

Auf den Spuren Albrecht Dürers - Zerstörungsfreie Spurenanalyse mit orts aufgelöster Synchrotronstrahlungs-induzierter Röntgenfluoreszenzanalyse

Ina Reiche^{*1,2}, Silke Merchel³, Martin Radtke³, * corresponding author

Kurzfassung

Metallstiftzeichnungen gehören zu den wertvollsten Schätzen graphischer Sammlungen. Sie wurden vor allem in der Renaissance angefertigt und sind durch eine sehr feine und präzise Linienführung gekennzeichnet. Bisher ist nur wenig über die chemische Zusammensetzung der Zeichnungen bekannt, da zum Zeichnen nur hauchdünne Metallspuren auf speziell präpariertem Papier aufgebracht wurden und infolge der Empfindlichkeit der Zeichnungen, Analysen nur schwer zerstörungsfrei durchführbar sind.

Grundsätzlich kann die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung eines Kunstwerks Informationen über Genese, Herkunft und „Vita“ des untersuchten Objekts liefern. Eine weit verbreitete Methode hierfür ist die Bestimmung des chemischen Fingerabdrucks, bei der die Verhältnisse bzw. Gehalte ausgewählter Elemente bestimmt werden. Der Fingerabdruck ist charakteristisch für den Ursprung der verwendeten Materialien, aber auch für die Verarbeitung und die Umstände der Nutzung und Lagerung. So führen chemische Analysen zu einem besseren Verständnis der vom Künstler verwendeten Materialien und deren Alterungserscheinungen. Dank der Definition eines charakteristischen Fingerabdrucks ist es möglich, Zeichnungen zu vergleichen und somit genauere Informationen über zeitliche Zusammenhänge zwischen verschiedenen Kunstwerken festzustellen.

In unserer Arbeit wurde die orts aufgelöste Synchrotronstrahlungs-induzierte Röntgenfluoreszenzanalyse (SY-RFA), die hochsensitiv und absolut zerstörungsfrei ist, zur präzisen Charakterisierung und Gruppierung von Zeichnungen Albrecht Dürers (1471-1528) angewandt. Der vorliegende Beitrag zeigt das Potential dieser Methode und neue Perspektiven in der Erforschung von historischen Handzeichnungen.

Einleitung

Heutzutage stehen Künstlern ganz im Gegensatz zum späten Mittelalter oder der Renaissance eine große Anzahl an Zeichenmitteln zur Verfügung. Neben der weit verbreiteten Tinte und der Kreide gab es noch ein weiteres, seltener verwendetes Zeicheninstrument, den Metallstift. Ob-

wohl schon Cennini [1] Metallstifte und ihre Verwendung erwähnte, ist bisher wenig über diese graphische Technik bekannt. Nur zwei Metallstifte aus der Renaissance sind in Deutschland erhalten: der Karlsruher Silberstift, der das Karlsruher Skizzenbuch Hans Baldung Griens zusammenhält [2], und ein weiterer Silberstift im Kestner-Museum in Hannover, der Lucas Cranach zugeordnet wird. Wenn neue umfangreiche Einblicke in die Zeichentechnik mit Metallstiften ermittelt werden sollen, bleibt deshalb nur die Untersuchung der Zeichnungen.

Zahlreiche naturwissenschaftliche Untersuchungen sind seit vielen Jahren an historischen Tintenmanuskripten, vor allem auch wegen der durch den Tintenfraß bedingten restauratorischen Probleme, durchgeführt worden [3]. Dagegen existieren sehr wenige Forschungsarbeiten zu Metallstiftzeichnungen, da sie recht selten und außerordentlich wertvoll sind. Daher können naturwissenschaftliche Analysen nur völlig zerstörungsfrei, d.h. ohne jegliche Probenentnahme und ohne jegliche Beschädigung der Zeichnungen während der Messungen, durchgeführt werden. In den letzten Jahrzehnten ist die Entwicklung zerstörungsfreier Untersuchungsmethoden rasch vorangekommen. Bei diesen Verfahren spielen diejenigen, die Röntgenstrahlung verwenden, eine besonders wichtige Rolle. Sie ermöglichen die Ermittlung der chemischen Zusammensetzung, der Struktur und/oder der Elementverteilungen oder auch die Analyse komplexer Verbindungen im Mikro- und Nanogrammbereich [4]. Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA¹) mit tragbaren Geräten oder mit dem Synchrotron² ist häufig die Methode der Wahl zur genauen Bestimmung der chemischen Zusammensetzung [5].

Die Bestimmung der Elementzusammensetzung eines Kunstwerks, besonders dessen Spuren- oder Nebenelemente, kann wertvolle zusätzliche Informationen - neben der kunsthistorischen Stilanalyse - über die Genese, Herkunft, Bearbeitung und die Umstände der Nutzung und Lagerung eines Objekts liefern. Eine weit verbreitete Methode zur Bestimmung charakteristischer Merkmale von Künstlermaterialien ist die des chemischen Fingerabdrucks, wobei die Verhältnisse oder Gehalte für ausgewählte Elemente bestimmt werden.

¹ Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) regt Röntgenstrahlung in der Probe Atome zu Fluoreszenzstrahlung an, deren Energie im Röntgenbereich liegt und mit Hilfe von Detektoren energie- oder wellenlängendispersiv nachgewiesen werden kann. Die Energie der Strahlung ist vom Element, die Anzahl der nachgewiesenen Röntgenquanten vom Elementgehalt abhängig.

² Synchrotronstrahlung wird in Elektronenspeicherringen wie z.B. BESSY zur Verfügung gestellt und besitzt neben der hohen Intensität einige Eigenschaften, die sie auch für archäometrische Anwendungen interessant machen: Sie liefert ein kontinuierliches Anregungsspektrum vom infraroten Bereich bis zu harten Röntgenstrahlen. So können eine Vielfalt an Materialien von metallhaltigen Objekten bis zu organischen Stoffen zerstörungsfrei untersucht werden. Eine geringe Strahldivergenz erlaubt die Fokussierung auf einen kleinen Analysenpunkt, so dass sich kleinste Probenmengen analysieren und zweidimensionale Verteilungsbilder aufnehmen lassen. Durch geeignete Messgeometrien kann der störende Strahlungsuntergrund in den aufgenommenen Röntgenspektren reduziert und damit die Genauigkeit und Empfindlichkeit von Analysen erhöht werden. Die Möglichkeit der Variation der Anregungsenergie gestattet ferner die Analyse der chemischen Oxidationszustände einzelner Elemente mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie. Dadurch können zusätzliche Informationen über Farbsprünge und Herstellungstechniken gewonnen werden.

Im Folgenden stellen wir Untersuchungsergebnisse an Silberstiftzeichnungen Albrecht Dürers vor, die illustrieren sollen, wie durch den Einsatz der SY-RFA neue Informationen über die Materialzusammensetzung, die Genese und die Funktion dieser Handzeichnungen gewonnen werden können. Die Silberstiftzeichnungen kommen aus dem Kupferstichkabinett (KK) der Staatlichen Museen zu Berlin und der Graphischen Sammlung des Städtischen Kunstinstituts Frankfurt am Main (Städel) (Abb. 1) [6].

Zeichentechnik mit dem Silberstift

Metallstifte wurden seit der Antike zum Gravieren bzw. Einritzen von weichen Materialien, wie zum Beispiel von Tonen oder Wachsen, verwendet. Im 14. bis ungefähr zur Mitte des 16. Jh. haben Künstler Metallstifte auch direkt zum Zeichnen auf Papier benutzt. Es gab vor allem Bleigriffel und Silberstifte. Bleigriffel wurden im Gegensatz zu den Silberstiften für Skizzen und Vorzeichnungen verwendet, da deren Striche wegradierbar sind. Dagegen kann mit Silberstiften nur auf grundiertem Papier gezeichnet werden und sie hinterlassen einen „permanenten“ Strich, der nur durch Abkratzen der Grundierung wieder entfernbar ist. Aufgrund der recht langwierigen Papiervorbereitung und der Nichtkorrigierbarkeit der Zeichnungen werden Silberstiftzeichnungen als sehr hochwertige und eigenständige Kunstwerke betrachtet. Die Grundierung des Papiers wurde mit kochenweißhaltigen, eventuell kolorierten, Schlämmen ausgeführt, um die Haftung der Silberstriche auf der Papieroberfläche zu gewährleisten. Die Knochen (meist von Hühnern) wurden gebrannt, gemahlen und anschließend mit Leim vermischt, um die Grundierungsschlämme zu präparieren.

Naturwissenschaftliche Methoden zur Untersuchung von Silberstiftzeichnungen

Die zerstörungsfreie analytische Untersuchung von Silberstiftzeichnungen ist nach heutigem Stand der Technik nur mit Hilfe von hochsensitiven orts aufgelösten Röntgenspektroskopiemethoden wie Mikro-PIXE³ oder SY-RFA möglich. Die relativ kleine Eindringtiefe (ca. 30 µm) macht PIXE besonders für Oberflächenuntersuchungen wie der eines Metallstrichs auf Papier geeignet. Allerdings darf PIXE nur bei sehr geringen Strahlintensitäten zur Analyse von fragilen Zeichnungen verwendet werden, um den Energieeintrag durch die Protonen, und damit eventuelle Strahlenschäden, so gering wie möglich zu halten. Dahingegen kann die SY-RFA mit höchst möglicher Intensität monochromatischer Strahlung arbeiten, da die Papierprobe für harte/hochenergetische Röntgenstrahlung nahezu durchlässig ist und somit der Energieübertrag bei der Messung vernachlässigbar ist. Eine Beschädigungsgefahr ist damit so gut wie ausgeschlossen. Beide Methoden haben den Vorteil, dass sie an Luft ausgeführt werden können und die Analyse verschiedener Punkte bzw. Flächen auf der Zeichnung ermöglichen. Die Metallstriche sind so dünn (sie repräsentieren nur wenige hundert µg/cm²), dass die mobile RFA [3], die mit Röntgenröhren arbeitet,

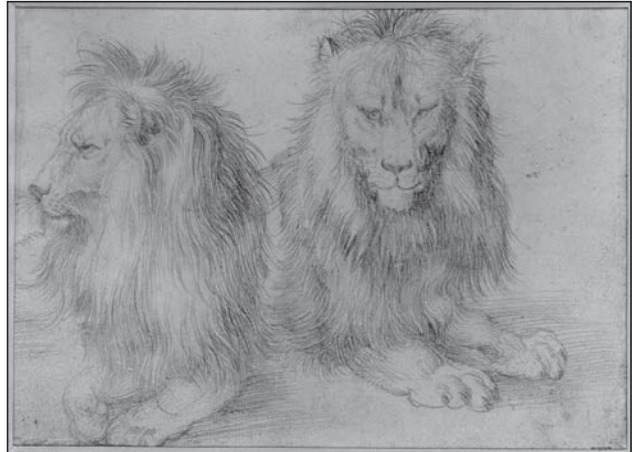


Abb. 1: Silberstiftzeichnung Albrecht Dürers aus dem niederländischen Skizzenbuch „Zwei Löwen“ April 1521 (KdZ 33v). Reproduktionserlaubnis des Kupferstichkabinetts Staatliche Museen zu Berlin



Abb. 2: Experimenteller Aufbau der Synchrotron-induzierten RFA an der BAMline mit der Albrecht Dürer Zeichnung „Marx Ulstat; die schöne Jungfrau von Antwerpen“ 1521 (15269r), Städel, Frankfurt am Main. Links: Si(Li)-Röntgendetektor mit Aluminiumfilter. Rechts: Mikroskop

bisher selbst mit zusätzlichen Kapillaroptiken zur Fokussierung des Röntgenstrahls nicht sensitiv genug ist, um die genaue chemische Zusammensetzung der Silberstriche zu bestimmen. Erste Untersuchungen von Silberstiftzeichnungen vorwiegend italienischer Künstler sind mittels Mikro-PIXE in Paris durchgeführt worden und verhalfen zur Gruppierung der Zeichnungen und auch zur Differenzierung der Arbeiten innerhalb ihrer Werkstätten [7,8].

Im Rahmen eines deutsch-französischen Projektes wurde an einem Messplatz des Berliner Elektronenspeicherrings für Synchrotronstrahlung (BESSY) ein vorhandener SY-RFA-Aufbau so modifiziert, dass Silberstiftzeichnungen si-

³ Bei der Teilchen-induzierten Röntgenemissionsspektroskopie (PIXE) regen beschleunigte Teilchen, z.B. Protonen, in der Probe die Atome zur Aussendung von Fluoreszenzstrahlung an. Wie bei der RFA ist die Energie der entstehenden Röntgenstrahlung vom Element, die Anzahl der nachgewiesenen Röntgenquanten vom Elementgehalt abhängig. Wird der Protonenstrahl auf einen Durchmesser von bis zu 10 µm fokussiert, spricht man auch von Mikro-PIXE.

cher, absolut schadensfrei und ortsauflösgelöst untersucht werden können [9].

Die Messungen wurden am sogenannten Wellenlängenschieberstrahlrohr der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, der BAMline [10], durchgeführt. Abbildung 2 zeigt den Messaufbau mit einer Zeichnung an der BAMline.

Die experimentellen Details sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die gemessenen Spektren wurden mit dem Programm AXIL (QXAS package Vienna) ausgewertet, normiert und danach die Elementgehalte der Nebenelemente wie Kupfer und Zink ohne Absorptionskorrektur mit Hilfe von Vergleichsmessungen von Metallstandards auf Papier berechnet. Die Silberkonzentration ergibt sich aus der Differenz zwischen der Summe der Nebenelemente und 100 %.

Die Qualität der Analysen wird von Faktoren beeinflusst, die mit dem Aufbau der Zeichnungen an sich zusammenhängen: Der Analysenpunkt ist breiter als der Silberstrich. Die Zeichenstriche stellen keine kontinuierliche Linie dar; bereits das Stereomikroskop macht zerstreute Metallpartikel sichtbar (Abb. 3). Zudem ist die Dicke des Strichs immer kleiner als die Eindringtiefe der anregenden Strahlung, selbst bei der Analyse mit Protonen. In den SY-RFA-Spektren der Grundierung kann sogar Silber nachgewiesen werden. Dies kann von Silberabriebspuren bei der Lagerung der Zeichnungen oder gegebenenfalls von einer Zeichnung auf der Rückseite kommen, da die Strahlung durch die Zeichnung hindurchdringt. All diese Faktoren haben zur Konsequenz, dass Elemente aus der Grundierung immer gleichzeitig mit denen der Striche detektiert werden. Es ist daher notwendig, deren Beitrag von dem in den Strichen enthaltenen abziehen. Normalisierungsroutinen sind daher im Fall von SY-RFA-Messungen notwendig, damit Fehlinterpretationen, die durch die nicht-kontinuierliche Natur der Striche und die Inhomogenität der Grundierung hervorgerufen werden können, möglichst vermieden werden. Die genaue Datenanalyse der SY-RFA-Spektren und die Ergebnisse von künstlichen Proben sind in Reiche et al. [6,11] beschrieben.



Abb. 3: Makrofotografie eines Blei- (schwarz) und eines Silberstrichs (grau-braun) des Selbstporträts Hans Holbein des Älteren aus dem Musée Condé in Chantilly (A. Duval, C2RMF). Die PIXE-Analyseergebnisse zu dieser Zeichnung sind in [15] zu finden

Charakteristik	absolut kontaktlos und zerstörungsfrei
Ortsauflösung	100 x 100 µm ²
Analysentiefe	Anregungs- und Fluoreszenzstrahlung durchdringt völlig die Zeichnung
Energie und Art der Anregungsstrahlen	28 – 33 keV monochromatische Röntgenstrahlen
Atmosphäre zwischen Zeichnung und Detektor	Luft, Normaldruck
Messzeit	300 s
Art des Detektors und Filter	Si(Li) 30 mm ² , ultradünnes Fenster AP1.4, 30 µm Al- oder Polyethylenfilter
Detektierbarer Energiebereich und Elemente	1,5-70 keV (Al bis W via K-Linien)

Tabelle 1: Hauptcharakteristiken und Parameter der SY-RFA für diese Untersuchungen

dische Silberstiftzeichnungen mittels SY-RFA untersucht worden [11-13]. Unter den deutschen Silberstiftzeichnungen finden sich auch elf Zeichnungen Albrecht Dürers, darunter neun aus seinem niederländischen Skizzenbuch (1520-21), welches heute getrennt in verschiedenen graphischen Sammlungen (Berlin, Bremen (bis 1945), Chantilly, London, Nürnberg, Wien), aufbewahrt wird. Die hier untersuchten Zeichnungen wurden vom Kupferstichkabinett in Berlin (KK Berlin) und vom Städel in Frankfurt am Main zur Analyse überlassen. Zwei weitere Silberstiftzeichnungen Albrecht Dürers („Willibald Pirckheimer“ (1503) und „Sebastian Brant“ (1521)) aus dem KK Berlin wurden ebenfalls mittels SY-RFA untersucht. Die wesentlich früher datierte Silberstiftzeichnung, die den Humanisten und Freund Dürers „Willibald Pirckheimer“ (1503) darstellt, hat für viel Kontroverse aufgrund einer umstrittenen griechischen Inschrift „Ἀρσενος τη Ψωλη ες τον πρωκτον“ gesorgt [14]. In diesem Zusammenhang war es wichtig festzustellen, ob die Inschrift mit demselben Stift wie das Porträt gefertigt wurde und ob sich der oder die verwendeten Stifte von dem, den Dürer auf seiner niederländischen Reise benutzte, unterscheiden.

Chemischer Fingerabdruck von Zeichnungen Albrecht Dürers

Die Auswertung der Messungen an der frühen Silberstiftzeichnung „Willibald Pirckheimer“ (1503) hat ergeben, dass für das Porträt ein Silberstift mit (24,2 ± 8,8) Gewichtsprozent Kupfer benutzt wurde und für die Inschrift ein Silberstift mit (23,9 ± 9,7) Gewichtsprozent Kupfer. Diese vergleichenden Analysen ermöglichten es trotz einer relativ großen Messunsicherheit zu zeigen, dass ein Silberstift gleicher Art für das Porträt und die Inschrift verwendet wurde. Somit ist zu vermuten, dass die Inschrift und das Porträt in einem eng begrenzten Zeitrahmen entstanden sind und die mysteriöse Inschrift mit Dürers Wissen entstanden ist [12].

Während der naturwissenschaftlichen Studie der Dürerzeichnungen aus dem niederländischen Skizzenbuch hat sich herausgestellt, dass diese bis auf eine Zeichnung eine homogene Technik aufweisen und der verwendete Silberstift (10,6 ± 3,5) Gewichtsprozent Kupfer und relativ ge-

Untersuchte Handzeichnungen

In Berlin sind bisher etwa 35 deutsche und niederlän-

Zeichnung	Sammlung	Analyseergebnisse		
		Kupfer (Gew.%)	Zink (Gew.%)	andere Elemente
Albrecht Dürer, Skizzenbuch der niederländischen Reise 1520-1521				
Paul Topler und Martin Pfinzig. Paul Topler	Berlin KdZ 4179	13,3±4,9	-	Hg
Paul Topler und Martin Pfinzig. Martin Pfinzig	Berlin KdZ 4179	12,6±4,0	-	Hg
Lazarus Ravensburger; das Türmchen des Hofes von Liere. L. Ravensburger	Berlin KdZ 35r	12,3±2,1	-	Hg, teilweise Pb
Lazarus Ravensburger; das Türmchen des Hofes von Liere. Turm	Berlin KdZ 35r	15,8±0,7	-	Hg
Lazarus Ravensburger ; das Türmchen des Hofes von Liere. Inschrift	Berlin KdZ 35r	8,2±1,5	-	Hg, teilweise Pb
Zwei Mädchen in niederländischer Tracht. linkes	Berlin KdZ 35v	13,8±7,8	0,4±0,3	Hg, teilweise Pb
Zwei Mädchen in niederländischer Tracht. rechtes	Berlin KdZ 35v	14,4±2,0	-	Hg, teilweise Pb
Der Chor der Grooten Kerk in Bergen-op-Zoom	Frankfurt 15269v	9,2±2,6	-	Hg, teilweise Pb
Marx Ulstat; die schöne Jungfrau von Antwerpen. links	Frankfurt 15269r	14,6±5,2	-	Hg, teilweise Pb
Marx Ulstat; die schöne Jungfrau von Antwerpen rechts	Frankfurt 15269r	13,1±5,5	-	Hg, Pb
Thronender Bischof; Brustbild eines Mannes mit Pelzmütze. Bischof	Berlin KdZ 34r	10,0±2,2	-	Hg
Thronender Bischof; Brustbild eines Mannes mit Pelzmütze. Mann	Berlin KdZ 34r	12,0±2,3	5,0±0,4	Hg, teilweise Pb
Liegender Hund, Hundekopf und Löwenkopf. Liegender Hund	Berlin KdZ 34v	10,9±2,4	2,1±0,4	Hg
Liegender Hund, Hundekopf und Löwenkopf. Löwenkopf	Berlin KdZ 34v	10,1±2,1	1,5±1,5	Hg
Zwei Löwen. Linker Löwe	Berlin KdZ 33v	9,5±0,8	0,2±0,2	Hg
Zwei Löwen. Rechter Löwe	Berlin KdZ 33v	14,8±7,8	0,3±0,2	Hg
Brustbild eines Mannes aus Antwerpen; Der Krahenberg bei Andernach. Mann	Berlin KdZ 33r	7,7±0,8	-	Hg, teilweise Pb
Brustbild eines Mannes aus Antwerpen; Der Krahenberg bei Andernach. Krahenberg	Berlin KdZ 33r	8,5±1,9	-	Hg
Brustbild eines Mannes aus Antwerpen; Der Krahenberg bei Andernach. Inschrift	Berlin KdZ 33r	4,3±2,7	-	Hg
Albrecht Dürer – andere Silberstiftzeichnungen				
Sebastian Brant (?) 1521	Berlin KdZ 2229	6,9±3,5	-	Hg, Pb
Willibald Pirckheimer. Porträt 1503	Berlin KdZ 24623	24,2 ± 8,8	-	Hg
Willibald Pirckheimer. Griechische Inschrift	Berlin KdZ 24623	23,9 ± 9,7	-	Hg

Tabelle 2. SY-RFA-Analyseergebnisse der untersuchten Zeichnungen (- = unter der Nachweisgrenze)

ringe Zinkgehalte (<0,7 %) enthielt. Dies gilt auch für die in Paris mittels Mikro-PIXE untersuchten Zeichnungen aus demselben Skizzenbuch [6].

Entsprechend dem chemischen Nachweis eines hohen Gehaltes an Kalzium und etwas Blei kommen als Grundiermasse Kreide (ein Kalziumkarbonat) oder Knochenasche (ein Kalziumphosphat) mit Beimengungen an Bleiweiß in Frage⁴. Nur eine Teilzeichnung des Blattes „Thronender Bischof, Brustbild eines Mannes mit Pelzmütze“ und zwar das Bildnis des „Mannes mit Pelzmütze“ scheint mit einem

anderen Silberstift, der Zink im höheren Prozentbereich (~ 5 %) enthielt, ausgeführt worden zu sein (Abb. 4). Die Zeichnungen der Rückseite des gleichen Blattes weisen ebenfalls einen etwas höheren Zinkgehalt (1,5-2,1 % Zn) als die anderen Zeichnungen (<0,7 % Zn) auf. Es ist in manchen Fällen unvermeidlich, die Striche der Vorderseite mitzuanalysieren.

Für eine Entstehung der Teilzeichnung des „Brustbild eines Mannes mit Pelzmütze“ in einem anderen Zusammenhang als dem der Reise Albrecht Dürers in die Niederlande

⁴ Leider kann mittels RFA nicht zwischen Phosphat (phosphorhaltig) und Karbonat (kohlenstoffhaltig) unterschieden werden. Mit PIXE konnte an anderen niederländischen Zeichnungen Phosphor nachgewiesen werden, so dass Knochenasche als Grundierungsmasse wahrscheinlicher ist.



Abb. 4: Silberstiftzeichnung Albrecht Dürers aus dem niederländischen Skizzenbuchs „Thronender Bischof; Brustbild eines Mannes mit Pelzmütze“ 1520/1521? (KdZ 34r) mit den dazugehörigen SY-RFA-Spektren der Silberstriche im Vergleich zur jeweiligen Grundierung. Reproduktionserlaubnis des Kupferstichkabinetts Staatliche Museen zu Berlin

spricht auch die Tatsache, dass diese Zeichnung nicht in seinem gleichzeitig entstandenen Tagebuch erwähnt ist [6].

Die andere Silberstiftzeichnung Albrecht Dürers „Sebastian Brant“, die nach kunsthistorischer Einschätzung kurz nach seiner niederländischen Reise entstanden ist (1521), weist einen ähnlichen chemischen Fingerabdruck wie die des Skizzenbuchs auf. Dagegen ergab sich für das Porträt „Willibald Pirckheimer“, welches schon 1503 entstand, ein anderer chemischer Fingerabdruck [12].

Zudem wurden in den Silberstrichen aller historischer Zeichnungen relativ hohe Quecksilbergehalte nachgewiesen [6,8]. Neben der Tatsache, dass Silber eine hohe chemische Affinität zu Quecksilber hat, haben chemische Laborexperimente gezeigt, dass sich Silberstriche auf Papier leicht mit Quecksilber aus der Atmosphäre anreichern lassen. Die Anwesenheit dieses Elements in den Silberstrichen ist daher höchstwahrscheinlich auf eine spätere Kontamination der Zeichnungen im Laufe ihrer Aufbewahrung zurückzuführen. Quecksilberhaltige Silberstifte wären zudem zu hart zum Zeichnen. Erste Analysen rezenterer Silberstiftzeichnungen auf mit Zinkweiß grundiertem Papier aus dem KK Berlin, z.B. „Joseph Senn“ von 1934 von Otto Dix (Inv.Nr. F III 2225, SZ 12), zeigen keine Quecksilberanreicherung, was die Annahme einer Langzeitalterungserscheinung unterstützt.

Zusammenfassung und Ausblick

Es konnte im Rahmen dieser Arbeit eine neue naturwissenschaftliche Methodik, die SY-RFA, auf die Erforschung von Silberstiftzeichnungen angewandt werden. Sie ermöglicht es, zeichnerische Techniken eindeutig zu bestimmen.

Des Weiteren können sogar innerhalb einer Zeichentechnik spezifische Materialien auf der Basis eines chemischen Fingerabdrucks unterschieden werden. Dies wurde u.a. am Beispiel des hervorragend dokumentierten Komplexes von Silberstiftzeichnungen aus dem niederländischen Skizzenbuchs Albrecht Dürers (1520-21) und einiger weiterer Dürerzeichnungen belegt.

Der Hauptteil der Zeichnungen des Skizzenbuchs, d.h. alle die sich in Berlin, Chantilly (Frankreich) und Frankfurt am Main befinden, sind einer naturwissenschaftlichen Materialanalyse mittels SY-RFA oder Mikro-PIXE untersucht worden. Wie durch die Tagebucheintragungen Dürers bestätigt, gehören bis auf eine Ausnahme alle bisher untersuchten Zeichnungen des niederländischen Skizzenbuchs zu einem Komplex, was durch den gleichen spezifischen chemischen Fingerabdruck der Silberstriche belegt werden konnte. Zeichnungen aus einem anderen zeitlichen Kontext zeigen deutlich andere chemische Merkmale wie u. a. durch die Analyse des Porträts „Willibald Pirckheimer“ belegt wurde.

Wichtige Hinweise bezüglich der Alterung der Zeichnungen können ebenfalls durch die Materialuntersuchungen erhalten werden. Quecksilber, das im Gegensatz zu den neueren untersuchten Silberstiftzeichnungen in den Strichen aller alten Zeichnungen gefunden wurde, scheint sich im Laufe der Zeit in den Silberstrichen anzureichern und könnte so als Unterscheidungsmerkmal zwischen alten und rezenten Zeichnungen genutzt werden.

Somit sind die methodischen Grundlagen für Untersuchungen an Silberstiftzeichnungen geschaffen worden und die Ergebnisse stehen nun zum Vergleich für andere Werke zur Verfügung, die kunsthistorische Fragen aufwerfen. Neue kunsthistorische Interpretationsperspektiven werden durch diese neu etablierte Methodik geschaffen.

Danksagung

Insbesondere danken wir Achim Berger, Wolf Görner und Heinrich Riesemeier (BAM) für die Zusammenarbeit und ihren tatkräftigen Enthusiasmus bei den Synchrotronuntersuchungen der Zeichnungen. Eveline Alex, Holm Bevers, Renate Fricke, Cordula Severit, Michael Roth, Hein-Thomas Schulze Altcapenberg und Reinhard Wittich (Kupferstichkabinett, Staatliche Museen zu Berlin) sowohl Stephanie Buck, Ruth Schmutzler und Martin Sonnabend (Graphische Sammlung Städtisches Kunstinstitut, Frankfurt am Main), als auch Alain Duval und Hélène Guicharnaud (C2RMF, Paris) gilt unser Dank für die enge Zusammenarbeit im Rahmen dieses Projektes. Besonders wird dem KK Berlin für die Erlaubnis zur Reproduktion der Zeichnungen gedankt. Josef Riederer und Sabine Schwertfeger (Rathgen-Forschungslabor Berlin) wird für die Unterstützung bei diesem Projekt gedankt. BESSY gilt unser Dank für die Bereitstellung von Messzeit an der BAMline. Besonderer Dank gilt auch dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) und dem Französischen Bildungs- und Forschungsministerium für die Finanzierung eines dreijährigen Procope-Projektes.

Autoren:

Dr. Ina Reiche studierte Chemie und Kunstgeschichte an der FU Berlin, in Toulouse und an der Sorbonne in Paris. Sie promovierte 2000 an der Université Pierre et Marie Curie Paris VI in Materialwissenschaften. Anschließend arbeitete sie als wissenschaftliche Mitarbeiterin im Rathgen-Forschungslabor (RF) der Staatlichen Museen zu Berlin (SMB). Seit 2003 ist sie als Wissenschaftlerin des CNRS, im Forschungszentrum der französischen Museen (C2RMF UMR 171 CNRS), Louvre, Paris, tätig.

Dr. rer. nat. Silke Merchel studierte Chemie und promovierte an der Universität zu Köln und dem Forschungszentrum Jülich. Ab 1998 forschte sie als Post-Doktorandin am Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz. Von 2000-2005 war sie als Nachwuchswissenschaftlerin in der Fachgruppe Nuklearanalytik in der BAM tätig. Dort beschäftigte sie sich mit der Nutzung von ionisierender Strahlung für die analytische Chemie. Ab 2005 ist sie Marie-Curie-Fellow am CNRS-Institut CEREGE in Aix en Provence.

Dr. rer. nat. Martin Radtke studierte an der Universität Hamburg Physik und promovierte dort mit einer Arbeit über quantitative Röntgenfluoreszenz mit Synchrotronstrahlungsanregung. Von 1997 bis 2000 arbeitete er am Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) und der Universität von Sao Paulo. Seit 2000 ist er als wissenschaftlicher Mitarbeiter bei der BAM für die Röntgenfluoreszenzanalyse an der BAMline bei BESSY verantwortlich.

Die Autoren erhielten für diese Arbeit einen Sachpreis im Rahmen des Berthold-Preises der DGZfP 2005.

Kontaktadressen

- ¹ Rathgen-Forschungslabor, SMB, Schloßstraße 1a, D-14055 Berlin, Deutschland
- ² seit 2003: Laboratoire du Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF) - UMR 171 CNRS, Palais du Louvre - Porte des Lions, 14 quai François Mitterrand, F-75001 Paris, Frankreich, ina.reiche@culture.gouv.fr
- ³ Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Fachgruppe Nuklearanalytik, Unter den Eichen 87, D-12205 Berlin, Deutschland, martin.radtke@bam.de

Referenzen

- [1] C. Cennini, *Le livre de l'art*, (1982) traduit par Victor Mottez, F. de Nobele, Paris.
- [2] K. Martin, *Skizzenbuch des Hans Baldung Grien*, Phoebus-Verlag, Basel (1959) 88.
- [3] O. Hahn, Charakterisierung historischer Eisengalustinten mittels Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse, *ZfP-Zeitung* 84 (2003) 31-15.
- [4] A. Denker, O. Hahn, S. Merchel, M. Radtke, B. Kanngießner, W. Malzer, S. Röhrs, I. Reiche, H. Stege, *Röntgenanalytik für Kunstwerke und Kulturgüter*, *Nachrichten aus der Chemie* 53 (2005) 118-123.
- [5] I. Reiche, M. Radtke, C. Brouder (2003), Röntgenanalyse in der Kunst Römische Gläser und versteinertes Elfenbein, *Physik in unserer Zeit* 34 (2003) 80-86.
- [6] I. Reiche, A. Berger, W. Görner, S. Merchel, M. Radtke, J. Riederer, H. Riesemeier, M. Roth, Following the traces of Albrecht Dürer: Analysis of silverpoint drawings by spatially resolved synchrotron-induced X-ray fluorescence analysis, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 226 (2004) 83-91.
- [7] A. Duval, PIXE analyses of metal point drawings, *Proceedings der 6. Internationalen Konferenz „Non-destructive Testing and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage“*, Rom, Italien (1999) 1007-1022.
- [8] A. Duval, H. Guicharnaud, J.C. Dran, Particle induced X-ray emission: a valuable tool for the analysis of metal point drawings, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 226 (2004) 60-74.
- [9] I. Reiche, A. Berger, W. Görner, S. Merchel, M. Radtke, J. Riederer, H. Riesemeier, A closer look at Albrecht Dürer's drawings, *BESSY Highlights* 2001 (2002) 32-33.
- [10] H. Riesemeier, K. Ecker, B.R. Müller, W. Görner, M. Radtke, M. Krumrey, Layout and first XRF-applications of the BAMline at BESSY II, *X-Ray Spectrometry* 34 (2005) 160-163.
- [11] I. Reiche, A. Berger, A. Duval, W. Görner, S. Merchel, M. Radtke, J. Riederer, H. Riesemeier, Metallstiftzeichnungen Albrecht Dürers Zerstörungsfreie Spurenanalyse mit Synchrotron-induzierter Röntgenfluoreszenzanalyse, *IADA Zeitschrift für Papierrestaurierung* Vol. 5 (2004) 30-38.
- [12] I. Reiche, M. Radtke, A. Berger, T. Ketelsen, S. Merchel, W. Görner, H. Riesemeier, J. Riederer, M. Roth, Spatially resolved Synchrotron-induced X-ray fluorescence analyses of metal point drawings and their mysterious inscriptions, *Spectrochimica Acta B* 59 (2004) 1657-1662.
- [13] I. Reiche, A. Berger, A. Duval, W. Görner, H. Guicharnaud, S. Merchel, M. Radtke, J. Riederer, H. Riesemeier, M. Roth, Spatially resolved Sy-XRF analyses of complex drawings of the Holbein family, *Proceedings der 8. Internationalen Konferenz „Non-destructive Testing and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage“*, art'05, Lecce, Italien (2005).
- [14] I. Reiche, Synchrotron-induzierte Röntgenfluoreszenzanalyse Untersuchung an Renaissance-Zeichnungen und indischen Miniaturen, *Restaurio* 6 (2004) 378-384.
- [15] H. Guicharnaud, A. Duval, La contribution des techniques de laboratoire à l'étude des dessins : le cas d'un dessin d'Hans Holbein l'Ancien, *Revue du Louvre* 2 (2005) 55-59.