

Die tibetischen Buchdeckel der Bayerischen Staatsbibliothek München.
Kunsttechnologische Untersuchung zur Identifizierung
der verwendeten Materialien

Bachelorarbeit

Studiengang Restaurierung, Kunsttechnologie und Konservierungswissenschaft
Technische Universität München

von

Simon Mindermann

Abgabetermin:

04. August 2014

1. Prüfer:

Dr. Thorsten Allscher

2. Prüfer:

Prof. Erwin Emmerling

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Bachelor's Thesis selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Alle Stellen, die dem Wortlaut oder dem Sinne nach anderen Texten entnommen sind, wurden unter Angabe der Quellen (einschließlich des World Wide Web und anderer elektronischer Text- und Datensammlungen) und nach den üblichen Regeln des wissenschaftlichen Zitierens nachgewiesen. Dies gilt auch für Zeichnungen, bildliche Darstellungen, Skizzen, Tabellen und dergleichen. Mir ist bewusst, dass wahrheitswidrige Angaben als Täuschungsversuch behandelt werden und dass bei einem Täuschungsverdacht sämtliche Verfahren der Plagiatserkennung angewandt werden können.

Freising, den 3. August 2014

Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Dr. Thorsten Allscher und Frau Dr. Irmhild Schäfer, sowie allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern vom Institut für Buch- und Handschriftenrestaurierung der Bayerischen Staatsbibliothek München. Außerdem Herrn Prof. Erwin Emmerling und den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Lehrstuhls für Restaurierung, Kunsttechnologie und Konservierungswissenschaft der Technischen Universität München. Besonders danke ich auch der Archäologischen Staatssammlung München, deren mobiles Röntgenfluoreszenzgerät ich für diese Arbeit verwenden durfte.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Bachelorarbeit wurden erstmals zerstörungsfreie Untersuchungen an den tibetischen Buchdeckeln der Bayerischen Staatsbibliothek München (BSB) durchgeführt. Zur Anwendung kamen mobile Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), sowie Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR). Nach einer Zusammenfassung der Funktionsweisen beider Verfahren werden Möglichkeiten und Grenzen erörtert. Die Besonderheiten der FTIR-Reflexions-Spektroskopie werden dargelegt, die aufgrund des gerichteten Anteils der Reflexion andere Möglichkeiten und Einschränkungen besitzen als herkömmliche Transmissionsmessungen. Die Kombination von RFA und FTIR wurde in Versuchsmessungen erprobt, bevor eine exemplarische Analyse zweier Buchdeckeln, Cod.sanscr. 423 und Cod.tibet. 631, erfolgte. Mit Hilfe der RFA wurde die elementare Zusammensetzung der Malschicht analysiert, wodurch einige Pigmente identifiziert werden konnten. Durch die FTIR-Spektren konnten die Ergebnisse präzisiert und erweitert werden, wobei an Cod.sanscr. 423 zahlreiche Pigmente genau bestimmt werden konnten. Einschränkungen der Techniken zeigten sich bei der Analyse von Cod.tibet 631, dessen glänzender Überzug eine Untersuchung der Farbmittel durch FTIR verhinderte. Dennoch konnten einige Pigmente identifiziert werden, wobei durch die Detektion von Titanweiß bewiesen werden konnte, dass die Malerei der Deckelinnenseite deutlich jüngeren Datums ist (20. Jahrhundert), als die beschnitzte Außenseite (17./18. Jahrhundert). In der Diskussion werden die gewonnenen Erfahrungen für die anstehende Analyse weiterer Buchdeckel der BSB zusammengefasst. Es konnte gezeigt werden, dass die zerstörungsfreie Untersuchung an den tibetischen Buchdeckeln mit den angewendeten Verfahren gute Ergebnisse liefern kann. Voraussetzung dafür sind geeignete Oberflächen und eine genaue Auswahl und Untersuchung der Messbereiche. Als besonders hilfreich bei der Interpretation stellten sich Referenzmessungen heraus. Das Hinzuziehen weiterer Analysemethoden (RAMAN, UV/VIS) wäre sinnvoll, um die Ergebnisse abzusichern.

Abstract

This Bachelor's Thesis presents the first attempt of non-destructive analysis on tibetan bookcovers of the Bayerische Staatsbibliothek München (BSB). Fourier-transform-infrared-spectroscopy (FTIR) in reflection mode and portable x-ray fluorescence analysis (pXRF) were applied to identify inorganic and organic compounds in two selected bookcovers (Cod.sanscr. 423 and Cod.tibet. 631). The functionality of both methods is described in theory before chances and limitations, especially concerning reflectance-mode FTIR are summarized. Spectral distortions caused by specular reflection necessitate a different approach to spectral interpretation, compared with transmission-mode FTIR. The combination of pXRF and FTIR is tested via mockups, followed by the exemplary analysis of two bookcases. Some inorganic pigments could be identified directly via pXRF. Uncertain outcomings were then specified and checked by reflectance-mode FTIR. The analysis of Cod.tibet. 631 revealed the limits of both techniques. The thick glossy varnish inhibited the use of FTIR and the combination of various pigments and paint layers complicated the interpretation of the elemental analysis. However the detection of TiO_2 as white pigment proved that the inside of the bookcover dates to the 20th century while the carved outside is dated 17th/18th century. In the discussion the results are summarized with regards to the upcoming analysis of other bookcovers of the BSB. This Bachelor's Thesis shows that the analysis of tibetan bookcovers by means of pXRF and reflection-mode-FTIR can lead to good results if the points of measurement are chosen with care and the surface-properties are appropriate. The usefulness of reference spectra to check the outcomings is especially pointed out. Additional non-destructive techniques (e. g. RAMAN, UV/VIS-spectroscopy) could further improve the number and liability of the identifications.

Inhalt

1	Einleitung	7
1.1	Bücher im tibetischen Buddhismus	7
1.2	Tibetische Buchdeckel	10
1.3	Stilistische Entwicklung und Datierung	11
1.4	Zerstörungsfreie Untersuchung der tibetischen Buchdeckel der BSB	12
2	Spektroskopische Untersuchungsverfahren.....	13
2.1	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).....	14
2.1.1	Röntgenfluoreszenz	14
2.1.2	Das Röntgenfluoreszenzspektrum	15
2.1.3	Tragbare Röntgenfluoreszenzspektrometer.....	17
2.1.4	Malschichtuntersuchungen mittels RFA	18
2.2	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)	19
2.2.1	Das IR-Spektrum	20
2.2.2	Interpretation von IR-Spektren.....	20
2.2.3	Messvarianten.....	23
2.3	Vorversuche an Probeaufstrichen.....	29
3	Exemplarische Analyse an tibetischen Buchdeckeln	32
3.1	Cod. sanscr 423	32
3.1.1	Grundierung und weiße Farbschicht	33
3.1.2	Schwarze Farbschichten	35
3.1.3	Rote und orange Farbschichten	36
3.1.4	Grüne und blaue Farbschichten	38
3.1.5	Vergoldung.....	43
3.1.6	Überzug	43
3.2	Untersuchung von Cod. tibet 631	45
3.2.1	Grün.....	48
3.2.2	Gelb	49
3.3	Einordnung der Ergebnisse	50
4	Diskussion	51
5	Literaturverzeichnis.....	54
6	Abbildungsverzeichnis	56
7	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen.....	56
8	Verzeichnis der verwendeten Geräte und Materialien	57

Anhang A: Kartierungen der Messpunkte

Anhang B: Unbearbeitete FTIR-Reflexionsspektren

1 Einleitung

1.1 Bücher im tibetischen Buddhismus

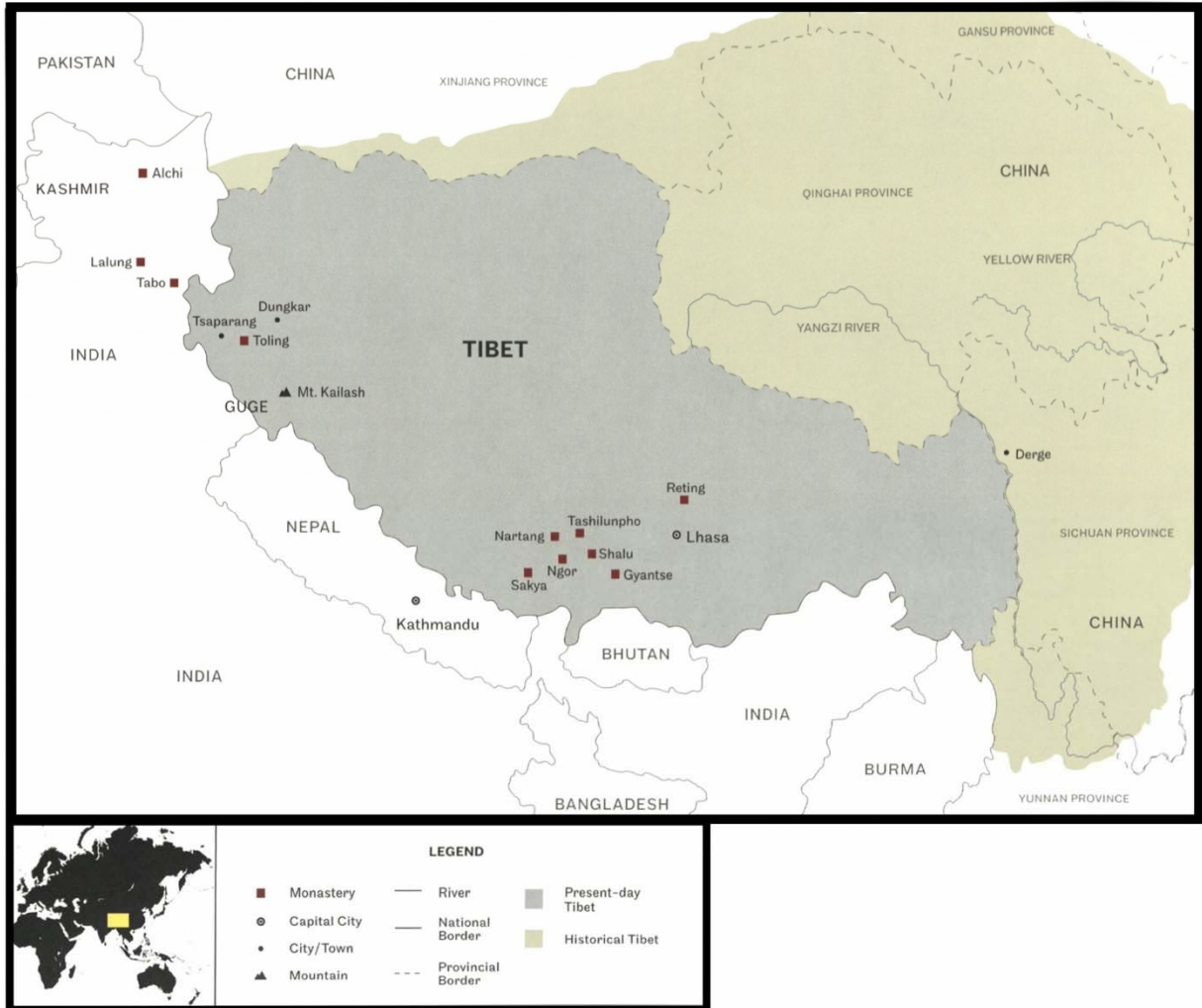


Abbildung 1: Lage Tibets in Zentralasien (SELIG BROWN (2012), S. 6)

Im 7. Jahrhundert begann die Ausbreitung des Buddhismus in Tibet, ausgehend von China und Indien. Kurz darauf wurde der Buddhismus zur tibetischen Staatsreligion erklärt und das erste Kloster (*Samye*, ca. 779 n. Chr.) gegründet. Der Überlieferung nach lud der tibetische König TRISONG DETSEN Ende des 8. Jahrhunderts einen indischen und einen chinesischen Mönch, die beide für ihre Auslegung des Buddhismus sprechen sollten. Der indische Mönch überzeugte den Herrscher und die weitere Entwicklung Tibets erfolgte in intensivem Austausch mit dem Nachbarland. Als der Buddhismus nach den muslimischen Feldzügen Ende des 12. Jahrhunderts in Indien verebbte, entwickelte sich Tibet unabhängig weiter und wurde zu einem kulturellen und intellektuellen Zentrum des buddhistischen Asiens.¹

¹ SINGER (1998), S. 3-6.



Abbildung 2: Bücher in tibetischen Klöstern, tibetische Handwerker bei der Herstellung von Buchdeckeln (FISCHER, Lhasa 1999)

Das erste Buch soll im Jahre 233 n. Chr. von Indien nach Tibet gelangt sein.² Doch erst als in Tibet, der Überlieferung nach 650 n. Chr., ein Alphabet eingeführt worden war, begann die systematische Sammlung, Übersetzung und Edition buddhistischer Texte in Tibet, die bis ins 20. Jahrhundert anhielt. Die heiligen Schriften, vor allem der *Kangyur* und der *Tengyur*, die den Kanon der buddhistischen Lehre enthalten, werden besonders verehrt. Der *Kangyur* enthält die tibetische Übersetzung der Worte Buddhas. Im *Tengyur* finden sich philosophische Schriften und Kommentare. Jedes Kloster besitzt jeweils mindestens eine Ausgabe, wobei eine vollständige Edition aus etwa 4500 Texten in 300 Bänden besteht.³ Zusammen mit unzähligen weiteren kanonischen Schriften häuften sich in den Klöstern große Mengen an Büchern an. Der Brite CHARLES ALFRED BELL, der Anfang des 20. Jahrhunderts in Tibet, Bhutan und Sikkim als englischer Diplomat tätig war berichtet, dass die Zerstörung einzelner Bände einer Edition der heiligen Schriften auch zur Folge haben konnte, dass nicht die Einzelbände ersetzt, sondern eine neue Gesamtedition geschaffen wurde. Die ausrangierten Bücher wurden nicht zerstört, sondern in eigenen Bereichen der Klöster eingelagert: "*There were ten to twenty thousand volumes in all, each in massive wooden covers, some of the covers being plain, others carved and inscribed with handsome gilt lettering. [...] Consequently they were not put to further work, but rest in peace against the lofty walls.*"⁴ Die Bücher, die die Lehren Buddhas enthalten, bedeuten für die Gläubigen eine Präsenz Buddhas selbst

² GRÖNBOLD (1991), S. 9.

³ SELIG BROWN (2012), S. 10.

⁴ Zit. n. SELIG BROWN (2012), S. 10.

und werden entsprechend verehrt. Die bloße Nähe zu den Büchern wirkt segenspendend. Die wertvollsten Bände, mit Goldschrift auf blau-schwarzem, mit Indigo gefärbtem Papier zwischen prachtvollen Buchdeckeln, stellen keine Gebrauchsliteratur dar, sondern dienen als „Behälter der Worte Buddhas“ und werden allenfalls in feierlichen Prozessionen präsentiert.⁵ Auch die Buchform wurde aus Indien übernommen. Während dort der Buchblock traditionell aus Palmblättern bestand, die zwischen hölzernen Buchdeckeln mit Hilfe von durch Bohrungen geführten Schnüren zusammengefasst wurden, war in Tibet Papier der wichtigste Beschreibstoff. Die rechteckige Form der Bücher wurde beibehalten, mit Papier konnten jedoch deutlich größere Formate erzielt werden. Der Buchblock wurde nicht gelocht, sondern in Tücher geschlagen und zwischen die Deckel gelegt.⁶

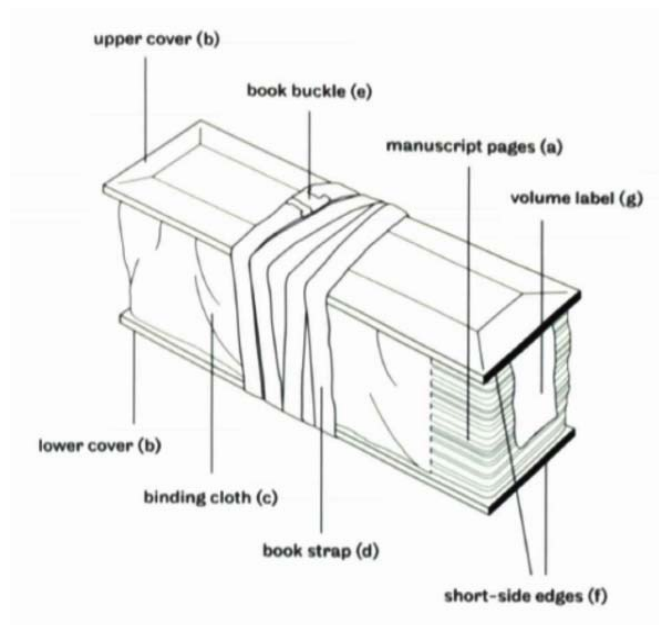


Abbildung 3: Aufbau eines tibetischen Buches (SELIG BROWN (2012), S. 13)

⁵ GRÖNBOLD (1991), S. 10.

⁶ SELIG BROWN (2012), S. 13–15.

1.2 Tibetische Buchdeckel



Abbildung 4: Außenseite von Cod.tibet. 631 (Tibet, 17./18. Jahrhundert)

Die Praxis, die Holzdeckel der Bücher mit Schnitzereien und Malerei zu verzieren, wurde ebenfalls aus Indien übernommen, in Tibet aber weit aufwändiger verfolgt. Die Bandbreite der Gestaltung reicht von einfachen, schmucklosen Brettern, über malerisch gestaltete, hin zu den reich beschnitzten und vergoldeten Deckeln der Prachthandschriften. Verzierungen befinden sich auf Außen-, Innen-, wie auch an den Schmalseiten, wobei die in den Regalen der Klöster sichtbare kurze Schmalseite besonders ausgezeichnet sein kann. Die Außenseiten der Deckel sind häufig leicht konvex gebildet und beschnitzt, die zum Buchblock gewandten Innenseiten flach und bemalt. Die Schnitzereien reichen von flachen, hin zu tief eingeschnittenen Reliefs. In der Regel wurde ein Rand stehen gelassen, über dessen Niveau die Schnitzereien nicht hinausgehen. Der größte Teil der Deckel besteht aus Holz. Bei einigen finden sich Beschläge mit getriebenen Blechen, oder Intarsien aus geschnitztem Elfenbein oder geprägten Tonplättchen. Zudem gibt es Stücke, bei denen die erste Seite des Textes in das Innenfeld des Deckels eingelassen ist.⁷ Die starkfarbigen Malereien sind flächig und stilisiert und zeigen, wie die plastischen Verzierungen, göttliche Wesen, aber auch nichtfigürliche Darstellungen wie Mandalas, oder verschlungenes Rankenwerk. Besondere Bedeutung kommt auch den Vergoldungen zu. Da der Wert der Gestaltung den Wert des Inhalts widerspiegeln soll, wurden die beschnitzten Seiten oft vollständig vergoldet. Tibetische Buchdeckel scheinen, bis auf einige wenige Beispiele, alle einzigartig in ihrer Gestaltung zu sein. Paare identischer Buchdeckel bilden absolute Ausnahmen.⁸

⁷ Z. B. Cod.tibet. 634 und 635 (GRÖNBOLD (1991), S. 136–139).

⁸ SELIG BROWN (2012), S. 19–26.



Abbildung 5: Innenseite von Cod.nepal 78 (Nepal, 2. Hälfte 17./Anfang 18. Jahrhundert)

Die Darstellungen der Götter, die alle für unterschiedliche Wege zur Erleuchtung stehen, zeigen die ganze Vielfalt des esoterischen Buddhismus. Je nach Rang und Funktion tragen sie mehrere Häupter und Armpaare. Von ikonographischer Bedeutung ist auch die Haltung von Körper und Händen und die Farben der Haut, der Nimben und Aureolen. Die Götter sitzen auf Thronen oder Lotusblüten und tragen meist mehrere Attribute. Die stilisierten Hintergründe und die streng symmetrische Reihung zeigen, dass sich die göttlichen Wesen in anderen Sphären als der des Meditierenden befinden. Für diesen dienen die Darstellungen als Hilfe auf dem Weg der Meditation, in der die Visualisierung der Gottheiten einen wichtigen Schritt darstellt.⁹

1.3 Stilistische Entwicklung und Datierung

Tibetische Kunst ist allgemein schwer datierbar. Über viele Jahrhunderte hinweg sind kaum stilistische Unterschiede festzustellen. Die Ikonographie der religiösen Kunst ist bis in die Details vorgeschrieben. Zeitgebundene oder künstlerische Vorlieben kommen höchstens in Hintergrundgestaltung, Dekoration und Ornamentik zum Ausdruck. Zwar gibt es Gruppen mit stilistischen Ähnlichkeiten, die zugeordneten Kunstwerke liegen aber teilweise Jahrhunderte auseinander, oder kommen aus unterschiedlichen Regionen Tibets oder der angrenzenden Länder. Auch die Zuordnung der Buchdeckel zu lokalen Schulen ist schwierig. Von den Künstlern, deren Namen nur selten überliefert sind, ist bekannt, dass sie in ganz Tibet Aufträge wahrgenommen haben und teilweise auch aus den Nachbarländern, vor allem Nepal, geholt wurden. Zusätzlich wechselten die Deckel häufig die Klöster, als Geschenke oder als Beutegut, weshalb eine Verbindung mit bestimmten Klöstern in der Regel nicht möglich ist. Da lange Wege über Kunsthandel und private Sammler zurückgelegt wurden, bevor die Deckel in westliche Museen und Sammlungen gelangen konnten, gibt es zu den meisten Deckeln keine Informationen über Herkunft und Kontext.

⁹ SINGER (1998), S. 9.



Abbildung 6: Innenseiten von Cod.sanscr. 423 (Nepal, ca. 19. Jahrhundert). Links oberer, rechts unterer Buchdeckel

Heute werden die Deckel hauptsächlich anhand der vorherrschenden Einflüsse und Vorbilder datiert. So sind z. B. die Deckel vom 11. bis zum 13. Jahrhundert streng an indische Vorbilder angelehnt. Später überwog eher der Einfluss der nepalesischen Kunst und ab dem 18. Jahrhundert zeigen viele Deckel eine Orientierung an China. Es ist allerdings zu beachten, dass es auch zu Vermischungen und Parallelitäten zwischen den Stilen kam. So zeigen einige Deckel auf Innen- und Außenseiten unterschiedliche stilistische Vorbilder. Es ist denkbar, dass hier den Wünschen der Stifter entsprochen wurde, deren Finanzierung die Voraussetzung für die Entstehung der kostbaren Buchdeckel war. Bei der intensiven Übersetzungs- und Kopiertätigkeit in den Klöstern scheint es zudem üblich gewesen zu sein, die älteren Buchdeckel zu kopieren, oder als Vorbilder zu verwenden.¹⁰ Nach Auskunft von GÜNTER GRÖNBOLD, werden für die Datierung der Buchdeckel fast immer die geschnitzten Verzierungen herangezogen. Die Malereien unterscheiden sich über mehrere Jahrhunderte hinweg kaum voneinander.¹¹

1.4 Zerstörungsfreie Untersuchung der tibetischen Buchdeckel der Bayerischen Staatsbibliothek München

Die Bayerische Staatsbibliothek München bewahrt eine große Sammlung tibetischer Buchdeckel mit mehr als 100 Exemplaren. Im Rahmen des DFG-geförderten Forschungsprojekts „*Erschließung und Digitalisierung von Einbänden als selbstständige Kunstobjekte*“ sollen Materialanalysen an tibetischen, wie auch an europäischen Buchdeckeln und Einbänden durchgeführt werden. Zur Vorbereitung des Projekts werden in der vorliegenden Arbeit eine Auswahl tibetischer Buchdeckel der BSB auf die zur Anwendung gekommenen Farb- und Bindemittel untersucht. Die Untersuchung erfolgt durch Kombination von Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) im Reflexionsmodus. Die elementare Zusammensetzung der Malschichten, die über die RFA bestimmt wird, kann durch FTIR mit Hinweisen zum molekularen Aufbau ergänzt werden, um vorhandene Farb- und Bindemittel zu identifizieren. Die Möglichkeiten und Grenzen werden zunächst theoretisch und anhand von Probemessungen erörtert, wobei besonders auf die zum Teil gravierenden Unterschiede von Reflexions-FTIR im Vergleich zur herkömmlichen Messung in Transmission eingegangen wird. Danach werden zwei Buchdeckel (Cod.sanscr. 423 und Cod.tibet. 631) exemplarisch analysiert und die Ergebnisse diskutiert.

¹⁰ SELIG BROWN (2012), S. 26–32.

¹¹ GRÖNBOLD, mündliche Mitteilung vom 09.07.2014.

2 Spektroskopische Untersuchungsverfahren

Spektroskopische Verfahren gehören zu den wichtigsten Methoden der modernen Materialanalytik. Die vermutlich erste Anwendung in der Untersuchung von Kunst- und Kulturgut wurde, nach BACCI, 1938-39 durch BARNES publiziert.¹² Heute gelten die Techniken als erprobt und zuverlässig, vor allem durch Kombination verschiedener Verfahren. Die Schwächen der einzelnen Methoden können so ausgeglichen werden.

Alle spektroskopischen Verfahren zeichnen die Interaktion von Strahlung eines bestimmten Wellenlängenbereichs mit Materie auf. Gemessen werden die Unterschiede der spektralen Zusammensetzung vor und nach der Absorption durch das Material. Je nach Energie der Strahlung absorbieren unterschiedliche Bestandteile der Atome oder Moleküle, die in den verschiedenen spektroskopischen Verfahren genutzt werden.

Tabelle 1: Wellenlängen und Energien der Photonen und durch Absorption angeregte Bestandteile der Moleküle (nach SKRABAL (2009), S. 31.)

Methode	Wellenlängen	Energien (kJ Mol⁻¹)	Molekülbestandteile
Röntgenstrahlung ¹³	0,02 – 2 nm	10 ⁶ – 10 ⁴	kernnahe Elektronen
Ultraviolett (UV)	200 – 420 nm	598 – 285	Valenzelektronen
Sichtbares Spektrum (Vis)	420 – 780 nm	285 – 153	Valenzelektronen
nahes Infrarot (NIR)	780 – 2500 nm	153 – 47,9	Bindungen
Infrarot (IR)	2,5 – 20 µm	47,9 – 5,98	Bindungen

So kann beispielsweise ultraviolette Strahlung den energetischen Zustand von kernfernen Valenzelektronen, die die molekularen Bindungen ausbilden beeinflussen, oder diese aufbrechen. Die deutlich energetischere, ionisierende Röntgenstrahlung ist in der Lage, kernnahe Elektronen aus ihren Orbitalen zu schleudern, was bei der RFA genutzt wird. Infrarotstrahlung, die im elektromagnetischen Spektrum an den langwelligen, roten Bereich des sichtbaren Lichtes anschließt (ca. 780nm - 500 µm), ist zu energiearm um eine Wirkung auf Elektronen auszuüben. IR-Strahlung wird an der Struktur des Moleküls absorbiert, indem sie Bindungswinkel und Abstände beeinflusst.¹⁴ Entsprechend erlaubt die IR-Spektroskopie Rückschlüsse auf die molekulare Struktur (Molekularspektroskopie), während beispielsweise die RFA Informationen über die elementare Zusammensetzung liefern kann (Atomspektroskopie). Durch

¹² BACCI ET AL. (2001), S. 322–323.

¹³ Wikipedia, Stichwort „Spektroskopie“.

¹⁴ DERRICK ET AL. (1999), S. 4–14.

die Kombination mehrerer atom- und molekularspektroskopischer Methoden können ausreichend Hinweise über Zusammensetzung und chemische Struktur des vorhandenen Materials gewonnen werden, um es zu identifizieren, oder auf eine enge Gruppe ähnlicher Substanzen einzugrenzen.

2.1 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

2.1.1 Röntgenfluoreszenz

Bei der RFA werden mit Hilfe von Röntgenstrahlung ($\lambda=1\text{pm} \dots 10\text{nm}$) Informationen über die elementare Zusammensetzung von Materie gewonnen. Anwendung findet der längerwellige Bereich des Röntgenspektrums von 10 bis 0,01nm. Ein Teil der Strahlung wird durch die Materie transmittiert, ein weiterer wird gestreut und erzeugt ein unspezifisches Grundrauschen, das als sogenannte *Bremsstrahlung* im RFA-Spektrum erscheint. Wenn die Energie der Strahlung ausreicht, die Bindungsenergie eines Elektrons der kernnahen Schalen zu überwinden, wird dieses aus seinem Orbital entfernt und das Atom ionisiert. Der Rückfall eines Elektrons einer kernferneren Schale auf die entstandene Leerstelle stabilisiert das Atom. Entsprechend der Energiedifferenz zwischen den Schalen wird dabei Energie frei, die in Form von Röntgenstrahlung abgegeben wird (photoelektrischer Ausgleich).

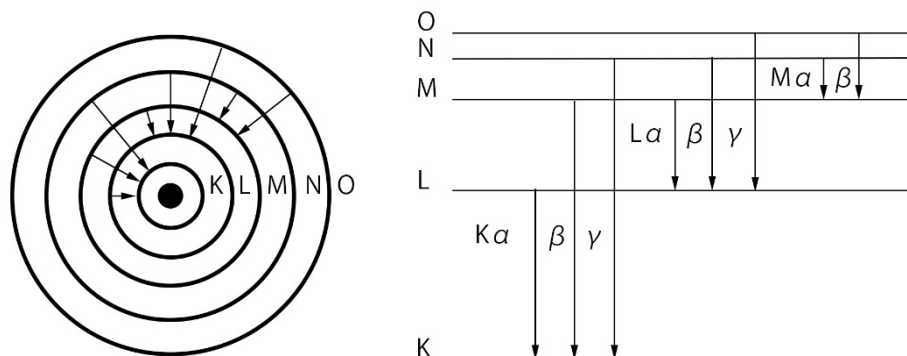


Abbildung 7: Mögliche Elektronenübergänge bei der RFA (nach MOENS et al. (2000), S. 58)

Zwischen den Schalen ist nur eine begrenzte Anzahl an Elektronenübergängen möglich, wobei die freiwerdende Röntgenfluoreszenzstrahlung für jeden Übergang spezifisch ist (Abbildung 7). Da die Energieniveaus der Elektronen für jedes Element charakteristisch sind, kann jede Linie im Spektrum einem bestimmten Elektronenübergang und damit einem Element zugeordnet werden.¹⁵

¹⁵ JENKINS (1999), S. 5–7.

2.1.2 Das Röntgenfluoreszenzspektrum

2.1.2.1 Qualitative Aussagen

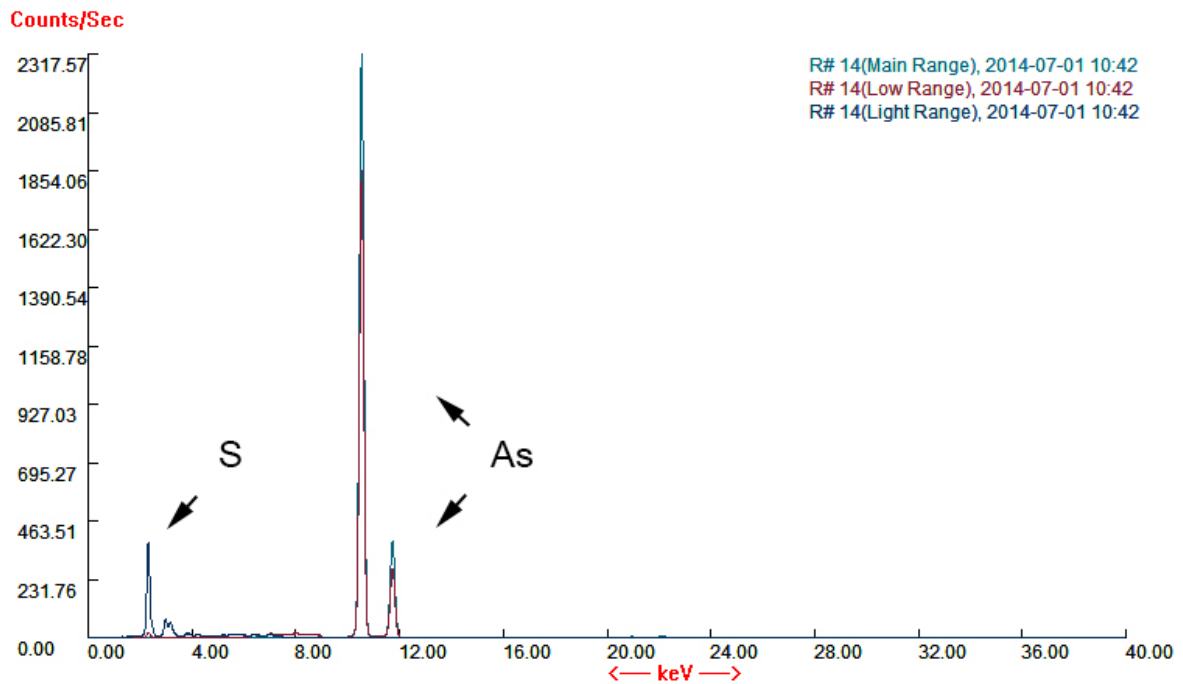


Abbildung 8: RFA-Spektrum eines Auripigmentkristalls (As_4S_6)

Die RFA erzeugt in der Regel deutlichere Spektren, als andere spektroskopische Methoden, da bei Elektronenübergängen zwischen den Schalen weniger mögliche Übergangszustände existieren (Abbildung 8). Nach MOENS et al. verfügt beispielsweise Eisen über 6000 Absorptionslinien im UV-Bereich. Für die RFA sind nur 600 Linien von Bedeutung.¹⁶ Anstelle von breiten Banden entsteht eher ein Linienspektrum. Die Zuordnung der Linien zu den einzelnen Elementen erfolgt automatisch über spezielle Software, wobei die Angaben auch manuell überprüft werden können. Dies ist sinnvoll, da die Linien einiger Elemente sehr nahe zusammen liegen, wodurch es zu Überlagerungen kommen kann. Eine eindeutige Identifikation eines Elementes ist nur dann möglich, wenn die Fluoreszenzlinien aller Elektronenübergänge vorhanden sind und ihre Intensitäten im richtigen Verhältnis stehen. Problematisch ist z. B. die Überlagerung der $K\alpha$ -Linie des Arsens bei 10,54 keV und der $L\alpha$ -Linie von Blei bei 10,55 keV. Ein weiteres, anwendungsrelevantes Problem ist die fälschliche Detektion von Quecksilber bei Anwesenheit von Zink ($L\alpha$ -Linie Hg: 9,99 keV, $K\beta$ -Linie Zn: 9,57 keV). Um Überlagerungen zu verhindern, wird nacheinander mit verschiedenen Filterungen der Strahlung gemessen. Besonders im Bereich niedriger Energie, in dem sich Linien sehr vieler Elemente zeigen, ist dies für aussagekräftige Spektren Voraussetzung. Das resultierende Spektrum setzt sich aus den Spektren der einzelnen Messabschnitte zusammen. Da leichte Elemente auch über weniger Elektronen verfügen und damit weniger Linien zei-

¹⁶ MOENS ET AL. (2000), S. 58.

gen, hat die Anwendung hier Grenzen. Zusätzlich erschwert wird die Identifikation durch den sogenannten *Auger-Effekt*: Neben dem photoelektrischen Ausgleich besteht die Möglichkeit, dass ionisierte Atome ein weiteres Elektron der betroffenen Schale abgeben, um in einen energetisch ausgeglichenen Zustand zu kommen. Der Auger-Effekt steht, insbesondere bei leichten Elementen, in Konkurrenz zum photoelektrischen Ausgleich.¹⁷ Mit modernen Geräten liegt die Nachweisgrenze theoretisch bei dem Element Beryllium (Ordnungszahl $Z=4$). Leichtere Elemente als Magnesium ($Z=12$) sind aber nur mit erheblichem apparativem Aufwand (Messung im Vakuum oder unter Helium-Spülung) registrierbar.¹⁸

2.1.2.2 *Quantitative Aussagen*

Die RFA ermöglicht auch quantitative Aussagen über die elementare Zusammensetzung von Stoffen. Je mehr Atome eines Elements im Messbereich vorliegen, desto mehr charakteristische Fluoreszenzstrahlung wird abgegeben. Softwaregestützt kann aus der Intensität der Fluoreszenzlinien der prozentuale Anteil der vorhandenen Elemente errechnet werden. Der Anteil der nicht quantifizierbaren Elemente ($Z<12$) wird, in Relation zur Gesamtintensität der Fluoreszenz, zu einem Ausgleichswert zusammengefasst. Da die Röntgenfluoreszenzstrahlung einiger Elemente energiereich genug ist, selbst Fluoreszenzen bei leichteren Elementen anzuregen, kann es zu Störungen bei der quantitativen Auswertung kommen. Durch diesen sogenannten *Matrix-Effekt* können die Linien der schwereren Elemente niedriger und die der leichteren überhöht erscheinen. Zusätzlich hängt die Intensität der Fluoreszenzlinien von vielen weiteren Faktoren wie Messgeometrie, Zusammensetzung und Homogenität der Probe und dem verwendeten Messgerät ab. Für eine genaue Quantifizierung muss das Gerät anhand von Referenzproben kalibriert werden.¹⁹ Wie in Abbildung 8 erkennbar ist, ergibt die RFA-Messung des Auriopigmentkristalls nicht den korrekten Massenanteil von Arsen (ca. 61%) und Schwefel (ca. 39%) im As_4S_6 -Kristall wieder.

¹⁷ JENKINS (1999), S. 5–7.

¹⁸ MANTLER/SCHREINER (2001), S. 635.

¹⁹ ALFELD (2011).

2.1.3 Tragbare Röntgenfluoreszenzspektrometer



Abbildung 9: RFA-Untersuchung an Cod.nepal. 82

Bei der tragbaren RFA sind Strahlungsquelle, Detektor und Elektronik in einer tragbaren „RFA-Pistole“ untergebracht, die die in situ-Analyse der verschiedensten Substanzen ermöglicht (Abbildung 9). Hauptanwendungsgebiete sind Materialprüfung, Schadstoffuntersuchungen und die Bestimmung von Bestandteilen von Erzen in der Bergbauindustrie. Verbreitung findet die Technologie auch in der Archäologie, zum Beispiel bei der Untersuchung von Keramiken und Legierungen archäologischer Funde. Auch in der Kunstwissenschaft wurden zahlreiche Forschungsprojekte publiziert, beispielsweise an Gemäldeoberflächen.

Tragbare RFA-Geräte sollen auch ohne spezielle Ausbildung die Anwendung bei verschiedenen Fragestellungen erlauben. Zu diesem Zweck sind verschiedene Messmodi im Gerät vorgegeben. Diese stellen eine Vorkalibrierung auf spezielle Anwendungen, beispielsweise die Detektion von Schwermetallspuren in Umweltproben, oder die Prüfung der Zusammensetzung industrieller Legierungen, dar. Je nach Modus werden einzelne Elemente in der quantitativen Analyse unterschiedlich gewichtet, oder teilweise ganz ausgeklammert. Auf die qualitative Auswertung und das erzeugte RFA-Spektrum haben die Messmodi kaum Einfluss.

Für die vorliegende Arbeit konnte das Gerät „Niton XL3t Gold D+“ von der Archäologischen Staatssammlung München verwendet werden (Abbildung 9). Für die Untersuchung der tibetischen Buchdeckel wurde der Messmodus „Mining Cu, Zn“ ausgewählt. In diesem Messmodus werden alle für die Pigmentidentifizierung wichtigen Elemente aufgenommen.

2.1.4 Malschichtuntersuchungen mittels RFA

Für die Anwendung im Bereich der Malereiuntersuchung sind folgende Schlüsse zu ziehen: Anorganische Farbmittel sind häufig gut zu identifizieren. Meist handelt es sich um Verbindungen, deren elektronenreiche Kationen im RFA-Spektrum gut erkennbar sind. „Marker-Elemente“ wie Quecksilber (Zinnober), oder Arsen (gelbe und rote Arsensulfide, Schweinfurter Grün) erlauben eine schnelle und sichere Identifizierung einiger Farbmittel. Bei uneindeutigen Ergebnissen kann, unterstützt durch mikroskopische und makroskopische Untersuchung meist eine Eingrenzung auf eine Gruppe ähnlich aufgebauter Pigmente getroffen werden. Bei Pigmenten ohne auffällige Elemente liefert die RFA häufig keine sichere Identifikation (z. B. Ultramarin: in der RFA erscheinende Elemente sind: Si, Al, S). Pigmentmischungen, oder übereinanderliegende dünne Schichten können zu einer großen Zahl verschiedener Elemente führen, deren Zuordnung schwierig sein kann. Ob Elemente aus tiefer liegenden Schichten mitgemessen werden, hängt von den Abschirmungseigenschaften der darüber liegenden Schicht ab und ist häufig vor der Messung nicht abzusehen. Wenn möglich sollte ein Spektrum der Grundierung und aller Farbschichten ermittelt werden, um Anteile aus tieferen Schichten im Spektrum zu identifizieren. Eine quantitative Auswertung ist in der Regel nicht möglich, da aufgrund der großen Materialvielfalt eine Kalibrierung sehr aufwändig wäre. Der Vergleich der Messungen erlaubt aber eine semi-quantitative Beurteilung der Elementverteilung in den Farbmitteln.²⁰

Organische Farbmittel sind meist nicht eindeutig zu charakterisieren. Sie bestehen aus Verbindungen, deren Elemente zum größten Teil zu leicht für die RFA sind (H, C, O, N). Lediglich bei Metallkomplexen sind schwerere Elemente in der Struktur vorhanden, allerdings häufig in sehr geringen Mengen. Bei verlackten Farbstoffen ist der organische Farbstoff an ein anorganisches Substrat gebunden. Dieses kann zwar im RFA-Spektrum identifizierbar sein, eine Aussage über den genauen Farbstoff lässt sich daraus aber meist nicht ableiten.

Bindemittel und andere organische Komponenten sind mit RFA nicht analysierbar. Hier liegen messbare Elemente nur in Spuren vor. Eine Untersuchung auf diese Spurenelemente kann nur an Referenzproben erfolgen, in denen die Reinsubstanz vorliegt. Da Malschichten aus einer Vielzahl verschiedener Komponenten bestehen, werden die schwachen Signale dieser Spuren in situ meist überlagert.

²⁰ Rosi et al. (2004), S. 611.

2.2 Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)

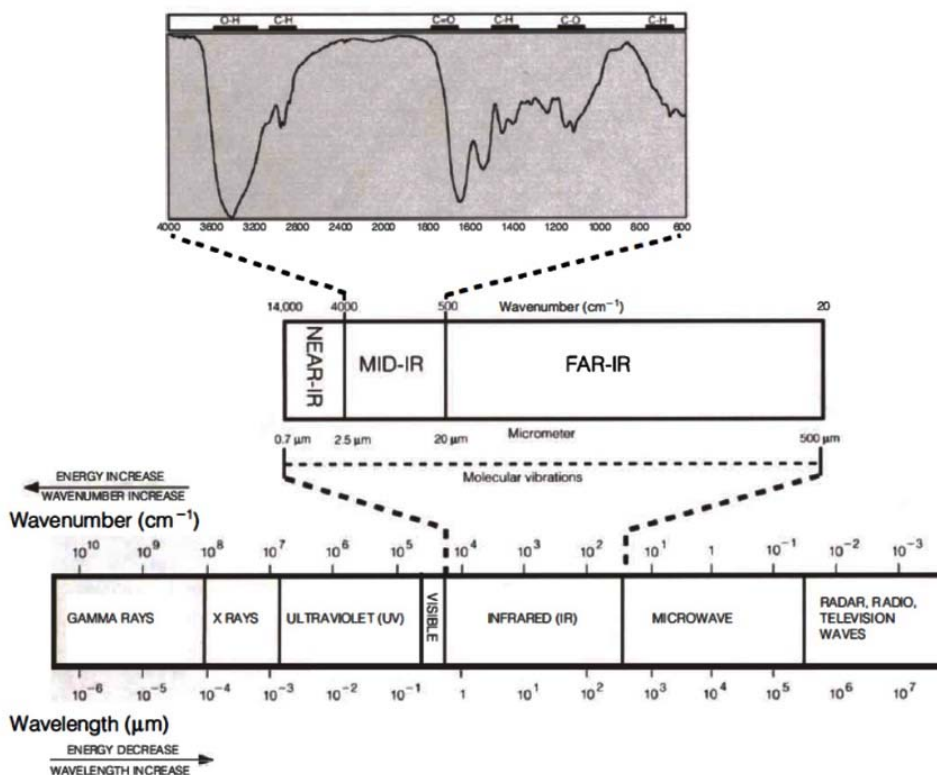


Abbildung 10: Unterteilung des IR-Bereichs (DERRICK ET AL. (1999), S. 5)

Zur Analyse von Farb- und Bindemitteln wird meist der mittlere Infrarotbereich (MIR) herangezogen. Die Absorption von IR-Strahlung erfolgt durch die Anregung von Vibrationen, rotatorischen und translatorischen Bewegungen um die molekularen Bindungen. Sie wird bedingt durch die individuelle Struktur der untersuchten Moleküle und ist besonders zur Identifikation der funktionellen Gruppen geeignet.²¹ Obwohl schon lange Versuche mit der IR-Spektroskopie durchgeführt wurden, ist das volle Potential der Technik erst mit dem Aufkommen leistungsstarker Computer ausschöpfbar geworden. Mit Hilfe des *Michelson-Interferometers* werden Interferogramme erzeugt, die am Computer durch mathematische Prozesse (*Fourier-Transformation*) in IR-Spektren umgewandelt werden. Aufnahme- und Auswertungszeit werden im Vergleich mit herkömmlichen IR-Spektrometern deutlich verkürzt, da der gesamte spektrale Bereich auf einmal eingelesen werden kann und das *Signal-zu-Rauschen-Verhältnis* vergrößert und damit die Auflösung verbessert wird.²²

²¹ DERRICK ET AL. (1999), S. 8.

²² Römpp Online, Stichwort: „IR-Spektroskopie“.

2.2.1 Das IR-Spektrum

Die wichtigsten, durch IR-Strahlung hervorgerufenen Schwingungstypen sind Streck- und Beugungsschwingungen (ν - und δ -Schwingungen), bei denen sich entweder der Abstand einer molekularen Bindung (Streckung, Stauchung), oder der Bindungswinkel (Beugung, Drehung) verändert. Führt das Auftreffen der IR-Photonen zur Änderung eines Dipols des Moleküls, z. B. durch unsymmetrische Schwingungen in einem heteronuklearen Molekül, kommt es zur Absorption einer definierten Energiemenge, die sich im Spektrum als Absorptionslinie abzeichnet. Folglich sind nur Moleküle charakterisierbar, deren Struktur die Bildung von temporären Dipolen ermöglicht (1. Auswahlregel). Anstelle von klaren Linien werden in der Praxis breitere Absorptionsbanden beobachtet. Diese entstehen durch eine Vielzahl von elektronischen Übergangs- und Zwischenzuständen während der molekularen Schwingung. Eingeschränkt wird die Auswertbarkeit von Spektren durch Überlagerungen. Absorbieren mehrere Bestandteile der Moleküle in denselben Abschnitten des Spektrums, sind nur die stärker absorbierenden Gruppen erkennbar. Zu schwache Banden, oder solche, die außerhalb des untersuchten spektralen Bereichs liegen, entziehen sich ebenfalls der Interpretation. Addieren sich mehrere Einzelbanden an gleicher Stelle, anstatt sich zu überlagern, entstehen analytisch nutzbare Kombinationsbanden. Bei komplizierteren Molekülen kann es zur Beeinflussung von Schwingungen durch nicht bindungsbeteiligte Atome kommen, indem benachbarte Atome zu einer Intensivierung oder Abschwächung der Schwingungsfrequenz führen. Auch die Aneinanderreihung mehrerer gleicher Gruppen kann sich im Spektrum abzeichnen.²³

Es gibt zahlreiche Darstellungsmöglichkeiten von IR-Spektren. In dieser Arbeit werden die Wellenzahlen [cm^{-1}] auf der Abszisse angegeben. Die Wellenzahl ($\tilde{\nu}$) ist eine übliche Einheit in der Spektroskopie. Sie beschreibt die Anzahl Wellen pro cm, ist also eine Angabe der Frequenz und damit Kehrwert der Wellenlänge (λ):

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Die Ordinate ist je nach Spektrentyp unterschiedlich eingeteilt, z. B. in Reflexions- oder Absorptionseinheiten. Sie gibt die Intensität der gemessenen Interaktion der Strahlung mit dem Material an.

2.2.2 Interpretation von IR-Spektren

IR-Spektren können auf verschiedenen Wegen interpretiert werden: Die Banden können einzeln untersucht und den bekannten funktionellen Gruppen und Strukturelementen zugeordnet werden. Aus diesen Informationen wird dann die Molekülstruktur rekonstruiert. Während diese Methode in der analytischen Chemie, z. B. bei der Bestimmung von Gasen und Lösemitteln eine große Rolle spielt, sind die bei der

²³ DERRICK et al. (1999), S. 11f.

Untersuchung von Kunstwerken gewonnenen Spektren, aufgrund der üblichen Mischungen vieler verschiedener, verunreinigter und gealterter Komponenten nur selten ausreichend deutlich. Zielführender ist hier die Identifikation über Vergleiche. Das Spektrum wird auf charakteristische Banden untersucht, um auf die Materialklassen einzugrenzen. Zur Interpretation werden Referenzspektren herangezogen und die Übereinstimmung von Kurvenverlauf und lokalen Maxima (Peaks) überprüft.²⁴

2.2.2.1 Bindemittel

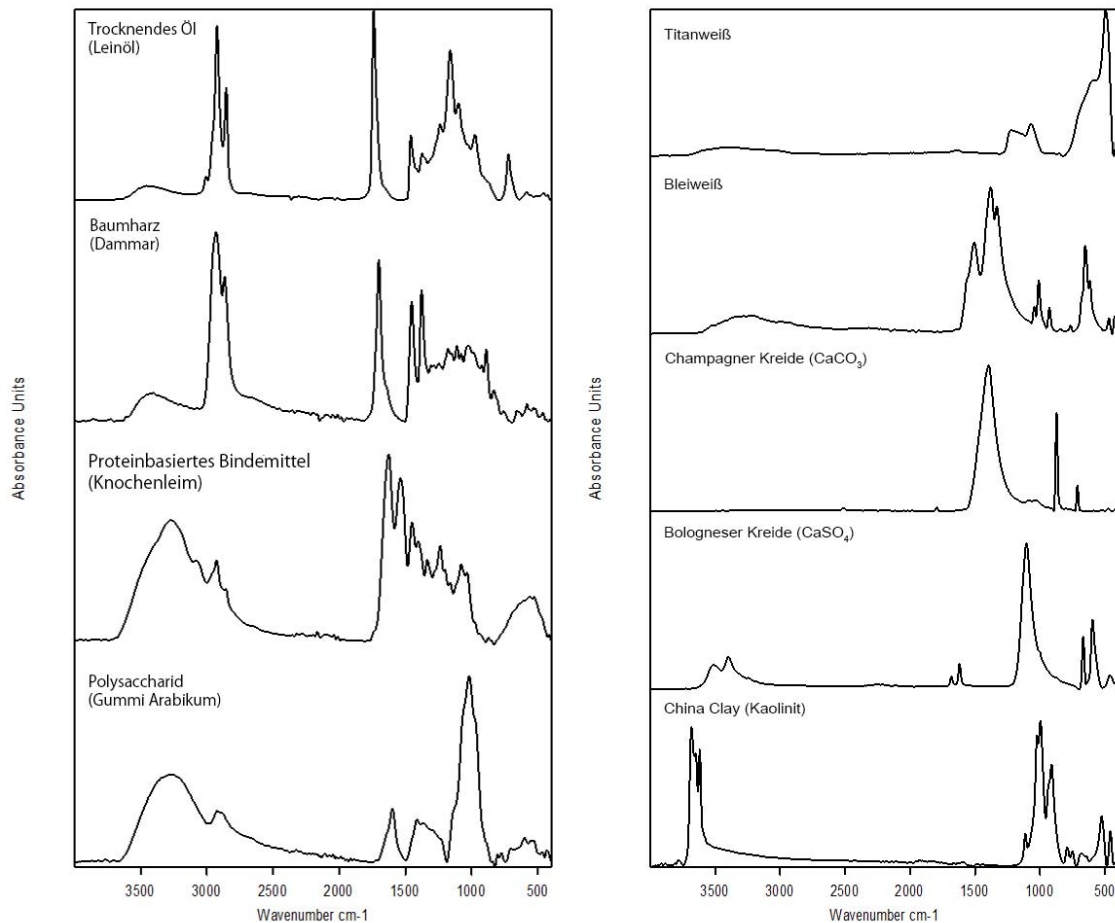


Abbildung 11: ATR-Spektren einiger Bindemittel (links) und Weißpigmente/Füllstoffe (rechts)

Anhand weniger, charakteristischer Absorptionsbanden kann es möglich sein, Bindemittel, auch in Mischungen, auf die vorliegende Materialklasse, wie z. B. trocknende Öle, Proteine, oder natürliche Harze einzugrenzen (Abbildung 11). Eine eindeutige Unterscheidung von Bindemitteln innerhalb dieser Klassen (z. B. Mohnöl - Leinöl, Glutinleim - Eiklar) ist aber oft nicht möglich. Auch eine quantitative Untersuchung von Mischungsbestandteilen ist meist nicht durchführbar. Eine Zusammenfassung der typischen Absorptionen wichtiger Bindemittel und verschiedene Identifikationsschlüssels finden sich bei DERRICK et al. (1999).²⁵

²⁴ DERRICK et al. (1999), S. 87.

²⁵ DERRICK et al. (1999), S. 100–113.

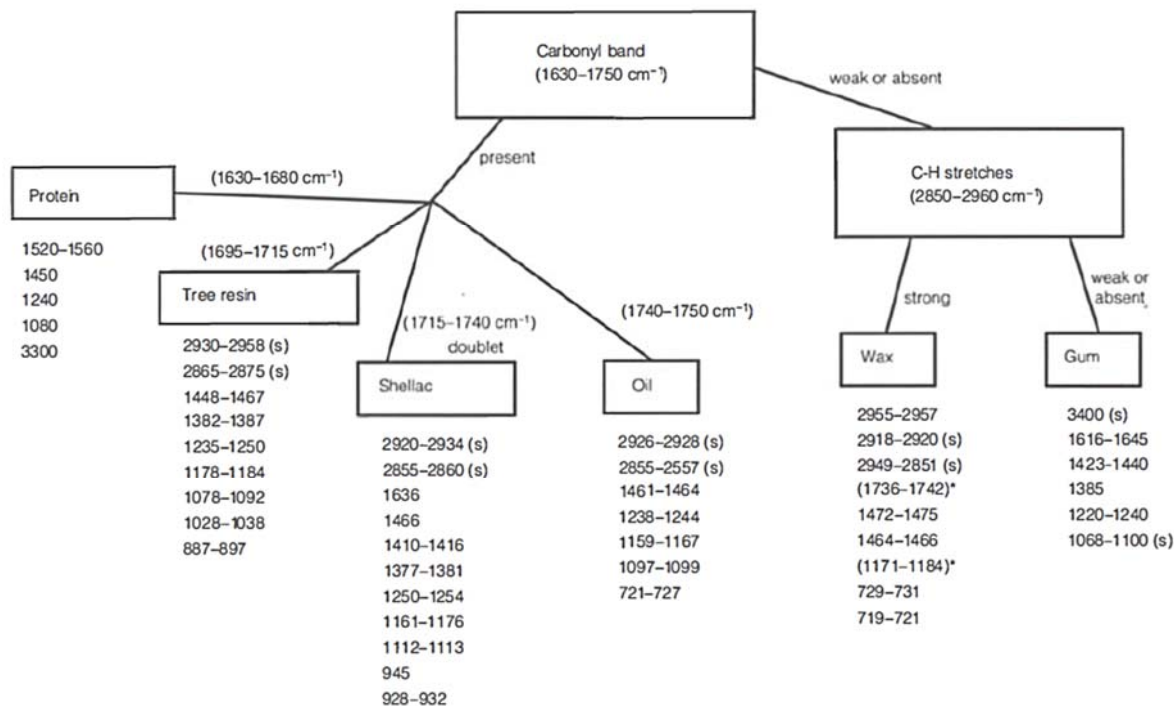


Abbildung 12: Identifikationsschlüssel für Bindemittel (DERRICK et al. (1999), S. 102)

2.2.2.2 Farbstoffe und Füllstoffe

Analog zu den Bindemitteln kann auch die Identifikation organischer Farbstoffe erfolgen. Funktionelle Gruppen und struktureller Aufbau der organischen Moleküle können zu gut differenzierbaren Absorptionen führen. Aufgrund der ähnlichen Struktur kommt es häufig zu Überlagerungen mit den Banden der Bindemittel. Da organische Substanzen aufgrund ihrer komplexen Struktur über eine Vielzahl von Banden verfügen, deren Lagen und Intensitäten sich je nach Rohstoff, Gewinnung- und Herstellungsprozess unterscheiden können, ist die Bestimmung eines unbekanntes Farbstoffs, nur Anhand des FTIR-Spektrums aber sehr schwierig.²⁶

Die meisten anorganischen Pigmente zeigen charakteristische Absorptionsbanden bei niedrigen Wellenzahlen, im sogenannten *Fingerprint-Bereich* (ca. 1500-500 cm⁻¹), oder im fernen IR (<400 cm⁻¹). Beispiele sind Zinnober (HgS) oder Auripigment (As₄S₆). Da im Fingerprint-Bereich sehr viele funktionelle Gruppen absorbieren, kommt es hier zu Kombinationen, die bei einigen Verbindungen ein charakteristisches Muster ergeben. Andererseits kommt es auch häufig zu Überlagerungen durch starke Absorptionsbanden, weshalb die Identifikation anhand des Fingerprint-Bereichs einige Erfahrung erfordert. Verbindungen mit mehratomigen Anionen (z. B. CO₃²⁻, SO₄²⁻) besitzen einen strukturellen Aufbau, der identifizierbare Absorptionsschwingungen im mittleren IR bedingt. Dabei verschiebt sich die Lage der Absorptionen, je nach beteiligten Kationen. Die starken Absorptionsbanden des Calcit (Abbildung 13)

²⁶ BACCI (2000), S. 354–356.

sind ein Beispiel dafür. Einige anorganische Pigmente zeigen zudem charakteristische Absorptionsbanden, die auf die kristalline Struktur zurückführbar sind. In das Kristallraumgitter eingelagertes Wasser erzeugt Absorptionsbanden zwischen 3000 - 4000 cm^{-1} , deren Gestalt sich zwischen verschiedenen Mineralien unterscheidet. Tonminerale wie Kaolinit zeigen z. B. mehrere schmale Banden, oberhalb von 3500 cm^{-1} , die häufig eine zuverlässige Identifikation der vorliegenden Tone ermöglichen.²⁷ Dies kann zur Bestimmung ausreichen, oder die Eingrenzung um auf einige wenige in Frage kommenden Pigmente erlauben. Auch Negatividentifikationen (z. B. „keine Carbonate vorhanden“), können wichtige Hinweise liefern.

2.2.3 Messvarianten

2.2.3.1 Transmissionsmessungen

Die Messung von IR-Spektren in Transmission ist in der Kunstuntersuchung etabliert. Auf diesem Weg können sehr aussagekräftige Spektren gewonnen werden. Um Feststoffe zu messen, werden diese möglichst fein zerrieben und dann mit Kaliumbromid, das keine Absorptionsbanden im untersuchten IR-Bereich zeigt, gemischt und unter hohem Druck verpresst. Durch die feine Verteilung im Medium kann der Feststoff annähernd in Transmission untersucht werden. Mit Hilfe dieser Technik können genaue Informationen über die verwendeten Binde- und Farbmittel gewonnen werden. Obwohl nur wenig Material benötigt wird, ist die Methode nicht zerstörungsfrei und kann daher an den Buchdeckeln der BSB nicht zum Einsatz kommen.

2.2.3.2 ATR-Messungen

Mit Hilfe einer ATR-Einheit (attenuated total reflectance – Abgeschwächte Totalreflexion) können Spektren aufgezeichnet werden, die nahe an die Qualität von Transmissionsspektren reichen. Am IBR wird das „Alpha Premium-ATR“ der Firma Bruker mit Diamantstempelzelle verwendet. Für die Aufnahme des Spektrums wird die Probe gegen einen hoch lichtbrechenden Kristall gepresst. Die Strahlung des Spektrometers wird durch den Kristall hindurch auf die Probe geleitet und an der Grenzfläche gebrochen. Der Strahlengang zwischen zwei unterschiedlich hoch lichtbrechenden Materialien wird im *Snellius'schen Brechungsgesetz* beschrieben:

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$$

n_1 und n_2 beschreibt die Brechungsindizes, θ_1 und θ_2 Einfallswinkel und Austrittswinkel. Ab einem sogenannten kritischen Einfallswinkel der von Δn abhängt, wird der Strahl im 90° Winkel gebrochen (interne Reflexion) und gelangt so zum Detektor. An der Grenzfläche der Materialien interagiert das elektromagnetische Feld der IR-Photonen mit dem des untersuchten Materials. Im Spektrometer kann daraus ein IR-Spektrum errechnet werden, das große Ähnlichkeit mit dem Transmissionsspektrum der Probe

²⁷ DERRICK et al. (1999), S. 113–121.

besitzt.²⁸ Obwohl die Technik nicht zwingend eine Probenentnahme erfordert, ist sie nicht als berührungs- oder zerstörungsfrei zu bezeichnen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ATR genutzt, um Vergleichsspektren einiger Materialien aufzuzeichnen. Die Spektren wurden im spektralen Bereich von 4000 - 400 cm^{-1} bei einer Auflösung von 4 cm^{-1} über 24 Scans aufgenommen.

2.2.3.3 Reflexionsmessungen

2.2.3.3.1 Spektrometer

Berührungsfreie IR-Spektroskopie ist nur bei der Messung in Reflexion möglich. Dabei wird das Spektrum der von der Oberfläche reflektierten Strahlung gemessen. Je nach Fragestellung, Versuchsaufbau und verwendetem Spektrometer kann der diffuse, oder der gerichtete Teil der Reflexion gemessen werden. Gerichtete Reflexion entsteht an der Oberfläche des Materials. In das Material eindringende Strahlung kann dort gebeugt und gestreut werden und erst dann zum Detektor reflektiert werden. An rauen Oberflächen wird die Strahlung ebenfalls gestreut. Dabei handelt es sich um Innenreflexion bzw. diffuse Reflexion.²⁹ Das im IBR verwendete Gerät (IR-Spektrometer „Alpha“ der Fa. Bruker) zeichnet die vollständige Reflexion auf, also sowohl den gerichteten, als auch den diffusen Anteil. Ein Spiegelsystem lenkt den Strahl auf das Objekt und die Reflexionsstrahlung zum Detektor, wo sie registriert und mit dem Standardspektrum der Strahlungsquelle verglichen wird. Dieses wird zuvor mit Hilfe eines Goldspiegels aufgezeichnet. Viele Reflexionsspektrometer nutzen Lichtleiter um die Strahlung zu transportieren. Dieses System erleichtert das Einhalten der Messgeometrie und verbessert die Strahlungsaufnahme durch den Detektor. Ein Nachteil besteht darin, dass die üblichen Chalkogen-Lichtleiter unterhalb von 900 cm^{-1} absorbieren und diesen Bereich daher nicht mehr registrieren können.³⁰ Es muss beachtet werden, dass die Messgeometrie eingehalten wird und sich die Maleroberfläche parallel und im richtigen Abstand zur Messöffnung befindet. Der Messpunkt hat einen Durchmesser von ca. 5 mm. Wenn im Folgenden nicht anders bezeichnet, erfolgten die Messungen im Bereich von 4000 - 400 cm^{-1} , bei einer spektralen Auflösung von 4 cm^{-1} über 24 Scans pro Messpunkt.

²⁸ GRIFFITHS/DE HASETH (2007), S. 321–327.

²⁹ MILIANI et al. (2012), S. 296.

³⁰ VETTER/SCHREINER (2011), S. 11.

2.2.3.3.2 Besonderheiten und Verzerrungserscheinungen bei der Reflexionsspektroskopie

Die gemessenen Spektren zeigen, je nach Oberflächenstruktur und Brechungs- und Absorptionsindizes der Materialien, überwiegend die Charakteristika von diffuser oder gerichteter Reflexion und, damit einhergehend, die jeweils typischen Verzerrungserscheinungen. Während Spektren in diffuser Reflexion transmissionsähnlich, mit nur leichten Verschiebungen erscheinen und teilweise schwächere Absorptionsbanden stärker betonen, können durch den gerichteten Anteil starke Störungen entstehen. Diese sind mit Hilfe der *Fresnel'schen Formeln* zu erklären.

$$R_s = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2}$$

R_s bezeichnet die gerichtete Reflexion, n ist der Brechungs- und k der Absorptionsindex des Materials. Bei hohen Absorptionsindizes ($k \gg 1$, viele anorganische Salze, z. B. Carbonate oder Sulfate), können sehr intensive sogenannte *Reststrahlenbanden* entstehen, die im Reflexionsspektrum invertiert sind. Stoffe mit $k < 1$ (viele organische Verbindungen) können oszillierende Kurvenverläufe mit direkt aufeinanderfolgenden Maxima und Minima aufweisen.³¹ Wegen der Ähnlichkeit des Kurvenverlaufs mit der ersten Ableitung von IR-Spektren wird diese Verzerrungsform im Englischen gelegentlich als „*derivative-like*“ („ableitungsähnlich“) bezeichnet.

Die meisten publizierten Spektren, die zum Vergleich herangezogen werden können, sind Transmissionspektren. Um Reflexions- und Transmissionspektren vergleichen zu können, kann eine softwaregestützte Umwandlung erfolgen. Die Software Opus Alpha 7.0 der Firma Bruker, die auch zur Aufzeichnung der Spektren des Bruker Alpha verwendet wird, erlaubt die Umwandlung von Reflexionspektren via „*Kramers-Kronig-Transformation*“ (KKT). Die KKT ist theoretisch in der Lage die typischen Verzerrungen, die bei gerichteter Reflexion auftreten, zu korrigieren. Problematisch bei der Transformation ist die simultane Aufzeichnung gerichteter und diffuser Anteile. Das umgewandelte Spektrum muss stets mit dem Reflexionsspektrum verglichen werden, um vorhandene Störungen zu identifizieren. Alternativ können die Spektren logarithmiert abgebildet werden. Das Spektrum erscheint dann „umgedreht“, ohne dass die Besonderheiten der Reflexionsmessung ausgeglichen werden.

³¹ MILIANI ET AL. (2012), S. 296.

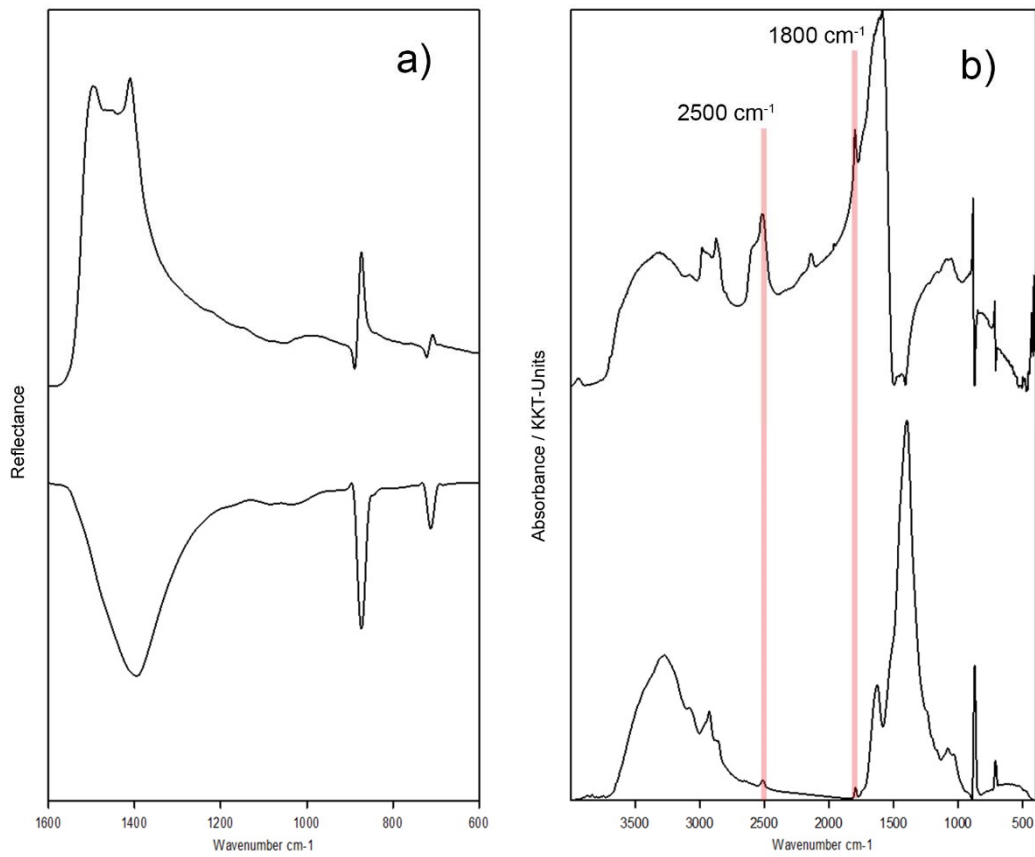


Abbildung 13: a) IR-Reflexionsspektrum von Calcit (unten), Messung der gesamten Reflexion (oben)
 b) ATR-Spektrum von Champagnerkreide (CaCO_3 mit Knochenleim) (unten), mit KKT aus einer Messung der gesamten Reflexion erstelltes Absorptionsspektrum von Champagnerkreide und Knochenleim (oben)

Abbildung 13a zeigt Reflexionsspektren von Calciumcarbonat, oben das in Reflexion gemessene, unten als Umwandlungsprodukt eines ATR-Spektrums. Im gemessenen Spektrum der gesamten Reflexion ist die starke ν_3 -Reststrahlenbanden des $(\text{CO}_3)^{2-}$ Ions bei ca. 1400 - 1450 cm^{-1} invertiert und verzerrt. Ebenso ist bei den schwächeren Absorptionen bei ca. 880 cm^{-1} (ν_2 , out-of-plane-bending) und ca. 700 cm^{-1} (ν_4 , in-plane-bending) die eigentliche Position der Maxima verunklärt. Das durch Umwandlung eines ATR-Spektrums gewonnene Reflexionsspektrum unten ist weitgehend frei von diesen Störungen. In Abbildung 13b wurde das gemessene Spektrum mittels KKT in ein Absorptionsspektrum umgewandelt. Deutlich erkennbar wurden die Störungen im Bereich von 1600 - 600 cm^{-1} nicht korrigiert. Peaks anderer Materialien, die in diesem Bereich auftreten, würden durch die starken Schwingungen überdeckt oder verzerrt. Verglichen mit dem ATR-Spektrum, sind im Reflexionsspektrum die $\nu_1+\nu_3$ und $\nu_1+\nu_4$ Kombinationsschwingungen des CO_3^{2-} bei ca. 2500 cm^{-1} bzw. ca. 1800 cm^{-1} deutlich verstärkt und für die Identifikation nutzbar. Bei der Analyse der Spektren müssen die genannten Effekte beachtet werden, da sie eine andere Interpretationsweise erforderlich machen, als bei herkömmlichen Transmissionsspektren.

2.2.3.3.3 Identifikation von Pigmenten und Bindemitteln mit Reflexions-FTIR

Da Reststrahlenbanden bei vielen wichtigen Materialien (Carbonate, Sulfate, Silikate) entstehen können, ist der Fingerprint-Bereich bei Reflexionsmessungen häufig nicht für die Analyse geeignet. Zugleich werden in Reflexion schwächere Absorptionen durch den diffusen Anteil stärker betont, was Über- und Kombinationsschwingungen für die Analyse nutzbar macht. Um die Möglichkeiten der Analyse zu verbessern, werden in der neueren Forschung verstärkt Referenzspektren für Reflexionsmessungen publiziert und die Zuordnung der Banden zu den entsprechenden molekularen Schwingungen vorangetrieben.³² Für die Identifikation verschiedener carbonatischer, sulfatischer und silikatischer Pigmente und Füllstoffe wurden zuverlässige Kriterien erarbeitet, die in Tabelle 2 zusammengefasst sind. Neben der Bestimmung der Anionen kann auch innerhalb der Gruppen zwischen verschiedenen Pigmenten unterschieden werden. In Tabelle 3 werden exemplarisch die charakteristischen Banden einiger Carbonatminerale zusammengefasst.

Die aufgeführten Banden befinden sich weitestgehend im sogenannten Fensterbereich (ca. 2800 - 1800 cm^{-1}), in dem nur sehr wenige andere Gruppen absorbieren. Eine Überlagerung ist daher unwahrscheinlich. Als wertvoll für die Analyse hat sich auch der Übergangsbereich zum nahen IR, ungefähr zwischen 4000 und 5000 cm^{-1} erwiesen, in dem Über- und weitere Kombinationsschwingungen auftreten.

Für die Bindemittelanalyse gelten die genannten Einschränkungen weniger, da die charakteristischen Bereiche bei höheren Wellenzahlen als die meisten Verzerrungseffekte liegen und die Bindemittel aufgrund der niedrigen Absorptionsindizes selbst meist keine Reststrahleneffekte auslösen. Hier können die Identifikationsschlüssel der Transmissionsspektroskopie verwendet werden (siehe 2.2.2.1 Identifikation von Bindemitteln).

³² Z. B. MILIANI et al. (2012), BUTI et al. (2013), VAN DER SNICKT et al. (2011).

Spektroskopische Untersuchungsverfahren

Tabelle 2: Für die Identifikation von Mineralklassen wichtige Bereiche in Reflexion (MILIANI et al. (2012), S. 297–305)

	Carbonate	Sulfate	Silicate
Wichtige Merkmale in Reflexion	1840-1730 cm ⁻¹ : v ₁ +v ₄ -(CO ₃ ²⁻)-Kombinationsbanden	2030-1930 cm ⁻¹ : 2v ₁ -(SO ₄ ²⁻)-Kombinationsbanden	Weiterhin 1100-1010 cm ⁻¹ Si-O-Streckungsbanden,
	2800-2300 cm ⁻¹ : v ₁ +v ₃ -(CO ₃ ²⁻)-Kombinationsbanden	2200-2000 cm ⁻¹ : v ₁ +v ₃ -(SO ₄ ²⁻)-Kombinationsbanden	sowie ca. 3600 cm ⁻¹ : OH-Streckschwingungen (bei wasserhaltigen Mineralien)
	4200-4400 cm ⁻¹ : 3v ₃ - und v+δ-(CO ₃ ²⁻)-Übertonschwingungen	2340-2210 cm ⁻¹ : 2v ₃ -(SO ₄ ²⁻)-Kombinationsbanden	zusätzlich in Reflexion: 2000-1700 cm ⁻¹ : v+δ-(Si-O)-Kombinationsbanden

Tabelle 3: Charakteristische Absorptionsbanden einiger Carbonate im Reflexionsmodus (MILIANI et al. (2012), S. 299)

	v+δ (OH)	v ₁ +v ₃ (CO ₃ ²⁻)	v ₁ +v ₄ (CO ₃ ²⁻)
Calcit CaCO ₃	4264 [3v ₃ -(CO ₃ ²⁻)]	2594 (Schulter), 2512	1800
Azurit 2CuCO ₃ x Cu(OH) ₂	4380, 4244	2587, 2553, 2500	1860
Malachit CuCO ₃ x Cu(OH) ₂	4242, 4408	2542, 2423	1800
Hydrocerussit 2PbCO ₃ x Pb(OH) ₂	4300	2428	1740

2.2.3.3.4 Prozedur von Reflexionsspektren

Zum Vergleich mit Absorptionsspektren sind die aufgenommenen Reflexionsmessungen logarithmiert abgebildet, um möglichst wenige Veränderungen vorzunehmen. Darüber hinaus unterstützt die Software zahlreiche weitere Manipulations- und Auswertungsalgorithmen. Um Spektren unterschiedlicher Intensität vergleichen zu können, sind verschiedene Normierungen möglich. Bei allen Vergleichen wurde eine *Offset-Korrektur* eingesetzt, mit deren Hilfe Abweichungen des Minimums korrigiert werden. Wenn verschiedene Spektren mit unterschiedlicher Intensität verglichen wurden, wurde eine *Vektornormierung* vorgenommen, die die Unterschiede ausgleicht. Um Reflexions- und ATR-Spektren zu vergleichen wurde teilweise eine *Grundlinienkorrektur* an den Reflexionsspektren vorgenommen. Diese gleicht Abweichungen der Grundlinie des Spektrums aus. Weit bessere Ergebnisse sind allerdings mög-

lich, wenn das Spektrum zuvor in mehrere Bereiche geteilt wird, oder der Fingerprint-Bereich, und damit die stärksten Reststrahlenbanden abgeschnitten werden. Zusätzlich wurde die Funktion *Glätten* (um 17 Punkte) genutzt, um das „Rauschen“ der Spektren zu reduzieren. Alle im Folgenden ausgewerteten Reflexionsspektren von Probeaufstrichen und Buchdeckeln sind in Anhang B in unbearbeiteter Form abgebildet.

2.3 Vorversuche an Probeaufstrichen

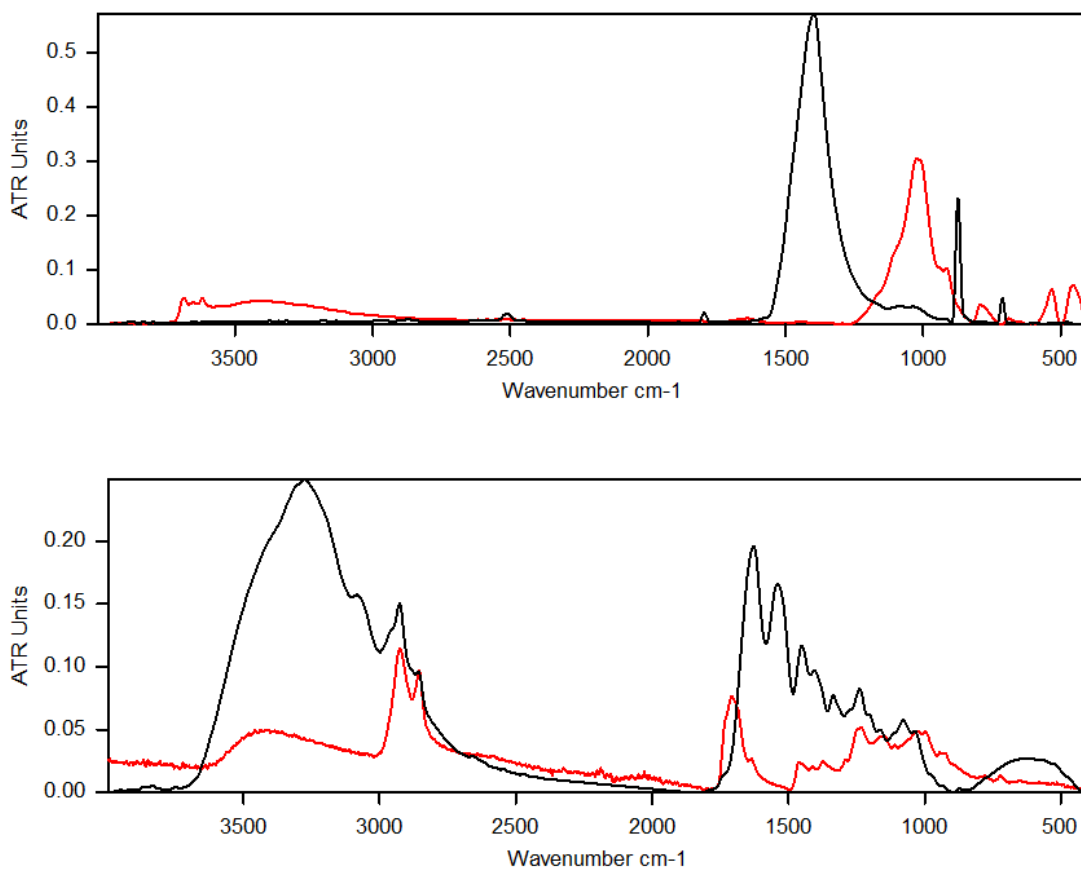


Abbildung 14: ATR-Spektren der für den Probeaufstrich verwendeten Materialien. Oben: Champagnerkreide (schwarz), roter Ocker (rot); unten: Knochenleim (schwarz), Schellack (rot)

Spektroskopische Untersuchungsverfahren

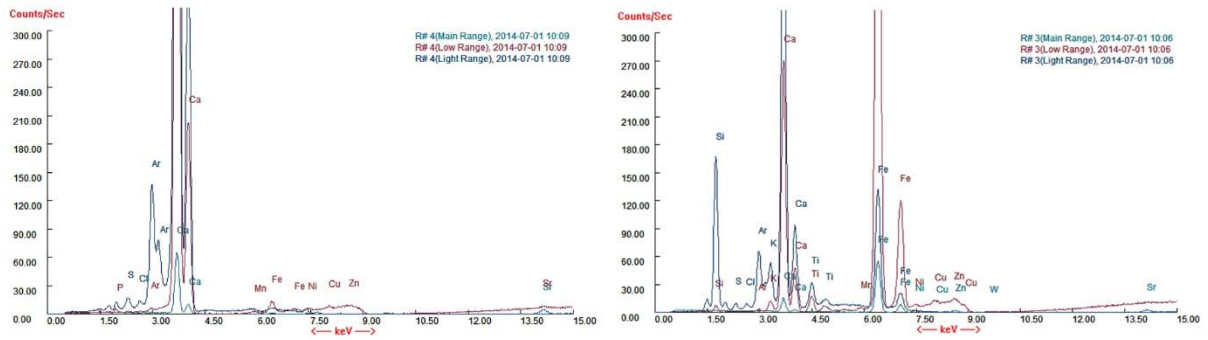


Abbildung 15: RFA-Spektren der Probeaufstriche. Links: Grundierung aus Champagnerkreide und Knochenleim, rechts: Grundierung und rote Farbschicht aus rotem Ocker und Knochenleim

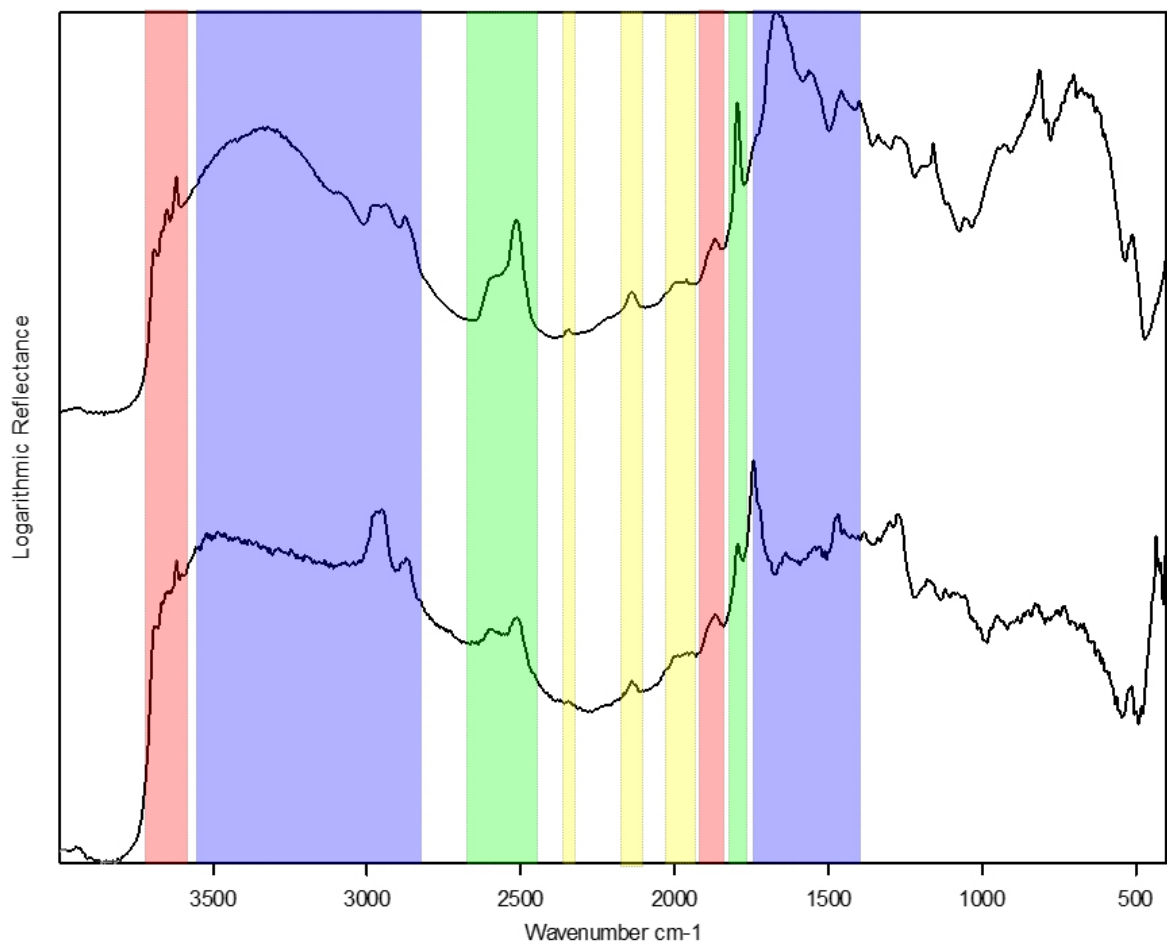


Abbildung 16: Reflexionsmessungen der Probeaufstriche ohne Schellacküberzug (oben), mit Schellack (unten). Die Farben markieren die charakteristischen Bereiche:

Rot: Silikate (OH-Banden des Kaolinit bei $3690 - 3620\text{cm}^{-1}$, $\nu + \delta$ (Si-O)-Kombinationsbande des Quarz bei 1743cm^{-1}),

Grün: Carbonate ($\nu_1 + \nu_4$ und $\nu_1 + \nu_3$ des CO_3^{2-}) bei $2607 - 2508\text{cm}^{-1}$ bzw. 1796cm^{-1} ,

Gelb: Sulfate ($2\nu_3$ - SO_4^{2-}) bei 2344cm^{-1} , $\nu_1 + \nu_3$ - SO_4^{2-} bei 2139cm^{-1} , $2\nu_1$ - SO_4^{2-} bei ca. $1990 - 1960\text{cm}^{-1}$,

Blau: organisches Malschichtbindemittel (Knochenleim: ν -NH bei ca. 3330cm^{-1} , Amid I-III bei ca. $1660, 1560, 1460\text{cm}^{-1}$) ist durch den Schellacküberzug nicht mehr identifizierbar

Um die Messergebnisse besser einschätzen zu können, wurden vorab Messungen an Probeaufstrichen durchgeführt. Dabei sollten die Unterschiede zwischen ATR- und Reflexionsmessungen und der Einfluss von Bindemitteln und Überzügen auf die Messungen geprüft werden. Es wurde eine Testmalschicht, bestehend aus einer Grundierung aus Glutinleim (Knochenleim) und Champagnerkreide, einer roten Farbschicht aus Glutinleim und rotem Ocker und einem Überzug aus Schellack angefertigt. Die Schichten wurden einzeln und in Kombination mittels RFA und FTIR untersucht. In Abbildung 15 sind die RFA-Spektren der Grundierung, sowie der Grundierung mit Farbschicht wiedergegeben. Die Messung zeigt überwiegend das Calcium der Grundierung, sowie das Eisen aus dem natürlichen Eisenoxidpigment an. Die Champagnerkreide enthält zusätzlich geringe Mengen Schwefel und Phosphor. Als Begleitminerale enthält der Ocker Silikate, sowie titanhaltige Minerale. Abbildung 16 zeigt die FTIR-Spektren der roten Farbschicht mit und ohne Schellacküberzug. Der Fingerprint-Bereich ist in beiden Messungen durch die invertierten Reststrahlenbanden von Calcit, Sulfaten und Silicaten verzerrt. Ohne den Überzug sind hier noch einige signifikante Banden auszumachen, wie z. B. die Si-O-Reststrahlenbanden bei ca. 1000 cm^{-1} . Der Fensterbereich zwischen ca. 2800 und 1600 cm^{-1} bleibt von Reststrahlenbanden und Bindemitteln unbeeinflusst. Die Peaks von Champagnerkreide und rotem Ocker zwischen ca. 2650 und 1750 cm^{-1} sind jeweils klar erkennbar, im unteren Spektrum aber teilweise abgeschwächt. Der Schellacküberzug wirkt sich auf die Identifikation der Farbmittel wenig aus, erschwert durch die Überlagerung von Amid I-III Banden ($1630 - 1450\text{ cm}^{-1}$) und NH-Streckschwingungen des Knochenleims (Maximum bei 3330 cm^{-1}) aber die Analyse des Bindemittels erheblich. Der Überzug selbst könnte anhand des Spektrums ebenfalls nicht sicher identifiziert werden.

Obwohl sich die farbverursachenden Eisenoxide des Ockers nicht im FTIR abzeichnen, kann mit den Nachweisen der typischen silikatischen Begleitminerale einer natürlichen Erdfarbe (Tone, vermutlich Kaolinit, Quarz), gemeinsam mit dem in der RFA nachgewiesenen Eisen, eine gute Grundlage für die Identifikation der roten Farbe gebildet werden. Die Bestandteile der Grundierung bleiben ebenfalls klar erkennbar. Neben dem Calciumcarbonat liegen eindeutig auch geringe Mengen Sulfatminerale, vermutlich Calciumsulfate vor. Somit kann auch der Schwefel in der RFA-Messung zugeordnet werden. Das ebenfalls vorhandene Titan kann dem Ton (Kaolinit) zugeordnet werden, der geringe Mengen TiO_2 enthalten kann.³³ Die Messungen an den Probetafeln machen deutlich, dass die Identifikation der Farbmittel durch Kombination von RFA und Reflexions-FTIR möglich ist. Selbst leichte Verunreinigungen in der Grundierung konnten festgestellt werden. Im Abgleich der Verfahren können Unklarheiten ausgeräumt werden (z. B. Schwefel und Titan im RFA-Spektrum der Grundierung). Dennoch müssen die Messungen umsichtig interpretiert werden. So ist bei beiden angewendeten Verfahren die „Untersuchungstiefe“ fallabhängig, weshalb auch tiefer liegende Schichten mitgemessen werden können.

³³ SCHEFFER/SCHACHTSCHABEL (2010), S. 14–15.

3 Exemplarische Analyse an tibetischen Buchdeckeln

3.1 Cod.sanscr. 423



Abbildung 17: Cod.sanscr. 423 (Oberdeckel)



Abbildung 18: Cod.sanscr. 423 (Unterdeckel)

Es handelt sich um ein zusammengehörendes Paar aus Ober- und Unterdeckel. Die Deckel sind nepalesischer Herkunft und werden in das 19. Jahrhundert datiert. Die Deckel messen 20,5 cm x 7,2 cm. Die Außenseiten sind rot, mit leicht erhaben geschnitzten und vergoldeten Symbolen (chinesisches Yin-Yang, sowie zwei stilisierte Blüten am Oberdeckel) und goldenen Rahmen. Auf den Innenseiten befinden sich je drei Felder mit Gottheiten, umgeben von einem schmalen roten Rahmen. Untersucht werden die in tibetischem Stil gehaltenen Innenseiten.³⁴

3.1.1 Grundierung und weiße Farbschicht

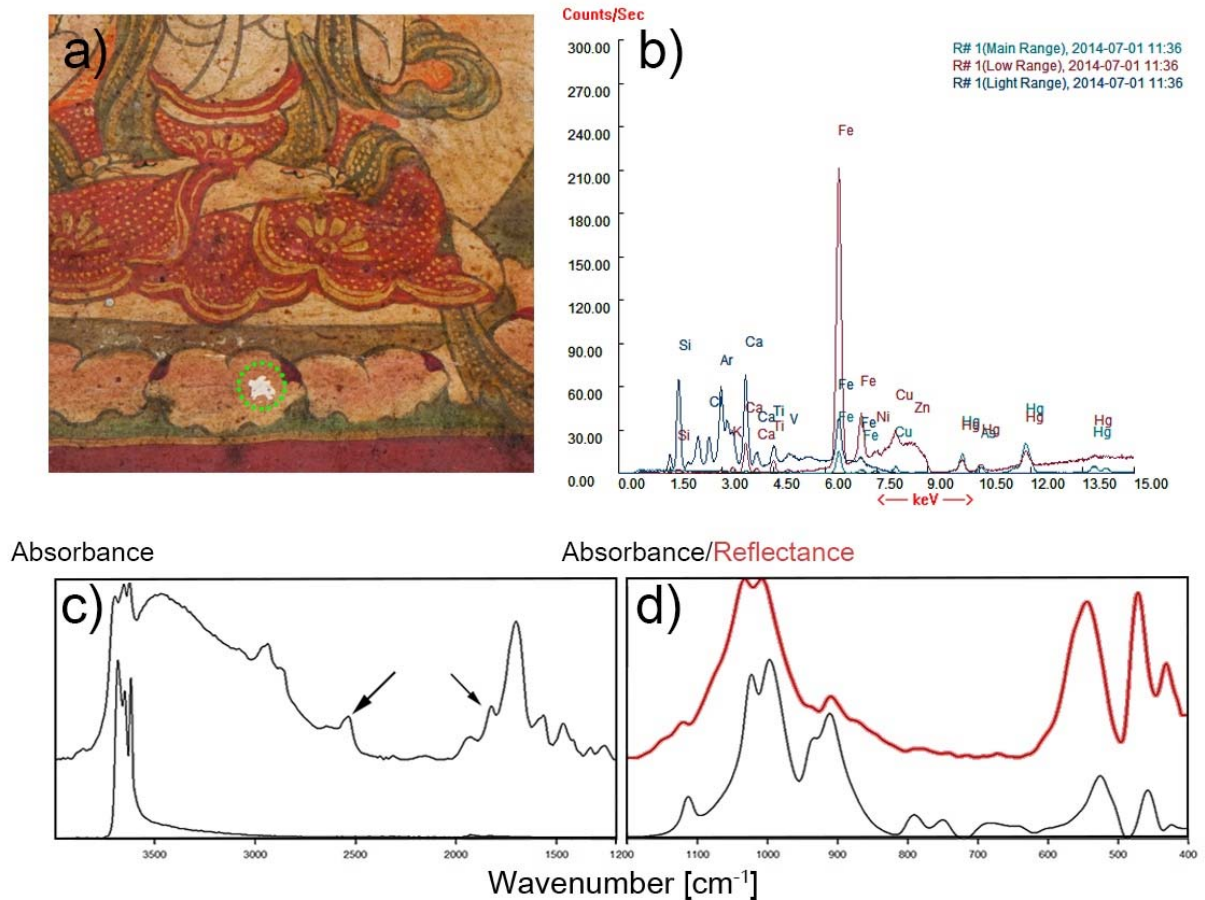


Abbildung 19: Messergebnisse der weißen Farbschicht.
 a) Messpunkt in der Fehlstelle unterhalb der linken Figur, Oberdeckel; b) RFA-Spektrum (sanscr_423_1a_2_#1);
 c) FTIR Spektrum (sanscr_423_1a_1j). Oben: Transmissionsspektrum (Kramers-Kronig-Transformation). Unten: ATR-Referenzspektrum von Kaolinit. Die Pfeile markieren die Kombinationsschwingungen des (CO₃²⁻) bei 2644 - 2536 und 1927 - 1824 cm⁻¹; d) Unten: ATR-Referenzspektrum von Kaolinit. Zum Vergleich des Kurvenverlaufs oben: Unbearbeitetes Reflexionsspektrum der weißen Farbschicht mit invertiertem Verlauf (rotes Spektrum)

³⁴ GRÖNBOLD (1991), S. 38–39.

Exemplarische Analyse an tibetischen Buchdeckeln

Tabelle 4: Vergleich der IR-Absorptionsbanden mit Kaolinit-Referenzen [cm^{-1}]. Ab 1112 cm^{-1} ist die Position der Minima angegeben, da die Banden im Reflexionsspektrum invertiert sind

Weißer Farbschicht: sanscr_423_1a_1j	Kaolinit: (FARMER (1974), S. 335)	Kaolinit: ATR-Referenzspektrum, IBR
3696	3697	3695
3669	3669	
3652	3652	3653
3626	3620	3620
1112	1117/1109	1114
1033, 1013	1033, 1010	1033, 1011
937, 910	938, 915	936, 911
791-778		797-788
545		525
471		458
428		426
412		406

An einer Fehlstelle, unterhalb der linken Figur, an der die Grundierung freiliegt, konnten aussagekräftige Spektren der weißen Schicht gewonnen werden. Die mikroskopische Untersuchung und der Vergleich mit Spektren aus anderen weißen Partien zeigen, dass es sich um die gleiche Schicht handelt. Die FTIR-Spektren weisen auf das Vorhandensein von Tonmineralien und Carbonaten hin (Abbildung 19c, d). Charakteristisch für Tonmineralien sind die Streckschwingungen der OH-Gruppen zwischen 3600 und 3700 cm^{-1} , die sich als schmale, gut differenzierte Banden abzeichnen. Sie sind auf das in der Kristallstruktur des Schichtsilikats eingelagerte Wasser zurückzuführen. Auch die Absorptionsbanden der Si-O Biege- und Streckschwingungen zwischen $900 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ liegen vor.³⁵ Die Übereinstimmung der lokalen Extrema des Kurvenverlaufs mit den Kaolinitreferenzen ist hoch (Abbildung 19c, d; Tabelle 4). Ab der Si-O₂ Reststrahlenbande bei 1112 cm^{-1} sind alle Banden im Reflexionsspektrum invertiert, aber dennoch gut erkennbar. In Abbildung 19d wird das ATR-Absorptionsspektrum des Kaolinit daher mit dem Reflexionsspektrum der Messung verglichen. Die genaue Lage der lokalen Extrema ist Tabelle 4 zu entnehmen. Charakteristika von Kaolinit im NIR konnten bei einer weiteren Messung der Grundierung mit dem spektralen Bereich von $5000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ebenfalls festgestellt werden (Abbildung 20). Es handelt sich um die $(\nu+\delta)$ -Al-OH-Kombinationsschwingungen bei ca. 4528 cm^{-1} .³⁶ Auf Carbonationen deuten die Peaks im „Fensterbereich“ des Spektrums, bei $2644 - 2536 \text{ cm}^{-1}$, sowie bei $1927 - 1824 \text{ cm}^{-1}$ hin. Um welche Carbonate es sich handelt, konnte nicht geklärt werden. Obwohl die Bandenform stark der des Calcits gleicht, liegen die Maxima bei höheren Wellenzahlen, was für Dolomit (Ca, Mg(CO₃)₂) sprechen könnte (Calcit: 2513 cm^{-1} , Dolomit: $2629, 2547, 2524 \text{ cm}^{-1}$).³⁷

³⁵ MADEJOVÁ (2003), S. 3–5.

³⁶ CHENG et al. (2010), S. 859.

³⁷ MILIANI et al. (2012), S. 298.

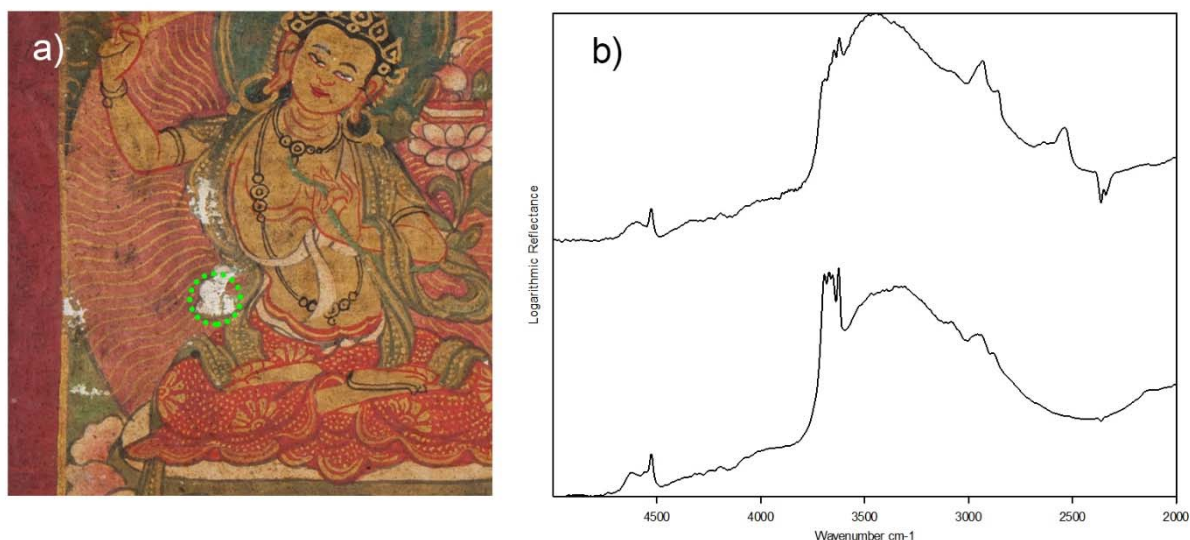


Abbildung 20: a) Messpunkt in Fehlstelle, linke Figur, Unterdeckel; b) logarithmierte Spektren von Sanscr_423_2a_11 (oben), Vergleichsspektrum Kaolin, Knochenleim (unten)

Die stärksten Peaks der RFA sind Si, Ca und Fe, was für eine natürliche Mineralienmischung sprechen könnte. Die Deutlichkeit der Eisen-Linien ist auffällig. Mikroskopisch lässt sich keine Einfärbung der Farbschicht mit Eisenoxiden feststellen. Wahrscheinlich handelt es sich um natürliche, eisenhaltige Begleitminerale. Auch das im Spektrum enthaltene Titan kann auf natürliches TiO_2 im Gemenge zurückgeführt werden. Eine Beimischung von synthetischem TiO_2 (Titanweiß) wird aufgrund der geringen Intensität der Titan-Linien als unwahrscheinlich angesehen (siehe zum Vergleich den TiO_2 -Nachweis bei Cod.tibet. 631, S. 47, Abbildung 33). Das enthaltene Quecksilber kann den angrenzenden roten Bereichen zugeordnet werden (Zinnober, HgS). Auffällig ist, wie schwach die Aluminium-Linien im Spektrum ausgeprägt sind, obwohl die FTIR-Untersuchung eindeutig Kaolinit zeigt. Dies ist vermutlich damit erklärbar, dass es sich bei Al um ein Element nahe der Detektionsgrenze der RFA handelt und nur wenig Fluoreszenz auftritt. Um die Ergebnisse besser interpretieren zu können, wären Vergleichsmessungen nötig.

3.1.2 Schwarze Farbschichten

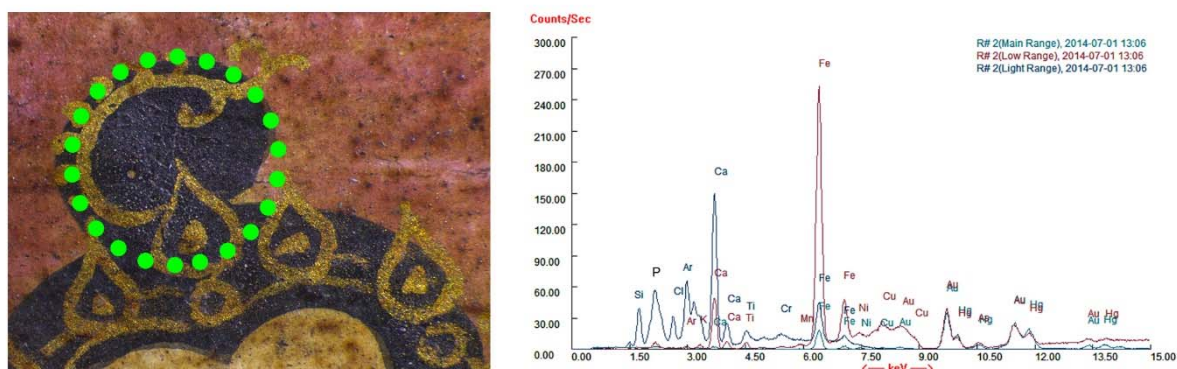


Abbildung 21: Messpunkt und Spektrum der RFA-Messung der schwarzen Farbe (sanscr_423_1a_3#2)

Schwarz wurde hauptsächlich für Details und die schwarzen Haare der Gottheiten verwendet. Im Vergleich zur Grundierung wurde etwas mehr Calcium und zusätzlich Phosphor ermittelt (Abbildung 21). Dies deutet auf Knochenschwarz hin. Knochenschwarz besteht aus Calciumphosphatmineralien aus Knochen, an denen Kohlenstoff adsorbiert ist, der für die schwarze Farbe verantwortlich ist. Das Pigment wird durch Verkohlung von Knochen gewonnen.³⁸ Im FTIR-Spektrum der Haare ist die charakteristische, schwache Absorptionsbande bei ca. 2010 cm^{-1} allerdings nicht klar erkennbar.³⁹ Das Spektrum ähnelt dem der Grundierung. Hier ist keine definitive Aussage möglich.

3.1.3 Rote und orange Farbschichten



Abbildung 22: Mikroskopaufnahmen: Unterschiedliche Rottöne in Konturlinien (Links), Rahmen (Mitte), Nimben (Rechts)

Abbildung 22 zeigt die analysierten Rottöne: Ein helles, leuchtendes Rot, das an den Kontur- und Binnenzeichnungen und den Beinkleidern der Figuren verwendet wurde. Das gleiche Pigment scheint auch als Untermalung bei Rahmen und Außenseiten vorzuliegen. Die Nimben sind mit einer roten, blaustichigen Lasur über der weißen Grundierung ausgeführt. Diese Lasur liegt auch an den Rahmen und Außenseiten, über dem hellen Rotton der Untermalung vor.

Die RFA zeigt, dass bei Rahmen und Außenseiten Zinnober (HgS) als Pigment verwendet wurde. Neben Quecksilber und Schwefel sind Eisen, Silicium und Calcium in geringeren Mengen vorhanden (Abbildung 23a). Diese werden der Grundierung zugeordnet (Vgl. Abbildung 19b). Rahmen und Außenseiten scheinen zweischichtig aufgebaut. Wahrscheinlich liegt hier eine Farbstoffschicht vor, die sich im RFA-Spektrum nicht abzeichnet. Das Spektrum aus dem Nimbus ist sehr ähnlich, nur Quecksilber und Schwefel fehlen (Abbildung 23b).

Für die orangen Auren einiger Figuren und die Flammen des *Vajrapāṇi* (Unterdeckel, rechte Gestalt) wurde Mennige verwendet. Das Spektrum zeigt Blei und Kupfer, wobei letzteres dem benachbarten Blau zuzuordnen ist. Zusätzlich ist Quecksilber feststellbar, das aber aus der benachbarten roten Schicht stammt (Abbildung 23c). Das FTIR-Spektrum ergibt keine weiteren Aufschlüsse. Zinnober, Hämatit und Mennige zeichnen sich im mittleren IR-Bereich nicht, bzw. nur schwach ab, die entsprechenden Peaks im Fingerprint-Bereich sind durch Reststrahlenbanden von SiO_2 überlagert. Auch der vermutete

³⁸ EASTAUGH et al. (2008), S. 63–64.

³⁹ MILIANI et al. (2007), S. 853.

Farbstoff konnte nicht identifiziert werden. Die unterschiedlichen Eisengehalte in den RFA-Spektren könnten auf natürliche, oder absichtliche Beimengungen von Eisenoxiden hindeuten.

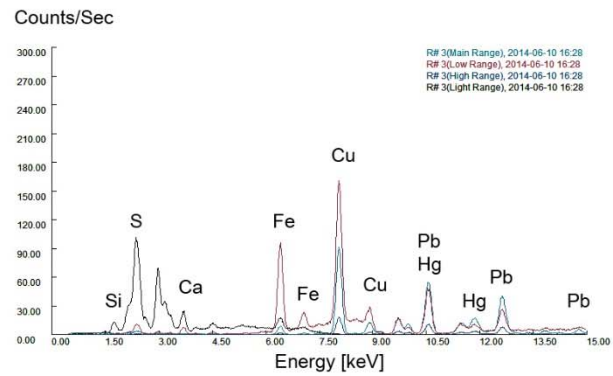
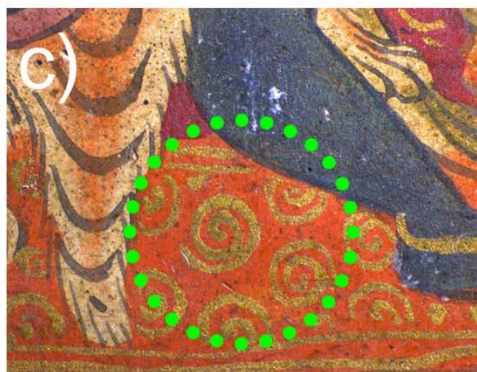
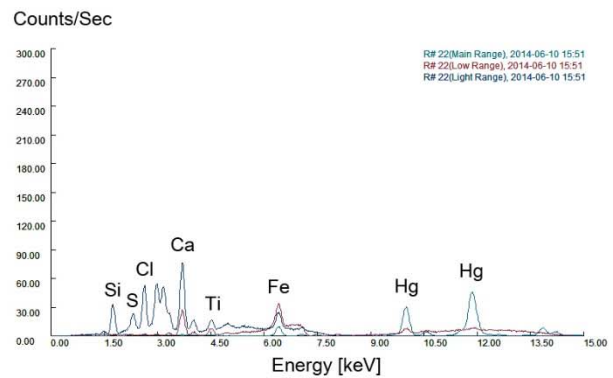
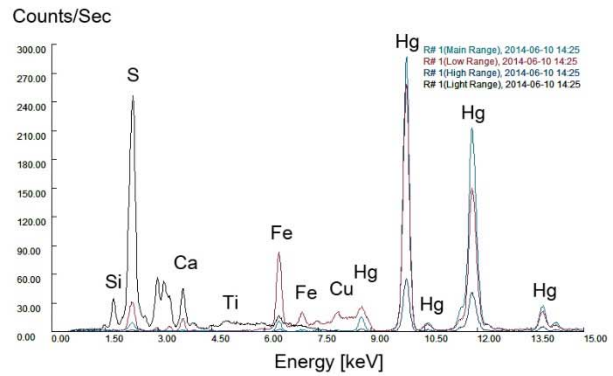
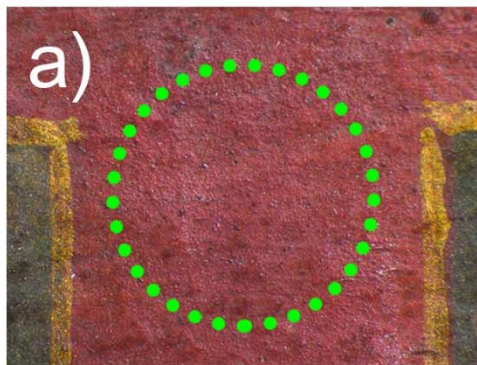


Abbildung 23: RFA-Spektren: a) Rot, Rahmen, Oberdeckel (sanscr_423_1a_#1) b) Rot, Nimbus, Oberdeckel (sanscr_423_1a_3#1) c) Orange, Unterdeckel (sanscr_423_2a_#3)

3.1.4 Grüne und blaue Farbschichten

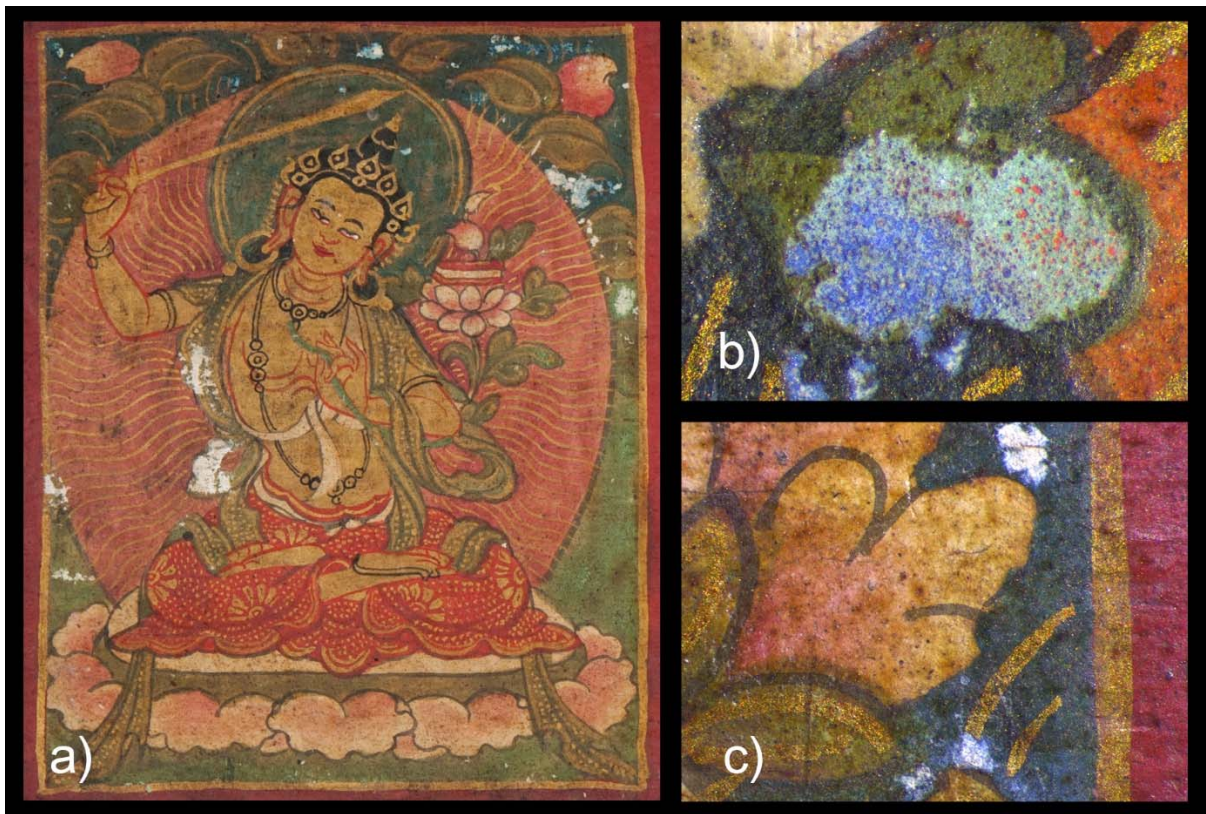


Abbildung 24: a) An der linken Gottheit des Unterdeckels sind alle Grün- und Blautöne zu finden
b) Detail: Fehlstelle: Blau und Grün ohne Überzüge/weitere Farbschichten
c) Detail: Möglicherweise erfolgten weitere Modellierungen mit Lasuren



Abbildung 25: Oberdeckel: Die mittlere Gottheit unter normaler Beleuchtung (linke Hälfte) und bei Anregung durch UV-Strahlung (rechte Hälfte)

An den Deckeln sind verschiedene Grüntöne und ein Blauton zu finden (Abbildung 24a). Alle Figuren, außer dem *Vajrapāṇi*, sitzen auf Grasflächen, für die jeweils das gleiche Grün verwendet wurde. Auch die grünen Tücher und die Blätter in den oberen Hälften der Hintergründe sind mit dieser Farbe gemalt. Der zweite Grünton kommt nur im Nimbus der linken Gottheit auf der Rückseite zur Anwendung. Dieses Grün ist dunkler als das Hellgrün der Grasflächen. Der Himmel hinter den Blumen der Figurenhintergründe, die Aureolen der mittleren Gottheiten und das Inkarnat des *Vajrapāṇi* sind mit dem gleichen Blau gemalt. An Fehlstellen, an denen die Malschicht berieben ist, wirken die Farben deutlich heller (Abbildung 24b). Die dunklere Wirkung ist einerseits dem vergilbten Überzug, andererseits weiteren malerischen Modellierungen zuzuschreiben (Abbildung 24c). Untersucht wurden das Grün der Grasflächen, das Blau aus dem Inkarnat des *Vajrapāṇi* und das Dunkelgrün aus dem Nimbus der linken Gestalt des Unterdeckels.

Bei der Untersuchung unter UV-Anregung zeigte sich, dass bei den grünen und blauen Farben wohl Kupferpigmente Verwendung fanden. Die entsprechenden Bereiche absorbieren die UV-Strahlung stark und erscheinen schwarz (Abbildung 25). Das Grün scheint erst weniger präzise vorgelegt und dann durch die anderen Farben wieder überdeckt worden zu sein, da die Absorption über die sichtbaren Grenzen des Farbauftrags hinaus reicht.

Die RFA unterstützt den Befund auf Kupferpigmente (Abbildung 26a-d). Die Grüne Farbe enthält dabei weniger Kupfer und mehr Eisen als das Blau. Das Spektrum zeigt nur wenig Chlor, weshalb nicht von einem Kupferchloridpigment ausgegangen werden kann. An den MIR-Spektren der entsprechenden Bereiche sind Charakteristika von Carbonaten zu erkennen, was auf die Verwendung von Kupfercarbonaten hindeutet (Malachit: $\text{CuCO}_3 \times \text{Cu}(\text{OH})_2$), Azurit: $2\text{CuCO}_3 \times \text{Cu}(\text{OH})_2$). Das Spektrum der blauen Farbe zeigt hohe Übereinstimmung mit Azurit-Referenzen (Abbildung 27a). Bei der grünen Farbe könnte es sich um Malachit handeln, wobei auch Abweichungen von der Referenz vorliegen ($\nu_1 + \nu_3$) (Tabelle 2).

Die mikroskopische Untersuchung der dunkelgrünen Farbe zeigt einen zweischichtigen Aufbau. Eine blaue Schicht, die in beriebenen Stellen ähnlich erscheint, wie das Blau der anderen Bereiche, liegt unter einer transparenten, gelben Farbschicht. Die blaue Untermalung scheint hier ungleichmäßig aufgetragen. RFA- und FTIR-Spektren ähneln denen der Grundierung (Abbildung 26f und g). Im Vergleich zur Grundierung enthält die Farbe mehr Eisen und Kupfer. Von letzterem wurde aber deutlich weniger gemessen, als bei den anderen grünen und blauen Farbschichten. Die Unterschiede der FTIR-Spektren können mit Hilfe der softwaregestützten Spektrensubtraktion deutlich gemacht werden. In Abbildung 26h wurde das Spektrum der Grundierung von dem der dunkelgrünen Farbe abgezogen. Das Ergebnis zeigt eindeutig, dass Azurit in der Farbe vorhanden ist (Tabelle 5). Zusätzlich wird eine Carbonylbande bei 1732 cm^{-1} deutlich, die bei den anderen Messungen, auch nach Subtrahieren der Grundierung, und auch an den Messungen des Firnis nicht erkennbar ist. Denkbar wäre, dass dies auf eine Lasur mit einem

anderen Bindemittel, z. B. einem Harz zurückzuführen ist. Die Farbe kommt durch die optische Mischung der blauen Azuritschicht mit der gelben Lasur, vermutlich mit einem gelben Eisenoxid-Hydroxid zustande, wofür die Lage der OH-Banden um 3500 cm^{-1} spricht zustande. Die geringere Menge Kupfer im Spektrum wird auf den ungleichmäßigen Farbauftrag und die Überlagerung durch die gelbe Farbschicht zurückgeführt.

Tabelle 5: Vergleich der Banden von Hellgrün, Blau und Dunkelgrün mit Malachit- und Azurit-Referenzen aus (Miliani et al. (2012))

Grün (sanscr_423_1a_1h)	4420-4320 (abgestuft), 4271	2530-2545, 2432-2419	1827 (Schulter)	2078 (deutlich)
Malachit-Referenz	4408, 4242 ($\nu+\delta$ (OH))	2542, 2423 ($\nu_1+\nu_3$ (CO_3) ²⁻)	1800 ($\nu_1+\nu_4$ (CO_3) ²⁻)	2077 (schwach) (Nicht zugeordnet)

Blau (sanscr_423_2a_1g)	4375, 4244	2590 (Schulter), 2554, 2501	1881, 1860, 1833
Azurit-Referenz	4380, 4244 ($\nu+\delta$ (OH))	2587, 2553, 2500 ($\nu_1+\nu_3$ (CO_3) ²⁻)	1860 (breit) ($\nu_1+\nu_4$ (CO_3) ²⁻)
Dunkelgrün	4375, 4244 (sanscr_423_2a_2i)	2602, 2558, 2500 (Subtraktions- spektrum: sanscr_423_2a_1e minus sanscr_423_1a_1j)	1883, 1868 (Subtraktions- spektrum: sanscr_423_2a_1e Minus sanscr_423_1a_1j)

Exemplarische Analyse an tibetischen Buchdeckeln

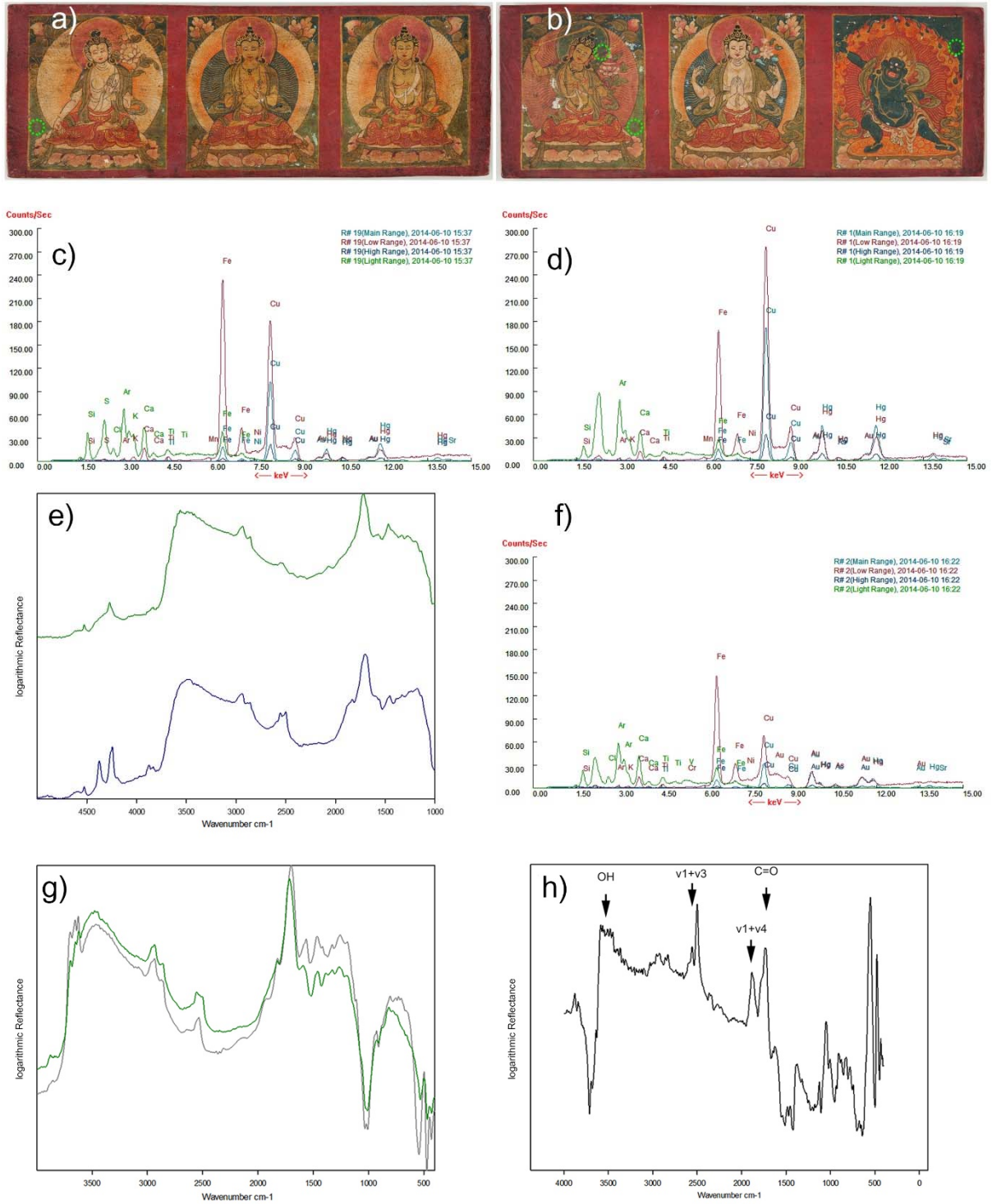


Abbildung 26: a) Oberdeckel, Messpunkt Hellgrün (RFA); b) Unterdeckel, Messpunkte Blau (RFA, FTIR), Hellgrün (FTIR) und Dunkelgrün (RFA, FTIR); c) RFA-Spektrum der hellgrünen Farbe (sanscr_423_1a_#19); d) RFA-Spektrum der blauen Farbe (sanscr_423_2a_#1); e) FTIR-Spektren von Hellgrün (grün) und Blau (blau) (sanscr_423_2a_1j, sanscr_423_2a_1k); f) RFA-Spektrum Dunkelgrün (sanscr_423_2a_#2); g) FTIR-Spektren von Dunkelgrün (grün) und Grundierung (grau) (sanscr_423_2a_1e, sanscr_423_1a_1j); h) Subtraktionsspektrum (Dunkelgrün minus Grundierung)

Um die Ergebnisse zu überprüfen wurden zusätzliche Messungen im Spektralen Bereich von 5000 - 400 cm^{-1} , auch an Probeaufstrichen mit Azurit und Malachit auf einer Kaolinitgrundierung vorgenommen (Abbildung 27). Als Bindemittel wurde in allen Schichten Glutinleim (Knochenleim) verwendet. Die Übereinstimmung mit Azurit ist sehr gut, zu Malachit liegen deutliche Abweichungen bei Oberton- und Kombinationsschwingungen vor. Die Peaks im Fensterbereich sind schwach und undeutlich, weshalb die Zuordnung schwierig erscheint. Die Banden bei ca. 1940 cm^{-1} und 2076 cm^{-1} könnten auch Sulfaten zugeordnet werden ($2\nu_1-(\text{SO}_4)^{2-}$, bzw. $\nu_1+\nu_3-(\text{SO}_4^{2-})$) was auf grüne Kupfersulfate (z. B. Brochantit, $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$) hindeuten würde. Für Brochantit spricht vor allem der ähnlich erscheinende Verlauf der Obertonschwingungen bei ca. 4270 cm^{-1} .⁴⁰ An tibetischen Thangkas wurden Kupfersulfate als Begleitminerale, oder Umwandlungsprodukte von natürlichem Malachit identifiziert.⁴¹ Hier könnten verschiedene Vergleichsaufstriche Klärung verschaffen. Die bei allen Spektren vorhandenen Banden zwischen ca. 4500 - 4600 cm^{-1} sind dem Kaolinit der Grundierung zuzuordnen.

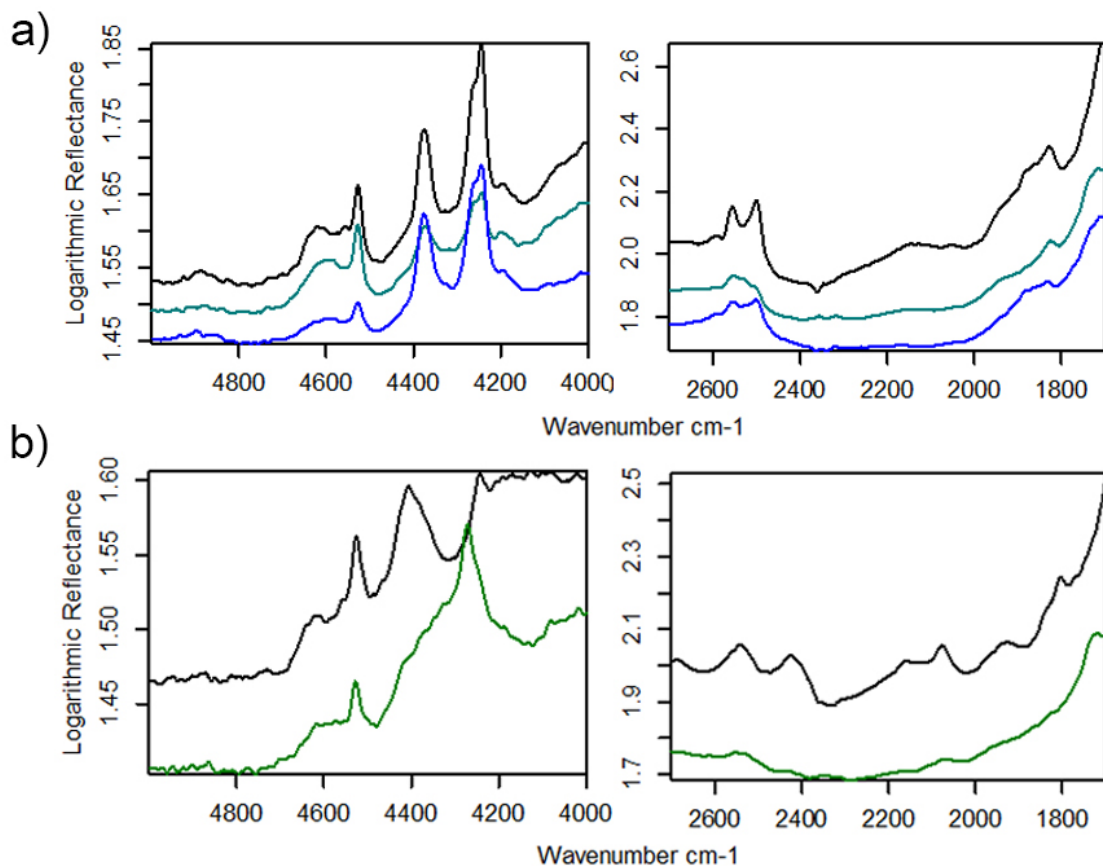


Abbildung 27: Oberton- und Kombinationsschwingungen a) Blaue Farbe (sancr_423_2a_1k) (blau), dunkelgrüne Farbe (sancr_423_2a_1i) (türkis) und Azurit, b) hellgrüne Farbe (sancr_423_2a_1j) und Malachit; Die Vergleichsspektren wurden über einer Kaolinitgrundierung aufgenommen. Bindemittel: Knochenleim

⁴⁰ ZAFFINO ET AL. stellten erstmals NIR-Reflexionsspektren von Brochantit an Kunstwerken vor. Das Mineral wurde als Pigment in verschiedenen illuminierten Handschriften identifiziert (ZAFFINO et al. (2014a und b).

⁴¹ DUFFY/ELGAR (1995), S. 80.

3.1.5 Vergoldung

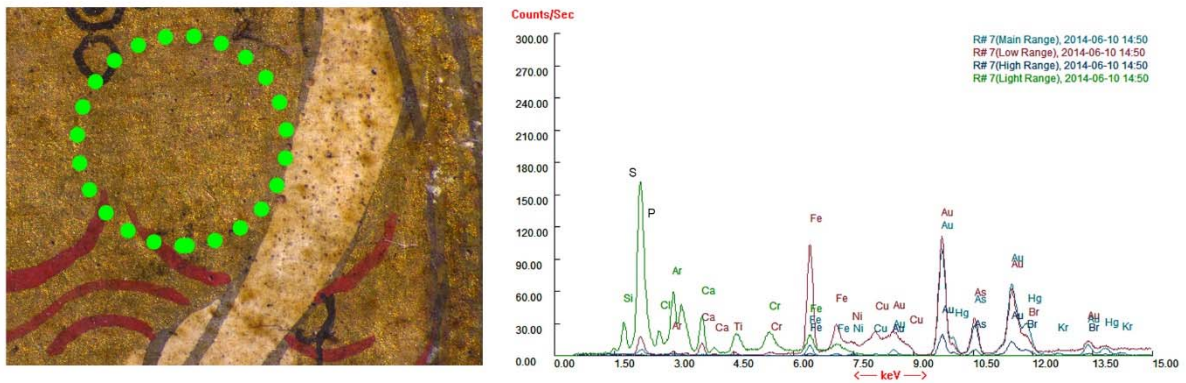


Abbildung 28: Messpunkt und Spektrum der RFA-Messung an der Vergoldung (sanscr_423_1a_#7)

Das Gold wurde als Pudergold aufgetragen. In der Nähe der feinen vergoldeten Linien befindet sich viel Goldstaub, der abgerieben und über die Bildfläche verteilt wurde. Die RFA-Messung zeigt neben dem Gold auch Arsen und Eisen (Abbildung 28). Denkbar wäre ein „Strecken“ des Goldstaubes mit gelbem Ocker und/oder Auripigment. Möglich wäre auch, dass sich unter dem Gold weitere Farbschichten befinden. Das Quecksilber ist der roten Binnenzeichnung am Rand des Messbereichs zuzuordnen. Über die quantitative Zusammensetzung der Legierung des Goldes lässt die Messung im „Mining Modus“ keine Aussagen zu, da Gold hier nicht quantifiziert wird. Es scheint sich aber um relativ reines Gold zu handeln, da nur wenig Kupfer und Silber im Spektrum erscheint.

3.1.6 Überzug

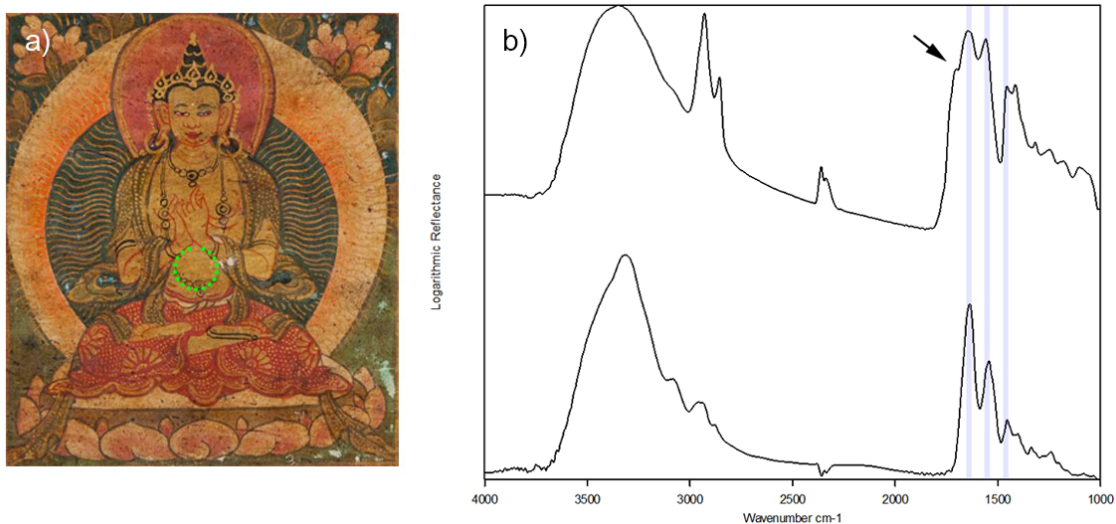


Abbildung 29: a) Messpunkt (sanscr_423_1a_1k); b) Vergleich der FTIR-Spektren von Überzug und Knochenleim. Der Pfeil markiert die nicht übereinstimmende Bande bei 1706 cm^{-1} , die blauen Balken die hohe Übereinstimmungen der Amid-Banden. Die scharfen Absorptionsbanden bei ca. 2400 cm^{-1} sind dem in der Luft enthaltenen CO_2 zuzuordnen

Außen- und Innenseiten der Buchdeckel sind mit einem deutlich vergilbten Überzug bedeckt, beim Unterdeckel in geringerer Schichtstärke. Der Auftrag ist ungleichmäßig und dünn. Stellenweise sind

schwarze Verunreinigungen im Überzug gebunden. Durch die Vergilbung kommt es zu einer Farbverschiebung, woher zum Beispiel der grünliche Einschlag in der blauen Farbe rührt. Um den Überzug zu analysieren kann ein Effekt genutzt werden, der als *Transflexion* bezeichnet wird.⁴² Ein IR-Spektrum des Films kann über einer Vergoldung ermittelt werden. Die nicht absorbierende Goldschicht reflektiert den IR-Strahl, wodurch der Überzug zweimal passiert wird. Die resultierenden Spektren ähneln IR-Transmissionspektren. Da bei den vorliegenden Deckeln nicht Blattgold, sondern Pudergold verwendet wurde, ist die Oberfläche allerdings nicht als ideal reflektierend anzunehmen. Dennoch konnten aussagekräftige Spektren aufgenommen werden. Ein öliges Bindemittel kann durch das Fehlen der Carbonyl-Streckungsbande bei ca. 1740 cm^{-1} ausgeschlossen werden. Ähnlichkeiten hat das Spektrum mit der Referenzprobe eines Glutinleims (Knochenleim) (Abbildung 29). Diese wurde, zur besseren Vergleichbarkeit ebenfalls in Transflexion, über einer Glanzvergoldung aufgenommen. Dabei ist zu beachten, dass im FTIR die verschiedenen proteinhaltigen Bindemittel meist nicht zu unterscheiden sind.⁴³ Für die Gegenwart proteinischer Bestandteile sprechen die charakteristischen Amid I, Amid II und Amid III Banden (1638 , 1560 und 1455 cm^{-1}). Untypisch für einen tierischen Leim ist die Intensität der CH-Streckschwingungen bei 2929 und 2856 cm^{-1} und die Carbonylbande bei 1706 cm^{-1} .

Tabelle 6: Zusammenfassung der Analyseergebnisse von *Cod.sanscr. 423*

	RFA	FTIR	Interpretation	Beobachtungen
Weiß	Al, Si, Ca, Fe	Tonminerale, Carbonatische Mineralien	Natürliches Mineralienge- menge	Viel Fe im RFA- Spektrum
Rot (Hintergrund)	Hg, S, Fe		Natürlicher Zinnober, ro- ter Farbstoff	
Rot (Nimbus)	Wie Grundierung		Roter Farbstoff	
Rot (Konturlinien, Beinkleider)	Keine Messung	Keine Messung	Zinnober	Farbe wie am Rah- men, ohne Farbstoff- schicht
Orange	Pb, S, Fe		Mennige, Eisenoxide	
Grün	Cu, Fe	Carbonate, Evtl. Mala- chit; Silikate (Tone)	Evtl. Malachit, evtl. grüne Erde	Möglicherweise noch farbstoffhaltige Lasu- ren
Blau	Cu, Fe	Azurit	Azurit	
Dunkelgrün	Cu, Fe	Azurit	Azurit, gelbes Farbmittel, evtl. gelber Ocker	
Schwarz	Al, Si, Ca, Fe, P		Evtl. Knochenschwarz	
Firnis		Hauptkomponente: Proteinbasiertes Bin- demittel		Wahrscheinlich Mi- schung mehrerer Bin- demittelklassen

⁴² GRIFFITHS/DE HASETH (2007), S. 277.

⁴³ DERRICK et al. (1999), S. 108.

3.2 Untersuchung von Cod. tibet 631



Abbildung 30: Cod.tibet. 631, Innenseite



Abbildung 31: Cod.tibet. 631, Außenseite

Der aus Tibet stammende Oberdeckel wird bei GRÖNBOLD (1991) anhand der Schnitzereien der Außenseite in das 17. oder 18. Jahrhundert datiert.⁴⁴ Er misst 70,5 cm x 26,5 cm. Der zugehörige Unterdeckel und der Buchblock sind nicht erhalten. In der Mitte der bemalten Innenseite befindet sich ein großes Mandala des *Amithāba*. An den Seiten ist je eine Gruppe von drei Gottheiten zu sehen. Sie sitzen auf Lotusblüten, die von Wolken getragen werden. Der Hintergrund, von dem sich Figuren und Mandala

⁴⁴ GRÖNBOLD (1991), S. 106–107.

abheben, ist hellrot, mit Wolken- und Juwelenzeichnungen in einem dunkleren, lasierend aufgetragenen Rotton.

Untersucht wurde die bemalte Innenseite des Deckels. Diese ist mit einem dickschichtigen, stark glänzenden, nicht vergilbten Überzug versehen. Gehäuft um das Mandala und an den Rändern des Deckels ist der Hintergrund von dunklen Flecken überzogen, die eine sehr unruhige Wirkung erzeugen. An den Kanten ist die Malschicht berieben. Hier ist eine sehr dünne, weiße Grundierung unter dem Rot erkennbar. In der linken oberen Ecke des quadratischen Innenfeldes des Mandalas, ist eine Fehlstelle, im Bereich der roten Ranken, mit Rot retuschiert. Sonst liegen in der Malschicht kaum Fehlstellen vor.

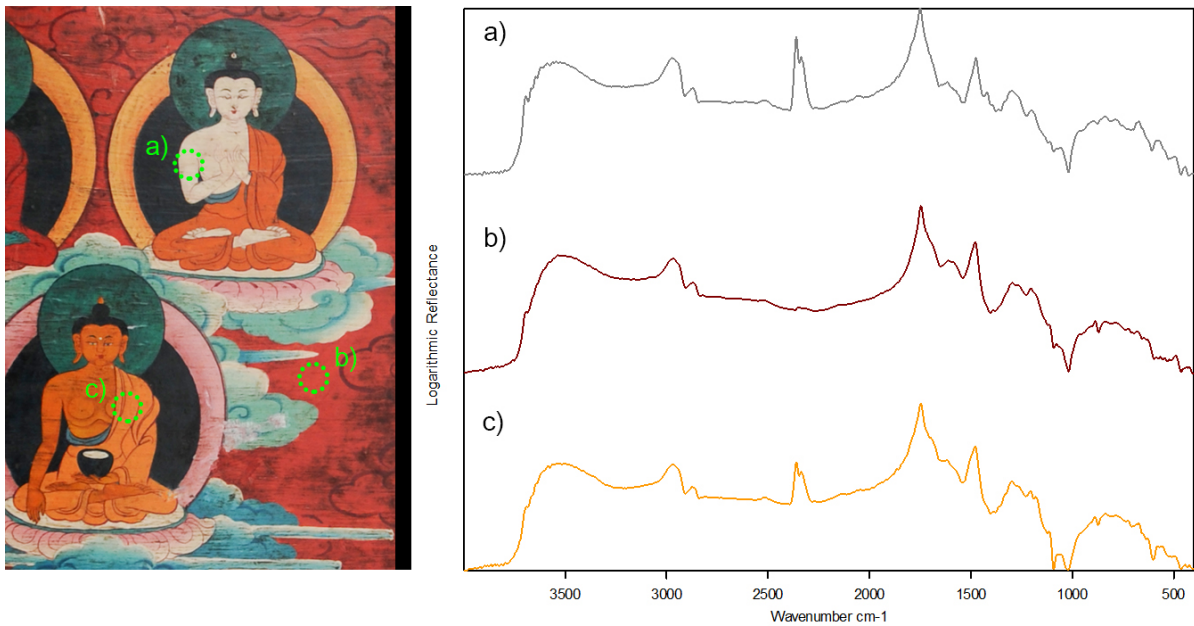


Abbildung 32: FTIR-Spektren a) weiß (tibet_631_a_1j), b) rot (tibet_631_a_1d), c) gelb (tibet_631_a_1h)

RFA- und FTIR-Messungen wurden an allen Farben vorgenommen, wobei es die Feinheit der Malerei im Mandala nicht zuließ, ohne Überschneidungen zu messen. Die aufgenommenen FTIR-Spektren ähneln sich sehr stark (Abbildung 32). Vermutlich überlagert der dicke Überzug die Banden der darunterliegenden Farben. Durch die hochglänzende Oberfläche überwiegt wahrscheinlich der Anteil der gerichteten Reflexion, wodurch die Messtiefe verringert wird und hauptsächlich der Überzug gemessen wird. Möglicherweise handelt es sich um ein Kunstharz (Acrylat).

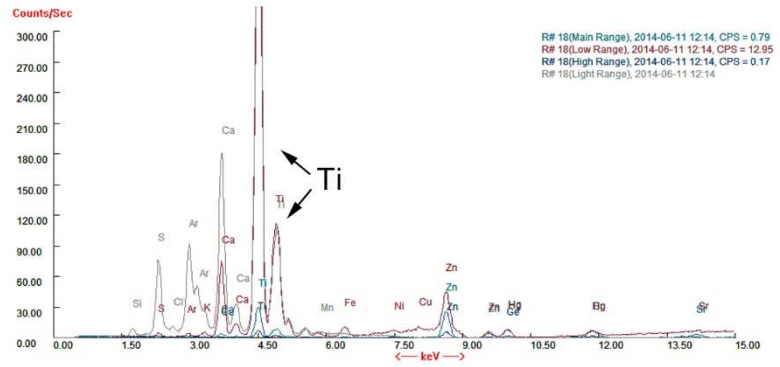


Abbildung 33: RFA-Messung am weißen Inkarnat (Cod_tibet_631_a_#11)

Die RFA-Messungen lassen keinen Zweifel daran, dass die Malerei des Deckels deutlich jüngeren Datums ist als bisher angenommen. Alle weißen und mit Weiß ausgemischten Partien enthalten starke Titan-Peaks, was auf die Verwendung von TiO_2 zu zurückzuführen ist (Abbildung 33). Das Zink könnte auf zusätzlich vorhandenes Zinkweiß, ZnO hindeuten. In geringerer Deutlichkeit erscheint Titan bei fast allen Messungen, weshalb vielleicht auch in der weißen Grundierung Titanweiß vorliegt. Eine regelmäßige Verwendung von Titanweiß wird nicht vor den 1930er Jahren angenommen, weshalb auch die Malerei nicht früher zu datieren ist.⁴⁵

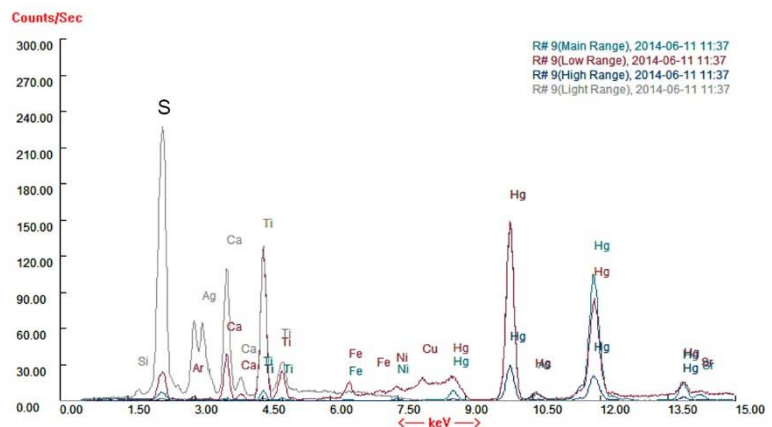


Abbildung 34: RFA-Messung am roten Hintergrund (Cod_Tibet_631_a_#2)

Beim Hintergrund handelt es sich um Zinnober (Abbildung 34). Auch fast alle Messungen an den anderen Farben enthalten Quecksilber. Möglicherweise wurde die Tafel erst flächig mit Zinnober bemalt, bevor die Figuren und das Mandala folgten, oder die Bereiche überlappen deutlich. Die Menge an detektiertem Quecksilber unterscheidet sich dabei von Messung zu Messung stark, wobei kein Zusammenhang mit der vorliegenden Farbe erkennbar ist. Einige der grünen und gelben Farbtöne enthalten Elemente, die eine Eingrenzung auf einige Farbmittel erlauben. Bei den anderen ist keine Identifikation anhand der RFA möglich. Vermutlich wurden hier moderne organische Farbstoffe verwendet.

⁴⁵ EASTAUGH et al. (2008), S. 370–371.

3.2.1 Grüne Farbschichten

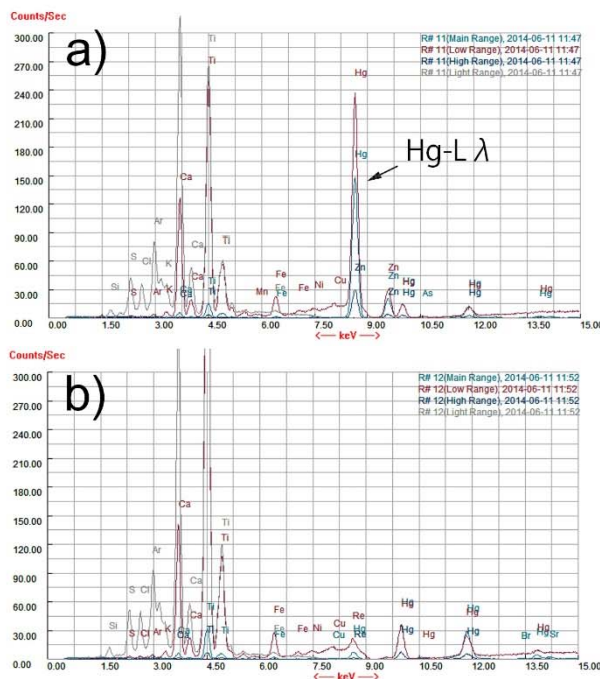


Abbildung 35: RFA-Messung der grünen Farben a) Cod_tibet_631_a_#4, b) Cod_tibet_631_a_#5

Messungen wurden am Inkarnat und am Nimbus der linken oberen Figur der linken Gruppe vorgenommen (Abbildung 35). Die Farben erscheinen optisch ähnlich. Das Inkarnat wurde durch mit Weiß aufgehelltes Grün modelliert. Das RFA-Spektrum des Nimbus weist relativ viel Quecksilber und Zink auf. Beide Spektren enthalten zusätzlich Calcium und Schwefel, Kalium, Chlor und Eisen in geringen Spuren.

Bei der großen Menge Quecksilber, die im Nimbus festgestellt wurde, scheint es sich um einen Auswertungsfehler der Software zu handeln. Verglichen mit dem Zinnober des Hintergrundes wird deutlich, dass das Verhältnis der Quecksilberlinien nicht korrekt ist. Bei dem sehr stark angezeigten Hg-L λ -Peak (ca. 145 Counts/Sec.) muss es sich um den Zn-K α -Peak handeln. Der Hg-L α 1-Peak, der nicht von der Überlagerung mit dem Zink betroffen ist, liegt beim Grün bei ca. 14 Counts/Sec. Zum Vergleich zeigt das Zinnober des Hintergrundes ca. 180 Counts/Sec. Vermutlich ist nur eine geringe Menge Quecksilber enthalten, die aus einer tiefer liegenden Schicht stammt.

Das Spektrum des Grüns aus dem Inkarnat enthält kein Zink, dafür deutlich mehr Quecksilber und Titan. Da der Zn-K α 1-Peak hier völlig fehlt, liegt in diesem Fall kein Fehler vor. Die große Menge Titan (714 Counts/Sec.) wird auf die Ausmodellierung mit Weiß zurückgeführt. Die Titanweißschicht auf der Oberfläche scheint die tieferen Schichten für die Messung unzugänglich zu machen, weshalb weniger Zink (Grün) und Quecksilber (Rot) auftauchen. Worauf der Zink zurückzuführen ist⁴⁶, welches grüne

⁴⁶ Möglich wäre z. B. ZnO als weißes Farb- oder Füllmittel, oder Zink-Hexacyanoferrat als grünes Farbmittel, siehe EASTAUGH et al. (2008), S. 411.

Farbmittel verwendet wurde, und ob es sich bei Nimbus und Inkarnat um verschiedene Substanzen handelt ist unklar.

3.2.2 Gelbe Farbschichten

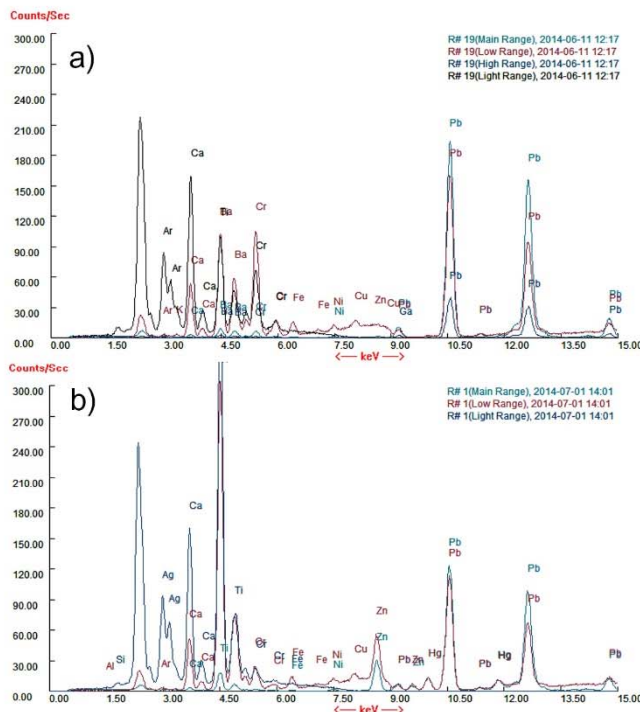


Abbildung 36: RFA-Messung der gelben Farben a) Cod_tibet_631_a_#12, b) Cod_tibet_631_a_2_#1

In den unterschiedlichen gelben Farben liegen als auffällige Elemente Blei, Chrom, Barium und Zink, sowie Titan in unterschiedlichen Gehalten vor (Abbildung 36). Wahrscheinlich handelt es sich um Chromgelb. Chromgelb besteht in der Regel aus Bleichromat und Bleichromatsulfat, $PbCrO_4 \times PbSO_4$ mit gelbem bis orange-gelbem Farbton.⁴⁷ Beim helleren Farbton zeigt die RFA deutlich mehr Titan und Barium, der dunklere enthält mehr Chrom. Bei Barium und Titan kommt es zu Überschneidungen im Spektrum. Besonders bei einer Mischung von Lithopone ($BaSO_4$ und ZnO) mit Titanweiß, worauf das ebenfalls vorhandene Zink deutet, ist es schwierig, die Linien korrekt zuzuordnen. Es wurde beobachtet, dass der Verlauf des Spektrums Hinweise liefern kann, welche Pigmente vorliegen.⁴⁸ Verglichen mit den publizierten Kurvenverläufen ähnelt der Titan-Barium-Bereich des Spektrums dem von Titanweiß. Barium würde demnach in geringen Mengen als Füllstoff vorliegen (Schwerspat, $BaSO_4$), Zink- und Titanweiß als weiße Farbmittel. Schwerspat ist ein häufig verwendeter Füllstoff bei Tubenfarben. Jedoch muss beachtet werden, dass auch die Chromate von Zink und Barium, sowie Bleioxid als gelbe Pigmente verwendet werden können.⁴⁹ Daher ist ohne den Vergleich mit Referenzproben keine sichere Aussage zu treffen, welche Verbindungen vorliegen.

⁴⁷ EASTAUGH et al. (2008), S. 105.

⁴⁸ SZÖKEFALVI-NAGY et al. (2004), S. 56–59.

⁴⁹ EASTAUGH et al. (2008), S. 42.

Tabelle 7: Zusammenfassung der Analyseergebnisse an Cod.tibet. 631

Messpunkt	Elemente	Farbbestimmende Pigmente
Cod_tibet_631a_#11 (weißes Inkarnat)	Ti, Ca, Zn	Titanweiß, Zinkweiß (?)
Cod_tibet_631a_#1 (roter Hintergrund)	Hg, S	Zinnober
Cod_tibet_631a_#3 (rotes Gewand)	Hg, S, Pb	Zinnober + bleihaltiges Pigment
Cod_tibet_631a_#4 (grüner Nimbus)	Zn	Grünes, zinkhaltiges Pigment, oder grüner Farbstoff
Cod_tibet_631a_#5 (grünes Inkarnat)	Zn, Ti	Grünes, zinkhaltiges Pigment, oder grüner Farbstoff, Titanweiß
Cod_tibet_631a_#12 (gelbes Inkarnat)	Pb, Cr, Ba, S	Chromgelb, Schwerspat, Zink- und Titanweiß
Cod_tibet_631a_2#1 (gelbes Gewand)	Pb, Cr, S, Zn	Chromgelb, Zink- und Titanweiß

3.3 Einordnung der Ergebnisse

Systematische Materialanalysen an tibetischen Buchdeckeln wurden bislang nach Wissen des Autors nicht publiziert. Um die gewonnen Erkenntnisse zu bewerten, können sie mit Untersuchungsergebnissen aus anderen Bereichen tibetischer und zentralasiatischer Malerei verglichen werden. Insbesondere an tibetischen *Thangkas* (religiöse Rollbilder) wurden einige, teilweise zerstörungsfreie durchgeführte Analysen publiziert. So wurde eine typische Palette an Farbmitteln ermittelt, die mindestens bis zum 18. Jahrhundert weitgehend beständig und ohne Einfluss durch westliche Entwicklung blieb. Im Vergleich mit den Ergebnissen von Cod.sanscr. 423 zeigen sich, trotz des späten Entstehungsdatums (19. Jahrhundert), weitgehend Übereinstimmungen (Tabelle 8). Systematische Untersuchungen müssen allerdings zeigen, ob es sich hierbei um einen Einzelfall handelt. Da es sich bei Buchdeckeln und Thangkas um religiöse Kunstwerke hohen Ranges handelt, erscheint eine ähnliche Materialwahl jedoch naheliegend. Für die zerstörungsfreie Untersuchung tibetischer Kunst kann der Vergleich zwischen unterschiedlichen Gattungen nützlich sein, um die Zahl verfügbarer Referenz- und Vergleichsspektren zu vergrößern.

Tabelle 8: Vergleich von Farbmitteln tibetischer Thangkas mit Cod.sanscr. 423. Quellen: ¹ JACKSON/JACKSON (1976) ² DUFFY UND ELGAR (1995), ³ MASS ET AL. (2009)

	Farbmittel tibetischer Thangkas	Cod.sanscr. 423
Weiß, Grundierung	Kaolin ^{2,3} , Calcit ^{1,3} , Magnesit ³	Kaolin, Calcit (?)
Schwarz	Kohlenstoffschwarz ^{1,3}	Knochenschwarz (?)
Blau	Azurit ^{1,2,3} , Indigo ^{1,2,3}	Azurit
Grün	Malachit ^{2,3} , Brochantit ^{2,3} , Antlerit ³ , Mischungen blauer und gelber Farbmittel ^{1,2,3} , organische Farbstoffe ¹	Grüne Kupfercarbonate/-sulfate, Azurit + gelber Ocker, organische Farbstoffe (?)
Gelb	Auripigment/Realgar ^{1,2,3} , gelber Ocker ^{1,3}	Gelber Ocker (als Bestandteil des gemischten Grüns)
Rot, Orange	Zinnober ^{1,2,3} , Mennige ^{1,2,3} , Lack Dye ^{1,2,3} , roter Ocker ¹	Zinnober, Mennige, roter Farbstoff (?),

Bei Cod.tibet. 631 handelt es sich um Malerei des 20. Jahrhunderts. Bei einer erneuten Untersuchung der Deckel am 9. Juli 2014 bestätigten GÜNTER GRÖNBOLD und RALF KRAMER (Tibetologen der BSB) die Datierung des hölzernen Buchdeckels anhand der beschnitzten Außenseite auf das 17./18. Jahrhundert. Wie erwähnt, ist die Datierung tibetischer Malerei sehr schwierig, da es kaum stilistische Entwicklungen gibt. Allerdings sprechen auch einige malerische Details des Deckels für eine späte Entstehung. Der Rand des Mandalas ist in untypischer Weise räumlich modelliert, und scheint sich so räumlich vom Hintergrund abzuheben. Für klassische tibetische Malerei ist die strenge Flächigkeit der Malerei kennzeichnend. Auch die geraden Linien, die die Wolken unter den Gottheiten abschließen sind untypisch. Es wird daher angenommen, dass die Malerei des Deckels nachträglich aufgetragen wurde. Die hohe Qualität kann für eine Entstehung in klösterlichem Kontext sprechen.⁵⁰

4 Diskussion

Die Untersuchung der beiden Deckel zeigt, dass die zerstörungsfreie Analytik mit RFA und Reflexions-FTIR zuverlässige Ergebnisse liefern kann. Insbesondere anorganische Bestandteile der Malschichten sind durch die Kombination der Verfahren gut zu bestimmen. Die Aufklärung der elementaren Zusammensetzung mittels RFA reichte in einigen Fällen bereits aus, um auf die Farbmittel zu schließen. Andererseits wurden auch Grenzen der Technik deutlich. An Cod. tibet 631 zeigte sich, dass die RFA bei komplizierten Mischungen und ohne Abgleich durch andere Verfahren nur schwer interpretierbare Ergebnisse liefert. Der Vergleich mit Probeaufstrichen der verschiedenen, in Frage kommenden Mischungen, könnte helfen, die Aussagen, z. B. an den gelben Farbtönen zu präzisieren. Insbesondere die Überlagerungen unterschiedlicher, gleichzeitig vorhandener Elemente (z. B. Ti-Ba, Hg-Zn) erschweren die

⁵⁰ GRÖNBOLD und KRAMER (Orient- und Asienabteilung, BSB), mündliche Mitteilung vom 9. Juli 2014.

Zuordnung. Hinzu kommt die unterschiedliche Messtiefe, die bei unklarem Malschichtaufbau zu Fehlern führen kann. Auch die quantitative Betrachtung kann irreführend sein. Wie die Messung am Auri-pigmentkristall zeigte, gibt das verwendete, tragbare RFA-Gerät nicht das korrekte Verhältnis der Elemente wieder. Trotzdem ließen sich die Messergebnisse über Vergleiche meist gut einordnen. Für die RFA-Untersuchung der Buchdeckel ist daher sinnvoll, möglichst viele Messungen durchzuführen und, wenn möglich, alle vorhandenen Farb- und Grundierungsschichten einzumessen.

Reicht die Detektion der Elemente nicht aus, kann mit Hilfe der FTIR eine genauere Bestimmung möglich sein, wie z. B. an den grünen und blauen Kupferpigmenten bei Cod.sanscr. 423 gezeigt werden konnte. Besonders fruchtbar ist dabei die Untersuchung des Übergangsbereichs zum NIR (ca. 5000 - 3500 cm^{-1}) und des „Fensterbereichs“ des MIR (ca. 3000 - 1500 cm^{-1}). Die Kombinations- und Übertonschwingungsbanden liegen hier sehr deutlich und meist ohne Überlagerungen vor und erlauben im günstigsten Fall die genaue Identifizierung der vorliegenden Mineralien. Die Bestimmung anhand des Fingerprint-Bereichs (ca. 1500 - 400 cm^{-1}) war an den vorliegenden Buchdeckeln allerdings kaum gewinnbringend. Viele Banden sind hier durch Reststrahleneffekte invertiert oder überlagert. Abgesehen von den starken Reststrahlenbanden sind die Intensitäten zu gering, um eine Identifikation zu erlauben. Im Hinblick auf die organischen Malschichtbestandteile konnten einige Hinweise, aber keine eindeutigen Ergebnisse erzielt werden. Dies wird vor allem bedingt durch die schlechte Qualität der Spektren unterhalb von 1500 cm^{-1} . Bei Cod. tibet 631 zeigte sich, dass ein dicker, hochglänzender Überzug die Untersuchung mit Reflexions-FTIR unmöglich machen kann. Die aufgenommenen Spektren sind verrauscht und gleichen sich sehr stark. Durch das schlechte Signal-zu-Rauschen-Verhältnis können die wenigen Unterschiede nicht analytisch genutzt werden. Es muss jedoch beachtet werden, dass der NIR-Bereich nicht mit registriert wurde. Möglicherweise wären hier Informationen zu erhalten. Durch gezielte Messungen in Fehlstellen könnten vielleicht aussagekräftigere Spektren gewonnen werden. Aufgrund des Messbereichs des Spektrometers erscheint dies an der sehr geschlossenen Oberfläche des Deckels aber wenig erfolgversprechend. Eine andere Möglichkeit wäre, eine größere Zahl an FTIR-Messungen vorzunehmen und statistisch zu vergleichen, um Unterschiede zwischen den Farben herauszuarbeiten und auszuwerten. Eine Identifikation der verschiedenen Chromgelb-Varianten wäre theoretisch via Reflexions-FTIR möglich.⁵¹

Grundsätzlich hat die Reflexions-FTIR großes Potenzial für die zerstörungsfreie Untersuchung von Malschichten. Für dessen Ausschöpfung ist die Verfügbarkeit von Referenz- und Vergleichsspektren, aber auch weitere Forschung zur Zuordnung und Lage der Absorptionen in Reflexion Voraussetzung. Solange über die Charakteristika vieler Farbmittel in den relevanten spektralen Bereichen keine Sicherheit besteht, kann nur über die Messung von Vergleichsspektren zu haltbaren Ergebnissen führen. Dabei

⁵¹ MONICO et al. (2013), S. 855–858.

zeigte sich, dass auch hier Bestandteile von tiefer liegenden Schichten mitgemessen werden. Um Fehlinterpretationen zu vermeiden, muss daher unbedingt der Schichtenaufbau geklärt sein und eventuell auch bei den Vergleichsaufstrichen beachtet werden.

Es wurde deutlich, dass durch die Kombination verschiedener Untersuchungsverfahren deutlich bessere Ergebnisse erzielt werden können. Für die Untersuchung der tibetischen Buchdeckel wäre es daher sinnvoll, weitere Verfahren hinzuzuziehen. Zusätzlich zu den FTIR-Messungen wären z. B. Untersuchungen mit Raman- und UV/VIS-Spektroskopie sinnvoll. Insbesondere hinsichtlich der organischen Komponenten könnten die Ergebnisse dann wahrscheinlich präzisiert werden. Die nötigen Geräte sind am IBR vorhanden, sie einzubeziehen war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

5 Literaturverzeichnis

- BACCI, M. (2000): UV-VIS-NIR, FT-IR, and FORS spectroscopies. In: E. CILIBERTO und G. SPOTO (Hg.): *Modern analytical methods in art and archeology*. New York, Chichester 2000, S. 321–361.
- BACCI, M.; FABBRIO, M.; PICOLLO, M.; PORCINAI, S. (2001): Non-invasive fibre optic Fourier transform-infrared reflectance spectroscopy on painted layers. In: *Analytica Chimica Acta* 446 (1-2), S. 15-21.
- BUTI, D.; ROSI, F.; BRUNETTI, B. G.; MILIANI, C. (2013): In-situ identification of copper-based green pigments on paintings and manuscripts by reflection FTIR. In: *Anal Bioanal Chem* 405 (8), S. 2699-2711.
- CHENG, H.; YANG, J.; LIU, Q.; ZHANG, J.; FROST, R. L. (2010): A spectroscopic comparison of selected Chinese kaolinite, coal bearing kaolinite and halloysite—A mid-infrared and near-infrared study. In: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 77 (4), S. 856–861.
- DERRICK, M. R.; STULIK, D.; LANDRY, J. M.: *Infrared spectroscopy in conservation science*. Los Angeles 1999.
- DUFFY, K. I.; ELGAR, J. A. (1995): An investigation of palette and color Notations used to create a set of tibetan thangkas. In: Arie Wallert, Erma Hermens und Marja Peek (Hg.): *Historical painting techniques, materials, and studio practice*. Marina Del Rey 1995, S. 78–89.
- EASTAUGH, N.; WALSH, V.; CHAPLIN, T.; SIDDALL, R.: *Pigment compendium. A dictionary and optical microscopy of historical pigments*. Amsterdam, Boston, London 2008.
- FARMER, V. C.: *The infrared spectra of minerals*. London 1974.
- GRIFFITHS, P. R.; DE HASETH, J. A.: *Fourier transform infrared spectrometry*. New Jersey 2007.
- GRÖNBOLD, G.: *Tibetische Buchdeckel*. München 1991.
- JACKSON, D. P.; JACKSON, J. (1976): A survey of tibetan pigments. In: *Kailash* (4), S. 273–295.
- JENKINS, R.: *X-ray fluorescence spectrometry*. New York [u.a.] 1999.
- MADEJOVÁ, J. (2003): FTIR techniques in clay mineral studies. In: *Vibrational Spectroscopy* 31 (1), S. 1–10.
- MANTLER, M.; SCHREINER, M. (2001): X-ray analysis of objects of art and archaeology. In: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 247 (3), S. 635–644.
- MASS, J.; HUANG, J-F.; FISKE, B.; SHAFTEL, A.; ZHANG, X.; LAURSEN, R. ET AL. (2009): Thangka production in the 18th – 21st centuries: Documenting the introduction of non-traditional materials into himalayan painting practice. In: ICOM Committee for Conservation: *Proceedings on the conservation of thangkas*. Special session of the 15th Triennial Conference. New Delhi 2009, S. 108–117.
- MILIANI, C.; ROSI, F.; BURNSTOCK, A.; BRUNETTI, B. G.; SGAMELLOTTI, A. (2007): Non-invasive in-situ investigations versus micro-sampling: a comparative study on a Renoirs painting. In: *Appl. Phys. A* 89 (4), S. 849–856.
- MILIANI, C.; ROSI, F.; DAVERI, A.; BRUNETTI, B. G. (2012): Reflection infrared spectroscopy for the non-invasive in situ study of artists' pigments. In: *Appl. Phys. A* 106 (2), S. 295–307.
- MOENS, L.; BOHLEN, A. VON; VANDENABEELE, P. (2000): X-Ray Fluorescence. In: E. CILIBERTO und G. SPOTO (Hg.): *Modern analytical methods in art and archeology*. New York, Chichester 2000, S. 55-79.

MONICO, L.; JANSSENS, K.; MILIANI, C.; BRUNETTI, B. G.; VAGNINI, M.; VANMEERT, F. ET AL. (2013): Degradation process of lead chromate in paintings by Vincent van Gogh studied by means of spectro-microscopic methods. 3. Synthesis, characterization, and detection of different crystal forms of the chrome yellow pigment. In: *Anal. Chem.* 85 (2), S. 851–859.

ROSI, F.; MILIANI, C.; BORGIA, I.; BRUNETTI, B.; SGAMELLOTTI, A. (2004): Identification of nineteenth century blue and green pigments by in situ x-ray fluorescence and micro-raman spectroscopy. In: *J. Raman Spectrosc.* 35 (89), S. 610–615.

SCHEFFER, F.; SCHACHTSCHABEL, P.: Lehrbuch der Bodenkunde. Heidelberg, Berlin 2010.

SELIG BROWN, K. H. (2012): Tibetan book covers. In: R. A. PEGG, K. H. SELIG BROWN und J. B. TAYLOR (Hg.): Protecting wisdom. Tibetan book covers from the MacLean collection. Prestel 2012, S. 9–35.

SINGER, J. C. (1998): The cultural roots of early central tibetan painting. In: J. P. O'NEILL und T. EGAN (Hg.): Sacred visions. Early paintings from Central Tibet. New York 1998, S. 3–24.

SKRABAL, P.: Spektroskopie 2009.

SZÖKEFALVI-NAGY, Z.; DEMETER, I.; KOCSONYA, A.; KOVÁCS, I. (2004): Non-destructive XRF analysis of paintings. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 226 (1-2), S. 53–59.

VAN DER SNICKT, G.; MILIANI, C.; JANSSENS, K.; BRUNETTI, B. G.; ROMANI, A.; ROSI, F. ET AL. (2011): Material analyses of 'Christ with singing and music-making Angels', a late 15th-C panel painting attributed to Hans Memling and assistants: Part I. non-invasive in situ investigations. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 26 (11), S. 2216.

VETTER, W.; SCHREINER, M. (2011): Characterization of pigment-binding media systems - comparison of non-invasive in-situ reflection FTIR with transmission FTIR microscopy. In: *e-Preservation-science* 8, S. 10–22.

ZAFFINO, C.; BRUNI, S.; GUGLIELMI, V.; FARAONE, S.; VINACCIA, A. (2014a): Exploiting reflectance FTIR spectroscopy for the in-situ identification of pigments in illuminated manuscripts. In: R. WIESINGER und M. SCHREINER (Hg.): Book of Abstracts. Third International Congress on Chemistry for Cultural Heritage. Wien, 1-5. Juli, S. 198–200.

ZAFFINO, C.; BRUNI, S.; GUGLIELMI, V.; FARAONE, S.; VINACCIA, A. (2014b): Exploiting reflectance FTIR spectroscopy for the in-situ identification of pigments in illuminated manuscripts. Poster für: Third International Congress - Chemistry for Cultural Heritage, Wien, 1-5. Juli 2014. Online verfügbar unter <http://www.chemch2014.org/pdf/P13.pdf>.

Onlinequellen:

ALFELD, M. (2011): Was verrät die Röntgenfluoreszenzanalyse? Online verfügbar unter <http://www.weltderphysik.de/gebiete/atome/synchrotronstrahlung/roentgenfluoreszenzanalyse/roentgenfluoreszenzanalyse/>, zuletzt geprüft am 20.07.2014.

Römpp Online (2004): Stichwort: IR-Spektroskopie. Bearbeitet von INGRID BREHM. Online verfügbar unter www.roempp.com, zuletzt aktualisiert im Mai 2004, zuletzt geprüft am 02.08.2014.

Wikipedia: Stichwort: Spektroskopie. Online verfügbar unter <http://de.wikipedia.org/wiki/Spektroskopie>, zuletzt geprüft am 04.08.2014.

6 Abbildungsverzeichnis

Abbildung	Quelle	Seite
1: Karte Tibets	SELIG BROWN (2012), S. 6.	6
2: Bücher in tibetischen Klöstern	Fotos: H. FISCHER, 1999.	7
3: Aufbau eines tibetischen Buchs	SELIG BROWN (2012), S. 13.	8
7: Mögliche Elektronenübergänge bei der RFA	nach MOENS et al. (2000), S. 58.	13
11: Unterteilung des IR-Bereichs	DERRICK et al. (1999), S. 5	
13: Identifikationsschlüssel für Bindemittel	DERRICK et al. (1999), S. 102.	21

Alle übrigen Abbildungen: S. MINDERMANN, 2014.

7 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
BSB	Bayerische Staatsbibliothek München
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie
IBR	Institut für Buch- und Handschriftenrestaurierung
IR	Infrarot
KKT	Kramers-Kronig-Transformation
MIR	Mittlerer Infrarotbereich (ca. 4000 - 400 cm^{-1})
NIR	Naher Infrarotbereich (ca. 14000 - 4000 cm^{-1})
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse

8 Verzeichnis der verwendeten Geräte und Materialien

Röntgenfluoreszenzanalyse

Gerät	NITON XL3t GOLDD+
Strahlungsquelle	Röntgenröhre: Ag-Anode (6 - 50 kV, 0 - 200 μ A)
Auflösung	ca. 185 keV
Messpunkt	Small-spot (\varnothing ca. 5 mm), Dokumentation des Messbereichs über integrierte Digitalkamera
Aufnahmedauer pro Messpunkt	140 s
Messmodus	Mining (Cu, Zn)
Software	NITON Data Transfer Version 7.1

FTIR / ATR

Spektrometer	Bruker ALPHA FT-IR-Spektrometer mit - Platinum ATR-Modul (Diamantstempelle) - Modul für externe Reflexion
Spektraler Bereich	7500 - 375 cm^{-1}
Auflösung	4 cm^{-1}
Scans pro Messpunkt	24
Messbereich (Reflexionsmessung)	\varnothing ca. 5 mm Dokumentation des Messbereichs über integrierte Digitalkamera
Software	OPUS 7.0

Referenzmaterialien und Bezugsquellen

Azurit, MF
 Champagnerkreide
 China Clay (Kaolin)
 Knochenleim
 Malachit, natur
 Roter Ocker, marokkanisch

Fa. Kremer Pigmente, Aichstetten
 Fa. Deffner & Johann, Röhlein
 Fa. Kremer Pigmente, Aichstetten
 Fa. Boesner, Witten
 Fa. Kremer Pigmente, Aichstetten
 Fa. Kremer Pigmente, Aichstetten

Anhang A: Kartierungen der Messpunkte

Kartierung 1: FTIR-Messpunkte an Cod.sanscr. 423, Oberdeckel	ii
Kartierung 2: RFA-Messpunkte an Cod.sanscr. 423, Oberdeckel	iii
Kartierung 3: FTIR-Messpunkte an Cod.tibet. 423, Unterdeckel	iv
Kartierung 4: RFA-Messpunkte an Cod.sanscr. 423, Unterdeckel	v
Kartierung 5: FTIR-Messpunkte (weiß) und RFA-Messpunkte (grün) an Cod. tibet 631	vi



Kartierung 1: FTIR-Messpunkte an Cod.sanscr. 423, Oberdeckel



Kartierung 2: RFA-Messpunkte an Cod.sanscr. 423, Oberdeckel



Kartierung 3: FTIR-Messpunkte an Cod. tibet. 423, Unterdeckel



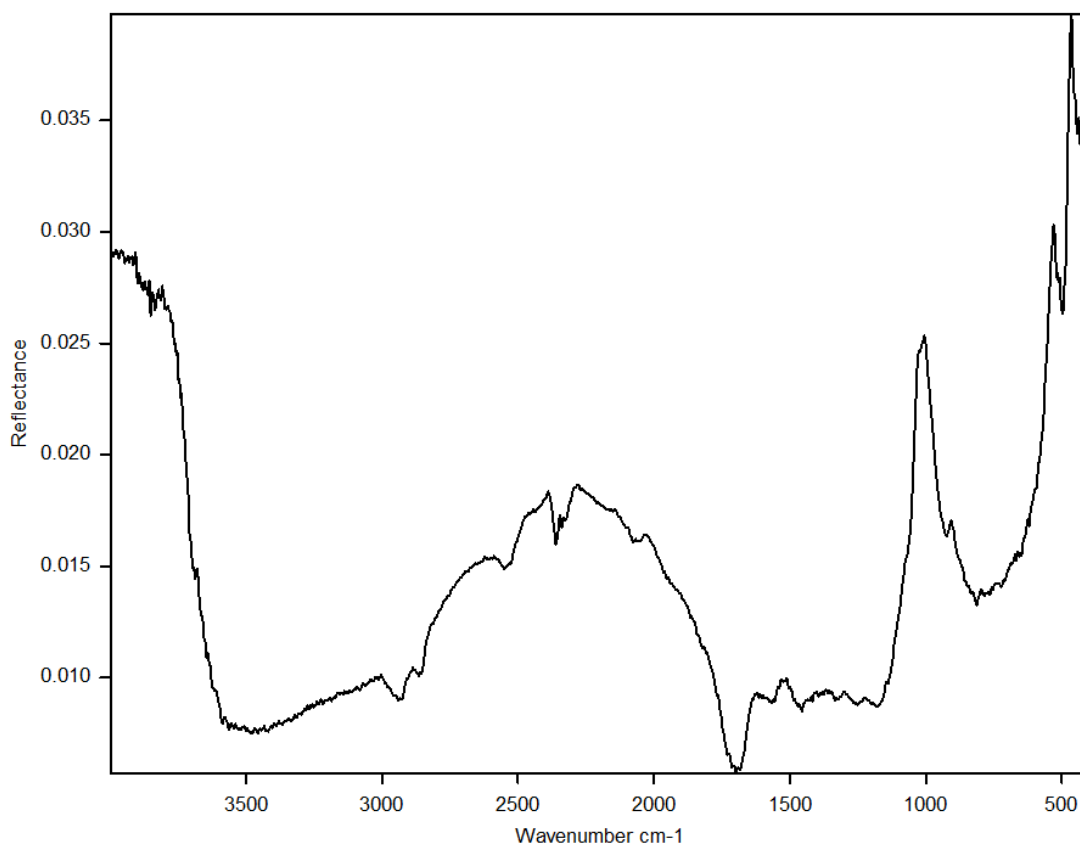
Kartierung 4: RFA-Messpunkte an Cod.sanscr. 423, Unterdeckel



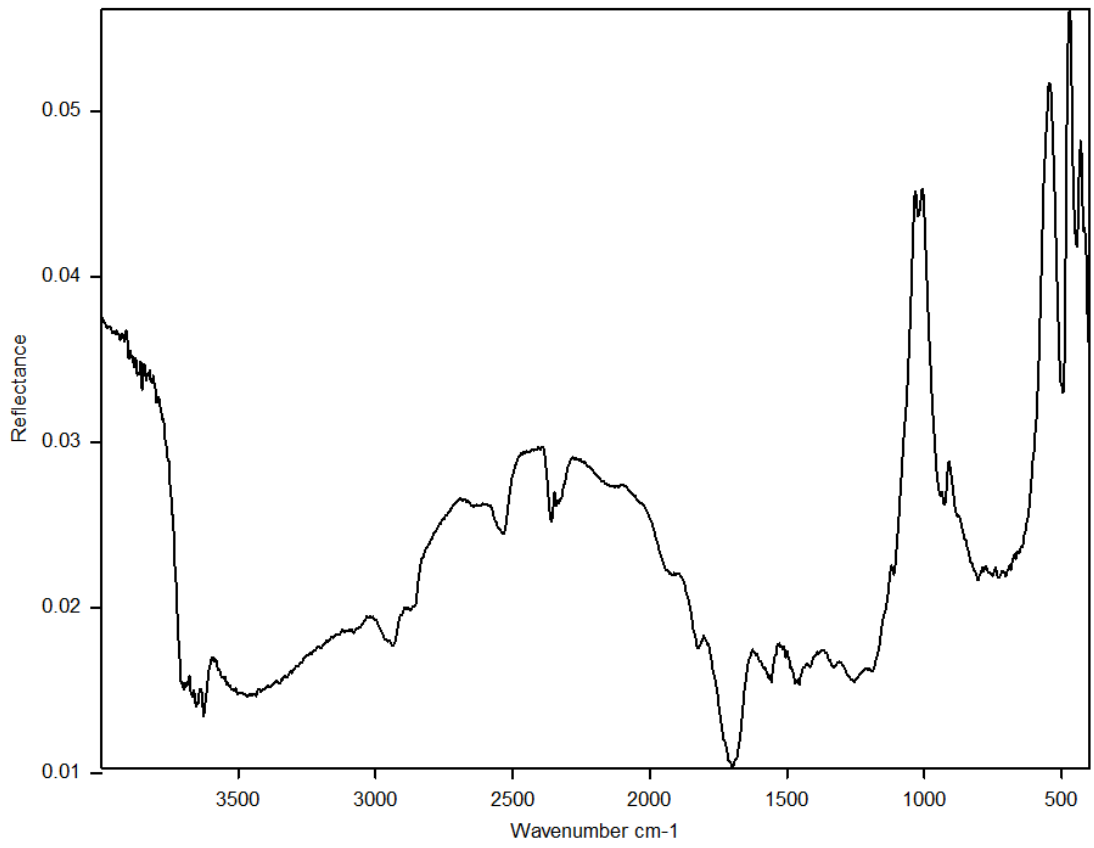
Kartierung 5: FTIR-Messpunkte (weiß) und RFA-Messpunkte (grün) an Cod. tibet 631

Anhang B: Unbearbeitete FTIR-Reflexionsspektren

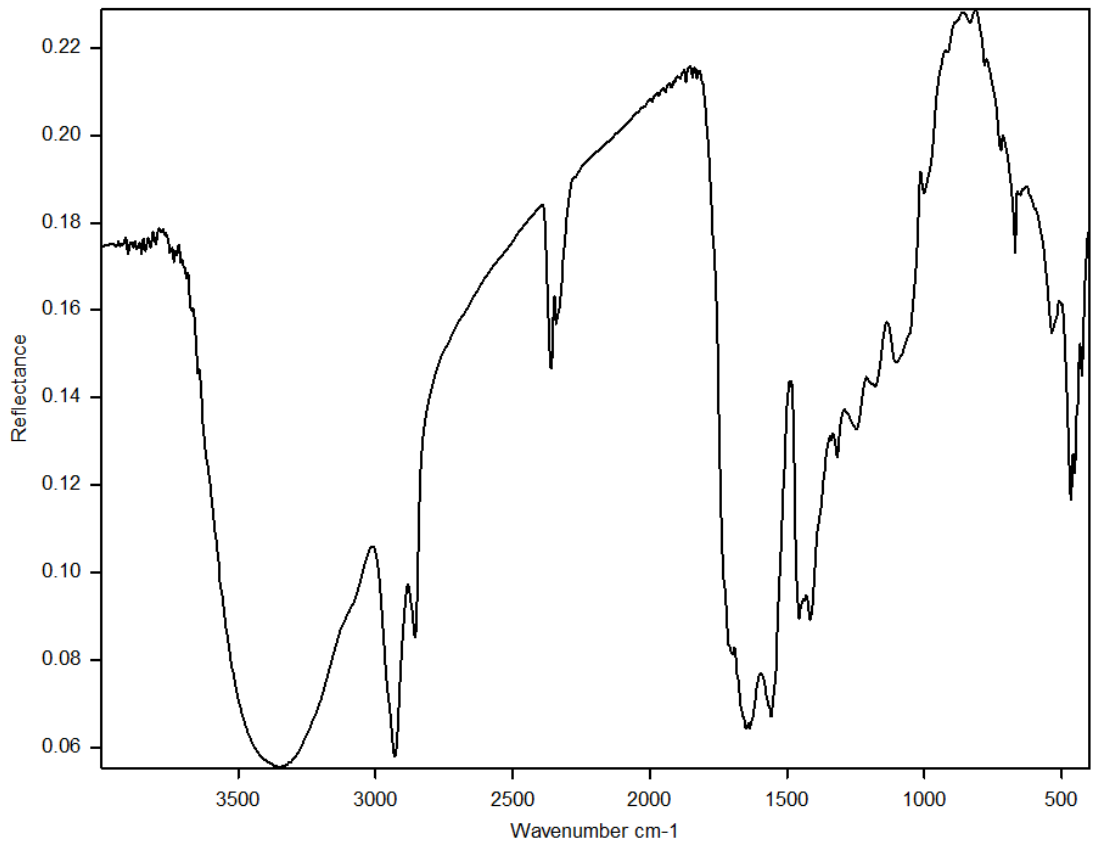
Spektrum 1: sanscr_423_1a_1h	i
Spektrum 2: sanscr_423_1a_1j	ii
Spektrum 3: sanscr_423_1a_1k	ii
Spektrum 4: sanscr_423_2a_1e	iii
Spektrum 5: sanscr_423_2a_1g	iii
Spektrum 6: sanscr_423_2a_1i	iv
Spektrum 7: sanscr_423_2a_1j	iv
Spektrum 8: sanscr_423_2a_1k	v
Spektrum 9: sanscr_423_2a_1l	v
Spektrum 10: tibet_631_a_1d	vi
Spektrum 11: tibet_631_a_1h	vi
Spektrum 12: tibet_631_a_1j	vii
Spektrum 13: Vorversuch: Roter Ocker, Knochenleim - Champagnerkreide, Knochenleim	vii
Spektrum 14: Vorversuch: Schellack - Roter Ocker, Knochenleim - Champagnerkreide, Knochenleim	viii
Spektrum 15: Vergleichsspektrum: Kaolin, Knochenleim	viii
Spektrum 16: Vergleichsspektrum: Azurit, Knochenleim – Kaolin, Knochenleim	ix
Spektrum 17: Vergleichsspektrum: Malachit, Knochenleim - Kaolin, Knochenleim	ix
Spektrum 18: Vergleichsspektrum: Knochenleim über Vergoldung (Transflexion)	x



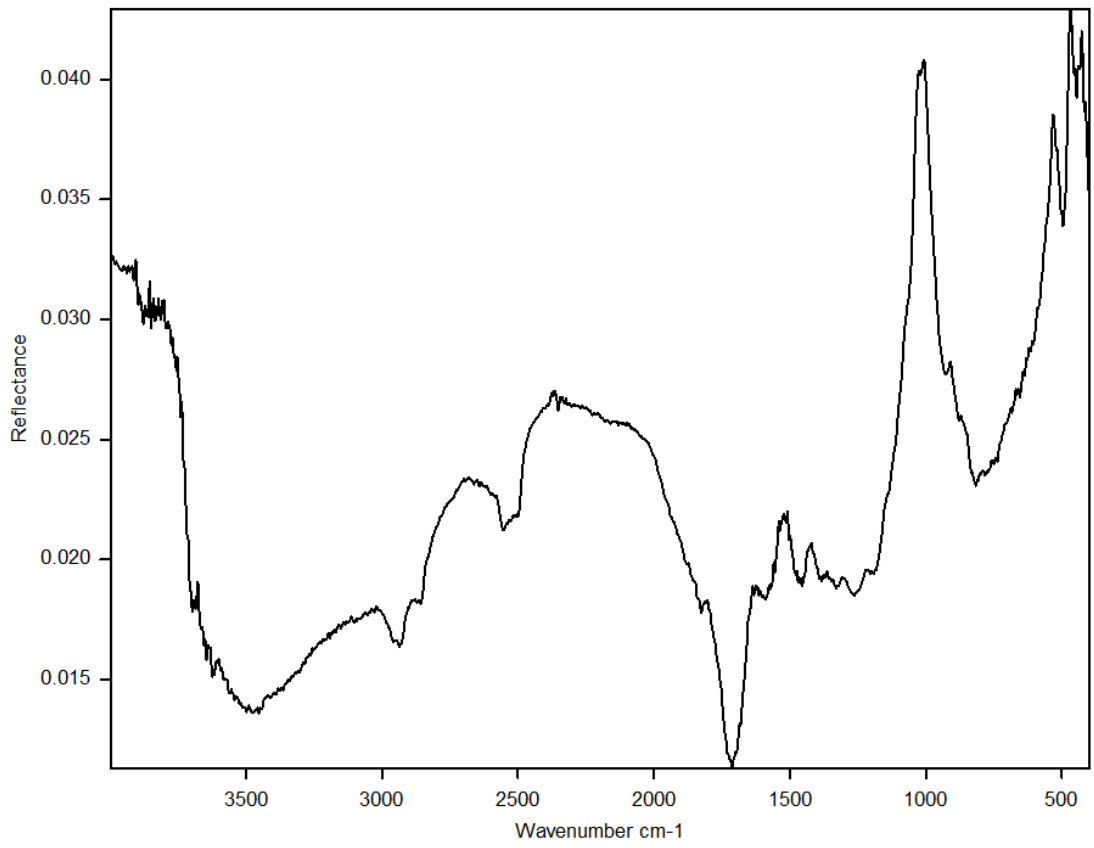
Spektrum 1: sanscr_423_1a_1h



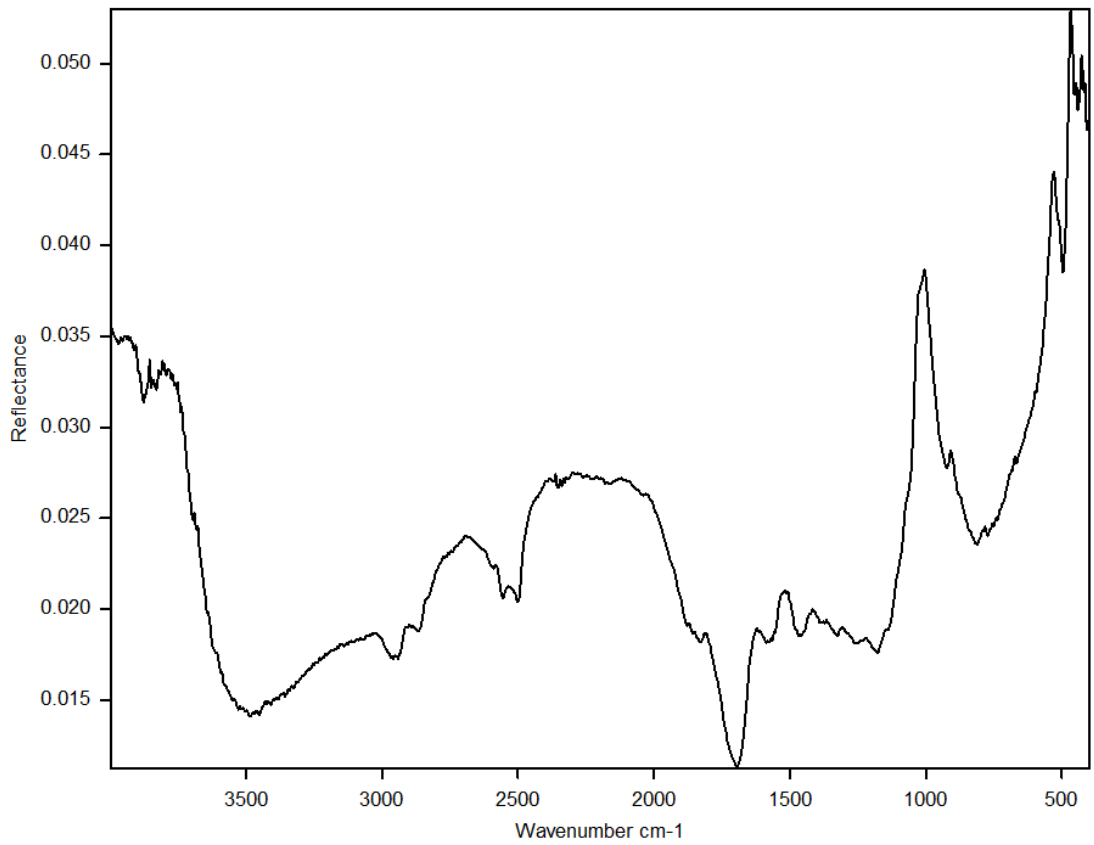
Spektrum 2: sanscr_423_1a_1j



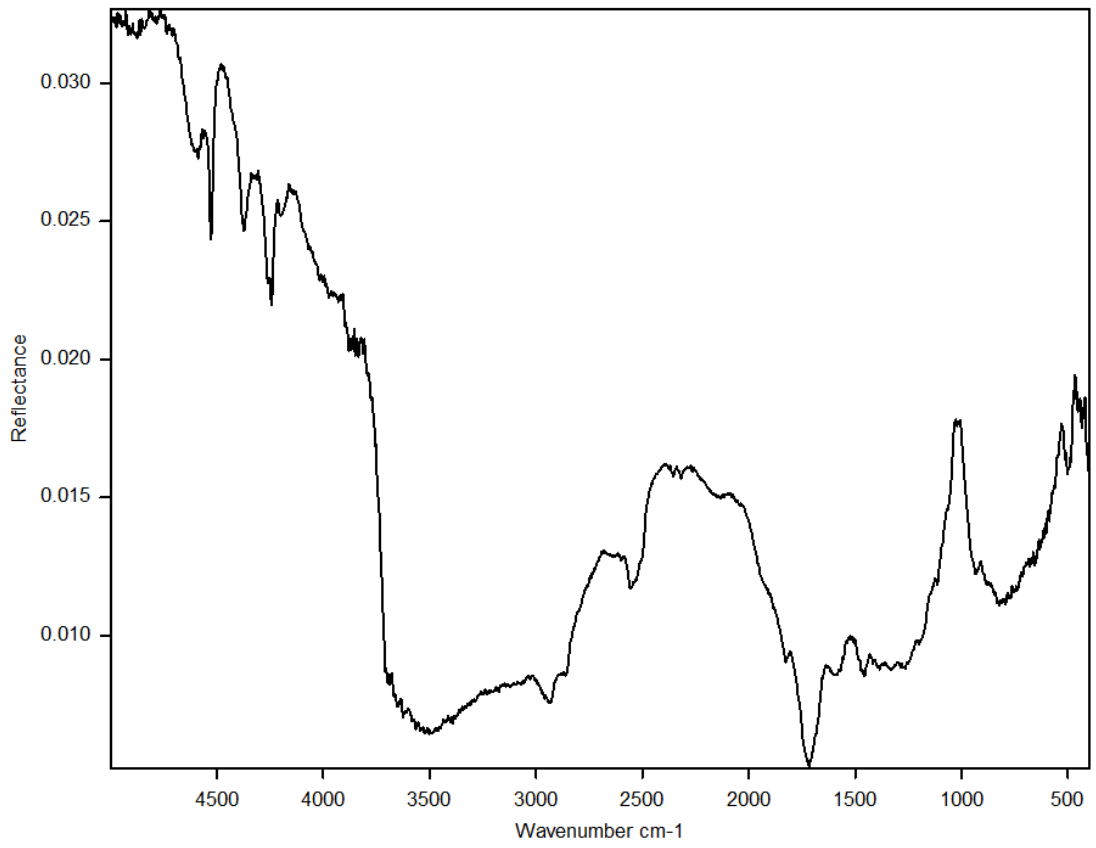
Spektrum 3: sanscr_423_1a_1k



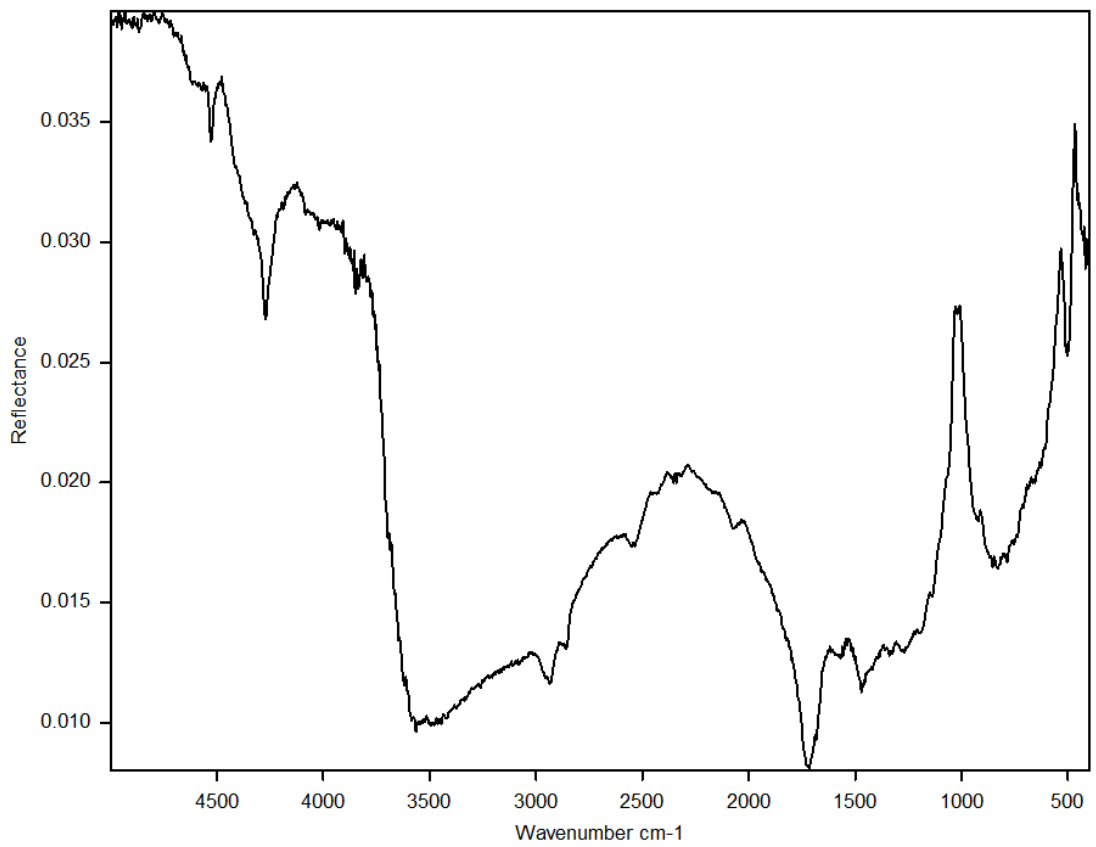
Spektrum 4: sanscr_423_2a_1e



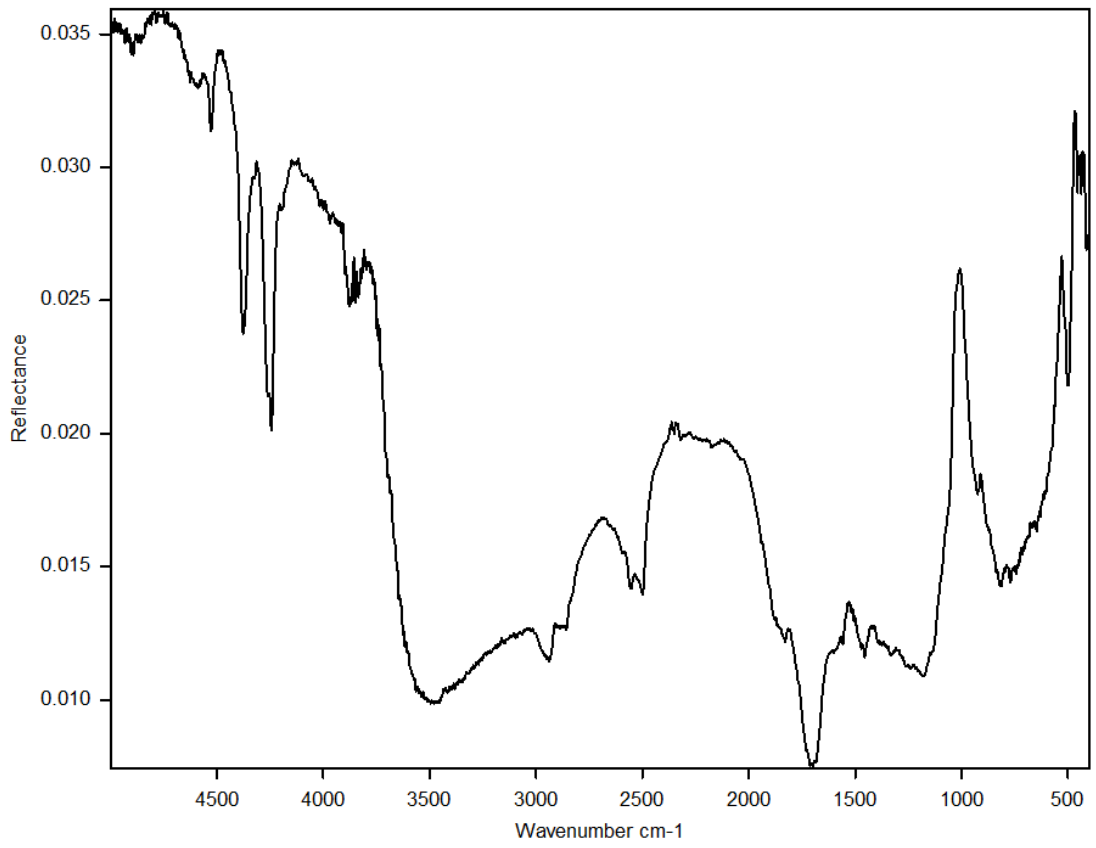
Spektrum 5: sanscr_423_2a_1g



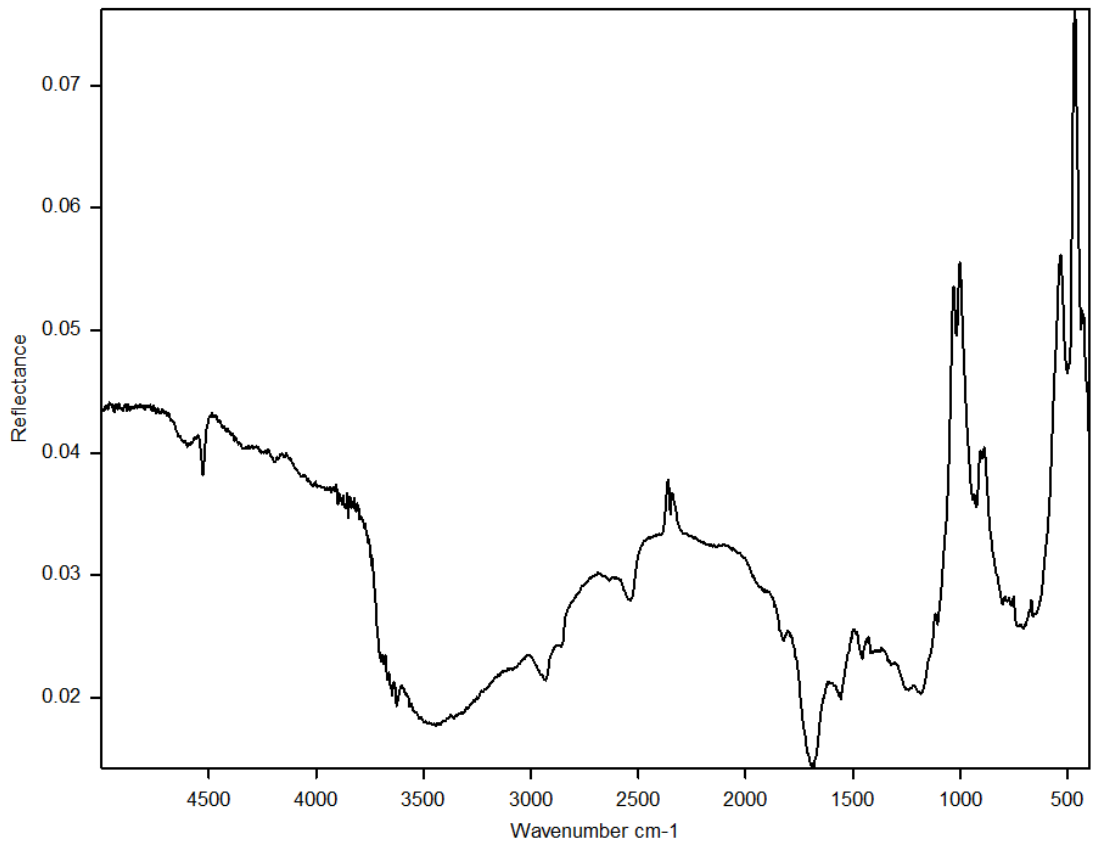
Spektrum 6: sanscr_423_2a_1i



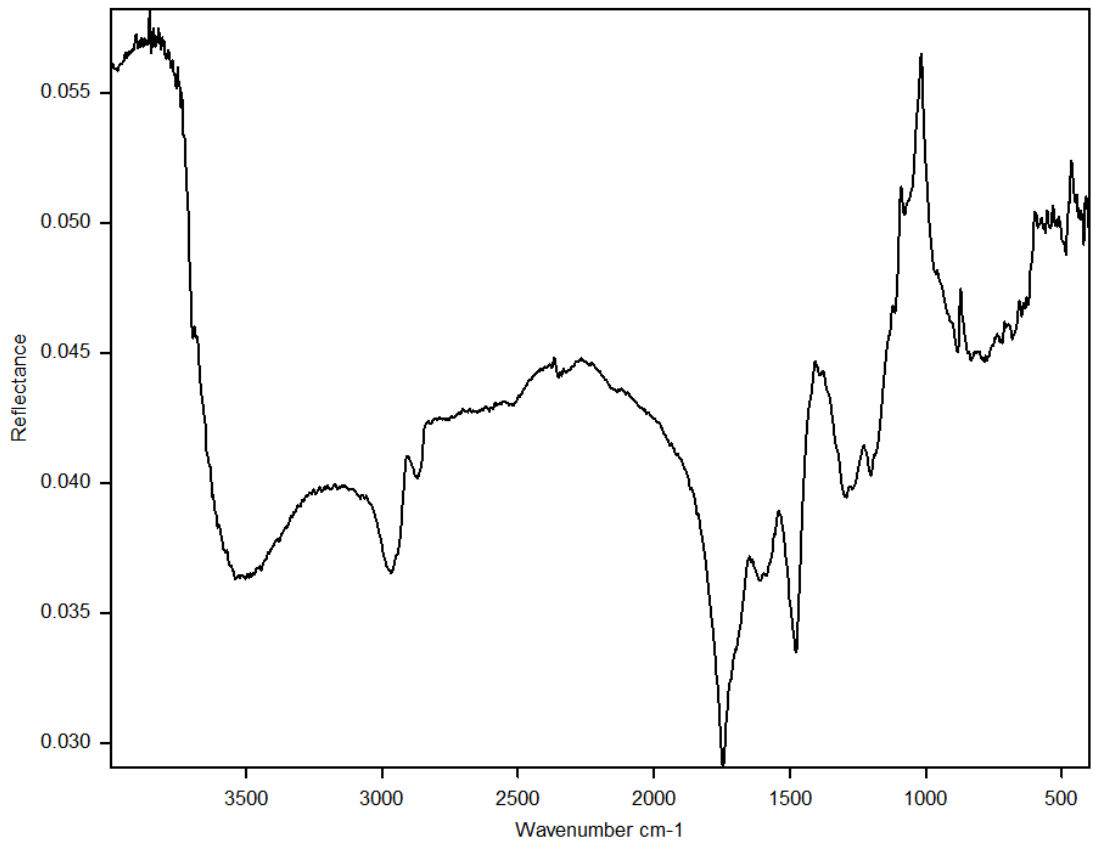
Spektrum 7: sanscr_423_2a_1j



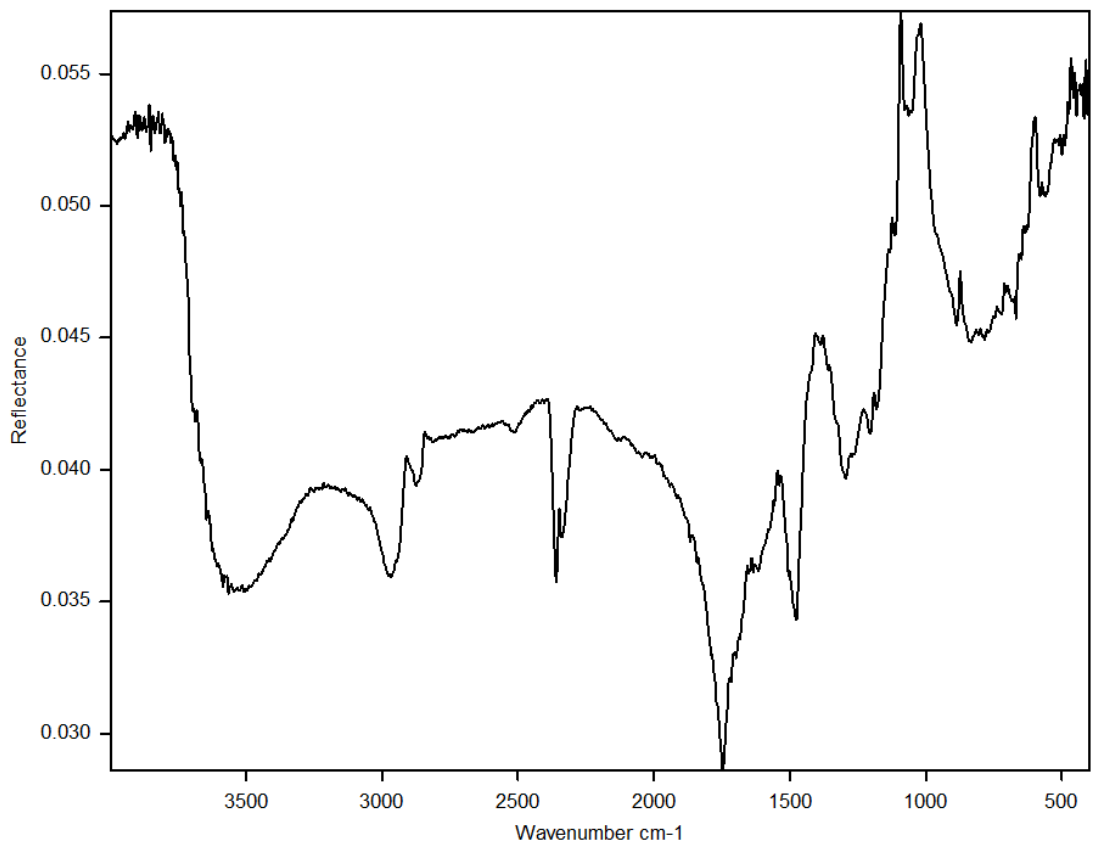
Spektrum 8: sanscr_423_2a_1k



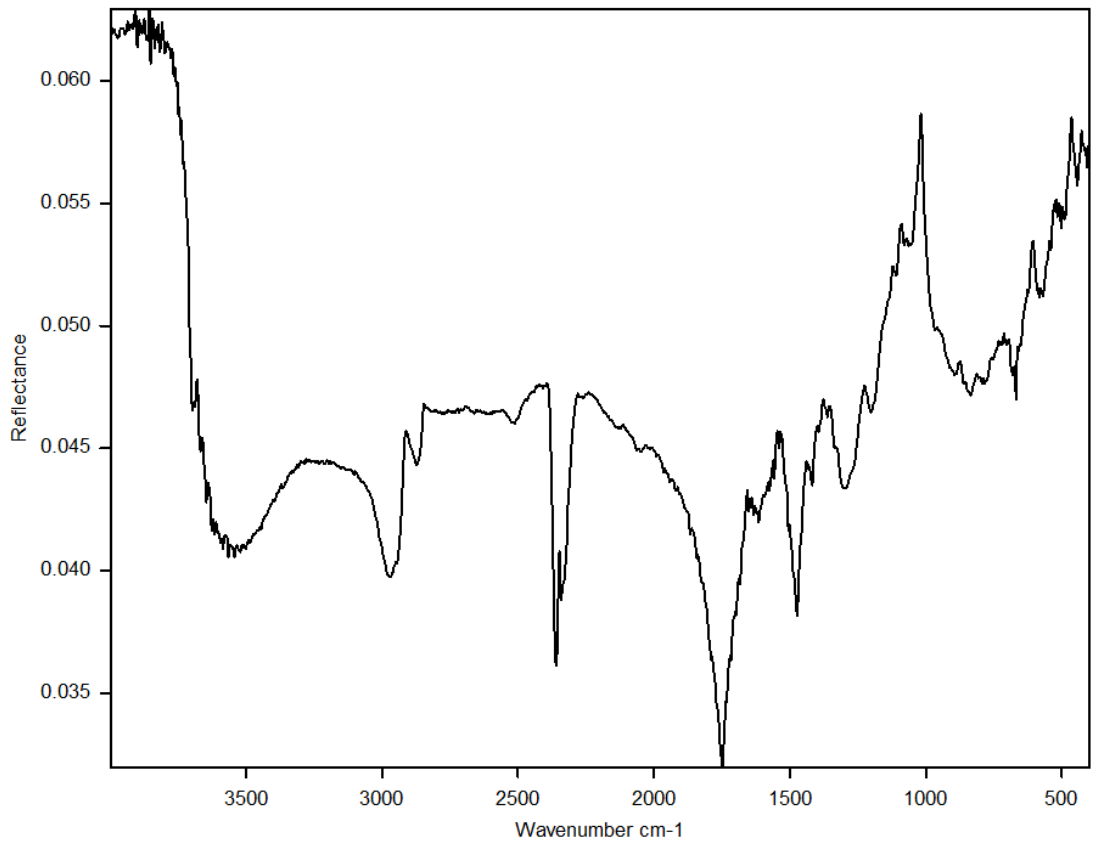
Spektrum 9: sanscr_423_2a_1l



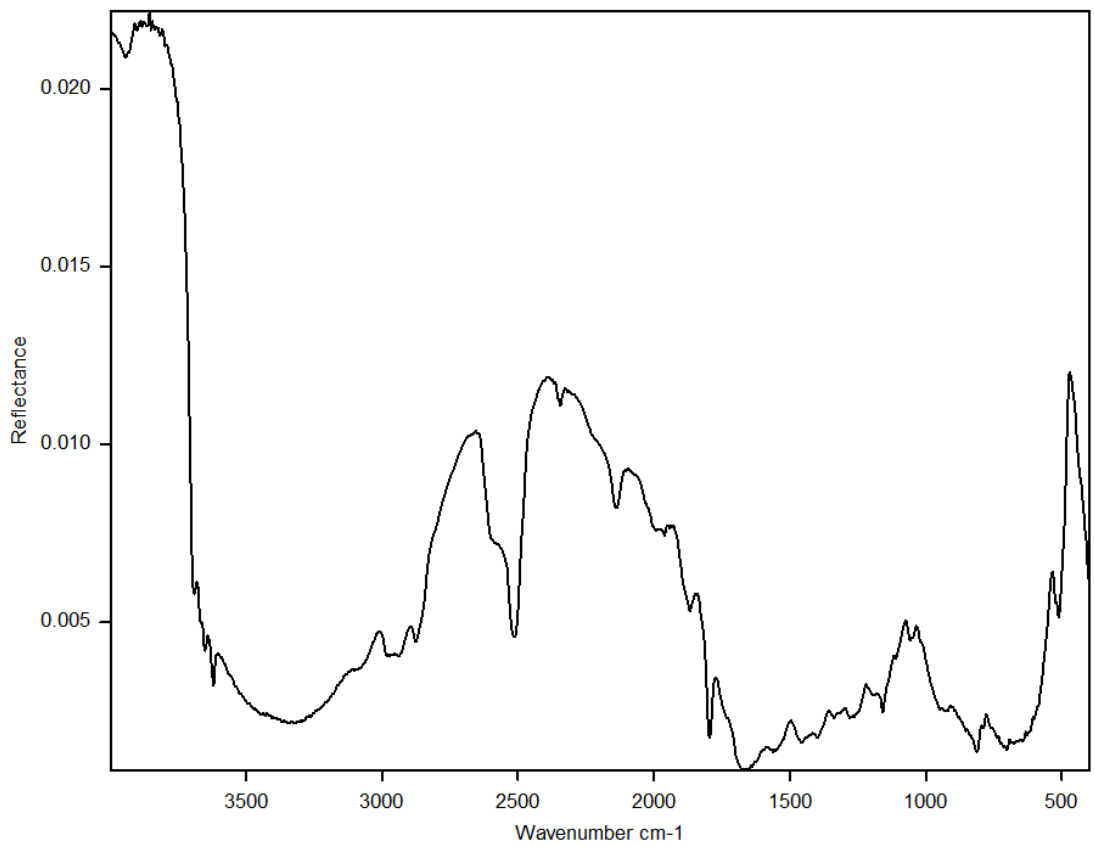
Spektrum 10: tibet_631_a_1d



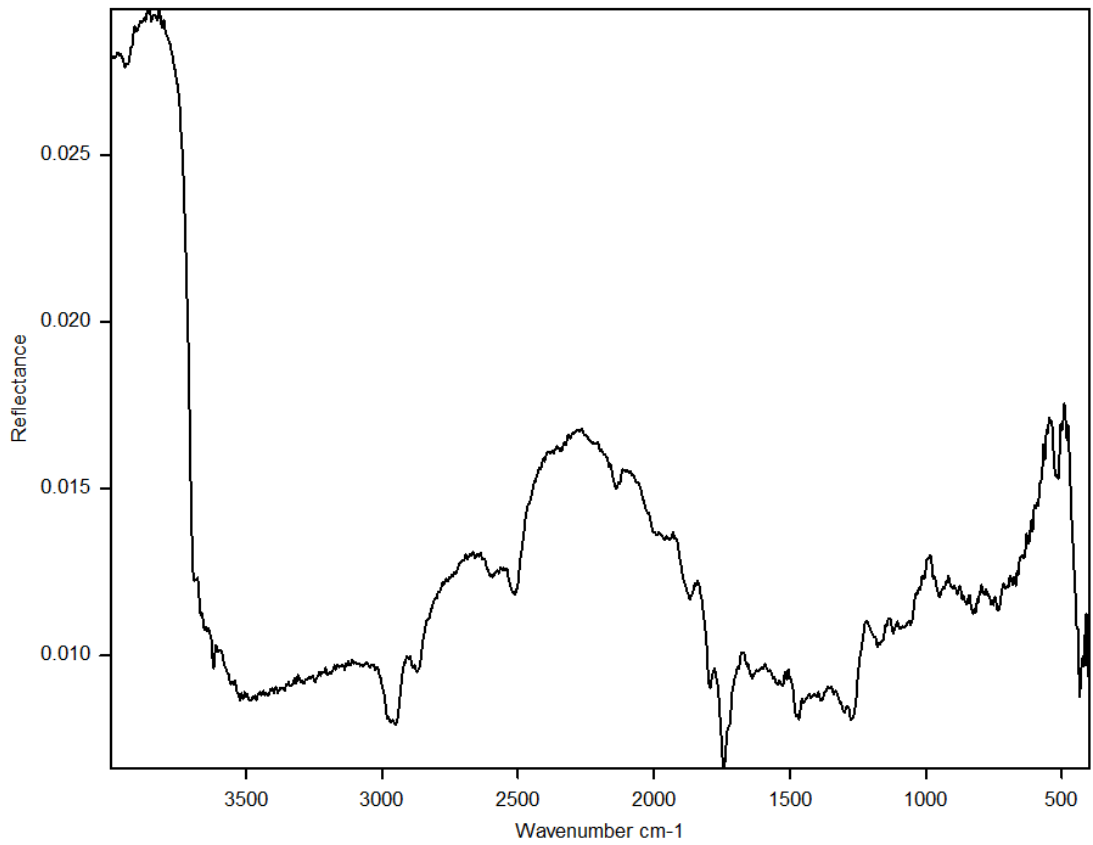
Spektrum 11: tibet_631_a_1h



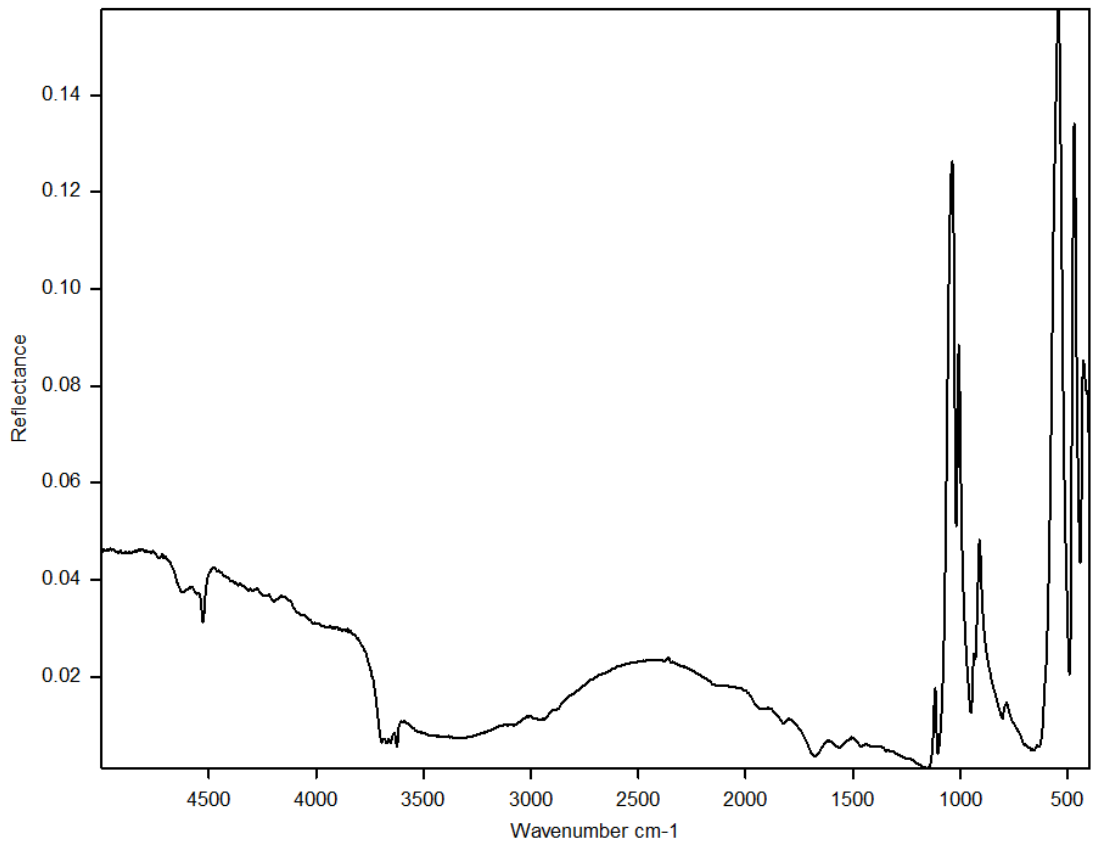
Spektrum 12: tibet_631_a_1j



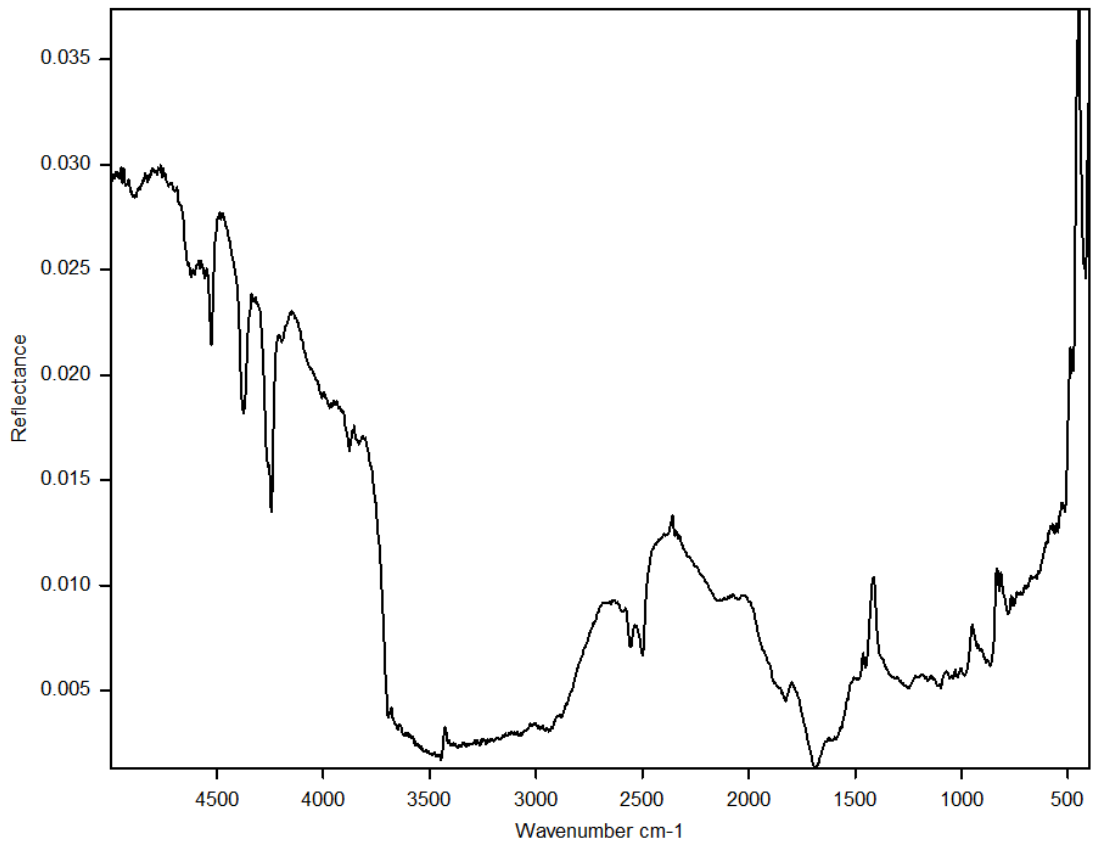
Spektrum 13: Vorversuch: Roter Ocker, Knochenleim – Champagnerkreide, Knochenleim



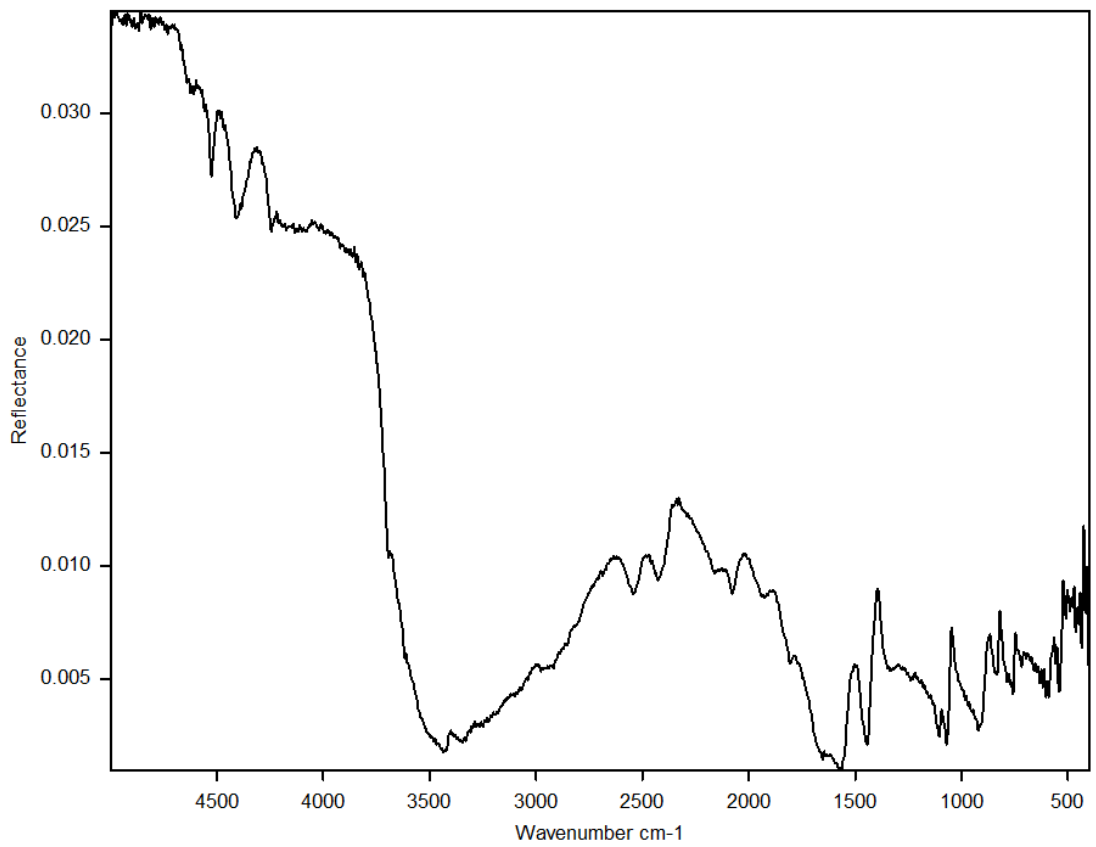
Spektrum 14: Vorversuch: Schellack - Roter Ocker, Knochenleim - Champagnerkreide, Knochenleim



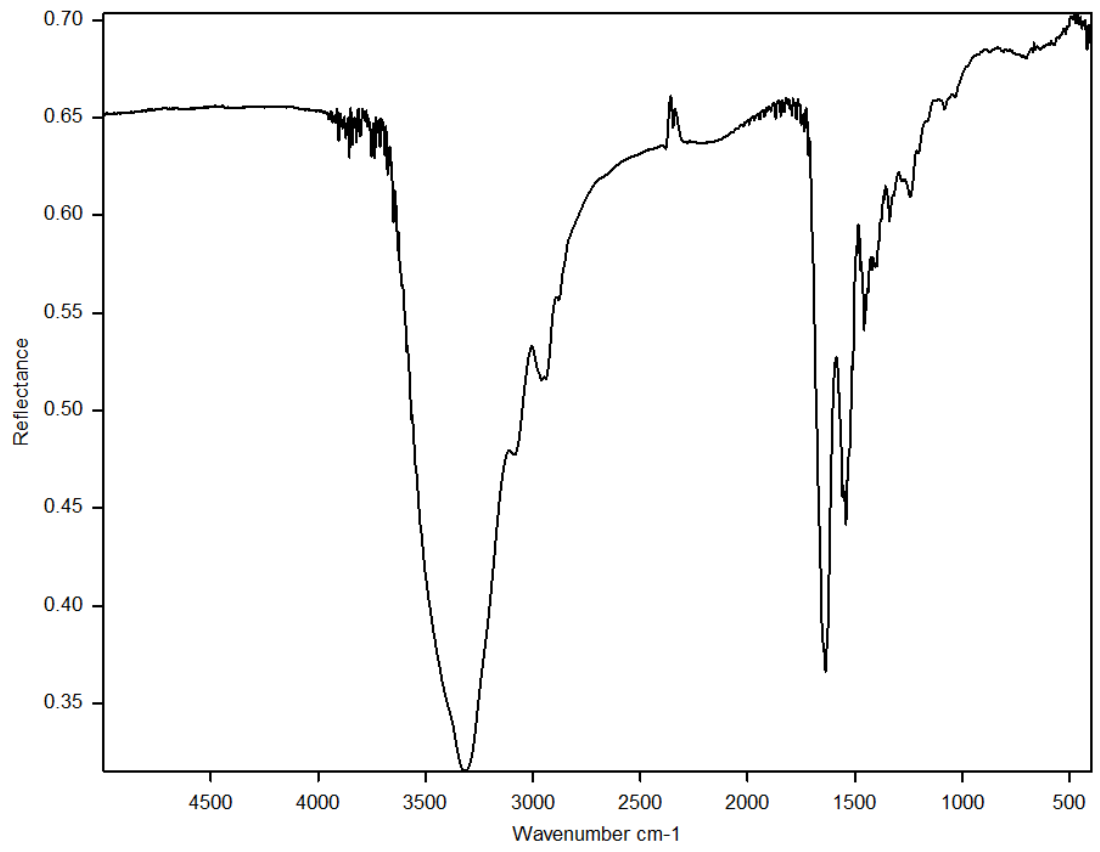
Spektrum 15: Vergleichsspektrum: Kaolin, Knochenleim



Spektrum 16: Vergleichsspektrum: Azurit, Knochenleim – Kaolin, Knochenleim



Spektrum 17: Vergleichsspektrum: Malachit, Knochenleim - Kaolin, Knochenleim



Spektrum 18: Vergleichsspektrum: Knochenleim über Vergoldung (Transflexion)