 5.3: Grauer Jagdelefant, Detail aus dem *Hofstaat des Großmoguls*. © Grünes Gewölbe, Staatliche Kunstsammlungen Dresden, Foto: Jürgen Karpinski. Die Figur besteht aus Gold, Email, Silber und Diamanten. An der unteren Schabracke sind Schadstellen am Emailüberzug zu erkennen.

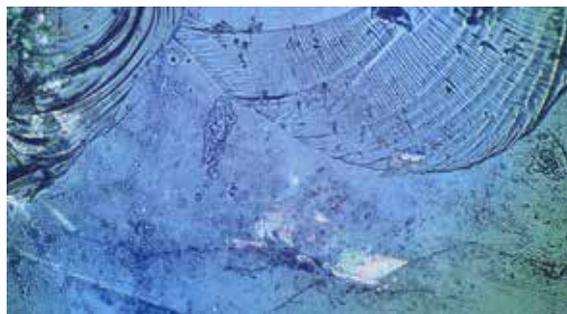


Abb. 5.4: Mikrorisse in einem blaugrünem Transluzidemail (Aufnahme mit polarisiertem Licht, 50fache Vergrößerung, oben). Der Querschnitt durch einen Emailsplinter zeigt, dass alkali-verarmte Gelschichten größtenteils mit Rissbildungen korrelieren (REM-Aufnahme, unten).

⁹² Hahn und Czichos 2011: 153-159.

⁹³ Müller und Engemann-Wendt 2000.

Die mit einer Elektronenstrahlmikrosonde durchgeführte Elementbestimmung zeigte, dass die am stärksten von den Schäden betroffenen grünen und blauen transparenten Emailsichten fast reine Alkalisilikatgläser mit sehr geringen Erdalkaligehalten waren. Wie aber bereits im vorhergehenden Kapitel beschrieben, werden Alkalisilikatgläser durch Feuchtigkeit in Anwesenheit von Säuren chemisch angegriffen. Durch die Hydrolyse ändert das Glas seine physikochemischen Eigenschaften; über den Austausch der Metallionen durch Protonen nimmt es verstärkt Wasser auf – es kommt zu einer sogenannten Gelbildung. Dies verursacht innerhalb des Emails Spannungen, die zunächst Risse entstehen lassen und schließlich ein Abplatzen zur Folge haben. Als Hauptschadensursache wurde die Anwesenheit von organischen Säuren und Formaldehyd in der Vitrinenluft identifiziert. Quelle für dieser Schadstoffe war der historische

Holztisch, auf dem das Exponat stand. Dieser war seit der Einrichtung der Ausstellung im Albertinum im Jahre 1974 verwendet worden. Im historischen Grünen Gewölbe, in dem das Objekt ursprünglich präsentiert wurde, wäre es niemals zu einer derartigen Schädigung gekommen, da das Objekt frei im Raum stand. Erst durch die hermetische Abdeckung der Emailarbeiten in einer luftdichten Vitrine gemeinsam mit dem Säure emittierenden Tisch konnte sich im Laufe der Jahre ein „flüchtiger Schadstoffcocktail“ ausbilden, der das Email schädigte.⁹⁴

Basierend auf diesen Erkenntnissen wurden Konservierungskonzepte entwickelt, die im Wesentlichen auf Polymeren, bzw. Polymermischungen⁹⁵ beruhen, die zur Fixierung loser oder abgelöster Emailsplinter keine Temperaturerhöhung erfordern.⁹⁶

5.3 Museumsluft - gutes Klima für die Kunst⁹⁷

Wie das vorhergehende Beispiel verdeutlicht, sind Kunstwerke nicht nur außerhalb, sondern auch innerhalb von Museen zuweilen ungünstigen Umwelteinflüssen ausgesetzt. So können Einbauten bzw. Dekorationen in Ausstellungsräumen, Aufbewahrungsbehältnisse in Depoträumen oder Ausstellungsvitrinen flüchtige Substanzen frei-

setzen, die zu irreversiblen Veränderungen bzw. Schäden an den Objekten führen⁹⁸. Als Reaktion darauf werden von Museen und Archiven bei der Neukonzeption von Ausstellungen immer häufiger sogenannte schadstoff- bzw. emissionsfreie Vitrinen bzw. Konstruktions- und Baumaterialien gefordert.

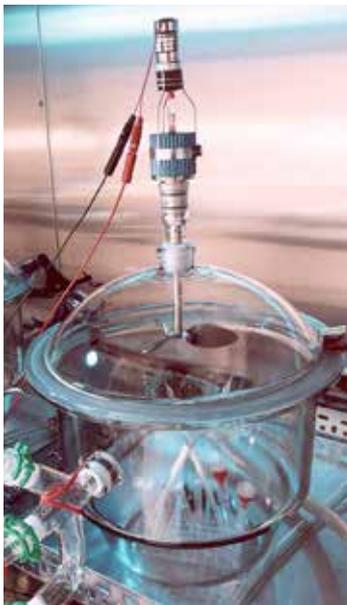


Abb. 5.5: Emissionsprüfkammer aus den Beständen der BAM.



Abb. 5.6: Luftprobenahme vor Ort, © Stiftung Jüdisches Museum Berlin, Foto: Barbara Decker.

⁹⁴ Müller et al. 2000

⁹⁵ Zur Anwendung kamen Mischungen aus Silikonverbindungen und einem Methacrylatharz.

⁹⁶ Richter 2000.

⁹⁷ Hahn und Czichos 2011: 159-163.

⁹⁸ Hahn et al. 2007.

Es ist daher notwendig, mögliche Schadstoffe sowohl qualitativ wie auch quantitativ zu erfassen, um entsprechende Kenntnisse über das potentielle Schädigungspotential unterschiedlicher Materialien zu gewinnen. Derartige Materialcharakterisierungen werden üblicherweise mit Emissionsprüfkammern oder Emissionsprüfzellen durchgeführt. Unter standardisierbaren, weitgehend konstanten Versuchsbedingungen werden hier die durch ein Material in die Luft abgegebenen Substanzen bestimmt und Emissionsraten ermittelt. Maßgebliche Grundlagen für die Durchführung von Messungen

und die Ausgestaltung derartiger Prüfkammern sind in mehreren europäischen Berichten und Normen beschrieben, diese werden nicht nur im musealen Bereich verwendet, sondern auch zur Charakterisierung von Gütern des alltäglichen Bedarfs, wie beispielsweise Möbel, Fußböden, Farben, Drucker und Computer. Die BAM besitzt eine lange Tradition bei der Analyse flüchtiger organischer Verbindungen und ist daher an der Umsetzung bestehender und der Entwicklung neuer analytischer Verfahren federführend beteiligt.⁹⁹

5.4 Tintenfraß¹⁰⁰

Eisengallustinten weisen je nach Herstellungsmethode oder Auswahl der Rohstoffe chemisch variierende Zusammensetzungen auf. Dies bewirkt, je nach entsprechender Aufbewahrung, unterschiedliche Alterungsmechanismen. Diese können von der Verbräunung oder Verfärbung der ehemals schwarzen Tinte bis zu dem stark schädigenden „Tintenfraß“ reichen. Anhand der „Studien zu Naturwissenschaften“ von Achim von Arnim aus dem Goethe und Schiller-Archiv in Weimar, entstanden zwischen 1798 und 1800 als gebundenes Konvolut einer Vorlesungsmitschrift, lässt sich der Einfluss der Zusammensetzung auf den Erhaltungszustand nachweisen. So ist es auffällig, dass eher braune

Tinten einen hohen Anteil von Kupfer aufweisen. Der negative Einfluss von Kupferverbindungen auf die Haltbarkeit organischer Materialien, d.h. auf Papier oder Pergament ist in der Restaurierung allgemein bekannt. Man spricht hier auch von Kupferfraß. Auch der offenbar inhibierende Effekt von Zinksalzen lässt sich an den Untersuchungen ablesen. Eisengallustinten mit einem hohen relativen Zinkgehalt erscheinen schwarz und sind in einem guten Zustand. Natürlich lassen sich die Ergebnisse nicht verallgemeinern, sie geben jedoch wichtige Hinweise für die Erstellung von Restaurierungskonzepten.

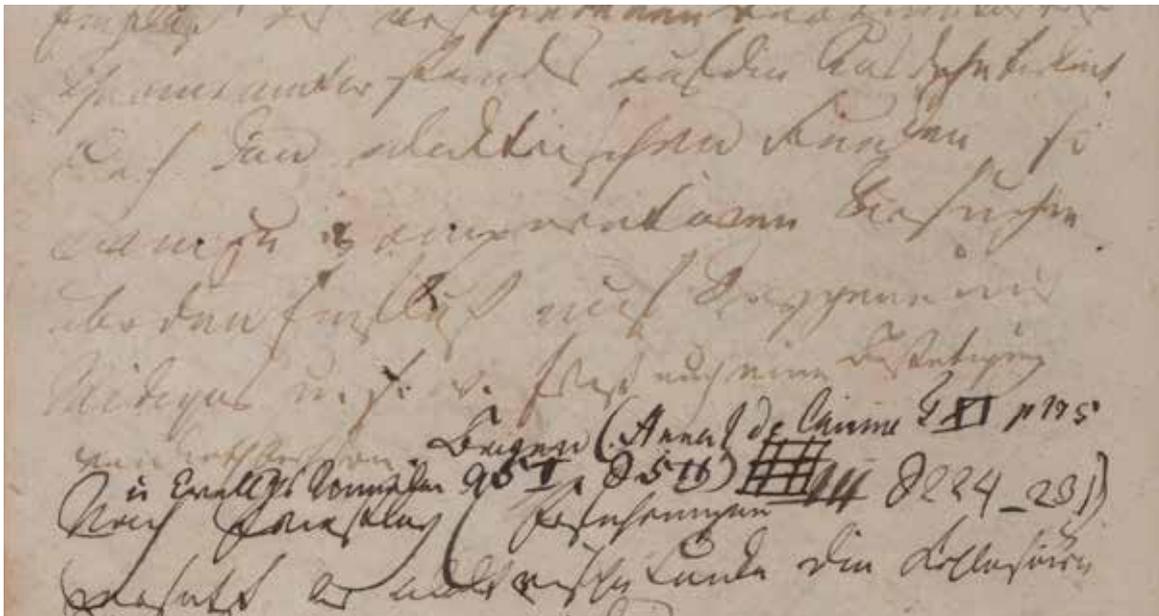


Abb. 5.7: Achim von Arnim, Studien zu Naturwissenschaften, 1798-1800, Goethe und Schiller-Archiv. GSA 03/354, f.132, Foto: Klassik Stiftung Weimar.
Die Eisengallustinten zeigen unterschiedliche Erhaltungszustände.

⁹⁹ Jann et al. 1999.

¹⁰⁰ Hahn und Czichos 2011: 164-170.

Jedoch sind es nicht nur die Kupferionen allein, die den Tintenfraß katalysieren. Viele Eisengalustinten enthalten gar kein Kupfer und dennoch „zerfressen“ sie das Papier. Es sind auch lösliche Eisen(II)ionen (Fe^{2+} -Ionen), die bei der Herstellung zur Tinte nicht „abreagierten“ und den sogenannten oxidativen Zerfall, d.h. eine Zersetzung, bei dem auch Peroxide als Zwischenprodukte entstehen, verursachen. Im Gegensatz dazu üben Eisen(III)ionen (Fe^{3+} -Ionen) keinen schädigenden Einfluss aus. Weitaus schlimmer ist jedoch die Bildung von Schwefelsäure aus den Rohstoffen der Tinten, die den Schriftträger schädigt. Da Pergament aufgrund seiner Herstellung leicht alkalisch ist, ist Pergament etwas stabiler als Papier gegenüber dem säurekatalysierten Zerfall.

Allen Restaurierungsmaßnahmen gemein ist der Versuch, die Konzentration schädlicher Metallionen und Schwefelsäure zu minimieren. Wie bei vielen anderen restauratorischen Fragestellungen existiert keine einheitliche Lösung, wie die teils recht kontrovers geführten Diskussionen um das „beste“ Verfahren widerspiegeln. Die Palette der restauratorischen Maßnahmen reicht vom bloßen Wässern über die Komplexierung der schädigenden Ionen mit Hilfe des sogenannten Phytatverfahrens bis hin zur Spaltung des stark geschädigten Trägerpapiers. Begleitende, naturwissenschaftliche Untersuchungen können dabei helfen, die Wirksamkeit der Maßnahmen und den Einfluss der Restaurierung auf das ursprüngliche Erscheinungsbild zu dokumentieren¹⁰¹.

6. Echt oder Unecht?

Eine wichtige Frage bei der Untersuchung von Kunst- und Kulturgut ist die Frage nach der Authentizität von Kunstwerken. Handelt es sich um ein Original oder eine Kopie oder gar eine Fälschung?

Ein spektakuläres Beispiel für die „Materialwissenschaften als Detektiv“ war die Aufdeckung der Fälschung der sogenannten „Hitlertagebücher“. Sie waren in 60 Bänden von der Zeitschrift STERN für 9,34 Millionen DM erworben und am 28. April 1983 mit der Schlagzeile „Hitlers Tagebücher entdeckt“ von dem Hamburger Wochenmagazin zur Veröffentlichung angekündigt worden. Auf Hinweis des Bundeskriminalamtes und im Auftrag des Bundesarchivs hatte die BAM die auf die Jahre 1934, 1941 und 1943 datierten Bände untersucht. Materialwissenschaftliche Analysen ergaben, dass Papier und Einband aus „Nachkriegsmaterial“ bestanden, womit der zweifelsfreie materiellen Beweis eines Entstehungsdatums der Bücher lange nach Hitlers Tod erbracht war. So wurden in den Tagebüchern als Heftfäden Polyamidfasern (auch Perlon genannt) nachgewiesen, diese Kunststofffasern konnten aber überhaupt erst ab 1953 produziert werden.

Materialwissenschaftliche Analysen werden immer wieder zur Aufdeckung von Fälschungen herangezogen, wie berühmte Beispiele wie der „Fall Beltracci“ oder die „Russische Avantgarde“ zeigen. Eine chemische Analyse kann eine Fälschung entlarven, wenn der Fälscher auf Materialien zurückgreift, die erst nach dem Entstehungsdatum des vermeintlichen Originals Verwendung fanden. Werden für die Fälschung jedoch Substanzen verwendet, deren zeitgenössischer Gebrauch überliefert ist, so ist der Beweis für eine Fälschung aus materialwissenschaftlicher Sicht praktisch nicht möglich. Die „Falsifikation“, d. h. der Nachweis nicht-zeitgenössischer Materialien in Kunstwerken, ermöglicht es, Fälschungen, Kopien und Nachahmungen zu erkennen. Eine „Verifikation“ der Echtheit von Kunstwerken allein durch Materialanalysen ist nicht möglich.

6.1 Bronzezeitliche Beile und fernöstliche Bronzen¹⁰²

Der Industrielle Karl Sioli war Kunstschlosser und leidenschaftlicher Altertumssammler. Seine Sammelleidenschaft verführte ihn schließlich zur Herstellung von Fälschungen. Er entlieh von Privatsammlern und Museum originale Stücke, stellte in seiner Werkstatt Nachgüsse her und gab diese anstelle der Originale zurück. Jahrzehnte nach seinem Tode 1913 wurden die Fälschungen entdeckt.

Sioli wurde anhand der Materialzusammensetzung seiner Nachgüsse „überführt“. Bei den „klassischen“ Bronzen der Antike handelt es sich um Kupfer-Zinn-Legierungen, die in größerem Umfang etwa seit der Bronzezeit ab 3000 v.u.Z. auftreten. Messing, Kupfer-Zink-Legierungen sind zu dieser Zeit unbekannt. Zwar beschreibt bereits Plinius der Ältere im 1. Jahrhundert den Zusammenhang von Messing und Kupfer sowie einem Zinkerz¹⁰³. Die Zementation zur Messingherstellung mit Galmei ist damit seit der Römerzeit bekannt¹⁰⁴ – die erste vollständige Beschreibung des Zementationsverfahrens zur Herstellung von Messing stammt aber wohl erst aus dem Mittelalter, dem bereits bekannten Manuskript von Theophilus Presbyter. Erst sehr viel später wurde Messing aus den Metallen Kupfer und Zink hergestellt.¹⁰⁵ Die Bronzenachgüsse Siolis enthielten einen hohen Zinkanteil und konnten daher nicht zu den „klassischen“ Bronzen der Bronzezeit gerechnet werden.

Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde in der BAM eine Methode zur Altersbestimmung fernöstlicher Bronzen entwickelt. Als erste Referenzobjekte dienten gesicherte Stücke aus Thailand, Indonesien, Myanmar und Nordindien. Die relativ einheitlichen Resultate lassen sich dahingehend zusammenfassen, dass bis zum 14. und 15. Jahrhundert die Bronzen aus Kupfer-Zinn-Legierungen bestanden.¹⁰⁶ In der Übergangszeit vom 15. bis ins 17. Jahrhundert ist eine Zunahme des Zinkgehaltes, verbunden mit einer deutlichen Verminderung der Zinngehaltes feststellbar. Ab dem 18. Jahrhundert hatte das Metall Zink das Metall Zinn als Legierungsmaterial weitgehend ersetzt.

Erreicht der Anteil des Zinks mehr als 30 Prozent, so ist davon auszugehen, dass für die Kupfer-Zink-Legierung metallisches Zink verwendet wurde, dieses konnte in Indien und China erst im Laufe des 14. und 15. Jahrhunderts gewonnen werden. Kupfer-Zink-Legierungen, die durch die älteren Methoden, wie beispielsweise die Zementation, hergestellt wurden, weisen einen Zinkgehalt von höchstens 30 % auf. Das Metall Zink kann also als Altersindikator für Kupferlegierungen dienen. Die Voraussetzung bilden hier entsprechende Referenzdatenbanken, die sowohl zeitliche als auch örtliche Entwicklungen von Herstellungstechniken berücksichtigen.

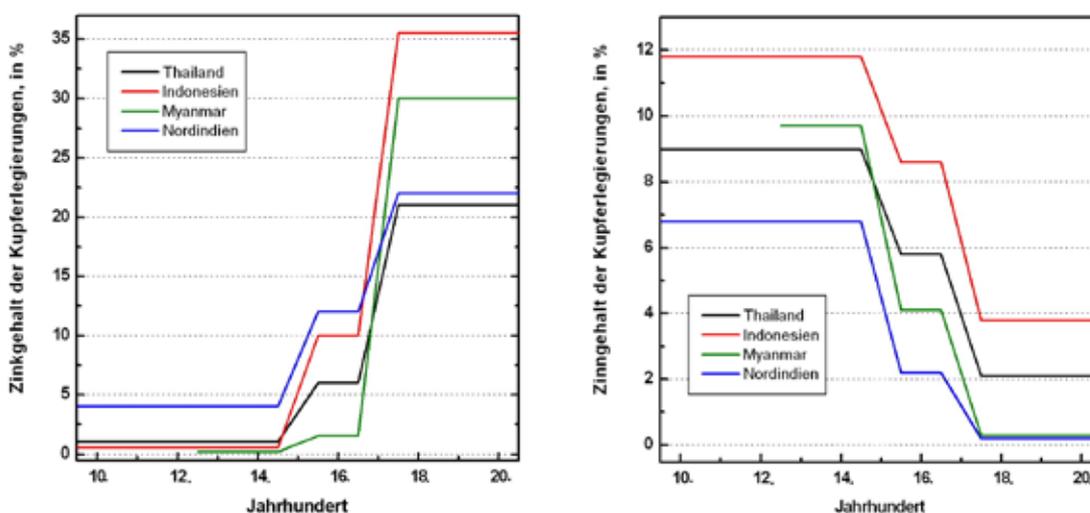


Abb. 6.1: Datierung fernöstlicher Artefakte aus Kupferlegierungen anhand ihres Zink- und Zinngehaltes.

¹⁰² Hahn und Czichos 2011: 175-179.

¹⁰³ möglicherweise Galmei

¹⁰⁴ Craddock 1995, Henderson 2000.

¹⁰⁵ Werner 1968.

¹⁰⁶ Werner 1972.

6.2 Rembrandts Selbstbildnis von 1634¹⁰⁷

Nach 1800 begann der kometenhafte Aufstieg der Werke Rembrandts zu höchstem internationalen Rang, seine Werke wurden überall gerühmt. Gleichzeitig weist die zeitgenössische Literatur auf eine Problematik hin, die bereits im 17. Jahrhundert einsetzte und bis heute fortbesteht – die Frage nach der Authentizität der mit Rembrandt in Zusammenhang gebrachten Werke. Handelt es sich um eigenhändige Originale, sind es Werkstatt- oder Schülerarbeiten, die von Rembrandt signiert wurden, sind es Kopien nach seinen Werken oder Fälschungen?



Abb. 6.2: Rembrandt Harmensz van Rijn, 1606-1669, Selbstbildnis im Samtbarett und einem Mantel mit Pelzkragen, 1834.

Mitte der 1970er Jahre wurde der BAM ein Selbstbildnis Rembrandts aus dem Jahr 1634 zur Authentifizierung überlassen. Der Einlieferer behauptete, dass es sich um das Originalwerk Rembrandts handle, in der Gemäldegalerie der Staatlichen Museen zu Berlin hingegen eine Kopie gezeigt würde. Der Sachverhalt wurde mit einer Anordnung Hitlers, Kopien von bedeutenden Gemälden herzustellen, die durch Kriegswirren mit den Originalen vertauscht wurden, begründet.

Eine beigelegte kunsthistorische Expertise bestätigte die Originalität des Gemäldes, die beauftragten Materialanalysen sollten den kunsthistorischen Befund bestätigen.¹⁰⁸

Wie schon zu Beginn des Kapitels beschrieben, ist eine „Verifikation“ der Echtheit von Kunstwerken allein durch Materialanalysen nicht möglich. Selbst der Nachweis zeitgenössischer Farbmittel kann nicht zur Authentifizierung herangezogen werden, da die eigenhändigen Werke Rembrandts von Werkstatt- und Schülerarbeiten, sowie von Kopien, die zur gleichen Zeit entstanden sind, nicht unterschieden werden können.

Aber wie verhält es sich mit dem Umkehrschluss, der Falsifikation der kunsthistorischen Expertise? Die Farbmittel des 17. Jahrhunderts sind im Wesentlichen bekannt. Neben den Hauptkomponenten liefern Spurenanalysen Hinweise auf den Herstellungsprozess und damit weiterführende Anhaltspunkte für Datierungen. Die Farbmittelpalette Rembrandts konnte darüber hinaus aus der Analyse gesicherter Werke abgeleitet werden.¹⁰⁹

Die mittels mikro-invasiver Analytik generierten Ergebnisse zeigten eindeutig, dass es sich bei dem Selbstbildnis von 1634 nicht um ein Werk des 17. Jahrhunderts handeln kann, da einige der analysierten Pigmente¹¹⁰ frühestens im 19. Jahrhundert produziert und in den Handel gebracht wurden.

¹⁰⁷ Hahn und Czichos 2011: 12-22.

¹⁰⁸ Hantsche 1985.

¹⁰⁹ Riederer 1981.

¹¹⁰ Es handelte sich um Zinkweiß (Verwendung ab etwa 1835), Cadmiumgelb (Verwendung ab etwa 1825) und Chromgrünpigmente (Verwendung ab etwa 1809 und 1850).

6.3 Schuberts Sinfonie-Partitur¹¹¹

Im Jahre 1971 tauchten in Berlin Notenabschriften von zwölf Orchesterstimmen zu einer bisher unbekanntem Sinfonie von Franz Schubert auf. Die Partituren für die erste und zweite Geige, für Bratsche, Violoncello, Kontrabass, Klarinette, Flöte, Oboe, Fagott, Horn, Posaune und Pauke waren mit dem Titel »Sinfonia in E di Franz Schubert 1825« überschrieben. Musikwissenschaftliche Gutachten, die der Finder erstellen ließ, stützten diese Annahme und sahen in den Noten eine auf das Ende des 19. Jahrhunderts zu datierende Abschrift. Die aus den vorhandenen Orchesterstimmen rekonstruierte und „uraufgeführte“ Sinfonie in E-Dur erweckte aber doch Zweifel unter den Musikwissenschaftler*innen.

Darauf erfolgte eine Materialanalyse, um daraus zumindest Hinweise auf das Alter ableiten zu können. Die Untersuchung der Faserstoffzusammensetzung blieb für die Datierung der Notenblätter zunächst ohne Aussage. Das zur Abschrift benutzte Papier bestand aus Zellstofffasern, die seit der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts bis heute für die Papierherstellung verwendet werden.

Die Notenblätter wiesen aber andere interessante Merkmale auf, so zeigten die ersten beiden Seiten der Partituren für Klarinette, Horn, Fagott, Oboe, Posaune und Pauke Charakteristika einer elektrofotografischen Reproduktion, die Noten waren mit einer anderen Tinte nachgezogen. Weiterhin ließ sich eine weiße Korrekturmasse erkennen, die unter UV-Licht fluoreszierte.

Bei der elektrofotografischen Reproduktion handelte es sich um indirektes Kopierverfahren, einer sogenannten Xerografie, deren früheste Verwendung auf das Jahr 1961 zu datieren ist. Die Tinte, die zur Nachbesserung der Noten auf den reproduzierten Seiten Verwendung fand, wurde erstmals um 1964 hergestellt. Die übrige Tusche wurde auf die Zeit ab 1960 datiert. Die weiße Korrekturmasse enthält Pigmente und Bindemittel, die ab etwa Mitte der 1930er Jahre verfügbar und in dieser Zusammensetzung als Korrekturmasse seit 1970 handelsüblich waren. Schließlich datierte der Nachweis optische Aufheller das Papier in die 1950er Jahre. Diese Befunde datierten die Abschrift frühestens in die 1960er Jahre und nicht in das 19. Jahrhundert.¹¹²

Abb. 6.3:
Erste Seite der
Orchesterstimme
für Bratsche.

¹¹¹ Hahn und Czichos 2011: 188-191.

¹¹² Franke und Griebenow 1985.

6.4 Galileo Galileis Sidereus Nuntius

Nicht immer führen die Analysen direkt zum Erfolg. Dies kann eintreten, wenn nicht-invasiven Untersuchungsmethoden gegenüber invasiven Verfahren der Vorzug gegeben wird, oder invasive Verfahren gänzlich ausgeschlossen werden, wie dies bei den Untersuchungen an einem Exemplar des Sidereus Nuntius von Galileo Galilei der Fall war. Grundsätzlich sollten an Kunstwerken nicht-invasive Verfahren immer zuerst durchgeführt werden, da sich mit ihnen schon viele Fragestellungen beantworten lassen. Man sollte sich aber immer im Klaren sein, dass invasive Verfahren – die mit einer Probenentnahme verbunden sind – zu mehr Erkenntnissen führen, insbesondere auf molekularer Ebene. Datierungsanalysen wie die Radiocarbonmethode oder die Dendrochronologie sind ohne Probenentnahmen gar nicht denkbar. Bei der Untersuchung von seltenen, kostbaren Artefakten ist es selbstverständlich schwierig, Probenentnahmen durchzuführen. In den meisten Fällen werden diese untersagt.

Im Falle des Sidereus Nuntius aus New York ging man von einem einzigartigen Unikat Galileo Galileis aus, daher kamen hier zunächst nur zerstörungsfreie Prüfungen zur Anwendung. Die Besonderheit dieser Ausgabe liegt darin, dass sie aquarellierte Zeichnungen der Mondphasen enthält. In den anderen Ausgaben des Sidereus sind diese Phasen als Kupferstiche abgedruckt oder noch gar nicht vorhanden, da die Gesamtauflage des Sidereus Nuntius mit 550 Exemplaren in der zur Verfügung

stehenden Zeit nicht fertig gestellt werden konnte. Im Vordergrund der Untersuchungen stand nicht die Authentifizierung des Stückes – die Echtheit wurde von der Seite der Verantwortlichen nicht angezweifelt – sondern die Klassifizierung von Zeichen- und Schreibmaterialien, die Sichtbarmachung von Wasserzeichen, die Aufklärung der Lagenstruktur, etc.¹¹³ Die Ergebnisse der Analysen ergaben kein Hinweis darauf, dass es sich hier nicht um ein Objekt aus dem frühen 17. Jahrhundert handeln könnte.

Eine sehr genaue visuelle Untersuchung des Buches führte jedoch zu Zweifeln hinsichtlich der Echtheit des Stückes und entlarvte sie als Fälschung, die vom italienischen Privatgelehrten und Antiquar Marino Massimo De Caro in den Antiquitätenhandel gebracht worden war. In dem Wissen, dass es sich bei dem Stück um eine Fälschung handelt, wurden alle nicht-invasiven Untersuchungen wiederholt. Alle Ergebnisse aus der ersten Messkampagne wurden durch diese zweite Kampagne bestätigt. Erst die Genehmigung, Proben aus dem Buch zu entnehmen und zerstörende materialwissenschaftliche Untersuchungen durchzuführen, erbrachten die materialwissenschaftliche Gewissheit, dass dieses Stück nicht aus dem frühen 17. Jahrhundert stammen konnte.

Das Fasermaterial des Papiers besteht aus Baumwoll-Lintern, die erst seit dem 20. Jahrhundert verwendet werden.¹¹⁴

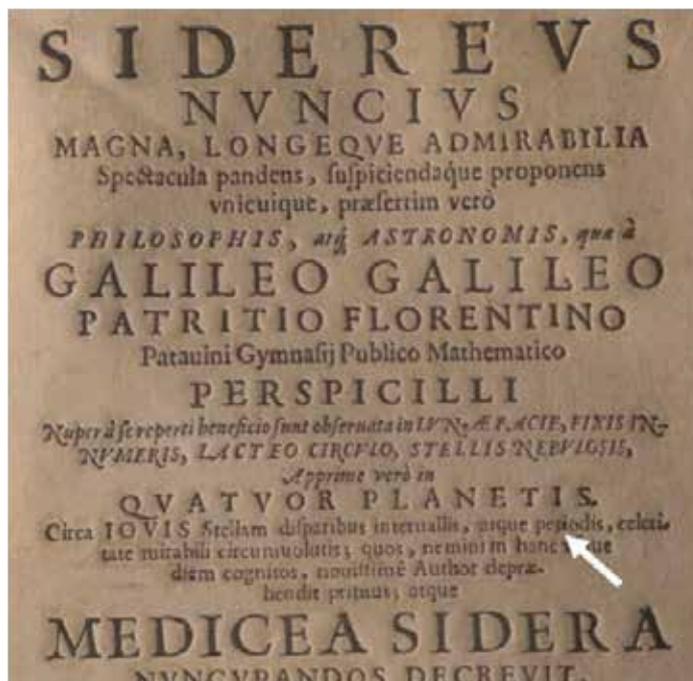


Abb. 6.4: Ausschnitt aus der Titelseite von Galileis Sidereus Nuntius. © Bild: Barbara Herrenkind, Berlin. Der weiße Pfeil zeigt auf das Wort „peiodis“.

Literatur

- A. Bohnenkamp, „... das Hauptgeschäft nicht außer Augen lassend“. Die Paralipomena zu Goethes „Faust“, 1994, Frankfurt am Main.
- G. Brüning und O. Hahn, Goethes Helena-Dichtung in ursprünglicher Gestalt. Zum methodischen Verhältnis von Materialanalyse und Textkritik, *Editio* 31, 2017, S. 145-171.
- H. Bredekamp, I. Brückle, and P. Needham (eds.), Volume III: A Galileo Forgery, *Unmasking the New York Sidereus Nuncius*, De Gruyter Berlin, 2014
- I. Brückle, O. Hahn, P. Needham, and H. Bredekamp (eds.), *Galileo's O*, Akademie Verlag, 2011.
- E. Brun, M. Cotte, J. Wright, M. Ruat, P. Tack, L. Vincze, u. a, Revealing Metallic Ink in Herculaneum Papyri, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 113, 2016, 1-5.
- Z. Cohen, *Composition Analysis of Writing Materials in Cairo Genizah Manuscripts*, Zvi Stampfer and Amir Ashur (eds.), *Cambridge Genizah Studies Series 15*, Leiden & Boston: Brill, 2021.
- C. Colini, O. Hahn, O. Bonnerot, S. Steger, Z. Cohen, and T. Ghigo, The Quest for the Mixed Inks, *Manuscript Cultures* 11 (2018), 41-49.
- P. T. Craddock, *Early Metal Mining and Production*. Edinburgh: Edinburgh University Press 1995.
- B. Dedner, O. Hahn und T. Wolff, Ergebnisse der Tintenanalysen, in: Georg Büchner. Sämtliche Werke und Schriften. Historisch-kritische Ausgabe mit Quellendokumentation und Kommentar (Marburger Ausgabe), im Auftr. d. Akademie der Wissenschaften und der Literatur, Mainz, hrsg. v. B. Dedner. Bd. 7.2, hrsg. v. Burghard Dedner. Darmstadt: Wissenschaftliche Buchgesellschaft, 2005, 89-102.
- G. Dietz, T. Ketelsen, M. Hoss, O. Simon, C. Wintermann, T. Wolff, I. Rabin, and O. Hahn, "The Egmont-Master-Phenomenon - X-Ray Fluorescence Spectrometric and paper studies for Art History Research", *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 402 (2012), 1505-1515.
- D. Durkin-Meisterernst, M. Friedrich, A. Helman-Wazny, R. Nöller, S.-C. Raschmann, and O. Hahn, "Scientific methods for philological scholarship: Pigment and paper analyses in the field of manuscriptology", *Journal of Cultural Heritage* 17 (2016), 7-13.
- C. Engemann-Wendt: Die königliche Schatzkammer. Das Grüne Gewölbe in Dresden. *Restaura* 6 (2000) 454-459.
- W. Franke, Papierbezogene Echtheitsprüfung der sogenannten „Hitler-Tagebücher“, *BAM-Jahresbericht* 1983.
- W. Franke und W. Griebenow, Schuberts 10. Sinfonie. Untersuchung auf Echtheit, *BAM-Jahresbericht* 1985.
- W. Franke und W. Griebenow, Untersuchung eines alten chinesischen Gewebes. In: *BAM-Jahresbericht* 1986.
- R. Fuchs und D. Oltrogge, Farbenherstellung. In: *Europäische Technik im Mittelalter – 800 bis 1400 – Tradition und Innovation*, ein Handbuch, Hrsg.: Uta Lindgren, Gebr. Mann Verlag, Berlin, 435-450 (1998).
- J. Göbbels, Wandstärkemessung durch Computertomographie. In: *Der Jüngling von Salamis*, Hrsg. Wolf-Dieter Heilmeyer, Verlag Philip von Zabern, Mainz 1996.
- O. Hahn, D. Oltrogge, and H. Bevers, Coloured prints of the 16th century – non destructive analyses on coloured engravings from Albrecht Dürer and contemporary artists", *Archaeometry* 46, 1, 273 – 282 (2004).
- O. Hahn, O. Wilke, and O. Jann, Indoor air quality in show cases – an attempt to standardise emission measurements", *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung*, 21. Jahrgang, Heft 2, 275-279 (2007).
- O. Hahn, T. Wolff, H.-O. Feistel, I. Rabin, and M. Beit-Arié, The Erfurt Hebrew Giant Bible and the Experimental XRF Analysis of Ink and Plummet Composition, *Gazette du Livre Médiéval* 51 (2008/1), pp. 16-29.
- O. Hahn, M. Wilke, and T. Wolff: Influence of aqueous Ca-phytate / Ca-hydrogen carbonate treatment on the chemical composition of iron gall inks", *Restaurator* 29, 155-162 (2008/2).

- O. Hahn, S. Bretz, C. Hagnau, H.-J. Ranz, and T. Wolff, Pigments, dyes and black enamel – The colorants of reverse paintings on glass”, *Archaeological and Anthropological Sciences* 1 (2009) 4, 263-271; Springer.
- O. Hahn, G. Nehring, R. Freisitzer, and I. Rabin, A Study on Early European Inks from St. Paul in Lavanttal, *Gazette du Livre Médiéval* 65 (2021), 56-69.
- O. Hahn, W. Malzer, B. Kanngießer, and B. Beckhoff, Characterization of Iron-Gall Inks in Historical Manuscripts and Music Compositions Using x-Ray Fluorescence Spectrometry, *X-Ray Spectrometry* 33, Nr. 4 (2004), 234–39.
- H. Hantsche: Fälschung oder Original? Ungewöhnliche Prüfkativitäten in der BAM. In: *BAM-Information*, Nr. 10 /1985.
- J. Henderson, *The science and archaeology of materials*. Routledge, London 2000.
- B. Illerhaus, Fortschritte in der Computertomographie – Neueste Technik zur Untersuchung kulturhistorischer Objekte. In: *Restauro* 5 / 1995.
- B. Illerhaus: The principle of computerized tomography and its application in the reconstruction of hidden surfaces in objects of art. Proc. 4th Int. Conf. on Non-Destructive Testing of Works of Art. In: *Deutsche Gesellschaft für zerstörungsfreie Prüfung*, Berlin 1994.
- B. Illerhaus and J. L. Thompson, Calculating CT data from matches geometries. Proceeding conference on computerized tomography. In: *Deutsche Gesellschaft für zerstörungsfreie Prüfung*, Berlin 1999.
- O. Jann, O. Wilke, D. Brödner, Entwicklung eines Prüfverfahrens zur Ermittlung der Emission flüchtiger organischer Verbindungen aus beschichteten Holzwerkstoffen und Möbeln. Abschlussbericht. UBA-Texte 74, Umweltbundesamt Berlin (1999).
- T. Ketelsen, G. Dietz, O. Hahn, M. Hoss, O. Simon, C. Wintermann, T. Wolff, Zu einer Typologie der niederländischen Zeichnung des 16. Jahrhunderts - Ein interdisziplinäres Forschungsprojekt am Kupferstich-Kabinett, *Dresdener Kunstblätter* 4 (2009), 281-290; *Deutscher Kunstverl.*; Hrsg.: Staatliche Kunstsammlungen Dresden.
- T. Ketelsen, C. Wintermann, C. Melzer, G. Dietz, U. Golle, and O. Hahn, Connoisseurship and the Investigation of Materiality: Four “Rembrandt” Drawings in Weimar, *Zeitschrift für Kunstgeschichte* 2021, 84, 483-518.
- J. Kinder, Damazierte Schwertklingen: Wie lange und bei welchen Temperaturen wurde geschmiedet? *Ferrum: Nachrichten aus der Eisenbibliothek*, Stiftung der Georg Fischer AG - Schlatt: Eisenbibl.. - 2005, 77, S. 99-112 ISSN 1422-9137.
- C. Krekel, Chemische Struktur historischer Eisengallustinten, in: *Tintenfraßschäden und ihre Behandlung*; hrsg. v. G. Banik und H. Weber (*Werkhefte der staatlichen Archivverwaltung Baden-Württemberg, Serie A Landesarchivdirektion, Heft 10*), Kohlhammer Stuttgart, 1999, 25–36.
- W. Malzer, O. Hahn, and B. Kanngießer, A fingerprint model for inhomogeneous ink paper layer systems measured with micro X-ray fluorescence analysis, *X-Ray Spectrom.* 33 (2004), 229-233.
- C. C. Mattusch, *The Victorious Youth*. Getty Museum Studies on Art. Los Angeles 1997.
- W. Müller, Glasherstellung und Bleiverglasung, in: *Europäische Technik im Mittelalter – 800 bis 1400 – Tradition und Innovation*, ein Handbuch, Hrsg.: Uta Lindgren, Gebr. Mann Verlag, Berlin (1998).
- W. Müller, Gefährdung. in: *Glasmalerei aus acht Jahrhunderten*, Edition Leipzig 1997.
- W. Müller und C. Engemann-Wendt, Das Projekt – Modellhaftes Konservierungskonzept für umweltgeschädigte Emailpreziosen im Grünen Gewölbe in Dresden. *Restauro* 6 (2000) 402-405.
- W. Müller, K. Adam, D. Kruschke, C. Neelmeijer und M. Mäder, Welche Ursachen haben die Schäden an Emailkunstwerken? *Naturwissenschaftliche Materialuntersuchungen*. *Restauro* 6 (2000), 414-418.
- W. Müller, Rettung für den Hofstaat des Großmoguls. In: *Spektrum der Wissenschaft*, 2/2000.
- N., Grzegorz, O. Bonnerot, N. Gordon, and I. Rabin, Looking for the Missing Link in the Evolution of Black Inks, *Archaeological and Anthropological Sciences* 13, Nr. 4 (2021), 71.
- R. Nöller and O. Hahn, Illuminated manuscripts from Turfan - Tracing Silk Road glamour by analyzing pigments, *STAR: Science & Technology of Archaeological Research* 1,2 (2016), 50-59.

- R. Nöller, I. Feldmann, Z. Kasztovszky, Z. Szókefalvi-Nagy, and I. Kovács, Characteristic Features of Lapis Lazuli from different Provenances, Revised by μ XRF, ESEM, PGAA and PIXE, *Journal of Geological Resource and Engineering* 7, 2019, 57-69.
- R. Nöller, A. Danielewski, R. Giel, E. Overgaauw, and O. Hahn, Material analysis of Aztec codices in Berlin. Assignment of small fragments compiled as cutouts on one plate in Humboldt's "Atlas pittoresque du voyage", *Science and Technology of Archaeological Research (STAR)* 2019, 1-14.
- D. Oltrogge und O. Hahn, Über die Verwendung mineralischer Pigmente in der mittelalterlichen Buchmalerei, *Aufschluss* 50, Heidelberg, 383-390 (1999).
- R. Richter, Schäden an den Emailpretiosen des Grünen Gewölbes, *Restaura* 6 (2000) 406-412.
- J. Riederer, *Kunstwerke chemisch betrachtet. Materialien, Analysen, Altersbestimmung*. Springer Verlag, Berlin, 1981.
- L. Robinet und S. Lecouteux, *Mont Saint-Michel Manuscripts: Focus on the Scriptorium Practices in the 11th Century* (18th Seminar on the Care and Conservation of Manuscripts, Copenhagen, Denmark, April 2021).
- P. Roger und A. Bosc, Étude Sur Les Couleurs Employées Dans Des Manuscrits Datés Du VIIIe Au XIIe Siècle Provenant de l'abbaye de Fleury, in *Abbon, Un Abbé de l'an Mil*, Annie Dufour und Gillette Labory (eds.), *Bibliothèque d'histoire Culturelle Du Moyen Âge* 6 (Turnhout: Brepols Publishers, 2008), 415-36.
- W. Ruske, 2.5 Die Mechanisch-Technische Versuchsanstalt, in: *125 Jahre Forschung und Entwicklung, Prüfung, Analyse, Zulassung. Beratung und Information in Chemie- und Materialtechnik*. Die Chronik, BAM (Hrsg.), Bremerhaven, 1996, 74-89.
- M. Sachse, *Damaszener Stahl – Mythos, Geschichte, Technik, Anwendung*. Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1993.
- S. Steger, H. Stege, S. Bretz, and O. Hahn, Capabilities and limitations of handheld Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS) for the analysis of colourants and binders in 20th-century reverse paintings on glass, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Bio-molecular Spectroscopy*, 2018, 195, 103-112.
- S Steger, D. Oesterle, S. Bretz, L. Frenzel, H. Stege, I. Winkelmeier, O. Hahn, and G. Geiger, *Kandinsky's fragile art: a multidisciplinary investigation of four early reverse glass paintings (1911-1914) by Wassily Kandinsky*, *Heritage Science*, 2019, 7:27.
- J. L. Thompson and B. Illerhaus, A new reconstruction of the Moustier 1 skull and investigation of internal structures using 3D- μ CT data. In: *Journal of Human Evolution*, 35, 1998.
- M. Torge, M. Sabel, I. Feldmann und A. Kohl, *Konservierung mittelalterlicher Glasmalerei im Kontext spezieller materieller und umweltbedingter Gegebenheiten*. Bauforschung - Denkmalpflege D1012, Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart 2011, 36-75.
- M. Torge, E. Drachenberg, W. Müller, U. Schaaf, M. Bücken, I. Feldmann, B. Mull, D. Brödner, H. Mathies und S. Krug, *Sanierung der umweltgeschädigten Fensterverglasungen der Friedenskirche in Schweidnitz-Niederschlesien und Ermittlung der die Kirche beeinflussenden Material- und Klimaparameter im Sinne einer nachhaltigen Konservierung*. Forschungsbericht in *Bauforschung - Denkmalpflege D1015*, Fraunhofer IRB-Verlag, 2013/1.
- M. Torge, M. Bücken, and I. Feldmann, The effect of climate and particle deposition on the preservation of historic stained-glass windows - In situ measurements and laboratory experiments, *Tagungsband ed. by H. Roemich and K. van Lookeren Campagne, ICOM-CC Glass and ceramics working group interim meeting - Recent advances in glass, stained-glass, and ceramics conservation*, Amsterdam 2013/2, 89-97.
- O. Werner, Über das Vorkommen von Zink in antiken und mittelalterlichen Kupferlegierungen. In: *Baessler-Archiv, Neue Folge*. Bd. XVI (1968).
- O. Werner, *Spektralanalytische und metallurgische Untersuchungen an indischen Bronzen*, E. J. Brill Verlag, Leiden 1972.
- D. Wildung, *Ägyptische Kunst in Berlin*, Verlag Philipp von Zabern, Mainz 1999.
- D. Wildung, *Königsideologie und Computertomographie. Untersuchungen am Portraitkopf der Königin Teje*. Proc. 4th Int. Conf. On Non-Destructive Testing of Works of Art. In: *Deutsche Gesellschaft für zerstörungsfreie Prüfung*, Berlin 1994.
- U. Wolf, O. Hahn und T. Wolff, Wer schrieb was? Röntgenfluoreszenzanalyse am Autograph von J. S. Bachs Messe in h-Moll BWV 232, *Bach-Jahrbuch*, Neue Bach Gesellschaft e.V., Evangelische Verlags-Anstalt, 2009, 117-133.

Zerstörungsfreie Strukturaufklärung antiker Baudenkmäler des Pergamonmuseums

Frank Weise, Gabriele Patitz, Bernard Redmer und Markus Hübner

1 Einleitung

Das Pergamonmuseum ist eines der am meisten besuchten Museen Berlins. Es wird seit etwa 20 Jahren im Rahmen des 1999 von der Stiftung Preussischer Kulturbesitz beschlossenen Masterplans Museumsinsel schrittweise grundhaft instandgesetzt und um einen weiteren Flügel ergänzt, der 2025 fertig gestellt sein soll. In diesem Kontext wurde auch kurz nach dem Beschluss des Masterplans eine Bauzustandsanalyse an den in Originalgröße in der Antikensammlung ausgestellten Baudenkmalern durchgeführt. Allerdings stellte man dabei fest, dass herkömmliche Erkundungsverfahren wie die Bauaufnahme, die baugeschichtliche Untersuchung, das Quellenstudium sowie die äußerliche Begutachtung nicht ausreichen, um die innere Struktur der antiken Baudenkmäler hinreichend zu charakterisieren. Deshalb wurde die BAM im Jahr 2003 von der ARGE Pfanner Pergamonmuseum

beauftragt, in enger Zusammenarbeit mit zwei Ingenieurbüros, dem Ingenieurbüro Patitz (IGP) und der Gesellschaft für geophysikalische Untersuchungen mbH (GGU) unter Hinzuziehung einer Restauratorin, die innere Struktur ausgewählter antiker Baudenkmäler zerstörungsfrei zu untersuchen. Das Ziel der zerstörungsfreien Strukturaufklärung zum inneren Aufbau der Bauteile war es, einerseits sicherheitsrelevante Informationen für die statische Nachweisführung bereitzustellen, sowie andererseits eine Planungsgrundlage für die eventuell erforderliche Ertüchtigung der Baudenkmäler zu schaffen. Im Fokus der Untersuchungen standen dabei das Markttor von Milet und das Säulenjoch der Heiligen Halle am Markt von Priene¹. Im nachstehenden Beitrag werden exemplarisch die am Markttor von Milet durchgeführten Untersuchungen vorgestellt.

2 Baugeschichte des Markttors von Milet und Motivation

Das Markttor von Milet ist nach dem Pergamonaltar das bedeutendste architektonische Monument der Antikensammlung im Pergamonmuseum. Seine imposanten Dimensionen mit einer maximalen Höhe von fast 17 m, einer Breite von ca. 29 m und einer Tiefe von ca. 6,60 m, die materiellen und technischen Voraussetzungen für seinen Bau sowie die äußerst bewegte Geschichte von der Ausgrabung über den Wiederaufbau im Pergamonmuseum, seiner partiellen Zerstörung im zweiten Weltkrieg bis hin zu seiner grundhaften Restaurierung haben nach Maischberger² innerhalb der Sammlung unikalen Charakter. Das Tor wurde 120 bis 130 n.u.Z., vermutlich anlässlich eines Besuches des römischen Kaisers Hadrian in der kleinasiatischen Stadt Milet, in der heutigen Türkei, errichtet³. Es besteht aus

einem griechischen Säulenpropylon und Bogentor sowie einer römischen Bühnenfassade (Abb. 1). Es vereint somit die Baukunst der griechischen und römischen Antike. Im Jahr 583 wurde das Markttor nochmals erneuert und vermutlich im 7. Jahrhundert in die Stadtmauer integriert⁴. Im 10. oder 11. Jahrhundert wurde es bei einem Erdbeben zerstört. Die verschütteten Trümmer des Markttors wurden 1903 bis 1905 von dem deutschen Architekten Hubert Knackfuss und dem Archäologen Theodor Wiegand freigelegt und anschließend mit Genehmigung der türkischen Regierung nach Berlin gebracht. Hier wurde es 1925 bis 1929 im Pergamonmuseum neu aufgebaut⁵. Die tragende Funktion erhielt dabei ein Stahlskelett. Aus diesem Grund wurden beispielweise die Säulen

¹ Weise et al. 2004/1.

² Schwarzmeier et al. 2012.

³ Strocka 1981.

⁴ Strocka 1981.

⁵ Strocka 1981.

des Markttors mittig in Längsrichtung ausgebohrt und mit einem Stahlträger versehen. Die verbleibenden Zwischenräume wurden zur Sicherstellung eines kraftschlüssigen Verbundes mit einem Mörtel vergossen⁶. Eine detaillierte konstruktive Ausbildung des Stahlskeletts und der Verankerung der originalen Marmorblöcke bzw. Steinerzergänzungen ist aufgrund der fehlenden Dokumentation des Wiederaufbaus des Markttors nicht bekannt. Der Anteil an originaler antiker Bausubstanz wird auf mindestens 60 % geschätzt⁷.

Als Ergänzungen fanden primär zementgebundene Baustoffe Anwendung⁸. Im zweiten Weltkrieg wurde das Markttor trotz Schutzmauerung durch einen Luftminentreffer stark beschädigt. Die Bombenexplosion zerstörte das Dach mit dem Oberlicht über dem Markttor und ließ nahezu den ganzen rechten Torflügel einstürzen⁹. Brandschäden und Einschläge waren weitere Folgen. Nach einjähriger freier Bewitterung wurde ein Notdach errichtet. 1952 bis 1954 wurde das Markttor unter archäologischer Leitung von H. H. Völker grundhaft restauriert. In der Folgezeit wurden allerdings erneut gravierende Schäden an der Bausubstanz

festgestellt. Es wird vermutet, dass die stark ausgeprägte Rissbildung und die mit ihr einhergehenden Abplatzungen auf Materialinkompatibilitäten und statische Zwängungen zurückzuführen sind¹⁰. Es wurde ferner angenommen, dass dabei die auf dem Stahlskelett basierende konstruktive Lösung eine zentrale Rolle spielt. Vor diesem Hintergrund wurde ein partieller Rückbau des Markttors in Erwägung gezogen. Dabei sollten im Anschluss die aufgenommenen Einzelteile in einer Werkstatt restauriert und anschließend nach antikem Vorbild wieder zusammengefügt werden¹¹.

Hierfür wiederum ist eine möglichst genaue Kenntnis der konstruktiven Ausbildung des tragenden Stahlskeletts und der Verankerung der originalen Marmorblöcke, sowie des Steinerzergänzungsmaterials von zentralem Interesse.

Aus diesem Grund wurde auftragsgemäß die innere Struktur des partiell aus originale Marmor und Steinerzergänzungsmaterial bestehenden Architravs in einem ausgewählten Bereich exemplarisch zerstörungsfrei untersucht (Abb. 1).

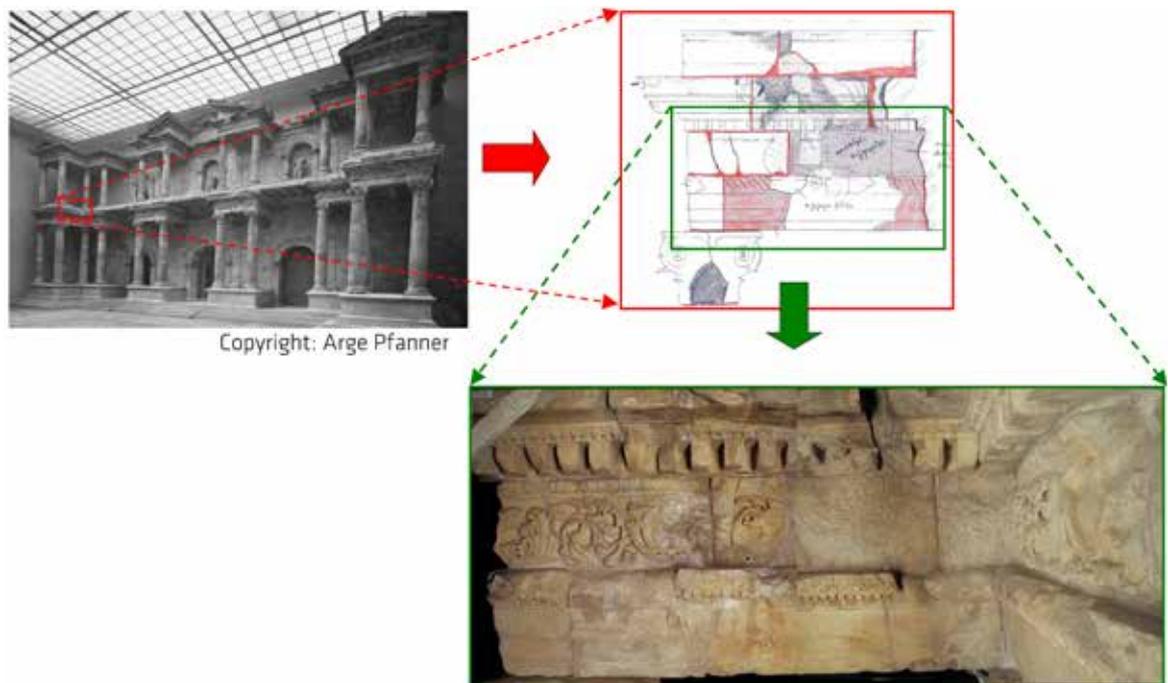


Abb. 1: Räumliche Einordnung des untersuchten Bereiches am Markttor von Milet.

⁶ Siegesmund und Rüdric 2004.

⁷ Schwarzmaier et al. 2012.

⁸ Siegesmund und Rüdric 2004.

⁹ Strocca 1981.

¹⁰ Siegesmund und Rüdric 2004, Siegesmund et al. 2005.

¹¹ Siegesmund und Rüdric 2004.

3 Untersuchungskonzept und Beschreibung eingesetzter Prüfverfahren

Die zerstörungsfreie Aufklärung der inneren Struktur des exemplarisch ausgewählten Bereichs des Architravs erfolgte schrittweise. Zur großflächigen Durchmusterung gelangte zunächst das Radar-

verfahren in Reflexionsanordnung zum Einsatz. Basierend darauf wurden anschließend ausgewählte Teilbereiche vertiefend mittels Radiografie untersucht.

3.1 Radar-Verfahren

Das eingesetzte Radar-Verfahren ermöglichte eine schnelle, großflächige bildgebende Durchmusterung des Architravs zur Vorsondierung metallischer Einbauteile.

Das Messprinzip basiert auf der Reflexion kurzer elektromagnetischer Impulse an Materialgrenzschichten mit stark unterschiedlichen dielektrischen Eigenschaften wie dies - insbesondere beim Übergang von Marmor bzw. Steinersatzmaterial zum Stahl - hinreichend gegeben ist. Unter Berücksichtigung der Bauteildicke, der dreiseitigen Zugänglichkeit des Architravs, dem trockenen Zustand aller, zu untersuchenden Bauteile und der geforderten hohen Ortsauflösung wurde das in einem Gehäuse integrierte 1,5 GHz-Antennenpaar (Sender und Empfänger) eingesetzt. Dieses wurde entlang eines Messrasters behutsam über die Bauteiloberfläche geführt. In den Bereichen mit starken Unebenheiten, beispielsweise bedingt durch Reliefs und Ornamente, wurde auf die Bauteiloberfläche eine Sperrholzplatte gelegt und das Antennenpaar darauf verfahren.

Das Verfahren des Antennenpaares entlang virtueller horizontal und vertikal verlaufender Messlinien ermöglichte die Aufnahme von Radargrammen (Abb. 2a). In einem solchen Radargramm wird die Intensität der reflektierten Signale über den Verfahrensweg des Antennenpaares und die Bauteiltiefe farbcodiert dargestellt (Abb. 2b). Ein zylindrischer Reflektor (z. B. Rundstahl) wird aufgrund des Öffnungswinkels der Antenne als hyperbolisch verlaufende Diffraktion im Radargramm abgebildet. Die Aussagefähigkeit der Radargramme kann bei Überlagerung vieler Reflexionen, bedingt durch die vielfältigen Inhomogenitäten im Bauteil (Hohlräume, Materialwechsel Marmor/Steinersatz, metallische Einbauteile), erheblich eingeschränkt werden. Erfahrungsgemäß können bei alleiniger Gefügekundung mit Radar mitunter keine eindeutigen und zweifelsfreien Aussagen getroffen werden¹³. Deshalb ist es empfehlenswert, die Aussagefähigkeit der Untersuchungen durch den Einsatz weiterer zerstörungsfreier Prüfverfahren zu verbessern.

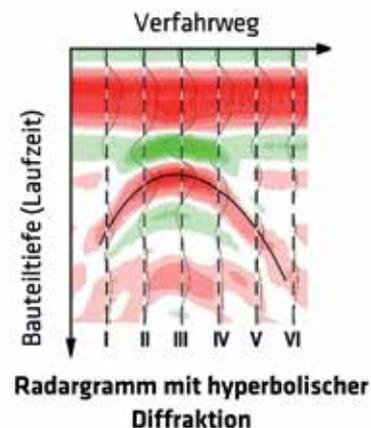
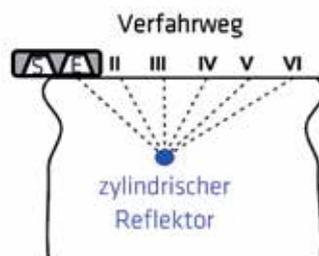


Abb. 2: Messprinzip und praktischer Einsatz des Radarverfahrens in Reflexionsanordnung. Vertikales Verfahren des 1,5 GHz-Antennenpaares (links), Messanordnung (Mitte) und Messergebnis (rechts) mit zylindrischem Detektor in Anlehnung an Daniels¹².

¹² Daniels 1996.

¹³ Deutsche Gesellschaft für zerstörungsfreie Prüfung 2008.

3.2 Radiografie

Basierend auf der großflächigen Vorsondierung der inneren Struktur des Architravs wurden gezielt detaillierte Untersuchungen zur genauen Bestimmung der Art, Lage und Abmessungen metallischer Einbauteile im Architrav mittels Radiografie durchgeführt.

Die Radiografie basiert auf der Schwächung (Absorption) der ionisierenden Primärstrahlung durch Dichte- und Materialdickenunterschiede im Bauteil¹⁴. Die Stereoradiografie ermöglicht eine quantitative Messung von Tiefe und Durchmesser der metallischen Einbauteile. Dabei werden zwei radiografische Aufnahmen aus verschiedenen Einstrahlpositionen benötigt (Abb. 3a). Bei Einbauteilen mit komplizierter Geometrie sind oft auch zusätzlich Aufnahmeanordnungen aus weiteren Einstrahlpositionen notwendig. Die beschriebenen Aufnahmeprinzipien werden auch als Mehrwinkeltechnik bezeichnet. Die Rekonstruktion der Lage und Größe des Einbauteils kann durch eine grafische oder computergestützte Rückprojektionstechnik erfolgen. Die Abbildungen 3b und 3c zeigen eine typische Aufnahmeanordnung.

Unter Berücksichtigung der zu durchstrahlenden Materialdicke wurde ein γ -Strahler mit dem Radionuklid Co-60 mit einer Aktivität von 35 Ci eingesetzt. Als Detektor dienten digitale Speicherfolien¹⁶ mit einem Blei-Stahl-Zwischenfilter zur Reduzierung der kontrastmindernden Streustrahlung. Die Belichtungszeit ist vergleichbar mit einem Fluoreszenzschirm-Film-System und betrug in Abhängigkeit von der zu durchstrahlenden Wanddicke bis zu 1,5 h. Durch die dem Prüfproblem angepasste Aufnahmegeometrie konnte eine Verringerung der Belichtungszeit erreicht werden.

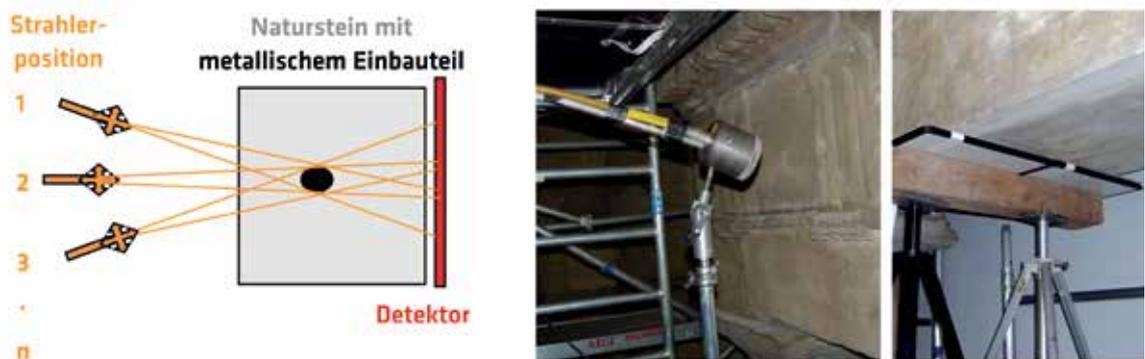


Abb. 3: Messprinzip und praktischer Einsatz der Stereoradiografie. Prinzipskizze (links) in Anlehnung an Stročka¹⁵, Positionierung der Co-60 Strahlenquelle (Mitte), Aufnahme mit digitalen Speicherfolien (rechts).

¹⁴ Deutsche Gesellschaft für zerstörungsfreie Prüfung 1990.

¹⁵ Stročka 1981.

¹⁶ Ewert et al. 1996.

4 Auswertung und Interpretation der Messergebnisse

4.1 Globale Durchmusterung mit Radar

Einführend sei darauf hingewiesen, dass die optimale Aufnahme von Messdaten an diesem Untersuchungsobjekt aufgrund der komplizierten Bauteilgeometrie (Ornamente, Vorsprünge u. a.) nur eingeschränkt möglich war. Es wurde deshalb versucht, dies durch die Anordnung von Messprofilen an möglichst vielen ebenen Bereichen zu kompensieren. Weiterhin erschwerte der häufige Materialwechsel aufgrund des unterschiedlichen Absorptions-, Streuungs- und Reflexionsverhalten der Baustoffe die Auswertung.

Die Abbildung 4 zeigt exemplarisch vier Radargramme, die beim Verfahren des Antennenpaares entlang ausgewählter vertikaler Messspuren auf der Oberfläche der Unterseite des Architravs gewonnen wurden. Ihre räumliche Zuordnung ist dabei über die Nummerierung der hervorgehobenen Messlinien gegeben.

Eine vergleichende Betrachtung der Diffraktionen in den nebeneinander angeordneten Radargrammen zeigt, dass mittig im Architrav in einer Tiefe von ca. 35 cm ein gleichartiger Reflex (rote Pfeile) auftritt. Dies lässt auf einen durchgehenden Träger schließen.

Die gleichfalls in allen Radargrammen in geringerer Tiefe leicht von der Mitte nach vorn versetzten, erkennbaren Reflexe (gelbe Pfeile), werden vermutlich durch die Abhängekonstruktion des originalen Marmorblocks am durchgehenden Träger verursacht.

Die ausschließlich in den Radargrammen 1 und 2 im unteren Bereich und somit unweit von der Vorderseite des Architravs in einer Tiefe von ca. 10 cm sichtbaren Reflexe (grüne Pfeile) werden durch einen nur partiell in den Architrav einbindenden Träger verursacht. Er beginnt offensichtlich links an der Säule und endet 20 cm im originalen Marmorblock.

Der nur im Radargramm 4 in der Nähe der Rückseite des Architravs in einer Tiefe von ca. 15 cm erkennbare Reflex (grüner Pfeil) lässt gleichfalls auf einen, von rechts nur gering einbindenden Träger schließen. Die in den Radargrammen 1 und 2 in einer Tiefe von ca. 20 cm in der Nähe der Rückseite des Architravs auftretende Reflexe (graue Pfeile) werden vermutlich durch Dübel hervorgerufen, die den originalen Marmor mit dem Steinersatzmaterial verbinden.

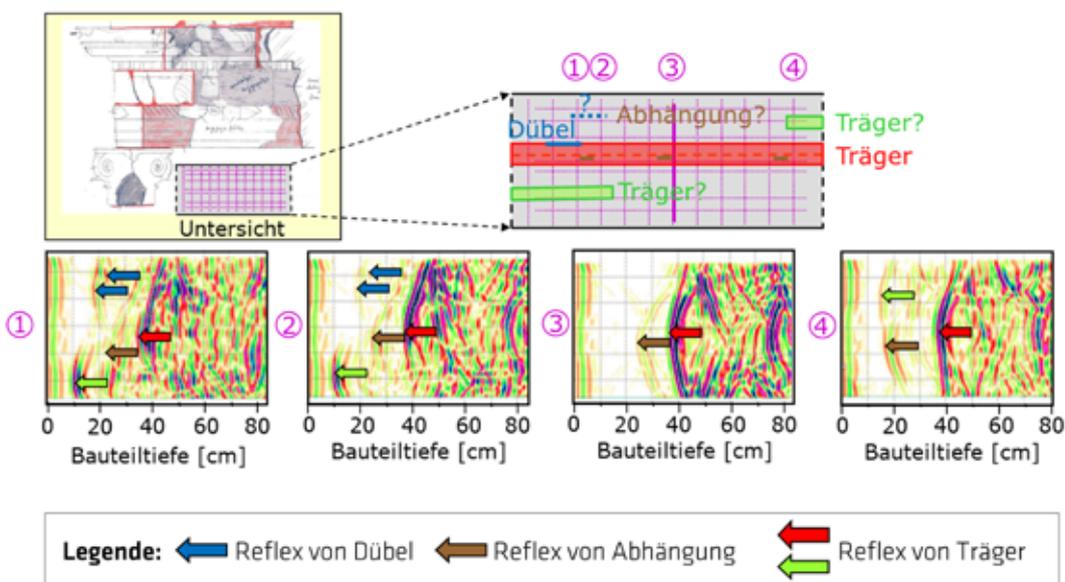


Abb. 4: Ausgewählte Ergebnisse der Radar-Untersuchungen mit der 1,5 GHz-Antenne auf der Unterseite des Architravs.

Zusammenfassend sind die vorstehend aufgeführten Befunde der Radaruntersuchungen in der Untersicht maßstabsgetreu eingetragen. Es handelt sich wahrscheinlich bei allen Trägern im Architrav um I-Profile (Doppel-T-Träger)¹⁷. Die konstruktive Ausbildung der Abhängung war mit Radar nicht näher beschreibbar. Auch die Anzahl der Dübel konnte nicht genau bestimmt werden.

Die Abbildung 5 zeigt ausgehend von den bisherigen Radarergebnissen exemplarisch ein beim Verfahren des Antennenpaares entlang einer ausgewählten horizontalen Messspur auf der Oberfläche der Vorderseite des Architravs gewonnenes Radargramm. Die dort auf der linken Seite in einer Bauteiltiefe von mindestens 20 cm erkennbaren Reflexe werden durch die in den Säulen durchlaufenden bereits vor den Untersuchungen bekannten L-förmigen Stahlprofile hervorgerufen. Die sich rechts anschließende Diffraktion in einer Tiefe von ca. 10 cm wird durch den bereits ermittelten von links in den Architraven einbindenden Träger verursacht (Abb. 4).

Auffallend ist auf der rechten Seite im Radargramm die parallel zur Oberfläche des Architravs verlaufende große Diffraktion in einer Tiefe von ca. 60 cm. Diese wird durch die Rückwand des Architravs hervorgerufen. Die am rechten Rand in einer Tiefe von 40 cm auftretende Diffraktion wird durch den von rechts einbindenden Träger verursacht.

Die vor der starken Rückwandreflexion auftretenden kleineren Reflexe sind auf die Abhängekonstruktion des originalen Marmorblocks zurückzuführen.

Zusammenfassend sind auch hier die bei den Radar-Untersuchungen ermittelten Einbauteile maßstabsgetreu in der Vorderansicht des Architravs eingetragen. Angemerkt sei in diesem Zusammenhang, dass jedoch die exakte Profilart und die genauen Abmessungen der von links und rechts in den Architrav einbindenden Träger, sowie die konstruktive Ausbildung der Abhängekonstruktion noch einer Klärung durch gezielte Detailuntersuchungen mit Radiografie bedürfen.

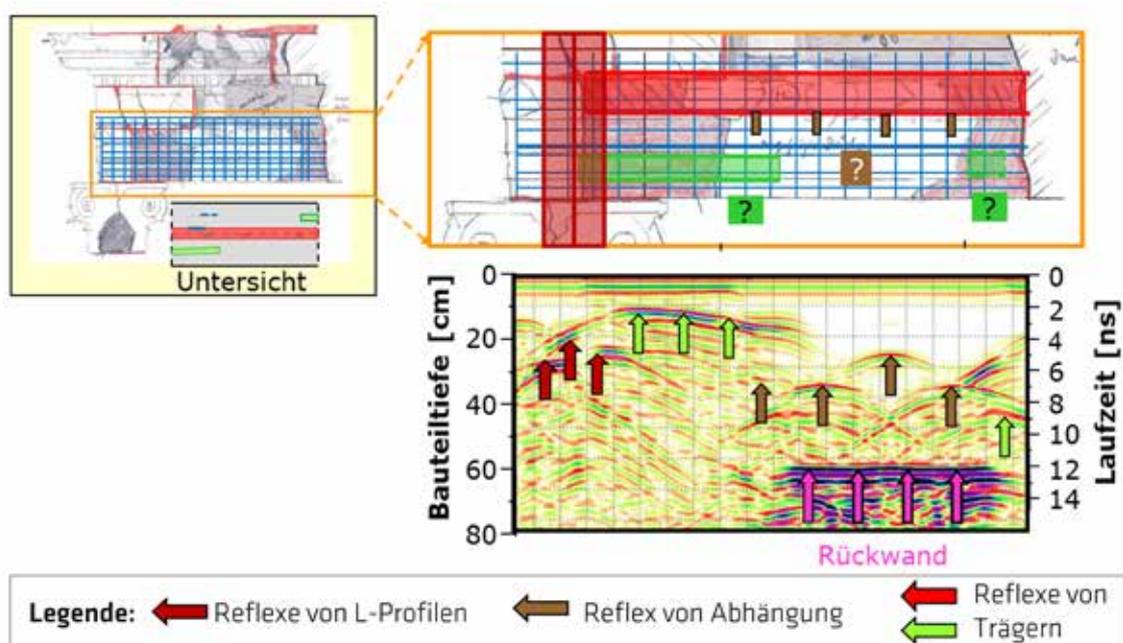


Abb. 5: Ausgewählte Ergebnisse der Radar-Untersuchungen mit der 1,5 GHz-Antenne auf der Vorderseite des Architravs.

4.2 Gezielte Detailuntersuchung mit Radiografie

Basierend auf den Befunden von Radar wurden zur Klärung der noch offenen Fragen die Untersuchungsbereiche für die Radiografie festgelegt. Die jeweilige Aufnahmeanordnung wurde dabei für das jeweilige Prüfproblem optimiert. Die hierbei erreichten Ergebnisse werden nachfolgend an ausgewählten repräsentativen Beispielen aufgezeigt. In den gewonnenen Grauwertbildern weisen helle Bereiche eine hohe radiografische Dichte und/oder Bauteildicke auf, während sich bei den dunklen Bereichen der Sachverhalt umgekehrt darstellt. Ähnlich wie bei den Radaruntersuchungen wirkte sich auch hier die unregelmäßige Bauteilgeometrie (z. B. durch Ornamente) erschwerend auf die Interpretation der Grauwertbilder aus.

Die Abbildungen 6 und 7 zeigen den rechten Endbereich des von der linken Säule aus in den Architrav einbindenden Trägers aus verschiedenen Betrachtungswinkeln. Zur Erreichung einer optimalen Aufnahmeanordnung wurde die Strahlenquelle außer- und innerhalb des Architravs positioniert. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Speicherfolie möglichst in der Nähe des zu untersuchenden Trägers angeordnet wird. Aus einer Vielzahl von Aufnahmeanordnungen konnte durch Rekonstruktionsrechnungen die genaue Geometrie des Trägers ermittelt werden. Es ist in beiden Bildern deutlich zu erkennen, dass es sich um einen Träger mit I-Profil handelt.

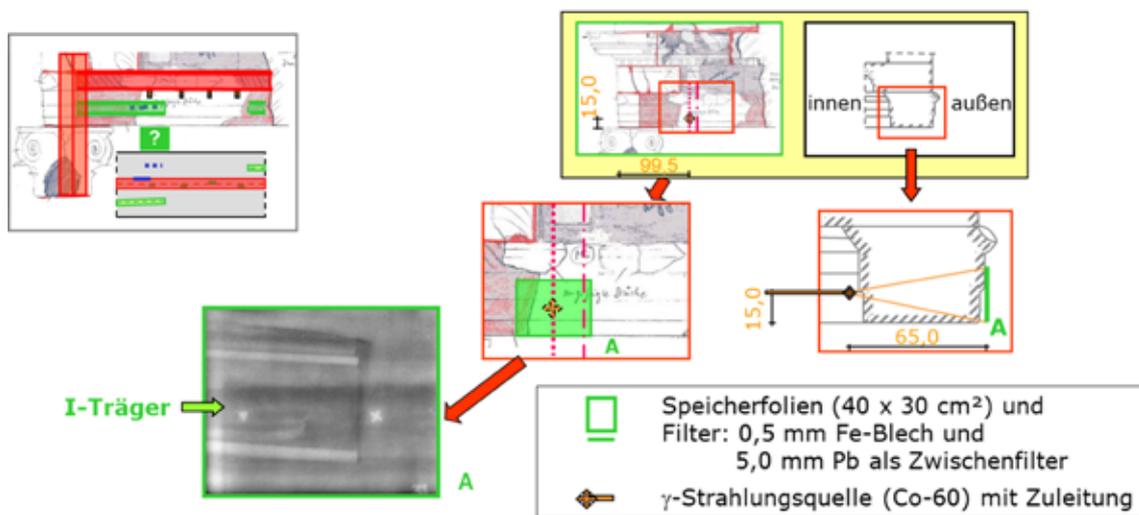


Abb. 6: Ergebnis der Radiografie bei Messstelle M 31 mit externer Positionierung der Strahlenquelle.

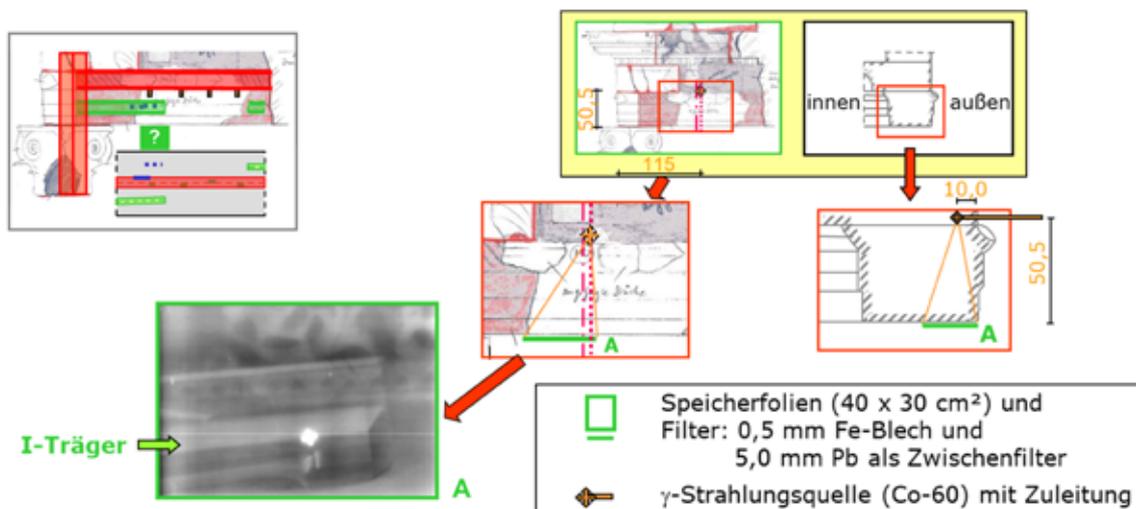


Abb. 7: Ergebnis der Radiografie bei Messstelle M 11 mit interner Positionierung der Strahlenquelle.

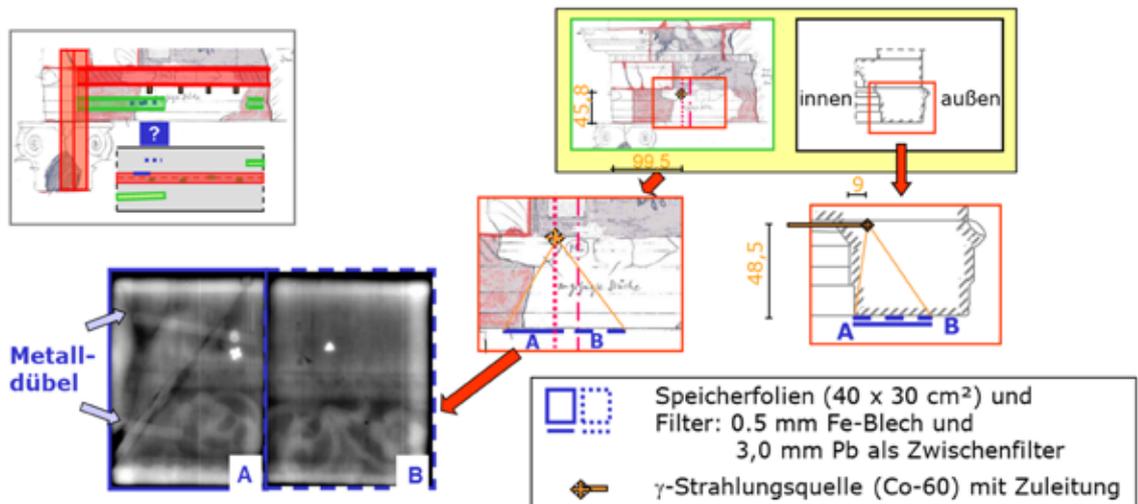


Abb. 8: Ergebnis der Radiografie bei Messstelle M 6 mit interner Positionierung der Strahlenquelle.

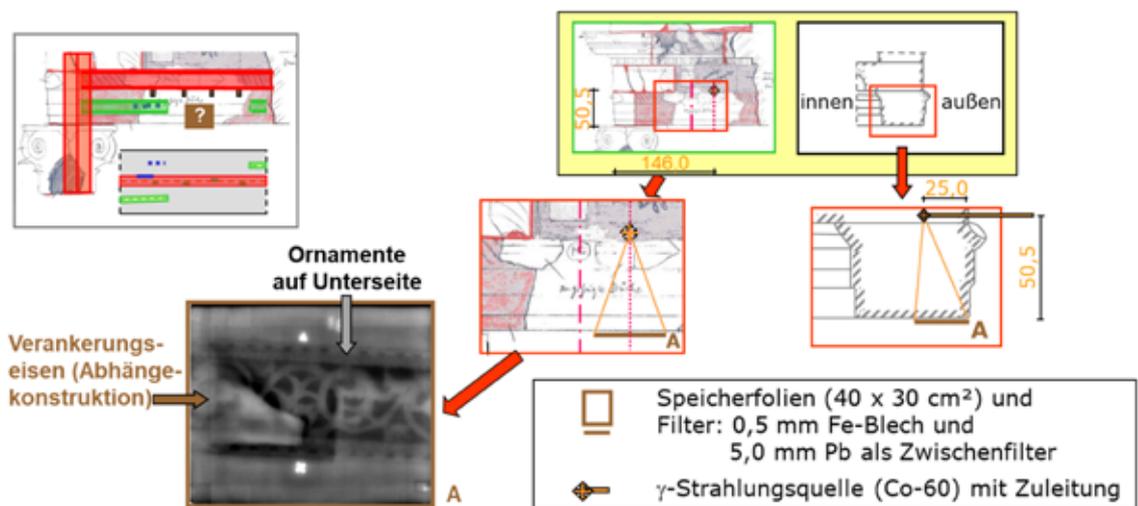


Abb. 9: Ergebnis der Radiografie bei Messstelle M 18 mit interner Positionierung der Strahlenquelle.

Die Abbildung 8 gibt Aufschluss über die Anzahl und Lage der Dübel im Übergangsbereich zwischen originale Marmor und Steinerfüllungsmaterial. Der schräg verlaufende Stoß zwischen beiden Materialien ist dabei deutlich erkennbar. Es kann die Vermutung aus den Radaruntersuchungen bestätigt werden, dass es sich um 2 Dübel handelt. Ihre genaue Geometrie konnte durch eine Vielzahl von weiteren Aufnahmen aus verschiedenen Betrachtungswinkeln genau ermittelt werden.

Aufschluss über die genaue konstruktive Ausbildung der Abhängekonstruktion geben die Abbildungen 9 und 10. Die Abbildung 9 vermittelt einen Eindruck von der Einbindung eines abgehängenen Flachstahls in die vermörtelte Aussparung im originalen Marmorblock. Die störenden horizontal

verlaufenden Strukturen im Grauwertbild werden durch die Ornamente auf der Unterseite des Architravs verursacht.

Die schwalbenschwanzförmige Form des Flachstahls und der vermörtelten Aussparung ist in der Abbildung 10 deutlich erkennbar. Das erlaubt die Schlussfolgerung, dass der originale Marmorblock über eine formschlüssige Verbindung mittels Flachstahls verankert ist

Die Abbildung 10 zeigt aber auch den Endbereich des weiter hinten von rechts in den Architrav einbindenden Trägers. Er ist gleichfalls als I-Profil ausgebildet. Aus der Grauwertaufnahme in der Abbildung 11 ist in der Draufsicht zusätzlich erkennbar, dass dieser Träger offensichtlich schräg verläuft.

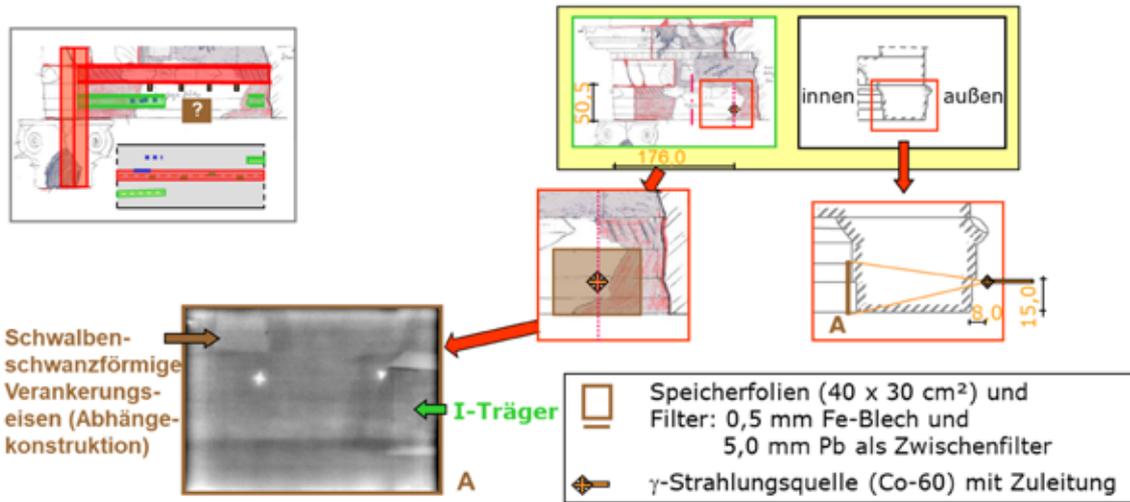


Abb. 10: Ergebnis der Radiografie bei Messstelle M 6 mit interner Positionierung der Strahlenquelle.

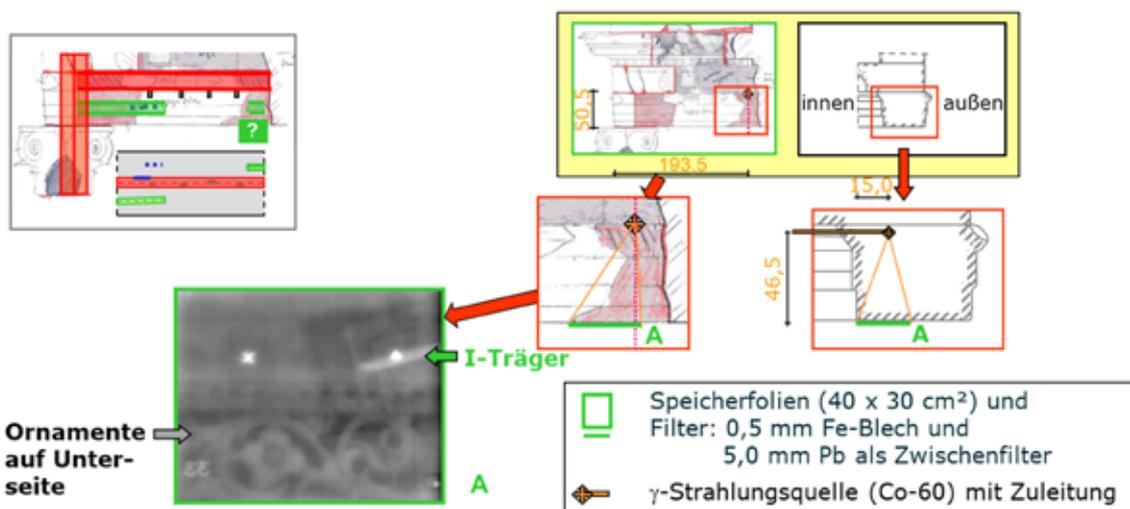


Abb. 11: Ergebnis der Radiografie bei Messstelle M 6 mit interner Positionierung der Strahlenquelle.

5 Fazit

Bei der Strukturaufklärung am Markttor von Milet hat sich die kombinierte Anwendung zweier bildgebender zerstörungsfreier Prüfverfahren im praktischen Einsatz gut bewährt. So wurde zunächst Radar zur großflächigen Vorsondierung und anschließend die Radiografie für gezielte Detailuntersuchungen eingesetzt.

Die genaue räumliche Einordnung aller zerstörungsfrei ermittelten Einbauteile im Architrav zuzüglich ihrer Form und Abmessung ist in der Abbildung 12 zusammenfassend dargestellt.

Im oberen Bereich des exemplarisch untersuchten Architravs wurde mittig mit Radar ein durchgehender I-Profil Träger, an dem partiell originale Marmorteile abgehängt sind, gefunden. Radiografische Detailuntersuchungen ergaben, dass die

Abhängekonstruktion aus schwalbenschwanzförmigen Flacheisen, die in gleichartig geformte Aussparungen im originalen Marmor eingebracht und dort formschlüssig vermörtelt sind, besteht. Im linken Teilbereich des Architravs erfolgte der konstruktive Anschluss zwischen originale Marmor und Steinerfüllungsmaterial mit zwei hintereinander versetzt angeordneten Dübeln.

Weiterhin wurden im unteren Bereich des Architravs von den Säulen jeweils unterschiedlich tief einbindende Träger mit I-Profil ermittelt.

Abschließend sei angemerkt, dass die neben dem Markttor von Milet auch am Säulenjoch der Heiligen Halle am Markt von Priene durchgeführten zerstörungsfreien Strukturuntersuchungen ausführlich beschrieben sind¹⁸.

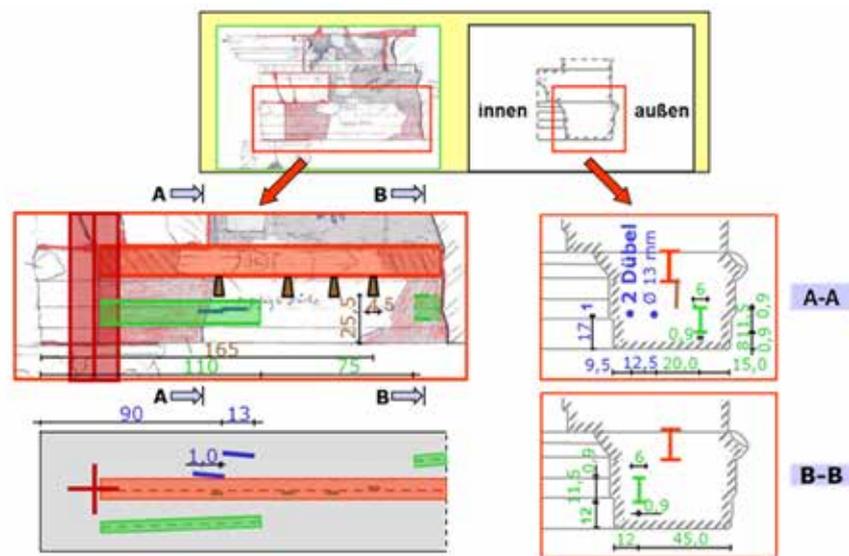


Abb. 12: Rekonstruierte Lage aller metallischen Einbauteile im Architrav als Resümee des kombinierten Einsatzes zerstörungsfreier Prüfverfahren.

Danksagung

Wir bedanken uns bei der ARGE Pfanner für die interessante Aufgabenstellung und dem Bundesamt für Bauwesen und Raumordnung für die finanzielle Unterstützung des Vorhabens.

Literatur

D. J. Daniels, Surface – Penetrating Radar, Institution of Electrical Engineers, London, 1996.

Deutsche Gesellschaft für zerstörungsfreie Prüfung e.V.: Merkblatt B 1: für Durchstrahlungsprüfung von Stahl- und Spannbeton, 1990.

Deutsche Gesellschaft für zerstörungsfreie Prüfung e.V.: Merkblatt B 10: Merkblatt über das Radarverfahren zur Zerstörungsfreien Prüfung im Bauwesen, 2008.

U. Ewert, J. Stade, U. Zscherpel, and K. Kaling, Luminescence imaging plates in industrial radiography - first experience and comparison to the film; Trends in NDE Science & Technology, Proceedings of the 14th World Conference on Non-Destructive Testing, New Delhi, 8-13 December 1996, Vol. 3, 1347 – 1350.

A. Schwarzmaier, A. Scholl und M. Maischberger, Die Antikensammlung. Altes Museum, Pergamonmuseum. Verlag: wbg Philipp von Zabern in Wissenschaftliche Buchgesellschaft (WBG), 2012.

S. Siegesmund und J. Rüdric, Das Markttor von Milet: Schadensanalyse und modellhafte Sanierungskonzepte. DBU Abschlussbericht, Göttingen, 2004.

S. Siegesmund, J. Rüdric und S. Speiser, Das Markttor von Milet. Erforschung der Schadensquantität. In: Restauero, Jg. 111, Nr. 2, 2005, 112-123.

V. M. Strocka, Das Markttor von Milet. 128. Winkelmannsprogramm der Archäologischen Gesellschaft zu Berlin, Verlag Walter de Gruyter & CO., Berlin, 1981.

F. Weise, B. Redmer, F. Haamkens, B. Maier, U. Ewert, H. Rünzler und U. Müller, Antike Baudenkmäler des Pergamonmuseums – Zerstörungsfreie Strukturaufklärung in Bauteilen sowie Baustoffanalytik von Farbfassungen und Steinerfüllungsmaterial. BAM-Abschlussbericht, Februar 2004/1, Berlin.

F. Weise, G. Patitz, B. Redmer und M. Hübner, Kombination zerstörungsfreier Prüfverfahren zur Strukturaufklärung beim Säulenjoch der Heiligen Halle am Markt von Priene, WTA-Journal, 2004/2, WTA-Publications München, 97-116.

Die Schriftrollen vom Toten Meer – 15 Jahre materialwissenschaftliche Forschung an der BAM

Ira Rabin

Zusammenfassung

Viele Jahre lang nach der Entdeckung der Schriftrollen vom Toten Meer waren die Textanalyse und die Zuordnung der Fragmente das Hauptanliegen der Gelehrten, die sich mit ihnen befassten. Die unsichere archäologische Herkunft eines großen Teils der Sammlung erschwerte die ohnehin schon schwierige Aufgabe, Tausende von Fragmenten zu sortieren. Auch heute sind die Fragen der Herkunft, der archäologischen Provenienz und der korrekten Zuordnung der Fragmente immer noch umstritten. Um zur Klärung dieser Fragen beizutragen, haben wir eine Analysenmethodik entwickelt, die für die

Materialuntersuchung der Schriftrollen geeignet ist und eine Kombination aus Mikroskopie-, Röntgen-, Fourier-Transform-Infrarot- und Raman-Techniken verwendet. Eine genaue Charakterisierung der sehr heterogenen Schriftträger der Schriftrollen vom Toten Meer führt einerseits zu einer zuverlässigen Rekonstruktion ihrer Geschichte und leistet damit einen wichtigen Beitrag zur aktuellen Debatte. Andererseits liefert sie neue Informationen über die Herstellung von antikem Pergament gegen Ende der Zweiten Tempelperiode und schlägt damit ein neues Kapitel in der historischen Technikforschung auf.

1. Entdeckung

Die abenteuerliche Entdeckungs- und Nachentdeckungsgeschichte der Schriftrollen des Toten Meer, bekannt als „Dead Sea Scrolls“ (DSS) würde den Rahmen dieses Artikels sprengen. Der interessierte Leser wird auf die ausgezeichnete Studie von Weston Fields¹ verwiesen, die wir für den groben Überblick verwendet haben, der für das Verständnis unserer Aufgaben und Herausforderungen notwendig ist. Angeblich war es ein Beduinenjunge, der die ersten Schriftrollen der Sammlung entdeckte, die bald als die Schriftrollen des Toten Meer bekannt werden sollte. Auf der Suche nach einer verirrtten Ziege in den Hügeln der jüdischen Wüste, am nordwestlichen Ufer des Toten Meeres, stieß er auf eine Höhle mit Tongefäßen, von denen eines antike Schriften enthielt. Weder das ungefähre Datum noch die Anzahl der in der später als Höhle 1 bezeichneten Höhle gefundenen Manuskripte lassen sich heute feststellen. Es wird stillschweigend angenommen, dass die ersten Schriftrollen zwischen November 1946 und Februar 1947 gefunden wurden. Sieben vollständige oder fast vollständige Schriftrollen, die dieser Höhle zugeschrieben werden, befinden sich heute im Schrein des Buches in Jerusalem. Die dramatische Jagd nach den Schriftrollen begann etwas später, nachdem sie von Eliezer Sukenik von der Hebräischen Universität (Herbst 1947) und

von dem Team der American Schools of Oriental Research in Jerusalem, John Trever und William Brownlee (Februar 1948), als echte antike Schriften erkannt worden waren.

In den folgenden 15 Jahren entdeckten Archäologen und Beduinen an verschiedenen Orten in der jüdischen Wüste Tausende von Leder-, Pergament- und Papyrusfragmenten sowie eine einzelne Kupferrolle. Die Texte waren in hebräischer, aramäischer und griechischer Sprache verfasst. Da die Beduinen das Terrain viel besser kannten als die Gelehrten, scheinen sie das Rennen gewonnen zu haben. Laut einer Theorie stammt die große Sammlung religiöser Texte, die in den Höhlen unweit der Ruinen der Siedlung Qumran gefunden wurde, aus der Bibliothek der jüdischen Sekte, die diese Siedlung vor dem Jüdischen Krieg im 1. Jh. u.Z. bewohnte. Andere kleinere Sammlungen von Dokumenten, die Archive und Briefe enthalten, werden mit den jüdischen Rebellen aus dem 2. Jh. u.Z. sowie mit den Samaritern im 4. Jh. v.u.Z. und einem byzantinischen Kloster in Verbindung gebracht.² Letztere wurden von Archäologen ausgegraben, und obwohl sie reich an historischen Informationen sind, fanden sie weniger wissenschaftliche Aufmerksamkeit als die berühmten Schriftrollen von Qumran.

¹ Fields 2009.

² Pfann 2000.



Abb. 1:
Studium einzelner
Fragmente in der
"Scroller" des
Rockefellers Museums
in Jerusalem,
1954. © IAA

2. Aufgaben für Naturwissenschaftler

Die Bedeutung der Entdeckung der Schriftrollen vom Toten Meer wurde schnell erkannt, als neben Passagen aus der hebräischen Bibel immer mehr bis dahin unbekannte Texte ans Licht kamen. In der Aufregung der ersten Jahre des Lesens und Sortierens der Texte wurde nicht auf eine genaue Dokumentation geachtet, und von den Beduinen gekaufte Fragmente wurden mit legal ausgegrabenen vermischt. Das Ergebnis ist, dass nur ein kleiner Teil der Manuskripte eine nachgewiesene archäologische Herkunft aus einer bestimmten Qumran-Höhle hat.

Die fehlende archäologische Provenienz ist bei weitem nicht das einzige Problem der DSS-Studien, die sich weitgehend allein auf den Text stützten. In den 70 Jahren seit der ersten Entdeckung wurden praktisch alle Texte gelesen, übersetzt und veröffentlicht. Die Fragmente wurden zu Manuskripten zusammengefügt, die den Gelehrten einen Einblick in die religiöse Welt einer jüdischen Sekte an der Zeitenwende sowie reiche Informationen über die jüdische Literatur der „Zeit Christi“ lieferten. Und doch konnten die Geheimnisse der Schriftrollen vom Toten Meer nicht allein durch das Studium der Texte gelüftet werden. Schauen wir uns nun die ungelösten Fragen genauer an und überlegen wir, ob die Materialanalyse helfen kann, einige von ihnen zu beantworten.

1. Die Mehrzahl der Fragmente wurde in Übereinstimmung mit dem Text und solchen textlichen

Aspekten wie Paläographie und Layout miteinander verbunden. Die daraus resultierende Rekonstruktion der Texte könnte fehlerhaft sein.³ Durch die Einbeziehung materieller Aspekte in den Vergleich der fraglichen Fragmente kann die verbleibende Unsicherheit wirksam beseitigt werden.⁴ Darüber hinaus könnte die Sammlung von Daten, wie z. B. charakteristische Verunreinigungen des Pergaments und der Tusche, in einer Datenbank äußerst nützlich sein, um die Wissenschaftler bei ihren Bemühungen zu unterstützen, die Fragmente zusammenzufassen.

2. Bei den archäologischen Ausgrabungen wurden in der Siedlung zwar keine Manuskriptreste, aber drei Tintenfässer gefunden. Letztere sind ein Hinweis darauf, dass die Schriftrollen in der Siedlung kopiert wurden. Allerdings konnten die Tuschen der Schriftrollen und der Tintenfässer nie verglichen werden, so dass die Siedlung und die Schriftrollen nur durch die Nähe des Fundortes miteinander verbunden sind.⁵ Leider lieferte die kürzlich in Hebräischer Sprache publizierte Studie der Tintenfässer keine Aussage weder zum Typ noch zur Zusammenfassung der Schreibmittel. Wir konnten jedoch zeigen, dass die Hodayot-Schriftrolle (1QH^a) vor Ort kopiert wurde und somit eine physische Verbindung zwischen der Herkunft der Schriftrollen und Qumran besteht.⁶

3. Die Manuskripte, die einer Sekte zugeschrieben werden, wurden in 11 Höhlen gefunden, die nicht um die Siedlung herum gruppiert sind. Die Vertei-

³ Elgvin 2003.

⁴ Hahn et al. 2007.

⁵ Ullmann-Margalit 2006: 43-44.

⁶ Rabin et al. 2009: 97.

lung der Manuskripte auf die Orte künstlicher und natürlicher Höhlen steht zweifellos in Zusammenhang mit der Geschichte ihrer Ablagerung dort. Die Frage, ob es sich bei den Schriftrollen vom Toten Meer um eine oder mehrere Bibliotheken handelt, kann daher erst nach Klärung der Frage nach der archäologischen Herkunft wirksam beantwortet werden.⁷

Wir sehen, dass die Hauptaufgabe der Naturwissenschaften darin besteht, ein Werkzeug zur Verfügung zu stellen, das in der Lage ist, charakteristische Eigenschaften der Schriftträger der Schriftrollen zu erfassen. Dieses Werkzeug sollte zuverlässig,

zerstörungsfrei und mobil für die in-situ Messungen sein. Eine zusätzliche Herausforderung für unser ehrgeiziges Vorhaben ist die weitgehend unerforschte Geschichte der verschiedenen Behandlungen, die die Schriftrollen seit ihrer Entdeckung erfahren haben. Die Mehrzahl der Fragmente erreichte unsere Zeit in einem Zustand fortgeschrittenen Verfalls. Nachlässige oder fehlerhafte Behandlungen haben den Verfallsprozess verschlimmert und das Originalmaterial oft verändert.⁸ Die Auswirkungen der Behandlung nach der Entdeckung sollten daher bei der Interpretation der experimentellen Ergebnisse, insbesondere der auf der Radiokarbonmethode basierenden Datierung (C-14), berücksichtigt werden.

3. Das Qumranprojekt

Um diesen Fragen nachzugehen, hat die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung in Rahmen eines internationalen „Qumran-Projektes“ eine neue integrale Methodik für die Erfassung der ursprünglichen materialen Eigenschaften der Schriftrollen vom Toten Meer entwickelt und überprüft. Das Projekt beinhaltete eine weitgehende Zusammenarbeit mit den Wissenschaftlern und Gelehrten aus mehreren Ländern und wurde in zahlreichen Publikationen dokumentiert.

Betrachtet man die Fragmente von Qumran unter materialtechnologischen Aspekten, so muss davon ausgegangen werden, dass die über 2000 Jahre alten Schriftstücke eine recht komplexe Alterungs- und Lagerungsgeschichte aufweisen, so dass das ursprüngliche Material stark verändert wurde und vielleicht gar nicht mehr die originale Zusammensetzung aufweist. Schematisch könnte ein Qumranfragment als ein Schichtpaket aufgefasst werden, wie in Abb. 2 dargestellt. In diesem entsprechen die einzelnen Lagen den Perioden in der Materialgeschichte und können voneinander unterschieden werden. Unser Ansatz basiert auf der Erkennung der verschiedenen Spuren, die sich auf einem Fragment im Laufe seiner Geschichte angesammelt haben. Räumlich aufgelöste Messungen der Elementzusammensetzung durch Röntgenfluoreszenzspektroskopie (RFA) mit anschließender chemischer Analyse mittels Schwingungsspektroskopie ermöglichen die Bestimmung statistisch relevanter Muster, der sogenannten Fingerabdrücke. Diese können dann mit bestimmten Ereignissen, wie der Produktion oder der Lagerung in den Höhlen, korreliert werden. Die im Wasser gelösten Mineralien, die für die Herstellung des Schriftrollenmaterials und der



Abb. 2: Schichtpaket: schematische Darstellung der Spurenverteilung im Querschnitt eines Fragments. Die Produktionsspuren lassen sich von denen unterscheiden, die durch den Gebrauch und die Lagerung in den Höhlen entstanden sind, sowie von denen, die durch Konservierungsversuche verursacht wurden.

Tuschen verwendet werden, wurden gleichmäßig im Material verteilt. Im Gegensatz dazu sind die Verunreinigungen, die sich im Laufe der Lagerung in den Höhlen angesammelt haben, hauptsächlich auf

⁷ Stoeckl Ben Ezra 2007, Rabin et al. 2010/1.

⁸ Caldararo 1995, Boyd-Alkalay and Libman 1997, Rabin und Hahn 2012.

die Oberflächenbereiche beschränkt und erscheinen als Inseln. Darüber hinaus überwiegt Aragonit in der Sedimentzusammensetzung der natürlichen Höhlen im Vergleich zu Kalzit, das vor allem im Mergel der künstlichen Höhlen vorkommt. Diese Tatsache könnte bei der Bestimmung der archäologischen Herkunft der Schriftrollen hilfreich sein.

Zur Überprüfung unserer Hypothese und ggf. Etablierung der geeigneten Methodologie wurde eine große Zahl invasiver und nicht invasiver Experimente unter Einsatz unterschiedlicher Methoden durchgeführt. Diese beinhalteten optische

Eindringtiefe der Mineralien aus den Höhlen mittels 3D-RFA und synchrotronbasierter-Beugung ermittelt werden. Darüber hinaus ließen sich auch die Eingriffe erkennen, den die Rollenfragmente nach der Entdeckung ausgesetzt wurden. Die meisten Experimente, die der Überprüfung unserer Hypothesen dienten, wurden an den beiden Synchrotron Forschungseinrichtungen BESSY in Berlin⁹ und ESRF in Grenoble¹⁰ durchgeführt.

Nachdem die Richtigkeit des Ansatzes bestätigt wurde, ging es um die Ausarbeitung der Methodologie, wofür wir die Ergebnisse der invasiven und zerstörungsfreien Experimente verglichen.

Als Versuchsmaterial benutzten wir zunächst beschriftete und nicht beschriftete Pergamentproben, die speziell nach der antiken Rezeptur angefertigt wurden.¹¹ Wir simulierten einige der aggressivsten „restauratorischen“ Interventionen, und testeten die Auswirkungen der möglichen Behandlungen auf das ursprüngliche Material.

Dann wurden die Analysen auf nicht beschriftete Proben aus dem Ronald-Reed-Archiv der Universitätsbibliothek Manchester angewendet. Das Ronald-Reed-Archiv enthält eine Sammlung kleiner unbeschrifteter Fragmente, die von den Fundstätten entlang der Westküste des Toten Meeres stammen (s. Abb. 3).¹² Neben den Funden aus der künstlichen Qumran-Höhle 4, die etwa 90 Prozent aller Fragmente der Qumranrollen, enthielt, besitzt die Sammlung Fragmente aus Felsenhöhlen von Nahal Hever (etwa 50 km südlich von Qumran), Wadi Murabba‘at (18 km südlich von Qumran) und schließlich aus Ein Feshkha, einer archäologischen Stätte 3 km südlich von Qumran, direkt an der Küste des Toten Meeres. Die Proben wurden kurz nach der ersten Entdeckung an Ronald Reed von der Universität Leeds zur Materialanalyse übergeben und chemisch nie behandelt, sodass sie ein hervorragendes erstes Testmaterial darstellen.

Erst im Anschluss untersuchten wir beschriftete Fragmente der Schriftrollen aus den natürlichen Höhlen von Qumran 1 und 11 (Genesis-Apokryphon 1QGenAp, Hodayot- 1QH^a, Isaia 1QIsa^a und Tempelrolle 11QT^b), die vom Schrein des Buches in Jerusalem zur Verfügung gestellt wurden.



Abb. 3: Fundorte der Schriftstücke aus der Judäischen Wüste entlang der Westküste des Toten Meer. Die schwarzen Pfeile zeigen den Ursprung der Fragmente in der Reed Sammlung.

und Rasterelektronenmikroskopie, Elementanalyse mittels Energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX), mikro-RFA (Linien- und Portalscanner), FTIR in Transmission, Reflektion und abgeschwächter Totalreflexion (ATR), Diffraktometrie (XRD) sowie konfokales Raman und FT-Raman. Während FTIR, Raman und Beugungsexperimente der Identifizierung der mineralischen Verunreinigungen dienten, konnten die Spurenverteilungen und die

⁹ Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung m.b.H.

¹⁰ European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble.

¹¹ Rabin et al. 2010/2.

¹² Brooke 2006, Rabin et al 2007.

4. Ergebnisse

Wie bereits erwähnt, wird sowohl bei der Pergament- als auch bei der Tintenherstellung mit Wasser gearbeitet¹³. Nach der Trocknungs- und Endbearbeitung weist das Pergament eine homogene Verteilung der Elemente auf, die als Verunreinigungen im Wasser vorhanden waren. Die aus Ruß hergestellte Tusche wird zweimal mit Wasser behandelt. Zunächst wird bei der Herstellung der Trockentuschen der Ruß mit einem in einer geringen Menge Wasser gelösten Bindemittel vermischt. Die Mischung wird getrocknet und zu Pellets oder Stangen gepresst. Die flüssige Tusche wird erst unmittelbar vor dem Schreiben durch Zugabe einer größeren Menge Wasser hergestellt. Die sich daraus ergebende Verteilung der Verunreinigungen ist weitgehend repräsentativ für das am Ort des Schreibens verwendete Wasser. Das Süßwasser der Küstenregion des Toten Meeres hat eine sehr spezifische Zusammensetzung, ähnlich der des Toten Meeres selbst¹⁴, mit einem auffallend niedrigeren Verhältnis von Chlor (Cl) zu Brom (Br) als in jeder anderen Wasserquelle des Landes. Diese Zusammensetzung hat sich seit den ersten Messungen von Gmelin im Jahr 1827 nicht wesentlich verändert¹⁵. Aufgrund der in den letzten 70 Jahren durchgeführten chemischen Analysen des Grundwassers und der Wasserquellen im Gebiet des alten Israel können wir mit Sicherheit davon ausgehen, dass sich auch in der Antike die Zusammensetzung des Wassers des Küstengebiets stark von der des übrigen Landes unterschied¹⁶. Zum Glück gehören weder Brom noch Chlor zu den Sedimenten, die normalerweise auf den Qumranfragmenten zu finden sind.

Historisches Pergament ist sehr heterogen, da sich der Kollagenabbau auf extrem kleine Stellen beschränken kann, die an Regionen mit intaktem Material angrenzen. Das Pergament der Schriftrollen vom Toten Meer übertrifft in dieser Hinsicht jedes andere bekannte historische Pergament und kann als „Flickenteppich“ verschiedener Spuren beschrieben werden. Diese Beobachtung ist bereits in Abb. 4 (oben) zu erkennen, die das Bild eines beschrifteten Fragments in geringer Vergrößerung zeigt. Die Sedimente bedecken die Oberfläche nicht, sondern sind ungleichmäßig darauf verteilt. Außerdem befinden sie sich sowohl auf den beschrifteten, als auch auf den nicht beschrifteten Flächen. Selbst bei einer scheinbar homogenen Verunreinigung und fortgeschrittener Degradation konnten wir die Sedimente dank Techniken mit ausreichend hoher räumlicher Auflösung getrennt vom Schreibuntergrund un-

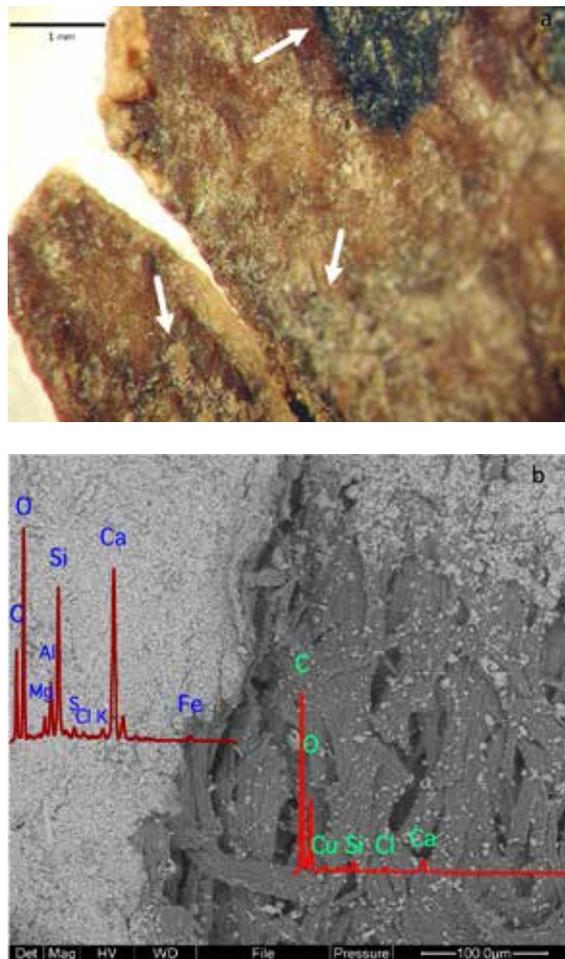


Abb. 4: Mikrograph eines Teilfragments aus der Höhle 4, weiße Pfeile zeigen Sedimente an, die zufällig auf der Oberfläche verteilt sind (oben). Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme mit den entsprechenden EDX-Spektren (unten).

tersuchen, wie das REM Mikrograph der Abb. 4 (unten) zeigt. Die EDX Spektren der zwei Bereiche in derselben Abbildung unterscheiden sich in den Intensitäten der Elemente Silizium (Si), Calcium (Ca) und Eisen (Fe), die für die Sedimente typisch sind. Weiterhin hat unsere Studie für alle Fragmente bestätigt, dass die räumlichen Verteilungen dieser Elemente den Sedimentspuren entsprechen und meistens auf der Oberfläche zu finden waren, während die homogenen Verteilungen von Chlor und Brom mit den Herstellungsprozessen zu tun hatten (siehe Abb. 5d).¹⁷

¹³ Reed 1972, Carvalho 1998.

¹⁴ Nissenbaum 1975.

¹⁵ Oren 2006.

¹⁶ Blake and Goldschmidt 1948.

¹⁷ Mantouvalou et al. 2011, Wolff et al. 2012.

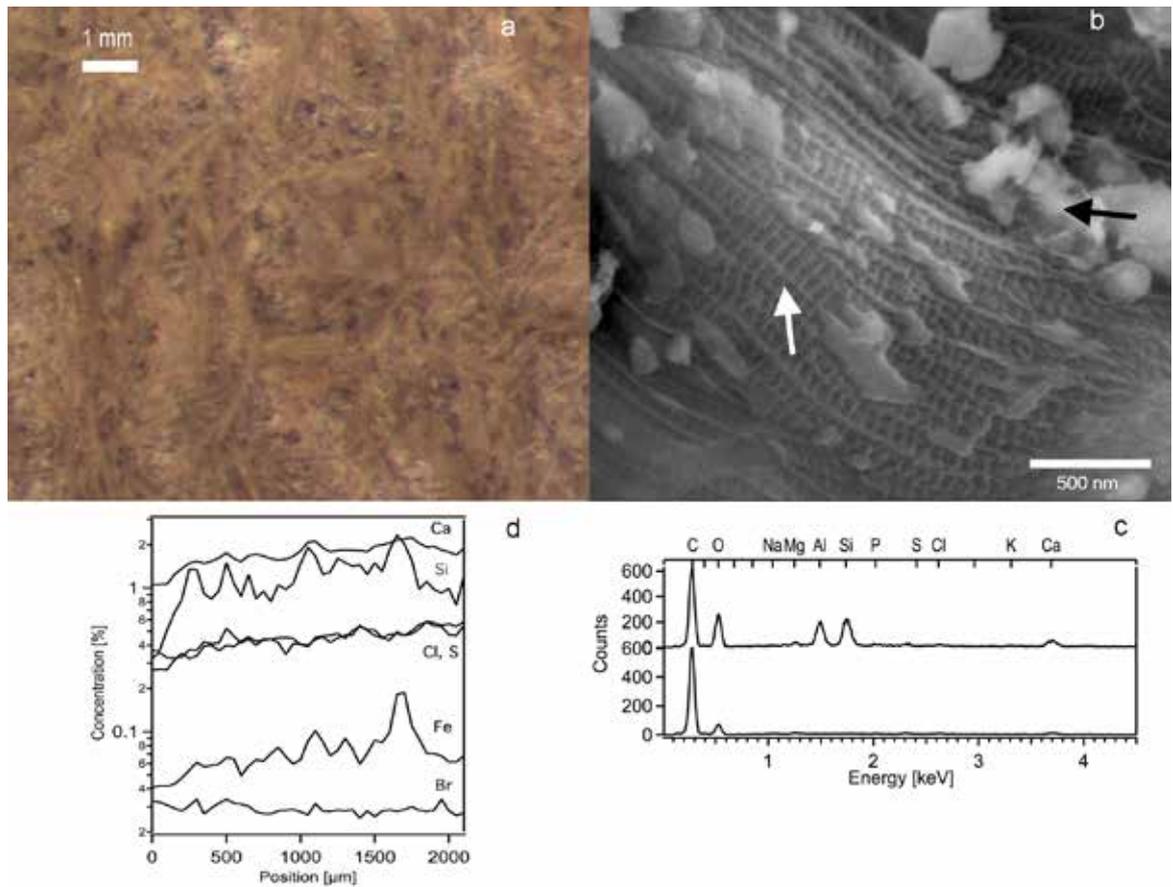


Abb. 5: Elementanalyse von Pergament.

- a) Mikroskopische Aufnahme im sichtbaren Licht,
 d) Linescans verschiedener Elemente zeigen die homogene Verteilung von Kalzium (Ca), Chlor (Cl), Schwefel (S) und Brom (Br), während Eisen (Fe) und Silizium (Si) inhomogen verteilt sind,
 b) Rasterelektronische Aufnahme der Kollagenfasern (weißer Pfeil) mit mineralischen Belägen (schwarzer Pfeil),
 c) Korrespondierende REM / EDX Spektren (während die organische Phase nur Kohlenstoff (C) und Sauerstoff (O) enthält, zeichnet sich die mineralische Phase durch Anwesenheit von Aluminium (Al), Silizium (Si) und Kalzium (Ca) aus.

Die naturwissenschaftlichen Untersuchungen des Pergaments erbrachten jedoch noch weitere Erkenntnisse. Seit Poole und Reeds erster Veröffentlichung zur Herstellungstechnik des Qumran-Pergaments wurde im Allgemeinen stillschweigend davon ausgegangen, dass die Oberflächen von Tierhäuten, die ohne Hilfe von Kalklösungen enthaart und zum Trocknen aufgespannt wurden, ausnahmslos vor Beschriftung einer Behandlung mit Tanninen unterzogen wurden.¹⁸ Eine solche Regel findet sich tatsächlich unter den talmudischen Vorschriften für die Herstellung der Thorarollen. Die Raman- und infrarotspektroskopische Untersuchungen des Pergaments ergaben jedoch eindeutige Befunde bezüglich der Bearbeitung des Beschreibstoffs (siehe Abb. 6): nicht alle Pergamente wurden mit den Gerbstoffen überzogen.¹⁹ Darüber hinaus wurden in diesen in der Regel sehr hellen Fragmenten

Spuren von Sulfatmineralien festgestellt, die aus den Prozessen der Pergamentherstellung stammen und höchst wahrscheinlich zur Enthaarung benutzt wurden.²⁰

Reeds und unsere materialwissenschaftlichen Erkenntnisse hinsichtlich einer Reihe solcher Pergamente in Qumran ließen uns schlussfolgern, dass im Israel der hellenistischen Zeit verschiedene Traditionen der Pergamentherstellung nebeneinander existierten. Gegerbte Pergamente, die aramäischen Dokumenten aus dem 5. Jahrhundert v.u.Z. ähneln, werden eher mit der „östlichen“ oder „babylonischen“ Tradition in Verbindung gebracht, während ungegerbte, hell erscheinende Pergamente, die frühchristlich-griechischen Pergamenten gleichen, der „westlichen“ Tradition zugeordnet werden.²¹

¹⁸ Poole and Reed 1962.

¹⁹ Bicchieri et al. 2018.

²⁰ Rabin et al. 2010/1.

²¹ Rabin 2017.

Neben dem Vorhandensein von Tannin entdeckten wir, dass elementares Kalium (K) und Schwefel (S) als weitere wichtige Marker für die Identifizierung der „östlichen“ bzw. „westlichen“ Technologie dienen könnten. Kalium wird immer mit Pflanzen und der Verwendung von Biolaugen zum Enthaaren der Häute im ersten Schritt der Pergamentherstellung in Verbindung gebracht. Auch Tannine, die aus der Rinde von Bäumen oder Galläpfeln gewonnen werden, enthalten beträchtliche Mengen an Kalium. Zum Enthaaren der nicht oder nur sehr schwach gegerbten blassen Pergamente wurden hingegen höchstwahrscheinlich anorganische Salze verwendet. In der Sammlung des Schreins des Buches stellen die Große Jesaja-Rolle (1QIsa^a) und die Gemeinschaftsregel (1QS^a) zwei Beispiele schwach gegerbter Pergamente dar. Im Gegensatz zu diesen weist die 8 Meter lange Tempelrolle, die sich ebenso im Schrein des Buches befindet, keine Spuren der Tannine auf.²²

Die Untersuchungen der Rußtuschen erbrachten einige Überraschungen. Zunächst einmal wurde die Annahme eines Pflanzengummis als Bindemittel bestätigt. Allerdings ließ der detaillierte Vergleich der Infrarotspektren der Tusche der Hodayotrolle (1QH^a) den Schluss zu, dass auch Gerbstoffe im Bindemittel anwesend sind.

Verwendung der lokalen Pflanzengummen aus der Schirmakazie (z. B. *acacia raddiana* Savi), die bereits einen hohen Anteil kondensierter Gerbstoffe

enthalten, könnte hier als Erklärung angeboten werden. Die erhöhte Brom-Menge, die in dieser Tusche festgestellt wurde, unterstützt unseren Vorschlag, dass diese Rolle in der Region von Qumran geschrieben wurde.²³

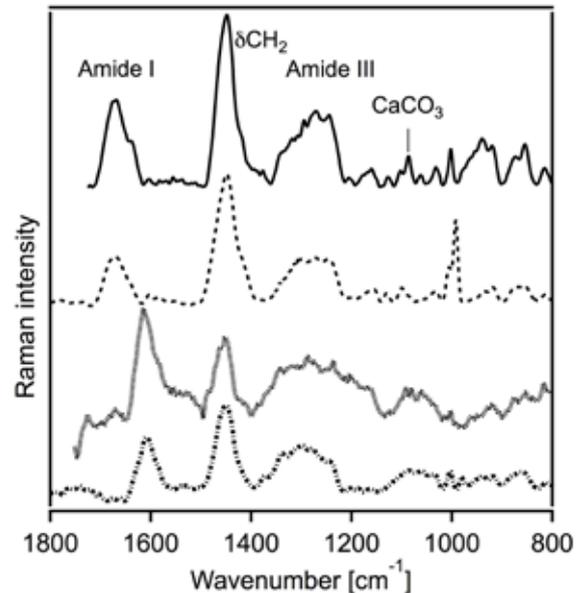


Abb. 6: Raman Spektren von Pergament Proben mit (beide untere Kurven) und ohne Tannin-Behandlung (beide obere Kurven).

5. Genesis Apocryphon (1QGenAp)

Abschließend soll hier noch die Analyse der Tusche der Apokryphen der Genesis (1QGenAp) Erwähnung finden. Die Schrift weist starke Korrosionserscheinungen auf; dieses Schadensphänomen wurde bislang eigentlich nur bei Eisengallustinten als Tintenfraß beobachtet und ist völlig untypisch für eine Rußtusche. Die Röntgenfluoreszenzanalyse zeigt hier eindeutig das Vorhandensein des Elementes Kupfer an.

Es ist das Element Kupfer, das den chemischen Zerfall des Schriftträgers katalysiert. Der Befund von Kupfer ruft ein Rezept des Dioskurides für Rußtuschen ins Gedächtnis: neben Ruß („verdichtetem Rauch“) und Gummi wird hier *χαλκάντωσ* (chalkantos) erwähnt. Es handelt sich hierbei um Kupfer- bzw. Eisenvitriol. Als färbende Komponente

kann es der schwarzen, wasserverdünnbaren Tusche kaum beigemischt worden sein. Wurde es vielleicht als ein Fungizid verwendet?

Bei der Tusche, mit der der Text zu Genesis Apocryphon geschrieben wurde, handelt es sich offenbar um eine eher seltene Rezeptur, die bislang in der „Palette“ der Schreibmaterialien der Siedlung Khirbet Qumran nicht auftauchte. Auch weitere Anhaltspunkte lassen vermuten, dass der Text nicht in Qumran, sondern an einer anderen Stelle geschrieben worden ist. Diese Erkenntnis wird zukünftig eine essentielle Rolle bei der Konservierung der Genesis Apocryphon-Fragmente spielen. Das Beispiel dokumentiert zudem eindrücklich die enge Verzahnung zwischen Archäometrie und Restaurierungsforschung.

²² Rabin 2016, Schütz et al. 2019.

²³ Rabin et al. 2009.

6. Schlussfolgerungen

Wir haben gezeigt, dass die ursprüngliche organische Phase (Pergament), anorganischen Phasen (Sedimente aus den Höhlen) und die restauratorischen Eingriffe in den antiken Fragmente nicht vollständig miteinander vermischt sind und räumlich aufgelöst werden können. Da sich eine räumliche Auflösung von ca. 50 - 150 μm als ausreichend erwiesen hat, kann die Charakterisierung der Schriftrollen in den Sammlungen mit mobilen μ -XRF- und μ -Raman-Techniken durchgeführt werden. Eine Sortierung der Fragmente nach ihren materiellen Eigenschaften bietet ein weiteres Kriterium zur Unterscheidung und zum Vergleich der Rollen, sowie der Erkennung der Fälschungen, deren Zahl in den letzten Jahren gewachsen ist.

Entgegen der allgemeinen Annahme, dass es nur ein einziges Verfahren gab, fanden wir Beweise für die Koexistenz von mindestens zwei verschiedenen Techniken der Pergamentherstellung im alten Israel der hellenistischen Zeit.

Danksagung

Das Langzeitvorhaben wurde unter anderem von der Stiftung Preußischer Kulturbesitz gefördert. Darüber hinaus möchte ich besonders G. Brooke, Emanuel Tov, Michael Stone und Daniel Stöckel Ben Esra für Ihre Hilfe bei Ausarbeitung der Forschungsfragen danken. Mein Dank geht auch an die Sammlungen Schrein des Buches und der Universitätsbibliothek Manchester.

Literatur

- M. Bicchieri, A. Sodo, I. Rabin, A. Kohl, and G. Piantanida, *Journal of Cultural Heritage*, 2018, 32, 22-29.
- G.S. Blake and M.J. Goldschmidt, *Geology and Water Resources of Palestine*. Gov't of Palestine Jerusalem 1947; *Chemical analyses of water from rivers, springs, wadis and wells*. Gov't of Palestine, Jerusalem 1948.
- E. Boyd-Alkalay and E. Libman, *Restaurator*, 1997, 18, 92-101.
- G. Brooke, *e-Preservation Science*, 2006, 3, 35-40.
- N. Caldararo, *Radiocarbon*, 1995, 37, 21-32.
- D.N. Carvalho, *40 Centuries of Ink*, Chapter 2, Gutenberg Project, online edition.
- T. Elgvin, in: *Studies in Hebrew Bible, Septuagint, and Dead Sea Scrolls in Honor of Emanuel Tov* (eds. Shalom M. Paul, Robert A. Kraft, Lawrence H. Schiffman and Weston W. Fields, with the assistance of Eva Ben-David; *Supplements to Vetus Testamentum* 94; Leiden: Brill, 2003), 205-214.
- W. W. Fields, *The Dead Sea Scrolls: A Full History*. Leiden and Boston: Brill, 2009, Chapter 1.
- O. Hahn, T. Wolff, B. Kanngießner, W. Malzer, and I. Mantouvalou, *Dead Sea Discoveries* 2007, 14, 359-364.
- I. Mantouvalou, T. Wolff, O. Hahn, I. Rabin, L. Lühl, M. Pagels, W. Malzer, and B. Kanngiesser, *Journal of Analytical Chemistry*, 2011, 83, 6308-6315.
- A. Nissenbaum, *Microbial Ecology*, 1975, 2, 139-161.
- A. Oren, *Israel Journal of Chemistry*, 2006, 46, 69-77.
- S. Pfann, *Archaeological Surveys*, in: *Encyclopedia of the Dead Sea Scrolls* (eds. L. H. Schiffman and J.C. VanderKam), Oxford: University Press, 2000. Vol. 1, 52-57.
- J. B. Poole and R. Reed, *Technology & Culture*, 1962, 3, 1-36.
- I. Rabin, G. Brooke, J. Hodgson, M. Pantos, and J. Prag, *e-Preservation Science*, 2007, 4, 9-12.
- I. Rabin, O. Hahn, T. Wolff, A. Masic, and G. Weinberg, 2009, *Dead Sea Discoveries* 16, 97-106.
- I. Rabin, R. Schütz, E. Kindzorra, A. Masic, U. Schade, O. Hahn, G. Weinberg, and P. Lasch, *ICOM-CC Joint Interim Meeting Rome 2010/1, Multidisciplinary Conservation: A Holistic View For Historic Interiors*, ICOM-CC web publication.
- I. Rabin, O. Hahn, T. Wolff, E. Kindzorra, A. Masic, U. Schade, and G. Weinberg, in *Holistic Qumran* (eds. J. Gunneweg, A. Adrians and J. Dik), Leiden: Brill, 2010/2, 123-134.
- I. Rabin and O. Hahn, *Restaurator*, 2012, 33, 101-121.
- I. Rabin, in T. Elgvin (ed.), *Gleanings from the Caves. Dead Sea Scrolls and Artefacts of The Schoyen Collection*, Bloomsbury T&T Clark (2016), 61-77.
- I. Rabin, in *Jewish Manuscript Cultures. New Perspectives*, Wandrey, I. (Ed.) Berlin, Boston: De Gruyter (2017), 309-322.
- R. Reed, *Ancient Skins, Parchments and Leathers*. New York: Seminar Press, 1972.
- R. Schütz, J. M. Maragh, J. C. Weaver, I. Rabin, and A. Masic, 2019, *Science Advances* 2019; 5: eaaw7494.
- D. Stökl Ben Ezra, *Dead Sea Discoveries* 2007, 14, 313-333.
- E. Ullmann-Margalit, *Out of the Cave*, Cambridge:Harvard University Press, 2006.
- T. Wolff, I. Rabin, I. Mantouvalou, B. Kanngiesser, W. Malzer, E. Kindzorra and O. Hahn, *Analytical and Bio-analytical Chemistry*, 2012, 402, 1493-1503.

Das goldene Zeitalter war damals - 20 Jahre Analyse von Gold mit Synchrotronstrahlung an der BAMline

Martin Radtke, Ana Buzanich, Uwe Reinholz

Zusammenfassung

Seit dem Jahr 2000 unterhält die BAM am Synchrotron BESSY einen Messplatz für Materialanalyse, die sogenannte BAMline. Das hauptsächliche Einsatzgebiet der BAMline ist die Klärung von materialwissenschaftlichen Fragestellungen. Dazu werden unter anderen Techniken wie Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA, engl. X-Ray Fluorescence, XRF), Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (XAS) oder auch Computertomographie (CT) genutzt. Die Analyse von Kunst- und Kulturgütern war dabei von Anfang an ein bedeutender Schwerpunkt an der BAMline. Speziell für Gold erlaubt der Einsatz von Röntgenfluoreszenzanalyse mit Synchrotronstrahlung (SRXRF) und der flexible Messaufbau die zerstörungsfreie Analyse mit hohen Empfindlichkeiten im $\mu\text{g/g}$ Bereich und Mikrometer

Ortsauflösung. Gold ist eines der sieben bereits in der Antike bekannten Metalle und wurde wegen seines Glanzes und seiner Seltenheit seit jeher als Tauschmittel und zur Herstellung von Schmuck verwendet. Außerdem ist es leicht zu bearbeiten und weitgehend resistent gegen chemische Einflüsse. Im Allgemeinen wird bei chemischen Analysen der sogenannte chemische Fingerabdruck betrachtet. Ein chemischer Fingerabdruck ist ein charakteristisches chemisches Profil einer Probe, das die einzigartige komplexe chemische Zusammensetzung dieser speziellen Probe widerspiegelt. Nach einer kurzen Einführung in die technischen Grundlagen werden Beispiele präsentiert, die einen Überblick auch über die Vielfältigkeit der bisher durchgeführten Analysen geben.

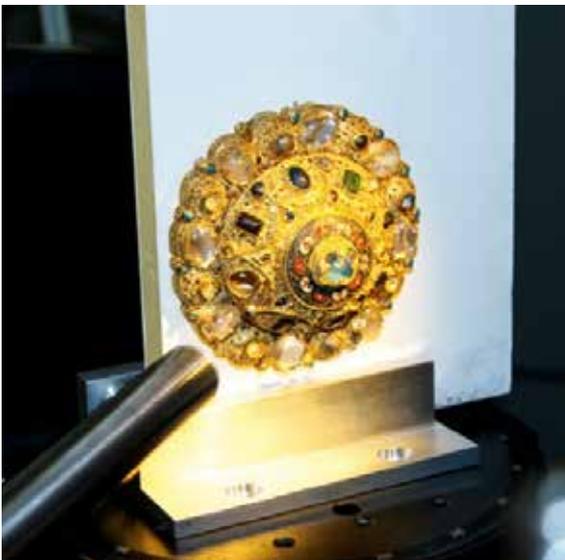


Abb. 1: Teil des Giselaschmucks aus dem Kunstgewerbemuseum der Staatlichen Museen zu Berlin und eine ägyptische Sargmaske an der BAMline.

1. Einführung

1.1 Die Eigenschaften von Gold und die Analyse mit Synchrotronstrahlung

Im Folgenden wird beschrieben, wie der chemische Fingerabdruck von Gold gebildet, und wie dieser durch die verschiedenen Phasen der Entstehung und Lebensdauer eines Objekts beeinflusst wird. Ferner

werden kurz die Grundlagen und Eigenschaften der Röntgenfluoreszenzanalyse mit Synchrotronstrahlung dargestellt.

1.2 Gold – woher kommt es und wie verhält es sich?

Gold kommt in vielen verschiedenen geologischen Gegebenheiten vor. Die Einteilung in Lagerstättentypen ist komplex¹, es werden jedoch zwei grundlegende Arten von Lagerstätten unterschieden: primäre und sekundäre Lagerstätten. Beide beruhen auf divergenten chemischen und physikalischen Prozessen, die jeweils unterschiedliche wirtschaftlich ausbeutbare Konzentrationen von Golderz produziert haben. Eine primäre Lagerstätte, oder Berggold, bildet sich dort, wo Gold während chemischer Reaktionen zwischen hydrothermalen metallhaltigen Lösungen und Gesteinen in der Erdkruste ausfällt. Sekundäre Lagerstätten bilden sich später, während der chemischen und mechanischen Prozesse der Verwitterung und Erosion, sowie der physikalischen Konzentration von goldhaltigem Sediment in diesen sog. Seifenlagerstätten. Alluviales oder Seifengold sind andere Bezeichnungen für Sekundärgold. Die für eine Lagerstätte typischen Elemente bilden den ursprünglichen chemischen Fingerabdruck.

Dieser Fingerabdruck ändert sich, wenn das Gold abgebaut wird. Wenn es sich um Primärgold handelt, wurde es möglicherweise gemahlen und geschmolzen, um das Gold vom Erz zu trennen. Der Spurenelementgehalt des verbleibenden Goldes ist dann auf eine unvollständige Trennung des Goldes von den zugehörigen Schwermineralfraktionen zurückzuführen. Solche Verunreinigungen können dann teilweise während des Schmelzprozesses in das Gold eingebaut werden. Bei Trennverfahren, die auf der hohen Dichte des Goldes beruhen, wie z. B. beim Goldwaschen, reichern sich schwere Elemente, insbesondere Platingruppenelemente, an. Platin wird daher als Indikator für Gold aus Sekundärlagerstätten angesehen.²

Da Gold schon früh in der Geschichte raffiniert wurde, muss berücksichtigt werden, dass auch

bei antiken Objekten sehr reines Gold vor der Verarbeitung aufbereitet worden sein kann. Wegen seines hohen Wertes ist Gold auch immer wieder als "Altmetall" eingeschmolzen und neuen Verwendungen zugeführt worden. In diesem Fall wird die Fingerabdruckmethode unbrauchbar, da zu viele Faktoren auf den Ursprung Einfluss genommen haben.

Aufgrund des hohen Wertes war Gold auch schon immer ein Material, welches gefälscht wurde. Der Nachweis der Reinheit war daher in allen Epochen ein wichtiges Thema. Die Reinheit allein reicht jedoch selten aus, um archäologische Fragestellungen zu beantworten. Vielmehr ist in der Regel die zerstörungsfreie, quantitative und ortsaufgelöste Bestimmung möglichst vieler Elemente notwendig, um aussagekräftige Antworten zu finden.

Moderne Methoden, um diese Informationen zu erhalten, sind die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) oder, in Ausnahmefällen, wenn eine nahezu unsichtbare Probenahme möglich ist, der Einsatz von LA-ICP-MS ("Laser Ablation - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry"). Außer den traditionellen Laborgeräten gibt es tragbare RFA-Analysatoren, die ins Museum oder an den archäologischen Fundort gebracht werden können. Allerdings leiden diese RFA-Geräte unter einer deutlich geringeren Nachweisstärke. Diese kann durch den Einsatz moderner Strahlungsquellen wie Synchrotrone deutlich verbessert werden. Der Nachteil ist, dass die Objekte dann ins Labor gebracht werden müssen. Neben den Elementgehalten selbst ist oft auch deren räumliche Verteilung von Interesse, z. B. bei der Untersuchung von Lötstellen. Synchrotrongestützte Messungen mit einer Messfleckgröße von wenigen Mikrometern sind auch hier deutlich überlegen.

¹ Dill 2010.

² Hauptmann and Klein 2009.

1.3 Das Prinzip der Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Röntgenfluoreszenzanalyse ist eine Methode zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von festen, pulverförmigen und flüssigen Proben. Das Messprinzip der RFA basiert darauf, dass durch die Primärstrahlung einer Röntgenquelle eine Probe zur Aussendung von sekundärer Strahlung, der sogenannten Röntgenfluoreszenzstrahlung, angeregt wird. Diese für ein Element charakteristische Strahlung wird von einem Detektor gemessen. Die RFA liefert sowohl qualitative Informationen darüber, welche chemischen Elemente sich in der untersuchten Probe befinden. Sie ermöglicht aber auch eine quantitative Analyse, da die Intensität der ausgesandten Strahlung ein Maß für die in der Probe vorhandene Menge eines bestimmten chemischen Elements ist.

Ausführlichen Erklärungen zur Röntgenfluoreszenzanalyse geben z.B. Beckhoff et al.³

Die Analyse mittels RFA bietet folgende Vorteile:

- Das Verfahren ist bei Metallen absolut zerstörungsfrei.
- Es benötigt keine oder nur geringe Probenpräparation. Zur verlässlichen Quantifizierung ist lediglich eine möglichst glatte Oberfläche im Bereich des Messfleckes nötig.
- RFA ist ein Multielementverfahren, bei dem mit einem energiedispersiven Detektor unter Luftatmosphäre alle Elemente, die schwerer als Silizium sind, simultan bestimmt werden können.
- Durch kleine Strahlflecken der Anregungsstrahlung können lokal inhomogene Verteilungen bestimmt werden.
- Die Quantifizierung kann mit Reinelementstandards durchgeführt werden. Es werden keine Proben ähnlicher Zusammensetzung als Standardproben benötigt.

1.4 Eigenschaften der Synchrotronstrahlung

Die Synchrotronstrahlung ist, wie das sichtbare Licht, eine Form der elektromagnetischen Strahlung. Sie entsteht bei der Beschleunigung von energiereichen geladenen Teilchen wie z. B. Elektronen, die durch magnetische Felder auf eine Kreisbahn gezwungen werden, auf der sie nahezu Lichtgeschwindigkeit erreichen können. Jedes Elektron strahlt dabei in seine aktuelle Flugrichtung tangential zur Kreisbahn Energie ab, die sogenannte Synchrotronstrahlung. Anfangs wurde diese als lästiger Nebeneffekt betrachtet, der Abschirmungen notwendig machte. Heute werden spezielle Synchrotrone gebaut, um diese Strahlung für spezielle Anwendungen zu erzeugen.

Synchrotrone sind annähernd kreisförmige Teilchenbeschleuniger und die z. Z. modernsten und hellsten Strahlungsquellen für Röntgenstrahlung (mit Ausnahme von Röntgenlasern). Synchrotronstrahlung ist bezüglich vieler Eigenschaften herkömmlichen Röntgenstrahlungsquellen überlegen. Relevant für die Nutzung für die RFA sind dabei ihre hohe Intensität und Fokussierbarkeit (zusammenfassend auch als Brillanz bezeichnet). Der Streuuntergrund

wird zudem durch Ausnutzung der linearen Polarisierung der Strahlung reduziert. Hohe Brillanz und Polarisierung führen zur hohen Sensitivität der SRXRF. Diese ist vor allem für Objekte erforderlich, bei denen nur geringe Probenmengen zur Verfügung stehen, oder aber für Spurenelementanalysen. Eine ausführliche Einführung in die Eigenschaften und Anwendungen von Synchrotronstrahlung gibt Willmott.⁴

³ Beckhoff et al. 2006.

⁴ Willmott 2019.

1.5 Messaufbau und Bedingungen an der BAMline

Die hier vorgestellten Messungen wurden an der BAMline, dem Strahlrohr der BAM für harte Röntgenstrahlung, am Synchrotron BESSY durchgeführt⁵. An der BAMline steht hochenergetische Synchrotronstrahlung zwischen 5 und 100 keV aus einem 7T Wellenlängenschieber zur Verfügung. Diese wird entweder als *polychromatische* Strahlung oder – wahlweise mit einem Mo/B4C- bzw. W/Si-Doppelmultilayermonochromator (DMM) und/oder Si (111)-Doppelkristallmonochromator (DCM) monochromatisiert – als *monochromatische* Strahlung genutzt. Der Vorteil des DMMs besteht darin, dass er eine höhere Anregungsintensität liefert, allerdings auf Kosten der Energieauflösung. Bei RFA-Messungen stellt die Energieauflösung der anregenden Strahlung aber im Allgemeinen keine

Einschränkung dar. Durch Einsatz entsprechender Optiken können Strahlfleckgrößen zwischen $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ und $80 \times 15 \text{mm}^2$ erzeugt werden. Der prinzipielle Aufbau des Strahlrohrs ist in Abb. 2 dargestellt. Die Proben werden in einem typischen SRXRF im Winkel von 45° relativ zur einfallenden Synchrotronstrahlung auf einem motorisierten Probentisch⁶, der in alle Richtungen bewegt werden kann, an Luft montiert. Ein „Long-distance“-Mikroskop und ein Videosystem dienen zur detaillierten Auswahl der Analysepunkte und der Überwachung der Probe während der Messung. Die von der Probe ausgestrahlte Fluoreszenzstrahlung wird mit Halbleiterdetektoren⁷ energiedispersiv detektiert.

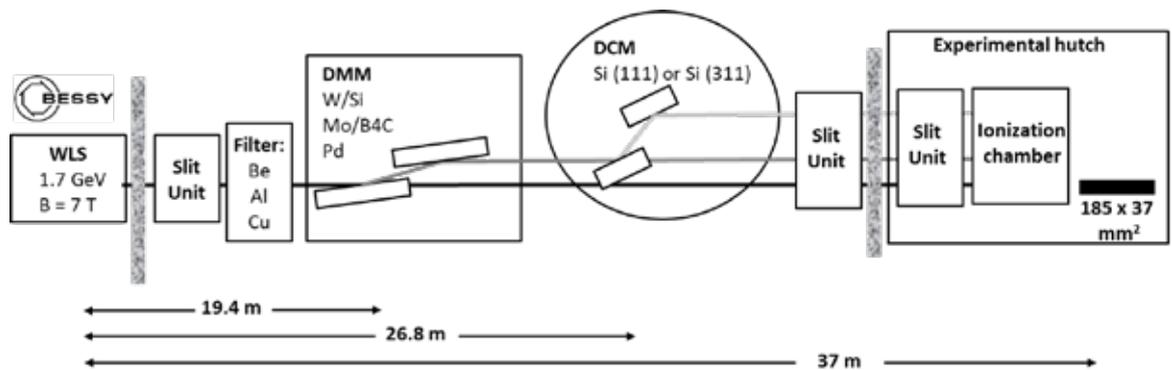


Abb. 2: Aufbau der BAMline mit ihren optischen Elementen.

⁵ Riesemeier et al. 2005, Görner et al. 2001.

⁶ Auch als Probenmanipulator bezeichnet.

⁷ Als Halbleiterdetektoren werden i. A. Lithium-gedriftete Siliziumdetektoren, d.h. Strahlungsdetektoren auf Basis eines mit Lithium dotierten Siliziumkristalls (Si(Li)), Silizium Drift Detektoren (SDD) oder Detektoren aus hochreinem Germanium (HPGe-Detektoren) verwendet.

2. Beispiele für Kunst- und Kulturgut an der BAMline

Seit Bestehen der BAMline wurde eine Vielzahl von Untersuchungen an Kunst- und Kulturgütern durchgeführt. Hier soll ein kleiner Überblick über einige der prominentesten Objekte gegeben und im Folgenden einige Beispiele im Detail vorgestellt werden.

Das erste große Projekt war die Untersuchung von mittelalterlichen Silberstiftzeichnungen in Zusammenarbeit mit dem Rathgen-Forschungslabor der Staatlichen Museen zu Berlin – Preußischer Kulturbesitz. Dazu wurden Originalzeichnungen von Albrecht Dürer⁸, Jan van Eyck⁹, der Holbein Familie¹⁰ und Rembrandt van Rijn¹¹ analysiert. Parallel dazu wurden in den folgenden Jahren vor allen bronzezeitliche Goldobjekte aus Europa untersucht. Neben dem prominentesten Beispiel, der Himmelscheibe von Nebra¹², befanden sich darunter auch der Berliner Goldhut¹³, Armreifen aus Sarmizegetusa¹⁴ und das Gold von Bernstorff¹⁵. Aber auch Goldobjekte aus anderen Kulturkreisen wie Ägypten¹⁶, der Wikinger Goldschmuck aus

Hiddensee¹⁷, oder Goldarbeiten aus Kleinasien¹⁸ wurden untersucht. Methodische Weiterentwicklungen fanden insbesondere für die Fragestellung der Detektion von Platin in Gold statt. Hier wurden eine Reihe neuer Verfahren entwickelt und zur Identifikation von Flussgold eingesetzt¹⁹.

Neben künstlerischen Goldobjekten bildete die Analyse von Gold- und Silbermünzen²⁰ einen weiteren Schwerpunkt. Fragestellungen waren hier potenzielle Fälschungen und Herkunftsbestimmungen.

Diese Fragestellungen sind typisch für Analysen von Proben aus den Bereichen Archäologie und Kunst- und Kulturwissenschaften. Weitere sind: Gehören Objekte zusammen, gibt es Hinweise auf die Herkunft, das Alter, und wie wurden sie hergestellt? Die folgenden Beispiele verdeutlichen, dass unterschiedliche Fragestellungen unterschiedliche Anforderungen an die Analytik stellen - von der reinen Identifizierung des Materials bis zur quantitativen Charakterisierung im Spurenelementbereich.

2.1 Der Beginn – Silberstiftzeichnungen

Die ersten an der BAMline analysierten Objekte aus dem Bereich Kunst- und Kulturgut waren Silberstiftzeichnungen von Albrecht Dürer. Metallstiftzeichnungen gehören zu den wertvollsten Schätzen graphischer Sammlungen. Sie wurden vor allem in der Renaissance angefertigt und sind durch eine sehr feine und präzise Linienführung gekennzeichnet. Am Anfang des Projekts war nur wenig über die chemische Zusammensetzung solcher Zeichnungen bekannt, da zum Zeichnen nur hauchdünne Metallspuren auf speziell präpariertem Papier aufgebracht wurden. Infolge der Empfindlichkeit der Zeichnungen waren Analysen nur schwer zerstörungsfrei durchzuführen.

Durch die neue Methodik der Untersuchung von Zeichnungen, die Dürer 1520 während einer Reise in seinem Skizzenbuch machte, konnte an der BAMline beispielsweise gezeigt werden, dass die Zeichnung Der Mann mit der Pelzmütze (KdZ 34r) höchstwahrscheinlich nicht zusammen mit den anderen Zeichnungen aus dem Skizzenbuch angefertigt wurde. Dafür spricht auch die Tatsache, dass diese Zeichnung nicht in seinem gleichzeitig entstandenen Tagebuch erwähnt ist²¹.

⁸ Reiche et al. 2004/1.

⁹ Reiche et al. 2004/2.

¹⁰ Reiche et al. 2005.

¹¹ Reiche et al. 2006.

¹² Pernicka et al. 2003.

¹³ Radtke et al. 2009/1.

¹⁴ Constantinescu et al. 2010/1.

¹⁵ Radtke et al. 2017.

¹⁶ Tissot et al. 2015.

¹⁷ Armbruster und Eilbracht 2010.

¹⁸ Niemeyer et al. 2017.

¹⁹ Guerra et al. 2005, Guerra et al. 2008, Radtke et al. 2016.

²⁰ Rodrigues et al. 2011/1, Rodrigues et al. 2011/2, Hahn et al. 2016, Constantinescu et al. 2011.

²¹ Reiche et al. 2004.



Abb. 3: Die Zeichnung Der Mann mit der Pelzmütze (KdZ 34r) während der Messung an der BAMline.

Da in diesem Beitrag jedoch speziell die Analyse von Gold betrachtet werden soll, ist hier eine andere Zeichnung von größerem Interesse, nämlich *Das Bildnis eines älteren Mannes (Niccolò Albergati?)*. Die im Kupferstich-Kabinett Dresden aufbewahrte Metallstiftzeichnung von Jan van Eyck, dem berühmtesten und innovativsten flämischen Maler des 15. Jahrhunderts, gilt heute als Vorbereitungsskizze für ein Gemälde, das sich im Kunsthistorischen Museum in Wien befindet. Es handelt sich nicht nur die einzige bekannte Zeichnung Jan van Eycks, sondern auch die einzige Zeichnung des 15. Jahrhunderts, die eindeutig einem bestimmten Künstler zugeschrieben werden kann²².

Die Metallspuren wurden an 20 verschiedenen Stellen auf dem Papier, insbesondere auf dem Porträt sowie auf den Inschriften, analysiert und Überzeichnungen festgestellt. Die Analyseergebnisse ergaben, dass sich drei Stifte unterscheiden lassen:

- (1) Ein Silberstift mit einem geringen Anteil an Kupfer (Cu),
- (2) ein Silberstift mit einem Kupfergehalt von etwa 24 Gew.-% Cu und
- (3) ein Goldstift mit ausgeprägtem Silberanteil.

Der erste Silberstift wurde für die Figur, ihr Gewand und die untere Querlinie verwendet. Die Schraffur wurde mit einem weiteren Silberstift mit einem Kupfergehalt von etwa 24 Gew.-% Cu ausgeführt. Die Inschriften und der Buchstabe "r" im Gesicht wurden mit einem silberhaltigen Goldstift (ca. 20 Gew.-% Ag) erstellt. Spuren dieses Stifts wurden als Überzeichnungen an der rechten Pupille sowie an den Randlinien des Mundes gefunden. Damit wurden erstmals ein Goldstift, sowie die Verwendung mehrerer Stifte in einer Zeichnung nachgewiesen.

2.2 Die Himmelscheibe von Nebra

Das zweifellos berühmteste Objekt, das bisher an der BAMline untersucht wurde, ist die Himmelscheibe von Nebra. Nach der reinen Identifizierung des Materials war hier insbesondere die Zusammengehörigkeit der verschiedenen Goldteile Interesse.



Abb. 4: Die Himmelscheibe von Nebra während der Messung an der BAMline.

Auf der Scheibe befinden sich 32 Sterne, dazu zwei von ursprünglich drei geschwungenen Goldbändern entlang des Randes, und zwei Formen, die wahrscheinlich Sonne und Mond oder alternativ den Vollmond und einen halbmondförmigen Mond darstellen. Zwei der geschwungenen Goldbänder

am Rand stellen höchstwahrscheinlich Horizonte dar, während das dritte als Boot gedeutet wird. Die meisten Sterne scheinen in einer Weise angeordnet zu sein, die ästhetisch darauf abzielt, die leeren Räume zwischen den größeren Objekten mehr oder weniger regelmäßig zu füllen. Eine Konstellation von sieben Sternen kann jedoch eindeutig als Darstellung der Plejaden identifiziert werden, deren Sichtbarkeit am Abendhimmel in vielen Kulturen für kalendarische Zwecke genutzt wurde²⁴.

Alle erhaltenen Goldteile der Scheibe wurden an der BAMline mittels SRXRF untersucht. Untersuchungen mit PIXE²⁵ am Forschungszentrum Rossendorf hatten vorher ergeben, dass insbesondere die Bestimmung des Zinngehalts wichtige Informationen liefern könnte. Deshalb wurde für diese Messungen eine Anregungsenergie von 32 keV verwendet, die für die Bestimmung von Zinn optimal ist. Aufgrund des Fehlens von Standards für bronzezeitliches Gold wurde für die Quantifizierung ein Ansatz verwendet, der ursprünglich für die Zertifizierung von Referenzmaterialien entwickelt wurde. Die Vorteile dieser Methode bestehen darin, dass keine der Probe ähnlichen Standards benötigt werden, da nur Reinelementstandards für die Berechnungen erforderlich sind. Es wird eine hohe Präzision erreicht, da der Einfluss von Unsicherheiten in der Detektorantwortfunktion, der Geometrie und den grundlegenden Parametern minimiert wird²⁶.

Die Bestimmung der Nebenbestandteile Silber und Zinn lieferte die Grundlage für eine Clusteranalyse, die zur Trennung von drei deutlich unterschiedlichen Gruppen führte: 1. Sonne, Mond und Sterne, 2. Horizontbogen und ein verschobener Stern #23, und 3. die sogenannte Barke.

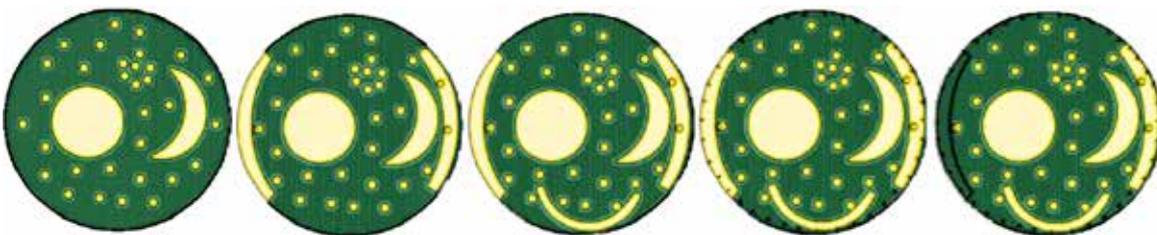


Abb. 5: Die Entwicklungsphasen der Himmelscheibe von Nebra.

²⁴ Schlosser 2003.

²⁵ Partikel-induzierte Röntgenemission bzw. Proton-induzierte Röntgenemission (Particle-Induced X-ray Emission bzw. Proton Induced X-ray Emission).

²⁶ Radtke et al. 2010.

Dies stützt die Theorie, dass die Scheibe in vier Phasen vervollständigt wurde, die einen Fortschritt im Wissen und einen Wechsel der Religion und des Zwecks darstellen. Die erste Phase war eine Nachbildung des Himmels, einschließlich der Plejaden als Zeichen für Saat und Ernte. In der zweiten Phase wurden die Horizontbögen montiert. Wurden diese auf die Spitze des Brockens im Harz ausgerichtet, und die momentanen Punkte des Sonnenaufgangs und -untergangs berücksichtigt, konnte die Scheibe als eine Art Kalender verwendet werden. Gleichzeitig wurde der Stern #23 versetzt. In der dritten Phase kam die Barke hinzu, die die Sonne vom

Untergangs- zum Aufgangspunkt transportierte. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf ägyptische Einflüsse in Europa bereits in der Bronzezeit. In einer vierten Phase wurden 39 Löcher in regelmäßigen Abständen in der Nähe des umlaufenden Randes der Scheibe gebohrt. Ihr Zweck ist bis heute nicht geklärt und bietet Anlass zu Spekulationen. Als letztes wurde noch in der Bronzezeit ein Horizontbogen entfernt. Diese Ergebnisse stimmen gut mit den Bearbeitungsspuren überein, die auf der Scheibe zu sehen sind.

2.3 Die Sarmizegetusa Armbänder

Außer für archäologische Fragestellungen ist die Herkunftsbestimmung von Objekten oft auch von juristischem Interesse. Ein spannendes Beispiel, bei denen die Analyse von Nebenelementen wertvolle Hinweise auf die Herkunft von Goldartefakten lieferte, ist der Nachweis der Herkunft einer Reihe von Armbändern, die von Plünderern in Rumänien gefunden und außer Landes gebracht wurden. Im Januar 2007 gelang es den rumänischen Justizbehörden und dem rumänischen Ministerium für Kultur, Religion und kulturelles Erbe nach mehrjährigen Ermittlungen, vier spiralförmige Goldarmbänder in Frankreich und den USA sicherzustellen und zurückzubringen. Ein fünftes Armband konnte dank der Zusammenarbeit zwischen den rumänischen und französischen Justizbehörden sichergestellt werden, während das sechste Armband im Juni 2007 von der rumänischen Grenzpolizei bei einem Mitglied einer kriminellen Gruppe entdeckt wurde. Drei Armbänder wurden im August 2007 von Sammlern aus der Schweiz und den USA zurückgebracht, während zwei weitere Armbänder im Dezember 2008 aus den USA nach Rumänien geschickt wurden. Ein weiteres wiedergefundenes Armband traf im Juli 2009 wieder in Rumänien ein. Insgesamt wurden somit zwölf Armbänder geborgen.

Wie bei Untersuchungen im Mai 2000 und Mai 2001 festgestellt wurde, entdeckten die Plünderer mindestens zwei Grabstätten in *Sarmizegetusa Regia*, in den Bergen von Orăştie, Rumänien. *Sarmizegetusa Regia* ist die antike Hauptstadt des dakischen Königreichs und steht auf der UNESCO-Liste des Weltkulturerbes.

Angesichts der Seltenheit der dakischen Goldartefakte - die untersuchten Armbänder sind die ersten Goldarmbänder dakischer Handwerkskunst, die jemals auf rumänischem Boden entdeckt wurden -, ihrer beeindruckenden Größe, der großen Menge an Gold, die für die Herstellung der Artefakte verwendet wurde, und ihrer Qualität kann man sagen, dass die Entdeckung dieser Goldspiralarmbänder einer der bedeutendsten archäologischen Funde ist, die jemals in Rumänien gemacht wurden. Die zwölf bisher geborgenen dakischen Goldspiralarmbänder sind in der Ausstellung "Der historische Schatz" des Nationalen Historischen Museums von Rumänien in Bukarest ausgestellt. Die Artefakte haben 5-7 Spiralen und wiegen zwischen 682,30 g und 1196,03 g. Ihr durchschnittlicher Durchmesser beträgt etwa 12 cm, die Spiralen sind an beiden Enden mit zoomorphen Protomen verziert, die wahrscheinlich Schlangenköpfe darstellen, und mit stilisierten Palmenblättern, den sogenannten Palmetten²⁷.

Um einen Hinweis auf die Echtheit der Objekte und die Herkunft des Goldes zu erhalten, wurden die Artefakte mit EDXRF untersucht. Die zuständige Behörde verlangte, dass die Analysen auf rumänischem Staatsgebiet und zerstörungsfrei durchgeführt werden mussten. Außerdem durfte keine Restradioaktivität in den Objekten verbleiben, so dass Analysemethoden mit nuklearer Aktivierung ausgeschlossen waren. Die ermittelten Zusammensetzungen aller zwölf Armbänder, die im Durchschnitt 10 % Silber und 1 % Kupfer enthalten, entsprechen dem Muster für natives

Gold, das bis zu 40 % Silber und bis zu 2 % Kupfer enthalten kann. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass weder eine Raffination des verwendeten Goldes vorliegt, noch eine moderne Goldlegierung verwendet wurde.

Für die Echtheitsprüfung antiker Goldartefakte aus dem rumänischen Staatsgebiet musste deshalb die Verwendung von unraffiniertem siebenbürgischem Gold als wahrscheinlich in Betracht gezogen werden. Um das Gold aus diesem geologischen Gebiet zu charakterisieren, wurde eine Studie über die Zusammensetzung von siebenbürgischen Goldproben aus Seifen (Goldsand und Goldnuggets, die in Flussbetten gefunden wurden), und Primärgold (im Bergbau gewonnenes Gold) durchgeführt.

Eine Reihe von Proben aus dem Goldmuseum in Brad, Rumänien, wurde mit SRXRF an der BAMline untersucht. Diese Methode wurde unter Berücksichtigung der geringen Größe der mineralogischen Proben – lediglich einige hundert Mikrometer im Durchmesser – und der benötigten Empfindlichkeit gewählt.

Für die Messungen an den siebenbürgischen Goldproben wurde eine monochromatische Anregung mit 34 keV verwendet. Die SRXRF Analyse zeigte, dass das einheimische siebenbürgische Gold durch variable und relativ hohe Silbergehalte (zwischen 8 % und 35 % für Primärgold), sehr niedrige Kupfergehalte (im Durchschnitt einige hundert mg/kg), sowie Spuren von Zinn (Sn) im Seifengold, und Spuren von Antimon (Sb) und Tellur (Te) im Primärgold gekennzeichnet ist.

Obwohl Tellur ein für siebenbürgisches Gold spezifisches Element ist, und tellurhaltige Minerale wie Petzit (Ag_3AuTe_2) oder Sylvanit (AuAgTe_4) bei einheimischem siebenbürgischem Gold recht häufig vorkommen, wurde dieses Element bisher nur selten in archäologischen Goldartefakten gefunden. Ebenso wurde festgestellt, dass die ermittelte Kupferkonzentration in den Artefakten höher war als in einheimischem Gold. Dieser erhöhte Kupfergehalt in den Artefakten wurde mit dem Vorhandensein von Mineralen in Goldstaub und Nuggets, z. B. Chalkopyrit (CuFeS_2)²⁸ erklärt.

Die EDXRF-Ergebnisse der Armbänder stimmten mit den SRXRF-Ergebnissen von einheimischen siebenbürgischen Goldproben überein. Anhand der vorliegenden Ergebnisse scheint es wahrscheinlich, dass die Armbänder tatsächlich aus transsilvanischem Gold hergestellt wurden. Es könnte eine primitive Metallurgie angewandt worden sein, ohne

dass die Absicht bestand, das Edelmetall zu raffinieren. Höchstwahrscheinlich wurde ein Gemisch aus Goldnuggets und Goldstaub eingeschmolzen, ohne dass es perfekt homogenisiert wurde. Dies erklärt auch die Inhomogenitäten in der Zusammensetzung der Armbänder. Die so erhaltenen Goldbarren, die leicht unterschiedliche Konzentrationen von Gold, Silber und Kupfer aufwiesen, wurden im Folgenden weiterverarbeitet. Die Tatsache, dass an der Oberfläche der Armbänder häufig Risse auftreten, obwohl dies bei Goldlegierungen selten ist, unterstützt diese Hypothese. Die in den Armbändern gefundenen Zinnspuren können damit erklärt werden, dass sie von feinen Kassiteritkörnern stammen, die im angeschwemmten Gold vorhanden sind, wobei das entsprechende Zinn beim ersten Schmelzen des Staubs und der Nuggets in die Goldlegierung eindrang. Das Fehlen von Zinn in einigen Objekten kann durch die Verwendung von Primärgold erklärt werden.

Die Ergebnisse für natives Gold und Armbänder waren jedoch aufgrund der unterschiedlichen Messbedingungen schwer zu vergleichen. Anfang 2011 gaben die rumänischen Behörden die Erlaubnis, kleine Proben (1-2 Milligramm) von den Enden der Armbänder zu nehmen, um sie mittels Mikro-SR-XRF zu analysieren und die bisher vorliegenden Ergebnisse zu überprüfen. Die Untersuchungen wurden an der ANKA/ISR FLUO-line in Karlsruhe und an der BAMline in Berlin durchgeführt. Die bisherigen Ergebnisse wurden bestätigt.

Die erhöhte Empfindlichkeit der Methode, im Vergleich mit den lokalen Messungen in Rumänien, ermöglichte darüber hinaus den Nachweis von Zinn (Sn) und Antimon (Sb) in den Proben. Tellur konnte in den Artefakten nicht gefunden werden, da es beim Schmelzen der Barren, aus denen sie hergestellt wurden, durch Verdampfung zwangsläufig verloren geht. Minimal invasive LA-ICP-MS Messungen im Los Angeles-Metropolitan-Museum ergaben ähnliche Ergebnisse für Armband Nr. 5. Neben dem Nachweis von Zinn und Antimon wurden auch Palladium (Pd) und Platin (Pt) festgestellt. Dies unterstützt die These, dass das untersuchte Gold hauptsächlich durch Goldwaschen gewonnen wurde. Detaillierte Ergebnisse von Untersuchungen an rumänischem Gold finden sich in einer Reihe von Publikationen²⁹.

²⁸ Pernicka et al. 2003.

²⁹ Constantinescu et al. 2010/1, Constantinescu et al. 2011, Constantinescu et al. 2010/2, Constantinescu et al. 2012/1, Constantinescu et al. 2012/2, Constantinescu et al. 2008, Vasilescu et al. 2010, Vasilescu et al. 2015.

2.4 Bestimmung von Platin - Das Gold von Gol Mod und Abydos

Die Bestimmung der Herkunft des Goldes ist schwieriger als im vorherigen Beispiel, wenn man Spurenelemente wie Platin berücksichtigen muss. Wie bereits erwähnt, ist Platin ein Marker für alluviales Gold, da es aufgrund seiner ähnlichen Dichte und chemischen Eigenschaften beim Goldwaschen zusammen mit dem Gold in der Pfanne verbleibt, und sich bei der anschließenden Verarbeitung nicht vom Gold trennt. Der Nachweis von Platin mit energiedispersiver RFA ist jedoch schwierig, da das Platinsignal durch das Goldsignal überlagert wird. Deshalb wurden im Laufe der Jahre verschiedene Methoden entwickelt, um den Platingehalt dennoch durch Differenzbildung, Modellierung mit Reinelementspektren, oder wellenlängendispersiven Messungen zu bestimmen.

Ein Beispiel, bei dem der Nachweis von Pt einen wichtigen Hinweis liefern konnte, ist die Herkunft des Xiongnu-Goldes aus der Nekropole Gol Mod, die unter der Schirmherrschaft der Organisation der Vereinten Nationen für Erziehung, Wissenschaft und Kultur (UNESCO) ausgegraben wurde. Die Xiongnu waren eine Konföderation von Nomadenvölkern, die alten chinesischen Quellen zufolge vom 3. Jahrhundert v. Chr. bis zum späten 1. Jahrhundert n. u. Z. die ostasiatische Steppe bewohnten. Was wir über die Xiongnu wissen, stammt hauptsächlich aus chinesischen Quellen, da die Dynastien der Qin (221-206 v. u. Z.) und der Han (206 v. u. Z. - 220 n. u. Z.) in China rund 350 Jahre lang in einem Konflikt mit den Xiongnu standen.

Die Messungen wurden an Goldfolienfragmenten aus Gräbern in Gol Mod, sowie an einer Reihe von Referenzproben mit dokumentierter Herkunft vorgenommen. In dieser Nekropole der Xiongnu sind die Holzsärge mit typisch chinesischen Motiven bedeckt, die bei den bedeutenden Gräbern in Gold ausgeführt wurden. Insgesamt 38 Goldfolien aus Grab 1, dem hochrangigen Grab 79 und den Satellitengräbern 43 und 45 (mit niedrigerem sozialem Rang) wurden untersucht, um die Konzentrationen der Hauptelemente Gold (Au), Silber (Ag) und Kupfer (Cu) der Legierungen sowie von Antimon (Sb), Zinn (Sn) und Platin (Pt) zu bestimmen, die im Allgemeinen für alluviales Gold charakteristisch sind.

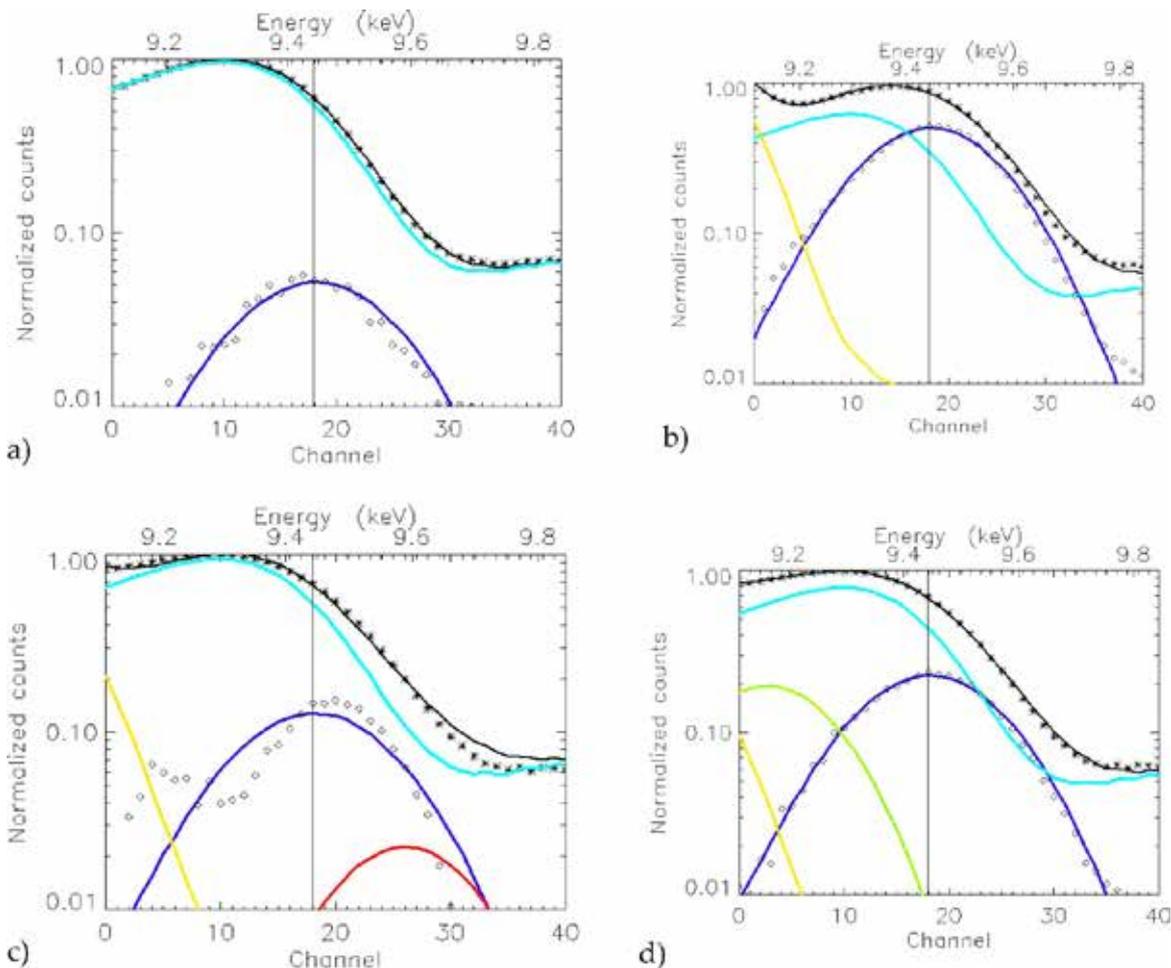
Obwohl alle wichtigen Xiongnu-Siedlungen und -Komplexe in Regionen liegen, in denen schon immer Gold aus Seifen gewonnen wurde, stellte sich

für die Goldobjekte, die in den Xiongnu-Grabstätten aus dem zweiten und dritten Jahrhundert v. Chr. gefunden wurden, die Frage nach ihrer Herkunft: handelt es sich um lokale Produktion oder chinesische Geschenke? Hätten die Xiongnu das Gold vor Ort gewonnen, so hätten sie es durch Waschen erhalten, was Spuren von Platin im Gold hinterlässt. Das Fehlen von Platin würde auf eine chinesische Herkunft hindeuten, da die von den Chinesen zu dieser Zeit angewandten Abbaumethoden zu einem sehr platinarmen Gold führten.

Als erstes wurde die Zusammensetzung der Basislegierungen bestimmt. Das Verfahren war das gleiche wie im vorherigen Beispiel. Diese Untersuchungen ergaben, dass die gefundene Zusammensetzung sowohl mit den Flussgoldvorkommen in der Umgebung als auch mit dem weiter entfernten Berggold der chinesischen Minen übereinstimmt. Daher wurde die Bestimmung von Platin erforderlich. Wie bereits erwähnt, ist die zerstörungsfreie Bestimmung von Platin in Gold mit RFA schwierig, da sich die charakteristischen Linien überlagern und der Goldgehalt um mehrere Größenordnungen höher als der Platingehalt ist. Daher wurde an der BAMline eine neue Methode entwickelt, die das Gesamtspektrum durch Spektren der vorhandenen Elemente modelliert.

Nachdem eine optimale Anregungsenergie von 11,58 keV ermittelt wurde, wurden alle Proben und zusätzlich Reinelementstandards für Ag, Zn und Cu gemessen. Um die Spektren in dem relevanten Energiebereich zu modellieren, wurde die Summe der Spektren der Reinelemente an die Spektren der Probe angepasst. In Abb. 6 sind vier Beispiele für die Anpassung (durchgezogene schwarze Linie) der gemessenen Spektren (Sternchen) im Pt-L α -Bereich an die Reinelement-Spektren von Pt, Au, Ag, Cu, Zn und Ir (Iridium) dargestellt. Die aufrechte durchgezogene Linie markiert die Position der Pt L α -Linie. Der Bereich von Kanal 8 bis Kanal 28 wurde für die Bestimmung des Peak- und Hintergrundgehalts berücksichtigt. Es gab keinen signifikanten Beitrag von Ag und Zn.

Die unterschiedlichen Zusammensetzungen der Basislegierungen und das Vorhandensein von Pt und Sn (ein Einschluss von Kassiterit wurde in einer Goldfolie gefunden) in den Goldfolien aus der Dekoration der Särge von Gol Mod zeigen, dass für ihre Herstellung Seifengold verwendet wurde.

**Abb. 6:**

a) Das Spektrum von Referenzmaterial RM 8058, das als Standard für die anderen Messungen verwendet wurde. Das Spektrum kann mit Au (hellblau) und Pt (dunkelblau) modelliert werden. Die Raute markiert den Teil der Anpassung, der Pt zugeordnet ist.

b) Zur Modellierung der Spektren der Probe ANG muss zusätzlich Cu (gelb) berücksichtigt werden.

c) Die Spektren der Probe A66 konnten mit den gemessenen reinen Elementen nicht zufriedenstellend modelliert werden.

d) A66 kann durch Berücksichtigung von Ir (hellgrün) modelliert werden. Da Ir nicht als reines Element verfügbar war, wurde das Spektrum mit dem Programm msim5d³⁰ simuliert. Mit diesem Modell wird eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen Pt (dunkelblaue Linie) und dem Teil der Anpassung, der Pt zugeordnet ist (Rauten), erzielt - Abb. mit Genehmigung wiedergegeben aus Radtke et al. 2013, © American Chemical Society 2013.

Die Zusammensetzung liegt in dem Bereich, der für Seifengoldvorkommen erwartet wird, und entspricht der Zusammensetzung des einheimischen Goldes in Quarzadern, die sich in derselben Region von Gol Mod befinden: Zaamar, Boroo und der Selenga-Fluss. Die Unterschiede, die bei den Verhältnissen von Sn/Au und Pt/Au festgestellt wurden, sind vermutlich auf die Gewinnung in verschiedenen Sedimentregionen zurückzuführen.

Die Annahme, dass die Xiongnu für die Goldverzierungen ihrer Särge lokales Gold aus dem unmittelbaren

Einflussbereich der Siedlung verwendeten, wird durch die ähnliche Zusammensetzung der Folien aus der Nekropole Egijn Gol und die unterschiedliche Zusammensetzung der Folien aus zwei Xiongnu-Nekropolen in der Altai-Region gestützt, die mit der Zusammensetzung des Goldes aus lokalen Lagerstätten übereinstimmen. Diese Ergebnisse vervollständigen den Überblick über die Metallurgie der Xiongnu und zeigen, dass Goldobjekte, wie auch Bronze und Eisen, eindeutig lokale Produktionen waren und keine chinesischen Geschenke, wie in alten Dokumenten behauptet wird³¹.

³⁰ Vince et al. 1995.

³¹ Radtke et al. 2013.

Die Bedeutung der Bestimmung von Platin und die Komplexität der oben vorgestellten Methode führten zur Entwicklung einer anderen Methode, die auf wellenlängendispersiver Detektion basiert, der so genannten „Doppeldispersiven RFA“ (Double Dispersive X-Ray Fluorescence D2XRF). Wellenlängendispersive Aufbauten erreichen eine deutlich bessere Energieauflösung, so dass die Überlappung der Gold- und Platin-Linien vermieden werden kann und die Empfindlichkeit daher im Vergleich zu energiedispersiven Messungen besser ist. Größter Nachteil ist, dass im Standardaufbau alle Energien sequenziell gemessen werden müssen.

Das entwickelte System basiert auf der Kombination eines Kristallanalysators mit einer energieauflösenden pnCCD mit Einzelphotonenzählung. Ohne weitere Kollimatoren führt die effiziente Unterdrückung des Hintergrunds durch die pnCCD und die gute Energieauflösung des Kristalls zu einer verbesserten Nachweisgrenze. Bei Reflexionen erster Ordnung wurde eine Energieauflösung von 13eV für Cu K erreicht, was 10-mal besser ist als bei energiedispersiven Messungen, und ein Energiebereich von 1keV wurde in einer Aufnahme abgedeckt³².

Eine der ersten Anwendungen der D2XRF war die Untersuchung von Goldfolien aus dem ägyptischen Abydos³³. Mit Ausnahme der jüngsten Analyse von

vergoldeten Holzproben aus dem Grab des Tutanchamun, bei der das Element Pt in zwei Analysebereichen gefunden wurde³⁴, konnte das Vorhandensein von Platingruppenelementen in Goldfolien aus dem alten Ägypten vorher nicht nachgewiesen werden. Die Analysen anderer Artefakte aus Ägypten deuten indes auf die Verwendung von alluvialem Gold hin, dies sollte durch Messungen an der BAMline überprüft werden. In einer umfassenden Studie wurden die Goldfolien mit einer Reihe von ergänzenden Techniken analysiert, um Informationen über die Zusammensetzung der Basislegierung, das Vorhandensein von Spurenelementen in Verbindung mit PGE³⁵-Einschlüssen zu erhalten, sowie Kenntnisse über die Zusammensetzung und Morphologie von Korrosionsprodukten auf der Oberfläche der meisten Folien. Die Elementzusammensetzung der Goldlegierungen wurde mit röntgenbasierten Techniken mit unterschiedlichen Nachweisgrenzen und räumlicher Auflösung bestimmt. Die Basislegierungen wurden mittels konventioneller SEM-EDS, RFA und partikelinduzierter Röntgenemission (PIXE) bestimmt.

Das Vorhandensein von Pt in den Folien konnte mit μ PIXE bei einer Nachweisgrenze von ca. 1000 $\mu\text{g/g}$ nicht bestätigt werden. Aufgrund der geringen Größe der Proben konnte auch keine PIXE-XRF mit der besseren MDL³⁶ von ca. 80 $\mu\text{g/g}$ ³⁷ durchgeführt werden.

Darüber hinaus konnte das Vorhandensein von PGE-Einschlüssen bei den Goldfolien weder visuell noch durch REM-Bildgebung nachgewiesen werden. Die sorgfältige Betrachtung eines Fragments der Folie 2.6 unter dem REM-FEG ergab jedoch einen Quarzeinschluss von etwa 7 μm Durchmesser, der mit der Verwendung von Alluvialgold in Verbindung gebracht werden könnte. Es konnte jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass dieser Quarzeinschluss während der metallurgischen Verarbeitung in das Gold eingebracht wurde.

Die erfolgreiche Analyse der Goldfolien an der BAMline erlaubte erst D2XRF mit einer Nachweisgrenze von nur 1 $\mu\text{g/g}$ Pt in Au und einer Strahlgröße von unter 300 Mikron. Die Platinkonzentrationen von zwei Folienfragmenten (Abydos 2.2 und 2.3) und einer 200-290 $\mu\text{g/g}$ Pt umfassenden Kontrollgoldlegierung mit bekannter Zusammensetzung wurden nach dem Proportionalitätsprinzip unter Verwendung des Goldreferenzmaterials FAU8 der Royal Canadian Mint mit 40 $\mu\text{g/g}$ Pt Platinkonzentrationen bestimmt. Das Vorhandensein von Pt konnte bestätigt und quantifiziert werden, in den beiden untersuchten Folien betrug die ermittelte Konzentration 207-227 $\mu\text{g/g}$ Platin.

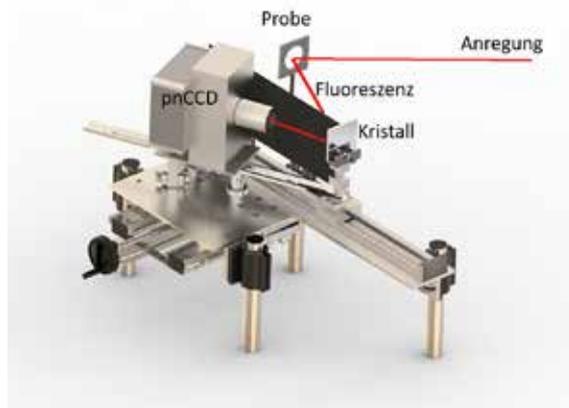


Abb. 7: Prinzip der D2XRF. Die Fluoreszenzstrahlung wird über den Kristall auf die pnCCD geleitet. Nach dem Bragg'schen Gesetz entspricht dann die horizontale Position auf der pnCCD einer definierten Energie. Die Abschirmung in der Mitte dient zur Minimierung des Untergrunds.

³² Radtke et al. 2016.

³³ Tissot et al. 2015.

³⁴ Rifai und Hadidi 2010.

³⁵ Platinmetalle, auch „Platinum Group Elements“ genannt.

³⁶ Minimum detectable limits, minimale Nachweisgrenzen.

³⁷ Bertrand et al. 2002.

Die hohe Reinheit der Goldlegierungen bei einigen Proben und das Vorhandensein eines winzigen Quarzeinschlusses in einer der Folien lassen auf die Verwendung von Alluvialgold schließen. Durch den Einsatz der neu entwickelten D2XRF-Technik war es in dieser Arbeit möglich, den alluvialen Ursprung des Goldes durch die Messung von Pt-Gehalten im Bereich zwischen 207 und 227 $\mu\text{g/g}$ in den untersuchten Folien zu bestätigen.

Diese Mengen an Pt in sehr dünnen Schichten sind zu gering, um mit anderen verfügbaren zerstörungsfreien Verfahren gemessen zu werden. Das Beispiel zeigt die hohe Relevanz und die herausragenden Eigenschaften von Messungen mit Synchrotronstrahlung.

2.5 Das Bernstorff Gold

Die Goldfunde aus Bernstorff sind Gegenstand einer anhaltenden Kontroverse zwischen Archäologen³⁸. Sie wurden 1998 im Bereich einer bronzezeitlichen Siedlung im Landkreis Freising in Bayern entdeckt. Der Fund besteht aus verschiedenen Goldblechen, die zu einer Krone, einem Gürtel und verschiedenen Ornamenten gehören. Die angenommene Bedeutung des Fundes liegt in der typologischen Ähnlichkeit mit mykenischen Produktionen, die auf eine direkte Verbindung zwischen Süddeutschland und der mykenischen Kultur des späten zweiten Jahrtausends v. Chr. hinweist, und in der Reinheit des Goldes. Dies könnte entweder auf eine Fälschung, oder auf die Verwendung von Raffination hinweisen. Eine umfangreiche Darstellung von Fundgeschichte und Analysen findet sich bei Gebhard und Krause³⁹.

Die Frage der Echtheit wurde durch eine Reihe von Analysen aufgeworfen, die sich widersprachen und dem Gold eine ungewöhnliche Zusammensetzung, oder aber eine extrem hohe Reinheit bescheinigten. Da die BAMline an anderen Objekten bewiesen hatte, dass hier Goldanalysen mit hoher Empfindlichkeit und verlässlichen Ergebnissen erbracht werden können, stimmten die Beteiligten zu, hier eine Analyse durchzuführen, die den Streit über die Richtigkeit der Analyseergebnisse beenden sollte. Die die Echtheit in Frage stellenden Ergebnisse wurden mit LA-ICPMS erhalten und gaben an, dass Gold mit einem Reinheitsgrad von mehr als 99.9 Prozent vorliegt⁴⁰, ein Reinheitsgrad, der in der Bronzezeit nicht erreicht werden konnte. Die Kontrolle dieser Messungen waren auch für SRXRF anspruchsvoll. Die Herausforderung bestand darin, die erforderlichen Nachweisgrenzen zu erreichen, um das vermeintlich reine Gold mit ausreichender Genauigkeit und Präzision zu analysieren. Dies wurde durch die Verwendung von drei verschiedenen Messbedingungen erreicht. Für jeden Spot wurden zwei SRXRF Messungen an der BAMline durchgeführt. Zunächst wurde eine Messung mit 10 keV Anregungsenergie und

einem Bruker XFlash[®] 5030 SDD Detektor durchgeführt. Mit dieser Messung wurden die Elemente bis zu Zink, insbesondere Kupfer nachgewiesen, während die Gold-M-Linien als interner Standard dienen konnten.

Danach wurde eine Messung mit 35 keV Anregung an denselben Spots durchgeführt. Hier wurde ein e2V Sirius[®] Si(Li)-Detektor verwendet, um eine ausreichend hohe Detektoreffizienz für die Nachweis der K-Linien von Silber, Zinn und Antimon zu gewährleisten. Zur Unterdrückung des vorherrschenden Gold-L-Linien-Signals wurde ein 400 μm dicker Aluminiumfilter vor dem Detektor angebracht. Dadurch wurde das Goldsignal im Vergleich zum Silbersignal um den Faktor 10 unterdrückt. So wurde sichergestellt, dass es keinen Pile-up-Peak gab und der Detektor nicht durch das Goldsignal gesättigt wurde. Andererseits wurden die L-Linien des Goldes weiterhin erfasst und konnten als interner Standard dienen. Um die Homogenität zu bestimmen, wurden einige Proben zusätzlich abgerastert.

Zur Analyse von Arsen, Wismut und Blei, deren Fluoreszenzlinien im gleichen Energiebereich wie Gold liegen, wurde das D2XRF -Setup an der mySpot-Beamline verwendet. Da dieser Aufbau vorher hauptsächlich zum Nachweis von Platin in Gold verwendet wurde, musste für dieses Projekt eine neue, streng befolgte Messsequenz entwickelt werden. Sie besteht aus der exakten Positionierung der Probe, wodurch eine genaue Energiekalibrierung des Aufbaus gewährleistet wird, durch die Kontrolle der Position der Gold L-Linie, bevor die anschließende Messung der Fluoreszenzlinien mit einer Anregungsenergie von 17 keV stattfand. Die genaue Positionierung der Probe ist wichtig, um die korrekte Zuordnung der gemessenen Linien zu gewährleisten, was durch die hohe Anzahl der Linien und den geringen Energieunterschieden erschwert wird. Bei dieser Anordnung dient die

³⁸ Gebhard und Krause 2017, Pernicka 2016.

³⁹ Gebhard et al. 2014.

⁴⁰ Pernicka 2014.

Gold-L-Linie auch als interner Standard für die Quantifizierung.

Die Analyse wurde an 11 Proben durchgeführt, die in eine Scheibe aus Acrylglas mit einem Durchmesser von einem Zoll eingebettet waren. Die strittigen Analysen wurden an denselben Proben durchgeführt. Einzelheiten zur Messung und die detaillierten Analyseergebnisse sind bei Radtke et al.⁴¹ publiziert worden. Zusätzlich wurden einige der Originalfundstücke analysiert. Zusammenfassend sei hier nur gesagt, dass der Mittelwert der Silberkonzentrationen in allen Bernstorfer Proben bei 104 µg/g liegt, und damit sehr nahe an

den 102 µg/g im zu Vergleichszwecken ebenfalls analysierten Degussa-Gold mit einem Feingehalt von 99,99 %. Die bestätigten Hauptverunreinigungen sind Silber in einem Bereich zwischen 20 und 200 µg/g und Kupfer, zwischen 1 und 10 µg/g. Die Ergebnisse sind in sehr guter Übereinstimmung mit den bei Pernicka⁴² veröffentlichten Werten. Die vorgefundene Verteilung des Silbers deutet darauf hin, dass Mikroseggregationen vorhanden sind. Vergleichbare Mikroseggregationen wurden auch im modernen Degussa-Gold gefunden, was zeigt, dass dieses Merkmal kein geeigneter Indikator für antikes Gold ist.

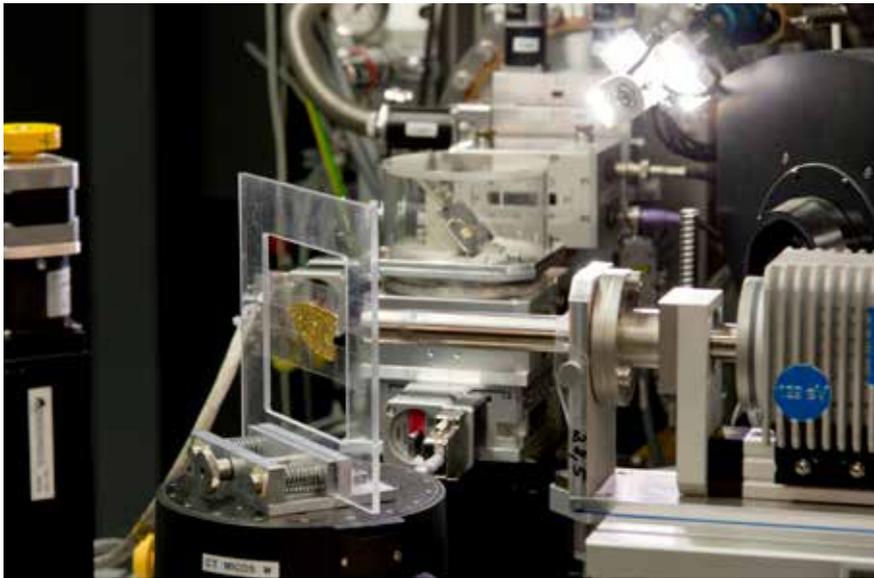


Abb. 8: Teil des Goldschatzes von Bernstorf an der BAMline.

3. Fazit

An einer Reihe von Beispielen wurden die herausragenden Eigenschaften der Analyse von antiken Goldobjekten mit Synchrotronstrahlung deutlich. Dabei wurde gezeigt, dass die Anpassung der Anregungsbedingungen und die möglichen Variationen in Messgeometrie und den verwendeten Detektionstechniken eine flexible Anpassung an eine weite Reihe von Fragestellungen erlaubt. In

Zukunft werden hoffentlich weiterhin großartige Werke der Menschheit ihren Weg an die BAMline finden, deren sich rasch entwickelnde Möglichkeiten effektiv dabei helfen können, ihre Geheimnisse aufzudecken. Dabei werden wohl vor allem neuartige bildgebende Techniken im Vordergrund stehen, denn das goldene Zeitalter an der BAMline hat gerade erst begonnen.

Danksagung

Alle diese Projekte wären nicht möglich gewesen ohne die enge und vertrauensvolle Zusammenarbeit mit den Mitarbeitern der Museen und der angeschlossenen Laboratorien. Ihnen Allen sei hier herzlich gedankt!

Ebenso gilt unser Dank allen jetzigen und bisherigen Kollegen an der BAMline, insbesondere Achim Berger, Ralf Britzke, Franziska Emmerling, Wolf Görner, Heinrich Riesemeier und Thomas Wolk.

⁴¹ Radtke et al. 2017.

⁴² Pernicka 2014.

Literatur

- H.G. Dill, The "chessboard" classification scheme of mineral deposits: Mineralogy and geology from aluminum to zirconium. *Earth-Science Reviews*, 2010, 100 (1-4), 1-420.
- A. Hauptmann and S. Klein, Bronze Age gold in southern Georgia. *ArcheoSciences. Revue d'archéométrie*, 2009 (33), 75-82.
- B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell, and H. Wolff, *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. 2006, Springer Berlin Heidelberg.
- P. Willmott, *An Introduction to Synchrotron Radiation: Techniques and Applications*. 2019: Wiley.
- H. Riesemeier, K. Ecker, W. Görner, B. R. Müller, M. Radtke, and M. Krumrey, Layout and first XRF applications of the BAMline at BESSY II. *X-Ray Spectrometry: An International Journal*, 2005, 34(2), 160-163.
- W. Görner, M. Hentschel, B. R. Müller, H. Riesemeier, M. Krumrey, G. Ulm, W. Diete, U. Klein, and R. Frahm, BAMline: the first hard X-ray beamline at BESSY II. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2001, 467, 703-706.
- I. Reiche, A. Berger, W. Görner, S. Merchel, M. Radtke, J. Riederer, H. Riesemeier, and M. Roth, Following the traces of Albrecht Durer: analysis of silverpoint drawings by spatially resolved synchrotron-induced X-ray fluorescence analysis. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2004/1, 226(1-2), 83-91.
- I. Reiche, M. Radtke, A. Berger, W. Görner, T. Ketelsen, S. Merchel, J. Riederer, H. Riesemeier, and M. Roth, Spatially resolved synchrotron-induced X-ray fluorescence analyses of metal point drawings and their mysterious inscriptions. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 2004/2, 59(10-11), 1657-1662.
- I. Reiche, A. Berger, A. Duval, W. Görner, H. Guicharnaud, S. Merchel, M. Radtke, J. Riederer, H. Riesemeier, and M. Roth Spatially resolved SR-XRF analyses of complex drawings by the Holbein family and silverpoint drawings by Rembrandt. 2005, Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung: Berlin, 491-493.
- I. Reiche, M. Radtke, A. Berger, W. Görner, S. Merchel, H. Riesemeier, and H. Bevers, Spatially resolved synchrotron radiation induced X-ray fluorescence analyses of rare Rembrandt silverpoint drawings. *Applied Physics A*, 2006, 83, 169-173.
- E. Pernicka, M. Radtke, H. Riesemeier, C.-H. Wunderlich, European network of competence at 1600 BC. *BESSY, Highlights*, 2003, 2003, 8-9.
- M. Radtke, U. Reinholz, E. Strub, and H. Born, Neues vom Berliner Goldhut: Materialanalysen mit Synchrotronstrahlung. *Acta praehistorica et archaeologica*, 2009/1, 29-35.
- B. Constantinescu, E. Oberländer-Târnoveanu, R. Bugoi, V. Cojocaru, and M. Radtke, The Sarmizegetusa bracelets. *Antiquity*, 2010/1. 84(326), 1028-1042.
- M. Radtke, U. Reinholz, and R. Gebhard, Synchrotron Radiation-Induced X-Ray Fluorescence (SRXRF) Analyses Of The Bernstorff Gold. *Archaeometry*, 2017, 59(5), 891-899.
- I. Tissot; L. G. Troalen, M. Manso, M. Ponting, M. Radtke, U. Reinholz, M. A. Barreiros, I. Shaw, M. L. Carvalho, and M.F. Guerra, A multi-analytical approach to gold in Ancient Egypt: Studies on provenance and corrosion. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 2015, 108, 75-82.
- B. Armbruster and H. Eilbracht, *Wikingergold auf Hiddensee*. 2010, Hinstorff.
- B. Niemeyer, A. Schwarzmaier, M Radtke, O. Hahn *Archaische Goldarbeiten aus Kleinasien in der Berliner Antikensammlung – Herstellungstechnik, Materialanalytik und der Fundkomplex »aus Ephesos«*. 2017, 9, 57-83.
- M. F. Guerra, T. Calligaro, M. Radtke, I. Reiche, and H. Riesemeier, Fingerprinting ancient gold by measuring Pt with spatially resolved high energy Sy-XRF. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2005. 240(1-2), 505-511.
- M. F. Guerra, M. Radtke, I. Reiche, H. Riesemeier, and E. Strub, Analysis of trace elements in gold alloys by SR-XRF at high energy at the BAMline. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2008. 266(10), 2334-2338.

- M. Radtke, G. Buzanich, A. Guilherme, U. Reinholz, H. Riesemeier, O. Scharf, P. Scholz, M.F. Guerra, Double dispersive X-ray fluorescence (D2XRF) based on an energy dispersive pnCCD detector for the detection of platinum in gold. *Microchemical Journal*, 2016. 125, 56-61.
- M. Rodrigues, F. Cappa, M. Schreiner, P. Ferloni, M. Radtke, U. Reinholz, B. Woyteke, and M. Alramef, Further metallurgical analyses on silver coins of Trajan (AD 98-117). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011/1, 26(5), 984-991.
- M. Rodrigues, M. Schreiner, M. Melcher, M.F. Guerra, J. Salomon, M. Radtke, M. Alram, N. Schindel, Characterization of the silver coins of the Hoard of Becin by X-ray based methods. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2011/2, 269(24), 3041-3045.
- O. Hahn, A. Denker, S. Merchel, M. Radtke, U. Reinholz, and T. Wolff, Zerstörungsfreie Analyse von Metallartefakten. Eine Fallstudie. edition topoi, Berlin. 2016, 117-137.
- B. Constantinescu, A. Vasilescu, M. Radtke, and U. Reinholz, A study on gold and copper provenance for Romanian prehistoric objects using micro-SR XRF. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011. 26(5), 917-921.
- T. Ketelsen, I. Reiche, O. Simon, and S. Merchel, New information on Jan van Eyck's portrait drawing in Dresden. *The Burlington Magazine*, 2005, 147(1224), 170-175.
- M. Radtke, U. Reinholz, and H. Riesemeier, Synchrotron Radiation Induced X-Ray Fluorescence for the characterization of ancient gold objects. *ArcheoSciences. Revue d'archéométrie*, 2009/2(33), 39-44.
- W. Schlosser, Astronomische Deutung der Himmelsscheibe von Nebra. *Sterne und Weltraum*, 2003, 42(12), 34-40.
- M. Radtke, L. Vincze, and W. Görner, Quantification of energy dispersive SRXRF for the certification of reference materials at BAMline. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2010, 25(5), 631-634.
- B. Constantinescu, A. Vasilescu, M. Radtke, and U. Reinholz, Micro-SR-XRF studies for archaeological gold identification-the case of Carpathian gold and Romanian museal objects. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 2010/2. 99(2), 383-389.
- B. Constantinescu, A. Vasilescu, M. Radtke, U. Reinholz, C. Pacheco, L. Pichon, and E. Oberländer-Tarnoveanu, SR XRF and micro-PIXE studies on ancient metallurgy of thirteen Dacian gold bracelets. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 2012/1. 109(2), 395-402.
- B. Constantinescu, A. Vasilescu, D. Stan, M. Radtke, U. Reinholz, G. Buzanich, D. Ceccato, E.B. Oberländer-Tarnoveanu, Studies on archaeological gold items found in Romanian territory using X-Ray-based analytical spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2012/2. 27(12), 2076-2081.
- B. Constantinescu, R. Bugoi, V. Cojocaru, M. Radtke, T. Calligaro, J. Salomon, L. Pichon, S. Röhrs, D. Ceccato, E. Oberländer-Târnoveanu, Micro-SR-XRF and micro-PIXE studies for archaeological gold identification - The case of Carpathian (Transylvanian) gold and of Dacian bracelets. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2008. 266(10), 2325-2328.
- A. Vasilescu, B. Constantinescu, D. Stan, M. Radtke, U. Reinholz, G. Buzanich, D. Ceccato, Studies on ancient silver metallurgy using SR XRF and micro-PIXE. *Radiation Physics and Chemistry*, 2015. 117, 26-34.
- A. Vasilescu, B. Constantinescu, R. Bugoi, M. Radtke, U. Reinholz, R. Simon, Gold Provenance Studies for Romanian Archaeological Objects Using Micro-SR-XRF, in *X-Ray Optics and Microanalysis, Proceedings*, M.A. Denecke and C.T. Walker, Editors. 2010, Amer Inst Physics: Melville, 139-143.
- L. Vincze, K. Janssens, F. Adams, and K. W. Jones, A general monte carlo simulation of energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometers .3. Polarized polychromatic radiation, homogeneous samples. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 1995. 50(12), 1481-1500.
- M. Radtke, I. Reiche, U. Reinholz, H. Riesemeier, and M.F. Guerra, Beyond the Great Wall: gold of the silk roads and the first empire of the steppes. *Anal Chem*, 2013. 85(3), 1650-6.
- M. M. Rifai and N. M. El Hadidi, Investigation and analysis of three gilded wood samples from the tomb of Tutankhamun. Decorated surfaces on ancient Egyptian objects. *Technology, deterioration and conservation*, 2010, 16-24.
- L. Bertrand, T. Calligaro, J.-C. Dran, M. Dubus, M. Guerra et al., Experimental development of a PIXE-XRF line for objects of art and archeological finds. *Journal de Physique 4*, 2002. 12(6), 359-364.

R. Gebhard und R. Krause, Sicher kein modernes Gold!–die Kontroverse um» Bernstorf «. Archäologie in Deutschland, 2017(1), 54-55.

E. Pernicka, Echt oder falsch? Ein Zwischenstand zum Disput um die Funde von Bernstorf. Archäologie in Deutschland, 2016. 32(3), 62-65.

R. Gebhard und R. Krause, Bernstorf: archäologisch-naturwissenschaftliche Analysen der Gold-und Bernsteinfunde vom Bernstorfer Berg bei Kranzberg, Oberbayern. 2016: Archäologische Staatssammlung.

E. Pernicka, On the authenticity of the gold finds from Bernstorf, community of Kranzberg, Freising district, Bavaria. Jahresschrift für mitteldeutsche Vorgeschichte, 2014. 94, 517-526.

Die Schloßbrücke Berlin – Schutz der Göttinnen

Stephan Pirskawetz, Frank Weise, York Rieffel, Anna Gorbushina

1. Einführung

Vielleicht nannten es die Berliner „Puppen putzen“, wenn in den 1880er Jahren die Marmorstatuen auf der Schlossbrücke vor dem Berliner Stadtschloss mit Bürste, Wasser und Seife von Staub, Ruß und Taubendreß befreit wurden. Soviel Pflege wurde diesen Göttinnen aus der griechischen Mythologie nicht immer zuteil. So haben Klima, Luftverschmutzung und der 2. Weltkrieg, wie bei anderen Kunstwerken auch, tiefe Spuren hinterlassen. Der Erhalt dieser zwischen 1847 und 1857 aufgestellten Skulpturen und vieler vergleichbarer Objekte im Stadtbild ist durch die auch heute weiter fortschreitende Schädigung des Marmors gefährdet.

In den Jahren 2006 bis 2010 förderte die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU) ein Projekt zur „Entwicklung und Überprüfung von Einhausungssystemen zur Reduzierung umweltbedingter Schädigungen von außenexponierten Marmorobjekten mit dem Ziel des langfristigen Erhalts in situ an einem national bedeutenden Objektkomplex, den Schlossbrückenfiguren unter den Linden, Berlin“¹. Geleitet und restauratorisch betreut wurde das Projekt durch das Landesdenkmalamt (LDA) Berlin. Durch die Abteilung Strukturgeologie und Geodynamik (GZG) der Georg-August Universität

Göttingen wurden die Verwitterungsmechanismen des Marmors untersucht und auf dieser Basis Anforderungen an das Schutzsystem formuliert. Anhand von numerischen Simulationen des Instituts für Bauklimatik der Technischen Universität Dresden (TUD) wurde das bauphysikalische Konzept des Einhausungssystems optimiert. Die konstruktive Gestaltung eines Prototyps und des finalen Entwurfs erfolgte durch das Fachgebiet Konstruktives Entwerfen und Tragwerkslehre der Universität der Künste Berlin. Durch den Fachbereich Baustoffe der BAM erfolgten die Realisierung des Prototyps der Einhausung sowie ein umfangreiches Klimamonitoring an den Skulpturen.

Anhand dieses interdisziplinären Projektes und ergänzt durch weitere Messungen wird gezeigt, mit welchen Methoden die für die Degradation von Marmor relevanten Mechanismen untersucht werden können. Die Erkenntnisse aus dem Projekt sind die Grundlage für die Entwicklung nachhaltiger Pflege- und Schutzkonzepte für die kulturhistorisch wertvollen Skulpturen. Nur mit solchen modernen konservatorischen Programmen können die Originalskulpturen im Berliner Stadtraum erlebbar bleiben.



Abb. 1: Drei Skulpturengruppen auf der Nordseite der Schlossbrücke im Jahr 2006. Im Hintergrunde der Berliner Dom und die Marienkirche.

¹ DBU Projekt Nr.: 24000-45, DBU 2010.

2. Geschichte der Schlossbrückenskulpturen

Die repräsentative Schlossbrücke in Berlin Unter den Linden wurde in den Jahren 1822 bis 1824 nach Entwürfen von Karl Friedrich Schinkel errichtet. Dem Konzept Schinkels folgend, wurde die Brücke von 1847 bis 1857 durch acht Skulpturengruppen auf hohen Postamenten ergänzt. Die von renommierten Künstlern dieser Zeit geschaffenen Skulpturen aus Carrara Marmor zeigen antike Göttinnen mit jungen Kriegerern.

Auf der Südseite von West nach Ost stehen die Skulpturen:

Emil Wolff (1847): *Nike lehrt den Knaben Heldensagen*

Hermann Schievelbein (1853): *Athena unterrichtet den Jüngling im Waffengebrauch*

Carl Heinrich Möller (1851): *Athena bewaffnet den Krieger*

Friedrich Drake (1853): *Nike krönt den Sieger*

Auf der Nordseite von West nach Ost:

Ludwig Wichmann (1853): *Nike richtet den Verwundeten auf*

Albert Wolff (1853): *Der Jüngling wird von Athena in neuen Kampf geführt*

Gustav Bläser (1854): *Der junge Held wird von Athena beschützt*

August Wredow (1857): *Der siegreich Gefallene wird von Iris zum Olymp geführt*

Die gusseiserne Brüstung zwischen den Postamenten zeigt Seepferdchen, Delphine und Tritonen.

Zum Schutz vor Verwitterung wurden die Skulpturen direkt nach der Aufstellung mit Wasserglas überzogen. Bis 1916 wurden sie zudem regelmäßig mit einer Wachsemulsion behandelt. Von 1881 bis 1891 wurden die Skulpturen regelmäßig mit venezianischer Seife gereinigt.

Ab 1916 sind keine Schutz- und Reinigungsmaßnahmen mehr dokumentiert und auf historischen Fotos ist eine zunehmende Schwärzung der Skulpturen erkennbar. Zum Schutz vor Kriegsschäden wurden die Skulpturen 1943 von den Postamenten genommen und im Westteil Berlins, auf dem Borsig-Gelände und im Westhafen, eingelagert. Durch den Transport und die schlechten Lagerungsbedingungen brachen größere Stücke ab und gingen teilweise verloren. Zur Vorbereitung einer Übergabe der Skulpturen an Ostberlin wurden sie auf einem Gelände in der Seydlitzstraße zusammengeführt und zwischen 1966 und 1972 wieder zusammengesetzt, fehlende Teile wurden ergänzt.

Ab 1978 wurden sie zusammen mit anderen Skulpturen vor der Witterung geschützt in einem als Lapidarium dienenden, ehemaligen Pumpwerk am Halleschen Ufer eingelagert.

1981 erfolgte die Rückgabe an Ostberlin. Hier wurden die Skulpturen gereinigt und restauriert, die Oberflächen wurden gefestigt und hydrophobiert.

Seit 1984 stehen die Göttinnen mit den Kriegerern auf neu aufgebauten Postamenten wieder an ihrem historischen Standort.

In den 1990er Jahren und von 2007 bis 2010 wurden die Skulpturen erneut gereinigt und vorsichtig restauriert. Seit 2010 werden sie regelmäßig schonend gereinigt und gepflegt.

3. Erhaltungszustand der Skulpturen zu Beginn des Projektes

Zu Beginn des DBU-Projektes 2006 erfolgte durch das LDA Berlin und das GZG Göttingen eine detaillierte Bewertung des Erhaltungszustandes der Skulpturen. Im Ergebnis sind infolge chemischer Verwitterungsprozesse die Oberflächen rau, zeigen aber insgesamt einen moderaten Verlust der originalen Oberfläche. In wenigen exponierten Berei-

chen waren komplexe Rissysteme zu finden. Hier waren die Oberflächen bereichsweise abgeplatzt, was möglicherweise auf vorangehende Festigungsmaßnahmen zurückzuführen ist. Deutliche Schäden zeigten durch Fremdmaterial ergänzte Oberflächen sowie die Fugen zwischen den Ergänzungen und dem Originalmaterial.



Abb. 2: Ergänzungen fehlender Originalteile und Schadensbilder wie komplexe Rissysteme, Abplatzungen und Verfärbungen².

Trotz der nicht lange zurückliegenden Reinigung wiesen die Oberflächen biogenen Bewuchs, Verschmutzungen und, in besonders geschützten Bereichen, Verkrustungen auf. Proben dieser Verschmutzungen wurden in der BAM mit einem Rasterelektronenmikroskop (Environmental scanning electron microscope, ESEM) untersucht. Neben

organischen und anorganischen Staubpartikeln wurde ein reicher und teilweise biokorrosiver Bewuchs gefunden. Dieser besteht überwiegend aus so genannten schwarzen Hefen, Cyanobakterien, kleinen kokkoiden Bakterien und anderen Hefen, sowie Ansätzen zur Flechtenbildung.

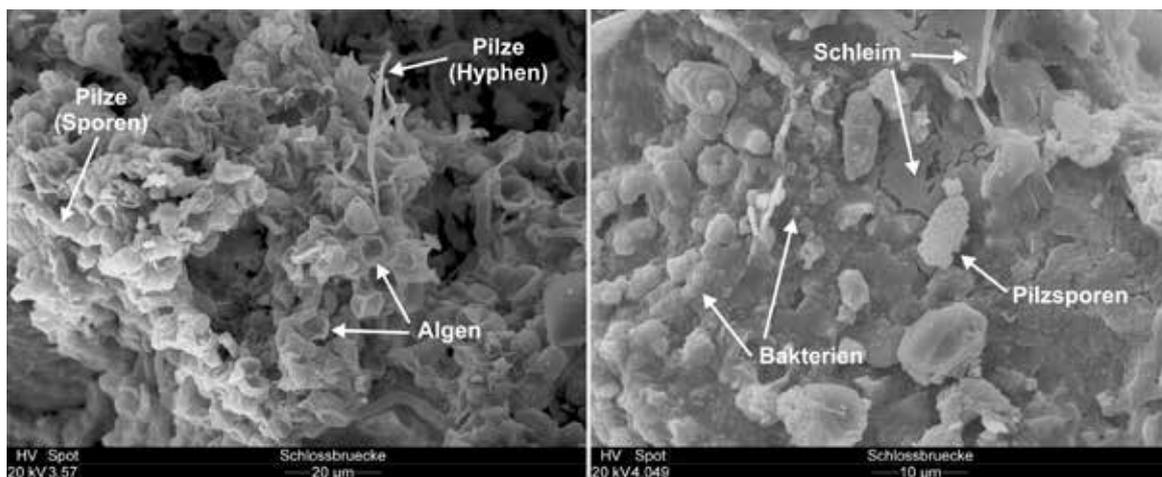


Abb. 3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Proben der Oberflächen der Skulpturen³.

² Abb. nach Rüdrieh et al. 2011.

³ Gorbushina 2010.

Der innere Gefügezustand von Carrara Marmor kann nach Köhler 1991 anhand der Ultraschallgeschwindigkeit klassifiziert werden (siehe Tabelle 1). Hohe Geschwindigkeiten (v_p) der Kompressionswellen von über 5,0 km/s lassen auf einen sehr guten Erhaltungszustand, wie er einem bruchfrischen Carrara Marmor entspricht, schließen. Schallge-

schwindigkeiten unter 2,0 km/s charakterisieren einen brüchigen, vom Zerfall bedrohten Marmor. Rüdric et al. wiesen darüber hinaus für verschiedenen Marmore nach, dass sinkende Ultraschallgeschwindigkeiten mit geringeren Druck- und Zugfestigkeiten korrelieren⁴.

Schadensklasse	v_p [km/s]	Zustand	Porosität [%]
0	> 5,0	bruchfrisch	< 0,5
I	3,0 - 5,0	zunehmend porös	1,3 - 0,5
II	2, - 3,0	absandend	3,0 - 1,3
III	1,5 - 2,0	brüchig	5,3 - 3,0
IV	< 1,5	zerfallen	> 5%.

Tab. 1: Klassifizierung des Gefügezustands von Marmor anhand der Ultraschallgeschwindigkeit⁵.

Die Ultraschallmessungen an den Schlossbrückenskulpturen erfolgten durch das GZG. Wie am Beispiel der Abbildung 4 erkennbar, kann der Erhaltungszustand, insbesondere der massiven Partien, der Schadensklasse I zugeordnet werden.

Geringere Geschwindigkeiten, der Schadensklasse II entsprechend, wurden an filigranen Teilen wie den Beinen des Knaben, Gewandfalten und den Flügeln gemessen.

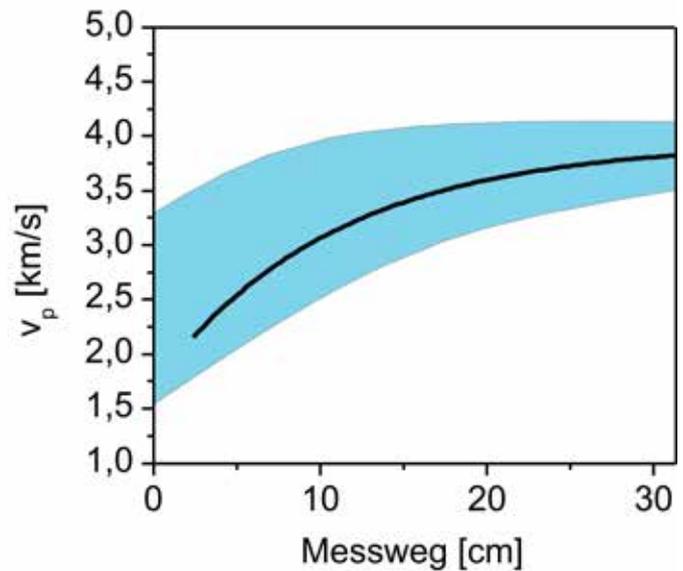
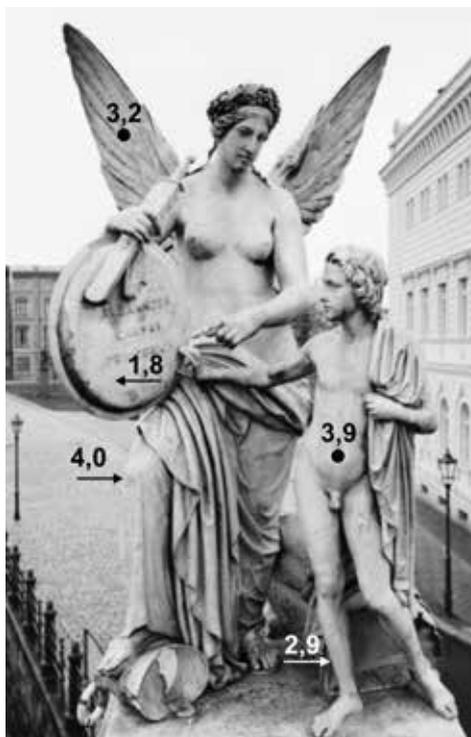


Abb. 4: Exemplarische Schallgeschwindigkeiten, gemessen an der Figurengruppe Nike lehrt den Knaben Heldensagen⁶.

⁴ Rüdric et al 2013.

⁵ Köhler 1991.

⁶ Abb. nach Rüdric et al 2013.

Aus der Plinthe der Skulpturengruppe *Athena bewaffnet* den Krieger konnte an einer unauffälligen Stelle ein kleiner Bohrkern entnommen werden. An der BAM wurde dieser Bohrkern zerstörungsfrei computertomographisch untersucht. Die in Richtung

zur Oberfläche zunehmende Gefügauflockerung ist in dem virtuellen Längsschnitt deutlich erkennbar. In Beziehung gesetzt dazu sind die vermutlich ursächlichen Schadensmechanismen.

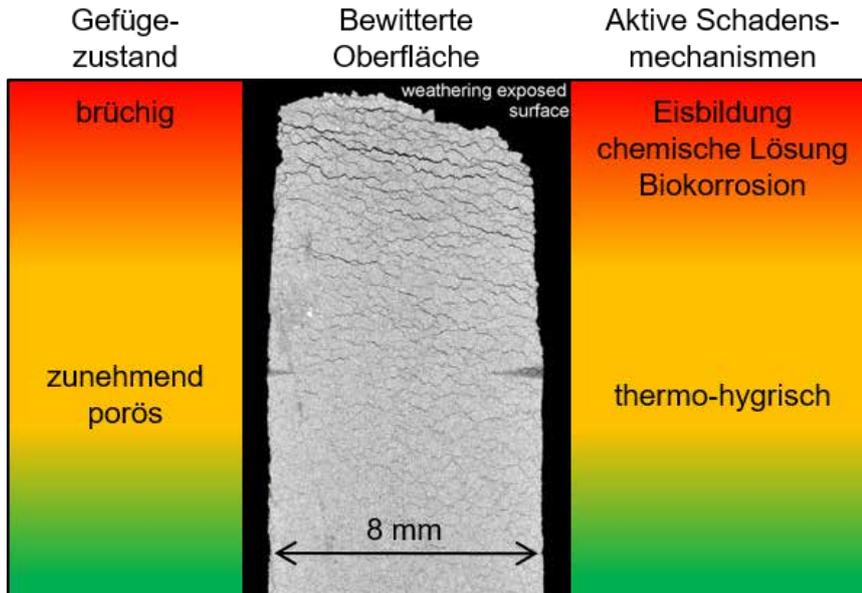


Abb. 5:
Anhand einer μ -Röntgen-3D-Computertomographie erstellter, virtueller Schnitt durch einen Bohrkern aus der Athena⁷.

4. Marmorverwitterung

Calcit, das hauptgesteinsbildende Mineral kristalliner Marmore, ist empfindlich gegenüber Säuren. Im Regen gelöstes Kohlendioxid und Schadstoffe wie Stickoxide und Schwefeloxide führen zu einer Aufrauung der Oberfläche. Da die Kalkmatrix von Marmor in der Regel sehr dicht ist, beschränken sich die Lösungsvorgänge anfänglich unmittelbar auf die Oberfläche. Auch die mikrobielle Besiedlung und somit biochemische und biomechanische Schadensprozesse bleiben bei einer intakten Matrix auf die Oberflächen begrenzt. Erst eine thermisch bedingte, tiefgreifende Auflockerung des Gefüges ermöglicht das Eindringen von Mikroorganismen und Schadstoffen und führt zu Verlusten der originalen Oberflächen.

Die Ursache für die nördlich der Alpen bei außen exponierten Marmoren häufig zu beobachtende, gesteindurchdringende Auflockerung des Gefüges ist wahrscheinlich auf die ausgeprägte Anisotropie des Calcits zurückzuführen. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten in den zwei

Hauptdehnungsrichtungen betragen nach Kleber⁸ $26 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ bzw. $-6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Ebenso variiert die Ultraschallgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Kristallrichtung. Für Kompressionswellen liegen die Geschwindigkeiten in verschiedenen Richtungen bei 5,7 km/s und 7,7 km/s.⁹ Calcitkristalle in reiner Form sind farblos, transparent und weisen, wie Abbildung 6 zeigt, eine Doppelbrechung auf.

Je nach Herkunft weisen Marmore sehr unterschiedliche Gefüge auf. Sie variieren in Kornform, Korngröße, Korngrößenverteilung, Korngrenzgeometrie und der Orientierung der Kristalle. Der Marmor der Schlossbrückenskulpturen stammt aus Carrara. Wie einige Varietäten dieser Herkunft ist das gleichkörnige Gefüge mit Korndurchmesser von ca. 0,2 mm feinkörnig. Die Korngrenzen sind gerade bis leicht geschwungen (DBU Abschlussbericht). Die Abbildung 7 zeigt ein EBSD-Bild (Electron Backscatter Diffraction - Elektronenrückstreuung) eines Carrara Marmors mit ähnlichem

⁷ Meinel 2008, Abb. nach Siegesmund et al. 2020.

⁸ Kleber 1959, S. 384.

⁹ Dandekar 1968.

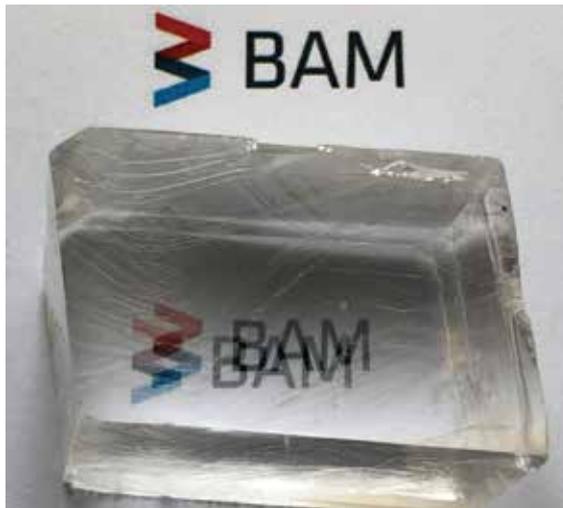


Abb. 6: Doppelbrechung an einem Calcitkristall.

Gefüge. Im Elektronenmikroskop können mit dieser Technik neben Kornformen und -größen auch die Orientierungen der Kristalle im Gefüge erfasst werden.

Temperaturänderungen verursachen innerhalb des Marmors anisotrope Volumenänderungen. Daraus resultieren Mikrospannungen und Mikrorisse, die das gesamte Volumen durchziehen. Die Höhe der lokalen Spannungen und somit das Ausmaß der Rissbildung wird durch die Korngröße und Korngrößenverteilung, die Korngrenzgeometrie und die Orientierung der Kristalle bestimmt¹¹. Die Abbildung 8 zeigt die unter einem Environmental scanning electron microscope (ESEM) beobachtete Mikrorissbildung in einem Carrara Marmor beim Aufheizen auf 80 °C bzw. 200 °C.

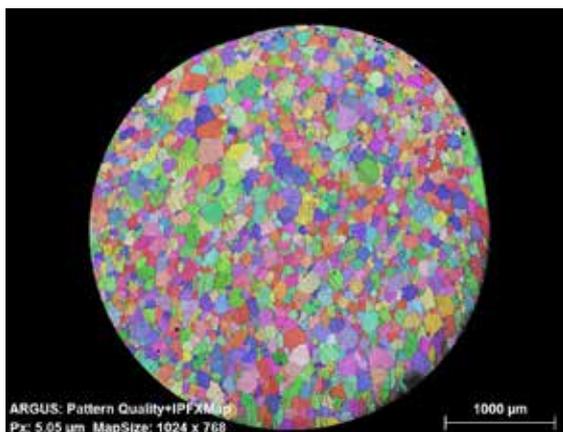


Abb. 7: Im Rasterelektronenmikroskop mit Elektronenrückstreubeugung aufgenommene Abbildung eines feinkörnigen Carrara Marmors¹⁰. Farbcodiert dargestellt ist die Orientierung der Calcitkristalle.

Schon deutlich kleinere Temperaturänderungen, wie sie im jahreszeitlichen Verlauf der Lufttemperatur in unseren Breiten und durch Sonneneinstrahlung auftreten, können ausgeprägte Gefügeschäden hervorrufen. Nachweisen lassen sich diese Schädigungsprozesse mit der Schallemissionsanalyse¹⁴. Die Entstehung und das Wachstum der Mikrorisse verursacht kurze Ultraschallimpulse, die mit piezoelektrischen Sensoren detektiert werden können. Eine Analyse dieser Schallemissionen lässt Rückschlüsse auf die Rissbildungsvorgänge zu. Abbildung 9 zeigt eine Marmorprobe mit zwei Schallemissionssensoren, die in einem Ofen mehrfach auf 90 °C erwärmt

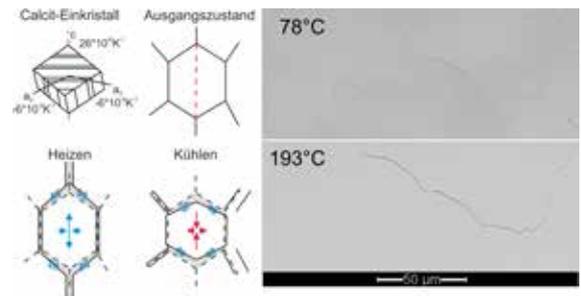


Abb. 8: Im Anisotrope Dehnung von Calcitkristallen¹² und unter einem Environmental scanning electron microscope (ESEM) beobachtete Rissbildung bei Erwärmung¹³.

wurde. Im nebenstehenden Diagramm ist der Energieinhalt der dabei registrierten Schallereignisse dargestellt. Ab einer Temperatur von ca. 40 °C ist ein deutlicher Anstieg der Schallemissionsaktivität zu beobachten. Dies ist ein starkes Indiz für den Beginn der Mikrorissbildung, die fortschreitet, bis eine konstante Temperatur erreicht wird. Auch bei der anschließenden Abkühlung wurden energiereiche Schallemissionen detektiert. Zurückzuführen ist dies vermutlich auf Mikrorisse, die durch Versetzungen der Korngrenzen gegenüber dem ursprünglichen Gefüge entstehen. Infolge der ersten Erwärmung dieser Probe sank die Schallgeschwindigkeit von ursprünglich 5,1 km/s auf 3,6 km/s, was der Veränderung von einem bruchfrischen Zustand zu einem zunehmend porösen Gefüge entspricht (siehe Tabelle 1). In den folgenden Wärmezyklen blieb die Schallemissionsaktivität gering und die Schallgeschwindigkeit änderte sich nicht mehr.

Die thermische Entfestigung von Marmor kann auch mit Messungen im Dilatometer beobachtet werden. Bleibende Dehnungen nach Temperaturwechseln lassen hier auf die Rissbildung schließen. Dass die Auflockerung des Gefüges, wie auch mit der Schallemissionsanalyse beobachtet, schon nach wenigen Temperaturwechseln zum Erliegen kommt, wurde

¹⁰ Nolze 2012.

¹¹ Rüdrieh 2003, Shushakova 2013.

¹² Rüdrieh 2003, Abb. nach Rüdrieh et al. 2011.

¹³ Bücke 2012.

¹⁴ Widhalm et al. 1997, Tschegg et al. 2016.

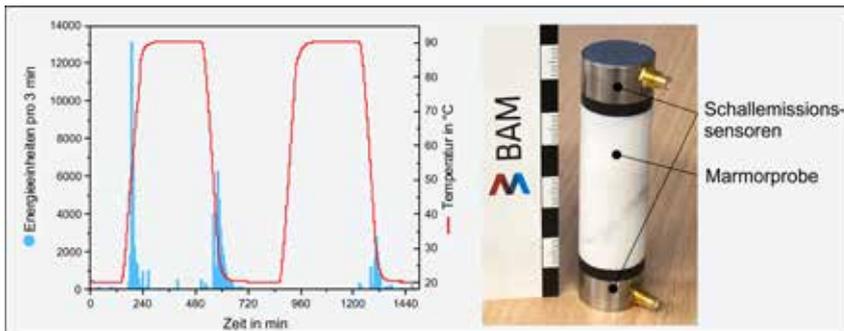


Abb. 9: Während der zweimaligen Erwärmung einer Carrara Marmorprobe registrierte Schallemissionsenergie als Indikator für eine Rissbildung.

z.B. durch Sage 1988 gezeigt. Der Hinweis von Winkler 1996, dass Feuchtigkeit eine wesentliche Rolle bei der fortschreitenden Entfestigung des Gefüges spielt, konnte von Koch und Siegesmund 2004 bestätigt werden. Insbesondere die Kombination von Feuchte- und Temperaturwechseln führte in diesen Versuchen zu einer progressiven Dehnung der Proben.

5. Klimatische Belastung der Skulpturen

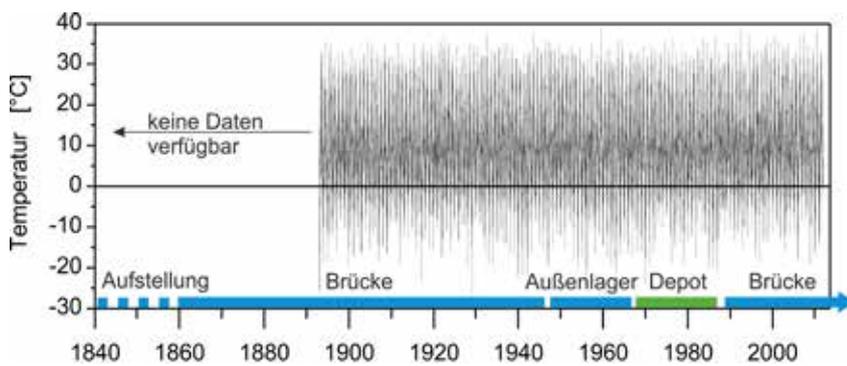


Abb. 10: Tagesminima und -maxima der Lufttemperatur in Potsdam (DWD 2012) mit Bezug zur Auslagerungsgeschichte der Schlossbrückenskulpturen¹⁵.

Den größten Teil ihrer inzwischen mehr als 160-jährigen Geschichte waren die Schlossbrückenskulpturen frei der Berliner Witterung ausgesetzt. Die am weitesten zurückreichenden Klimadaten der Region stammen von einer Wetterstation in Potsdam (Abb. 10), ca. 30 km von der Schlossbrücke entfernt. Seit Beginn der Wetteraufzeichnungen im Jahr 1893 wurden Lufttemperaturen zwischen -25 °C und $+38\text{ °C}$ registriert. Mehr als 140-mal wechselten die Temperaturen zwischen -15 °C und $+30\text{ °C}$ und über 4500-mal war der Tag-Nachtunterschied der Temperaturen größer als 15 °C .

Selbst unter trockenen Bedingungen führen solche Temperaturwechsel zu tief in das Volumen hineinreichenden Gefügauflockerungen. Am Standort der Skulpturen ist aber auch die Luftfeuchte mit 50% bis 95% im Winter und 75% bis 95% im

Sommer vergleichsweise hoch, was in Kombination mit den Temperaturwechseln zu einer progressiven Entfestigung führt. Besonders ausgeprägt treten schnelle Temperatur- und Feuchtewechsel im Hochsommer auf. Abbildung 11 zeigt die, vom 02. bis 05. Juli 2009 auf der Westseite einer Skulptur gemessene Oberflächentemperatur. Sie steigt an einem zunächst sonnigen Tag von 20 °C auf 35 °C und kühlt dann in einem plötzlichen Regenschauer innerhalb weniger Minuten auf 25 °C ab. Ein sehr ähnlicher Temperaturverlauf wurde auch am folgenden Tag beobachtet.

Es ist zu vermuten, dass solche Wetterereignisse infolge des Klimawandels künftig häufiger auftreten und Kunstwerke wie die Schlossbrückenskulpturen zusätzlich belasten. Infolge der Entfestigung tragen zunehmend auch biochemische und biomechani-

¹⁵ Abb. nach Siegesmund et al. 2020.

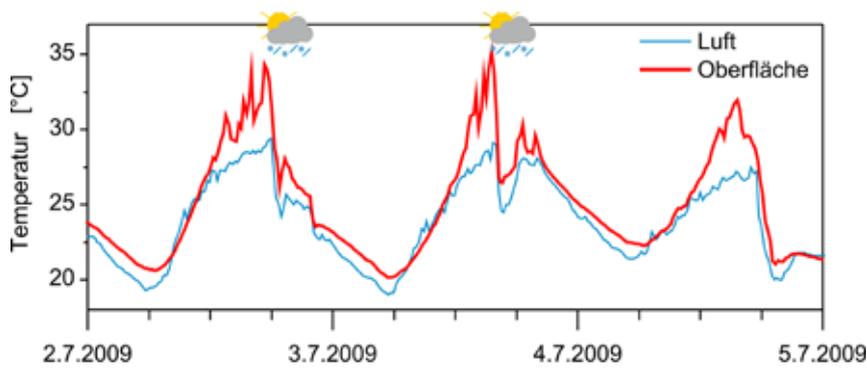


Abb. 11: Auswirkung plötzlicher Regenfälle an Hochsommertagen auf die Oberflächen-temperatur der Skulpturen¹⁶.

sche Schädigungsprozesse sowie Frost-Tauwechsel zum Verlust der Originaloberflächen bei. Deutlich zurückgegangen ist dagegen die Belastung durch Luftschadstoffe.

So sank z.B. die Belastung mit Schwefeldioxid im Jahresmittel in der Berliner Innenstadt von 94 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ im Jahr 1987 auf 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ im Jahr 2019¹⁷.

6. Schutz der Göttinnen

Winterliche Einhausungen für Skulpturen haben in Europa eine lange Tradition. Die Varianten reichen von einfachen Konstruktionen aus Holz oder Metall über Einhüllungen mit verschiedensten Geweben, individuell angepasste Schalen aus Kompositen bis hin zu aufwändigen, transparenten Konstruktionen, welche die Kunstwerke auch in der Einhausung sichtbar bleiben lassen. Die schützende Wirkung ist häufig durch positive Erfahrung belegt, selten jedoch durch Daten und deren wissenschaftliche Analyse.

Der Entwurf der Einhausungen für die Skulpturen der Schlossbrücke basiert auf den Erkenntnissen über die Verwitterungsprozesse bei Marmor. Den besten winterlichen Schutz bieten Einhausungen,

welche die tageszeitlichen Temperaturschwankungen stark dämpfen und die Luftfeuchte auf einem konstanten Niveau halten. Vom Projektpartner TUD wurden aufwendige numerische Simulationen zur vergleichenden Bewertung verschiedener Einhausungssysteme durchgeführt. Dabei wurden sowohl die Geometrie, die Dimensionen und die hygrothermischen Kennwerte der Skulpturen, als auch das lokale Klima berücksichtigt. Den besten Schutz bietet demnach eine Einhausung mit einem diffusionsdichtem Foliensystem und einer im Idealfall anpassbaren Luftwechselrate. Die konstruktive Umsetzung eines Prototyps (Abb. 12), der von Februar 2009 bis Oktober 2010 die Skulptur Nike lehrt den Knaben Heldensagen schützte, erfolgte durch die UdK.



Abb. 12: Prototyp der Einhausung auf einem Baugerüst, kurz nach der Errichtung im Februar 2009 und finaler Entwurf der Universität der Künste (UdK) für eine Wintereinhausung¹⁸.

Danksagung

Das Projekt wurde unterstützt durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt.

¹⁶ Abb. nach Sigismund et al. 2020.

¹⁷ enatsverwaltung für Umwelt, Verkehr und Klimaschutz 2021.

¹⁸ Abb. nach Rüdric et al. 2011.

Literatur

Berlin, Senatsverwaltung für Umwelt, Verkehr und Klimaschutz 2021: <https://www.berlin.de/sen/uvk/umwelt/luft/luftqualitaet/langfristige-entwicklung-der-luftqualitaet/#Schwefeldioxid>, abgerufen am 24.8.2021, 17:30.

M. Bückner, 2012, BAM Fachbereich 4.2, interne Mitteilung.

D. P. Dandekar, Variation in the elastic constants of calcite with pressure. *AGU Transactions*, 1968, 49 (1), 323.

DBU 2010: Entwicklung und Überprüfung von Einhausungssystemen zur Reduzierung umweltbedingter Schädigungen von außenexponierten Marmorobjekten mit dem Ziel des langfristigen Erhalts in situ an einem national bedeutenden Objektkomplex, den Schlossbrückenfiguren Unter den Linden, Berlin DBU Projekt Nr.: 24000-45, 2006 – 2010.

A. Gorbushina, 2010, BAM Abteilung 4.0, interner Bericht.

W. Kleber, Einführung in die Kristallographie. VEB Verlag Technik, Berlin, 1959.

W. Köhler, Untersuchungen zu Verwitterungsvorgängen an Carrara-Marmor in Potsdam-Sanssouci. In: *Berichte zu Forschung und Praxis der Denkmalpflege in Deutschland, Steinschäden - Steinkonservierung 2*, 1991, 50–55.

D. Meinel, 2008, BAM Fachbereich 8.3, interne Mitteilung.

G. Nolze, 2012, BAM Fachbereich 5.1, interne Mitteilung.

J. M. Rüdric, Gefügekontrollierte Verwitterung natürlicher und konservierter Marmore. Dissertation. Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultäten der Georg-August-Universität zu Göttingen, 2003.

J. Rüdric, Y. Rieffel, S. Pirskawetz, et al. Development and assessment of protective winter covers for marble statues of the Schlossbrücke, Berlin (Germany). *Environ Earth Sci*, 2011, 63, 1823–1848 <https://doi.org/10.1007/s12665-010-0765-2>.

J. Rüdric, C. Knell, J. Enseleit, Y. Rieffel, and S. Siegesmund, Stability assessment of marble statues of the Schlossbrücke (Berlin, Germany) based on rock strength measurements and ultrasonic wave velocities. *Environ Earth Sci* 2013, 69, 1451–1469. <https://doi.org/10.1007/s12665-013-2246-x>.

J. D. Sage, Thermal microfracturing of marble. In: P. Marinos and G. Koukies (eds.), *Engineering geology of ancient works*. Rotterdam, Balkema, 1988, 1013–1018.

V. Shushakova, E. R. Fuller, and S. Siegesmund, Microcracking in calcite and dolomite marble: microstructural influences and effects on properties. *Environ Earth Sci*, 2013, 69, 1263–1279. <https://doi.org/10.1007/s12665-012-1995-2>.

S. Siegesmund, S. Pirskawetz, F. Weise, R. Plagge, Y. Rieffel, Winter Shelters for Marble Sculptures of the Schlossbrücke Berlin: Climatic Constraints. In: S. Siegesmund, B. Middendorf (Eds.): *Monument Future - Decay and Conservation of Stone*, Proceedings of the 14th international Congress on the Deterioration and Conservation of Stone, Mitteldeutscher Verlag, Halle, 2020, 710 – 716, ISBN 978-3-96311-172-3, ISBN 978-3-96311-422-9.

E. K. Tschegg, Environmental influences on damage and destruction of the structure of marble. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 2016, 89, 250–258.

C. Widhalm, E. K. Tschegg, W. Eppensteiner, Acoustic Emission and Anisotropic Expansion when Heating Marble. *Journal of performance of constructed facilities* 1997, 11/1, 35–40. ISBN 0887-3828.

E. M. Winkler, Technical note: properties of marble as building veneer. *Int J Rock Mech Mine Sci Geomech Abstr*, 1996, 33(2), 215–218.

Die Kandelaber des Ensembles am Charlottenburger Tor

Hans-Carsten Kühne

1. Einführung

Auf der Charlottenburger Brücke entstand mit dem Charlottenburger Tor und den beiden Kandelavern von 1905 bis 1908 ein repräsentatives Ensemble von Einzelbauwerken. Für die architektonische Wirkung des Charlottenburger Tores waren die beiden ca. 22 Meter hohen Kandelaber auf der Charlottenburg zugewandten Seite des Tores bedeutsam. Gemeinsam mit dem Tor rahmten die beiden „Lichtsäulen“ die Landwehrbrücke ein. In den Jahren 1937-38 wurde die gesamte Toranlage nach Plänen von Albert Speer anlässlich der Straßenverbreiterung seitlich versetzt. Der 2. Weltkrieg hinterließ die gesamte Anlage stark zerstört, die Kandelaber wurden nach 1945 komplett abgeräumt. Von 2007 bis 2010 wurden sie durch die Stiftung Denkmalschutz Berlin zum dritten Mal errichtet.

Die Stiftung Denkmal ließ die Kandelaber seit Mai 2007 mit dem Ziel rekonstruieren, dem Tor, seiner Umgebung und der Straße des 17. Juni den historischen Gesamteindruck wiederzugeben. Dieser entspricht nicht mehr den Originalpositionen des Tores und der Kandelaber von 1908, sondern dem Zustand nach dem Umbau Ende der 1930er Jahre durch Albert Speer. Diese räumliche Anordnung wird zwar den verkehrstechnischen Ansprüchen gerecht, passt jedoch nicht zum Entwurf der von Prof. Bernhard Schaefer geplanten Proportionen der Einzelelemente.



Abb. 1: Architekturmodell des Charlottenburger Tores, präsentiert zur Brüsseler Weltausstellung 1910; heute im Deutschen Technikmuseum, Berlin.

Die beiden Kandelaber stellen zu ihrer Entstehungszeit etwas Außergewöhnliches dar, da sie im Gegensatz zu den sonst üblichen gusseisernen Leuchten (Reichskanzlerplatz, heute Theodor-Heuss-Platz und Am Knie, heute Ernst-Reuter-Platz) aus Stein gebaut waren, und weil sie die Charlottenbrücke von Anfang an mit modernsten elektrischen und außergewöhnlich hellen Bogenlampen beleuchteten. Leider ist dieser Effekt heute nicht mehr gegeben, da die Beleuchtung durch die Kandelaber keine wirkliche Funktion mehr hat.

Charlottenburg war einst die reichste Stadt Preußens an der Stadtgrenze zu Berlin. Mit einem solchen Bau sollte neben dem repräsentativen Aspekt das wirtschaftliche und technische Potential gegenüber Berlin zur Schau gestellt werden. Die elektrisch betriebenen Bogenlampen waren in der Unterhaltung äußerst aufwendig. Zeitgenössische Zeitungen berichteten über die weithin strahlende Beleuchtung als den hellsten Punkt in der Umgebung von Charlottenburg und Berlin.

Das Figuren-Programm zur ästhetischen Gestalt der Kandelaber nahm sowohl auf das Thema „Licht“ als auch die Nähe zum Landwehrkanal Bezug. Es ist eine eklektizistische Stilbildung, die neobarocke Elemente mit deutlichen Elementen des Jugendstils kombiniert.

An der bronzenen Galerieumwehung tragen apotropäische Masken die elektrischen Bogenlampen an Hörnern und werden dabei von geschuppten Wasserwesen flankiert. Der figurale Fries im unteren Bereich der Kandelaber wird von symmetrisch angeordneten, in die vier Himmelsrichtungen weisenden Schiffframbuge römischer Galeeren mit Seepferdchen und Laternen als deren Galionsfiguren gebildet.



Abb. 2: Details der Kandelaber an Charlottenburger Tor und Anläufer der Charlottenburger Brücke, Quelle: Opus Denkmalpflege GmbH¹.

2. Aufgabenstellung bei der Rekonstruktion der Kandelaber des Charlottenburger Tors



Abb. 3: Massivbauweise in Stahlbeton und bewehrtem Mauerwerk der inneren Schale der Kandelaber.

Im Rahmen der Rekonstruktion wurde die Grundsatzentscheidung getroffen, dass die Wiederherstellung der komplett zerstörten und auch nicht mehr in Fragmenten vorhandenen Kandelaber nicht unter Anwendung der Bautechnik von 1900 durchgeführt werden sollte. Die Zielsetzung war viel mehr, mit moderner Bautechnik die Anmutung der Kandelaber von 1903 wiederherzustellen, die in Verbindung mit anderen baulichen Elementen, wie der Charlottenburger Brücke und des Charlottenburger Tores, den historischen Gesamtkomplex bilden. Mit der Ausführungsplanung und handwerklichen Umsetzung (mit Ausnahme der Beleuchtung) wurde die OPUS Denkmalpflege GmbH beauftragt.

Der gewählte Aufbau sah für die Kandelaber ein Stahlbetonfundament und einen Stahlbetonsockel vor, der auf Höhe der Postamente in einen mit Kanalklinkern gemauerten Turmschaft übergeht. Tatsächlich wurde für die gemauerte Innenschale auf Kanalklinker, und auf deren Mauertechnik für Abwasserkanäle, hier allerdings in „vertikaler Ausführung“, zurückgegriffen (Abb. 4).

Die geplante Außenschale sollte sich sowohl in das Ensemble des Charlottenburger Tors als auch in die Wiederherstellung der Brückenanläufer der

Charlottenburger Brücke einpassen (Abb. 2). Der bauzeitlich hierfür verwendete Ettringer Tuffstein, der in einer Reihe von Bauwerken und Denkmälern in Berlin zur Anwendung kam (u.a. Aquarium, Oberverwaltungsgericht Berlin-Brandenburg, Verwaltungsgebäude am Fehrbelliner Platz), zeichnet sich aufgrund seiner Genese als sehr weiches, gut zu bearbeitendes Material aus, stellt sich aber mit vergleichsweise geringer Dauerhaftigkeit gegenüber Witterungseinflüssen dar.

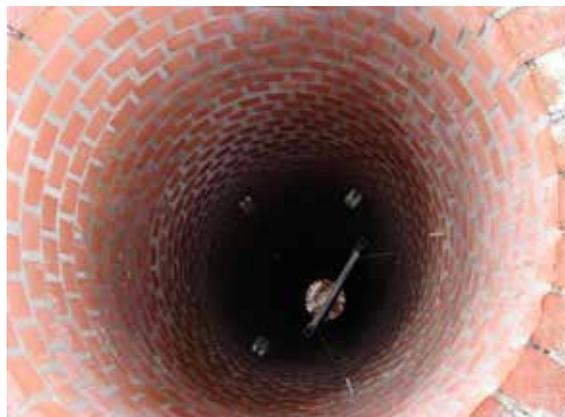


Abb. 4: Bauzeitlicher Einblick in den begehbaren Kandelaber aus Mauerwerk.

Tuffgesteine sind verfestigte vulkanische Auswurfgesteine mit stark variierender Korngröße, unterschiedlicher mineralischer Zusammensetzung und sehr hoher Porosität². Chemische Analysen zeigen, dass sie hauptsächlich aus Kieselsäuren (SiO₂) und Tonerde (Al₂O₃) mit einem hohen Gehalt an Hydratwasser bestehen³. Die geringe Festigkeit ist hauptsächlich durch die Porosität bedingt, so wird auch ein leichtes Bearbeiten und Transportieren des Gesteins ermöglicht⁴. Die vorgenannte hohe Porosität bedeutet, neben dem Vorhandensein einiger chemisch instabiler Phasenbestandteile, eine im Vergleich zu anderen Natursteinen stark erhöhte Verwitterungsneigung⁵. Die kapillare Wasseraufnahme liegt durchschnittlich bei 15 %⁶. Sie ist aufgrund der heterogenen Porenmorphologie größer und erfolgt schneller als die Wasserabgabe⁷ bei anschließender Trocknung. Dies bedingt bei freier Bewitterung die stets hohe Durchfeuchtung des Gesteins, welche die strukturelle Schwächung des Gesteins fördert⁸. Hierbei sind sowohl die hygri-sche Dehnung als auch die Eiskristallisation in den Poren verantwortlich für die Schädigung. Die feuchte Gesteinsoberfläche befördert zudem eine chemische Verwitterung durch Auflösung instabiler Gesteinskomponenten und die Besiedlung mit z.B. Algen und Moosen⁹.

Merkmal	Kennwert
Rohdichte, in kg/m ³	1480
Reindichte, in kg/m ³	2430
Gesamtporosität, in %	40
Kapillare Wasseraufnahme, in %	17,1
Druckfestigkeit, in MPa	30
Biegezugfestigkeit, in MPa	1,5

Tab. 1: Technische Merkmale Ettringer Tuffstein

Die vorgenannten, in der dauerhaften Außenanwendung problematischen Eigenschaften, wie auch die Erfahrungen am Charlottenburger Tor und den immer wieder notwendigen Instandsetzungsmaßnahmen machten deutlich, dass insbesondere die figuralen Elemente mit vielen waagerechten Flächen und Profilierungen im Postamentbereich der Kandelaber als dauerhafte Lösung nicht aus Ettringer Tuff gefertigt werden sollten.

Auch auf zeitgenössischem Bildmaterial der Kaiserzeit und Weimarer Republik erscheinen diese Elemente in einem helleren Farbton als der mit Ettringer Tuffstein ausgeführte Turmschaft. Insofern wäre z.B. Sandstein für die bildhauerische Umset-

zung in Frage gekommen. Hinsichtlich der Frage, welche Materialien ggf. als sinnvolle Alternativen darüber hinaus in Frage kämen, wurde die BAM im Hinblick auf ihre baustofftechnische Expertise beratend tätig.

Zu diesem Zeitpunkt war die mögliche Alternative, einen besonderen Beton zu entwickeln, der eine dauerhafte und unter Kostengesichtspunkten sinnvolle Alternative darstellt, bereits angedacht. Folgerichtig kam es zu einer Aufgabenstellung, die nachfolgend in Stichpunkten zusammengefasst ist:

Technische und gestalterische Vorgaben für die BAM:

Die Rezeptur sollte für den Guss in Silikonformen geeignet sein – Entlüftung und Abformung der Oberflächen (selbstverdichtend¹⁰).

Der erhärtete Beton sollte im erhärteten Zustand in Farbe (Matrix) und Farbigkeit (Körnung) dem Erscheinungsbild des Ettringer Tuffs entsprechen.

Die mechanischen Eigenschaften des Natursteins sollten deutlich übertroffen werden (Druck- und Biegezugfestigkeit).

Der Beton sollte sich mit Steinmetztechniken bearbeiten lassen. Dauerhaftigkeit gegenüber Bewitterung (z. B. Frost) sollte gewährleistet sein.

Die Oberflächen sollen über längere Zeiträume unverändert bleiben, bzw. gut zu reinigen sein.

² Ibach et al. 2006.

³ Mosch 2008, Fitzner 1985.

⁴ Siegesmund and Sneathlage 2014.

⁵ Krus 1995, Wedekind et al. 2013, Török et al. 2000.

⁶ Mosch 2008.

⁷ Ibach et al. 2006, Hilbert 2004, Schubert et al. 1992.

⁸ Wedekind et al. 2013, Schubert et al. 1992.

⁹ Ibach et al. 2006, Weise und Müller 2006, Wedekind et al. 2013, Hilbert 2004.

¹⁰ Das Material sollte ohne äußere mechanische Einwirkung eine ausreichende Festigung erzielen.

3. Umsetzung

Die figuralen Elemente oberhalb der Tordurchgänge und des Postamentes der neu zu erstellenden Kandelaber sollten also, wenn möglich, durch „Kunststein“ und nicht in Ettringer Tuff gearbeitet werden. Die Verwendung des Ettringer Tuffsteins wurde durch die Bauausführenden und den Bauherrn aufgrund konstruktiver und materialtechnischer Gründe, wie auch mutmaßlich schon bei den Originalen, nicht umgesetzt. So wurde die Idee der Firma OPUS Denkmalpflege GmbH realisiert und die Herstellung von Silikongussformen nach selbst erstellten Gipsmodellen der von altem Bildmaterial entnommenen Originalelementen umgesetzt. Nach der Entwicklung der Betonrezeptur für den zu verwendenden „Bildhauerbeton“ erfolgte der Abguss in den Silikonformen.

Die BAM entwickelte in Kooperation mit der OPUS Denkmalpflege GmbH die Betonrezeptur, die acht farblich zum Zielgestein (Ettringer Tuff) abgestimmte Zierkörnungen von 0 bis 16 mm Korngröße enthält. Hierbei kamen Kalkstein-, Marmor-, Diabas und Granitmaterialien unterschiedlichster Farbvarietäten zum Einsatz. Im Tuffstein vorhandene vulkanische Gläser wurden durch die Verwendung von Hochofenschlacke nachempfunden. Weiterhin kam Kalksteinmehl als Füllmaterial und zur

Verbesserung der Farbgebung zum Einsatz. Die Färbung der Zementsteinmatrix wurde über die Verwendung von metalloxidhaltigen Farbpigmenten erreicht, so dass am Ende ein für die Anwendung ideales Material entwickelt werden konnte. Die in der Abbildung 5 abweichende Farbe ist auf die Beleuchtung (Kunstlicht und natürliches Sonnenlicht) und die unterschiedlichen Alter zurückzuführen.

Die weiteren Materialparameter können Tabelle 2 entnommen werden. Es wird deutlich, dass der Bildhauerbeton wesentlich leistungsfähiger ist.

Merkmal	Kennwert
Frostbeständigkeit, nach Slabtest, Abwitterung, in kg/m ²	< 0,4
Reindichte, in kg/m ³	2400
Schwinden, mm/m, nach 91 d	< 0,35
Druckfestigkeit, in MPa	> 65
Elastizitätsmodul, in GPa	> 33

Tab. 2: Technische Merkmale Bildhauerbeton Opus Denkmalpflege

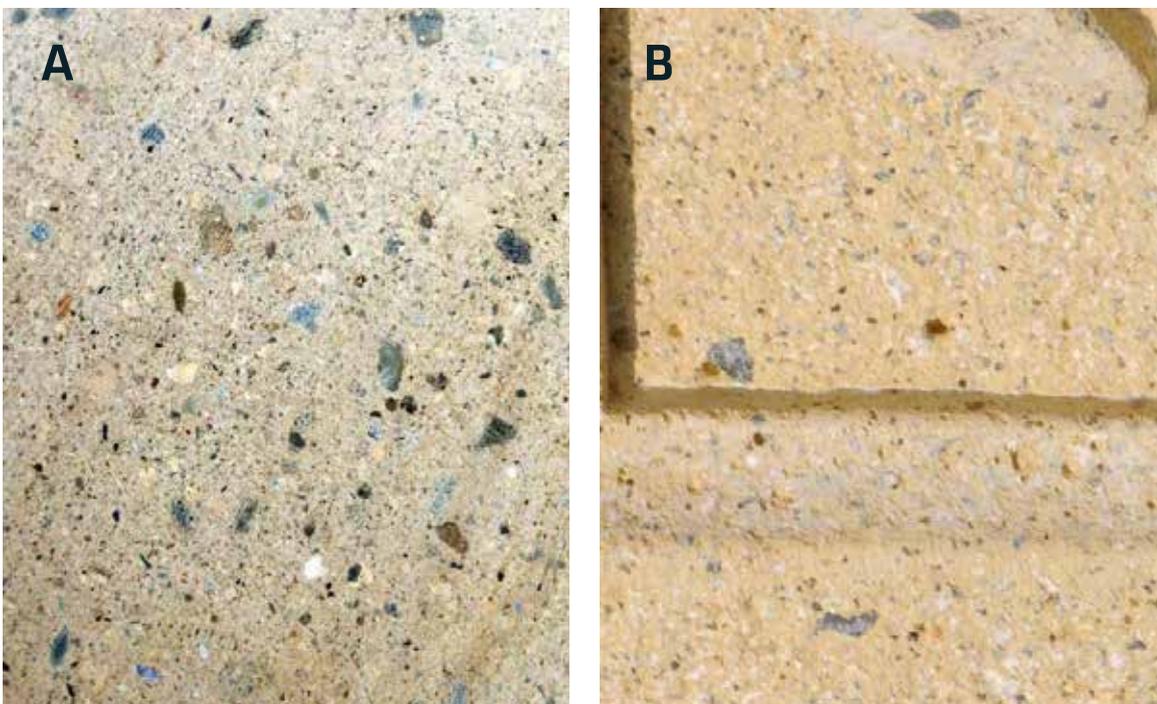


Abb. 5: Vergleich Ansicht natürlicher Tuffstein (A) und „Bildhauerbeton“ (B) der Opus Denkmalpflege GmbH für die Kandelaber.

Entsprechende Entwicklungsreihen hinsichtlich Gestaltung und Verarbeitung wurden an der BAM ausgeführt und zeigten für die ausgewählte Mischung die in Tabelle 2 zusammengefassten Ergebnisse. Durch die Verwendung eines Schwindreduzierers, der als Zusatzmittel die Schwindverformung von Betonen beim Erhärten und Trocknen vermindert, also Rissbildungen entgegenwirkt, und einer Massenhydrophobierung, die dauerhaft die kapillare

Wasseraufnahme in das Zementsteingefüge verhindert, konnten die Eigenschaften für die Verwendung als „Bildhauerbeton“ optimiert werden.

Die durchgängige Hydrophobierung ist insbesondere vor dem Hintergrund der steinmetztechnischen Bearbeitung der Oberflächen sinnvoll, um eine schnelle Verschmutzung und den Wegfall der „dichteren“ schalungsnahen Betonoberfläche zu kompensieren.



Abb. 6: a) Abguss der Einzelelemente in GFK¹¹-verstärkten Silikonformen, die über Gipsmodelle hergestellt wurden. b) Entformen durch Abziehen der Silikonform nach Demontage der GFK-Tragschale.



Abb. 7: Einsatz von Steinmetztechniken: Spitzern, Bossieren, Scharrieren, Schleifen zur Erzielung der Natursteinanmutung.



Abb. 8: Zusammenfügen der Einzelelemente Laterne, Seepferdchenkopf und Galeerenrumpf und anschließende Montage auf dem Postament mit rückwärtiger Verankerung im Mauerwerk über Gewindeanker.

Die Herstellung der Bildhauerbetonbauteile erfolgte nach dem dargestellten Bildablauf (Abb. 6 bis Abb. 8). Nach dem Einwiegen jeder bauelementbezogenen Rezeptur wurde nach dem Mischvorgang die Bildhauerbetonmischung in die Silikonform eingefüllt (Abb. 6 a). Nach 24 Stunden wurde die GFK-Hilfsschale entfernt, die Form gewendet und die Silikonform abgezogen (Abb. 6 b).

Die entformten größten Gusskörper wiesen ein geplantes Volumen von 1 bis 1,5 m³ auf, somit haben diese eine Masse von etwa 2,5 t. Abbildung 7 zeigt, wie die mit einer dünnen Zementschleierhaut überzogenen Betonteile vor der Montage in der Werkstatt mit Steinmetztechniken die gewünschte Oberflächentextur erhielten. Hierzu wurden alle bekannten Steinmetztechniken zur Oberflächenbearbeitung angewendet. Wobei sich bei der Bearbeitung des „Bildhauerbetons“ zeigte, dass dieser vorzugsweise vor dem 28. Tag zu bearbeiten ist, da die Festigkeit und Härte des Materials sich im Ablauf der Zeit, wie erwartet, steigerte. Die fertig bearbeiteten Einzelelemente wurden wie in Abbildung 8 dargestellt zum Charlottenburger Tor transportiert und dort am gemauerten Rohbau der Kandelaber montiert. Abschließend wurden die umlaufenden Passstücke aus Ettringer Tuffstein angesetzt und die Fugen mit farblich abgestimmten Mörteln verschlossen. Abschließend zeigt die Detailaufnahme

des figuralen Frieses der Kandelaber aus dem Jahr 2009 wie gut die farbliche Anpassung und auch die Natursteinanmutung am Objekt umgesetzt wurde (Abb. 9). Die einzelnen Elemente, Galeerenrumpfe und löwenkopfbekrönte Kartuschen liegen mit der Unterkante jeweils auf dem Postament auf und sind gegen das Herauskippen aus der Vertikalen mit Edelstahlankern im Mauerwerk des Kandelaberrohbaus dauerhaft gesichert.



Abb. 9: Fertiggestelltes Ensemble der Kandelaber des Charlottenburger Tors im Jahr 2009 aus steinmetztechnisch bearbeitetem Bildhauerbeton in direkter Verbindung mit Ettringer Tuffstein.

4. Schlussbetrachtung

Der vorangestellte Projektbericht zeigt, wie mit modernen Baumaterialien und neuer Bautechnik Baudenkmäler gestalterisch „nachempfunden“ werden können. Es ist gelungen, mit Hilfe des hier entwickelten „Bildhauerbetons“ unter Verwendung von Betonzusatzmitteln einen dauerhaften Kunststein mit Natursteinanmutung zu entwickeln, der sich mit Steinmetztechniken beliebig bearbeiten lässt. Die mechanischen -, physikalischen - und Dauerhaftigkeitsmerkmale lassen sich mit der Hilfe von Betonzusatzmitteln in einem breiten Spektrum variieren. Die verwendete Massenhdrophobierung minimiert die kapillare Wasseraufnahme und verbessert den Frost-Tau-Wechselwiderstand. Weiterhin ist zu erwarten, dass der biogene Bewuchs durch die reduzierte Feuchte verlangsamt im Vergleich zum Bezugsgestein Ettringer Tuffstein abläuft. Auch nach über 12 Jahren Standzeit kann man sich heute von der Dauerhaftigkeit des „Bildhauerbetons“ und seiner günstigen Oberflächeneigenschaften auch hinsichtlich von Verschmutzung überzeugen. Gegenüber dem Ettringer Tuffstein, der im Verlauf

der letzten Jahre bereits mit erheblicher „Patinabildung“ auffällt, weisen die Betonelemente lediglich einige Wasserablaufbahnen mit fast unveränderter Farbigekeit auf. Der umgebende Ettringer Tuffstein ist hingegen deutlich nachgedunkelt.



Abb. 10: Fertiggestellter Kandelaber des Charlottenburger Tors im Jahr 2010 - Bildhauerbeton in direkter Verbindung mit Ettringer Tuffstein.

Literatur

- B. Fitzner, Ermittlung von Baustoffkennwerten von Tuffgesteinen und die Möglichkeiten zur Erhöhung der Dauerhaftigkeit von Tuffsteinmauerwerk -F 168, Forschungsbericht T 2190/1 der RWTH Aachen, Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart 1985.
- G. Hilbert: Opferputze –ein Buch mit sieben Siegeln? In: H. Venzmer (Hrsg.): Aktuelles zur Fassadeninstandsetzung, 15. Hanseatische Sanierungstage im November 2004 in Rostock-Warnemünde, BuFAS Schriftenreihe Fassadeninstandsetzung, Heft 15, Beuth Verlag, Berlin 2004, S. 125-129.
- K. Ibach, W. Ibach und R. Sobott: Erkenntnisse aus der Konservierung von Ettringer und WeibenerTuff, In: Institut für Steinkonservierung e.V. (Hrsg.): ARKUS-Tagung Denkmalgestein Tuff, IFS-Bericht Nr. 22-2006, IFS., Mainz 2006, S. 101-104.
- M. Krus, Feuchtetransport- und Speicherkoeffizienten poröser mineralischer Baustoffe. Theoretische Grundlagen und neue Meßtechniken, Dissertation, Universität Stuttgart 1995.
- S. Mosch: Optimierung der Exploration, Gewinnung und Materialcharakterisierung von Naturwerksteinen, Dissertation, Georg August-Universität Göttingen 2008.
- S. Siegesmund and R. Snethlage (eds.), *Stone in Architecture*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 2014.
- P. Schubert, B. Fitzner, O. Schwab und J. Zallmanzig, *Mauerwerk aus Tuffstein: Empfehlungen für Erhaltungsmaßnahmen an historischen Gebäuden*, Institut für Landes- und Stadtentwicklungsforschung und Bauwesen des Landes Nordrhein-Westfalen, Aachen 1992, S. 46.
- Á. Török, M. Gálos, and K. Kocsányi-Kopescskó: Experimental weathering of rhyolite tuff building stones and the effect of an organic polymer conserving agent, In: B. J. Smith, A. V. Turkington (eds.): *Stone Decay, Proc. Of Weathering 2000*, Routledge Taylor & Francis Group, London, New York 2015; pp 109-127.
- W. Wedekind, R. López-Doncel, R. Dohrmann, M. Kocher, and S. Siegesmund: Weathering of volcanic tuff rocks by moisture expansion, *Environ. Earth Sci*, 2013, 69, 1203-1224.
- F. Weise und U. Müller: Baustoffliche Untersuchungen am Tuffstein des Charlottenburger Tors, In: Institut für Steinkonservierung e.V. (Hrsg.): ARKUS-Tagung Denkmalgestein Tuff, IFS-Bericht Nr. 22-2006, IFS, Mainz 2006, 59-64.

Begutachtung Berliner Tuffsteinfassaden – Turmruine der Kaiser-Wilhelm-Gedächtniskirche und Charlottenburger Tor

Frank Weise, Urs Müller, Götz Hüsken und Andre Gardei

1 Baugeschichte, Veranlassung und Zielstellung

Am Ende des 19. und zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurden auch in Berlin vermehrt Bauwerke mit einer Fassadenverblendung aus Eifeler Tuffsteinen errichtet. Die Eifeler Tuffsteine zeichnen sich aufgrund ihrer hohen Porosität einerseits durch eine gute Verarbeitbarkeit aus. Andererseits sind sie nur schwach gebunden und besitzen deshalb eine geringe Verwitterungsbeständigkeit¹.

Beim Bau der Kaiser-Wilhelm-Gedächtniskirche von 1891 bis 1895 nach Plänen von Franz Schwechten fand bei der Fassade vor allem der Weiberner Tuffstein Anwendung. Wenig später, von 1905 bis 1909, wurde beim Bau der Charlottenburger Toranlage nach Plänen von Bernhard Schaeede primär der Ettringer Tuffstein eingesetzt. Beiden Bauwerken ist gemeinsam, dass sie in der Folgezeit eine sehr wechselvolle Geschichte erfahren haben, die die Bausubstanz maßgebend beeinflusste². So wurde das Charlottenburger Tor 1937 bis 1939 auf Veranlassung des Architekten Albert Speer im Kontext des nationalsozialistischen Ausbauprogramms vollständig abgetragen und nach der Verbreiterung der Brückenanlage wiederaufgebaut. Angemerkt sei, dass dabei auf die ursprünglich vorhandene Verblechung verzichtet wurde. In den letzten Kriegstagen, Ende April 1945, erfuhr das Bauwerk eine starke Zerstörung. Nach einer ersten Notsicherung im Herbst 1945 wurde das Charlottenburger Tor von 1965 bis 1967 grundhaft instandgesetzt. Das beinhaltete vor allem Steinmetz- und Verblechungsarbeiten. Im Kontext der 750 Jahrfeier Berlins 1987 wurde die Tuffsteinfassade 1986 einer Sanierung unterzogen. Das schloss nach der Hochdruckwasserstrahlreinigung eine Überarbeitung der Fugen, d.h. eine Entfernung des alten Fugenmörtels und eine Aufweitung der Fugen bis in eine Tiefe von ca. 3 cm mit anschließender Neuverfugung mit einem Zementmörtel, sowie eine Hydrophobierung der gesamten Fassade mit einem Silikonharz zur angestrebten Verbesserung der Verwitterungsbeständigkeit des verbauten Tuffsteins ein. Auch die

Turmruine der Kaiser-Wilhelm-Gedächtniskirche erfuhr 1943 durch einen Luftangriff eine starke Zerstörung. Nach kontroversen Debatten wurde 1957 bis 1961 der Turmkorpus der zerstörten Gedächtniskirche als Mahnmahl gesichert und durch ein von Egon Eiermann entworfenes vierteiliges Gebäudeensemble ergänzt. Die Fassade der hier besonders interessierenden Turmruine wurde 1982 saniert. Dabei erfolgte partiell ein Austausch des Weiberner durch den Ettringer Tuffstein. Weiterhin wurden auch hier, analog zur Sanierung des Charlottenburger Tors, die Fugen überarbeitet und die Fassade nach einer Hochdruckwasserstrahlreinigung mit einem Silikonharz hydrophobiert. Gemeinsam ist beiden Bauwerken, dass nach der Fassadensanierung vermehrt eine Schalenbildung in den Tuffsteinen auftrat, die eine Gefährdung der Verkehrssicherheit zur Folge hatte (Abb. 1, 2)³. Neben der Schalenbildung war bei beiden Bauwerken in den stark durchfeuchteten Fassadenbereichen eine Rückwitterung sowie ein biogener Befall erkennbar. In den vor Schlagregenbelastung geschützten Simsbereichen des Charlottenburger Tors wurde zusätzlich eine Krustenbildung mit partiellen Ablösungen (Abb. 1e) vorgefunden. Weiterhin traten bei der Turmruine der Kaiser-Wilhelm-Gedächtniskirche vermehrt vertikale Risse in großen Tuffsteinblöcken auf⁴.

Zur Gewährleistung der Verkehrssicherheit wurde beim Charlottenburger Tor von 2004 bis 2007 sowie bei der Turmruine der Kaiser-Wilhelm-Gedächtniskirche von 2010 bis 2015 die Tuffsteinfassade grundhaft saniert. Vor diesem Hintergrund erhielt die BAM, ausgehend von einer jeweils bereits vorliegenden Bestandsaufnahme mit Schadenskartierung, die Aufgabe, die Rolle der Hydrophobierung bei der Schalenbildung der verschiedenartigen Tuffsteine zu analysieren. Zusätzlich war die Verifizierung der Schädigungsmechanismen für die vertikale Rissbildung in großen Tuffsteinblöcken der Turmruine der Kaiser-Wilhelm-Gedächtniskirche von

¹ Fitzner und Lehnert 1990.

² Worbs 2002, Engel 2005/1, Engel 2005/2.

³ Grell 2005, Restaurierung am Oberbaum GmbH 2011.

⁴ Restaurierung am Oberbaum GmbH 2011.

zentralem Interesse. Weiterhin galt es, beim Charlottenburger Tor die Erarbeitung und Umsetzung des Sanierungskonzepts durch baustoffanalytische Untersuchungen zu begleiten. Hauptgegenstand

dieses Beitrags ist die Analyse der Mechanismen der Schalenbildung in den verbauten Tuffsteinen beider Bauwerke unter Berücksichtigung der aufgetragenen Hydrophobierung.



Abb. 1: Nordflügel des Charlottenburger Tors mit der Statue von Sophie Charlotte (1668 – 1705), Königin von Preußen, © Restaurator Stefan Grell.

a. Übersichtsbild zur Einordnung der Detailabbildungen, b. Schalenbildung im Attikabereich, c. Schalenbildung und partielle Rückwitterung im Attikabereich, d. Partielle Rückwitterung und biogener Befall im Attikabereich bzw. auf Simsobenseite, e. Krustenbildung und partielle Abplatzungen auf Simsunterseite.



Abb. 2: Süd/Ost-Ansicht der Turmruine der Kaiser-Wilhelm-Gedächtniskirche, © LDA Berlin.

a. Übersichtsbild zur Einordnung der Detailabbildungen, b. abgelöste Schalen an der Südfassade. c. abgelöste Schale im Bereich der Süd-Ost-Ecke.

2. Lösungsansatz, Vorgehen und Methoden

Zur Verifizierung der Rolle der Hydrophobierung bei der Schalenbildung in den Tuffsteinfassaden galt es, folgende Fragen zu beantworten:

- Welche Eindringtiefe und Wirksamkeit hat das bei beiden Bauwerken auf die Tuffsteinfassade applizierte Hydrophobierungsmittel?
- Korrespondiert die Dicke der sich ablösenden bzw. der abgelösten Schale mit der Eindringtiefe des Hydrophobierungsmittels?
- Liegt eine Hinterläufigkeit der hydrophobierten Randzone der Tuffsteine mit Wasser vor?
- Sind die verbauten Tuffsteine mit bauschädlichen Salzen belastet? Kommt es unmittelbar hinter der hydrophobierten Randzone der Tuffsteine zu einer Anreicherung dieser Salze?
- Welchen Mineralbestand und Gefügestand haben die beiden Eifeler Tuffsteinarten? Welche

Dichte und Porenstruktur besitzen diese?

- Wie ist das kapillare Saugverhalten beider Tuffsteinarten? Welche Sättigungsfeuchten weisen sie auf?
- Wie groß ist die hygrische Dehnung beider unbehandelter Tuffsteinarten?

Zur Beantwortung der vorstehenden Fragen und damit zur Verifizierung der Schädigungsmechanismen bei der Schalenbildung wurde das in Abb. 3 schematisch dargestellte Untersuchungsprogramm entwickelt⁵. Dieses basiert auf einer gezielten Probenahme von Bohrmehl und Bohrkernen an beiden Bauwerken. Dabei wurden, ausgehend von der jeweils bereits vorliegenden Bestandsaufnahme mit Schadenskartierung, gemeinsam mit dem zuständigen Restaurator die Entnahmeorte festgelegt.

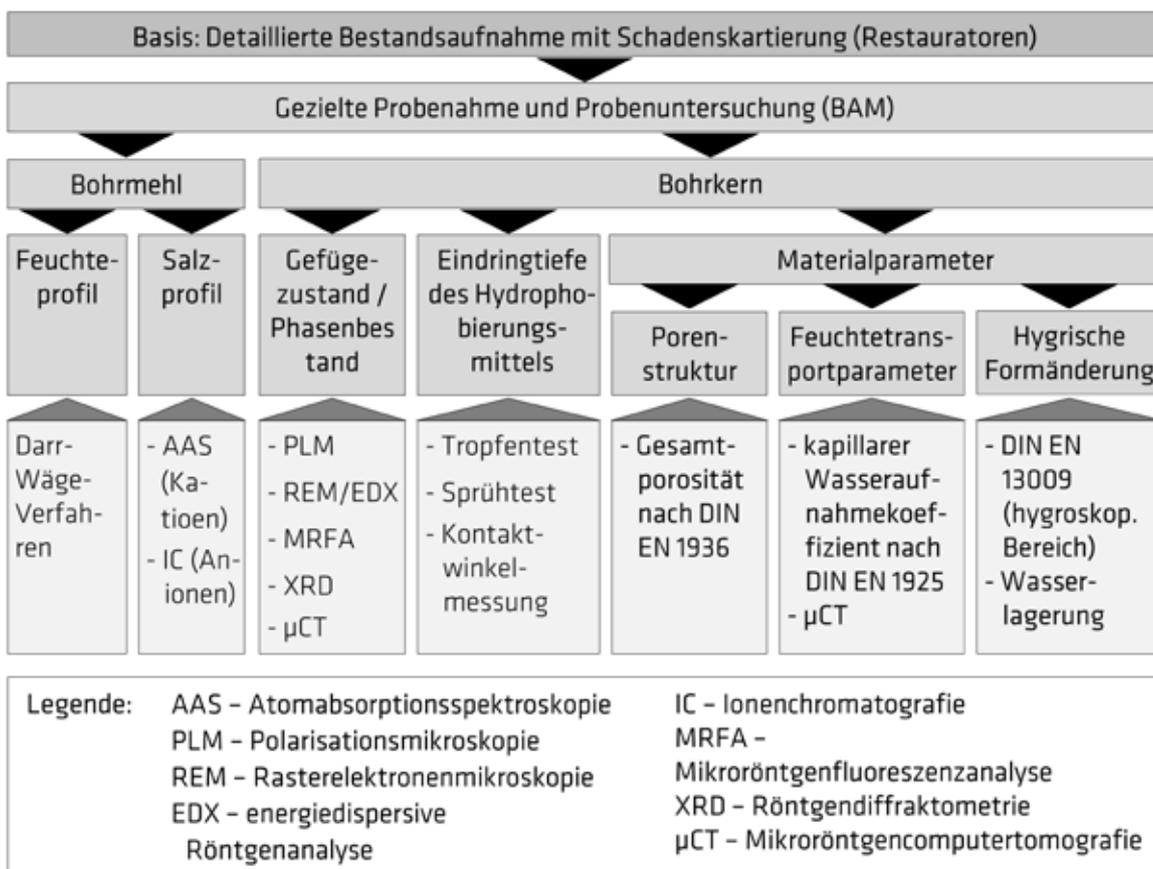


Abb. 3: Untersuchungsprogramm und Methoden zur Klärung der Rolle der Hydrophobierung bei der Schalenbildung.

⁵ Müller und Weise 2007, Weise et al. 2013.

Zur Ermittlung der Feuchte- und Salzprofile wurden an den einzelnen Entnahmestellen in definierten Tiefenschritten Bohrmehlproben entnommen. Die Feuchtemessung selbst erfolgte mittels Darr-Wäge-Verfahren bei einer Trocknungstemperatur von ca. 60°C. Für die Salzanalyse wurden die Bohrmehlproben nach Bläuer und Böhm⁶ in Wasser eluiert und anschließend die Kationen mit der Atomabsorptionsspektroskopie (ASS) und die Anionen mit der Ionenchromatographie analysiert.

Die Basis für die Gefüge- und Phasenanalyse der verbauten Tuffsteine bilden die Bohrkerne. Aus ihnen wurden polierte Dünnschliffe für die mikroskopische Gefügeanalyse eines möglichst großen Tiefenhorizonts präpariert. Dabei fanden ein Polarisationsmikroskop (PLM) und ein Rasterelektronenmikroskop mit energiedispersiver Röntgenanalyseeinheit (REM-EDX) Anwendung. Zur genauen Verifizierung der örtlichen Salzverteilung im Tuffstein wurde zusätzlich die Mikroröntgenfluoreszenzanalyse (MRFA) eingesetzt. Die Analyse einzelner Mineralphasen erfolgte sowohl mikroskopisch (PLM, REM) als auch an Pulvern mit Röntgendiffraktometrie (XRD).

Die Eindringtiefe des Hydrophobierungsmittels wurde neben der stirnseitigen Oberfläche vor allem auf der Mantelfläche der Bohrkerne bestimmt. Hierfür wurde beim Charlottenburger Tor ausschließlich die Mikrotropfen-Methode in Anlehnung an RILEM II.8b verwendet⁷. Bei dieser Methode werden jeweils Wassertropfen mit einem Volumen von 20 µl in definierten Abständen auf der Mantelfläche des Bohrkerns aufgebracht und ihre Eindringzeit zur Verifizierung der Eindringtiefe und der Wirksamkeit des Hydrophobierungsmittels bestimmt. Bei den Bohrkerne der Turmruine der Kaiser-Wilhelm-Gedächtniskirche wurde für diesen Zweck der Sprühtest und die Kontaktwinkelmessung⁸ eingesetzt. Beim Sprühtest wird die farbliche

Veränderung der Oberfläche aufgrund des unterschiedlichen Benetzungs- und Saugverhaltens des Tuffsteins mit und ohne Hydrophobierung genutzt. Die verwendete Kontaktwinkelmessung hingegen basiert auf dem Anlegen einer Tangente an das Tropfenprofil im Bereich des Drei-Phasen-Punktes (Tuffstein-liegender Wassertropfen-Luft). Ist der Kontaktwinkel $\geq 90^\circ$, so handelt es sich um eine hydrophobe Oberfläche. Das heißt im vorliegenden Fall, dass die Hydrophobierung des Tuffsteins vollständig wirksam ist.

Zur Charakterisierung der Porenstruktur der Tuffsteine wurde zunächst die Rohdichte und die Reindichte nach DIN EN 1936⁹ bestimmt. Daraus wurde im Anschluss die Gesamtporosität ermittelt. Zur Beschreibung der mit der Porenstruktur interagierenden hygrischen Eigenschaften wurde die freiwillige und erzwungene Wasseraufnahme der Tuffsteine nach DIN EN 1936¹⁰ bzw. DIN EN 13755¹¹ ermittelt. Außerdem wurde der kapillare Wasseraufnahmekoeffizient der Tuffsteine ohne und mit mutmaßlich hydrophobierter Oberfläche nach DIN EN 1925¹² bestimmt. Die hygrische Formänderung im hygroskopischen Bereich wurde nach DIN EN 13009¹³ in einer Klimakammer bestimmt. Im überhygroskopischen Bereich wurden die Dehnungen simultan an vier Bohrkerne im stufenweise befüllten Wasserbadbehälter bis zur vollständigen Sättigung der Proben ermittelt.

Ergänzend sei angemerkt, dass der Gefügestand und das hygrische Verhalten exemplarisch für den Ettringer Tuffstein mit der Röntgen 3D-CT visualisiert wurde. Weitergehende Informationen hierzu sind Müller und Weise¹⁴, bzw. Weise et al.¹⁵ zu entnehmen.

Aufschluss über die Entnahmeorte der untersuchten Bohrmehlproben und Bohrkerne bei beiden Bauwerken gibt der folgende Abschnitt.

⁶ Bläuer Böhm 1996.

⁷ Teutonico 1988.

⁸ DIN EN 15802, 2010.

⁹ DIN EN 1936, 2007-02.

¹⁰ DIN EN 1936, 2007-02.

¹¹ DIN EN 13755, 2002-03; DIN EN 13755, 2008.

¹² DIN EN 1925, 1999-05.

¹³ DIN EN 13009, 2000-04.

¹⁴ Müller und Weise 2007.

¹⁵ Weise et al. 2006, Weise et al. 2007.

3. Probenahme

Bei beiden Bauwerken wurden basierend auf der bereits vorhandenen Schadenskartierung in Absprache mit dem jeweils zuständigen Restaurator die Entnahmeorte für die Bohrmehlproben und die Bohrkernproben festgelegt. So wurde am Charlottenburger Tor je eine vertikale Achse an der Nord- und Westseite des Südflügels unter der Berücksichtigung einer möglichst unterschiedlichen Exposition und Schadensausprägung beprobt (Abb. 4). Analog wurde bei der Turmruine verfahren. Allerdings wurde hier aufgrund der Größe des Bauwerks und den vielfältigeren Fragestellungen die Anzahl der vertikalen Beprobungsachsen auf sieben erhöht.

Das Problem der Schalenbildung wird nachfolgend exemplarisch vor allem an den beiden vertikalen Beprobungsachsen S1 und S2 an der Süd-Ost-Ecke im Fassadenbereich unmittelbar unter dem Gesims thematisiert. Die Abbildung 5 zeigt in diesem Kontext, dass der Fassadenbereich bei der Achse S2 aufgrund der geringeren Auskrägung des Gesimses und der Blechabdeckung stärker feuchtebeansprucht wird als der bei der Achse S1. Dies hat, wie in Abbildung 5 erkennbar, eine erhöhte Verwitterung und Schalenbildung der Sichtfläche des Tuffsteins zur Folge.

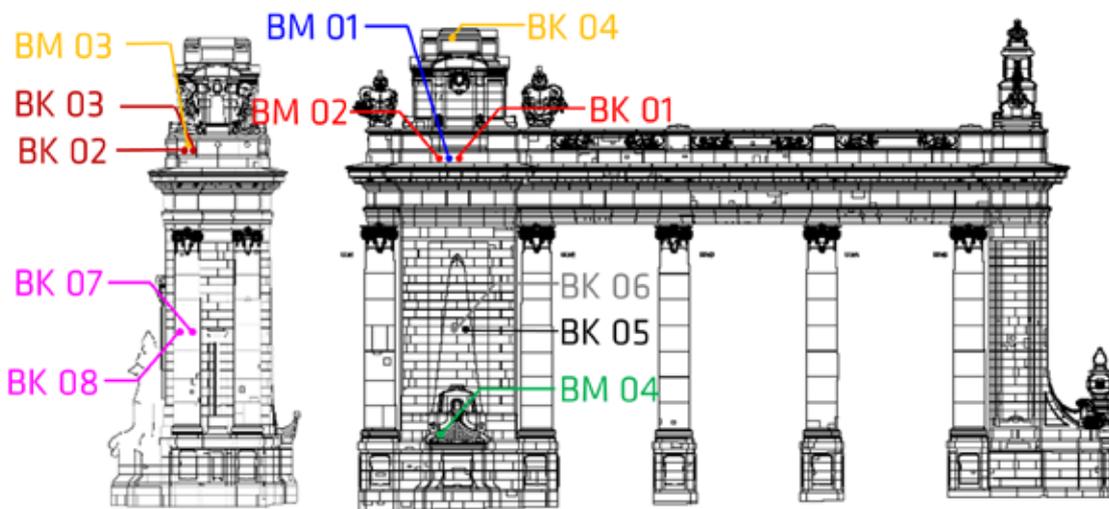


Abb. 4: Entnahmeorte der Bohrmehlproben und Bohrkernproben in verschiedenartig exponierten und geschädigten Fassadenbereichen am Südflügel des Charlottenburger Tors.

4 Ausgewählte Untersuchungsergebnisse

4.1 Feuchte- und Salzprofile

Die an den Bohrmehlproben ermittelten Feuchte- und Salzprofile sind für das Charlottenburger Tor der Abbildung 6 und für die Turmruine der Abbildung 7 zu entnehmen.

Zur korrelativen Betrachtung des Wandaufbaus und des Feuchteprofils wurden beide Darstellungen im gleichen Tiefenmaßstab übereinander angeordnet. Prinzipiell ist beim Charlottenburger Tor erkennbar, dass der Ettringer Tuffstein bei der stark exponierten

und geschädigten Attikawand an der Westfassade über seine gesamte Einbindetiefe von ca. 28 cm mit ca. 10 bis 14 M.-% einen hohen Feuchtegehalt besitzt (BM 01 und BM 02). Auch der Ettringer Tuffstein der Attika an der Nordfassade weist im hier betrachteten Tiefenbereich bis 6 cm eine hohe Durchfeuchtung auf (BM 03). Ein signifikant geringerer Feuchtegehalt wurde bei der im unteren Drittel der Westfassade befindlichen Entnahmestelle BM 04 ermittelt.



a. Übersichtsbild mit Beprobungsachsen



b. Entnahmeorte bei Beprobungsachsen

Abb. 5: Entnahmeorte der Bohrmehlproben und Bohrkern in verschiedenartig exponierten und geschädigten Fassadenbereichen bei der Süd-Ost-Ecke der Turmruine der Kaiser-Wilhelm-Gedächtniskirche.

Auch bei der Turmruine wurden an allen Bohrmehlproben bei der vor der Witterung geschützten Entnahmeachse S1 erwartungsgemäß mit ca. 1,5 bis 5 M.-% nur relativ geringe Feuchtegehalte im Weiberner Tuffstein bestimmt. Bemerkenswert ist dabei, dass sich der Feuchtegehalt mit zunehmender Tiefe leicht erhöht. Demgegenüber weisen alle Feuchteprofile bei der exponierten Entnahmeachse S2 signifikant höhere Feuchtegehalte auf. Die höchsten Feuchtegehalte wurden im Ziegelmauerwerk bei der obersten Entnahmestelle BM S-18/2-1 des nur partiell geschützten Gesimses im Tiefenbereich von ca. 16 bis 21 cm mit 17,5 M.-% bestimmt. Bei den darunter befindlichen Entnahmestellen betrug in der dem Weiberner Tuffsteinblock vorgesetzten Ettringer Tuffsteinplatte die Kernfeuchte ca. 7,5 M.-%. Auffallend ist dabei der stark ausgeprägte Feuchtegradient in der äußeren Randzone des Ziegels bzw. des Ettringer Tuffsteins. Das legt die Vermutung nahe, dass es hier zu einer Hinterläufigkeit der hydrophobierten Randzone der Tuffsteine bzw. des Ziegels gekommen ist.

Die Bewertungsgrundlage für die bei beiden Bauwerken zusätzlich bis in eine Tiefe von 6 cm ermittelten Sulfat- und Nitratgehalte in den eluierten

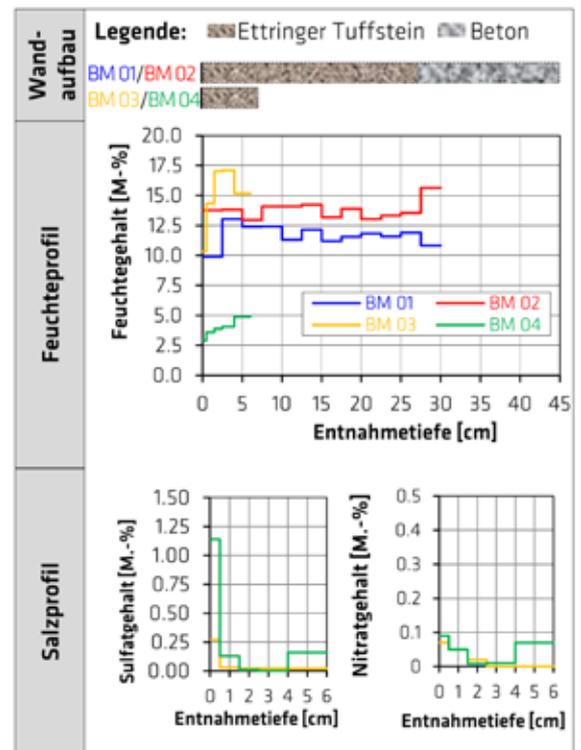


Abb. 6: An Bohrmehlproben des Charlottenburger Tors ermittelte Feuchte- und Salzprofile.

Bohrmehlproben bildet das WTA-Merkblatt¹⁶. So werden dort Konzentrationen ab 0,25 M.-% bei Sulfat und ab 0,15 M.-% bei Nitrat als sehr kritisch angesehen.

Vor diesem Hintergrund überschreitet beim Charlottenburger Tor ausschließlich der Sulfatgehalt in den Bohrmehleluaten des Ettringer Tuffsteins der Entnahmeorte BM 03 und BM 04 den kritischen Wert. Bei der geschützten Entnahmeachse S1 der Turmruine hingegen wurden in den Bohrmehleluaten des Weiberner Tuffsteins die kritischen Werte sowohl bei den Sulfaten als auch bei den Nitraten signifikant überschritten. Bei der ungeschützten Entnahmeachse S2 wurden lediglich in den Bohrmehleluaten der im Rahmen der Sanierung 1982 neu eingebrachten Ettringer Tuffsteinplatte stark erhöhte Sulfatgehalte vorgefunden. In allen an beiden Bauwerken ermittelten Salzprofilen ist ausgehend von den gewählten Tiefenschritten ein stark ausgeprägter Gradient von außen nach innen erkennbar. Eine exakte lokale Zuordnung der Salzkonzentration in der besonders interessierenden Randzone des Tuffsteins ist jedoch so nicht möglich und bedarf des Einsatzes bildgebender Analyseverfahren wie der MRFA.

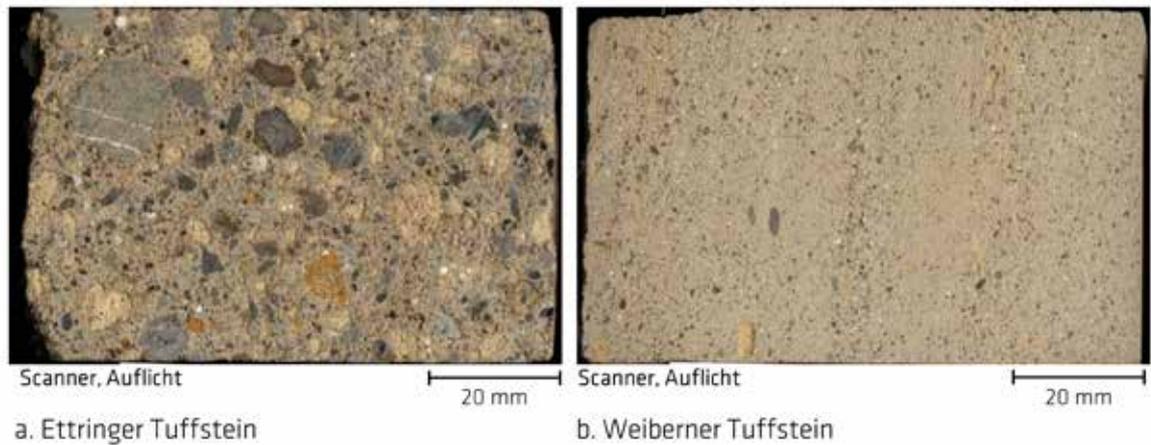


Abb. 8: Gefügestand der verbauten Tuffsteinarten.

Insgesamt wurden beim Charlottenburger Tor sechs bzw. bei der Turmruine zwölf Bohrkernprofile des Tuffsteins gefügekundlich untersucht. Dabei stammten drei bzw. acht Bohrkern aus stark durchfeuchteten geschädigten Bereichen. Unabhängig von der verbauten Tuffsteinart wurde davon wiederum bei einem Bohrkern des Charlottenburger Tors, sowie bei vier Bohrkernen der Turmruine eine beginnende Schalenbildung festgestellt. Einen optischen Eindruck von diesem Schadensbild vermitteln die Übersichtsbilder der Dünnschliffe ausgewählter Bohrkern beider Bauwerke in der Abbildung 9. Es ist erkennbar, dass die Risse in einer Tiefe von 5 bis 10 mm parallel zur bewitterten Oberfläche verlaufen (Rissverlauf mit roten Pfeilen markiert). Die Detailaufnahmen mit dem Polarisationsmikroskop zeigen vor allem hinter dem Schalenriss Gipsneubildungen in den Porenräumen (Bereiche

mit blauen Pfeilen markiert). Vermehrt wurden in diesen Bereichen Körner aus Tonstein oder Tonschiefer mit einer ausgeprägten rissinduzierten schichtparallelen Fragmentierung vorgefunden. Gestützt wird die Feststellung der verstärkten Gipsneubildungen hinter dem Schalenriss durch den Befund der MRFA. So ist in den in der Abb. 9 dargestellten Elementverteilungsbildern auch in diesem Bereich eine signifikante Schwefelanreicherung erkennbar.

Als mögliche Quelle für Schwefel kommt einerseits der Schadstoffeintrag aus der Luft in Form von SO_2 in Frage. Andererseits ergaben die Untersuchung des Mauermörtels auch deutliche Mengen an Ettringit, einem wasserhaltigen Calciumaluminiumsulfat²². Vor diesem Hintergrund kann der Mörtel als potenzieller Schwefellieferant nicht völlig ausgeschlossen werden.

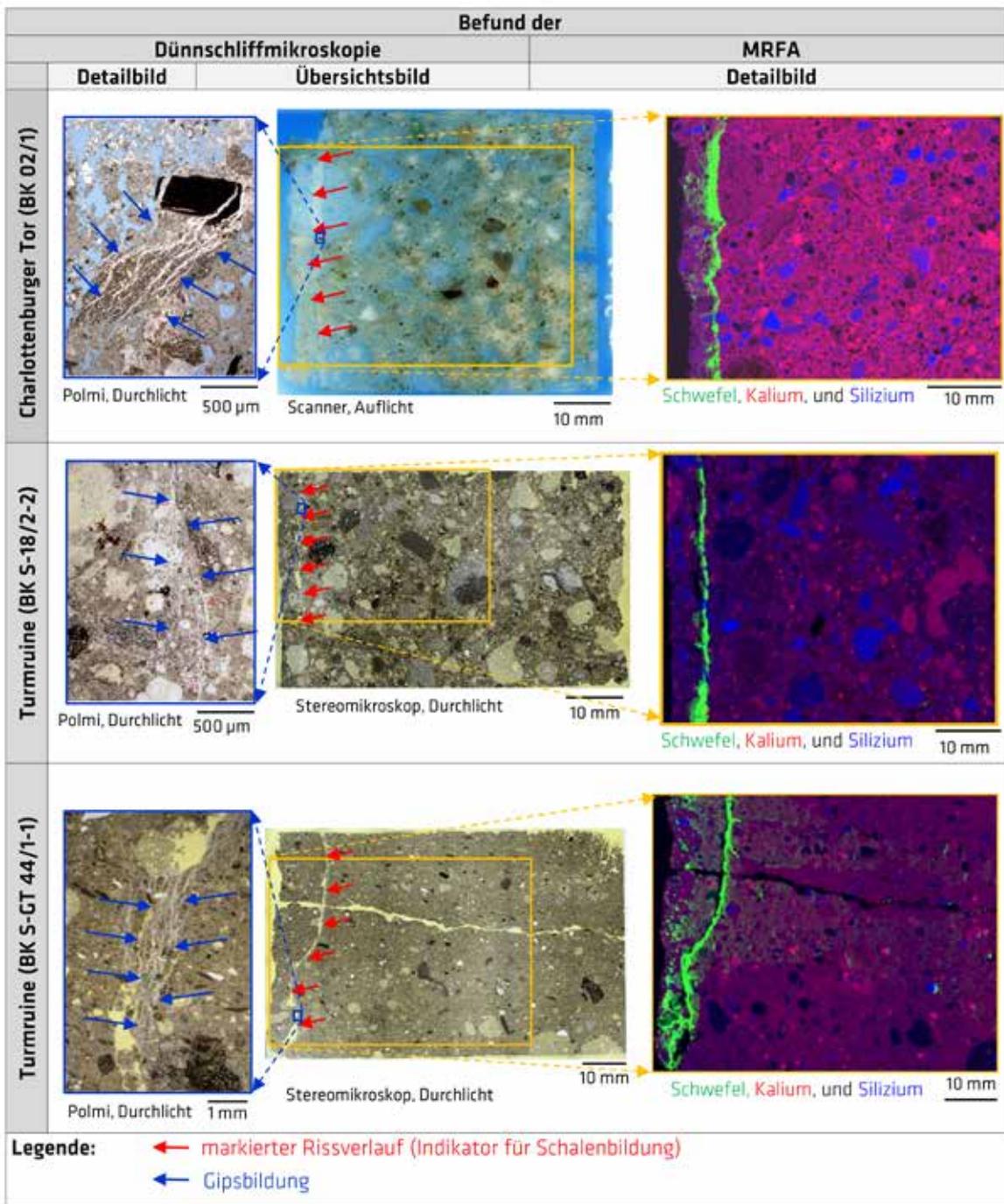


Abb. 9: Ergebnis der Dünnschliffuntersuchung ausgewählter Bohrkernbeider Bauwerke.

4.3 Eindringtiefe und Wirksamkeit der Hydrophobierungsmittel

Beim Charlottenburger Tor wurde die Eindringtiefe und Wirksamkeit des Hydrophobierungsmittels an der Stirnseite und der Mantelfläche von fünf Bohrkernen mit der Mikrotropfenmethode bestimmt. Als Ergebnis wurde in der Abbildung 10 die Eindringzeit des Wassertropfens über die Tiefe der Bohrkernkerne aufgetragen. Eine vergleichende Betrachtung der Kurven zeigt, dass die Eindringtiefe bzw. die Wirksamkeit der Silikonharzbehandlung sehr unterschiedlich ausgeprägt ist. Prinzipiell war ab einer Tiefe von 10 mm das Silikonharz nicht mehr wirksam. Zwei der Proben zeigten direkt auf der Oberfläche keinen wasserabweisenden Effekt, jedoch in einer Tiefe von 3 mm wieder eine stark hydrophobe Wirkung. Dies deutet auf einen Abbau des Hydrophobierungsmittels im oberflächennahen Bereich hin. Die zusätzlich durchgeführte Prüfung der hydrophoben Wirkung am Bauwerk mit einem feuchten Schwamm ergab, dass einige Bereiche nicht hydrophobiert waren. In anderen Bereichen hingegen hat die wasserabweisende Wirkung schon eine starke Beeinträchtigung erfahren. Das ist teilweise auf den Verlust der Oberfläche infolge Rückverwitterung zurückzuführen.

telflächen bzw. –längsschnitten zur Beurteilung der Eindringtiefe und Wirksamkeit des Hydrophobierungsmittels zum Einsatz. Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Abbildung 11 exemplarisch für zwei Bohrkernkerne der Süd-Ost-Ecke und einen Bohrkern des Glockenturms dargestellt. Im Gegensatz zum Bohrkern BK S-18/1-2 weisen die Bohrkernkerne BK S-18/2-2 und BK S-GT 44/1-1 eine mit einer hohen Durchfeuchtung einhergehende Schalenbildung auf. Bemerkenswert ist dabei, dass der Tiefenhorizont der Schalenbildung (mit roten Pfeilen markiert) mit der Eindringtiefe des Hydrophobierungsmittels (eingefärbter Randbereich) korreliert. Die Eindringtiefe des Hydrophobierungsmittels und damit auch der Tiefenhorizont der potenziellen Schalenbildung liegt hier, ähnlich wie beim Charlottenburger Tor, zwischen 4 und 10 mm. Angemerkt sei, dass die neben dem Sprühtest durchgeführten Kontaktwinkelmessungen auf eine unterschiedliche Wirksamkeit der Hydrophobierung der einzelnen Bohrkernkerne über die Tiefe schließen lassen. So ist bei allen Bohrkernkernen unmittelbar auf der bewitterten stirnseitigen Oberfläche aufgrund der Alterung die Hydrophobierung nicht mehr wirksam.

Bei der Tuffsteinfassade der Turmruine zeigte sich ein ähnliches Bild. Allerdings kamen hier der Sprühtest und die Kontaktwinkelmessung an Bohrkernman-

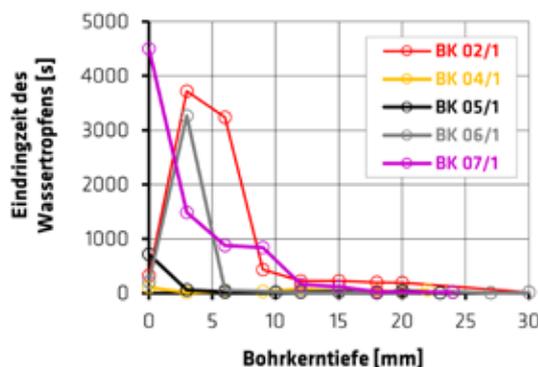


Abb. 10: Auf der Mantelfläche von Bohrkernen mittels Tropfentest ermittelte Eindringtiefe und Wirksamkeit des Hydrophobierungsmittels beim Charlottenburger Tor.

4.4 Porenstruktur und physikalische Eigenschaften

Eigene Untersuchungen bestätigen die für Rheinische Tuffe typischen hohen Porositätswerte. So wurde für den primär am Charlottenburger Tor verbauten Ettringer Tuffstein eine Gesamtporosität von $(35,0 \pm 1,0)$ Vol.-% bei einer Rohdichte

von (1610 ± 40) kg/m³ ermittelt. Beim primär an der Turmruine verbauten Weiberner Tuffstein erreichte die Gesamtporosität sogar einen Wert von $(45,3 \pm 0,4)$ Vol.-% bei einer auf $(1373 \pm 13,9)$ kg/m³ weiter verringerten Rohdichte.

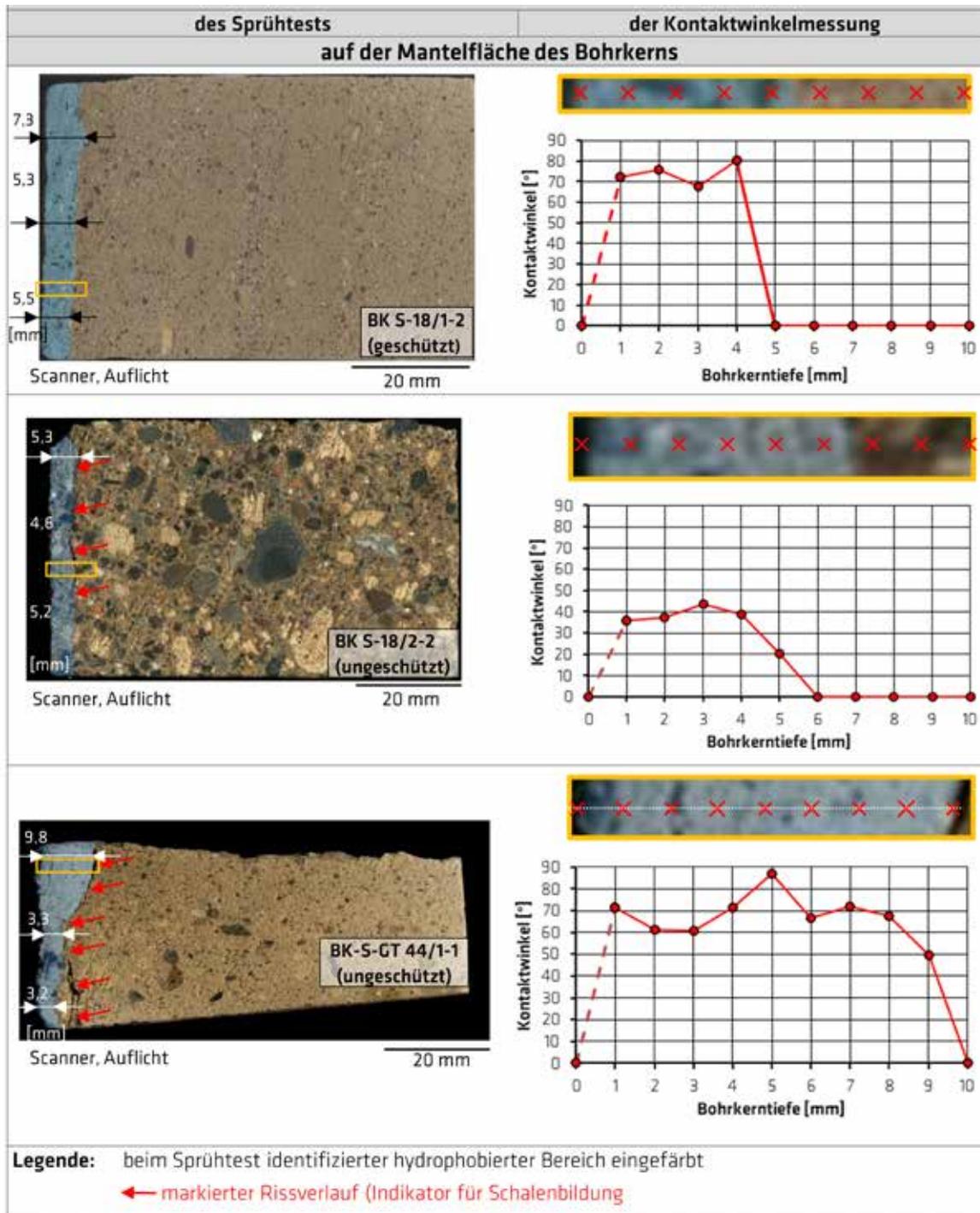
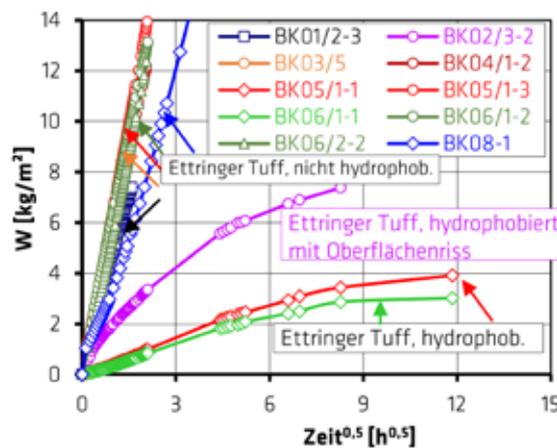


Abb. 11: Eindringtiefe und Wirksamkeit des Hydrophobierungsmittels bei den Bohrkernen BK S-18/1-2 (geschützter Fassadenbereich) sowie BK S-18/2-2 und BK-S-GT 44/1-1 (ungeschützter Fassadenbereich) der Turmruine.

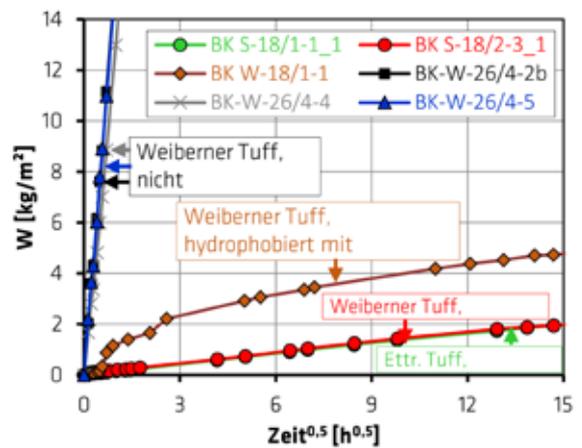
Die hohe Porosität der Tuffsteine führt wiederum zu hohen Sättigungsfeuchten. So erreicht diese beim Ettringer Tuffstein bei freiwilliger Wasseraufnahme einen Wert von $(16,0 \pm 0,65)$ M.-% und bei erzwungener Wasseraufnahme einen Betrag von $(22,04 \pm 1,29)$ M.-%. Beim Weiberner Tuffstein nehmen die adäquaten Sättigungsfeuchten erwartungsgemäß mit $(27,95 \pm 0,48)$ M.-% und $(33,0 \pm 0,65)$ M.-% noch höhere Werte an.

Aufschluss über den Einfluss der Hydrophobierung auf die kapillare Wasseraufnahme der bei beiden Bauwerken verbauten Tuffsteine gibt Abbildung 12. Erwartungsgemäß wurden bei den unbehandelten Tuffsteinproben mit $w = (5,96 \pm 0,51) \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}^{0,5}$, Ettringer, bzw. $w = (17,3 \pm 1,18) \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}^{0,5}$, Weiberner Tuffstein sehr hohe kapillare Wasseraufnahmekoeffizienten ermittelt. Diese erfahren eine drastische Absenkung durch die Hydrophobierung. So nimmt der kapillare Wasseraufnahmekoeffizient beim Ettringer Tuffstein nur noch einen Wert von $w = (0,75 \pm 0,47) \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}^{0,5}$ an. Beim Weiberner stellt sich mit $w = (0,08 \pm 0,002) \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}^{0,5}$ ein noch geringerer Wert ein. Allerdings ist den Diagrammen auch zu entnehmen, dass beim Vorhandensein eines Risses in der hydrophobierten Randzone der kapillare Wasseraufnahmekoeffizient des Tuffsteins eine signifikante Erhöhung erfährt. Dies wiederum hat eine Hinterläufigkeit der hydrophobierten Randzone des Tuffsteins zur Folge und spielt im Kontext der Schalenbildung eine zentrale Rolle.

Die Auswirkungen der hygroskopischen und überhygroskopischen Durchfeuchtung der beiden unbehandelten Tuffsteinarten auf die Dehnung zeigt die Abbildung 13. Es ist ersichtlich, dass bereits bei einer hygroskopischen Befeuchtung mit einer signifikanten Formänderung zu rechnen ist. So führt nach Einstellung des Gleichgewichtszustands die Erhöhung der relativen Luftfeuchte von 0 auf 93 % bei einer gleichbleibenden Umgebungstemperatur von $(20 \pm 2) \text{ °C}$ beim Ettringer Tuff zu einer linearen Dehnung von $(1,28 \pm 0,03) \text{ mm/m}$ bei einer sich gleichzeitig einstellenden Stofffeuchte von $(2,44 \pm 0,13) \text{ M.-%}$. Demgegenüber erfährt der Weiberner Tuff bei einer gleichartigen Lagerung trotz Einstellung einer nahezu gleichen Stofffeuchte von $(2,43 \pm 0,15) \text{ M.-%}$ mit $(0,50 \pm 0,04) \text{ mm/m}$ eine signifikant geringere lineare Dehnung. Bei Wasserlagerung erhöht sich die lineare Dehnung beim Ettringer auf $(1,78 \pm 0,1) \text{ mm/m}$ und beim Weiberner Tuffstein auf $(0,72 \pm 0,04) \text{ mm/m}$ bei Stofffeuchten von $(16,0 \pm 0,65) \text{ M.-%}$ bzw. $(28,0 \pm 0,48) \text{ M.-%}$.



a. Ettringer Tuffstein



b. Weiberner Tuffstein

Abb. 12: Kapillare Wasseraufnahme verbauter Tuffsteine ohne und mit hydrophobierter Randzone und zusätzlicher Berücksichtigung eines Oberflächenrisses.

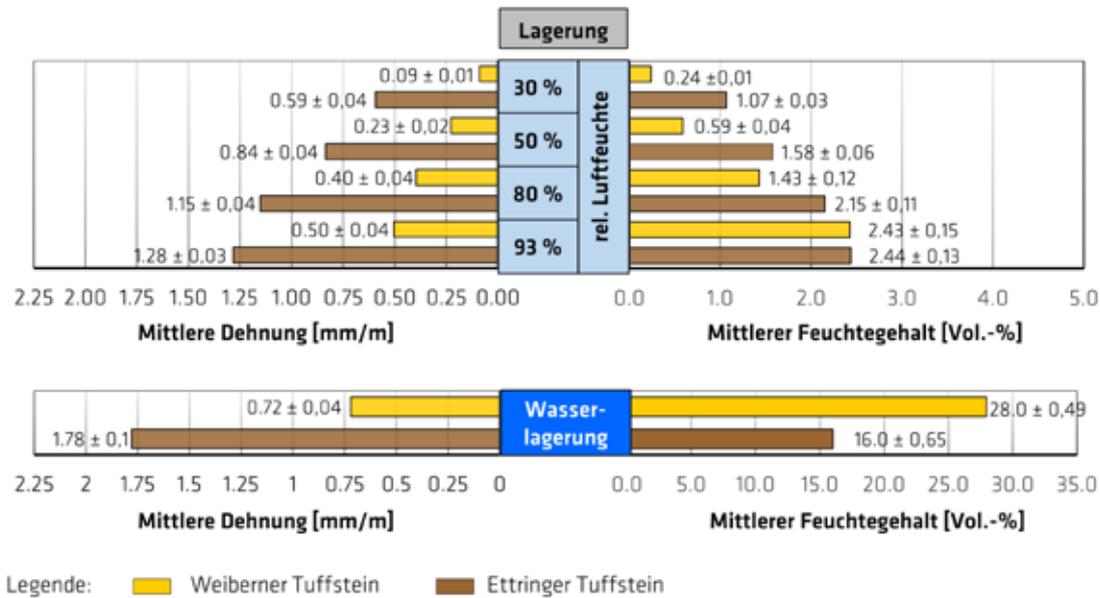


Abb. 13: Hygrische Dehnung verbauter Tuffsteine (ohne Hydrophobierung) bei definierter Feuchtelagerung bei einer Temperatur von $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ und stationären Verhältnissen.

5 Fazit für den Mechanismus der Schalenbildung in den verbauten Eifeler Tuffsteinen

Die Ergebnisse der Bauwerks- und Laboruntersuchungen lassen den Schluss zu, dass die nicht völlig auszuschließende Hinterläufigkeit der hydrophobierten Randzone der untersuchten sehr porösen Eifeler Tuffsteine ursächlich für die Schalenbildung bei beiden Bauwerken ist. So wurden bei allen Beprobungsorten mit vorhandener Schalenbildung stark erhöhte Feuchtegehalte hinter der hydrophobierten Randzone der Tuffsteine und im sich anschließenden Beton bzw. Ziegelmauerwerk vorgefunden. Der Feuchteeintrag erfolgte dabei primär über Risse im Tuffstein und Flankenabriss zwischen dem Tuffstein und dem Fugenmörtel in den der Witterung besonders ausgesetzten Bereichen. Die so eingetragene Feuchte kann jedoch aufgrund der vollständigen bzw. partiellen Unterbindung des kapillaren Feuchtetransports in der hydrophobierten Randzone des Tuffsteins primär nur über Wasserdampfdiffusion austrocknen. Dieser Trocknungsprozess ist jedoch deutlich ineffizienter als der des kapillaren Feuchtetransports²³. Vor diesem Hintergrund kommt es bei intermittierenden Befeuchtungs- und Trocknungsprozessen zwangsläufig zu einer Feuchteanreicherung hinter der hydrophobierten Randzone des Tuffsteins bzw. im Kernbereich des Bauteils. Ausgehend von diesem

bauphysikalischen Sachverhalt und der Tatsache, dass die Schalenbildung im gleichen Tiefenhorizont wie die maximale Eindringtiefe des Hydrophobierungsmittels auftritt, können folgende, in Abbildung 14 schematisch dargestellte Mechanismen, unmittelbar hinter der hydrophobierten Randzone rissinduzierend und damit schalenbildend wirken:

- Gipsbildung (Abb. 14a)
- Eisbildung (Abb. 14b)
- unterschiedliche hygrische Dehnung des Tuffsteins im hydrophobierten und nicht hydrophobierten Bereich (Abb. 14c)

Die unmittelbar hinter der hydrophobierten Randzone im Tuffstein mannigfaltig experimentell nachgewiesenen Gipsneubildungen haben vor allem ihren Ursprung im Eintrag von sulfathaltigem Wasser über die Risse in der hydrophobierten Tuffsteinrandzone in den Kernbereich des Bauteils. Von dort gelangen die Sulfationen während des Trocknungsprozesses im „Huckepack“ mit dem kapillaren Feuchtestrom hinter die hydrophobierte Randzone. In der hydrophobierten Randzone selbst ist quasi kein kapillarer, sondern primär nur ein diffusiver Feuchtetransport möglich. Bei intermit-

²³ Krischer und Kast 1978.

tierender Trocknung und Befeuchtung reichern sich die Sulfationen hinter der hydrophobierten Randzone an. Erfährt dieser Bereich nun eine starke Austrocknung, so kristallisiert der Gips aus. Dabei kann ein so hoher Kristallisationsdruck entstehen, dass es zu einer Schalenbildung kommt, was die Ergebnisse der durchgeführten mikroskopischen und mikrochemischen Analysen eindrucksvoll belegen. Andererseits kann das hinter der hydrophobierten Randzone des Tuffsteins angereicherte Wasser im Winter gefrieren. Der bei der Eisbildung entstehende Kristallisationsdruck kann so gleichfalls zu einem Verlust der äußeren Schale führen.

Ein weiterer Mechanismus der Schalenbildung beruht auf der unterschiedlichen hygrischen Dehnung des Tuffsteins im hydrophobierten und nicht hydrophobierten Bereich (ϵ_{h1} und ϵ_{h2}). Dies wiederum ist auf die sich einstellenden unterschiedlichen Feuchtegehalte in der hydrophobierten Randzone und im dahinter befindlichen nicht hydrophobierten Tuff zurückzuführen. So ist unter realen Bedingungen in der hydrophobierten Randzone des Tuffs ein signifikant geringerer Feuchtegehalt vorhanden als im unbehandelten Tuffstein. Durch die daraus resultierende unterschiedliche hygrische Verformung der Bereiche ohne und mit Hydrophobierung kommt es an deren Grenzfläche unweigerlich zu Scherspannungen. Diese können bei Zwängung, z.B. durch einen starren Fugenmörtel, schlimmstenfalls zu Aufwölbungen und einem Verlust der hydrophobierten Randzone führen. Da die hygrisch induzierten Dehnungen beim Ettringer Tuff deutlich höher sind als beim Weiberner Tuff, ist er für diesen Schadensmechanismus anfälliger. Zusammenfassend sei angemerkt, dass die vorstehenden drei Mechanismen der Schalenbildung sowohl separat als auch überlagert auftreten können. Da eine schaleninitiierende Hinterläufigkeit der Eifeler Tuffsteine bei beiden Bauwerken nicht völlig ausgeschlossen werden kann, wurde im Rahmen der Restaurierung auf eine Erneuerung bzw. eine erstmalige Hydrophobierung der vorhandenen bzw. der ersetzten Tuffsteine verzichtet.

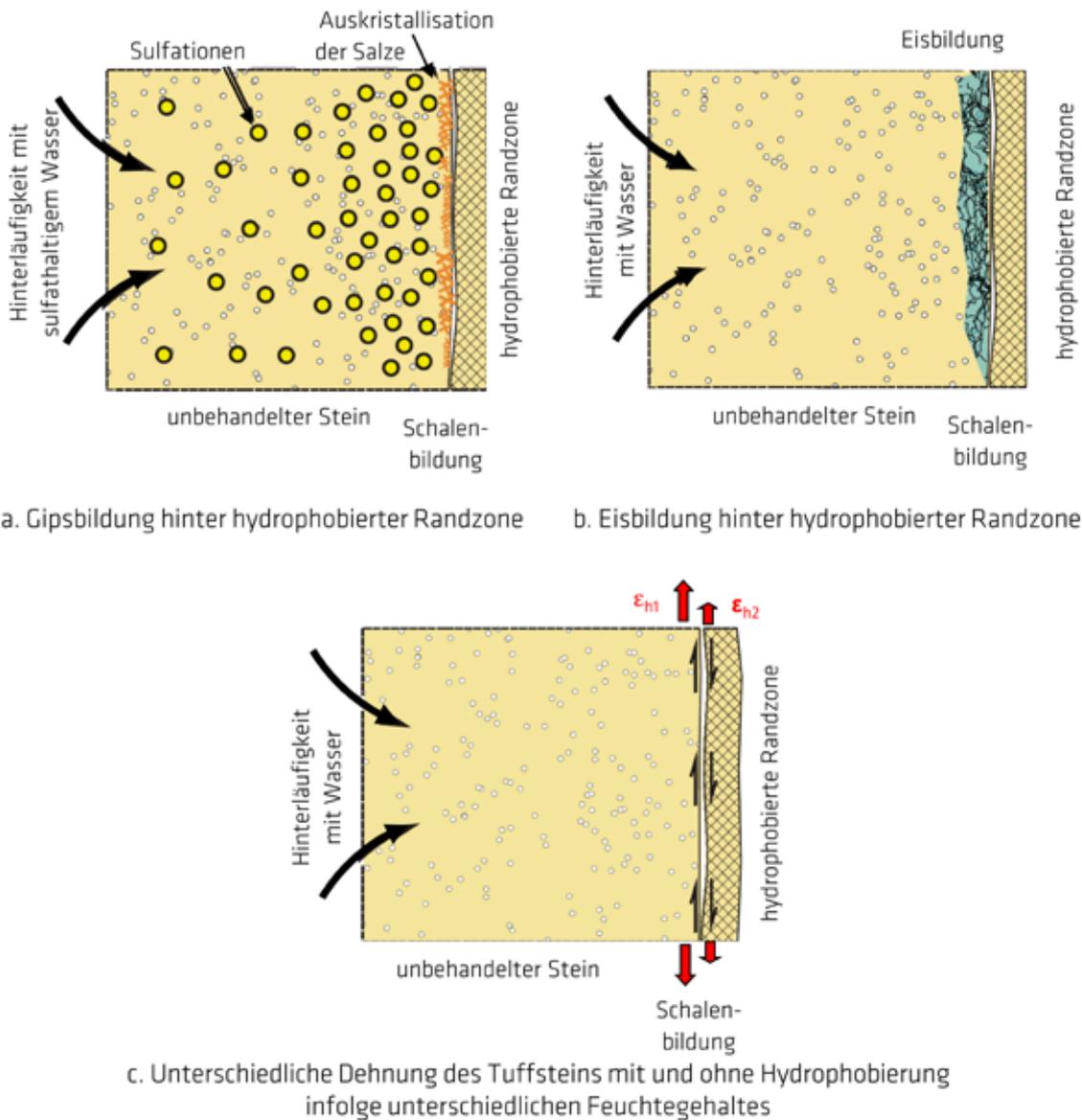


Abb. 14: Schadensmechanismen bei der Schalenbildung von hydrophobiertem Tuffstein.

Danksagung

Wir bedanken uns beim Landesdenkmalamt Berlin für die konstruktive Zusammenarbeit bei der Schadensanalyse an den beiden kulturhistorisch bedeutsamen Baudenkmalern Berlins. Weiterhin gilt unser Dank der „Stiftung Kaiser-Wilhelm-Gedächtniskirche“ für die finanzielle Förderung unserer Arbeiten an der Turmruine. Außerdem möchten wir

uns beim Restaurator des Charlottenburger Tors, Herrn Grell, sowie den Architekten Herrn Abrell und Herrn Schlotter von dem mit der Sanierung der Turmruine beauftragten Büro für Architektur, Städtebau und Denkmalpflege (BASD) für die gute Zusammenarbeit bei den bauwerksanalytischen Untersuchungen bedanken.

Literatur

C. Bläuer Böhm, Assessment of quantitative salt analysis by the water extraction method on lime mortars, In: J. Riederer (ed.), Proceedings of the 8th international congress on deterioration and conservation of stone, Berlin, 1996, 1505-1519.

DIN EN 15802 (2010), Erhaltung des Kulturellen Erbes - Prüfverfahren - Bestimmung des statischen Kontaktwinkels; Deutsche Fassung EN 15802: 2009; Beuth Verlag, Berlin.

DIN EN 1936 (2007-02), Prüfverfahren für Naturstein - Bestimmung der Reindichte, der Rohdichte, der offenen Porosität und der Gesamtporosität; Deutsche Fassung EN 1936: 2006; Beuth Verlag, Berlin.

DIN EN 13755 (2002-03), Prüfverfahren für Naturstein - Bestimmung der Wasseraufnahme unter atmosphärischem Druck; Deutsche Fassung EN 13755:2001; Beuth Verlag, Berlin.

DIN EN 13755 (2008), Prüfverfahren für Naturstein - Bestimmung der Wasseraufnahme unter atmosphärischem Druck; Deutsche Fassung EN 13755:2008; Beuth Verlag, Berlin.

DIN EN 1925 (1999-05), Prüfverfahren von Naturstein - Bestimmung des Wasseraufnahmekoeffizienten infolge Kapillarwirkung; Deutsche Fassung EN 1925:1999; Beuth Verlag, Berlin.

DIN EN 13009 (2000-04), Wärme- und feuchtetechnisches Verhalten von Baustoffen und Bauprodukten - Bestimmung des hygryschischen Dehnkoeffizienten; Deutsche Fassung EN 13009:200; Beuth Verlag, Berlin.

P. Egloffstein, Vulkanische Tuffsteine als Werksteine an historischen Bauwerken in Ungarn und Deutschland - Verwitterungsverhalten und Konservierungsmöglichkeiten, Doktorarbeit, Universität Karlsruhe, 1998.

H. Engel, Das Charlottenburger Tor - Übersehenes Baudenkmal am Straßenrand, Heft 6, Stiftung Denkmalschutz Berlin, Berlin, 2005/1.

H. Engel, Das Charlottenburger Tor 30. April 1945, Themenhefte der Stiftung, 03, Stiftung Denkmalschutz Berlin, Berlin, 2005/2.

B. Fitzner and L. Lehnert, Rhenish tuff - a widespread, weathering susceptible natural stone, In: 6th Congress of the Internat. Association of Engineering Geology, Vol. 4, Amsterdam, 1990, 3181-3188.

S. Grell, Das Schadensbild, in: H. Engel (Hrsg.), Das Charlottenburger Tor - Übersehenes Baudenkmal am Straßenrand, Heft 6, Berlin, Stiftung Denkmalschutz Berlin, 2005, 25-31.

W. D. Grimm, Bildatlas wichtiger Denkmalgesteine der Bundesrepublik Deutschland, Arbeitshefte des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege, 1990, 50.

O. Krischer und W. Kast, Trocknungstechnik - Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik, Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 1978.

U. Müller und F. Weise, Charlottenburger Tor - Schadensursachen und Konzepte zur Restaurierung, Abschlussbericht 2007, Berlin.

Restaurierung am Oberbaum GmbH, Material- und Schadenskartierung der Kaiser-Wilhelm-Gedächtnis-Kirche, Berlin, 2011.

K.-H. Schuhmacher, Tuffe des Riedener Vulkankomplexes - Naturwerksteine aus der vulkanischen Osteifel. In: DVG-DIGITAL - Beiträge zur Vulkanologie, Nr. 1, Mendig, 2019.

J. M. Teutonico, A laboratory manual for architectural conservators, 2. A., IC-CROM, Rome, Italy, 1988.

F. Weise, U. Müller, and J. Goebbels, Micro computed tomography (μ -CT) for the low invasive analysis of stone. In: R. Fort, M. Alvarez de Buergo, M. Gomez-Heras, C. Vazquez-Calvo (eds.): Proceeding of Heritage, Weathering and Conservation Conference (HWC 2006), June 21-24, 2006, Madrid, Spain, Taylor & Francis Group, London.

F. Weise, Y. Onel und J. Goebbels, Analyse des Gefüge- und Feuchtezustandes in mineralischen Baustoffen mit der Mikro-Röntgen-3D-Computertomografie. Bauphysik 2007, 29(3), 194-201.

F. Weise, U. Müller und G. Hüsken, Bauwerksanalytische Untersuchungen an der Turmruine der Kaiser-Wilhelm-Gedächtniskirche, Abschlussbericht 2013, Berlin.

D. Worbs, Einblicke in die Berliner Denkmal-Landschaft, Gebrüder Mann Verlag, Berlin, 2002, 161-169.

WTA Merkblatt 3-13-01/D, Zerstörungsfreies Entsalzen von Naturstein und anderen porösen Baustoffen mittels Kompressen. Fassung vom 04.02.2003, WTA-Publications, München, 2003.

Die Betondickglasfenster des Glockenturms am Eiermannbau der Kaiser-Wilhelm-Gedächtniskirche

Hans-Carsten Kühne, Götz Hüsken, Shishir Mundra, Christoph Sander und Steffen Obermann

1. Einführung

Die Kaiser-Wilhelm-Gedächtniskirche (KWG) gilt als eine der wichtigsten Sehenswürdigkeiten Berlins in der City West und als ein herausragendes Beispiel für die „Dalle de Verre“ Verglasungen in sakralen Gebäuden. Sie kann zugleich als Mahnmal für die Schrecken und die Zerstörungen im 2. Weltkrieg, als auch als Symbol für den Wiederaufbau und die Technisierung in Berlin der 1960er Jahre angesehen werden. Nach erfolgter Grundsteinlegung am 22.03.1891 zum Geburtstag des Deutschen Kaisers Wilhelm I. wurde die Kirche am 01.09.1895 geweiht. Im 2. Weltkrieg wurde das evangelische Gotteshaus am 23.11.1943 zerstört und wurde bis zum April 1945 Ziel von Bombenangriffen und Beschuss. In den 1950er Jahren entbrannte eine Diskussion über den Wiederaufbau oder die vollständige Umgestaltung des Ensembles, die 1957 mit einem preisgekrönten Wettbewerbsentwurf Egon Eiermanns enden sollte. Der geplante Komplettabriss wurde jedoch bis 1959 zu dem heute weltberühmten Kompromiss aus erhaltener Turmruine

und Neubau von oktagonalem Kirchenschiff und hexagonalem Glockenturm verändert. Im Dezember 1961 wurde der Kirchenneubau geweiht; die angegliederte Kapelle kam zwei Jahre später hinzu. Der vorliegende Beitrag widmet sich der Fassade und den Glasfenstern des neuen Glockenturms, wobei die beschriebenen Szenarien aufgrund der annähernd gleichen Bauweise der restlichen neuen Baukörper in weiten Teilen starke Analogien aufweisen und insofern übertragbar sind.

Leider erwiesen sich sowohl der Entwurf und die Ausführung der Betonfertigteile, als auch die eingesetzten kleinteiligen, fast quadratischen weltbekannten blauen Betonglasfenster aus der Glasmanufaktur Gabriel Loire in Chartre (Frankreich), als problematisch bezüglich der Dauerhaftigkeit der verwendeten Materialien und der Konstruktion. Angefangen bei ersten Instandsetzungsmaßnahmen in den frühen 1970er Jahren sind bis heute eine Vielzahl kleinerer und größerer Maßnahmen umgesetzt worden, die

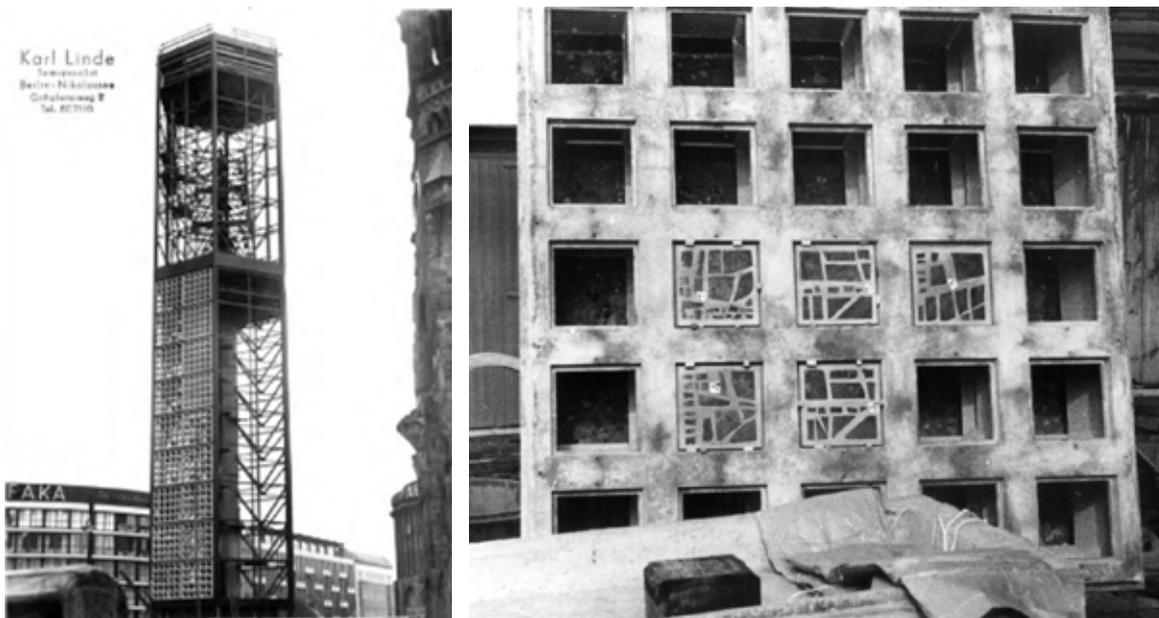


Abb. 1: Bauzeitliche Bilder zum Zeitpunkt des Baus (ca. 1960) und Montagezustand der Betonglasfenster in einem Wabenelement.²

¹ De Vis, K. (2014).

² FOTO © LANDESARCHIV BERLIN

letztendlich keine wesentliche Verbesserung des Zustandes nach sich zogen – bei gleichzeitig stark verändertem Erscheinungsbild des Bauwerks. Im Jahr 2022 soll nun nach einigen Jahren des finanziell bedingten Stillstandes mit der Instandsetzung der Wabenelemente und der Betondickglasfenster des „neuen“ Glockenturms begonnen werden - mit dem Ziel einer dauerhaften, nachhaltigen und weitestgehend denkmalgerechten Instandsetzung. Der vorliegende Beitrag soll aufzeigen, welche

potenziellen Instandsetzungstechniken dafür bereitstehen. Geeignete Instandsetzungstechniken wurden an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in Zusammenarbeit mit der Firma Glasmalerei Peters GmbH im Rahmen des durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) geförderten ZIM³-Forschungsvorhabens für die Betondickglasfenster entwickelt.

2. Problemstellung

Der knapp 55 m hohe Glockenturm wurde als Stahlrahmenkonstruktion errichtet. Es wurden insgesamt 200 Betonfertigteile mit einer Breite von jeweils ca. 275 cm und einer Höhe von 270 cm in den Stahlrohrrahmen eingebaut. Die maximale Dicke der filigran ausgeführten Wabenelemente beträgt 26 cm. Es sind jeweils 84 gleiche Elemente im Glockenstuhl des Turms verwendet worden, deren Ansichten in den Originalplanunterlagen der Abbildung 2 dargestellt sind. Die darunter liegenden 116 Elemente sind ohne Schalllöcher im unteren Bereich des Turms eingebaut worden. Abbildung 2 zeigt auch die Innen- und Außenansicht der Glockenturmelemente auf den bauzeitlichen Planunterlagen. Auf der Innenansicht sind die 56 Schallöffnungen auf den Tragstreben und den Kreuzungspunkten der Wabenstäbe gut zu erkennen. Die Fertigteile weisen jeweils fünf Reihen und fünf Spalten mit wabenförmigen vorgelagerten Strukturelementen auf. Der Glockenklang kann also aus 4704 Öffnungen den Breitscheidplatz und den Tauentzien erreichen.

Jedes Fertigteile nimmt 25 Betondickglasfenster mit den Abmessungen von 34,7 cm in der Breite, 35,7 cm in der Höhe und 2 cm in der Tiefe auf. Eiermann hatte für die Betonelemente eine weiße Farbe der Betonmatrix basierend auf „weißem Portlandzement“, unterstützt durch weißglänzenden Edelquarzsplitt mit sandgestrahlter Betonoberfläche vorgesehen. Es wurde also nach den vorliegenden Bauunterlagen der Fa. Engel & Leonhardt Betonwerk eisenfreier Portlandzement, der in den 1960er Jahren kein standardisiertes Material darstellte, verwendet. Die im Turm eingesetzten 5000 Betondickglasfenster sind alle Unikate, wie auch im Kirchenschiff und in der Kapelle. Abgesehen von der uniformen Fenstergröße wurden alle Glaselemente von Gabriel Loire 1960 einzeln entworfen und in der Werkstatt handwerklich mit Glasauswahl, Zuschnitt und Mörtelverguss umgesetzt (Abb. 3). Die mit Stahl bewehrten Betonfenster sind überwiegend in tiefblauem „Dalle de Verre“ (Dickglas) mit einzelnen roten, gelben und grünen Farbtupfern ausgeführt.

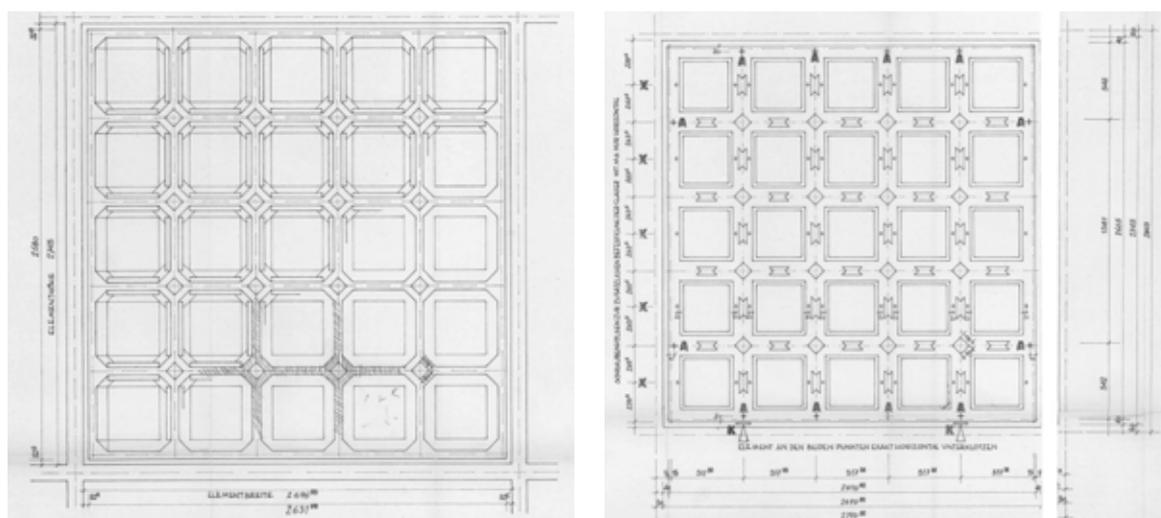


Abb. 2: Außen- und Innenansicht eines Fertigteilelements im Glockenstuhl (Bauzeitliche Planunterlagen, 8. Juli 1960, Prof. Eiermann, Plan 178).

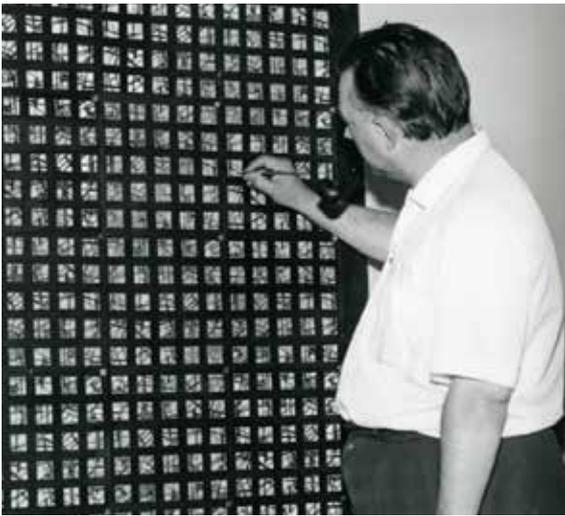
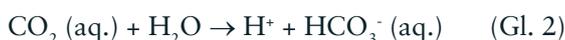
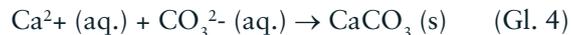


Abb. 3: Gabriel Loire beim Gestaltungsentwurf der Dickglasfenster der KWG und bauzeitliche Umsetzung des Entwurfs in der Manufaktur Chartres.

Die Leichtigkeit der Betonwabenkonstruktion und der einzelnen Betonfenster mit nur 2 cm Tiefe ist zugleich auch deren größtes Problem. Die Schutzfunktion, die der Beton, besser das alkalische Bindemittel Zement, für die in den Wabenelementen und den Betonglasfenstern eingegossene Stahlbewehrung im Massivbau üblicherweise übernimmt, kann hier aufgrund der geringen Überdeckung mit Beton/Mörtel nur für sehr kurze Zeiträume gewährleistet werden. Das Schutzprinzip für normalen Baustahl, wie er hier für die Bauteile verwendet wurde, beruht auf dem im Zementstein vorhandenen Reservoir an Calciumhydroxid, welches ein alkalisches Milieu in der Kontaktzone Stahl und Zementstein erhält, in dem sich eine stabile Passivschicht aus Eisenoxiden bildet. Zementgebundene Baustoffe unterliegen aber aufgrund des Eintrags von ca. 410 ppm CO_2 -Anteils aus der Umgebungsluft der Carbonatisierung. Die Carbonatisierung von Portlandzementen ist ausführlich in der Literatur beschrieben⁴. Gasförmiges Kohlendioxid aus der Umgebungsluft dringt durch das Porensystem in den Beton ein und löst sich in der Porenlösung zu Hydrogencarbonaten, die als leicht sauer reagierende Ionen (HCO_3^- , CO_3^{2-}) vorliegen⁵. Das Lösen von Kohlendioxid in der Porenlösung und die Bildung der leicht sauer reagierenden Ionen wird durch die nachfolgenden Reaktionsgleichungen beschrieben⁶



Die Freisetzung von H^+ -Ionen führt zu einer Reduzierung der Alkalinität der Porenlösung, was wiederum zur Auflösung von calciumreichen Hydratationsprodukten, wie z.B. Portlandit, Calciumsilicathydraten (CSH), AFm und Ettringit führt⁷. Die gelösten Calcium- und Carbonat-Ionen reagieren miteinander, was zum Ausfällen polymorpher Calciumcarbonate (CaCO_3) wie Vaterit, Aragonit, amorphem CaCO_3 oder Calcit (Gl. 4)⁸ führt.



Die Reduzierung der Alkalinität aufgrund der Carbonatisierung des Betons führt in Stahlbetonkonstruktionen zum Verlust der die Bewehrung umgebenden passivierenden Schicht. Eine Möglichkeit zur Erhöhung der Alkalinität in der Übergangzone zwischen Bewehrungsstahl und Beton besteht in der elektrochemischen Realkalisierung des Betons⁹.

Naturgemäß gibt es eine Reihe von Einflussgrößen auf den Carbonatisierungsfortschritt im Beton. Hier spielt neben dem Zementgehalt (Menge des vorhandenen $\text{Ca}(\text{OH})_2$) der Wasserzementwert der verwendeten Mischung eine große Rolle, da sie großen Einfluss auf die Diffusionsgeschwindigkeit von CO_2 im Zementstein hat. Weitere Faktoren sind auch ggf. vorhandene Risse und der Feuchtegehalt des Zementsteins. Üblicherweise wird die zeitabhängige Carbonatisierungstiefe nach einem einfachen Wurzel-Zeit-Ansatz abgeschätzt:

$d_c = A \cdot \sqrt{t}$ → Faktor A als Funktion w/z-Wert, Porosität, Zement, rel. Feuchte, ...

⁴ Morandeau et al. 2014, Morandeau et al. 2015.

⁵ Morandeau et al. 2014, Morandeau et al. 2015.

⁶ Adamczyk et al. 2009.

⁷ Black et al. 2007, Groves et al. 1990, Anstice et al. 2005.

⁸ Black et al. 2007.

⁹ EFC Working Party 11, 1998.

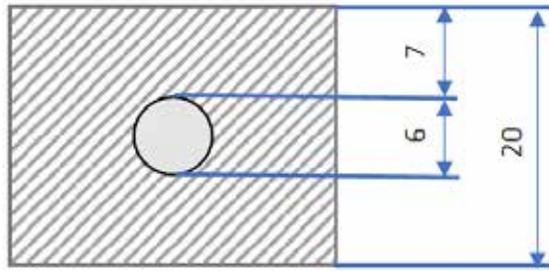


Abb. 4: Schematische Darstellung der Überdeckung der Bewehrung der Betondickglasfenster der KWG.

Nach erfolgter Carbonatisierung sinkt der pH-Wert der Porenlösung unter 10 und die Passivschicht des Stahls geht verloren. Bei ausreichender Feuchte und Sauerstoffangebot bildet sich Rost, der ein größeres Volumen als der ursprüngliche Stahl hat. Es kommt zu Betaabplatzungen und das Stahlbetonbauteil verliert seine Tragfähigkeit. Im Falle der eingebetteten Gläser können diese durch den im Gefüge aufgebauten Druck zerstört werden.

3. Untersuchungen

Die zahlreichen dokumentierten Instandsetzungen an den Betonwabelementen der Gebäude der KWG zeigen, dass offensichtlich schon nach wenigen Jahren massive Korrosionsprobleme an der Stahlbewehrung auftraten und dass die Betonfertigteile mit unterschiedlichen Verfahren in mehreren Instandsetzungskampagnen bearbeitet wurden. Bisher blieben die Betondickglasfenster, die konstruktionsbedingt etwas witterungsgeschützt in den Waben eingebaut vorliegen, weitestgehend unbehandelt. Aktuell ist eine grundlegende, idealerweise denkmalgerechte Instandsetzung des hexagonalen Glockenturms geplant, die durch das Architekturbüro adb Ewerien und Obermann begleitet wird. Neben der Bereitstellung der notwendigen finanziellen Mittel, die teilweise auch durch die Wüstenrotstiftung zur Verfügung gestellt werden, wurde der aktuelle Zustand des Glockenturms in einer Reihe von Begehungen und Beprobungen dokumentiert. Bei den aktuellen Untersuchungen der Fassadenelemente wurden erstmals auch detailliert die Betondickglasfenster in Augenschein genommen.

In Zusammenarbeit mit der Firma Glasmalerei

Bemessungstechnisch wird eine Mindestüberdeckung in Abhängigkeit von der Exposition, also den Umwelteinflüssen, denen das Betonbauteil ausgesetzt ist, vorgesehen. Diese Betonschicht soll sicherstellen, dass über den Bemessungszeitraum (üblich sind 50 Jahre) die Carbonatisierungsfront den Stahl nicht erreicht. Entsprechend der Vorgaben der DIN EN 1992-1-1 ergibt sich für Außenbauteile mit direkter Bewitterung und carbonatisierungsinduzierter Korrosion (XC4) eine Mindestbetondeckung von 25 mm.

Sieht man sich nun die bewehrte Betonverglasung der KWG im Detail an, so wird schnell deutlich, dass hier keine ausreichende Überdeckung vorliegen kann, die eine Lebensdauer > 50 Jahren sicherstellt. Die Skizze in Abbildung 4 verdeutlicht, dass für die Betonglasfenster bei einer Tiefe von 2 cm und eingelegten 6 mm Rundstählen, selbst bei planmäßig idealer Ausrichtung, nur 7 mm Überdeckung vorliegen können. Dies bedeutet, dass schon nach kurzer Zeit (max. 20 Jahre) der Mörtel der Glaseinfassungen vollständig carbonatisiert sein dürfte.

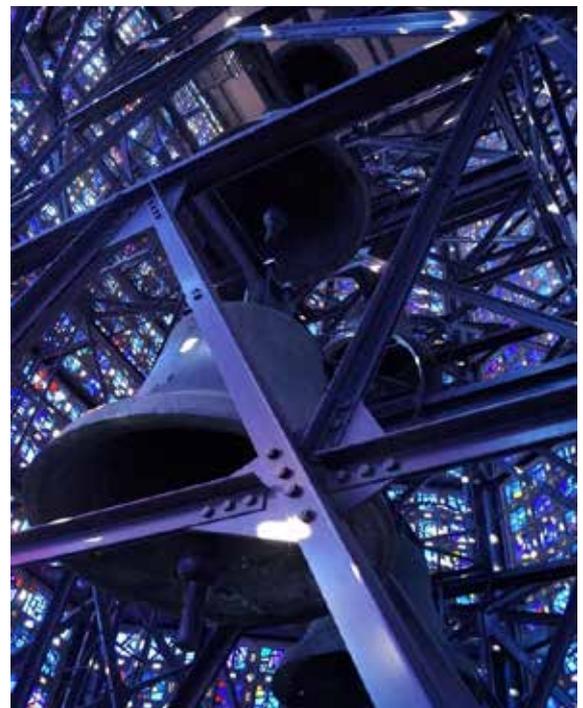


Abb. 5: Innenansicht des Glockenturms.

Peters GmbH und unter Einbeziehung der Erkenntnisse aus dem vorgenannten Forschungsvorhaben wurde eine Musterinstandsetzung von Betondickglasfenstern der Kaiser-Wilhelm-Gedächtniskirche geplant und durchgeführt.

Vor Ort musste an den Entnahmebereichen festgestellt werden, dass der verwendete Kitt stark verhärtet ist. Nach den bauzeitlichen Unterlagen¹⁰ handelt es sich um ein Material auf Kunstharzbasis, was zudem mit Asbestfasern versetzt wurde. Entgegen der Konstruktionszeichnungen¹¹ war kein Gefälle in den Einbaufalzen umgesetzt worden, so dass eindringendes Wasser nicht nach Innen über eine Falzgrundentwässerung ablaufen konnte. Die außenliegende Fuge wurde teilweise nachgearbeitet, war aber nicht dichtend. Die Entnahme der Betondickglasfenster ist aufgrund des gewählten Verkitungsmaterials nur mit erheblichem Arbeitsaufwand händisch umzusetzen. Dabei müssen gleichzeitig die Arbeitsmittel und -weisen auf die empfindlichen in Mörtel vergossenen Fenster abgestimmt sein.

Die in Abbildung 7 gezeigten Schäden können als exemplarisch für eine Vielzahl äußerlich kaum geschädigter Betondickglasfenster angesehen werden. Der Randbereich, der mit einem eingebetteten 6mm Rundstab als Rahmen aus Baustahl versehen ist, ist aufgrund von Korrosion des Stahls teilweise gerissen, abgeplatzt oder vollständig zerstört. Röntgenaufnahmen der Betondickglasfenster zeigen, dass neben der umlaufenden Rahmenbewehrung weitere

dünnere Drähte in den etwas dickeren Mörtelstegbereichen zur Verstärkung eingesetzt wurden, die untereinander und mit der Randbewehrung über Schlaufen verbunden sind (Abb. 9).



Abb. 7: Dokumentation der Entnahme der Betondickglasfenster: a) Entfernung der Kitteinbindung innenseitig, b) Ausbau des Glasfensters, c) Randbereich des Betonglasfensters mit Abplatzungen, d) Kittfuge mit anhaftendem Randbereich des Betondickglasfensters

Durch die Firma Glasmalerei Peters GmbH wurden dazu drei Betondickglasfenster aus der Fassade des Glockenturms der Kaiser-Wilhelm-Gedächtniskirche entnommen und in den firmeneigenen Werkstätten instandgesetzt. Die Instandsetzung erfolgte entsprechend dem, in Abbildung 8 dargestellten Vorgehen.¹³

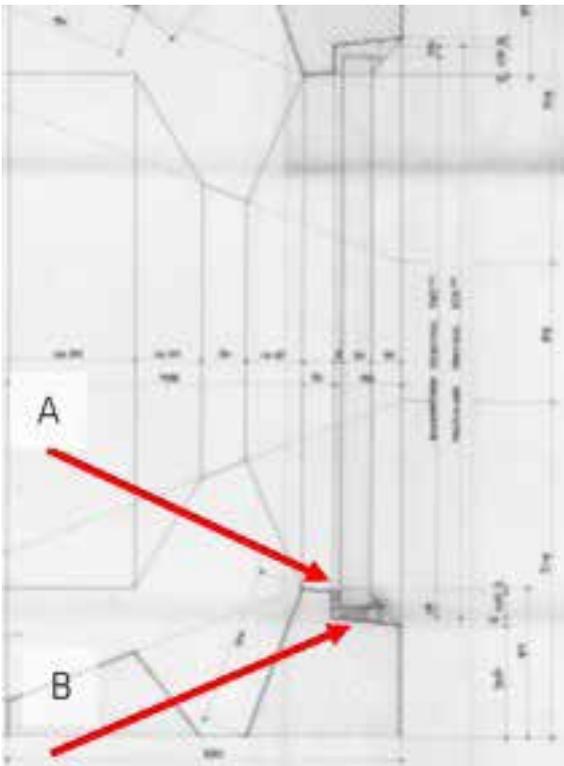


Abb. 6: Planungsdetail Betonglasfenster (A Abschlussfuge teilweise ersetzt und nicht dichtend; B geplante Gefälleausbildung nicht vorhanden)¹².

¹⁰ Schlussrechnung Turm-Linde Betr.: Neubau Kaiser-Wilhelm Gedächtniskirche.

¹¹ Konstruktionspläne Egon Eiermann Plan 177, 1960.

¹² Konstruktionspläne Egon Eiermann Plan 177, 1960.

¹³ Sander et al. 2011.



Abb. 8a: Photographische Dokumentation des Zustandes des jeweiligen Fensterelements von der Innen- und Außenseite mit Markierung sichtbarer Schäden.



Abb. 8b: Entfernen des asbesthaltigen Kitts mit einem Spachtel und einer Drahtbürste. Anschließendes Spülen mit Wasser. Risse an der Innen- und Außenseite des Betons werden mit einem Trennschleifer geöffnet. Risse am Rand der Elemente werden ebenfalls mit einem Trennschleifer geöffnet und bearbeitet.



Abb. 8c: Die Dickgläser werden mit Stahlwolle und einem Wasser-Ethanol Gemisch (Mischungsverhältnis 1:1) gereinigt. Kleinere Risse und Abplatzungen der Gläser werden mit einem UV-Kleber repariert. Die Gläser werden beidseitig mit passenden Schutzfolien beklebt, um sie während des Sandstrahlens vor Beschädigungen zu schützen.



Abb. 8d: Die im Bereich der Risse oder anderen Schadstellen freiliegende Bewehrung wird durch Sandstrahlen von eventuellen Korrosionsprodukten befreit.



Abb. 8e: Die Farbe des Mörtels wird auf die Farbe des Betons der Innenseite angepasst. Für die Instandsetzung geschädigter Randbereiche wird eine passende Holzschalung der Fensterelemente angefertigt. Höhenunterschiede im Bereich der Dickgläser werden mit Ton ausgeglichen. Im Anschluss daran erfolgt die Reprofilierung mit einem Reprofilierungsmörtel. Nach dem Aushärten wird die Holzschalung entfernt, die äußere Oberfläche kann mit einer Stahlbürste nachbearbeitet werden, um das optische Erscheinungsbild einer verwitterten Betonoberfläche zu erzielen.



Abb. 8f: Zwei Stahldrähte werden mit der Stahlbewehrung verbunden, um eine elektrisch leitfähige Verbindung für die spätere Realkalisierung zu ermöglichen.

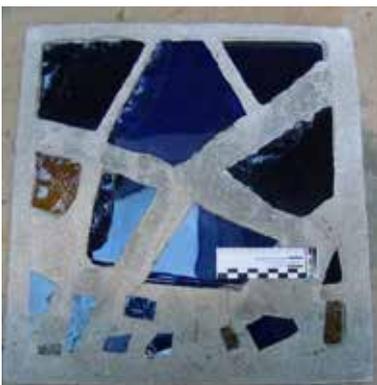


Abb. 8g: Entfernen der Schutzfolien von den Dickgläsern und abschließende Reinigung der Dickgläser.

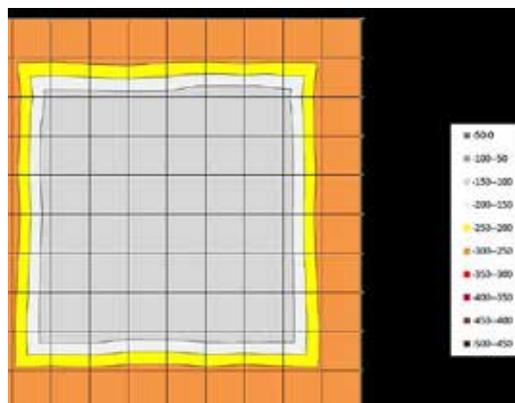
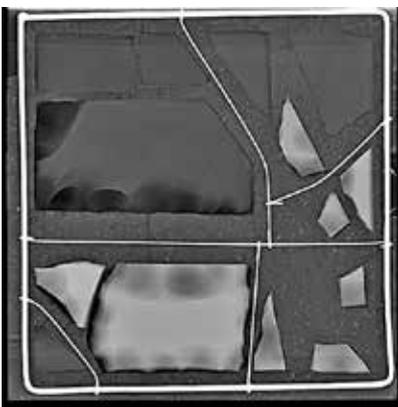


Abb. 9: Röntgenaufnahme eines Betondickglasfensters der Kaiser-Wilhelm-Gedächtniskirche (links) und gemessenes Potentialfeld (rechts).

Die in Abbildung 9 dargestellte Röntgenaufnahme zeigt deutlich das Vorhandensein von Rissen in der Mörtelmatrix sowie kleinere Risse im Randbereich der bearbeiteten Dickgläser. Die in der Betonmatrix vorhandenen Risse sind von entscheidender Bedeutung, da sie einer erfolgreichen Realkalisierung entgegenwirken. Des Weiteren ist die umlaufende

Stahlbewehrung (6 mm) mit einzelnen Drähten (2 mm) verbunden. Die ebenfalls in Abbildung 9 dargestellte Potentialfeldverteilung zeigt Werte im Bereich zwischen -250 mV und -300 mV vs. Ag/AgCl¹⁴, was ein Indikator für die stattfindende aktive Korrosion der Stahlbewehrung im Randbereich der Betonfensterelemente ist.

4. Strategien für Instandsetzungen

Zeitgleich mit den ersten Schadensfeststellungen an den Stahlbetonbauteilen der Kaiser-Wilhelm-Gedächtniskirche wurden in Berlin in den 1970er Jahren von der Senatsverwaltung Bau und Wohnen und der BAM im Zusammenhang mit Schäden an Stahlbetonbrücken der Stadtautobahn A 100 erste Untersuchungen zur wirksamen und dauerhaften Betoninstandsetzung unternommen. Diese Regelwerke wurden im Laufe der Jahrzehnte immer weiter fortgeschrieben, wobei aktuell die Technische Regel „Instandhaltung von Betonbauwerken“ den Stand der Technik widerspiegelt¹⁵. Da es sich sowohl bei den Betonwabenfertigteilen als auch bei den Betondickglasfenstern um Stahlbetonbauteile handelt, konnte für die Untersuchungen und Maßnahmen an der BAM grundsätzlich auf die „Prinzipien und Verfahren zur Betoninstandsetzung“ zurückgegriffen werden. Diese beinhalten zum einen den Schutz vor Betonschäden und deren Instandsetzung, zum anderen den Schutz sowie die Instandsetzung der Bewehrung. Aufgrund denkmalpflegerischer und bautechnischer Rahmenbedingungen kommen eine Vielzahl der Verfahren nicht in Frage. Die für den Instandsetzungsfall der Betondickglasfenster möglichen und technisch sinnvoll umsetzbaren Prinzipien und zugehörigen Verfahren sind nachfolgend aufgelistet:

1. Reprofilierung oder Querschnittsergänzung durch
 - a) Kleinflächigen Handauftrag oder
 - b) Betonieren oder Vergießen oder
 - c) Auswechseln von Bauteilen
2. Kathodischer Schutz durch das Anlegen eines elektrischen Potentials
3. Erhalt oder Wiederherstellung der Passivität durch
 - a) Ersatz von carbonatisiertem Beton oder
 - b) Realkalisierung von carbonatisiertem Beton durch Diffusion

Die genannten Verfahren 1 und 2 sind bereits im Rahmen erfolgreicher Forschungsvorhaben¹⁶

untersucht und validiert worden. Im Falle des kathodischen Schutzes ist jedoch festzustellen, dass sich aufgrund der kleinteiligen Elemente und des hohen Installationsaufwands diese Technik nicht anbietet. Alle zu schützenden Elemente müssten elektrisch leitend miteinander verbunden werden und es müsste gleichzeitig auch noch jeweils ein elektrischer Gegenpol in Form von z.B. Titangitternetzen flächig auf den individuell gestalteten Fenstern appliziert werden. Weitere Ausschlussgründe sind der Schädigungszustand der Randbereiche der Fensterelemente, die messtechnischen und apparativen Kosten, und der aus denkmalpflegerischer Sicht teilweise irreversible Eingriff in die Bausubstanz. Für die Querschnittsergänzung der Betonglasfenster standen die Ergebnisse eines weiteren ZIM-Projekts „Entwicklung von Betonergänzungsmassen und Instandsetzungstechniken zur Restaurierung von Betonverglasungen des 20. Jahrhunderts - BEGLARES“ zur Verfügung. Hier wurde ein Bewertungsschema zur Begutachtung und Schadensklassifizierung von Betondickglasfenstern entwickelt. Mittels zerstörungsfreier und zerstörender Bauwerksuntersuchungen können die mineralogischen, chemischen und mechanischen Materialkennwerte und die Schädigungsursachen ermittelt werden. Diese Erkenntnisse bilden die Grundlage für die Entwicklung von speziellen Instandsetzungstechniken und -materialien. Die individuellen Schadensmechanismen aus Wechselwirkungen von Beton, Glas, Bewehrung, Konstruktion und Exposition müssen erkannt sein, um Lösungen zur Schadensvermeidung zu finden. Eine Grundrezeptur für Instandsetzungsmörtel wurde erarbeitet, mit der Lösungen für spezielle Anwendungsfälle im jeweiligen Instandsetzungsproblem entwickelt werden können. Mittlerweile sind auch zementgebundene Instandsetzungsmörtel für die händische Verarbeitung (RM-4)¹⁷ auf dem Markt, die bei fachkundiger Auswahl – basierend auf den vorgenannten Untersuchungen – zur Rezeptur der historischen Vergussmörtel der Fensterelemente passen und erfolgreich zu verarbeiten sind.

¹⁴ Silber-Silberchlorid-Referenzelektrode.

¹⁵ Technische Regel Instandhaltung von Betonbauwerken (Teil 1 und Teil 2), 2020.

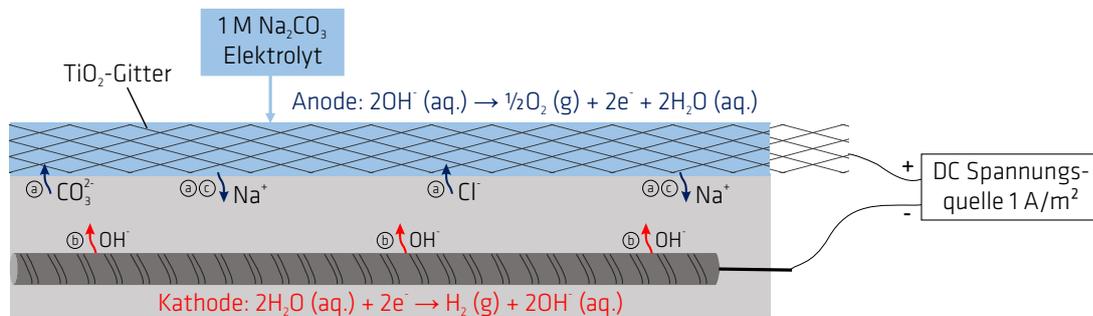
¹⁶ Sander et al. 2011.

¹⁷ Technische Regel Instandhaltung von Betonbauwerken (Teil 1 und Teil 2), 2020.

4.1 Elektrochemische Realkalisierung

Die hier vertieft betrachtete elektrochemische Realkalisierung bedeutet vereinfacht das Anlegen einer elektrischen Spannung unter Berücksichtigung der Oberfläche des eingebetteten Bewehrungsstahls, der als Kathode fungiert (Abb. 10). Unter Verwendung einer Hilfselektrode (z.B. Stahl, TiO_2 -Gitter), die in einer Alkalicarbonat-Lösung (z.B. Na_2CO_3) eingebettet ist, wird eine elektrochemische Zelle ausgebildet. Durch die Gewährleistung eines elektrischen Stroms mit einer Stromdichte zwischen $0,8 \text{ A/m}^2$ bis $2,0 \text{ A/m}^2$ (bezogen auf die Oberfläche der Bewehrung) wird die Übergangszone zwischen Bewehrungsstahl und Beton durch die Bildung von Hydroxid-Ionen (OH^-) der Elektrolyse des Wassers realkalisiert¹⁸.

Zusätzlich zu den an der Anode und Kathode stattfindenden Redoxreaktionen können weitere Prozesse wie beispielsweise Elektromigration (Transport von Ionen aufgrund ihrer Polarität), Elektroosmose, Diffusion sowie kapillares Saugen den Prozess der Realkalisierung beeinflussen²⁰. Aufgrund der während der Realkalisierung verwendeten hohen Stromdichte ist die „Elektromigration“ von Ionen der vorherrschende Prozess, der die Wirksamkeit der elektrochemischen Realkalisierung bestimmt. Negativ geladene Ionen (z.B. OH^- , Cl^- , CO_3^{2-}) der Porenlösung der Übergangszone zwischen Bewehrungsstahl und Beton wandern zur Anode in Richtung der Betonoberfläche, während positiv geladene Ionen (Na^+) des Elektrolyts in Richtung

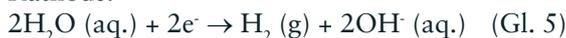


Ⓐ Elektromigration Ⓑ kathodische Reduktion des Wassers und Elektromigration Ⓒ Diffusion

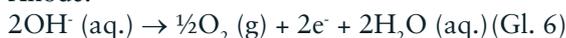
Abb. 10: Schematische Darstellung zur elektrochemischen Realkalisierung.

An der Kathode, dem Bewehrungsstahl, wird die Reduktion des Wassers zu OH^- durch die Verfügbarkeit von Sauerstoff begrenzt und es kommt dann zu einer ungewollten Wasserstoffbildung (Gl. 5). Die an der außenliegenden Anode stattfindende Reaktion wird durch die Oxidation von OH^- zu Sauerstoff und Wasser bestimmt. Letzteres kann durch eine weiterführende Oxidation zur Bildung von H^+ -Ionen beitragen¹⁹.

Kathode:



Anode:



der Kathode wandern, bis ein Ladungsgleichgewicht erreicht ist. Unter Gleichgewichtsbedingungen ist dabei der pH-Wert nach der elektrochemischen Realkalisierung >13 , was zur Repassivierung, dem gewünschten Schutz des Bewehrungsstahls durch das wieder vorhandene alkalische Milieu führt²¹.

¹⁸ Silber-SEFC Working Party 11 (1998)

¹⁹ EFC Working Party 11 (1998)

²⁰ EFC Working Party 11 (1998)

²¹ EFC Working Party 11 (1998)

4.2 Referenzprobekörper

Für die anwendungsnahe Untersuchung zur geplanten Instandsetzung der Betondickglasfenster der Kaiser-Wilhelm-Gedächtniskirche wurde ein Referenzprobekörper mit vergleichbarer Bewehrungsführung und Glas zu Mörtelanteil entwickelt (Abb. 11). Durch entsprechende Voruntersuchungen an den Bestandsfenstern wurden Größe, Form und die Bewehrungsführung dieser Referenzprobekörper festgelegt.

Dickgläser unterschiedlicher Größe und Farbe wurden von der Firma Glasmalerei Peters GmbH bezogen, um die Referenzprobekörper (33 x 33 x 2,5 cm) herzustellen. Als Bewehrung wurde ein handelsüblicher Bewehrungsstahl (\varnothing 10 mm) mit einer minimalen Betondeckung von 5 mm verwendet.

Die Herstellung der Referenzprobekörper erfolgte nach dem in Abbildung 11 dargestellten Ablaufschema. Zunächst wurden die Stahlbewehrung und die Dickgläser an definierten Stellen in der Schalung positioniert und befestigt. Wie aus Abbildung 11 links ersichtlich ist, wurden vier Edelstahldrähte (\varnothing 2 mm) jeweils mittig an jeder Seite des quadratischen Bewehrungsringes angeschweißt, um eine elektrisch leitfähige Verbindung zur Stahlbewehrung des Referenzprobekörpers herzustellen. Die Referenzprobekörper wurden nach einem Tag entschlüsselt und danach für 14 Tage unter Wasser gelagert. Anschließend erfolgte eine 14-tägige Lagerung im Normklima bei einer Temperatur von 20 ± 2 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 65 ± 5 %.

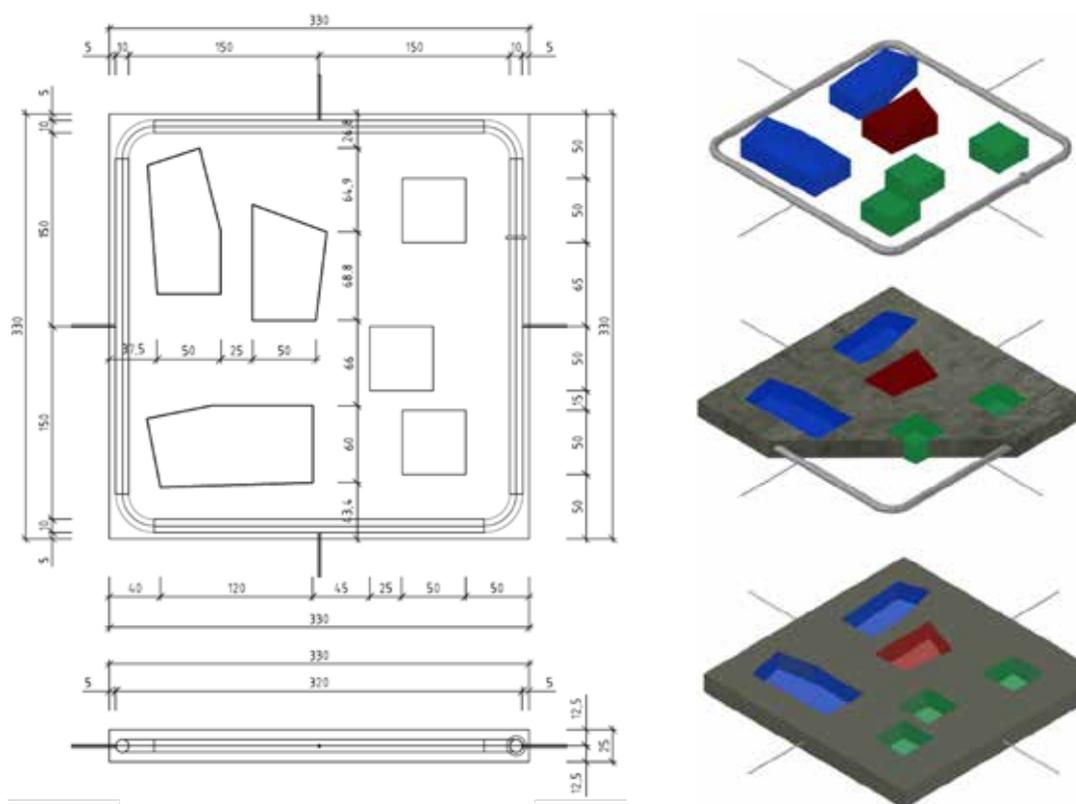


Abb. 11: Schematische Darstellung des für die Laboruntersuchungen entwickelten Referenzprobekörpers.

4.3 Elektrochemische Realkalisierung der Referenzprobekörper

Bevor eine Realkalisierung der „frischen“ Referenzprobekörper erfolgen konnte, wurden diese zunächst in einer Carbonatisierungskammer (1 % CO₂, 65 % RH, 20 ± 2 °C) einer beschleunigten Carbonatisierung unterzogen (künstlich gealtert). Die Probekörper wurden bis zur Depassivierung der Bewehrung dort gelagert. Dieser Zeitpunkt wurde über das Halbzellpotential mit einer Ag/AgCl-Referenzelektrode bestimmt. Als Grenzwert für den aktiven Zustand der Bewehrung (beginnende Korrosion) wurde ein Halbzellpotential < -250 mV vs. Ag/AgCl gewählt. Die Lagerungsdauer bis zur Depassivierung der Bewehrung betrug circa drei Wochen. Anschließend erfolgte die Realkali-

sierung der Probekörper durch Lagerung in einer 1 M Na₂CO₃-Lösung, wobei die Oberfläche des Betonglaskörpers mit einem TiO₂-Gitter (Anode) bedeckt war (Abb. 10). Anode und Kathode (Bewehrung) wurden mit einer Spannungsquelle verbunden und Stromdichten von 1 bzw. 2 A/m² für 14 Tage eingestellt. Während der Realkalisierung wurde das Halbzellpotential mit einer Ag/AgCl-Referenzelektrode (gesättigte KCl-Lösung) an 15 verschiedenen Stellen an der Oberfläche der Probekörper gemessen²². Die Dauer der Realkalisierung wurde entsprechend der in der Literatur²³ gegebenen Empfehlungen gewählt.

4.4 Einfluss der Stromdichte

Die Abbildung 12 zeigt den Einfluss der Stromdichte während der Realkalisierung auf die Repassivierung der Stahlbewehrung. Stromdichten von 1 A/m² und 2 A/m² wurden für die Repassivierung untersucht. Das Halbzellpotential erreichte einen stabilen Wert von circa -200 mV vs. Ag/AgCl für beide Stromdichten nach vergleichbaren Zeiten. Mietz²⁴ bestimmte die Tiefe der Realkalisierung an zylindrischen Probekörpern als eine Funktion der Stromdichte und ermittelte dabei Realkalisierungstiefen von 5-6 mm für Stromdichten von 1 A/

m² und 5 A/m² für eine Dauer der Realkalisierung von 14 Tagen. Die Realkalisierungsfront in der Übergangszone zwischen Bewehrungsstahl und Beton ist in der von Mietz²⁵ durchgeführten Untersuchung proportional zur verwendeten Stromdichte. Dies bedeutet für Betondickglasfenster mit einer Betonüberdeckung von 5 mm, wie sie in dieser Untersuchung verwendet wurden, dass die während der Realkalisierung verwendete Stromdichte keinen wesentlichen Einfluss auf die Prozessdauer und die Qualität der Passivierung der Stahlbewehrung hat.

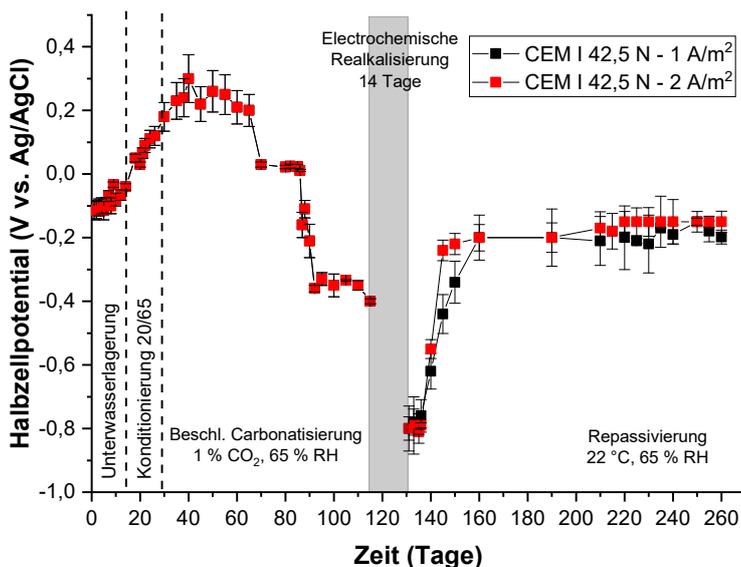


Abb. 12: Ergebnisse der elektrochemischen Realkalisierung für verschiedene Stromdichten.

²² EFC Working Party 11 (1998)

²³ Mietz 1995, Tong et al. 2012, Ribeiro et al. 2013.

²⁴ Mietz 1995.

²⁵ Mietz 1995.

4.5 Wirksamkeit bei mehrmaliger Realkalisierung

Auch die Durchführbarkeit und Wirksamkeit mehrmaliger Realkalisierungen am selben Betonbauteil wurde an Referenzprobekörpern untersucht (Abb. 13). Die Untersuchungen wurden in einer Doppelbestimmung durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit des Verfahrens grob abzuschätzen. Die Versuche wurden entsprechend der in Abbildung 13 genannten Arbeitsschritte durchgeführt.

Die Abbildung 14 belegt die Machbarkeit und Wirksamkeit der wiederholten elektrochemischen Realkalisierung der künstlich carbonatisierten Probekörper. Das gemessene Halbzellpotential nach erfolgter zweiter Realkalisierung zeigt die

Repassivierung der Stahlbewehrung an. Das Halbzellpotential (~ -250 mV vs. Ag/AgCl) ist nach der zweiten Realkalisierung im passiven Zustand im Vergleich zur ersten Realkalisierung (~ -200 mV vs. Ag/AgCl) leicht reduziert. Vermutlich ist dies auf die Änderung der Na^+ -Ionenkonzentration – und indirekt einer pH-Wert Änderung aufgrund der Freisetzung von OH^- -Ionen (kathodische Reaktion) an der Bewehrungsoberfläche zur Kompensation der Na^+ -Ionen – zurückzuführen. Die Verweildauer der Probe bis zur Repassivierung der Stahlbewehrung ist beim 2. Zyklus der Realkalisierung mit 75-80 d länger als bei der Erstrealkalisierung (30-40 d).

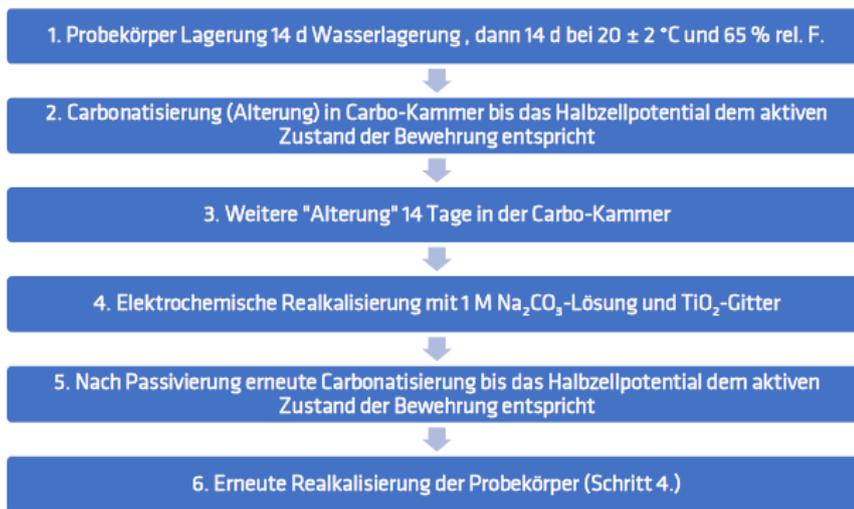


Abb. 13: Ablaufschema der mehrmaligen Realkalisierung.

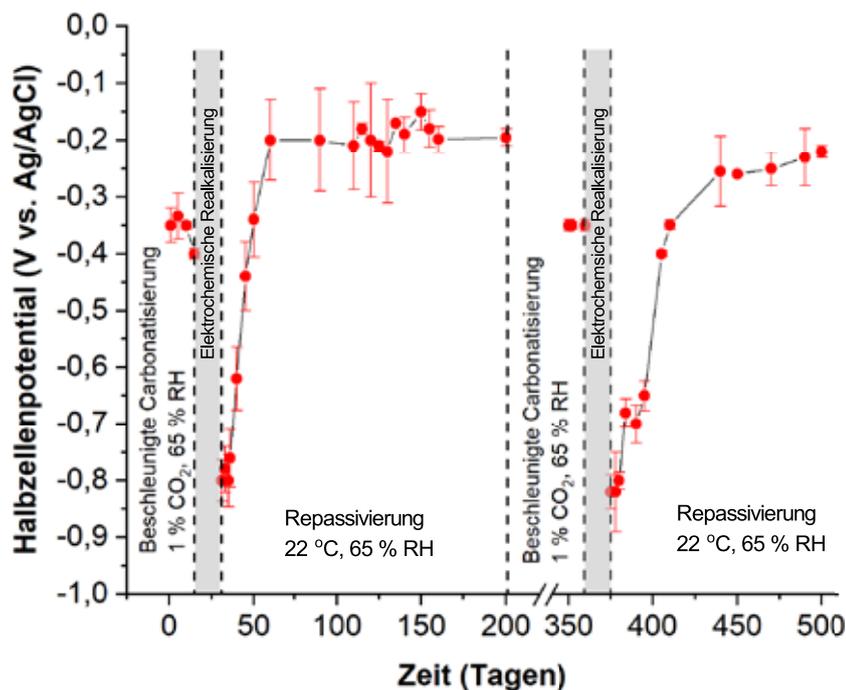


Abb. 14: Wirksamkeit einer mehrfachen Realkalisierung der carbonatisierten Probekörper. Die für den Zeitraum vor der elektrochemischen Realkalisierung dargestellten Werte entsprechen der unter Punkt 3 genannten zusätzlichen zweiwöchigen Lagerung der Prüfkörper in einer Kammer mit erhöhter CO_2 Konzentration (1% CO_2 , 65% RH, 20 ± 2 °C).

4.6 Verwendung von Zellulosebandagen für die Anwendung auf der Baustelle

Die Anwendbarkeit der entwickelten Realkalisierungsmethode an eingebauten Fenstern in vertikaler Position wurde mit den bereits genannten Parametern unter der Verwendung von Na_2CO_3 -getränkter mikro-fibrillierter Zellulose (Weidmann Fiber Technology, Schweiz) als Elektrolytträger untersucht. Die Untersuchungen wurden an Mörtelprismen ($40 \times 40 \times 160 \text{ mm}$) unter Verwendung einer Mörtelmischung aus Zement (CEM I 42,5 N); w/z-Wert 0.6 bei einem Mischungsverhältnis von Sand zu Zement von 3:1 unternommen. Ziel der Untersuchungen war es, Möglichkeiten für eine elektrochemische Realkalisierung auf der Baustelle zu untersuchen, so dass ein Ausbau von Betondickglasfenstern der Kaiser-Wilhelm-Gedächtniskirche bei fehlenden sonstigen Schäden (Rissen und Abplatzungen) vermieden werden kann, oder bei gegebenenfalls notwendigen Wiederholungen der Realkalisierung ein Ausbau nicht erforderlich ist.

In Anlehnung an das in Abschnitt 4.3 beschriebene Versuchsprogramm wurden die hergestellten Probekörper einer beschleunigten Carbonatisierung

(1 % CO_2 , 65 % RH, $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) unterzogen, bis das Halbzellpotential der eingebetteten Stahlbewehrung korrodierender Bewehrung im aktiven Zustand entsprach. Nach einer Lagerung von ca. zwei Wochen in der Carbonatisierungskammer wurden die Probekörper einer elektrochemischen Realkalisierung unterzogen. Während dieser Zeit wurde die Zellosose täglich für eine Stunde mit 1 M Na_2CO_3 Lösung getränkt. Nach 14-tägiger Realkalisierung wurde das Halbzellpotential mit einer Ag/AgCl Referenzelektrode (gesättigte KCl Lösung) gemessen.

Die in Abbildung 15 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass eine Repassivierung (Halbzellpotential $\sim -200 \text{ mV}$ vs. Ag/AgCl) der Stahlbewehrung unter Verwendung der Kompressen möglich ist. Die Versuche mit Na_2CO_3 getränkter mikro-fibrillierter Zellulose haben gezeigt, dass eine erfolgreiche Realkalisierung auch an vertikalen Flächen erfolgen kann, wenn die Zellulose als Speichermedium für die erforderliche Elektrolytlösung (1 M Na_2CO_3) verwendet wird.

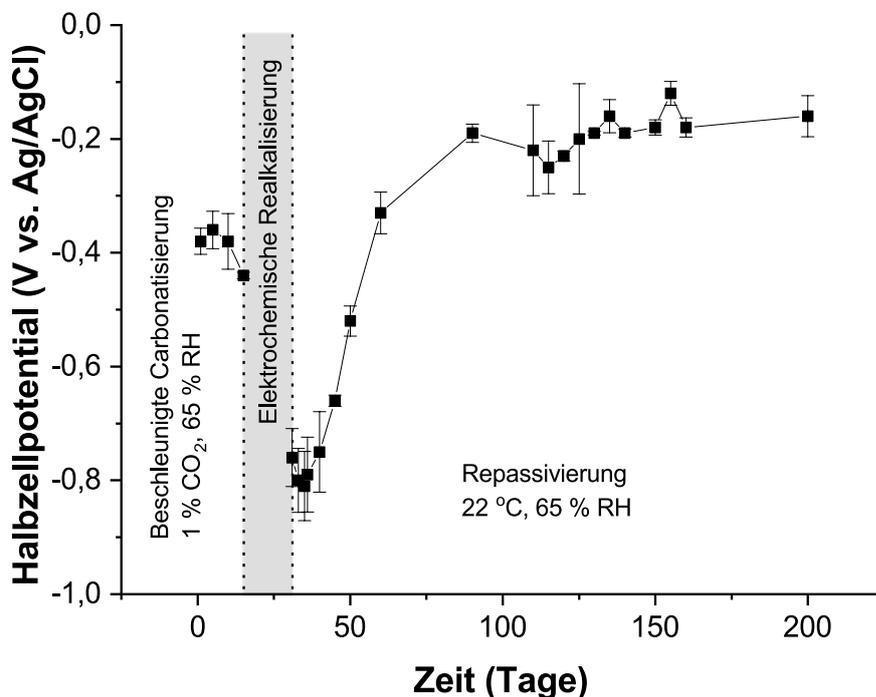


Abb. 15: Ergebnisse der an den mit Na_2CO_3 getränkter mikro-fibrillierter Zellulose versehenen Probekörpern gemessenen Halbzellpotentiale, CEM I 42,5 N²⁶.

²⁶ CEM I 42,5 N ist ein Portlandzement der Festigkeitsklasse 42,5 N. Hier steht die Zahl 42,5 für eine bestimmte Zementfestigkeitsklasse, die die Festigkeitsentwicklung von Normalzementen nach 28 Tagen allgemein beurteilt. Der zusätzliche Buchstabe N kennzeichnet ihn als Zement mit normaler Festigkeitsentwicklung in der frühen Phase der Aushärtung.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass eine Realkalisierung eine wirksame Methode zum Schutz der Bewehrung und zum Erhalt der Betondickglasfenster darstellt. Sie ist im Hinblick auf den Erhalt des originalen Zementmörtels eine ideale Vorgehensweise.

Da sich das realkalisierte Material ähnlich verhält wie ein „neuer“ Mörtel, ist jedoch mit einer erneuten Carbonatisierung zu rechnen, die jedoch mehrere Jahre (~ 10-15 Jahre) in Anspruch nehmen wird. Die Forschung an den Musterelementen hat jedoch gezeigt, dass auch eine mehrmalige Realkalisierung

vorgenommen werden kann und so ein dauerhafter Schutz der Bewehrung möglich wird. Die montierten Elektroden und die Verwendung von Baumwollkompressen ermöglichen die Realkalisierung der Fenster auch im eingebauten Zustand, so dass diese ähnlich wie ein Korrosionsschutzanstrich bei Stahl bei Bedarf wiederholt werden kann. Die aus der Kaiser-Wilhelm-Gedächtniskirche entnommenen Elemente werden zum jetzigen Zeitpunkt im Labor der BAM einer elektrochemischen Realkalisierung entsprechend der im Projekt entwickelten Methode unterzogen.

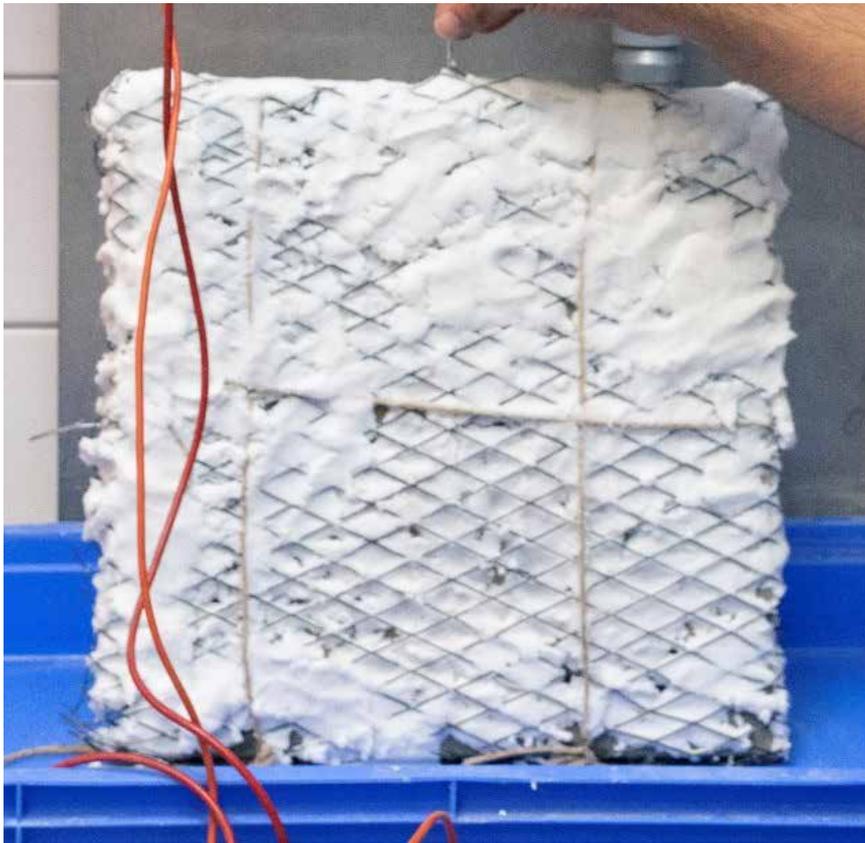


Abb. 16: Prinzipieller vertikaler Realkalisierungsaufbau mit Titangitteranode und Zellulosekompresse.

5. Fazit für die geplante Instandsetzung des Glockenturms der Kaiser-Wilhelm Gedächtniskirche

Die vorgestellten Fragestellungen und die im ZIM-Forschungsvorhaben „Entwicklung eines Produktes zur Realkalisierung von historischen Betondickglasfenstern - BeGlaReAl“ gelieferten Lösungen stellen eine geeignete Methode für die Instandsetzung von noch wenig geschädigten Betondickglasfenstern dar. Im Hinblick auf den Korrosionszustand der Bewehrung, den Zustand des Einbettungsmörtels (Risse und Festigkeit) und der Unversehrtheit der Gläser ist über ein Bewertungsschema eine Aussage bzgl. der sinnvollen Umsetzbarkeit der Maßnahme zu treffen. Im Fall der Kaiser-Wilhelm-Gedächtniskirche ist die Kleinteiligkeit der in die Betonwaben eingesetzten Dickglasfenster „Fluch und Segen“ zugleich. Es kann für jedes Einzelfenster die Entscheidung individuell getroffen werden. Da die Randbereiche der Fenster jedoch durch die Kittfuge überdeckt werden, ist ein Ausbau aller Fenster nach heutigem Kenntnisstand für eine dauerhafte Instandsetzung unverzichtbar. So kann dann, bezogen auf den Turm, in 5.000 Einzelbetrachtungen die zielführende

Instandsetzungsvariante verwendet werden. Dies lässt sich dann auch auf die 11.800 Betonglaselemente des Kirchenschiffs übertragen, jedoch unter Würdigung der veränderten Einbausituation. Die Glasoberflächen zeigten sich auch nach 60 Jahren fast unverändert und nach Reinigung erscheinen sie wieder im ursprünglichen Glanz der Oberflächen (Abbildung 17).

Eine Realkalisierung der Einbettungsmörtel kann mehrmals erfolgen, so dass die Schutzwirkung für die Bewehrung für lange Zeiträume gewährleistet werden kann. Welchen Mehrwert die Reinigung der Dickglasfenster in Verbindung mit der Überarbeitung der Wabenelemente für das Erscheinungsbild dieses weltbekannten Denkmals bedeutet, lässt sich bei Betrachtung der gereinigten Elemente erahnen. Die strahlend blauen Betondickglasfenster in den fast weißen, mit Quarzsplitt-Waschbeton-Oberfläche versehenen Betonwaben müssen 1961 einen überwältigenden Anblick geboten haben.



Abb. 17: Glasoberflächen vor (links) und nach Reinigung (rechts).

Literatur

- K. Adamczyk, M. Prémont-Schwarz, D. Pines, E. Pins, and E. T. J. Nibbering, Real-time observation of carbonic acid formation in aqueous solutions. *Science* 2009, 18:326(5960), 1690–1694.
- D. J. Anstice, C. L. Page, and M. M. Page, The pore solution phase of carbonated cement pastes. *Cem. Concr. Res.*, 2005, 35(2), 377–383.
- L. Black, C. Breen, J. Yarwood, K. Garbev, P. Stemmermann, and B. Gasharova, Structural features of C-S-H(I) and its carbonation in air-A Raman spectroscopic study. Part II: Carbonated phases. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, 90(3), 908–917.
- K. De Vis, *The Consolidation of Architectural Glass and Dalle de Verre; Assessment of Selected Adhesives*, Thesis, University of Antwerp, 2014.
- EFC Working Party 11, *Electrochemical rehabilitation methods for reinforced concrete structures: A state of the art report*, IOM Communications Ltd., Institute of Materials, 1998.
- E. Eiermann, *Konstruktionspläne Plan 177 Fertigteile Aussenwand Kirche -Turm 06.07.1960*.
- G. W. Groves, D. I. Rodway, and I. G. Richardson, The carbonation of hardened cement pastes. *Adv. Cem. Res.*, 1990, 3(11), 117–125.
- A. Morandau, M. Thiéry, and P. Dangla, Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties. *Cem. Concr. Res.*, 2014, 56, 153–170.
- J. Mietz, *Electrochemical realkalisation for rehabilitation of reinforced concrete structures*. *Mater. Corros.*, 1995, 46(9), 527–533.
- A. Morandau, M. Thiéry, and P. Dangla, Impact of accelerated carbonation on OPC cement paste blended with fly ash. *Cem. Concr. Res.*, 2015, 67, 226–236.
- P. H. L. C. Ribeiro, G. R. Meira, P. R. R. Ferreira, and N. Perazzo, *Electrochemical realkalisation of carbonated concretes-Influence of material characteristics and thickness of concrete reinforcement cover*. *Constr. Build. Mater.*, 2013, 40, 280–290.
- Ch. Sander, H.-C. Kühne, M. Ünal, M. Kleine, A. Köhler, V. Kriesten, *Betondickglasfenster – Schadensmechanismen und Instandsetzungsprinzipien zur Erhaltung*. *Restauro* 7/2011, 48–53.
- Schlussrechnung Turm-Linde Betr.: *Neubau Kaiser-Wilhelm Gedächtniskirche, Einbau der Betonglä-ser* Auftrag Nr. 34 Berlin 03.11.1960 Rechnung Nr. 448 Titel I/2.1/XII.
- Technische Regel *Instandhaltung von Betonbauwerken, Teil 1 – Anwendungsbereich und Planung der Instandhaltung*, Deutsches Institut für Bautechnik, Berlin 2020.
- Technische Regel *Instandhaltung von Betonbauwerken, Teil 2 – Merkmale von Produkten oder Systemen für die Instandsetzung und Regelungen für deren Verwendung*, Deutsches Institut für Bautechnik, Berlin 2020.
- Y. Tong, V. Bouteiller, E. Marie-Victoire, and S. Joiret, Efficiency investigations of electrochemical realkalisation treatment applied to carbonated reinforced concrete - Part 1: Sacrificial anode process. *Cem. Concr. Res.*, 2012, 42(1), 84–94.

Moderne Prüfmethode für die Radiografische Untersuchung an Gemälden der Alten Nationalgalerie Berlin

Stefan Hohendorf, Kristina Mösl, Kerstin Krainer, Bernhard Redmer, Marcel Grunwald, Anja Waske

Einleitung

Radiografische Untersuchungen an Materialien und Bauteilen sind seit nahezu hundert Jahren fester Bestandteil der Forschungs- und Prüfungstätigkeiten der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in Berlin.

Mit der Eingliederung der sogenannten Reichsröntgenstelle in die Vorgängerorganisation der BAM, das damalige Staatliche Materialprüfamt Berlin-Dahlem, im Jahre 1936 wurde die Bedeutung

der Zerstörungsfreien Prüfung (ZfP) mit Röntgen- und ionisierender Strahlung für sicherheitsrelevante Fragestellungen unterstrichen.

Heute befasst sich der Fachbereich 8.3 „Radiologische Verfahren“ neben Forschung, Entwicklung und Prüfung auf dem Gebiet der Röntgenbildgebung auch mit Fragestellungen im Bereich der Kunst- und Kulturgutanalyse.

1. Einführung in die Methodik

1.1 Prinzip der Röntgenradiographie

Das Prinzip der Röntgenradiographie, welche im Jahre 1895 von Wilhelm Conrad Röntgen entdeckt wurde, beruht darauf, dass Materialien die Röntgenstrahlen, die sie durchdringen, in unterschiedlicher Weise abschwächen.¹ So absorbieren beispielsweise Werkstoffe, die das „schwere“ Element Blei² enthalten, Röntgenstrahlen sehr stark, so dass diese auch als Abschirmmaterial Verwendung finden können. Sogenannte „leichte“ Elemente mit niedriger Ordnungszahl lassen die Röntgenstrahlung ohne signifikante Abschwächung passieren. Da Röntgenstrahlung zudem fotografische Filme³ schwärzt, kann dieser Effekt zur Bilderzeugung genutzt werden. Es entsteht eine kontrastreiche Aufnahme, in der durchstrahlte Bereiche mit hoher Dichte und Elementen hoher Ordnungszahlen hell, andere Bereiche mit geringer Dichte und Elementen niedriger Ordnungszahlen dunkel erscheinen.⁴ In dem entstehenden Summationsbild werden alle Strukturen, die mit der Röntgenstrahlung wech-

selwirken, in eine Ebene abgebildet. Dies kann bei der Untersuchung von dreidimensionalen Objekten zu Unsicherheiten bei der Interpretation führen, da Informationen aus unterschiedlichen Tiefen des Objektes überlagert werden. Daher sei an dieser Stelle auf die dreidimensionale Computertomographie hingewiesen.⁵ Für die Untersuchung von Gemälden, die im Wesentlichen eine flächige, zweidimensionale Ausrichtung im Raum besitzen, eignet sich das Verfahren der Radiographie jedoch hervorragend⁶.

Röntgenanalytische Verfahren bilden einen wichtigen Bestandteil bei der materialwissenschaftlichen Charakterisierung von Kunst- und Kulturgut. Neben der hier explizit vorgestellten Radiographie zählen weitere bildgebende Verfahren wie die Computertomographie oder, seit kürzerer Zeit, die Röntgenfluoreszenzanalyse zur Erstellung von Elementverteilungsbildern⁷ dazu.

¹ CEM Wolfschmidt 1995.

² Das Element Blei besitzt die Ordnungszahl 82.

³ Heutzutage werden anstelle von Röntgenfilmen überwiegend digitale Speichermedien verwendet.

⁴ Die Absorption der Röntgenstrahlung ist unter anderem abhängig von der Schichtdicke des durchstrahlten Materials, sie ändert sich linear mit der Dichte und sie steigt proportional zur dritten Potenz der Ordnungszahl des durchstrahlten Elements.

⁵ Buzug 2002.

⁶ Tum 2005.

⁷ Die Röntgenfluoreszenzanalyse ist die klassische Methode zur Elementbestimmung. Wurden in früheren Zeiten eher Einzelmessungen an repräsentativen Messstellen durchgeführt, werden diese durch die Einführung des Portalscanners für die Erstellung von Elementverteilungsbildern verwendet. Die Röntgenfluoreszenzanalyse stellt damit ein komplementäres Verfahren zur Neutronenautoradiografie dar, welches vielfach bei der Untersuchung von Gemälden Verwendung gefunden hat (vergl.: http://www.helmholtz-berlin.de/zentrum/beispiele-wissenschaft/kultur/gemaelde/index_de.html).

1.2 Röntgenradiographie als mobiles Untersuchungsverfahren

Das mobile Einsatzteam der BAM ist in der Lage, auch außerhalb der Strahlenschutzlabors der BAM Untersuchungen mit ionisierender Strahlung durchzuführen (siehe Abbildung 1). Dies ist für Kunst- und Kulturgüter, die teilweise ihre zugehörigen Museen und Galerien aus Versicherungsgründen nicht verlassen dürfen, von großem Vorteil. Die für Vor-Ort-Untersuchungen nötigen Strahlenschutzmaßnahmen werden durch den Fachbereich geprüft und umgesetzt. Dies beinhaltet die vorherige Anzeige der Prüfung bei der zuständigen Landesbehörde, den Strahlenschutz vor Ort durch geeignete Maßnahmen sowie auch die Dosimetrie der vor Ort tätigen Mitarbeiter. Dabei wird sichergestellt, dass zu keiner Zeit eine Gefährdung für Besucher*innen oder Mitarbeiter*innen der Einrichtungen besteht. Von Röntgenstrahlung geht im Regelfall keine Gefährdung für die Untersuchungsobjekte aus (z.B. Gemälde, Skulpturen, historische Artefakte), da sie grundsätzlich nur schwach mit Materie interagiert und ein Teil völlig ungehindert das Objekt

folien (engl. Imaging Plates) haben sich für diesen Anwendungsfall sehr gut bewährt. Röntgenfilme müssen nach der Belichtung zunächst chemisch entwickelt, mehrmals gewässert, fixiert, und getrocknet werden. Dies nimmt etwa 30 Minuten in Anspruch. Mit einer Entwicklermaschine kann dieser Prozess auf acht Minuten verkürzt werden. Leider sind Entwicklermaschinen nicht mobil, so dass dies nur unter Laborbedingungen funktionieren würde. Zusätzlich ist noch eine Digitalisierung des Röntgenfilms notwendig, um die Aufnahmen rechnergestützt weiterbearbeiten zu können.

Bei Speicherfolien liegt die Aufnahme schon nach drei Minuten digital vor. Die flexiblen Speicherfolien sind mit einer 0,1...0,3 mm dicken, sensitiven Schicht aus Bariumfluorid beschichtet, welches mit Europium-Atomen dotiert ist. Die Intensität der Röntgenstrahlung wird in dieser Schicht gespeichert, indem die Röntgenphotonen die Europium-Atome dazu anregen, ein Elektron freizusetzen, welches



Abb. 1: Vorbereitung eines Gemäldes für die Radiographie.

passiert. Diese große Durchdringungsfähigkeit ist die Grundlage für den „Röntgenblick“, mit dessen Hilfe wir in der hier vorgestellten Arbeit drei Gemälde der Alten Nationalgalerie bzw. der Stiftung Preussischer Schlösser und Gärten näher untersucht haben.

Für die radiografische Untersuchung von Gemälden wird, wie schon seit Jahrzehnten, der klassische Röntgenfilm genutzt. Inzwischen gibt es hierfür aber auch digitale Alternativen. Die sog. Speicher-

später im Auslesevorgang unter Einfluss von Laserlicht rekombiniert.

Beim Auslesevorgang (siehe Abbildung 2) wird die Folie zeilenweise mit einem niederenergetischen Laser mit möglichen Wellenlängen zwischen 500 und 700 nm abgetastet, dies entspricht grünem bis rotem Laserlicht. Mittels eines Photomultipliers oder einer Fotodiode wird die äquivalente Photolumineszenz jedes Bildpunktes bzw. Pixels erfasst, digitalisiert und als diskreter Wert gespeichert. Die

verwendeten Speicherfolien haben eine Auflösung von 7040 x 8560 Pixel, bei einer Pixelgröße von 50 µm. Jeder Bildpunkt kann einen Grauwert von maximal 14 Bit annehmen, die später auf 16 Bit skaliert werden. Somit kann jeder Bildpunkt der Speicherfolie 65.535 unterschiedliche Graustufen annehmen.

Die genutzten Speicherfolien (Imaging Plates) bieten eine Auflösung von 7.040 x 8.560 Pixel bei einer Pixelgröße von 50µm, und 65535 Graustufen (16 Bit). Die Einzelaufnahmen liegen nach dem Belichten und Auslesen sofort in digitaler Form vor und können weiterbearbeitet und zusammengefügt werden. Hierbei werden sehr schnell große Datenmengen erzeugt.

Die Speicherfolien⁸ sind nach dem Ausleseprozess wieder verwendbar. Die Abmessungen der hier vorgestellten Gemälde sind größer als die physischen Dimensionen der Speicherfolien (42 cm x 35 cm), so dass mithilfe eines geeigneten Gestells das Bild „gerastert“ und anschließend aus Einzelaufnah-

men zusammengesetzt werden musste. Durch die kegelförmige Ausbreitung der Röntgenstrahlung von der Quelle aus ist zudem eine geometrische Vergrößerung des gesamten Gemäldes oder bestimmter interessanter Teilbereiche möglich.

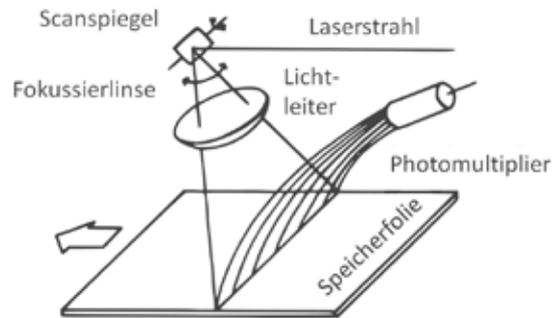


Abb. 2: Funktionsprinzip einer Speicherfolie [nach Sonada]⁹. Die belichtete Speicherfolie wird ausgelesen, indem sie von einem Laserstrahl abgetastet wird. Das durch den Laserstrahl ausgelöste Lumineszenzsignal wird mit Hilfe eines Photomultipliers registriert.

2 Auswahl einiger Fallstudien

2.1 Der Watzmann von Caspar David Friedrich¹⁰

Caspar David Friedrich (1774 - 1840) zählt zu den bedeutendsten Künstlern der deutschen Frühromantik. Seine einzigartige Landschaftsmalerei ist ein gleichermaßen realistisches wie auch religiös / spirituell aufgeladenes Abbild der Natur.

Eines seiner bekanntesten Werke, *Der Watzmann*, mit den Abmessungen 136 x 170 cm wurde 2017 mit 26 Aufnahmen digital durchstrahlt. Die Einzelaufnahmen wurden im Folgenden zu einer Großaufnahme mit 20.000 x 15.704 Pixel und 3 GB Dateigröße zusammengesetzt.

In der Durchstrahlungsaufnahme konnten Schäden der Leinwand und der Malschicht sichtbar gemacht werden. Diese Befunde zu Kunsttechnologie und Erhaltungszustand des Werkes stellen wichtige Grundlagen für die Erforschung für Friedrichs Arbeitsprozess sowie für die Erstellung von Restaurierungskonzepten.

Bemerkenswert ist, dass Friedrich den *Watzmann* nie selbst besucht und in seiner natürlichen Schönheit gesehen hat. Sein Gemälde basiert auf den Skizzen

einer seiner Schüler und wurde mit weiteren Motiven etwa aus dem Harzgebirge kombiniert.



Der Watzmann,
Caspar David Friedrich,
1824/25, F.V. 317
Nationalgalerie, Staatliche Museen zu Berlin;
Leihgabe der DekaBank



Radiographische Untersuchung des *Watzmann*

⁸ Sonoda 1983.

⁹ Sonoda 1983.

¹⁰ Aufgrund rechtlicher Vorgaben ist es leider nicht möglich, Originalabbildungen zu zeigen, daher sei auf die entsprechenden QR-Codes verwiesen.

2.2 Das *Portrait der Henriette Caroline von Carlowitz* von Anton Graff.

Der Schweizer Künstler und spätere sächsische Hofmaler Anton Graff (1736 - 1813) war zu seiner Zeit ein sehr gefragter Portraitmaler. Von ihm stammen die Bildnisse vieler bekannter Persönlichkeiten seiner Zeit, unter ihnen Friedrich der Große, Friedrich Schiller und Gotthold Ephraim Lessing.

Das in Abbildung 3 gezeigte *Portrait der Henriette Caroline von Carlowitz*, mit den Maßen 84,5 x 60 cm, entstand 1772 und wurde ebenfalls 2017 durch die Mitarbeiter der BAM radiografisch untersucht. Das Durchstrahlungsbild mit einer Auflösung von 16.284 x 20.126 Pixel machte frühere Kittungen und Retuschen im Kopfbereich sichtbar. Auch Beschädigungen in der Leinwand ließen sich auf diese Weise lokalisieren, denn rückseitig war das originale Gewebe durch eine Doublierung und eine Hinterspannung verdeckt. Die Erkenntnisse decken sich mit einer umfassenden restauratorisch-kunsttechnologischen Untersuchung, die in den Jahren 2018/19 durchgeführt wurde¹¹.

Henriette von Carlowitz war zur Zeit der Bildentstehung etwa 21 Jahre alt. Beim Vergleich des Ge-

mäldes mit der Röntgenaufnahme gewinnt man den Eindruck, dass ihre Augen in der Radiografie die Blickrichtung ändern. Tatsächlich konnten durch Mikroskopuntersuchungen und eine Infrarotreflektographie die Bildbereiche ermittelt werden, in denen der Künstler während des Malprozesses geringfügige Änderungen vorgenommen hat: durch eine leichte Drehung der Schulter, das spätere Hinzufügen ihres linken Ohrings und das Verändern der Augenform hat Henriette von Carlowitz nun eine andere Körperhaltung. Diese kleinen Korrekturen, die eine frontale Hinwendung zum Betrachter zur Folge hatten, sind erst durch die Röntgenaufnahme offensichtlich geworden. Außerdem scheint es, als verschwinde im Röntgenbild plötzlich Henriettes Lächeln. Ursache hierfür sind die verwendeten Farbstoffe in der Mundpartie, bei denen es sich um organische Farbstoffe handelt. Chemisch gesehen bestehen diese aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff – also Elementen mit niedriger Ordnungszahl – absorbieren die Röntgenstrahlung deshalb kaum und zeichnen sich daher auch nicht in der Röntgenaufnahme ab.



Abb. 3:

Henriette Caroline von Carlowitz,
Anton Graff, 1772,
Alte Nationalgalerie
SMB, SPK,
© Staatliche Museen
zu Berlin,
Nationalgalerie,
Schenkung
Christoph Müller,
Foto: Kerstin Krainer.
Überblendung mit korrespondie-
render Radiographie

2.3 Der Vater von Linda Kögel

Im Rahmen der Sonderausstellung "Kampf um Sichtbarkeit: Künstlerinnen der Nationalgalerie vor 1919", wurden 2019 einige Gemälde von verschiedenen Künstlerinnen radiografisch untersucht.

Linda Kögel, die neben Käthe Kollwitz eine der prägendsten Künstlerinnen des Münchner Künstlerinnen-Vereins war, porträtierte 1895 ihren Vater Rudolf Kögel, etwa ein Jahr vor seinem Tod (siehe Abbildung 4).

In der Röntgenaufnahme des 111 x 81 cm großen Gemäldes (siehe Abbildung 5) offenbarte sich, dass es auf einer wiederverwendeten Leinwand gemalt wurde. Unter der sichtbaren Malschicht kamen großflächige Abschabungen des vorhergehenden

Gemäldes zum Vorschein. Für die Gesamtaufnahme waren neun Einzelaufnahmen notwendig. Das zusammengesetzte Röntgenbild ist 1 GB groß und hat eine Auflösung von 17.766 x 24.767 Pixel.



Abb. 4
Der Vater, Linda Kögel um 1895, Inv.-Nr. A II 584, Nationalgalerie, Staatliche Museen zu Berlin
Aufnahme: Andeas Kilger.



Abb. 5
Der Vater, Linda Kögel, um 1895, A II 584 zugehörige Radiographie

3 Schluss

Nach Abschluss der radiografischen Aufnahmen und weiteren Untersuchungen mit komplementären Methoden folgte die Auswertung der Bilder durch die Restauratorinnen der Alten Nationalgalerie. Die Röntgenaufnahmen dienen in diesem Fall nicht der Echtheitsprüfung der Gemälde, sondern stellen zusammen mit den anderen verwendeten Untersuchungsmethoden eine Entscheidungshilfe für die anschließende Restaurierung dar. Außerdem dokumentieren sie den Zustand der Gemälde und liefern wertvolle Hinweise zu Entstehungsprozess und Arbeitsweise der KünstlerInnen.

Durch die radiografische Untersuchung können u.a. die Konstruktion von Bildträger und Keilrahmen, spezifische textiltechnische Merkmale des Bildträgers oder Pentimenti – also Kompositionsänderungen durch den Künstler während des Malprozesses -, festgestellt werden. Auch Kittungen und Retuschen früherer Restaurierungen, Malschichtfehlstellen, Alterscraquelée oder Übermalungen sind häufig guterkennbar. Über das Absorptionsverhalten bestimmter Pigmente können auch Rückschlüsse auf die Entstehungszeit einiger Gemälde gezogen werden. Auf diese Art gibt ein Gemälde unter dem „Röntgenblick“ manches kleine und große Geheimnis preis, das für die Kulturgutforschung spannende Beiträge liefert.

Literatur

T. M. Buzug, Einführung in die Computertomographie. Mathematisch-physikalische Grundlagen der Bildrekonstruktion. Springer Verlag Berlin, 2002.

M. Sonoda, M. Takano, J. Miyahara, H. Kato, "Computed Radiography Utilizing Scanning Laser Stimulated Luminescence", Radiology 148, 1983: 883-838.

J. Tum, A. Middleton, and J. Lang, Radiography of Cultural Material, Routledge 2005, ISBN 9780750663472

G. Wolfschmidt (Hrsg.), Röntgenstrahlen: Entdeckung, Wirkung, Anwendung. Zum 100. Jubiläum der Entdeckung der X-Strahlen. Deutsches Museum, München 1995.

Verzeichnis der Autorinnen und Autoren

Dr. Ana Buzanich

BAM, FB 6.3, Richard-Willstätter-Straße 11, 12489 Berlin

Marcel Grunwald

BAM, FB 8.3, Unter den Eichen 87, 12205 Berlin

Dipl.-Geol. Andre Gardei

BAM, FB 7.1, Unter den Eichen 87, 12205 Berlin

Prof. Dr. Anna A. Gorbushina

BAM, Abteilung 4, Unter den Eichen 87, 12205 Berlin

Prof. Dr. Oliver Hahn

BAM, FB 4.5, Unter den Eichen 44-46, 12203 Berlin; sowie Centre for the Study of Manuscript Cultures, Universität Hamburg, Warburgstraße 26, 20354 Hamburg

Dipl.-Ing. Stefan Hohendorf

BAM, FB 8.3, Unter den Eichen 87, 12205 Berlin

Dipl.-GeoPhys. Markus Hübner

GGU Gesellschaft für Geophysikalische Untersuchungen GmbH Geophysik / zerstörungsfreie Prüfung, Ettlinger Str. 51, 76137 Karlsruhe

Dr. Götz Hüsken

BAM FB 7.4, Unter den Eichen 87, 12205 Berlin

Dipl.-Rest. Kerstin Krainer

Alte Nationalgalerie, Staatliche Museen zu Berlin, Stiftung Preußischer Kulturbesitz, Bodestraße, 10178 Berlin

Dr. Hans-Carsten Kühne

BAM, FB 7.4, Unter den Eichen 87, 12205 Berlin

Dipl.-Rest. Kristina Mösl

Alte Nationalgalerie, Staatliche Museen zu Berlin, Stiftung Preußischer Kulturbesitz, Bodestraße, 10178 Berlin

Dr. Urs Müller

BAM, FB 7.1, Unter den Eichen 87, 12205 Berlin

Dr. Shishir Mundra

BAM, FB 7.4, Unter den Eichen 87, 12205 Berlin

Dipl.-Ing. Steffen Obermann, MA

adb büro für architektur, denkmalpflege und bauforschung ewerien und obermann, Emser Straße 40/41, 10719 Berlin-Wilmersdorf

Prof. Dr. Ulrich Panne

BAM, Präsident, Unter den Eichen 87, 12205 Berlin

Dr. Gabriele Patitz

IGP Ingenieurbüro, Alter Brauhof 11, 76137 Karlsruhe

Dipl.-Ing. Stephan Pirskawetz

BAM, FB 7.1, Unter den Eichen 87, 12205 Berlin

Prof. Dr. Ira Rabin

BAM, FB 4.5, Unter den Eichen 44-46, 12203 Berlin; sowie Centre for the Study of Manuscript Cultures, Universität Hamburg, Warburgstraße 26, 20354 Hamburg

Dr. Martin Radtke

BAM, FB 6.3, Richard-Willstätter-Straße 11, 12489 Berlin

Dipl.-Ing. Bernhard Redmer

BAM, FB 8.3, Unter den Eichen 87, 12205 Berlin

Uwe Reinholz

BAM, FB 6.3, Richard-Willstätter-Straße 11, 12489 Berlin

York Rieffel

Landesdenkmalamt Berlin, Altes Stadthaus, Klosterstraße 47, 10179 Berlin

Dr. Andreas Rogge

BAM, Abteilung 7, Unter den Eichen 87, 12205 Berlin

Christoph Sander

Glasmalerei Peters Studios GmbH, Am Hilligenbusch 23 - 27, 33098 Paderborn

Dr. Anja Waske

BAM, FB 8.3, Unter den Eichen 87, 12205 Berlin

Dr. Frank Weise

BAM, FB 7.1, Unter den Eichen 87, 12205 Berlin

