

Tintenarten in mittelalterlichen hebräischen Manuskripten: eine typologische Studie*

Einleitung

Schon seit einiger Zeit konzentriert sich unsere Arbeit auf die Geschichte der in Europa und dem Nahen Osten verwendeten Schreibtinten, zum Teil angeregt durch die umfassende Publikation *Les encres noires au Moyen Âge jusqu'à 1600* von Monique Zerdoun. Die gründliche Auswertung der darin präsentierten Schriftquellen führte Zerdoun zu dem Schluss, dass sich die bemerkenswerte Ausbreitung der Eisengallustinten nur durch experimentelle Studien dokumentieren ließe. Die Untersuchung der zu Korrosion führenden Tinte, die für das *Genesis-Apokryphon* (1QGenAp)¹ verwendet wurde und sich entsprechend der antiken Rezeptur des Dioskurides als Rußtusche mit einem beträchtlichen Kupferanteil herausstellte (Oltrogge 2008), lieferte den zweiten wichtigen Beweggrund, eine Brücke von den Rußtuschen der Antike zu den Eisengallustinten schlagen zu wollen, die sich sowohl in Europa als auch weit darüber hinaus vom 12. Jahrhundert n. Chr. an zum beliebtesten Schreibmaterial entwickelten. Obwohl Eisengallustinten als universelles Schreibmaterial galten, lassen sie sich anhand ihrer charakteristischen Eigenschaften unterscheiden, da weder Standardrezepte Verwendung fanden noch stets identische Rohstoffe eingesetzt wurden. Darüber hinaus ermöglicht die Fülle der überlieferten Rezepte die Klassifizierung historischer Tinten nach geografischen Kriterien. Gleichzeitig gerieten die Rußtuschen nicht in Vergessenheit: in manchen Regionen des Nahen Ostens haben sie bis heute ihre Bedeutung bewahrt.

* Das Serviceprojekt Z02 „Naturwissenschaftliche Methoden zur Rekonstruktion der Herstellungsgeschichte von Manuskripten“ wird wie der gesamte Sonderforschungsbereich 950 „Manuskriptkulturen in Asien, Afrika und Europa“ von der DFG finanziert. Hans-Walter Stork und Irina Wandrey danken wir dafür, dass sie diese Studie möglich gemacht haben. Die Unterstützung von Sophia Charlotte Fock, Karsten Helmholz, Christina Kaminski und Emanuel Kindzorra verdient ebenfalls dankbare Anerkennung.

¹ Dieses Manuskript gehört zu den 1946/47 in Qumran entdeckten Schriftrollen aus der Sammlung vom Toten Meer im Schrein des Buches in Jerusalem; es enthält einen apokryphen Text der Gattung „rewritten bible“; vgl. Machiela 2009.

Inks Used in Medieval Hebrew Manuscripts: a Typological Study

Introduction

For some time now, our group has been focusing on the history of the writing inks used in Europe and the Middle East. This work was partly inspired by the excellent book *Les encres noires au Moyen Âge jusqu'à 1600* by Monique Zerdoun. The exhaustive research on the written sources that she presented allowed her to conclude that only experimental studies could produce a record of the inexorable expansion of iron-gall inks. Our study of the corrosive ink used in the *Genesis Apocryphon* scroll (1QapGen),¹ which turned out to be carbon ink with a substantial amount of copper in accordance with Dioscurides' ancient recipe (Oltrogge 2008), served as a second strong reason for wanting to build a bridge from the carbon inks of antiquity to the iron-gall inks that became the most popular writing medium both in Europe and far beyond from the twelfth century CE onwards. Even after achieving overwhelming popularity, the iron-gall inks preserved their individuality, remaining remarkably different from each other as neither a single standard recipe nor identical raw materials could be used. Moreover, the wealth of recipes that have been transmitted indicates that historical inks can be grouped geographically. At the same time, carbon inks did not fall into oblivion: in many a region of the Middle East, they have remained important to this day.

It is easy to see that detailed tracing of the inks' development across a large geographical area would be an unmanageable task for a single research group. However, if our method of ink analysis were adopted widely, we believe its success would be eminent. At present, we are trying to

* The Sonderforschungsbereich 950 'Manuscript Cultures in Asia, Africa and Europe' and the service project Z02 'Material-Scientific Methods for Reconstructing the History of Manuscripts' is generously funded by the DFG. We would like to thank Hans-Walter Stork and Irina Wandrey for making this study possible. The assistance of Sophia Charlotte Fock, Karsten Helmholz, Christina Kaminski and Emanuel Kindzorra is also gratefully acknowledged.

¹ This manuscript is one of the scrolls from the Dead Sea collection in the Shrine of the Book in Jerusalem found at Qumran in 1946/47; it contains an apocryphal text of the *genus* rewritten Bible. Cf. Machiela 2009.

Eine einzige Forschergruppe kann die Aufgabe, die Entwicklung der Tinten über ein großes geographisches Gebiet hinweg nachzuzeichnen, nicht allein bewältigen. Der Einsatz einer Methode zur Klassifizierung der Schreibmaterialien scheint sehr vielversprechend. Die ältesten untersuchten Manuskripte stammen dabei aus einem Zeitraum, der weit vor das 12. Jahrhundert zurückreicht.

Es stellt sich die Frage, warum Alternativen zur Rußtusche entwickelt wurden. Um die Zeitenwende berichtete Plinius der Ältere von zahlreichen Versuchen, die sehr teure „China-Tusche“ zu ersetzen (*Naturalis Historia* XXXV, 25; *The Natural History*, vol. 9, 291f.). Die hohen Kosten waren jedoch nicht der einzige Grund, warum man nach Ersatz suchte: Rußtuschen ließen sich von der Oberfläche der Beschreibstoffe leicht entfernen; die Suche nach einer besser haftenden Tinte scheint daher bei der Erfindung der Eisengallustinten ebenfalls eine Rolle gespielt zu haben.

Doch wenden wir uns nun den verschiedenen Tinten zu, die im Mittelalter verwendet wurden – und ihren Eigenschaften, die es erlauben, sie zu unterscheiden. Die „Farbe“ (Schwarz, Grau oder Braun) kann als Unterscheidungskriterium nicht herangezogen werden, da diese von weiteren Parametern (verschiedene Zusätze, Alterungsprozesse) abhängt.

Rußtusche, Pflanzen- und Eisengallustinten bilden verschiedene typologische Gruppen von historischen schwarzen Schreibstoffen, die für die Anfertigung von Manuskripten verwendet wurden. Rußtusche ist eine feine Dispersion von Kohlenstoffpigmenten in einem wasserlöslichen Bindemittel; für Pflanzentinte werden die extrahierten Gerbstoffe von Baumrinden in Flüssigkeit gelöst; Eisengallustinte, hergestellt durch Vermischen von Eisen(II)-sulfat mit einem aus Galläpfeln gewonnenen Gerbstoffextrakt, stellt einen Grenzfall zwischen Rußtusche und Pflanzentinte dar: Eine wasserlösliche Vorstufe (ähnlich den Tinten der zweiten Gruppe) oxidiert nach dem Verschreiben an der Luft und entwickelt sich zu einem schwarzen, unlöslichen Material (ähnlich den Kohlenstoffpigmenten der ersten Gruppe). Jede Tintengruppe besitzt spezifische Eigenschaften, mit deren Hilfe man sie bequem differenzieren könnte, hätten die im Laufe der Geschichte verwendeten Tinten immer nur einer Gruppe angehört. Rußtuschen dringen nicht in das Trägermaterial ein (unabhängig davon, ob es sich um Papyrus, Pergament oder Papier handelt), sondern verbleiben lokal begrenzt an der Oberfläche. Im Gegensatz dazu werden Pflanzen- und Eisengallustinten vom Trägermaterial aufgesogen, wobei der

build a foundation for our historical bridge, and the scope of our studies extends beyond the twelfth century.

It is also interesting to try to understand what might have caused an alternative to carbon ink to be developed. At the turn of the era, Pliny the Elder told us about many attempts to replace ‘India ink’, which was very expensive (*Naturalis Historia* XXXV, 25; *The Natural History*, vol. 9, 291f.). The high cost of it was not the only reason for wanting a replacement, though: carbon inks could easily be removed from the surface of the writing material; the search for indelible ink seems to have played its role in the invention of iron-gall inks.

Let us now turn to the different types of inks that we encounter in the Middle Ages and to their properties, which will allow us to differentiate between them. Unfortunately, their ‘colour’ (black, grey or brown) results from a combination of factors such as their ingredients, corrosion and aging and cannot be used as a distinguishing criterion.

Soot, plant-based and iron-gall inks form different typological classes of historical black writing materials used in manuscript production. Soot ink is a fine dispersion of carbon pigments in a water-soluble binding agent; plant-based ink is a solution of the tannins extracted from tree bark; iron-gall ink, produced by mixing iron (II) sulphate with a tannin extract obtained from gall nuts, presents a boundary case between soot and plant ink – a water-soluble preliminary stage (similar to inks from the second group) oxidises and evolves into a black, insoluble material (similar to the carbon pigments of the first group) when the writing is exposed to air. Each ink class has distinct properties that would readily permit its differentiation if only the inks used throughout history always belonged to just one of these classes. Carbon inks do not penetrate the substrate (regardless of whether it is papyrus, parchment or paper), but stay on the surface and are well localised. In contrast, plant inks and iron-gall inks are absorbed by the substrate, and the degree of their absorption depends to a great extent on the nature of the substrate.

Iron-gall inks are best studied by means of the X-ray fluorescence (XRF) technique. Natural vitriol, the main component of the historical iron-gall inks, consists of a mixture of metal sulphates (iron sulphate, copper sulphate, manganese sulphate and zinc sulphate) with relative weight contributions characteristic of the vitriol source or purification procedure (Krekel 1999). This property of iron-gall inks can be used to compare them and distinguish them

Absorptionsgrad in hohem Maße von der Beschaffenheit des Trägermaterials abhängt.

Eisengallustinten lassen sich am besten mithilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) untersuchen. Natürliches Vitriol, Hauptbestandteil der historischen Eisengallustinten, besteht aus einer Mischung von Metallsulfaten (Eisensulfat, Kupfersulfat, Mangansulfat und Zinksulfat), deren relativer Massenanteil charakteristisch für das jeweilige Rohprodukt oder Reinigungsverfahren ist (Krekel 1999). Diese Eigenschaft von Eisengallustinten kann herangezogen werden, um sie zu vergleichen bzw. voneinander zu unterscheiden. Genauer gesagt ermöglicht die Anwendung des Fingerprint-Modells, das auf einer qualitativen und quantitativen Erfassung der anorganischen Bestandteile von Eisengallustinten basiert, deren verlässliche Klassifizierung (Hahn et al. 2004).

Mischtinten, die Bestandteile mehrerer typologischer Gruppen enthalten, sind genauso bekannt wie reine Tinten. Üblicherweise besitzen sie eine typbestimmende Hauptkomponente und „bildverzerrende“ Zusätze. In dieser Hinsicht – und verglichen mit altrömischen Rezepten zur Herstellung von Rußtuschen – ist die von Dioskurides entwickelte Rezeptur bemerkenswert (*De materia medica* V, Kap. 128). Sie erwähnt neben Ruß („kondensiertem Rauch“) und Gummi auch *chalcantion*, eine Komponente, die Kupfer enthält. Noch gradueller sind die Übergänge von den rein pflanzlichen Tinten (also Tinten auf Gerbstoffbasis) zu den Eisengallustinten, da durch die Zugabe einer Spur Vitriol zu einer Gerbstofftinte die Vorstufe einer Eisengallustinte erzeugt wird. Des Weiteren können Gerbstofftinten gelegentlich Metalle wie Eisen oder Kupfer enthalten, abhängig vom Wasser und den Werkzeugen, die bei ihrer Herstellung verwendet wurden. Wenngleich die vollständige Analyse der Zusammensetzung solcher Tinten nur mithilfe einer Kombination aus RFA, Raman-Spektroskopie und Infrarotreflektografie (IRR) möglich ist (Rabin et al. 2012), lassen sich ihre Hauptkomponenten allein anhand ihrer optischen Eigenschaften bestimmen, d.h. ihrer Opazität im Spektralbereich von 700-1200 nm.

Im Unterschied zu der Vielzahl an lateinischen und griechischen Manuskripten bilden die datierten hebräischen Codices mit gesicherter Provenienz einen relativ zusammenhängenden und überschaubaren Quellenbestand, der kodikologisch bereits recht gut erforscht ist (Beit-Arié 2014). Die jüdische Diaspora in Europa und dem Nahen Osten führte zur Herausbildung von ausgeprägten geokulturellen



Fig. 1: Tintenuntersuchungen an der hebräischen Riesen-Bibel „Erfurt 1“, Ms. or. fol. 1210/1211, Staatsbibliothek zu Berlin (Hahn et al. 2008), mittels Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse, RFA (ARTAX, Bruker Nano GmbH). | Ink analysis of the Giant Hebrew Bible, 'Erfurt 1', Staatsbibliothek zu Berlin (Hahn et al. 2008), using the micro-X-ray fluorescence technique, XRF (ARTAX, Bruker Nano GmbH).

from one another. More specifically, the development of the fingerprint model based on the qualitative and quantitative detection of inorganic components of iron-gall inks allows their reliable classification (Hahn et al. 2004).

Mixed inks containing components of different classes are well known in addition to inks in pure classes. In such cases, the ink usually has a type-defining component and 'picture-smearing' additives. In this respect, Dioscurides' recipe is remarkable compared with ancient Roman recipes for producing soot inks (*De materia medica* V, chap. 128). Along with soot ('condensed smoke') and gum, the recipe mentions *chalcantion*, a copper compound. Even more gradual is the transition from inks that were based purely on plants (that is, tannin-based inks) to the iron-gall inks since the addition of a small amount of vitriol to a tannin ink would produce a preliminary stage of an iron-gall ink. Moreover, metals like iron and copper may occasionally be present in tannin inks due to the water or tools used in the production process. Although a full elucidation of the composition of such inks requires XRF, Raman and IR reflectography (IRR) to be combined (Rabin et al. 2012), the main components can

Traditionen, die sich als aschkenasisch, sefardisch, italienisch, byzantinisch, orientalisch und jemenitisch bezeichnen lassen. Angesichts dieser geokulturellen Differenzierung kann man mit Sicherheit annehmen, dass die jüdischen Schreiber zur Anfertigung ihrer Manuskripte lokale Schreibmaterialien verwendeten. Auch unsere Untersuchungen an lateinischen und hebräischen Erfurter Manuskripten aus dem 13. bis 14. Jahrhundert stützen diese Arbeitshypothese² (Hahn et al. 2008). Die Untersuchung der in den hebräischen Manuskripten verwendeten Tinten eignet sich daher gut als Ausgangspunkt, um die Geschichte der Schreibmaterialien nachzuzeichnen.

Eine systematische Studie zu den in hebräischen Manuskripten des Mittelalters verwendeten Tinten existiert bislang nicht. Die ersten Untersuchungsergebnisse an ungefähr 30 hebräischen Manuskripten haben gezeigt, dass Eisengallustinten für aschkenasische, italienische, orientalische und jemenitische Handschriften verwendet wurden. Zugegebenermaßen sind diese Stichproben nicht repräsentativ, doch ist zu hoffen, dass die Studie dennoch dazu beitragen wird, die Klassifizierung von Tintenarten

actually be determined using their optical properties alone, that is, their opacity in the spectral range of 700–1,200 nm.

Unlike the enormous number of Latin and Greek manuscripts, dated and provenanced Hebrew codices present a relatively compact and manageable body of material that has been studied quite well by codicologists (Beit-Arié 2014). The Jewish Diaspora in Europe and the Middle East led to the production of distinct geo-cultural traditions that could be roughly classified as Ashkenazic, Sephardic, Italian, Byzantine, Oriental and Yemeni according to the Jews' areas of residence. Given this geo-cultural differentiation, it seems safe to assume that the Jewish scribes were using local writing materials to produce their manuscripts. Our studies on thirteenth- to fourteenth-century manuscripts in Latin and Hebrew from Erfurt also support this working hypothesis². We therefore think that a study of the inks used in the Hebrew manuscripts could serve as a good introductory activity on our quest to reconstruct the history of the ink.

A systematic study of inks employed in medieval Hebrew manuscripts has not been conducted yet. Our own initial results of some thirty Hebrew manuscripts have shown that

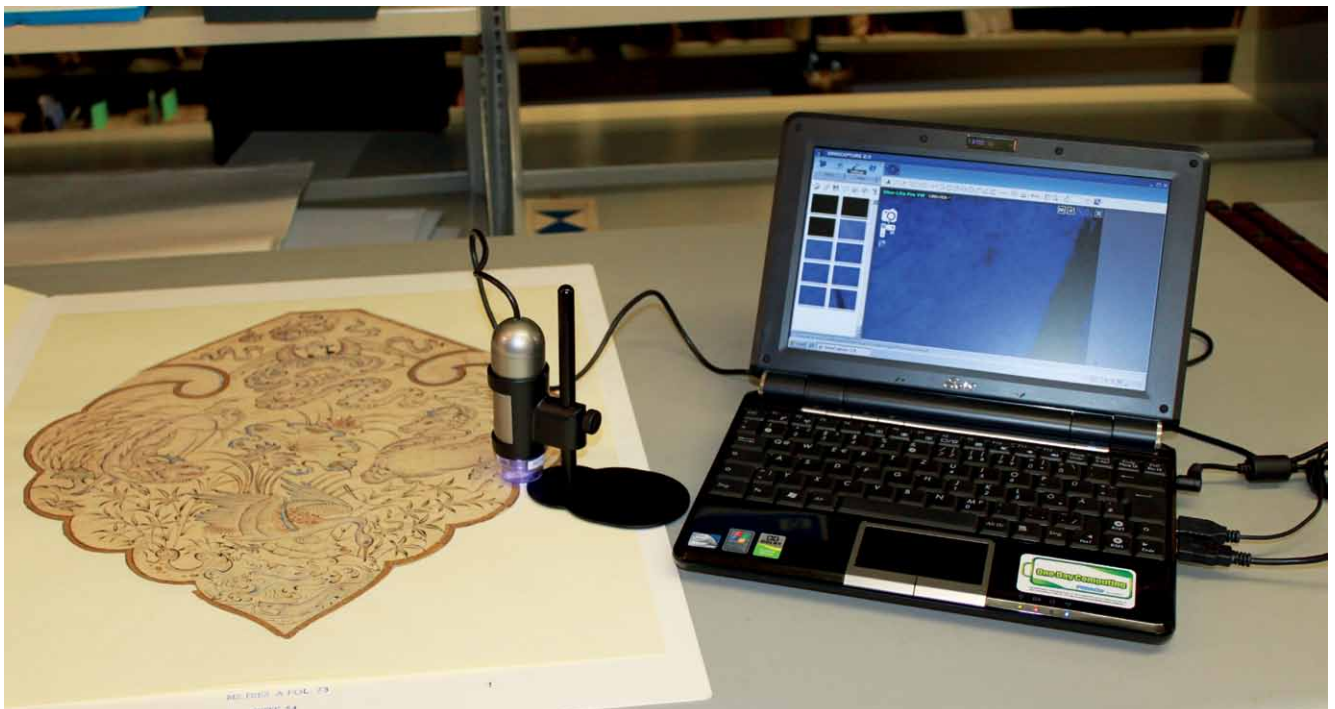


Fig. 2: Pigmentanalyse mit dem USB-Handmikroskop (Dino-Lite), hier montiert auf einem kleinen Fuß. | Pigment analysis with the hand-held USB microscope (Dino-Lite). The instrument is mounted on a small stand.

² Unveröffentlichte Ergebnisse der Untersuchung von etwa 25 lateinischen und hebräischen Manuskripten aus Erfurt.

² Unpublished results from the study of some 25 Hebrew and Latin manuscripts from Erfurt.

und die Bestimmung ihrer Zusammensetzung in künftige kodikologische Manuskriptbeschreibungen aufzunehmen.

In diesem Beitrag wird die angewandte Methode erläutert, mit der drei mittelalterliche Manuskripte aus der Sammlung der Staats- und Universitätsbibliothek Hamburg analysiert wurden. Es handelt sich um Codices aus Spanien, Kurdistan und dem Jemen.

Versuchsordnung

Wie oben erwähnt, halten wir eine Kombination von RFA und IRR für den besten Weg, Tinten zu untersuchen. Beide Techniken sind nicht nur nichtinvasiv, sondern auch schnell und universell einsetzbar.

Die von uns untersuchten Manuskripte sind sehr empfindlich und müssen daher unter konstanten Klimabedingungen aufbewahrt werden; sie sollten nicht transportiert werden, eine Probenentnahme verbietet sich. Die Untersuchungen wurden daher vor Ort mit dem mobilen Mikro-RFA-Spektrometer ARTAX® (Bruker Nano GmbH, Berlin) durchgeführt, das aus einer luftgekühlten, niedrig-energetischen Röntgenröhre, einer Polykapillaroptik zur Fokussierung des Röntgenstrahls (Durchmesser 70 µm), einem thermoelektrisch gekühlten Silizium-Driftkammer-Detektor (XFlash) und einer CCD-Kamera zur Positionierung der Probe besteht. Darüber hinaus erhöht eine Heliumspülung im Bereich zwischen Anregung und Detektor den Nachweis sogenannter leichter Elemente auf $z > 11$ (Fig. 1). Alle Messungen wurden mit einer 30-Watt-Röntgenröhre mit Molybdänanregung, 50 kV, 600 µA, vorgenommen – und mit einer Messzeit von 15 s (Livetime), um jegliches Beschädigungsrisiko zu minimieren. Für eine verlässlichere Statistik wurden für jeden Datenpunkt im Mittel zehn Einzelmessungen durchgeführt.

Die anorganischen Nebenbestandteile in Eisengallustinten bilden die Basis zur Differenzierung der Schreibmaterialien. Für jede Nebenkompone „i“, etwa Mangan (Mn), Kupfer (Cu) oder Zink (Zn), kann ein charakteristischer Wert, der sogenannte Fingerprint-Wert „ W_i “, angegeben werden. Die Bestimmung eines solchen Fingerabdrucks, d. h. die relative Konzentration einer Nebenkompone bezogen auf die Hauptkomponente Eisen (Malzer et al. 2004), erlaubt die Charakterisierung unterschiedlicher Tinten, selbst wenn eine absolute Quantifizierung nicht möglich ist.

Die optischen Eigenschaften eines Materials spiegeln dessen Wechselwirkung mit dem ultravioletten (UV), dem sichtbaren (VIS) und dem infraroten Bereich (IR) des

iron-gall inks were used in Ashkenazic, Italian, Oriental and Yemenite codices. Admittedly, the set that we sampled is not representative, but we hope our pioneering work will help the classification of ink types and the determination of their composition to become standard practice in codicological descriptions of manuscripts in the future.

In this article, we will elucidate the method we used to analyse three medieval manuscripts from the collection kept by the Hamburg State and University Library, namely codices from Spain, Kurdistan and Yemen.

Experimental procedure

As mentioned above, we believe that XRF used in conjunction with IRR is the best way of studying inks. Both techniques are non-invasive and are also fast, universally applicable and versatile.

The manuscripts we examined are very fragile; they have to be kept in a controlled environment and cannot be moved or sampled. Analyses were therefore carried out on the spot with a mobile energy-dispersive micro-X-ray spectrometer ArtTAX® (Bruker Nano GmbH, Berlin, Germany), which consists of an air-cooled, low-power X-ray tube, poly-capillary X-ray optics (with a measuring-spot diameter of 70 µm), an electro-thermally cooled Xflash detector and a CCD camera for sample positioning. Furthermore, open helium purging in the excitation and detection paths widens the range of the detectable elements without a vacuum to $z > 11$ (fig. 1). All measurements were made using a 30 W low-power molybdenum tube, 50 kV, 600 µA, and with an acquisition time of 15 s (live time) to minimise any risk of damage. To obtain better statistics, at least ten single measurements were averaged for one data point.

Inorganic contaminants present in iron-gall inks provide a basis for the differentiation of writing materials. For a certain minor constituent ‘i’ such as Mn, Cu or Zn, a characteristic value, or so-called fingerprint, ‘ W_i ’, can be specified. Determination of such a fingerprint, i.e. the amount of a minor constituent relative to the main compound iron (Malzer et al. 2004) allows for the characterisation of different inks, even in the absence of absolute quantification.

Optical properties reflect the interaction of a material with light from ultraviolet (UV), visible (VIS) and infrared (IR) regions of the electromagnetic spectrum. IR reflectography has been traditionally used to study soot-based pigments or carbon inks: the colour of soot inks is independent of the illumination wavelength in the range of 300–1,700 nm;



Fig. 3: Codex hebraicus 205, fol. 25^v/26^r: illuminierter Anfang des *Seder Tefillot* („Gebetsordnung“). | Illuminated page of *Seder Tefillot* ('order of prayers').

14.-15. Jh.

Sefardische Quadrat- und Kursivschrift

Pergament

Fols. 495

13,5 × 9 cm

1599 von Jeosuah de Medina Celi zensiert.

14th–15th cent.

Sefardic square and cursive script

Parchment

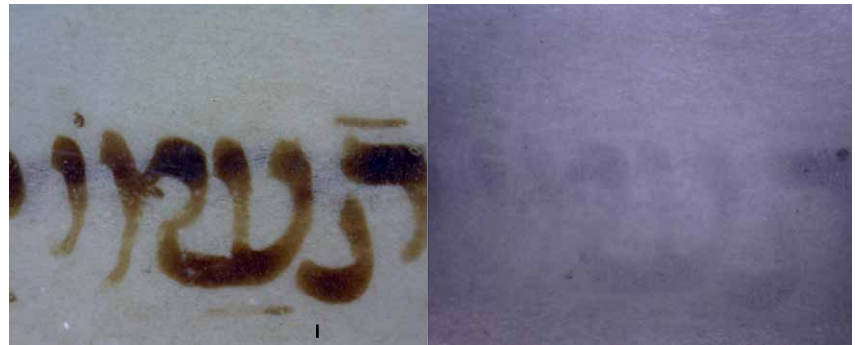
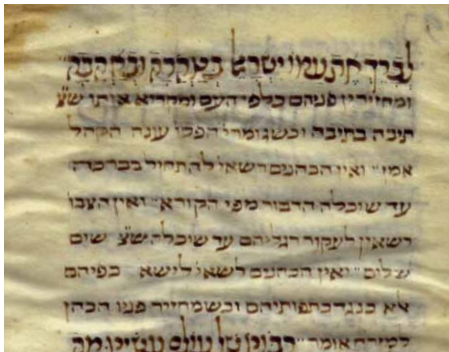
495 folios

13,5 × 9 cm

Censored in 1599 by Jeosuah de Medina Celi.

elektromagnetischen Spektrums wider. Die IR-Reflektografie kommt traditionell bei der Untersuchung von Pigmenten auf der Basis von Kohlenstoff oder Rußaschen zum Einsatz: Unabhängig von der Wellenlänge des eingestrahlt Lichts bleibt die Farbe der Rußaschen zwischen 300 und 1700 nm gleich; Pflanzentinten verlieren ihre Opazität zwischen 750 und 1000 nm, während Eisengallustinten erst ab einer Wellenlänge von > 1000 nm transparent werden. Genauso erlaubt die multispektrale Bildgebung zur Sichtbarmachung von Palimpsesten eine Differenzierung zwischen Tuschen, die auf Ruß basieren, und Tinten, die Gerbstoff enthalten, da nur die Letzteren im genannten Infrarotbereich des Spektrums transparent werden. Eine typische Vorrichtung zur multispektralen Bildgebung verwendet LEDs mit bis

plant inks lose opacity between 750 and 1,000 nm, whereas iron-gall inks only become transparent at a wavelength > 1,000 nm. Similarly, multi-spectral imaging for the visualisation of palimpsests can allow one to differentiate between soot-based and tannin-based inks since only the latter become transparent in the infrared region of the spectrum. A conventional multi-spectral imaging set-up employs LED illumination with up to thirteen different wavelengths ranging from UV to near IR (Christens-Barry et al. 2011). But simplified two-wavelength reflectography is sufficient to identify the ink types as our main goal is to investigate the opacity in the spectral range of 700–1,000 nm.



Von links nach rechts / left to right: Fig. 4: Sefardisches Gebetbuch, Cod. hebr. 205, fol. 493^v/494^r. | Sefardic prayer book, Cod. hebr. 205, fol. 493^v/494^r (detail). | Fig. 5: Ausschnitt des Cod. hebr. 205, fol. 493^v, in 50-facher Vergrößerung, aufgenommen mit dem USB-Mikroskop Dino-Lite AD413T-I2V im sichtbaren (links) und nahen Infrarot-Bereich (rechts, ~ 940 nm). | Images of a portion of Cod. hebr. 205, folio 493^v, at 50x magnification, made with the Dino-Lite AD413T-I2V USB microscope in the visible region (left) and near infrared (right, ~940 nm) respectively.

zu 13 verschiedenen Wellenlängen, die von UV bis in den nahen IR-Bereich reichen (Christens-Barry et al. 2011). Zur Identifizierung der Tintenarten reicht jedoch die vereinfachte Reflektografie mit zwei Wellenlängen aus, da der Fokus die Untersuchung der Opazität im Spektralbereich von 700 - 1000 nm ist. Das verwandte USB-Handmikroskop (ein Dino-Lite AD413T-I2V) ist ausgestattet mit einer VIS- und einer 940-nm-Lichtquelle (Fig. 2).

Our hand-held USB microscope (a Dino-Lite AD413T-I2V) is equipped with a visible and a 940 nm light source (fig. 2).

Results and discussion

Codex hebraicus 205

Our first example is a Sephardic *siddur*. It contains a complete prayer book for weekdays, Shabbat and Festivals, with the Psalms (vocalised) in small script on the upper and lower margins.

The codex is written in an ink of a light brown colour, which immediately enabled us to reject carbon ink as a possible candidate. A close look at the ink revealed that it is highly heterogeneous: very dark brown areas alternate

Ergebnisse und Diskussion

Codex hebraicus 205

Als erstes Beispiel wurde ein sefardischer *siddur* ausgewählt. Dieses Manuskript enthält ein Gebetbuch für den Alltag,

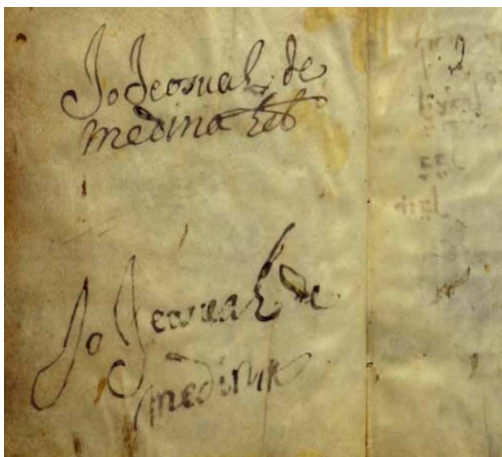


Fig. 6: Cod. hebr. 205, fol. 495^v: Unterschrift des Zensors Jeosuah de Medina Celi. | Signature of censor Jeosuah de Medina Celi.

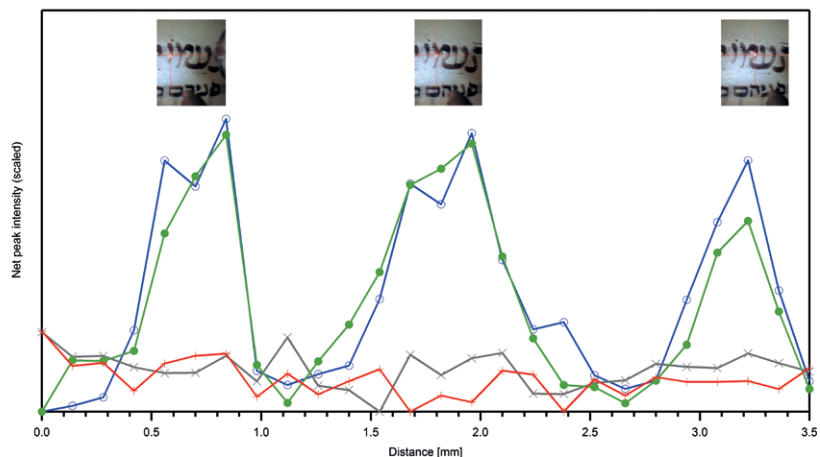


Fig. 7: μ -RFA-Linescan der in Abb. 5 gezeigten Tinte; Fe – blau, K – grün, Cu – grau, Zn – rot. Drei Mikrofotografien zeigen die Position des Messflecks an, die der jeweiligen Intensität der Elemente im Diagramm entspricht. | μ -XRF line scan of the ink shown in Fig. 5; Fe – blue, K – green, Cu – grey, Zn – red. Three microphotographs indicate the location of the measurement spot that corresponds to the element intensity on the graph.



Fig. 8: Codex Levy 148, fol. 1r: Titelblatt. | Title page.

17. Jh.

Maragha (Kurdistan; heute Stadt und Bezirk in der iranischen Provinz Ost-Aserbaidschan)

Orientalische Schrift, Halbkursive und Quadratschrift; mindestens drei verschiedene Schreiber

Unterschiedliches Papier; teils mit Wasserzeichen

Fols. 313

13,5-14 × 9,5-10 cm.

den Schabbat und die Festtage sowie den Text der Psalmen (vokalisiert) in kleiner Schrift auf dem oberen und unteren Rand.

Der Codex ist mit einer Tinte geschrieben, die eine hellbraune Färbung aufweist und damit Rußtische von vornherein ausschließt. Bei genauerer Betrachtung erwies sich die Tinte als sehr heterogen: tiefdunkelbraune Bereiche wechseln sich mit extrem hellen Bereichen ab. Eine derart heterogene Farbverteilung kann schwerlich auf den Schreiber zurückgeführt werden, sondern ist vermutlich auf die allmähliche Alterung der verwendeten Eisengallustinte zurückzuführen. Ein Vergleich der Mikroskopaufnahme im sichtbaren Bereich mit der Aufnahme im nahen Infrarot-Bereich (NIR) verdeutlicht, dass es sich um eine Eisengallustinte handelt (Fig. 5). Obwohl teilweise noch erkennbar, ist die Tinte fast transparent geworden. Eine weitere Untersuchung zur Klassifizierung



Fig. 9: Codex Levy 148, fol. 231r.

17th cent.

Maragheh (Kurdistan; today city and district in the Iranian province East Azerbaijan)

Oriental semicursive and square script; at least three different scribes

Different sorts of paper; partly watermarks

313 folios

13,5–14 × 9,5–10 cm.

with extremely light ones. Such a patchy colour distribution can hardly be attributed to the scribe and is likely to result from the iron-gall ink deteriorating over time. We can also recognise the iron-gall type of this ink when we compare the micrograph in the visible range of the electromagnetic spectrum with that of the near infrared (NIR; fig. 5): although the ink is partly discernible, it has almost become transparent. In such cases, no additional method is required to identify the ink. Even so, it is still worth taking a look at the test made with the XRF technique. Fig. 7 displays the element distributions along a line scan conducted across a portion of the text presented in figure 5. For clarity, we placed micrographs taken during the scan above the peaked intensities of iron (Fe) and potassium (K) to show that the peaks corresponded to the inked areas. Elevated amounts of potassium in the inks might have more than one source. Gum

ist nicht mehr erforderlich. Dennoch sind die Ergebnisse interessant, die mit der RFA erzielt wurden: Fig. 7 zeigt die Verteilung der Elemente entlang eines Linescans, der auf einem Abschnitt der zuvor abgebildeten Textzeile durchgeführt wurde. Die während des Scans aufgenommenen Mikrofotografien verdeutlichen, dass die erhöhte Konzentration von Eisen (Fe) und Kalium (K) mit der Tinte korrespondieren.

Die erhöhten Kaliumwerte in den Tinten könnten mehrere Ursachen haben. Gummi arabicum beispielsweise, ein gängiges Bindemittel, enthält große Mengen Kalium. Andererseits kann Kaliumaluminiumsulfat in Vitriol enthalten sein, einem Grundstoff der Eisengallustinten. Ungewöhnlich ist die Tatsache, dass die hier untersuchte Tinte kein Kupfer (Cu) oder Zink (Zn) enthält, obwohl beide häufig in Eisengallustinten dieser Zeit nachgewiesen wurden.

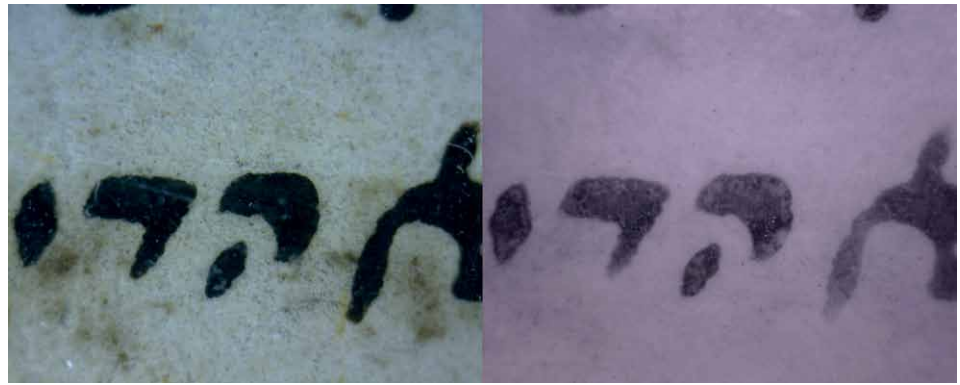


Fig. 10: Ausschnitt des Cod. Levy 148, fol. 231^r, in 50-facher Vergrößerung, aufgenommen mit dem USB-Mikroskop Dino-Lite AD413T-I2V im sichtbaren (links) und nahen Infrarot-Bereich (rechts, ~940 nm). | Images of a portion of Cod. Levy 148, fol. 231^r, at 50x magnification, made with the Dino-Lite AD413T-I2V USB microscope in the visible region (left) and near infrared (right, ~940 nm) respectively.

arabic, commonly used as a binder, contains a high amount of potassium, for example. On the other hand, potassium aluminium sulphate can be an inherent ingredient of vitriol, a precursor of iron-gall ink. Curiously enough, this ink has no copper (Cu) or zinc (Zn) in it – both common companions of iron in iron-gall inks.

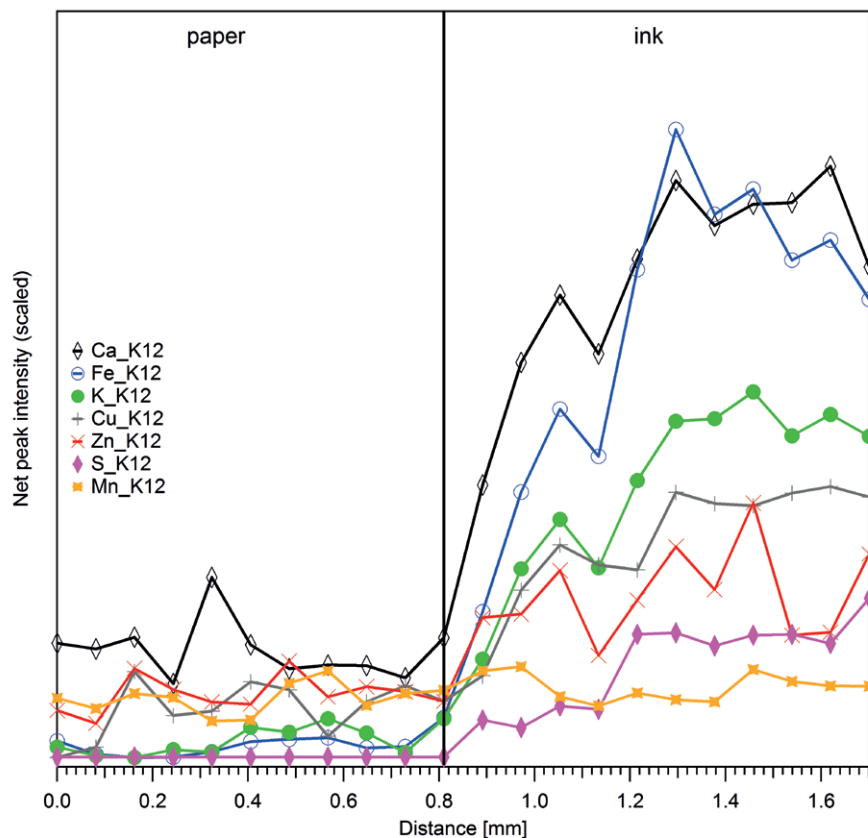


Fig. 11: μ -RFA-Linescan der in Fig. 10 gezeigten Tinte. | μ -XRF line scan of the ink shown in fig. 10.

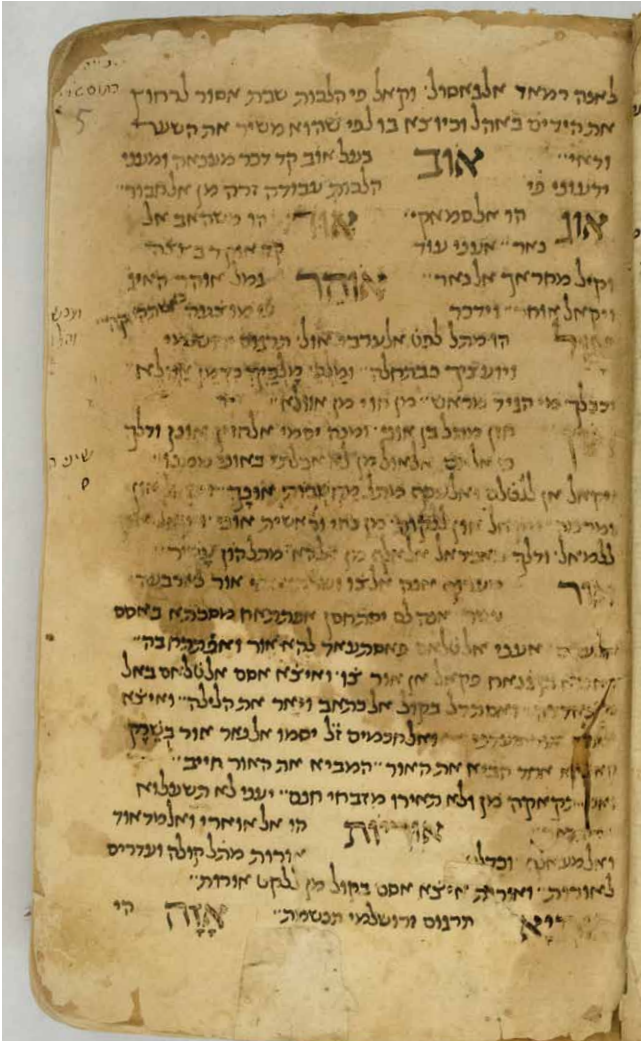


Fig. 12: Codex Levy 102, fol. 5' : Papier (hellbraun) nicht beschädigt durch Tintenkorrosion. | Page (light brown paper) not damaged by ink corrosion.

17. Jh.
 Jemen
 Zwei Sorten orientalisches Papier mit gerundeten Ecken, poliert, Wasserschaden
 Fols. 160
 27 × 16,5 cm; Schriftspiegel: 22 × 12,5 cm.

Codex Levy 148
 Diese Anthologie besteht aus zwei verschiedenen zusammengebundenen Bänden: Bd. I: Legenden, Erzählungen, Homilien und *Šidduq ha-Din* („Anerkenntnis der [göttlichen] Gerechtigkeit“ – Beerdigungsritus); Bd. II: sieben halachische Texte über das Schächten.

Codex Levy 148 ist mit einer sehr homogenen schwarzen Tinte geschrieben, die fälschlicherweise zu dem Schluss verleiten könnte, es handele sich um eine kohlenstoffhaltige Tusche. Die Reflektografie im nahen Infrarot-Bereich

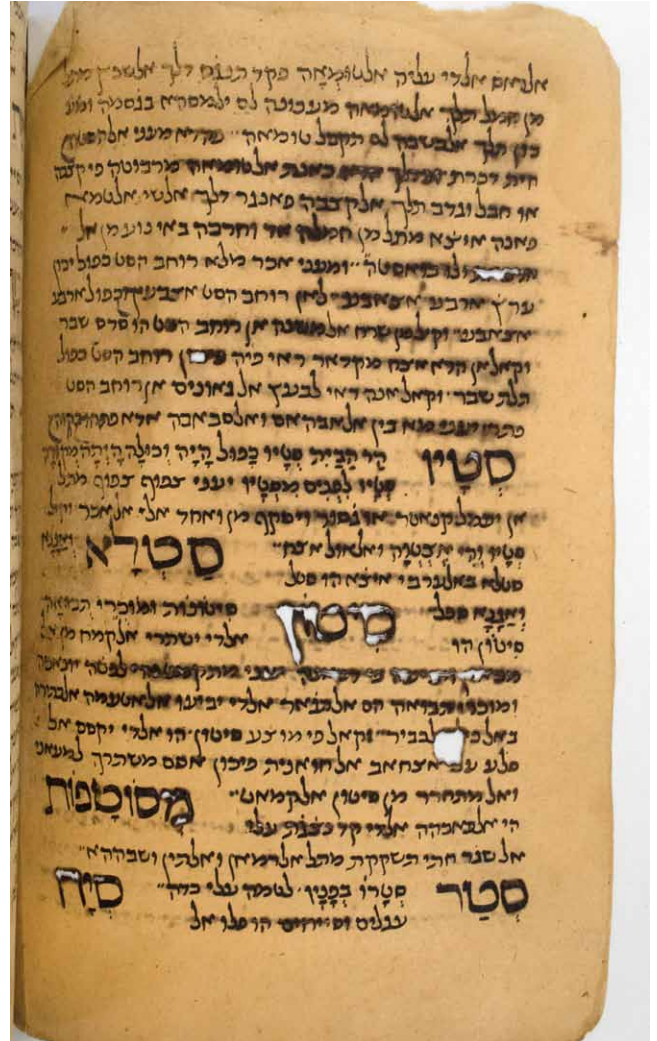


Fig. 13: Codex Levy 102, fol. 79r: Papier (dunkelbraun) beschädigt durch Tintenkorrosion. | Page (dark brown paper) damaged by ink corrosion.

17th cent.
 Yemen
 Two kinds of oriental paper with rounded corners, polished, damaged by water
 160 folios
 27 × 16,5 cm; written space: 22 × 12,5 cm.

Codex Levy 148
 This anthology consists of two miscellaneous volumes bound together: vol. I, legends, stories, homilies and *Šidduq ha-Din* (‘Acknowledgment of [Divine] justice’ – Burial Service); vol. II, seven halakhic texts on ritual slaughter.

The codex is written in highly homogeneous black ink, which might lead one to conclude erroneously that the ink is of a carbon type. When we consult near-infrared reflectography (Fig. 10), we note that the ink only partly loses its opacity, which is reflected in the change of colour from black to



Fig. 14: Untersuchung eines Ausschnitts des Cod. Levy 102, fol. 5'. Von links nach rechts: Mikrofotografie, Vergrößerung 50-fach (VIS); Mikrofotografie, Vergrößerung 50-fach (NIR); Zusammensetzung des anorganischen Tintenanteils, berechnet nach den RFA-Scans von Tinte und Papier. | Analysis of a portion of Cod. Levy 102, fol. 5'. From left to right: micrograph 50x (VIS), micrograph 50x (NIR), composition of the inorganic portion of the ink calculated from the XRF scans of the ink and paper.

(Fig. 10) zeigt, dass die Tinte ihre Opazität nur teilweise verliert, was sich in der Farbveränderung von Schwarz nach Grau niederschlägt. Da diese nur graduelle Veränderung jedoch leicht zu Fehlinterpretationen führen kann, muss für die eindeutige Bestimmung der verwendeten Tintenart die RFA herangezogen werden. Fig. 11 zeigt das Profil der Elementintensitäten entlang eines Linescans, der im Papier beginnt und im Bereich der Tinte endet. Die ansteigenden Intensitäten von Eisen (Fe), Kupfer (Cu), Zink (Zn) und Schwefel (S), die Bestandteile des Vitriols sind, zeigen eindeutig, dass es sich um eine Eisengallustinte handelt. Zu beachten sind zudem die ebenfalls erhöhte Intensität von Kalium (K) im Bereich der Tinte. Die Tatsache, dass diese Tinte auch Calcium (Ca) enthält, ist bemerkenswert. Es existieren zwar Befunde von calciumhaltigen Eisengallustinten, allerdings werden calciumhaltige Komponenten in den Rezepten zur Herstellung von Eisengallustinten nicht erwähnt. Eine mögliche Erklärung für die Anwesenheit von Calcium in der Tinte könnte darin bestehen, dass Calcium-Kationen aufgrund von Alterungsprozessen aus dem Trägermaterial in die Tinte übergehen.

Codex Levy 102

Dieses Manuskript enthält ein Glossar zu Maimonides, *Mishne Tora* („Wiederholung der Tora“), von Tanḥum ben R. Yosef ha-Yerushalmi (13. Jh.): *Al-Murshid al-Kāfi – Sefer ha-Maspiq*.

Der Codex ist mit einer tiefschwarzen Tinte geschrieben. Der Übergang vom sichtbaren Licht in den nahen Infrarot-Bereich zeigt keine Farbveränderung (Fig. 14, links und Mitte). Dies ist als eindeutiges Indiz für die Anwesenheit von Rußtusche zu werten. Dennoch wurde ein großer Teil

grey. However, an inexperienced observer might not detect this difference. To determine the type used unequivocally, we need to turn to the XRF technique. Fig. 11 displays the element intensities profile along a line scan that starts in the paper and ends in the inked area. All our doubts disappear when we see the rising intensities of iron (Fe), copper (Cu), zinc (Zn) and sulphur (S) that are directly connected with vitriol. Note that potassium (K) has enhanced intensity in the inked area in this case, too. Interestingly, this ink also contains calcium (Ca). We have often encountered iron-gall inks containing calcium, although no intentional addition of calcium compounds has been reported in recipes of such inks. No explanation of the presence of Ca is actually known, but a correlation with the migration of the calcium cation due to aging processes in the substrate might be one possibility.

Codex Levy 102

This manuscript contains a Glossary for Maimonides, *Mishne Tora* (‘Repetition of the Tora’), by Tanḥum ben R. Yosef ha-Yerushalmi (thirteenth century): *Al-Murshid al-Kāfi – Sefer ha-Maspiq*.

The codex is written in ink of a deep black colour. In this case, we observed no change of the colour in the transition from the visible to the NIR ranges of the electromagnetic spectrum (fig. 14, left and middle). This can be taken as a clear indication of the presence of carbon ink. However, a large part of the codex has been destroyed by the well-known ink corrosion that perforates the surface of the material in the inked areas (fig. 13). Ink corrosion is usually a characteristic property of iron-gall inks. However, one should be extremely cautious when dealing with non-European manuscripts. We should keep in mind that carbon ink containing copper

des Codex durch Tintenfraß zerstört, der das Trägermaterial in den beschriebenen Bereichen perforiert (Fig. 13). Tintenfraß ist normalerweise eine typische Eigenschaft von Eisengallustinten. Bei nichteuropäischen Manuskripten sollte man jedoch extrem vorsichtig sein und nicht vergessen, dass etwa kupferhaltige Rußtusche Ausbrüche verursachen könnte, wie sie ähnlich in der Schriftrolle des *Genesis-Apokryphon* (1QGenAp) zu beobachten sind (Rabin 2014). Daraus folgt, dass es sinnvoll ist, die Zusammensetzung der jeweiligen Tinte zu bestimmen bzw. zu überprüfen, ob hier eine Mischfarbe jener Art verwendet wurde, wie sie für Manuskripte in arabischer Sprache typisch ist (Schopen 2006). An dieser Stelle sei daran erinnert, dass Kohlenstoff (C) mittels RFA nicht detektierbar ist; nur der anorganische Anteil der Tinte kann bestimmt werden. Der rechte Teil der Fig. 14 stellt die in der Tinte vorhandenen Elemente entsprechend dar. Eisen ist eindeutig als Hauptbestandteil zu erkennen, gefolgt von Calcium und Kupfer. Daraus kann geschlossen werden, dass es sich um ein Schreibmaterial handelt, das aus einer Mischung von Rußtusche und Eisengallustinte besteht.

Schlussfolgerungen

In dieser Pilotstudie wurde die Möglichkeit aufgezeigt, die in alten Manuskripten verwendeten Tintenarten zu klassifizieren und ihre Zusammensetzung mithilfe von tragbaren Instrumenten zerstörungsfrei zu bestimmen. Die Untersuchungen können am Aufbewahrungsort der Manuskripte durchgeführt werden. Dies ist besonders für Handschriften wichtig, die aufgrund ihrer Fragilität nicht transportiert werden können. Die materialbezogenen Daten, die durch solche Untersuchungen gesammelt werden, bilden eine wichtige Ergänzung zu der herkömmlichen kodikologischen Analyse von Manuskripten. Es wäre wünschenswert, dass die Ergebnisse derartiger Untersuchungen zukünftig in die kodikologische Beschreibung von Manuskripten aufgenommen werden.

Ira Rabin^{a b}, Oliver Hahn,^{a b} and Marcello Binetti^c

^a BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin, Germany

^b SFB 950 „Manuskriptkulturen in Asien, Afrika und Europa“ and Centre for the Study of Manuscript Cultures (CSMC), Hamburg, Germany

^c LayTec AG, Berlin, Germany

might cause perforations similar to those we have seen in the case of the *Genesis Apocryphon* (1QapGen) (Rabin 2014). For this reason, we suggest determining the composition of the inks, or rather, checking whether we are dealing with a mixed ink here like those used in manuscripts written in Arabic (Schopen 2006). At this point, we would like to remind the reader that carbon (C) cannot be detected by the XRF technique; only the inorganic component of the ink can be measured. The right-hand portion of fig. 14 shows a chart with the elements corresponding to the inorganic ingredients of the ink. We can clearly see that the main ingredient is iron, followed by calcium and copper. Therefore, we conclude that we are dealing with a mixed ink in this manuscript, consisting of carbon ink and iron-gall ink.

Conclusions

In this pilot study, we have illustrated the possibility of classifying the types of ink used in ancient manuscripts and of determining their composition using portable instruments based on non-destructive techniques. Such investigations can be conducted at the manuscript storage site, a prerequisite if the manuscripts to be examined are fragile and cannot be moved. The material-related information gathered by such studies is an important complement to the standard, codicological analysis of manuscripts. We hope that these investigations will become standard practice in the codicological description of manuscripts in the future.

LITERATURHINWEISE / REFERENCES

- Róth, Striedl, *Katalog*, Nr. 140, Nr. 164.
- Steinschneider, *Catalog*, Nr. 101.
- Beit-Arié, Malachi (2014), „Hebrew Manuscripts“, *Comparative Oriental Manuscript Studies. An Introduction*, edited by A. Bausi et al., online and print-on-demand edition.
- Christens-Barry, William A., Boydston, Kenneth, Easton, Roger L. (2011), „Some Properties of Textual Heritage Materials of Importance in Spectral Imaging Projects“, in M. Hakkarainen, A. Nurminen, V. Vahtikari (eds.), *EIKONOPIIA: Digital Imaging of Ancient Textual Heritage – Proceedings of the International Conference, Helsinki 28–29 November, 2010* (Finnish Society of Sciences and Letters; Commentationes Humanarum Litterarum, 129), 35–50.
- Hahn, Oliver, Malzer, Wolfgang, Kanngießer, Birgit, Beckhoff, Burkhard (2004), „Characterization of Iron Gall Inks in Historical Manuscripts using X-Ray Fluorescence Spectrometry“, *X-Ray Spectrometry*, 33: 234–239.
- Hahn, Oliver, Wolff, Timo, Feistel, Hartmut-Ortwin, Rabin, Ira, Beit-Arié, Malachi (2008), „The Erfurt Hebrew Giant Bible and the Experimental XRF Analysis of Ink and Plummet Composition“, *Gazette du Livre Médiéval*, 51: 16–29.
- Krekel, Christoph (1999), „Chemische Struktur historischer Eisengallustinten“, in Banik, Gerhard, and Weber, Hartmut (eds.), *Tintenfraßschäden und ihre Behandlung, Werkhefte der staatlichen Archivverwaltung Baden-Württemberg* (Serie A Landesarchivdirektion 10), Stuttgart, 25–26.
- Machiela, Daniel A. (2009), *The Dead Sea Genesis Apocryphon: A New Text and Translation with Introduction and Special Treatment of Columns 13-17 (Studies on the Texts of the Desert of Judah 79)* Boston.
- Malzer, Wolfgang, Hahn, Oliver, and Kanngießer, Birgit (2004), „A fingerprint model for inhomogeneous ink paper layer systems measured with micro X-ray fluorescence analysis“, *X-Ray Spectrometry*, 33: 229–233.
- Oltrogge, Doris (2008), *Datenbank mittelalterlicher und frühneuzeitlicher kunsttechnologischer Rezepte in handschriftlicher Überlieferung*, FH Köln, Institut für Restaurierungs- und Konservierungswissenschaften (<http://db.re.fh-koeln.de:2200>).
- Pliny the Elder, *The Natural History*, ed. H. Rackham, 10 vols. (Loeb Classical Library) London – Cambridge, Mass 1949.
- Rabin, Ira, Schütz, Roman, Kohl, Anka, Wolff, Timo, Tagle, Roald, Pentzien, Simone, Hahn, Oliver, Emmel, Stephen (2012), „Identification and Classification of Historical Writing Inks in Spectroscopy“, *Comparative Oriental Manuscript Studies Newsletter*, 3: 26–30.
- Rabin, Ira (2014), „Instrumental Analysis in Manuscript Studies“, in *Comparative Oriental Manuscript Studies. An Introduction*, edited by Alessandro Bausi et al., online and print-on-demand edition.
- Schopen, Armin (2006), *Tinten und Tuschen des arabisch-islamischen Mittelalters. Dokumentation – Analyse – Rekonstruktion*, Göttingen.
- Zerdoun Bat-Yehouda, Monique (1983), *Les encres noires au Moyen Âge*, Paris: CNRS.

PICTURE CREDITS

Fig. 1: © Staatsbibliothek zu Berlin, Preußischer Kulturbesitz, Restaurierungswerkstatt.

Fig. 2: © BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin.

Fig. 3, fig. 4, fig. 6, fig. 8, fig. 9, fig. 12, fig. 13: © Staats- und Universitätsbibliothek Hamburg Carl von Ossietzky.

Fig. 5, fig. 7, fig. 10, fig. 11, fig. 14: © Ira Rabin, SFB 950 „Manuskriptkulturen in Asien, Afrika und Europa“, Universität Hamburg.