

Grit Zimmermann

Schadensbilder und Konservierungsmethoden archäologischer Lederfunde

Im Thüringischen Landesamt für Archäologie und Denkmalpflege (TLAD) in Weimar wird bei der Restaurierung von Objekten neben allen anderen Materialgruppen auch Leder von archäologischen Grabungen bearbeitet. Verschiedene Umstände der [Lagerung im Boden](#) können zur Erhaltung von archäologischem Leder führen. Das Spektrum der Lederfunde reicht von dunklen Bodenverfärbungen, verkohlten Resten, mineralisierten Fragmenten im Kontakt zu korrodierenden Metallen bis zu Funden aus stets trockenem oder nassem Milieu. Im Thüringer Raum wird hauptsächlich Nassleder und [mineralisiertes Leder](#) geborgen.

Nassleder

Die Beschaffenheit des Bodens spielt bei der Erhaltung des Leders eine sehr große Rolle. „Alkalische Böden führen durch Entgerbung, Hydrolyse und Verseifung der Fette zur schnellen Zerstörung. Auch eine sandige Umgebung ist wegen ihrer hohen Wasser- und Luftdurchlässigkeit ungeeignet“ ([Trommer 2005](#), S. 76-77).

Besonders günstige Bedingungen bieten Standorte, bei denen das Leder unter Luftabschluss in einem feuchten, schwach sauren (pH < 5,0) Bodenmilieu gelagert ist. Diese Umgebung wirkt konservierend bzw. ruft sekundäre Gerbefeffekte hervor. In Thüringen handelt es sich hierbei hauptsächlich um Lederfunde aus Kloaken und Abfallgruben von Stadtgrabungen.

Schon bei der Bergung ist grundsätzlich bei allen organischen Materialien die Objektfeuchte zu bewahren. Das Nassleder wird deshalb während der Grabung in PE-Beutel verpackt und kommt so in die Restaurierungswerkstatt. Falls die Objekte nicht gleich weiterbearbeitet werden können, gibt es im Landesamt die Möglichkeit, diese zunächst einzufrieren ([Abb. 1](#)).

Der erste Schritt der Bearbeitung ist die vorsichtige Reinigung des Leders. Entsprechend seines Erhaltungszustandes erfolgt die Behandlung mit Wasser, weichen Bürsten und Pinseln ([Abb. 2](#)). Dann schließt sich eine sogenannte chemische Reinigung an.

Während der Lagerung im Boden werden Mineralien in das Leder eingeschwemmt. Unter anderem reichern sich auch Eisenverbindungen an, die durch Reaktion mit den Gerbstoffen das Leder verschwärzen ([Wiesner 2009](#), S.42-43). Deshalb wird das archäologische Nassleder im TLDA mit Komplexon III (pH 5) behandelt, um die Eisenverbindungen aus dem Leder zu entfernen und die Flexibilität zu erhöhen. Diese Art der Vorbehandlung ist jedoch umstritten, da sie z. T. entgerbend wirkt. Sie kann auch zu einem partiellen Kollagenabbau führen ([Trommer 2008](#), S. 45). Nach der Behandlung wird das Leder im Wasserbad neutralisiert.



Abbildung 1: Leder im aufgetauten Zustand vor der Reinigung. Foto: G. Zimmermann



Abbildung 2: Reinigung mit Wasser und weicher Bürste. Foto: G. Zimmermann



[Abbildung 3](#) und [Abbildung 4](#): Leder nach der Reinigung, Tränkung und Trocknung – Fragmente eines mittelalterlichen Schuhs. Fotos: G. Zimmermann



Der nächste Schritt ist die Tränkung des Leders mit Polyethylenglykol (PEG) 400 20% in Wasser im Vakuum und die anschließende Vakuumgefrieretrocknung. PEG 400 ist ein niedermolekulares, nicht flüchtiges, hygroskopisches Konservierungsmittel, das die Feuchtigkeit im Leder erhält. Das Leder bleibt geschmeidig, stabil und flexibel. Zudem bietet es während des Gefrierens Schutz vor der zerstörerischen Wirkung der Eiskristalle ([Wiesner 2009](#), S. 39).

Nach der Tränkung erfolgt die Vorbereitung für die Vakuumgefrieretrocknung, die Objekte werden bei -25 Grad für etwa 24 Stunden eingefroren, erst dann kommt das Leder in die Gefrieretrockenanlage ([Abb. 3](#) und [Abb. 4](#)). Bei der Vakuumgefrieretrocknung wird die physikalische Eigenschaft von Eis zu sublimieren genutzt, d. h. ein direkter Phasenübergang von fest zu gasförmig. Die Gefrieretrocknung ist ein scheinbar schonender Prozess, der strukturerhaltend wirkt. Würde das Wasser aus dem abgebauten Leder einfach so verdampfen, führt dies zum Zellkollaps ([Wiesner 2009](#), S. 67-68).

Frau Wiesner hat in ihrer Diplomarbeit Untersuchungen zur Konservierung von archäologischem Nassleder mit PEG durchgeführt. Diese verdeutlichen, dass für das Verständnis und die Optimierung der Konservierung sowie der Trocknung von archäologischem Nassleder weitere Studien notwendig sind. Viele Fragen sind noch ungeklärt. Die Konservierungsmethode im TLAD ist sicher noch optimierbar, aber es wurden in den letzten 20 Jahren damit gute Ergebnisse erzielt. Vor allem können umfangreiche Lederfunde relativ schnell und gut konserviert werden. Dadurch ist es möglich, die so stabilisierten Funde eingehend zu untersuchen, zu dokumentieren und nach der Restaurierung auszustellen oder zu magazinieren ([Zink 2008](#), S. 99).

Mineralisiertes Leder

Wenn Leder, vor allem zusammen mit eisenhaltigen Objekten, in den Boden gelangt, kann an den Berührungspunkten des Metalls und des benachbart liegenden Leders eine dauerhafte Materialkombination entstehen.

Die löslichen Metallsalze wandern unter Feuchteeinwirkung in das Leder und durchdringen es. Während der Bodenlagerung kommt es zu einer chemischen Verbindung der Materialien, dabei wird das Leder abgebaut. Dieser Vorgang wird auch als [Mineralisierung](#) bezeichnet und kann bis zu einer vollständigen Ersetzung des organischen Materials führen ([Mitschke 2001](#), S. 29-30).

Die Übergänge von der Erhaltung des organischen Bestandes durch Metallsalze bis zur vollständigen Mineralisierung des Leders sind fließend. Die Substanz kann so stark abgebaut werden, dass die Lederstruktur kaum noch erkennbar ist. Die anhaftenden Lederreste sind oft derart vergangen, dass die Bestimmung der Tierart anhand der typischen Poren gar nicht möglich ist ([Mitschke 2001](#), S. 15). Oder das Leder ist auf Eisengegenständen nur noch als

pulverige gelbe oder kompakte braune Zone erhalten, die schwer unter dem Auflichtmikroskop von den Eisenoxiden zu unterscheiden ist ([Fischer 1997](#), S. 48).

Bei der restauratorischen Bearbeitung eines mittelalterlichen Klappmessers aus Sondershausen ([Abb. 5](#), [Abb. 6](#), [Abb. 7](#)) wurden weite Teile der Korrosionsschichten abgenommen. Dabei zeichneten sich auf der gesamten Fläche auf beiden Seiten des Messers



Abbildung 5: Im Block geborgenes Messer mit anhaftenden organischen Resten. Foto: G. Zimmermann

Lederstrukturen ab. Aus diesem Grund wurde die mechanische Behandlung abgebrochen und es erfolgte eine weitere Behandlung mit Komplexon III (pH 5).

Komplexon greift Metalle nicht an, ist aber in der Lage, diese aus ihren Verbindungen herauszulösen. Das heißt, die Korrosionsprodukte werden entfernt, ohne das Metall anzugreifen. Durch die Behandlung von mineralisierten Objekten mit Komplexon können zunächst die oben aufliegenden Verbindungen gelöst werden, während die darunterliegenden festeren erhalten bleiben. Diese stabileren Verbindungen bewahren noch die ursprüngliche Form des Objektes. An dieser Stelle sollte jedoch die Behandlung abgebrochen werden, da eine Weiterbehandlung zur Auflösung der festeren Verbindungen und damit zur Vernichtung des Objektes führen würde. Komplexon III ist ein hervorragendes Mittel für archäologische Objekte, „die man auf Grund ihres überaus diffizilen Zustandes überhaupt nicht oder unzureichend zu behandeln wagt“ ([Farke 1992](#), S.176/177).

Als konservierende Maßnahme wurde früher bei solchen Objekten Paraloid B72 eingesetzt. Paraloid B 72 ist ein EMA Copolymer (Ethyl-Methacrylat) und wird seit Jahrzehnten in der Restaurierung verwendet. Es gilt als das meistgeprüfte und stabilste Harz, welches für die Konservierung eingesetzt wird.

Sondershausen, IN: 07/166-321



[Abbildung 6](#) und [Abbildung 7](#): Mittelalterliches Klappmesser vor und nach der Konservierung.
Fotos: G. Zimmermann

Sondershausen, IN: 07/166-321



Für die Konservierung von Metallen, an denen organische Reste haften, wird dieses Harz im TLAD nicht mehr angewendet. Gute Verpackung und optimale Aufbewahrungsbedingungen können das Objekt ebenfalls schützen. Ein Grund ist, dass die Reversibilität des Harzes bei solch komplizierten Objekten zu kritisch ist. Ein Herauslösen würde immer mit einem Materialverlust einhergehen. Des Weiteren ist nicht klar, welche Möglichkeiten der Untersuchung es von mineralisierten organischen Resten in der Zukunft geben wird. Eine alte Konservierung könnte hierbei hinderlich sein.

Seifenbildung

Bei der Rückführung von schon konservierten Lederobjekten von der Runneburg (Weißensee) in das TLAD konnten bei einer ersten Sichtung weiße Beläge auf dem Leder festgestellt werden ([Abb. 8](#) und [Abb. 9](#)). Zunächst wurde vermutet, dass es sich um Schimmel handelt. Bei der Untersuchung mit dem Auflichtmikroskop konnte man sehen, dass diese Beläge von puderiger bis wachsig-fettiger Konsistenz sind und ihre Farbigkeit von weiß bis gelblich reicht.

Diese Lederfunde wurden 1989 aus einem Brunnen geborgen und von der damaligen Restauratorin in einem Zeitraum von ungefähr einem Jahr restauriert. Da es zu diesem Zeitpunkt in der Restaurierungswerkstatt noch keine Vakuumgefrier-trockenanlage gab und PEG für die Lederkonservierung noch keine Rolle spielte, wurden herkömmliche Konservierungsmethoden mit einer Emulsion aus Fetten, Ölen und Wachsen angewendet.

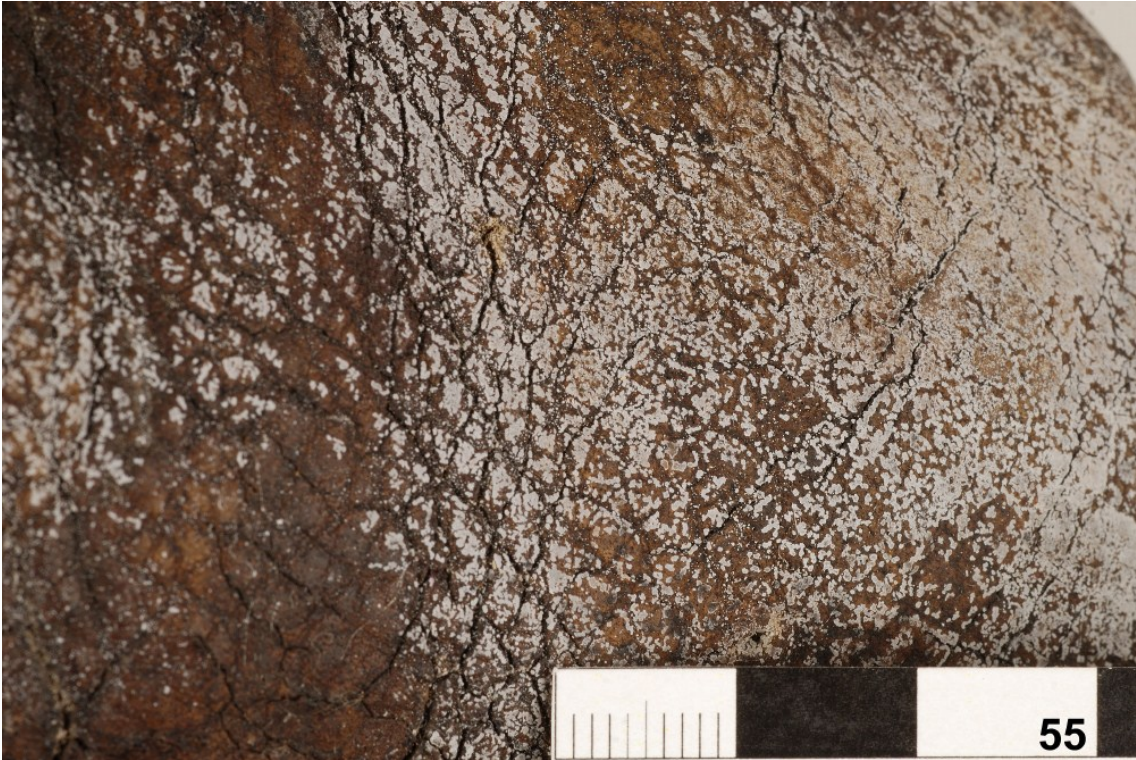
Wie wir jetzt wissen, zeigen diese Konservierungsmittel in Langzeituntersuchungen keine zufriedenstellenden Ergebnisse, da ein Gleichgewicht zwischen Fett und Feuchtigkeitsgehalt im Leder bestehen muss. Fetten bewirkt einen Feuchtigkeitsverlust, sodass die Fasern beim Trocknen kollabieren, austrocknen, schrumpfen und brechen. Zudem sind die aus Ammoniumoleaten und anderen gesättigten und ungesättigten Fettsäuren bestehenden Konservierungsmittel elektrolytempfindlich, sodass sich mit dem Calcium aus dem Leitungswasser (Waschen der Funde) oder dem Leder (aus dem Boden eingelagertes Calcium) selbst Calciumseifen bilden können. Die Beläge auf dem Leder wurden mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) analysiert. An den Stellen, wo die Beläge sehr stark sind, konnte signifikant eine höhere Konzentration von Calcium nachgewiesen werden. Dies ist jedoch noch kein eindeutiger Nachweis dafür, dass es sich um Calciumseifen handelt.

Endgültig kann das nur über die Bestimmung der Fettsäuren erfolgen. Damit ist jedoch nicht klar, ob die Fettsäuren, die an der Bildung der Calciumseifenbelege beteiligt waren, von einem Fett stammen, das zum Zeitpunkt der Ausgrabung bereits im Leder gewesen sein muss oder vom verwendeten Konservierungsmittel.

Dazu wären noch andere Analysen notwendig. In der Restaurierungsdokumentation werden jedoch beim Ausgangszustand keine wachsartigen Auflagerungen erwähnt, sodass nicht wirklich vorstellbar ist, dass die weißen Ausblühungen vom Konservierungsmittel stammen.



[Abbildung 8](#) und [Abbildung 9](#): Bereits konserviertes Schuhoberleder mit weißen Belägen.
Fotos: G. Zimmermann





[Abbildung 10](#) und [Abbildung 11](#): Schuhoberleder nach der Entfernung der weißen Beläge mit Siedegrenzbenzin. Fotos: G. Zimmermann



Hervorragende Gleitwirkung und hohe Verteilbarkeit, die Fähigkeit, zu hydrophobieren, zu stabilisieren und zu konservieren sind wie bei den meisten Metallseifen die wichtigsten Eigenschaften von Calciumseifen. Weiterhin besitzen sie eine geringe Löslichkeit und einen hohen Schmelzpunkt. Diese Eigenschaften bilden die Grundlage mit allen daraus resultierenden Problemen für und gegen eine Restaurierung ([Zink 2011](#), S. 42).

Das Erscheinungsbild der Objekte und die Eigenschaften von Calciumseifen, die zur Folge haben, dass das Leder wasserabweisend, also zu trocken ist, sprechen für eine Beseitigung der Beläge. Gabriele Zink beschreibt in ihrer Diplomarbeit das Problem der Calciumseifenbildung und deren Beseitigung. Sie führte verschiedene Versuche mit wässrigen Tensidlösungen bzw. mit Lösungsmitteln durch. Alle Versuche führten zu einem mehr oder weniger negativen Ergebnis. Calciumseifen sind kaum löslich.

[G. Zink \(2011\)](#) entschied sich auf Grund ihrer Versuchsergebnisse für eine Reinigung in zwei Schritten. Die Calciumseifen und der größte Teil der darunter liegenden Fettschicht wurden durch Schaben mit einem Skalpell und anschließendem Absaugen mechanisch abgetragen. Die auf der Narbenoberfläche verbliebenen Reste der Fettschicht konnten dann durch das Abrollen mit einem lösungsmittelgetränktem Wattebausch (Siedegrenzbenzin 140/200) angelöst und größtenteils entfernt werden ([Abb. 10](#)).

Da die weißen Beläge bei dem Leder aus Weißensee nicht so intensiv waren, konnte auf das Abtragen mit dem Skalpell verzichtet und nur mit dem Siedegrenzbenzin gearbeitet werden. Die Beseitigung war unproblematisch, das Siedegrenzbenzin verdampfte rückstandslos, es trat auch keine Quellung oder Schrumpfung bzw. Verformung des behandelten Leders auf. Teilweise ist die Narbenstruktur wieder sehr gut zu erkennen ([Abb. 11](#)).

Literatur

[Farke, H. \(1992\)](#): Einsatz von Komplexon in der Textilkonservierung, in: Arbeitsblätter für Restauratoren, 2, S. 176–178.

[Fischer, A. \(1997\)](#): Reste von organischen Materialien an Bodenfunden aus Metall. Identifizierung und Erhaltung für die archäologische Forschung, Stuttgart: Institut für Museumskunde (Institut für Museumskunde an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, 13).

[Mitschke, S. \(2001\)](#): Zur Erfassung und Auswertung archäologischer Textilien an korrodiertem Metall. Eine Studie zu ausgewählten Funden aus dem Gräberfeld von Eltville, Rheingau-Taunus-Kreis (5.-8. Jh. n. Chr.), Marburg: Philipps-Univ. (Kleine Schriften aus dem Vorgeschichtlichen Seminar Marburg / Universität).

[Trommer, B. \(2005\)](#): Die Kollagenmatrix archäologischer Funde im Vergleich zu künstlich gealterten Ledermustern historischer Gerbverfahren. Verfügbar unter: <http://www.qucosa.de/fileadmin/data/qucosa/documents/2112/Werkstoffwissenschaft/TrommerBernhard923047.pdf> (Zugriff: 30.07.2012, zuletzt aktualisiert: 07.02.2005).

[Trommer, B. \(2008\)](#): Archäologisches Leder. Herkunft, Gerbstoffe, Technologien, Alterungs- und Abbauverhalten, Saarbrücken: Müller.

[Wiesner, I. M. \(2009\)](#): Archäologisches Nassleder. Untersuchungen zur Konservierung mit Polyethylenglykol, München: Siegl (Weisse Reihe am Institut für Museumskunde an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, 25).

[Zink, G. \(2008\)](#): Gar kein alter Schuh. Die Konservierung und Restaurierung von archäologischen organischen Materialien bei der Stiftung Schleswig-Holsteinische Landesmuseen Schloß Gottdorf, in: Archäologische Nachrichten aus Schleswig-Holstein, 14, S. 98-101.

[Zink, G. \(2011\)](#): Die Konservierung von archäologischem Nassleder. Das Problem der Calciumseifenbildung und ihre Beseitigung, in: Restauro, 117, 1, S. 40–49.

Autorin

Grit Zimmermann
Thüringisches Landesamt
für Archäologie und Denkmalpflege (TLAD)
Humboldtstr. 11
99423 Weimar
grit.zimmermann@tlda.thueringen.de