Wang, X.-F., Yu, J., Xie, M.-X., Yao, Y.-T., & Han, J. (2008). Identification and dating of the fountain pen ink entries on documents by ion-pairing high-performance liquid chromatography. *Forensic Science International, 180*(1), 43–49.

Weyermann, C., & Spengler, B. (2008). The potential of artificial aging for modeling of natural aging processes of ballpoint ink. *Forensic Science International, 180*(1), 23–31.

Weyermann, C., Kirsch, D., Costa Vera, C., & Spengler, B. (2009). Evaluation of the photodegradation of crystal violet upon light exposure by mass spectrometric and spectroscopic methods. *Journal of Forensic Sciences, 54*(2), 339–345.

Weyermann, C., Almog, J., Bügler, J., & Cantu, A. A. (2011). Minimum requirements for application of ink dating methods based on solvent analysis in casework. *Forensic Science International, 210*(1–3), 52–62.

Anschrift der Verfasser:

Simon A. Wyss und Jonathan Heckeroth
Forensisches Institut Zürich
Güterstrasse 33
Postfach, 8010 Zürich
Schweiz
E-Mail: Simon.Wyss@for-zh.ch / Jonathan.Heckeroth@for-zh.ch

Prüfung der zeitlichen Authentizität von Dokumenten und Kunstwerken durch Papieraltersbestimmung

Enrico Pigorsch

1 Einleitung

Bei der Prüfung der Authentizität von handgefertigten oder gedruckten Dokumenten und auch Kunstwerken auf Papier können verschiedene Untersuchungsziele und Untersuchungsverfahren zur Anwendung kommen. Die Feststellung bzw. die Überprüfung der Urheberschaft von handschriftlichen Dokumenten und Unterschriften wird durch forensische Handschriftenuntersuchung von Schriftsachverständigen durchgeführt. Zur Altersbestimmung von Beschriftungen, die mit einem Kugelschreiber gefertigt wurden, kann die Lösungsmittelverdunstung der Paste als Grundlage dienen. Etwa sechs bis maximal zwölf Monate nach dem Schreibmittelauftrag ist sie jedoch nicht mehr hinreichend messbar. Des Weiteren kann man durch die Bestimmung des Alters bzw. des möglichen Herstellungszeitraums eines Papiers die Möglichkeit oder Unmöglichkeit der Datierung eines Dokuments oder Kunstwerks feststellen. Über die bei der Papieraltersbestimmung angewendeten Methoden wurde bereits im Mannheimer Heft 1/2018 berichtet [1]. Die entsprechenden Methoden haben in den letzten zehn Jahren wesentliche Verbesserungen und Erweiterungen erfahren, welche hier kurz dargestellt und diskutiert werden sollen.

2 Papieraltersbestimmung

Für die Altersbestimmung von Papier kommen prinzipiell drei verschiedene Vorgehensweisen zur Anwendung. Das sind die Analyse der Papierstruktur, einschließlich Wasserzeichen, die Bestimmung der stofflichen Zusammensetzung von Papieren und ^{14}C-Messungen an Papierfasern oder anderen Papierkomponenten.

2.1 Papierstruktur- und Wasserzeichenanalyse

Eine klassische Methode der Alters- und Herkunftsbestimmung von Papier bildet die Analyse der Wasserzeichen (siehe Abb. 1A und 1B), insbesondere bei handgeschöpften Papieren aus der Zeit vor ca. 1850. Es existieren Datenbanken, mit deren Hilfe sich Zuordnungen zu Herstellungszeiten und -orten treffen lassen [2,3]. Diese Datenbanken sind aber bei weitem nicht vollständig und enthalten in vielen Fällen nur den Fundort des Wasserzeichens und noch keine genaue zeitliche Zuordnung. Vereinzelt ist in einem Wasserzeichen eine Jahreszahl angegeben (siehe wiederum Abb. 1B). Das Jahr ist das früheste mögliche Herstellungsjahr des analysierten Papiers. Man kann annehmen, dass die entsprechenden Schöpfsiebe auch noch nach zwei bis drei Jahren in Gebrauch waren.



Abb. 1: A) Wasserzeichen der Papiermühle Zwickau mit Schwan aus dem Stadtwappen, B) Wasserzeichen der englischen Papiermühle J. Whatman mit Jahreszahl 1843

Maschinengefertigte Papiere zeigen herstellungsbedingte Strukturen, wie minimale Papierdickenunterschiede, die bei der Faserablage auf dem Papiermaschinensieb bzw. bei der sich anschließenden Entwässerung der Papierbahn über Saugzylinder entstehen. Durch den Einsatz hochauflösender Scanner bzw. Kameras zur Bildgewinnung und der anschließenden Bildauswertung, z.B. mit dem DOMAS-Analysesystem der PTS, können auf Basis bestimmter Wellenlängen Papiermarkierungen herausgefiltert und sichtbar gemacht werden. Über eine historische Einordnung derartiger Strukturen

anhand von Veröffentlichungen bzw. Patentschriften zur Erfindung und zum Einsatz technischer Neuerungen, insbesondere im Nassteil der Papierherstellung, können Papiere bestimmten Produktionszeiträumen zugeordnet bzw. Herstellungszeiträume definitiv ausgeschlossen werden [3,4].

2.2 Bestimmung der stofflichen Zusammensetzung von Papier

Hinweise zum möglichen Herstellungszeitraum eines Papiers kann dessen stoffliche Zusammensetzung liefern [5,6]. Die Herstellungstechnologien von Papier haben sich im Laufe der Zeit geändert und der erstmalige Einsatz von bestimmten Stoffen bzw. Verfahren ist sehr gut dokumentiert [7,8]. Durch die Identifizierung einzelner Stoffe oder Papierzusammensetzungen lässt sich so der früheste Zeitpunkt bestimmen, zu dem ein Papier hergestellt worden sein kann.

Die Eingrenzung des Herstellungszeitraums eines Papiers gelingt umso besser und genauer, je detaillierter dessen Zusammensetzung bestimmt werden kann. Insbesondere spektroskopische Messmethoden, wie die Infrarot (IR)- und Raman-Spektroskopie, sind dafür sehr gut geeignet. Die PTS hat in den letzten zehn Jahren intensiv zur Anwendung von spektroskopischen Messmethoden in der Papieranalyse geforscht und deren Möglichkeiten zur Charakterisierung und Datierung von alten, aber auch modernen Papieren demonstriert und erweitert [5,6,8-11].

Die Bestimmung bzw. engere Eingrenzung des Alters anhand der Identifizierung von Papierinhaltsstoffen und verschiedenen Faserarten ist insbesondere auf Papiere aus der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts anwendbar. In dieser Zeit wurden in relativ kurzen Abständen neue Substanzen, wie Harzleim, verschiedene Füllstoffe und Faserstoffe, wie Holzstoff, Strohzellstoff und letztendlich aus Holz gewonnener Zellstoff, in die Papierproduktion eingeführt. In der Abbildung 2 sind die mittels Raman-Mikroskopie am Papierquerschnitt detektierten und identifizierten Fasern und Substanzen in einem Papier von 1891 bildlich dargestellt.

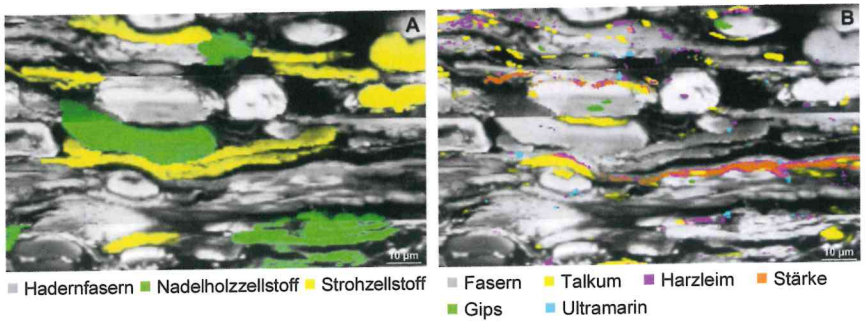


Abb. 2: Raman-Bilder vom Querschnitt eines Papiers von 1891 mit farbkodiert dargestellten Faserarten und weiteren Papierkomponenten

Eine Papieraltersbestimmung mit einer Eingrenzung von nur zwei bis drei Jahren ist anhand der stofflichen Zusammensetzung von Papier nicht möglich. Es lassen sich im Wesentlichen nur Herstellungszeiträume ausschließen. Auch waren die zeitlichen Abstände von signifikanten Änderungen in der Papierproduktion vor 1850 und nach 1890 wesentlich größer. Die letzte bedeutende Änderung in der Papierherstellungstechnologie nach 1900 war die Umstellung von der sauren Harzleimung von Papier zur neutralen Leimung mit synthetischen Leimungsmitteln zu Beginn der 1980er Jahre [12]. Die neutrale Papierleimung erlaubte seitdem den Einsatz von Calciumcarbonat als Füllstoff. Das war vorher durch die Zersetzung dieses Stoffes in den sauren Papieren nicht möglich. Die Anwesenheit von Calciumcarbonat im Papier kann also als Marker für eine Datierung nach 1980 dienen.

2.3 Papieraltersbestimmung mittels ^{14}C-Messungen

Eine wesentlich genauere Altersbestimmung von Papier lässt sich mit der Radiocarbonmethode (^{14}C-Datierung) erzielen. Die PTS hat Methoden auf der Grundlage von Radiocarbon (^{14}C)-Messungen entwickelt, mit denen das Herstellungsjahr von modernen Papieren (ab 1955) mit hoher Genauigkeit bestimmt werden kann [13-15].

Bei der ^{14}C-Datierungsmethode macht man sich das Kohlenstoff-Isotop ^{14}C zu Nutze. Alle lebenden Organismen nehmen durch den Stoffwechsel atmosphärischen Kohlenstoff auf, der die stabilen Isotope ^{12}C (98,89 %) und ^{13}C (1,11 %) sowie das instabile, radiogene ^{14}C (10^{-10} %) enthält, das durch kosmische Einstrahlung in der oberen Erdatmosphäre gebildet wird. Beim Absterben der Organismen bleibt der absolute Gehalt der ^{12}C- und ^{13}C-Isotope konstant, während das ^{14}C-Isotop mit schwacher radioaktiver Strahlung zerfällt.

Die rechnerische Datierungsgenauigkeit mit der Methode liegt für Objekte, die älter als 400 Jahre sind, bei bis zu ±20 Jahren. Eine andere Situation ergibt sich für die Zeit nach ca. 1955 durch den sogenannten Kernwaffeneffekt. Der Kernwaffeneffekt führte erkennbar seit 1955 mit den überirdischen Atombombentests zu einer deutlichen Erhöhung der ^{14}C-Konzentration in der Erdatmosphäre. Diese ist nach dem Verbot derartiger Tests im Jahr 1963 wieder rückläufig (siehe Abb. 3). Die ^{14}C-Konzentration in der Atmosphäre lag 1950 bei ca. 97 pMC (Prozent moderner Kohlenstoff, engl. percent modern carbon). Der höchste Wert wurde 1963 mit nahezu 200 pMC erreicht. Durch den steilen Verlauf der atmosphärischen ^{14}C-Konzentrationskurve (siehe Abb. 3) können auch geringe Altersunterschiede von ein bis zwei Jahren für kurzlebige biologische Organismen, wie z.B. Einjahrespflanzen, bestimmt werden.

Zur Altersbestimmung des Papiers mittels ^{14}C-Messungen gibt es zwei Alternativen, die nach Möglichkeit stets beide angewendet werden. Zum einen wird das Alter der aus dem Papier extrahierten Stärke festgestellt, welche aus einjährigen Pflanzen (z.B. Kartoffel, Mais oder Weizen) gewonnen wurde [13,14]. Die Unsicherheit bei der Altersbestimmung der Stärke beträgt zwei Jahre. Anhand des Resultats ergeben sich zwei Möglichkeiten zur Bewertung des Papieralters. Erstens kann das Papier niemals älter sein als die aus ihm extrahierte Stärke. Zweitens ergibt sich das mögliche Herstellungsjahr des Papiers aus der Annahme, dass die Stärke im Jahr nach dem Erntejahr der entsprechenden Pflanzen ins Papier gelangte.

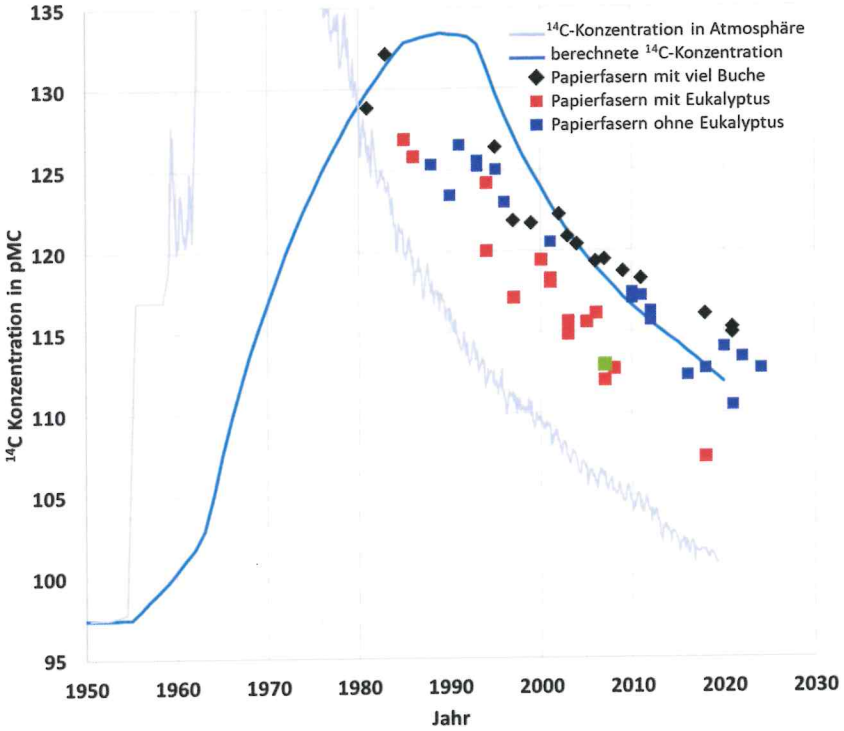


Abb. 3: ^{14}C-Konzentration der Papierprobe im Vergleich zu Referenzwerten von verschiedenen Papierfasergemischen

Falls eine Extraktion von Stärke nicht möglich ist, kann das Papieralter auch anhand von ^{14}C-Messungen an den Papierfasern bestimmt werden [15]. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Papierfasern ein Gemisch aus Cellulosefasern verschieden alter Bäume und Baumarten darstellen. Zusätzlich bestehen die Fasern jedes einzelnen Baumes aus mehrjährigen Wachstumszonen, die mehrere Jahrzehnte umfassen können. Dadurch ist es nicht möglich, das Alter des Papiers direkt aus der gemessenen ^{14}C-Konzentration im Fasergemisch festzustellen, da immer nur ein Mischalter ermittelt wird. Die eigenen Untersuchungen der PTS haben jedoch gezeigt, dass es für bestimmte Faserstoffzusammensetzungen starke Korrelationen zwischen der ^{14}C-Konzentration in den

Papierfasern und dem Herstellungsjahr des Papiers gibt. Anhand von entsprechenden Referenzdaten von Papieren mit bekanntem Herstellungsjahr und bekannter Faserstoffzusammensetzung lassen sich so im Einzelfall Altersbestimmungen mit einer Unsicherheit von drei bis fünf Jahren durchführen.

In der Tabelle 1 sind die wesentlichen Parameter der beiden Papieraltersbestimmungsmethoden zusammengefasst. Für die Extraktion der Stärke werden 1 bis 2 g Papier benötigt, welches vollständig zerstört wird. In den meisten Fällen genügt es jedoch, von einem DIN-A4-großen Dokument einen umlaufenden Rand von ca. 1,5 cm abzuschneiden. Dadurch bleibt das eigentliche Dokument erhalten. Für die ^{14}C-Messungen an den Papierfasern wird wesentlich weniger Material von 0,1 g benötigt.

Tabelle 1. Parameter der beiden Papieraltersbestimmungsmethoden

Eigenschaften und Parameter	**^{14}C-Papieralters-bestimmung mit extrahierter Stärke**	**^{14}C-Papieralters-bestimmung mit Papierfasern**
Unsicherheit	2 Jahre	3 bis 5 Jahre
Papierverbrauch	1 bis 2 g bis zu ½ A4 Seite	ca. 0,1 g ca. 3 x 4 cm (0,5 cm x 21 cm)
Anwendungszeitraum	1955 bis 2020	1960 bis nach 2040
bestimmbare Papiere	Schreib-, Druck-, Kopierpapiere mit Stärke	alle Papiere aus Frischfasern

Die Bestimmung des absoluten Alters eines Papiers mittels ^{14}C-Datierung der extrahierten Stärke ist auf Herstellungszeiträume bis 2020 begrenzt, da sich die ^{14}C-Konzentration in der Erdatmosphäre immer weiter dem Wert von vor 1955 annähert. Dadurch ist die absolute Altersbestimmung für nach 2020

hergestellte Papiere mit größeren Unsicherheiten verbunden oder nicht möglich bzw. nur mit dem Ergebnis „nach 2020". Dagegen kann die Papieraltersbestimmung mittels der ^{14}C-Messungen an den Papierfasern bis 2040 und darüber hinaus angewendet werden.

Das folgende Fallbeispiel aus der Praxis soll die Anwendbarkeit und Aussagekraft beider Bestimmungsmethoden für das Papieralter veranschaulichen. Im vorliegenden Fall sollte im Auftrag einer Polizeibehörde geprüft werden, ob ein mehrseitiges Vertragsdokument tatsächlich am handschriftlich angegebenen Datum „10.10.2008" unterzeichnet worden sein kann. Es wurde das Papierblatt mit dem Datum geprüft. Aus der gemessenen ^{14}C-Konzentration in der vom untersuchten Papier extrahierten Stärke ergibt sich eine mögliche Erntezeit der Pflanzen, aus denen die Stärke gewonnen wurde, von 2004 bis 2006 (Tabelle 2). Daraus resultiert ein möglicher Herstellungszeitraum des Papiers zwischen 2005 und 2007, unter der Annahme, dass die Stärke im Jahr nach dem Erntejahr der entsprechenden Pflanzen ins Papier gelangte.

Tabelle 2. Kalibrierung des Alters der extrahierten Stärke in Kalenderjahren.

Probe	pMC	kalibrierte Kalenderjahre <1963		>1963	
		von	bis	von	bis
extrahierte Stärke	106,70 ± 0,20	1956	1957	2004	2006

Anmerkung: Aufgrund des Verlaufs der ^{14}C-Konzentrations-Referenzkurve mit einem absoluten Maximum im Jahr 1963 (siehe wiederum Abb. 3) sind immer zwei Altersangaben möglich, für den Bereich von 1950 bis 1963 und für den Bereich danach. Der relevante Bereich ist in der Tabelle farbig gekennzeichnet.

Der Faserstoff des Papiers besteht aus 18 % Nadelholzzellstoff (Fichte, Kiefer) und 82 % Laubholzzellstoff (davon ca. 50 % Birke, ca. 50 % Eukalyptus und Spuren von Pappel). Der gemessene ^{14}C-Wert des Fasergemischs beträgt 113,0 pMC. Wenn man diesen Wert mit den Referenzdaten für Fasergemische mit überwiegend Laubholzzellstoff und signifikantem Anteil an Eukalyptus vergleicht, erhält man eine sehr gute Übereinstimmung mit Referenzwerten für die Jahre 2007 und 2008 (siehe erneut Abb. 3). Das Ergebnis der ^{14}C-Messungen an den Papierfasern bestätigt somit das Ergebnis der ^{14}C-Datierung der extrahierten Stärke. Das Vertragsdokument kann daher 2008 unterzeichnet worden sein.

3 Zusammenfassung

Die Prüfung der zeitlichen Authentizität von Dokumenten und Kunstwerken auf Papier kann u.a. durch die Altersbestimmung des Papiers erfolgen. Dafür stehen moderne Methoden der Papierstrukturanalyse, der Bestimmung der stofflichen Zusammensetzung und die ^{14}C-Datierungsmethode zur Verfügung. Insbesondere die ^{14}C-Messungen an der aus dem Papier extrahierten Stärke und an den Papierfasern erlauben die Bestimmung des absoluten Alters von Papier mit einer hohen Genauigkeit von bis zu zwei Jahren. Diese beiden Methoden sind erst seit ca. sechs Jahren in die gerichtliche und polizeiliche Praxis eingeführt und bilden eine wichtige Erweiterung der Möglichkeiten der wissenschaftlichen Beweisführung bei der Aufklärung von Dokumenten- und Kunstfälschungen.

Literatur

1 S. Pensold, E. Pigorsch und G. Dietz, Echt oder gefälscht? Die Papiertechnische Stiftung in Heidenau hilft bei der Aufklärung von Kunst- und Dokumentenfälschungen. *Mannheimer Hefte für Schriftvergleichung 41*(1) (2018) 10-19.[1]

2 DFG-Forschungsprojekt „Wasserzeichen-Informationssystem", www.wasserzeichen-online.de, letzter Zugang: 06.05.2026.

[1] Die Ausgabe erschien entgegen der Jahresangabe erst im Jahr 2019.

3 G. Dietz, Papierdatieren, www.papierstruktur.de, letzter Zugang: 06.05.2026.

4 G. Dietz, Kapitel zur Papierindustriegeschichte im Hinblick auf deren Markierungen im Papier. Dissertation, Philosophische Fakultät, Universität Bern, 2010.

5 E. Pigorsch, New Insights into paper. Chemical paper analysis using Raman microscopy. *J. Raman Spectrosc. 52*(1) (2021) 78-84.

6 E. Pigorsch und H. Obenaus, Spectroscopic investigations for dating of paper from the 19th century. *Appl. Spectrosc. 77*(3) (2023) 231-238.

7 D. Hunter, Papermaking, the history and technique of an ancient craft. 1st ed., Alfred A. Knopf, New York, 1943.

8 W. Weiß, Zeittafel der Papiergeschichte. VEB Fachbuchverlag, Leipzig, 1983.

9 E. Pigorsch und A. Harling, Spektroskopische Analyse von Papier – Möglichkeiten für die detaillierte Charakterisierung, Differenzierung und Datierung. *Kriminalistik 75*(8-9) (2019), 520-525.

10 E. Pigorsch und U. Eberlein, The Witu Sultanate stamps: A material analytical approach. *The London Philatelist 130*(1491) (2021), 533-540.

11 E. Pigorsch, A closer look into old papers – chemical analysis of three papers from the 14th century by ATR-IR and Micro-Raman Spectroscopy. *IPH Paper History 25*(1) (2021), 17-23.

12 St. A. Walkden, New momentum for alkaline papermakers. *TAPPI J. 72*(11) (1989), 8.

13 E. Pigorsch, B. Kießler, G. Meinl und M. Hüls, Altersbestimmung von Papier. Möglichkeiten für eine absolute Datierung von Dokumenten und Kunstwerken. *Kriminalistik 74*(8-9) (2020), 506-511.

14 E. Pigorsch, B. Kießler und M. Hüls, New method for the absolute dating of paper by radiocarbon measurements. *J. Forensic Sci. 67*(4) (2022), 1505-1512.

15 E. Pigorsch, G. Meinl, R. Friedrich und M. Hüls, Absolute dating of modern paper using ^{14}C bomb peak data of the paper fibres. *J. Forensic Sci.* (2026, eingereicht).

Anschrift des Verfassers:

Dr. Enrico Pigorsch
PTS – Institut für Fasern & Papier gGmbH
Pirnaer Straße 37
01809 Heidenau
E-Mail: enrico.pigorsch@ptspaper.de