

## Zerstörungsfreie Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse von historischen Schreib- und Zeichenmaterialien

O. Hahn, T. Wolff

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin

### Einführung

Mit Hilfe von zerstörungsfreien naturwissenschaftlichen Untersuchungen können wichtige Hinweise zur Beantwortung kulturhistorischer Fragestellungen gegeben werden. Darüber hinaus ist eine chemische Charakterisierung des historischen Materials erforderlich, um Restaurierungs- oder Konservierungskonzepte zu erstellen.

Seit Jahrtausenden geben Menschen ihr Wissen in Form von Schriftgut an die Nachwelt weiter. Historische Manuskripte bilden neben Zeichnungen einen bedeutenden Anteil am kulturhistorischen Erbe der unterschiedlichsten Kulturkreise der Menschheit. Die Fragen nach dem Autor, dem Alter und der Herkunft der Texte sowie eventuell vorhandene Korrekturen und Nachträge sind von großem Interesse. Diese Fragen sind oft nicht alleine durch kunst- bzw. literaturwissenschaftliche Methoden zu beantworten, so dass zusätzliche naturwissenschaftliche Untersuchungen notwendig sein können (Hahn 2003). Durch die Analyse der anorganischen Bestandteile von Schreib- und Zeichenmaterialien können chemische Fingerabdrücke zur Charakterisierung dieser Materialien ermittelt werden. Mit der mobilen Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (Mikro-RFA) steht hierfür eine zerstörungsfreie Methode zur Verfügung (Janssens et al. 2000).

### Schreibmaterialien

Graphit gehört wie die Kohle zu den ältesten Schreib- bzw. Zeichenmitteln. Der Name des Graphits leitet sich aus dem griechischen Begriff für *Schreiben, Zeichnen*, «*graphein*» ab. Das im Wesentlichen aus Kohlenstoff bestehende Material kommt kristallin oder amorph als Einschluss in silikatischem Gestein vor. Der sogenannte Bleistift verdankt seine Erfindung Jacques Louis Conté, der eine Mischung von pulverisiertem und gereinigtem Graphit mit geschlämmtem Ton als Schreibmaterial verwendete. Das quantitative Verhältnis von Graphit zu Ton ergibt den Härtegrad und bestimmt die Eigenschaften des Materials (Koschatzky 1996). Die mit bloßem Auge mitunter nur schwer zu differenzierenden Stifte können anhand ihrer unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung unterschieden werden. Die Minen von Farbstiften bestehen hauptsächlich aus Kaolin und unterschiedlichen Pigmenten, z.B. Preußisch Blau, Chromgelb, Chromgrün, Ultramarin oder Zinnober. Eine Unterscheidung der verschiedenen Stifte nach ihrem Hauptbestandteil ist oftmals nicht möglich, wohl aber durch die Untersuchung verschiedener anorganischer Zumischungen.

Eisengallustinten werden durch Mischen von natürlichem Eisenvitriol mit Galapfelextrakten hergestellt. Durch Oxidation mit dem Luftsauerstoff entsteht daraus der schwarze, schwerlösliche Eisen(III)gallat-Komplex. Üblicherweise enthalten die Tinten neben weiteren organischen Materialien wie Gerbstoffe ein wasserlösliches Bindemittel, z.B. Gummi arabicum, zur Extraktion der Galläpfel werden Lösemittel wie Wasser, Wein oder Essig verwendet. Da es sich bei den Ausgangsmaterialien um natürlich vorkommende Rohstoffe handelt, weisen auch die Tinten materialtechnologisch eine sehr heterogene Zusammensetzung auf (Krekel 1998). Der wechselnde Gehalt unterschiedlicher Vitriole (neben Eisen- auch Kupfer-, Mangan- und Zinksulfat) ist eine charakteristische Eigenschaft der verschiedenen historischen Eisengallustinten. Die Analyse dieser vitriolischen Be-

standteile führt damit zu einer exakten Charakterisierung der Tinte (Hahn et al. 2004).

### **Mobile Mikro-RFA**

Die Untersuchungen an den fragilen und kostbaren Objekten erfolgen mittels mobiler Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (Röntec GmbH, Berlin). Als Anregungsquelle dient eine 30-W-Röhre mit Molybdäntarget. Die Primärstrahlung wird durch eine Polykapillarlense auf einen Messfleck von ca. 50 µm Durchmesser fokussiert. Die Detektion erfolgt mit einem Xflash-Detektor, einem energie-dispersiven Silizium-Drift-Detektor mit thermoelektrischer Kühlung (Impulsbelastung von 1000 kcps). Bei einer Zählrate von 50 kcps erreicht er eine Energieauflösung von 170 eV ( $MnK\alpha$ ). Das Gerät ist so konzipiert, dass an Luft gemessen werden kann. Zur Analyse leichterer Elemente kann eine Heliumspülung zugeschaltet werden (Bronk et al. 2001).

Die Messungen an Luft bestanden jeweils aus Linescans mit mindestens 10 Einzelmessungen bei einer Messzeit von 15 s (livetime). Auf diese Weise wurde über Inhomogenitäten der Probe gemittelt und mögliche Schäden an den Objekten ausgeschlossen (Mantler und Schreiner 2000). Die Positionierung der Probe erfolgte mit einer CCD-Kamera und einer in das System integrierten xyz-Schrittmotoren Einheit.

### **Fingerprint-Modell**

Die unterschiedlichen anorganischen Bestandteile bilden die Basis für die Differenzierung der Schreibmaterialien. Bei den Graphit- und Farbstiften treten unter Umständen bereits verschiedene Elemente auf, so dass eine Unterscheidung schon aufgrund der rein qualitativen Analyse möglich ist.

Aufgrund unterschiedlicher Schichtdicken ist eine absolute Quantifizierung der chemischen Zusammensetzung des Schreibmaterials nicht immer möglich. Bei der gegebenen Fragestellung ist dies allerdings auch nicht notwendig. Stattdessen reicht die Angabe einer relativen Konzentration. Für die Nebenkomponente kann ein sogenannter fingerprint-Wert angegeben werden. Sind zwei oder drei solcher Komponenten relativ zu quantifizieren, ist eine Differenzierung von Schreibmaterialien gut möglich, so dass Nachträge, Streichungen und Korrekturen von der Grundschicht unterschieden können. Der fingerprint-Wert  $W_i$  (der im Falle der Eisengallustinten die relative Konzentration einer Nebenkomponente  $i$  bezogen auf die Hauptkomponente Fe angibt) wird auf Grundlage eines Fundamentalparameter Ansatzes ermittelt und beinhaltet drei Größen: die Transmission des Gesamtsystems (Schreibmaterial und Schreibgrund), die Eindringtiefe des Schreibmaterials in den Schreibgrund und einen gemittelten Absorptionskoeffizienten unter Berücksichtigung der Matrixzusammensetzung (Malzer et al. 2004).

### **Ergebnisse**

Nachfolgende Beispiele demonstrieren, dass eine materialtechnologische Charakterisierung historischer Schreibmaterialien essentielle Beispiele für die kulturhistorische Forschung liefert.

Das erste Beispiel widmet sich einem Brief Johann Wolfgang von Goethes an seinen Verleger Johann Christian Kestner, datiert auf den 14. April 1773. Einige Zeilen wurden durch großflächige Streichungen unkenntlich gemacht (siehe Abb. 1). Die nachfolgende Abbildung 2 zeigt das Röntgenfluoreszenzspektrum der Originaltinte von 1773 im Vergleich zu der Tinte, mit der die Streichungen ausgeführt wurden. Allein der qualitative Vergleich lässt darauf schließen, dass es sich nicht um die gleiche Tinte handelt. Da die Tinte, mit der die Streichung ausgeführt wurde, große Mengen an Chrom enthält, ist davon auszugehen, dass es sich

hierbei um eine Zubereitung des 19. Jahrhunderts handelt, da Chrom nachweislich erst ab dem frühen 19. Jahrhundert als Rohstoff verwendet wurde (Das Element Chrom wurde erst 1797 von Vauquelin in einem Bleierz entdeckt und wurde aufgrund seiner farbgebenden Eigenschaften ab 1809 für die Herstellung von Pigmenten verwendet). Die Streichung ist also nicht nur mit einer anderen Tinte, sondern zu einem wesentlich späteren Zeitpunkt ausgeführt worden.

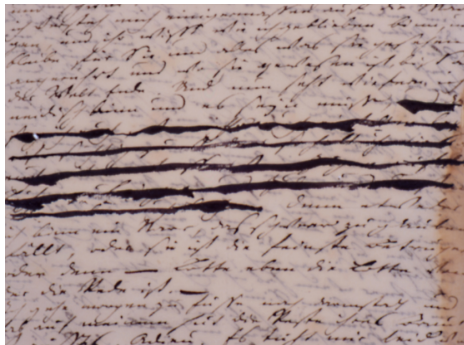


Abb. 1: Brief Goethes an seinen Verleger Kestner, mit freundlicher Genehmigung des Goethe- und Schiller-Archivs

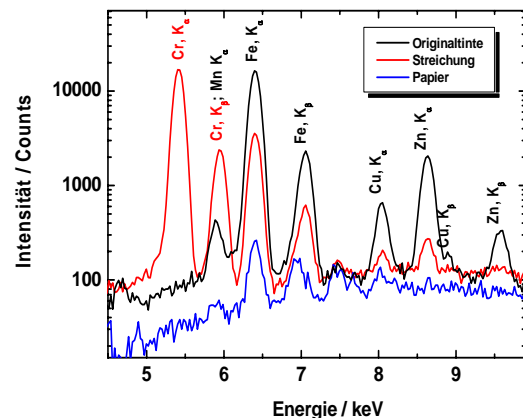


Abb. 2: RFA-Spektren der Originaltinte, der Streichungstinte und dem Schriftgrund Hadernpapier

Ein weiteres Beispiel ist das Manuskript *Woyzeck* Georg Büchners. Der erste Teil der Handschrift entstand nachweislich in Straßburg, während darauf folgende Teile sowie Streichungen innerhalb des ersten Teils aus der Schweizer Zeit Büchners stammen (siehe Abb. 3).

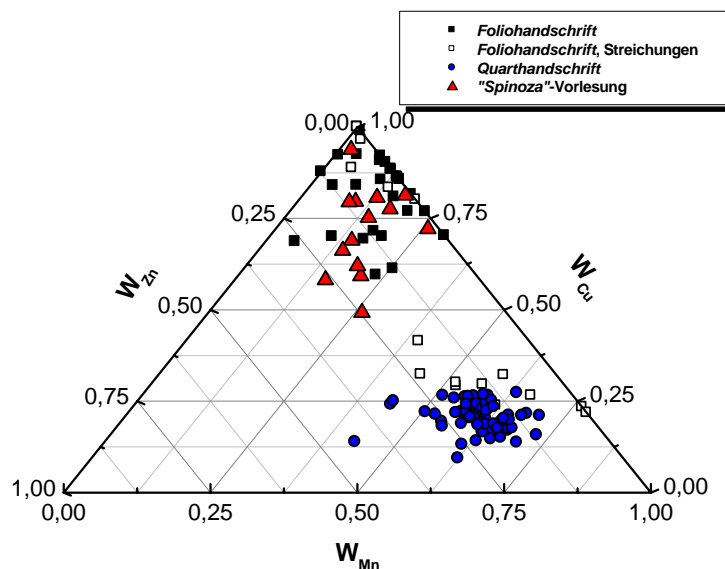


Abb. 3: Fingerprint-Werte von Straßburger Tinten (Foliohandschrift, Spinoza-Vorlesung, Horizontalstreichungen) und Züricher Tinten (Quarhandschrift, Vertikalstreichungen)

Büchner markierte Textteile durch waagerechte Streichung als *getilgt* und durch senkrechte Streichung als *erledigt*. Die zweite Markierung nahm er in der Regel dann vor, wenn er bei der Weiterarbeit in Zürich eine ganze Szene oder doch eine größere Zahl von Textelementen von H1 (Folihandschrift, 1. Teil) oder H2 (Folihandschrift, 2. Teil) nach H4 (Quarhandschrift) so übernahm, dass die frühere Szene für die Weiterarbeit erledigt war. Die folgende Tabelle 1 gibt einen Überblick über die senkrechten Striche auf den Foliobögen, die davon erfassten *Quellsszenen* in der Folihandschrift, über die entsprechenden *Zielszenen* der Quarhandschrift, in die Büchner das frühere Material übernahm, sowie über die für den Strich in H1 und H2 und für die entsprechenden Zielszenen in H4 ermittelten Tinten (aus: Dedner et al. 2005).

Tab. 1: Gegenüberstellung der Tinten aus der Streichung und Zielszene

<b>Strich auf Foliobogen</b>	<b>Quellsszene</b>	<b>Übernahmen nach Zielszene</b>	<b>Tinte des Strichs (Quellsszene)</b>	<b>Tinte(n) in Zielszene</b>
p. 2	H1,4	H4,10 (p. 39 f.)	S2	S2, S4
p. 2	H1,5	H4,11 (p. 40 f.)	S2	S2, S3, S4
p. 3	H1,6 H1,7	H4,12 (p. 42) H4,13 (p. 42)	S3	S3, S2
p. 4	H1,10	H4,11 (p. 40 f.) H4,14 (p. 43)	S4	S2, S3, S4 S2, S4
p. 9	H2,1	H4,1 (p. 23)	S2	S2
p. 10	H2,2	H4,2 (p. 24-26)	S2	S2
p. 11	H2,2	H4,2 (p. 24-26)	S2	S2
p. 12	H2,4 H2,5	H4,11 (p. 40 f.) H4,6 (p. 32)	S4	S2, S3, S4 S2
p. 13 (oben) p. 13 (unten)	H2,6	H4,8 (p. 34-36)	S4 S4	S2
p. 14	H2,6	H4,8 (p. 34-36)	S4	S2
p. 16	H2,8	H4,7 (p. 33)	S2	S2

Die Zusammenstellung verdeutlicht, dass die Streichung immer mit der Tinte erfolgte, mit der Büchner die Zielszene schrieb. Die einzige Ausnahme – die Szene H4,8 ist mit Tinte S2 geschrieben, die dazugehörige Streichung aber mit Tinte S4 – lässt sich dadurch erklären, dass Büchner diese Streichung nachträglich ausführte, als er eine weitere, zusätzliche Tinte verwendete. Wie das dreimalige Auftauchen dieser Tinte auf p. 13 oben, p. 13 unten und p. 14 zeigt, führte Büchner die drei Streichungen vermutlich in einem Arbeitsgang durch.

In einigen Notizbüchern Friedrich Nietzsches konnten Farbstiftspuren, die Nietzsche zugeschrieben werden, von späteren Hinzufügungen unterschieden werden. Innerhalb eines Forschungsprojektes „Der späte Nietzsche“ (Kritische Gesamtausgabe der Werke von Friedrich Nietzsche, Giorgio Colli et al. 2001) werden die Notiz- und Arbeitshefte Nietzsches in differenzierter Transkription wiedergegeben, d.h. alle Buntstiftspuren, die Nietzsche zugeordnet werden können, werden abgebildet, während diejenigen der Mitarbeiter des Nietzsche-Archivs in einer Marginalspalte nur deskriptiv angemerkt werden. Bei der Vielzahl von blauen und roten Buntstiftmarkierungen, die sich in den Heften befinden, kann nur in den Fällen die Herkunft mit Gewissheit festgestellt werden, in denen es sich um Schriftzüge handelt, was bei bloßen An- und Unterstreichungen oder Kreuzen oft nicht möglich ist.

Die Messungen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse wurden an drei verschiedenen Notizbüchern durchgeführt. Es lassen sich rein qualitativ innerhalb der analysierten Rotstiftspuren vier Gruppen unterscheiden, in Abb. 4 mit Gruppe Rot I bis Gruppe Rot IV bezeichnet (aus: Hahn et al. 2005).

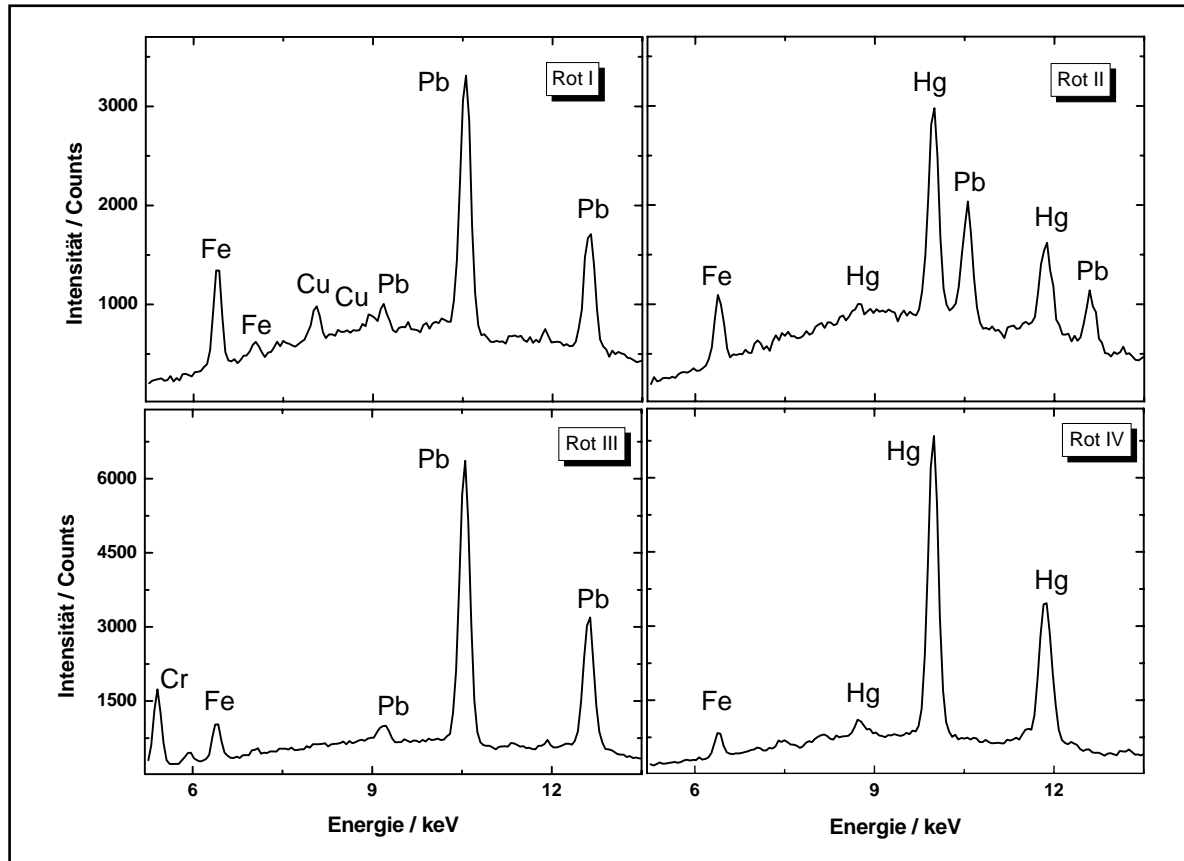


Abb. 4: Röntgenfluoreszenzanalyse von verschiedenen Rotstiftspuren aus verschiedenen Notizbüchern Friedrich Nietzsches. Exemplarisch ist für jede Gruppe jeweils ein RFA-Spektrum dargestellt

Schließlich wird am Beispiel eines Graphitstifts aus dem Bestand des Goethe Nationalmuseums deutlich, dass auch dieses Schreibmaterial in Anlehnung an die Röntgenfluoreszenzanalyse von Eisengallustinten und Farbstiften anhand von fingerprints charakterisiert und differenziert werden kann. Wie bereits beschrieben, bestehen Graphitstifte neben silikatischen Verbindungen aus dem Element Kohlenstoff; daher fokussieren die Untersuchungen auf mögliche Neben- oder Spurenelemente, die möglicherweise eine Differenzierung zulassen. Eine Bleistiftmine aus dem Druckbleistift Goethes wurde mittels RFA charakterisiert. Stift und Mine stammen eindeutig aus dem 19. Jahrhundert, wie der bereits an anderer Stelle diskutierte Befund von Chrom beweist. Basierend auf diesen Erkenntnissen könnten zukünftig in den Manuskripten Bleistiftnotizen Goethes des 19. Jahrhunderts von früheren unterschieden werden.

### Zusammenfassung

Die hier angeführten Beispiele zeigen, dass die mobile Röntgenfluoreszenzanalyse die geeignete Methode ist, um zerstörungsfrei fragile, kulturhistorisch bedeutsame Zeugnisse unserer Kultur zu untersuchen.

Im Falle der Eisengallustinten führt die qualitative und quantitative Analyse zu einer exakten Differenzierung der unterschiedlichen Tinten in Form von *fin-*

*gerprints*. Basierend auf diesen *fingerprints* ist es möglich, den Ablauf, bzw. die Entstehung eines Textes nachzuvollziehen und spätere Korrekturen vom Originaltext zu separieren. Letztendlich kann die Methode auch zur Unterscheidung von Original und zeitgenössischer Fälschung beitragen.

Weitere, in diesem Kontext erstmalig durchgeführte Messungen an Farb- und Graphitstiften zeigen, dass die Übertragung des *fingerprint*-Modells auf derartige Schreib- und Zeichenmaterialien durchaus viel versprechend ist, um chronologische Bezüge in den Texten zu erforschen.

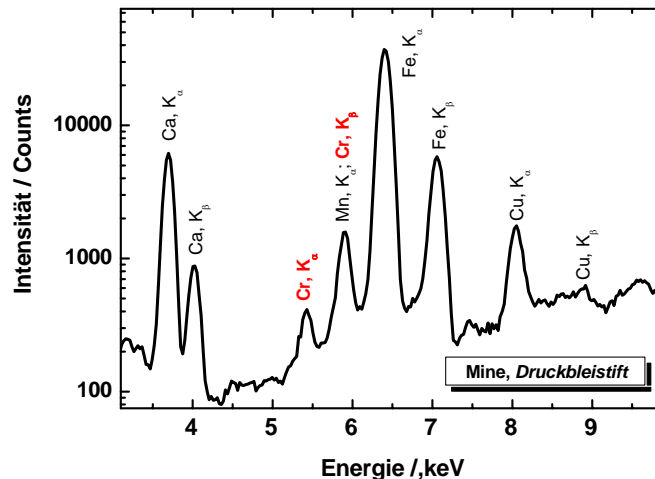


Abb. 4: Röntgenfluoreszenzanalyse einer Bleistiftmine (Anfang 19. Jahrhundert).

## Dank

Diese Arbeiten sind in Kooperation mit der Technischen Universität Berlin entstanden. Besonderer Dank gilt daher Birgit Kanngießer und Wolfgang Malzer. Jochen Golz, Elke Richter, Marie-Luise Haase, Nicole Stiebel und Karin Ellermann (Goethe- und Schiller-Archiv, Weimar) sowie Burghard Dedner (Universität Marburg) unterstützen engagiert das Projekt. Ferner sei der Fritz Thyssen-Stiftung (Köln) für die Teilfinanzierung der Untersuchungen gedankt.

## Literatur

- H. Bronk, S. Röhrs, A. Bjeoumikhov, N. Langhoff, J. Schmalz, R. Wedell, HE. Gorny, A. Herold, and U. Waldschläger, ArtTAX®: A new mobile spectrometer for energy dispersive micro X-ray fluorescence spectrometry on art and archaeological objects, *Fresenius J. Anal. Chem.* 371, 307-316 (2001).
- G. Colli, M. Montinari, W. Müller-Lauter, K. Pestalozzi, and M.-L. Haase (eds.), *Friedrich Nietzsche Werke, Kritische Gesamtausgabe, Abt. 9, Bd.1-3, Notizheft N VII 1; Notizheft N VII 2; Notizhefte N VII 3, N VII 4* (2001).
- B. Dedner, O. Hahn, T. Wolff, 2.2 Ergebnisse der Tintenanalyse, in: *Georg Büchner Sämtliche Werke und Schriften* (Hrsg. B. Dedner) Bd. VII: Woyzeck. Darmstadt 2005 (in Druck).
- O. Hahn, Zerstörungsfreie Untersuchung bedeutender Autographe: Charakterisierung historischer Eisengallustinten mittels Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse, *ZfP-Zeitung* 84, 31-35 (2003).
- O. Hahn, B. Kanngießer and W. Malzer, X-Ray Fluorescence Analysis of Iron Gall Inks, Pencils, and Colored Pencils, *Studies in Conservation* 50, 23-32 (2005).
- O. Hahn, W. Malzer, B. Kanngießer, and B. Beckhoff, Characterization of Iron Gall Inks in Historical Manuscripts using X-Ray Fluorescence Spectrometry, *X-Ray Spectrometry* 33, 234-239 (2004).

- K. Janssens, G. Vittiglio, I. Dereadt, A. Aerts, B. Vekemans, L. Vincze, F. Wei, F. Deryck, O. Schalm, F. Adams, A. Rindby, A. Knöchel, A. Simionovici, and A. Snigirev, Use of microscopic XRF for non-destructive analysis in art and archeometry, *X-Ray Spectrometry* 29 (1) 73-91 (2000).
- W. Koschatzky, *Die Kunst der Zeichnung - Technik, Geschichte, Meisterwerke*, 8. Aufl. DTV-Verlag, München, 46 (1996).
- Ch. Krekel, Chemische Struktur historischer Eisengallustinten, *Werkhefte der Staatlichen Archivverwaltung BW, Ser. A, Landesarchivdirektion* 10, 25-36 (1998).
- W. Malzer, O. Hahn, and B. Kanngießer, A fingerprint model for inhomogeneous ink paper layer systems measured with micro X-ray fluorescence analysis, *X-Ray Spectrometry* 33, 229-233 (2004).
- M. Mantler, and M. Schreiner, X-ray fluorescence spectrometry in art and archaeology, *X-Ray Spectrometry* 29 (1) 3-17 (2000).