

WZERY HISTORYCZNYCH ATRAMENTÓW I TUSZY. PROBLEMY ICH RESTAURACJI*

Typy atramentów w Europie i Bizancjum do około 1850 roku

We wszystkich wysoko rozwiniętych kulturach po odkryciu pisma szukano łatwej formy jego przekazania. W Mezopotamii używano tabliczek glinianych, natomiast w Egipcie już od czasów III dynastii (2700 lat p.n.e.) używano tuszu z sadzy do zapisów na papi-rusie. Zależnie od epoki i kultury pisano na różnorodnych materiałach używając różnych tuszy i atramentów.

Definicja atramentów i tuszy

Podobnie jak rozróżnia się barwniki od pigmentów, tak samo wyróżnia się również atramenty i tusze. O tuszu mówi się wtedy, gdy substancja użyta do pisania jest zawieszoną czarnych lub kolorowych pigmentów w spoiwie. Pigment jest w takim wypadku „makroskopowo rozpuszczony”, tzn. zdyspersowany, przy czym wielkość ziaren przekracza 0,001 mm ($>10^{-3}$ mm). Ziarna tej wielkości można jeszcze dostrzec gołym okiem lub przy pomocy mikroskopu optycznego. Natomiast

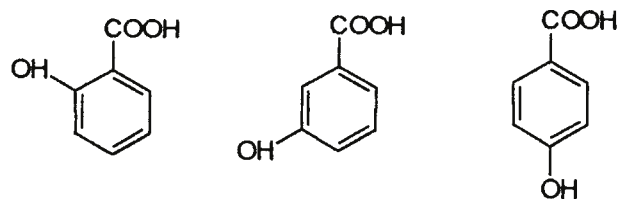
Tabela 1. Fizyczne właściwości atramentów i tuszy

	Środek barwiący	Wielkość ziaren (mm)	Rozpoznawalny przy pomocy
Tusz	pigment	0,01–0,001	oko/mikroskop
	koloid	0,0001–0,000 001	mikroskop elektronowy
Atrament	barwnik	$<0,000 001$	cząstki nierozpoznawalne

w atramentach barwniki są mikroskopijnych rozmiarów, a ich molekuly o wielkości $<10^{-6}$ mm nie pozwalają się rozpoznać w mikroskopie elektronowym. Atramenty są zatem niekryjące, tzn. przeświecające, tusze są natomiast zawsze kryjące. Siła krycia pigmentu zależy oczywiście również od współczynnika załamania światła spoiwa, co ma jednakże znaczenie dopiero w przypadku nowoczesnych atramentów i tuszy (tabela 1).

Kwasy garbnikowe, garbniki, środki garbująco-barwiące

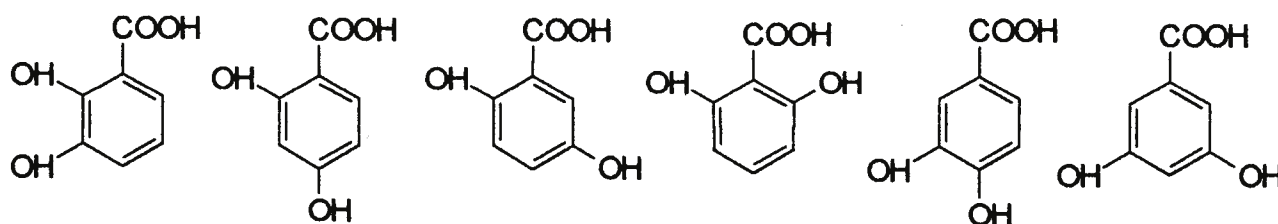
Większość atramentów sporządzana jest na bazie kwasów garbnikowych i garbników, które pozyskiwane są z kory i drewna różnych roślin. Najprostszymi kwasami garbnikowymi są alkohole kwasu benzoowego: kwas 2-hydroksybenzoowy, kwas 3-hydroksybenzoowy oraz kwas 4-hydroksybenzoowy.



1. Od lewej: kwas 2-hydroksybenzoowy, kwas 3-hydroksybenzoowy oraz kwas 4-hydroksybenzoowy

1. From the left: 2-hydroxybenzene acid, 3-hydroxybenzene acid and 4-hydroxybenzene acid

Również dwuhydroksylowe pochodne kwasu benzoowego zaliczane są do kwasów garbnikowych (il. 2),

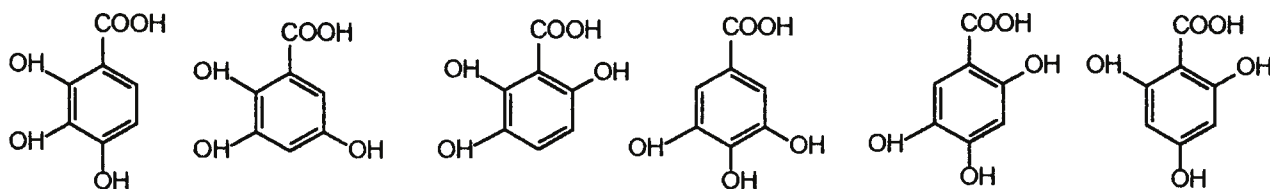


2. Od lewej: kwas 2-, 3-dihydroksybenzoowy, kwas 2-, 4-dihydroksybenzoowy, kwas 2-, 5-dihydroksybenzoowy, kwas 2-, 6-dihydroksybenzoowy, kwas 3-, 4-dihydroksybenzoowy, kwas 3-, 5-dihydroksybenzoowy

2. From the left: 2-, 3-dihydroxybenzene acid; 2-, 4-dihydroxybenzene acid; 2-, 5-dihydroxybenzene acid; 2-, 6-dihydroxybenzene acid; 3-, 4-dihydroxybenzene acid; 3-, 5-dihydroxybenzene acid

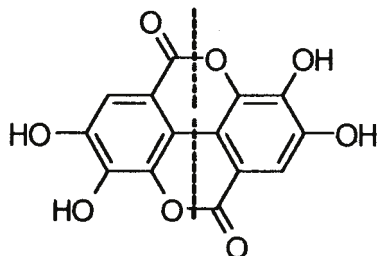
* Artykuł ten został w całości opublikowany: R. Fuchs, *Der Tintenfraß historischer Tinten und Tuschen — ein komplexes, nie enden vollendes Problem*, (w:) G. Banik, H. Weber (wyd.), *Tintenfraßschä-*

den und ihre Behandlung, „Werkhefte der Staatlichen Archivverwaltung Baden-Württemberg”, Serie A, Landesarchivdirektion, z. 10, Stuttgart 1998.



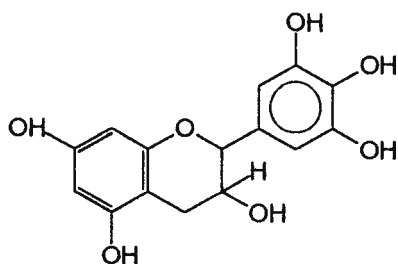
3. Od lewej: kwas 2-, 3-, 4-trihydroksybenzoesowy, kwas 2-, 3-, 5-trihydroksybenzoesowy, kwas 2-, 3-, 6-trihydroksybenzoesowy, kwas 3-, 4-, 5-trihydroksybenzoesowy, kwas 2-, 4-, 5-trihydroksybenzoesowy, kwas 2-, 4-, 6-trihydroksybenzoesowy

3. From left : 2-, 3-, 4-trihydroxybenzene acid; 2-, 3-, 5-trihydroxybenzene acid; 2-, 3-, 6-trihydroxybenzene acid; 3-, 4-, 5-trihydroxybenzene acid, 2-, 4-, 5-trihydroxybenzene acid, 2-, 4-, 6-trihydroxybenzene acid



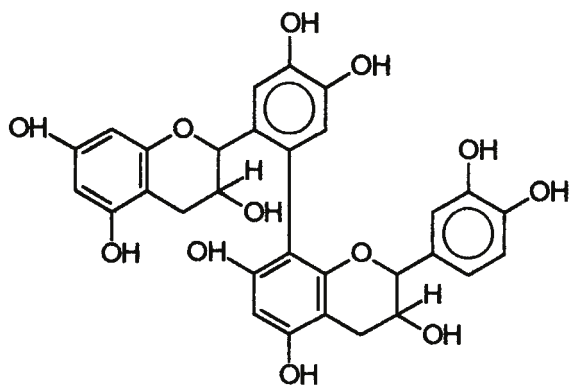
4. Kwas elagowy; tworzy się poprzez połączenie dwóch molekułów kwasu galusowego, jest rozpuszczalny w wodzie i ma zabarwienie lekko żółte

4. Elagic acid, created by a combination of two molecules of gallic acid, soluble in water and of light yellow colour



5. Galkokatechina. Ta flawonowa struktura powstaje w czasie reakcji kwasu garbnikowego z kwasem 2-, 4-, 6-trihydroksybenzoesowym

5. Gallotechnique. This flavone structure is the result of a reaction of tannic acid with 2-, 4-, 6-trihydroxybenzene acid



6. Dikatechina powstała z dwóch związków flawonowych
6. Dicatechine – the result of combining two flavone compounds

podobnie jak trójhydroksylowe pochodne kwasu benzoowego (il. 3).

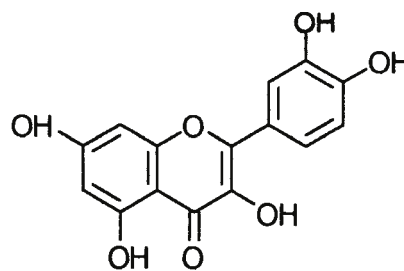
Kwas 3-, 4-, 5-trihydroksybenzoesowy nazywany jest również kwasem galusowym. Tylko on może reagować z solami żelaza(III) do stabilnych kompleksów żelazowo(III)–galusowych, występujących w prawdziwych atramentach żelazowo–galusowych.

Poprzez dimeryzację kwasu galusowego otrzymuje się kwas elagowy, który występuje w niewielkich ilościach w wielu roślinach (il. 4).

W naturze znajdowane są również inne pochodne 14 różnych kwasów garbnikowych. Z kwasów garbnikowych tworzą się flawonoidy (związki flawonowe) i barwniki flawonowe. Ostatnie są ważną i często występującą grupą barwników roślinnych. Spośród nich są m.in. galkokatechina i dikatechina odpowiedzialne za brązowe zabarwienie skór wyprawionych środkami roślinnymi¹ (il. 5, 6).

Grupa flawonowych barwników roślinnych, które powstały biochemicznie z kwasów garbnikowych, jest w naturze jedną z największych i najważniejszych klas związków barwiących. I tak żółty barwnik flawonowy — kwercetyna — (C. I. 75670) zawarty jest nie tylko w korze i drewnie brzozy, topoli, dębu, świerku i innych, ale też w urzecie barwierskim, rumianku, skrzypie, koniczynie, cebuli, ostróżkach i dziurawcu² (il. 7).

Obok rozpuszczalnych w wodzie (hydrolizujących) garbników zawarte są w korze, liściach i drewnie roślin również wysokopolimeryzowane, nierozpuszczalne, tzw. skondensowane garbniki (il. 8).

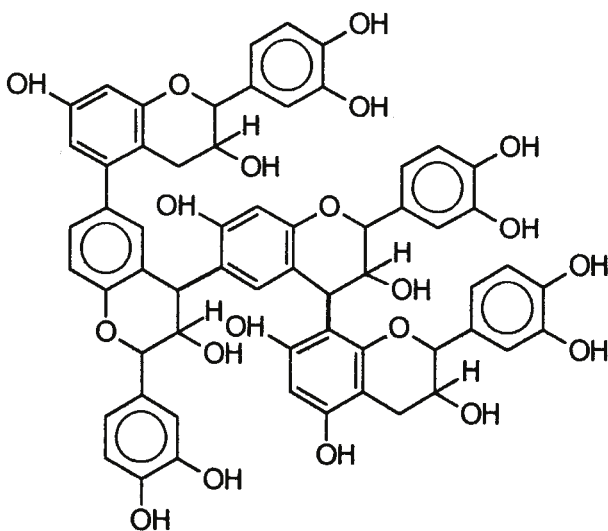


7. Kwercetyna. Barwnik flawonowy ze skondensowanych kwasów garbnikowych

7. Quercetine. Flavone dye from condensed tannic acids

1. K. Faber, *Gerbmittel, Gerbung, Nachgerbung*, (w:) H. Heder (wyd.), *Bibliothek des Leders*, Band 3, Frankfurt a. M. 1984, s. 48, il. 12.

2. H. Schewpe, *Handbuch der Naturfarbstoffe*, Landsberg/Lech 1993 (Quercetin).



8. Czwartorzędowy garbnik (nie hydrolizujący) z drewna sumaka garbarskiego

8. Quaternary tanning agent (impossible to hydrolyze) from tanning sumac

Atramenty roślinne

Z kory, z drewna i innych części różnych roślin ekstrahowano brązowo zabarwiony sok, którego używano jako brązowego atramentu. W Europie i Bizancjum otrzymywano ten wyciąg z kory:

- śliwy tarniny (*Prunus spinosa* L.),
- dębu (*Quercus* ssp., przede wszystkim *Quercus robur* L.),
- wierzby (*Salix* ssp.).

Rośliny te zawierają oprócz hydrolizujących mono-, di- i trójhydroksylowych kwasów garbnikowych również niehydrolizujące, spolimeryzowane garbniki. W rzeczywistości atramenty roślinne, jeśli zawierają nierozpuszczalne w wodzie związki podobne do pigmentów, są tuszami roślinnymi.

Brązowe atramenty roślinne

Z barwników roślinnych zawartych w różnych rodzajach kory i drewna otrzymuje się brązowe ekstrakty, które mogą być użyte jako atrament. Występują w nich, oprócz różnych innych związków, również rozpuszczalne garbniki, od żółtych do brązowych, (kwasy benzoosowe–mono-, di-, i triol-) oraz tak zwane skondensowane (spolimeryzowane) garbniki. Podstawą brązowych atramentów roślinnych są brązowe, rozpuszczalne garbniki. Garbniki wysokopolimeryzowane, niehydrolizujące występują w ekstraktach w formie drobno zdyspergowanej. Tworzą one ziarnkowaty osad denny, który jest dyspergowany przez spoiwo i powoduje zmętnienie atramentu (il. 9).

Atramenty galusowe

Chorobowe wytwory na pączkach, liściach i owocach różnych gatunków dębów (*Quercus* ssp.) nazywa-

ne są galasami. Są one wywołane przez nakłucia galasówek dębianek — owadów z rodziny *Cynipoidea*. Pokładelkami, zaopatrzonymi po obu stronach w ząbki, owad ten wycina w roślinie otwór, w którym składa następnie jaja. W czasie rozwoju jaj, następuje w tym miejscu wyciek soku i wzmożony rozwój komórek, co prowadzi do powstania galasa (il. 10). W nim rozwijają się z jaj larwy, które następnie wydostają się na zewnątrz. Forma galasa jest bardzo zróżnicowana i zależy od gatunku dębu; największe mają średnicę 2,5 cm, najmniejsze są wielkości ziarnka grochu. Zawierają one różne związki garbnikowe, jak kwas galusowy i inne kwasy garbnikowe oraz brązowe skondensowane garbniki, które ekstrahuje się w ten sam sposób jak garbniki z kory.

Czyste atramenty galusowe są sporządzane tylko z brązowych garbników. Galasami z najwyższą zawartością kwasu galusowego są galasy Aleppo (*Quercus infectoria* Oliver). Inne galasy, jak również kory, zawierają niewielką ilość kwasu galusowego. Zawartość kwasu galusowego w garbnikach można znacznie podwyższyć (do 20%) przez ogrzanie galasów („palenie”). Grupy OH z wody zawartej w galasie reagują wtedy z molekułami kwasu garbnikowego (hydroliza), przy czym podwyższa się zawartość kwasu 2-, 4-, 5-trihydroksybenzoosowego (kwas galusowy). Również te atramenty galusowe zaliczane są do atramentów roślinnych, ponieważ są one ekstrahowane ze szczególnych części roślin — galasów. Jako brązowe barwniki zawierają również i one różne zawartości garbników, m.in. kwas galusowy.

Atramenty mieszane z galasów i kory

Z wymieszania ekstraktów z kory i ekstraktów z galasów powstają atramenty mieszane. Składają się na nie różne ciemno- i jasnobrązowo zabarwione ekstrakty z garbników.

Atramenty żelazowo-galusowe

Porzez dodanie siarczanu żelaza(II) do ekstraktów z galasów i pod wpływem utleniania tlenem z powietrza powstaje atrament żelazowo-galusowy. Przy tym tworzy się czarny, trudno rozpuszczalny kompleks żelazowo(III)-galusowy. To znaczy, że atrament żelazowo-galusowy przyjmuje miejsce pośrednie pomiędzy atramentem a tuszem. Jest on w czasie produkcji atramentem, a po wytrąceniu się kompleksu żelazowo-galusowego staje się tuszem.

Prawdziwe atramenty żelazowo-galusowe

Prawdziwe atramenty żelazowo-galusowe tworzą się tylko wtedy, gdy proporcje pomiędzy siarczanem żelaza(II) a kwasem galusowym leżą w proporcji stechiometrycznej (1:1). Najpierw musi powstać jednak kompleks Fe^{2+} , który przechodzi w wyniku utleniania do właściwego, nierozpuszczalnego kompleksu Fe^{3+} . W czasie utleniania tworzą się niebieskie, żelazowe

związki z niedoborem elektronów, które są do zaobserwowania przede wszystkim w nie w pełni przeobrażonych roztworach atramentów w kałamarzach. To niebieskawe zabarwienie nie ma jednakże nic wspólnego z niebieskim zabarwieniem współczesnych atramentów (tzn. z XIX i XX w.), wywołanym przez wyciągi z modrzeczka kampechiańskiego. Deformacje w strukturze elektronowej są tylko krótkotrwałymi formami, które zanikają po kilku dniach. W czasie powolnego utleniania powstaje na powierzchni atramentu trudno rozpuszczalny kompleks żelazowo(III)–galusowy w postaci lśniących plam z „czarnym połyskiem” oraz cienkiego kożucha. „Plamy” te wytrącają się z czasem i przechodzą w osad na dnie kałamarza. Dlatego też starym atramentem pisze się dużo gorzej. Zależnie od tego, jak głęboko zanurzy się np. gęsie pióro, otrzyma się pismo ciemniej bądź jaśniej zabarwione. W rękopisach obserwuje się często taki rozkład barw.

Atramenty żelazowo–kwasowe, garbnikowe (pseudoatramenty żelazowo–galusowe z różnych kwasów garbnikowych z wyciągów z kory drzew)

Uzyskanie proporcji stechiometrycznej w mieszaninach atramentowych jest w większości przypadków niemożliwe. Po pierwsze — ekstrakty z kory i galasów zawierają różne ilości kwasu galusowego, poza tym użyty mineralny „witriol” — siarczan żelaza — często bywa zanieczyszczony siarczanem miedzi, cynku i manganu. W efekcie powstają pseudoatramenty żelazowo–galusowe jako mieszaniny atramentów żelazowo–galusowych i atramentów garbnikowych z niezwiązanymi związkami mineralnymi.

Tabele 2 i 3 pokazują, że zielone, białe i niebieskie witriole, pozyskiwane z minerałów i używane w czasach historycznych, były chemicznie zanieczyszczone

Tabela 2. Skład zielonych witrioli z różnych miejscowości z apteki z XVI w.³

Wzór chemiczny	Vitriolum Romanorum	Vitriolum commune Vitriolum Goslarensis
FeSO ₄ 7H ₂ O	82%	50%
Fe ₂ (SO ₄) ₃ 18H ₂ O	6%	3%
CuSO ₄ 5H ₂ O	2%	7%
ZnSO ₄ 7H ₂ O	—	11%
MnSO ₄ 5H ₂ O	—	9%
Al ₂ (SO ₄) ₃ 18H ₂ O	—	12%
KAl(SO ₄) ₂ 12H ₂ O	10%	—
MgSO ₄ 7H ₂ O	—	8%

3. E. G. Hickel, *Chemikalien deutscher Apotheken des 16 Jahrhunderts, unter besonderer Berücksichtigung der Metalle*, „Dissertation

Tabela 3. Skład białego i niebieskiego witriolu z apteki z XVI w.⁴

Wzór chemiczny	Vitriolum album	Vitriolum coeruleum
ZnSO ₄ 7H ₂ O	48%	9%
Al ₂ (SO ₄) ₃ H ₂ O	28%	—
Fe ₂ (SO ₄) ₃ 18H ₂ O	7%	—
MnSO ₄ 5H ₂ O	15%	18%
MnO ₂	2%	—
CuSO ₄ 5H ₂ O	—	54%
FeSO ₄ 7H ₂ O	—	19%

i niejednorodne. Dla przykładu niemiecki, zielony witriol z Harzu zawiera tylko 50% Fe(II) siarczanu koniecznego do powstania prawdziwego atramentu żelazowo–galusowego. Oprócz tego występują siarczany manganu, cynku i glinu, które przechodzą do atramentu i w późniejszym czasie wywołują specyficzne formy wżerów atramentowych. Ponadto zawarte są w atramentach, zależnie od proporcji, nadmierne ilości garbników. Również te nieznaczne zanieczyszczenia mogą mocno wpłynąć na przebieg powstania wżerów. Jeszcze dzisiaj można zobaczyć w naturalnych złożach witriolu w Rammelsbergu różnie zabarwione siarczany: niebieski siarczan miedzi, zielony siarczan żelaza oraz biały siarczan manganu i cynku (il. 11).

Czarne tusze

Najstarszymi substancjami do pisania są czarne tusze. Składają się one z czarnego pigmentu (sadza, rzadziej czarne minerały) i spoiwa (często guma arabska).

Mieszanki atramentów żelazowo–galusowych z tuszami z czarnych pigmentów

W niektórych recepturach dodaje się do atramentów żelazowo–galusowych niewielkie ilości sadzy lub sproszkowanego węgla. Powstają wtedy atramenty mieszane zawierające czarne pigmenty. Atramenty te mieszano też z innymi rodzajami sadzy, np. z kopciem.

Tusze z kopcia oraz tusze z sepii (sepią nazywano często mylnie brązowe atramenty) miały znaczenie tylko w rysunku. Pomimo to zostaną one omówione.

Tusze z kopcia

Kopeć jest nie w pełni spaloną sadzą, która powstaje w najniższych partiach pieca, przede wszystkim w czasie spalania drewna bukowego⁵. Jest barwy od czerwonej do brązowej i zawiera, obok niewielkich ilości

der Naturwiss.–Phil. Fakultät der Technischen Hochschule zu Braunschweig” 1963, s. 124 i n.

4. G. Hickel, op. cit., s. 133 i n.

sadzy, przede wszystkim nie w pełni spalone oleje, żywe i tłuszcze. Posiada intensywny zapach dymu i tworzy się również na powierzchni mięsa i ryb podczas wędzenia. Pozyskuje się go poprzez wygarnianie z kominu i następnie oczyszcza się poprzez szlamowanie i filtrowanie. Zależy od sposobu pozyskania, ma kolor od brązowego do brązowo-czarnego, różnej jakości i spistości. Nadaje się bardzo dobrze do lawowania. Pierwsza wzmianka pochodzi z 1431 r.⁶ Od XVIII w. był zastępowany innymi atramentami i tuszami.

Sepia

Z wydzieliny mątwy (*Sepia* ssp.) pozyskuje się składnik do produkcji tuszu. Zawarty w wydzielinie mątwy środek barwiący — melanina — nie jest rozpuszczalny w większości rozpuszczalników, jak również w wodzie. Enzymy zawarte w organizmie zwierzęcia pozwalają na powstanie pewnego rodzaju dyspersji i częściowo emulsji, która ma podobne właściwości jak atrament. Jednakże po jej wyschnięciu, enzymy się dezaktywują i wytrąca się melanina. Pozwala się ona ponownie rozpuścić tylko przy zastosowaniu silnych alkaliów albo amoniaku a następnie wytrącić za pomocą kwasów mineralnych.

Sepia jest tuszem, ponieważ nierozpuszczalny pigment — melanina — może być użyta tylko ze spoiwem. W wyniku nieprecyzyjnego nazewnictwa rysunków sporządzonych brązowymi atramentami lub tuszami, a określanymi jako „w maniere sepii”, jest sepia do dziś mylona z kopciami albo z brązowymi atramentami. Prawdziwy tusz z sepii został po raz pierwszy użyty dopiero w XVIII w., prawdopodobnie przez J. Crescenta Seydelmanna z Drezna⁷. Piniusz wspomina w *Historii Naturalnej* (XXXV, 43), że wydzielina z mątwy nie nadaje się do użycia jako atrament albo pigment.

Produkcja innych atramentów

W celu określenia szkód spowodowanych przez atramenty i tusze, jak również możliwości ich restauracji, istotne jest poznanie różnic w ich wytwarzaniu. W procesie niszczenia mogą uczestniczyć również chemikalia, w recepturach wymienione jako dodatki lub środki do ekstrakcji. Poniżej zostaną zestawione i przedstawione w przejrzystej formie różnorodne receptury i składniki, jak i również sposoby przygotowania z nich atramentów⁸. Wymienione są tu wszystkie substancje zawarte w recepturach znanych z przekazów pisanych.

Brązowe atramenty roślinne

Środki barwiące:

- kora wierzby,
- kora dębu,
- kora tarniny,
- galasy.

Użycie:

- jako czyste atramenty roślinne na gruncie jednej z wymienionych kor,
- jako czyste atramenty galusowe z wyciągu galusowego
- jako mieszane atramenty z wyciągu galusowego i wyciągu jednej z wymienionych kor.

Środki do ekstrakcji:

- woda,
- wino,
- ocet.

Spoiwa:

Spoiwa nie zawsze są konieczne, tzn. istnieją atramenty bez środków wiążących. Powszechny jest dodatek gumy arabskiej⁹, sporadycznie innych gum rozpuszczalnych w wodzie¹⁰.

Atramenty żelazowo-galusowe

Atramenty żelazowo-galusowe można podzielić w zasadzie na dwa podstawowe typy. Typ I pozyskiwany jest z galasów z wysoką zawartością kwasu galusowego; typ II produkowany jest z kory bogatej w garbniki, jednak ubogiej w kwasy galusowe.

Prawdziwe atramenty żelazowo-galusowe (typ I)

Składniki konieczne:

- galasy,
- witriol żelazowy (FeSO₄),
- środki do ekstrakcji (patrz niżej).

Możliwe dodatkowe składniki:

- żelazo (opiłki lub rozgrzane do czerwoności żelazo zanurzone w ekstrakcie),
- miedź (opiłki miedziane),
- alun (KAl(SO₄)₂ · 12H₂O),
- ekstrakty z kory, np. z dębu lub wierzby,
- lupiny orzechów i granatów.

Poprzez naturalnie występujące zanieczyszczenia minerału siarczku żelaza możliwe są też inne składniki:

- cynk, mangan i miedź,
- alun (KAl(SO₄)₂ · 12H₂O).

Środki do ekstrakcji:

- woda,
- wino,
- ocet.

Spoiwa:

Spoiwo nie jest zawsze konieczne, tzn. są atramenty bez środka wiążącego. Również i tutaj powszechny jest

5. J. Meder, *Die Handzeichnung, Ihre Technik und Entwicklung*, Wien 1919, s. 66–69.

6. Jehan le Beque. Por.: M. Merrifield, *Original Treatises on the Arts of Painting*, t. I, London 1894, s. 24.

7. J. Meder, op. cit., s. 69–71. O barwnikach: A. C. Mathur, *Über Ammoniten der Kössener Schichten und den Nachweis der Tintenbeutel-Substanz Melanin*, „Dissertation der Geowiss. Fakultät der Ludwig Maximilian Universität München” 1977.

8. Opisy atramentów od czasów bizantyjskich, receptury i ich rekonstrukcja: D. Oltrogge, P. Schreiner, *Byzantische Tintenrezepte*, „Studi e Testi”, Roma 1999.

9. Dobrze rozpuszczalna w wodzie guma arabska pozyskiwana jest z gum akacji (np. *Acacia senegal* L.).

10. Jako spoiwa gumowe nadają się w zasadzie wszystkie gumi drzew pestkowych (ssp. *Prunus*), jak np. z czereśni, migdału, brzośkwini, jak również guma tragancka (*Astragalus tragacantha* L.).

niewielki dodatek gumy arabskiej, który z jednej strony zapobiega przedwczesnemu wytrącaniu nierozpuszczalnych składników, z drugiej strony dysperguje już wytrącone składniki i poprzez to przyczynia się do łatwiejszego pisania atramentem.

Atramenty żelazowo–kwasowe garbnikowe (typ II) (pseudoatramenty żelazowo–galusowe)

Składniki:

- ekstrakty z kory wierzby albo dębu,
 - witol żelazowy (FeSO_4),
 - środki do ekstrakcji (patrz niżej).
- Możliwe dodatki składniki:
- henna (*Lawsonia inermis* L.),
 - wyciąg z mieszaniny różnych kor,
 - mieszanina wyciągów z kory i wyciągów z galasów.

Poprzez naturalnie występujące zanieczyszczenia minerału siarczku żelaza możliwe są też inne składniki:

- cynk, mangan i miedź,
- ałun ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$).

Środki do ekstrakcji:

- woda,
- wino,
- ocet.

Spoiwa:

Spoiwa nie są zawsze konieczne, tzn. istnieją atramenty bez środka wiążącego. Powszechny jest dodatek gumy arabskiej (jak wyżej).

Proces przygotowania atramentów typu I i II

- Ekstrakcja kwasów garbnikowych i brązowego barwnika przy pomocy środka ekstrakcyjnego (1–8 dni).
- Alkoholowe środki ekstrakcyjne i ocet przyspieszający ekstrakcję, którą można dodatkowo przyspieszyć i uefektywnić poprzez ogrzanie.
- Przeprowadzenie.
- Dodanie witrliolu.

Ogrzanie przyspiesza otrzymanie czarnego atramentu, przeprowadza się to przez dodanie gorącego lub ciepłego środka ekstrakcyjnego albo poprzez krótkie ogrzanie mieszanki kwasu garbnikowego z witrliolem przy ciągłym mieszaniu.

Cechy szczególne:

W atramentach typu I (tzn. w prawdziwych atramentach żelazowo–galusowych) odpowiedzialna za zabarwienie jest jakość witrliolu. Na wygląd atramentu wpływa również środek ekstrahujący: czysty witrliol żelazowy tworzy bardzo szybko atrament o barwie od intensywnie czarnej do niebieskoczarnej. Im wyższy udział miedzi, tym kolor będzie bardziej przechodził w szaroczarny albo brązowoszary; przy czystym lub prawie czystym witrliolu miedzi — otrzyma się atrament o zabarwieniu brązowym.

Jeśli użyto octu jako środka do ekstrakcji, to wzmocni to efekt zanieczyszczenia miedzią, tzn. atrament będzie już przy niewielkim dodatku miedzi brązowoszary lub szaroczarny.

Zanieczyszczenia witrliolu ałunem lub jego celowe wprowadzenie daje intensywnie czarny atrament. Natomiast przy zbyt dużej ilości ałunu atrament przyjmie zabarwienie szare; często można rozpoznać kryształki ałunu na powierzchni duktu pisma.

Atramenty typu II zawierają mniej kwasu galusowego niż prawdziwe atramenty żelazowo–galusowe. Kwasy garbnikowe nie dają się zbyt łatwo wyekstrahować z kory za pomocą wody; lepsze efekty dają wino lub ocet. Przejście do ciemnego atramentu trwa relatywnie długo. Całkowicie czarnego atramentu praktycznie nie można otrzymać; użyty witrliol powinien być czystym witrliolem żelazowym. W przypadku witrliolu z dużą zawartością miedzi — atrament pozostanie brązowy.

Czarne tusze

Składniki:

sadza powstała przez spalanie:

- oleju w lampach,
- oleju jadalnego,
- drzazg smolnych,
- żywicy (np. kalafoni), lub

czernie roślinne powstałe przez zwęglanie:

- pędów winogron,
- drewna świerkowego, albo
- innych drzew, lub

czernie zwierzęce powstałe przez zwęglanie:

- kości słoniowej,
- innych kości.

Spoiwa:

- guma arabska,
- lub inne gumy,
- bądź skrobia ze zbóż.

Produkcja:

- rozdrobnienie, utarcie,
- mycie,
- dodanie spoiwa.

Dla lepszego połączenia tłustej sadzy albo zwęglanych składników z wodą możliwy jest dodatek ekstraktu z mydlnicy lekarskiej (*Saponaria officinalis* L.). Zawiera on saponinę, która dysperguje hydrofobowe cząstki sadzy.

Mieszanki atramentów żelazowo–galusowych z tuszami z pigmentami

Mieszanki z atramentów żelazowo–galusowych i sadzy albo węgla drzewnego, ewentualnie z kopciami dają tusze żelazowo–galusowe z niewielkim udziałem pigmentów.

Kopeć

Składniki:

- brązowe pozostałości po spalaniu drewna w kominach itp. (zob wyżej).

Spoiwa:

- guma arabska, lub
- inne gumy (np. z migdałowca, czereśni, śliw, guma tragancka).

Przygotowanie:

- utarcie,
- mycie (poprzez sedymentację cząstki sadzy i węgla drzewnego zostają wypłukane, rozpuszczalne sole przechodzą do roztworu),
- utarcie ze spoiwem (najczęściej są to gумы).

Sepia

Składniki:

- wydzielina z gruczołów wewnętrznych mątwy,
- mocne zasady (pH przynajmniej 12),
- zasada potasowa (KOH),
- zasada sodowa (NaOH),
- amoniak (NH₄OH).

Przygotowanie:

- wysuszenie gruczołów,
- uwolnienie za pomocą silnej zasady,
- ewentualnie wytrącenie przy użyciu sody lub rozcieńczonego kwasu mineralnego,
- ewentualnie dodanie środka wiążącego (najczęściej są to gумы).

Spoiwa:

Przeważnie nie używano żadnych środków wiążących, ponieważ uwolniona sepia jest zbyt zasadowa. Jeśli sepia była pozyskiwana przy pomocy sody, to dodatek gummy arabskiej był zawsze pożądanym.

Warianty:

Wydzielinę, która została wytrącona za pomocą mocnych zasad, należy wytrącić zasadą sodową albo kwasami mineralnymi, przepłukać i użyć w postaci zawiesiny z gumą arabską.

Aspekty historyczne i z zakresu historii sztuki

W starożytnym Egipcie używano prawie wyłącznie czarnego tuszu. Atrament żelazowo-galusowy został odkryty dopiero około początku naszej ery. Niedawno opublikowana informacja, że atrament żelazowo-galusowy odkryto na papirusie z Teb z 252 r. p.n.e., nie jest dokładna¹¹. Wprawdzie oznaczono za pomocą PIXE lekko zwiększony udział żelaza w dukcie pisma, ale żelazo występuje również w samym papirusie.

Dotychczasowe badania pozwalają stwierdzić, że Rzymianie używali przede wszystkim tuszy. Atramenty żelazowo-galusowe występują tylko sporadycznie od początku naszej ery. Dokładna, nie niszcząca obiektu, analiza jest możliwa dopiero od niedawna¹², a w przyszłości możliwe będzie badanie historycznych atramentów i tuszy bez konieczności pobierania próbek do analizy.

We wczesnym i późnym średniowieczu (VI–XII w.) w szerokim użyciu były prawdopodobnie brązowe atra-

menty roślinne, które począwszy od XII w. zostały zastąpione przez atramenty żelazowo-galusowe. Do rysunków używano ich ewentualnie z domieszką sadzy, powstawały w ten sposób wyżej wymienione atramenty mieszane. Do rysunków wstępnych w miniaturach używano często brązowych atramentów roślinnych, później atramentów żelazowo-galusowych albo czarnych tuszy; w malarstwie tablicowym prawie wyłącznie czarnych tuszy. Od X w. używano brązowych atramentów roślinnych do lawowania rysunków i ilustracji w rękopisach.

Atrament żelazowo-galusowy jako atrament do pisania jest znany od I w. n.e.). We wczesnym średniowieczu był stosunkowo rzadko używany w Europie, od czasu do czasu używano go jednak np. w skryptoriach insularnych VII–IX w. Dopiero od XII w. atramenty żelazowo-galusowe stają się powszechne w Europie. W Bizancjum używano ich już wcześniej.

Czarne tusze znalazły zastosowanie już w okresie poantycznym jako powszechny atrament na obszarze wpływu kultury arabskiej i w Azji. W Europie stosowano je w średniowieczu i w czasach nowożytnych do pisania tylko wyjątkowo. Również w Bizancjum są one w użyciu tylko na określonych obszarach (np. w Syrii). Jako atrament do rysunków i podmalówek w malarstwie książkowym i tablicowym (częściowo także w malarstwie ściennym) używano często czarnych tuszy od okresu gotyku. W formie czarnej farby znane są w iluminacjach na papirusach i malarstwie ściennym już w starożytnym Egipcie.

Mieszanki atramentów żelazowo-galusowych z czarnymi tuszami znane są przede wszystkim w kręgu bizantyjskim i w Armenii, gdzie do rysunków stosowano go tylko sporadycznie. Do konturowania i do lawowania używano brązowego atramentu żelazowo-galusowego z domieszką sadzy, która nadawała mu ciemniejszy odcień (prawdopodobnie już od X w.).

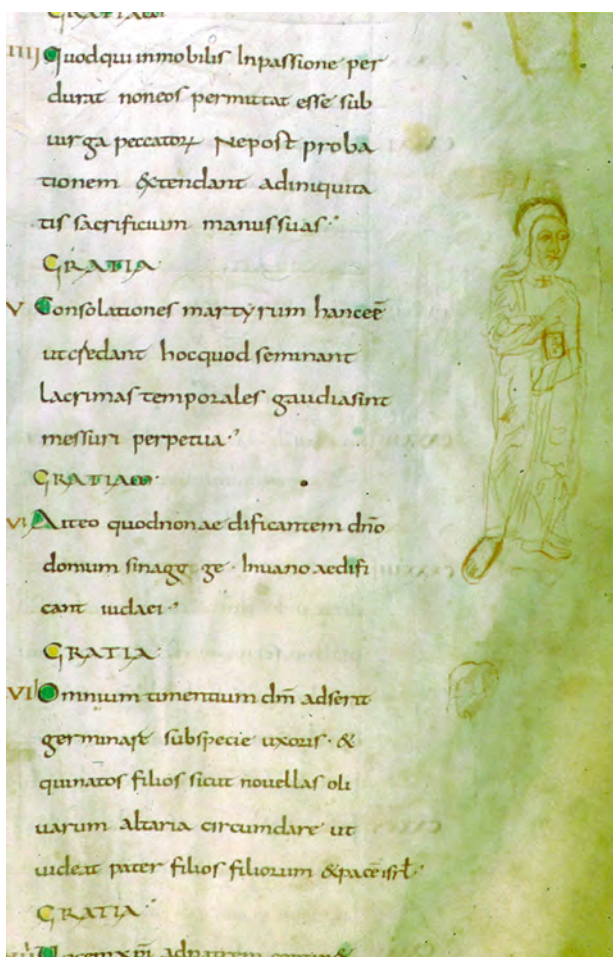
Tusz z kopciami używany był prawdopodobnie tylko do rysunków (przede wszystkim do lawowania), przed XV w. nie jest on z całą pewnością poświadczony.

Sepia była również używana do rysunków (tak jak tusz z kopciami przede wszystkim do lawowania), a jej stosowanie przed XVIII w. nie jest pewne. Ponieważ do wytworzenia sepi potrzebne są szczególnie mocne zasady, które rozpowszechniły się dopiero od XVIII w., jej wcześniejsza produkcja jest raczej niemożliwa. Pliniusz w swojej *Historii naturalnej* (XXXV, 43), jak wcześniej wspomniano, pisze, że wydzielina z mątwy **nie nadaje się** jako atrament albo pigment.

11. E. Delange i in., *Apparition de l'encre métallurgique en Égypte à partir de la collection de papyrus du Louvre*, „Revue d'Égyptologie” 41, 1990, s. 213–217.

12. R. Mrusek, R. Fuchs, D. Oltrogge, *Spektrale Fenster zur Vergangenheit. Ein neues Reflektographieverfahren zur Untersuchung von Buchmalerei und historischem Schriftgut*, „Naturwissenschaften”, 82

(1995), s. 68–79, por. il. 1; R. Mrusek, R. Fuchs, *New Methods of Reflectography with Special Filter and Image Processing Techniques: Examination of Materials, Writings and Underdrawings*, (w:) D. Dirksen, G. von Bally (wyd.), *Optics Within Life Sciences. Optical Technologies in the Humanities*, (OWLS IV), Berlin 1997, s. 108–118.



9. Brązowy atrament roślinny w kolumnie tekstu i na marginesie. Psalterz z IX w., Manchester, Ryland Library, lat. 116/15, f. 14. Wszystkie fot. R. Fuchs

9. Brown plant ink in the column of the text and on the margin. Ninth-century Psalter, Manchester, Ryland Library, Lat. 116/15, f. 14. All photos: R. Fuchs

W niektórych przypadkach nie istnieje jeszcze sensowna i trwała metoda konserwacji, którą można polecić. Pomimo to, w dalszej części artykułu podane zostały, oprócz opisów wżerów, również propozycje możliwych kroków konserwatorskich.

Prawdziwe wżery atramentowe

Na atramentach o kolorach od czarnego do brązowego pokazuje się wzdłuż pisma brązowawe obramowanie. Wzdłuż czarnego duktu pisma papier lub pergamin kruszy się. W końcowym stadium powstaje dziura o kształcie napisanej uprzednio litery. Już we wczesnym etapie rozpadu podłoża, jak podaje Neevel²³, w obrębie brązowej krawędzi po oświetleniu jej światłem UV powinna wystąpić flourestencja. Nie udało się jednak tego potwierdzić w większości historycznych atramentów.

23. Por. art. J. G. Neevel w: *Tintenfraßschäden und ihre Behandlung*, op. cit.



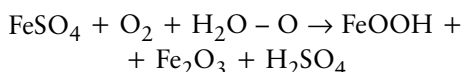
10. Galusy na liściach dębu europejskiego. Na lewo galusy aleppo
10. Gallates on leaves of European oak. To the left — aleppo gallates



11. Złoże witrliu w Rammelsberg. Niebieskie, zielone i białe witrliole wydostają się jako wtórne produkty na zewnątrz rudy

11. Vitriol deposits in Rammelsberg. Blue, green and white vitriols emerge as secondary products on the outside of the ore

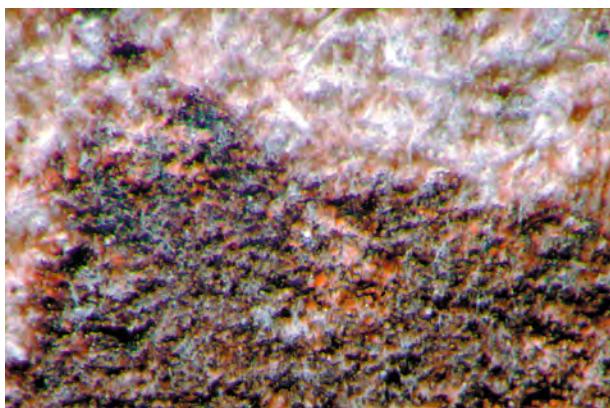
Przyczyna. Wolny kwas siarkowy powstający podczas rozpadu atramentu żelazowo-galusowego, często już w połączeniu z katalitycznymi ilościami występujących tam jonów Cu^{2+} , wywołuje wżery atramentowe. Ten mechanizm został wyjaśniony w naszym laboratorium w Getyndze, a później w Kolonii²⁴. Z nieprzereagowanego siarczanu żelaza powstaje tlenek żelaza i wolny kwas siarkowy. Reakcja ta jest przyspieszona, jeśli siarczan żelaza jest zanieczyszczony związkami miedzi.



(Reakcja siarczanu żelaza z tlenem atmosferycznym i wodą do tlenków żelaza i kwasu siarkowego).

Katalityczne ilości miedzi przyspieszają migrację szkodliwych jonów i rozpoczęcie wżerów. Wpływ innych naturalnych zanieczyszczeń wiotriolu siarczanami cynku, manganu, alunem potasowym, jest jeszcze badany.

Zmiany makroskopowe na powierzchni atramentu. Już po 3–4 latach na powierzchni atramentu można zauważyć powłokę najczęściej z żółtego tlenku żelaza. W przypadku atramentów odtworzonych przez nas na podstawie starych receptur, zmiany te pozwalały się zaobserwować po takim właśnie czasie. Obok podobnych do dendrytów wykrystalizowanych kwasów garbnikowych można również zaobserwować żółtą warstwę z tlenków żelaza zawierających wodę (np. FeOOH), także m.in. białe warstwy alunu potasowego $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ i siarczanu cynku. Warunkiem koniecznym dla przebiegu tych reakcji chemicznych jest dostateczna wilgotność, a szczególnie jej wahania. Im większe i częst-



12. Atrament żelazowo-galusowy z pomarańczowo-czerwonymi produktami utleniania żelaza. *Epistolarium* z 1520 r., Hildesheim, Dom 67, f 18v.

12. Ferrous-gallic ink with orange-red products of iron oxidation. *Epistolarium* from 1520, Hildesheim, Dom 76, f 18 v.

sze wahania wilgotności, tym mocniejsze i szybsze będą zmiany chemiczne w atramentach.

Konserwacja. Należy koniecznie wypłukać wolny kwas siarkowy i śladowe ilości rozpuszczalnych w wodzie i dlatego zdolnych do reagowania jonów metali, jak Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , ewentualnie Fe^{2+} . W wypadku, gdy obiekt jest tylko rękopisem, jest to najczęściej możliwe. Jeśli jednak obiekt zawiera dodatkowo inne rodzaje atramentów lub farby, wypłukanie nie zawsze jest możliwe ze względu na istniejące niebezpieczeństwo rozpląnięcia się. Należy wtedy rozważyć, czy kąpanie w „niewielkiej ilości wody” nie rozwiąże problemu. Można to przeprowadzić rozcieńczonym bądź skoncentrowanym etanolem (70% etanol zawiera 30% wody), lub używając do płukania wody wzbogaconej w rozpuszczone w niej sole. W wyniku termodynamicznego efektu zasolenia²⁵, np. z rozpuszczonymi w wodzie jonami wapnia, woda przyjmuje znacznie mniej innych jonów. Poprzez to redukuje się niebezpieczeństwo rozpląnięcia.

Dla każdego obiektu należy wstępnie wypróbować, czy korzystniejsze jest nasycenie wody jonami wapnia, czy też jonami magnezu. Wcześniej polecano użycie Wei T'o-Sprey albo magnezu rozpuszczonego w metanolu. Praktyka pokazuje, że jony magnezu (metanolu magnezu) mogą przyspieszyć rozpad papieru w procesie utleniania. Dlatego płukanie wodą wzbogaconą jonami wapnia lub magnezu można zastosować tylko wtedy, gdy istnieje możliwość pracy z relatywnie dużą ilością wody i wypłukania magnezu (ewentualnie „zimną” parą wodną na stole podciśnieniowym).

Jeśli jednak użycie wody jest wykluczone, ponieważ obiekt jest nieodporny na jej działanie, należy zastosować inne metody. Do nich należą: „pranie” parą w komorze nawilżającej urządzeniem wytwarzającym parę nazywanym „ołówkiem parowym” (*Preservation pencil*), kompresami z Gore-Texu na stole podciśnieniowym lub z często wymienianymi bibułami. Po tych zabiegach należy jednak stwierdzić, czy wszystkie szkodliwe jony zostały usunięte. Jeśli nie zostały one całkowicie usunięte z obiektu, mogą się zacząć przemieszczać np. nawet z niewielką ilością wody doprowadzoną do obiektu wraz z klejem. Spowoduje to powstanie wżerów na krawędzi klejenia. Jeśli jest konieczne klejenie/kaszerowanie obiektu, należy pozbyć się niepożądanego jonów w jeden z opisanych sposobów i dla pewności dodać do kłajstru dodatkowo CaCO_3 .

W chwili obecnej sprawdzane jest działanie soli kwasu fitynowego jako środka kompleksującego jony żelaza²⁶. Metoda ta zapowiada się obiecująco, pod warunkiem, że zostanie dostatecznie wcześniej zastosowana. Należy się jednak zastanowić, jak długo utrzymują się

24. Por. art. Ch. Krekel w: *Tintenfraßschäden und ihre Behandlung*, op. cit.

25. Rozpuszczalność substancji zależy od wielu ich właściwości, jak szereg napięciowy jonów, stała tworzenia kompleksów itp. Rozpuszczalność soli można podwyższyć (efekt zasolenia) lub obniżyć

(efekt wysolenia) przez wprowadzenie innych soli. Por.: G. Kortüm, *Einführung in die chemische Thermodynamik*, Göttingen 1966, s. 283.

26. Por. art. J. G. Neevel w: *Tintenfraßschäden und ihre Behandlung*, op. cit.

takie związki kompleksowe i czy w sensie konserwatorskim (tzn. poprzez stulecia) pozostaną one stabilne. Nasze badania pokazują, że sole fityny pod wpływem innych związków chemicznych nie są stabilne oraz że kompleks Ca–fityna posiada wyjątkową łatwość do migrowania i pod wpływem wahań klimatycznych przemieszcza się w papierze. Lepsze są długotrwałe kompleksy, które nie są zdolne do migracji albo są na stałe związane z włóknami papieru. Żelazo występuje w starych rękopisach często nie w formie jonów żelaza, lecz w formie rdzy (różne tlenki żelaza) (il. 12). Ta forma żelaza nie jest już formą szkodliwą, ponieważ jest ona stabilna i nie przemieszcza się w obiekcie. Zawarty jednak w dukcie pisma kwas siarkowy może nadal wywoływać szkody. Nie jest on wiązany przez kwas fitynowy.

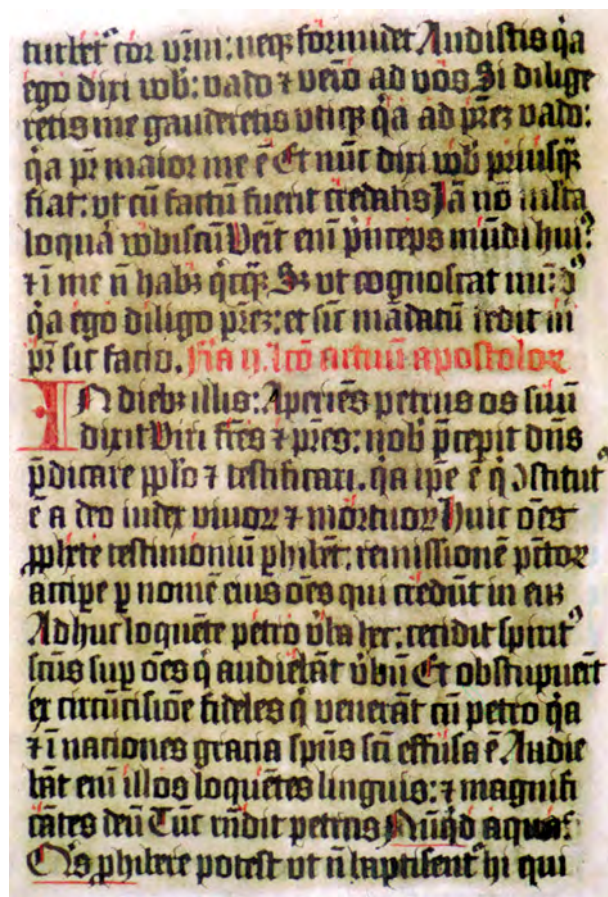
Konserwacja. Jak wyżej wspomniano, do przebiegu reakcji chemicznych pomiędzy migrującymi jonami i kwasem siarkowym, konieczna jest pewna wilgotność, a dokładniej — jej wahania. Dlatego też pierwszym krokiem konserwatorskim przy wystąpieniu mocnych wżerów atramentowych jest zapewnienie przechowywanym obiektom odpowiedniego i stałego klimatu. Nie spowoduje to wprawdzie zatrzymania szkodliwych reakcji, ale spowolni tempo ich przebiegu. Pozwoli to na uzyskanie czasu potrzebnego na przemyślenie i przeprowadzenie odpowiedniej metody konserwacji.

Brązowe wżery atramentowe

Niektóre brązowe atramenty (przede wszystkim atramenty pseudożelazowo–galusowe i atramenty roślinne) zachowują się zupełnie inaczej. Nie niszczą one papieru lub pergaminu, jednak pudrują się i tworzą dookoła duktu pisma obszary brązowo zabarwione (il. 13). Są one ekstremalnie nieodporne na wpływ wody, dlatego rozlewają się przy jej użyciu w czasie konserwacji lub wzrostu wilgotności.

Przyczyna. Brązowe skondensowane związki garbująco–farbujące, zarówno nierozpuszczalne jak i rozpuszczalne, tracą po pierwsze powiązanie ze spoiwem, a po drugie — rozpadają się, tzn. depolimeryzują się do brązowych garbników o krótkich łańcuchach, które są dobrze rozpuszczalne w wodzie. Rozpad łańcuchów może następować również pod wpływem wżerów miedziowych, tzn. pod wpływem katalitycznych ilości siarczynu miedzi (porównaj atramenty pseudożelazowo–galusowe).

Konserwacja. W tym przypadku należy doprowadzić nowe spoiwo. Ponieważ brązowe atramenty dobrze rozpuszczają się w wodzie, należy ostrożnie (np. przy pomocy areografu, pędzla lub kąpieli) wzmocnić atrament (tzn. atrament pudrujący się). Najlepszymi



13. Brązowy atrament pseudożelazowo–galusowy, który pudruje. Na dole na prawo widoczne są również prawdziwe wżery. Epistolarium z 1520 r., Hildesheim Dom 67, f 17v.

13. Brown ferrous–gallic pseudo–ink, which leaves powder residue. On the bottom to the right–visible true pitting. Epistolary from 1520, Hildesheim, Dom 67, f 17 v.

środkami okazały się żelatyna oraz karuk²⁷. Kleje proteinowe przy tych garbnikach przejmują funkcję kolidów osłaniających i chronią ją przed dalszym niszczeniem²⁸. Jeśli występuje dużo jonów miedzi, należy dokładnie je wypłukać. Ten zabieg ze względu na dużą nieodporność na wilgoć brązowego atramentu, należy przeprowadzić w jednym z wyżej wymienionych sposobów. W innym przypadku nastąpi zmycie dużej części atramentu, co niekiedy, jak np. przy rozwarstwianiu papieru, jest akceptowane.

Czerwono–żółte wżery atramentowe

Niektóre atramenty są intensywnie zabarwione na kolor ochry przechodzący w kolor czerwony (il. 14), czasami pudrują i rozplývają się pod wpływem wody.

Przyczyna. Zabarwienia dotyczą atramentów pseudożelazowo–galusowych, zawierających dużo nieprze-

27. Emulsja z 2% karuku z dodatkiem 0,2% gumy traganckiej okazała się bardzo odpowiednia, por. R. Fuchs, *New Consolidation Techniques for Fixing Brittle Paint Layers in Mediaeval Book Illuminations*, „Care and Conservation of Manuscripts”, 4, 1998.

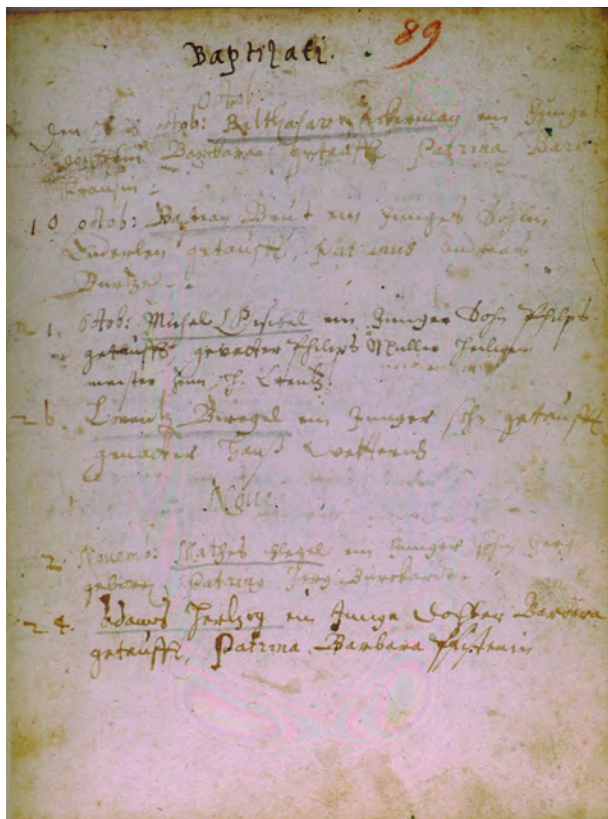
28. Por. T. T. Schaeffer, *A Semiquantitative Assay, Based on the TAPPI Method, for Monitoring Changes in Gelatin Content of Paper Due to Treatments*, JAIC, 35, 1995, s. 95–105; T. Barret, C. Mosier, *The Role of Gelatine in Paper Permanence*, JAIC, 35, 1995, s. 173–186.



14. Żółto przebarwiony zapis w księdze parafialnej z Retzstadt, diecezja Würzburg, XVII w.

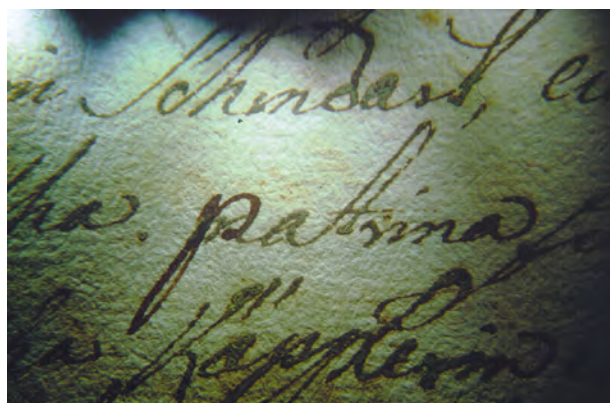
14. Yellow tinted record in a parish register in Retzstadt, diocese of Würzburg, seventeenth century

reagowanego siarczanu żelaza oraz za mało garbników. Siarczan żelaza utlenia się do tlenków żelaza. Żółte zabarwienie powstaje w wyniku zabarwienia żółtą ochrą (FeOOH), czerwone zaś w wyniku powstania ochry



16. Wpisy różnymi brązowymi atramentami żelazowo-galusowymi. W szóstej linijce użyto szarego atramentu. Księga parafialna z Retzstadt, XVII w.

16. Entries in different brown ferrous-gallic ink; grey ink used in the sixth line. Parish record from Retzstadt, seventeenth century



15. Brązowy atrament pseudożelazowo-galusowy z zielonymi wykwintami (u góry). Księga parafialna z Dahm, diecezja Spira, XVIII w.

15. Brown ferrous-gallic pseudo-ink with green efflorescence (at top). Parish record from Dahm, diocese of Spire, eighteenth century

czerwonej (Fe_2O_3). Obecność uwodnionej żółtej ochry wskazuje, że przypuszczalnie utlenienie nastąpiło już w kałamarzu. Jest tam dostatecznie dużo wody, aby siarczan żelaza przekształcić w żółtą ochrę. Oznacza to, że do pisania użyto starego, „zardzewiałego” atramentu.

Czasami użyto za mało spoiwa albo pod wpływem zawartego kwasu siarkowego został on rozłożony. Wtedy warstwa atramentu prawie zawsze pulweryzuje albo łuszczy się.

Na ten proces mogą nałożyć się również brązowe wżery, tzn. są tam zawarte brązowe, nierozpuszczalne, skondensowane garbniki, które uległy rozpadowi i w których brązowy puder wywołuje wrażenie ściemnienia żółtej i czerwonej ochry. Na podstawie obserwacji i doświadczenia pozwalają się one jednak łatwo rozróżnić.

Konserwacja. Atramenty te muszą zostać wzmocnione spoiwem. I tu też można polecić kleje proteino- we, takie jak żelatyna i karuk. Ponieważ atramenty te mogą zawierać kwas siarkowy i jony Cu^{2+} (zobacz analityka), trzeba je ewentualnie wypłukać w wodzie nasyconej jonami Ca^{2+} .

Zielone wżery atramentowe

Niektóre atramenty przyjmują zabarwienie od zielonkawego do zielonego (il. 15). Atramenty te pudrują się, a pod wpływem wody powstaje zielono zabarwiony obszar. Czasami dochodzi do perforacji wzdłuż zielonej krawędzi.

Przyczyna. Atramenty te są atramentami pseudożelazowo-galusowymi, w których witiol zawierał dużo miedzi, albo składały się one tylko z siarczanu miedzi (*vitriolum coeruleum*). Pierwotnie niebieski siarczan miedzi „rdzewieje” pod wpływem powietrza w zielono zabarwione związki miedzi i powoduje, jak wiele pigmentów na bazie miedzi, tzw. wżery miedziowe²⁹, mimo że często tylko w początkowym stadium. Atra-

29. G. Banik, F. Mairinger, H. Stachelberger, *Erscheinungen und Probleme der Kupferfresses in der Buchmalerei*, „Restaurator” 1981,

nr 1–2, s. 71–93; G. Banik, *Green Copper Pigments and Their Alteration in Manuscripts or Works of Graphic Art*, (w:) *Pigments et*

menty te mają najczęściej za mało spoiwa, ponieważ środki wiążące (gumy) są często rozłożone przez miedź, tzn. zostały przez nią zniszczone.

Konserwacja. Atramenty te powinno się wzmocnić odpowiednim spoiwem, które nie tylko zwiąże pudrujący się atrament, ale również opóźni powstawanie wżerów miedziowych. Ponowne dodanie gumy arabskiej jako spoiwa nie pomoże, gdyż zostanie ona po pewnym czasie rozłożona³⁰. Należy więc zastosować inne stabilne spoiwo, które zatrzyma proces rozpadu, albo go przynajmniej spowolni. Najlepszym rozwiązaniem jest wypłukanie jonów miedzi przy pomocy nasyconej wody. Oczywiście z uwzględnieniem wyżej podanych warunków, tak aby atrament nie rozpuścił się w użytej kąpielu. Również i w tym przypadku, podobnie jak w wżerach żelazowo-galusowych, można by pokusić się o skompleksowanie jonów Cu^{2+} , tzn. unieruchomienie ich i stabilizację. Nasze dotychczasowe doświadczenia pokazują, że kompleks winnianu miedziowego nadaje się do tego. Aby móc go jednak polecić, muszą zostać zakończone trwające jeszcze badania. Spoiwa na bazie protein spowalniają przynajmniej proces niszczenia, ponieważ zamykają one jony miedzi w koloidach ochronnych i w odpowiednich warunkach klimatycznych nie następuje przynajmniej przyrost zniszczeń.

Szare wżery atramentowe

Niektóre atramenty przybierają kolor szary i nie kryją dobrze (il. 16). Nie pudrują się i są często bardzo zagłębione w podłożu. Rzadko pojawiają się na nich wżery. Prawie zawsze są widoczne na ich powierzchni białe połączone kryształki, widoczne pod lupą.

Przyczyna. Są to atramenty pseudożelazowo-galusowe z dużym dodatkiem alunu albo siarczany cynku, w których kompleks galusowo-żelazowy nie powstał, dlatego są one szare. Często widoczne są pod mikroskopem małe białe kryształki alunu albo siarczany cynku. Alun jest bardzo często stabilny i nie przetworzył się w kwas siarkowy lub przetworzył się tylko w niewielkim stopniu.

Konserwacja. Przy atramentach pudrujących powinno wzmocnić się je karukiem bądź żelatyną. Jest to jednak w tym wypadku rzadko konieczne. Jeśli test na siarczany wypadnie pozytywnie, należy do płukania używać wody wzbogaconej.

Czarne tusze

Każdy czarny tusz, również tusze barwne i tusze z metalami, mogą miejscowo pudrować.

Przyczyna. Pigmenty, związane złym spoiwem lub mające go za mało, nie będą się trzymać dostatecznie dobrze na powierzchni obiektu. Wtedy, jeśli ziarna pigmentów są za duże, albo nie nasiąknęły dostatecznie spoiwem, leżą w spoiwie za luźno i nie mogą zostać dobrze związane. W wielu recepturach poleca się użycie naturalnego mydła (mydlnica lekarska) w czasie ucierania hydrofobowych pigmentów z sadzy. Na tej drodze poprawia się przyczepność cząsteczek sadzy w roztworach wodnych. Jednak ta prosta porada nie była stosowana przez każdego malarza lub pisarza.

Konserwacja. Aby związać luźne ziarna pigmentów, trzeba ponownie zastosować spoiwo. Najlepiej nadaje się do tego wspomniana wyżej mieszanina karuku z tragantem³¹. Przy błyszczących czarnych lub metalowych tuszach można zastosować gumę arabską albo żelatynę³². Jednakże zastosowanie karuku z dodatkiem tragantu jest w prawie każdym przypadku dobrym wyjściem.

Szczególne obrazy wżerów

W literaturze przedmiotu brązowe tusze bywają często mylone z tuszem z sepii i tuszem z kopciami. Te ostatnie występują szczególnie rzadko poza rysunkami. Ponieważ ich wżery różnią się od „pospolitych” wżerów, zostaną one tu również przedstawione, aby wyczerpać temat.

Tusze z kopciami

Tusze z kopciami pokazują niewielki obraz zniszczenia. Rzadko pudrują zawarte w nich ziarna pigmentu.

Przyczyna. Jak w przypadku tuszy w ogóle, również i ten tusz może zawierać za mało spoiwa. Powoduje to jego łuszczenie się.

Konserwacja. Poprzez zastosowanie spoiwa — najlepiej jak poprzednio karuku albo żelatyny — pudrujące się partie zostaną ponownie miejscowo przyklejone. Należy przy tym zapobiec powstaniu połysku. Rysunki muszą być traktowane z dużą uwagą. Potraktowanie obiektu w kąpielach z żelatyny jest usprawiedliwione tylko w szczególnych przypadkach.

Tusz z sepii

Złej jakości tusze z sepii często tworzą na papierze białe krawędzie i powodują przede wszystkim łamliwość papieru, co jest przyczyną wyłamywania się narysowanych linii. Tuszu tego nie należy jednakże mylić z brązowym atramentem pseudożelazowo-galusowym, który był często używany do rysunków w „stylu sepii”.

colorants de l'Antiquité et du Moyen Age, Colloque international du CNRS, Paris 1990, s. 89–102.

30. R. Fuchs, D. Oltrögge, *Utilisation d'un livre de modèles pour la reconstitution de la peinture de manuscrits*, (w:) *Pigments et colorants de l'Antiquité et du Moyen Age, Colloque international du CNRS, Paris 1990, s. 309–330*; R. Fuchs, D. Oltrögge, *Untersuchungen rheinischer Buchmalerei des 15. Jahrhunderts*, „Imprimatur N. F.”, XIV, 1991, s. 55–80, por. przede wszystkim s. 74 i n.

31. Por. przyp. 27. Jest to środek utrwalający, nadający się do większości tuszy. Jego indeks załamania światła jest niski, przez co kolory stają się intensywne. Niektóre barwniki jednakże ciemnieją. Przede wszystkim czarne barwniki mogą miejscowo błyszczeć. Inną możliwością jest zastosowanie roztworu celulozy alkilowej jako środka wiążącego.

32. Roztwór 1–2 % jest całkowicie wystarczający.

Przyczyna. W tuszu zawarte są pozostałości silnych zasad, które mogą uszkadzać papier lub pergamin, przy czym papier bywa mocniej niszczone. Pozostałości silnych zasad, jak np. sodowej, potasowej albo amoniaku, rozpuszczają papier. Powstają powoli kratery i białe kryształy (soda) na krawędziach.

Konserwacja. Białe kryształy i szkodliwe produkty muszą zostać koniecznie wypłukane. Jeśli tusz nie jest dostatecznie odporny na działanie wody lub papier jest zbyt zniszczony, należy, tak jak wyżej wspomniano, zastosować zabiegi restauratorskie stosując „niewielką ilość wody” albo parę wodną.

Wzery współczesnych atramentów

Współczesne atramenty — jak również atramenty żelazowo-galusowe — z powodów narzuconych norm technicznych są łatwe do odróżnienia od starych atramentów. Już po upływie kilku dziesięcioleci pojawiają się na nich silne wżery, które mocno się rozplývają, często z niebieskawą krawędzią.

Przyczyna. Do atramentów współczesnych dodawano substancje hamujące rozwój pleśni, jak i również ułatwiające tworzenie się atramentu, np. kwas solny, kwas karbolowy, wyciąg drzewa kampeżowego, tioindygo (duża zawartość kwasu siarkowego), cukier, miód, syrop. Atramenty w wyniku tych domieszek rozmazują się albo są nieodporne na działanie wody, silnie niszczą papier ze względu na zawartość kwasów i rozplývają się z powstaniem niebieskiej krawędzi.

Konserwacja. Ewentualne zabiegi konserwatorskie, uzależnione od podłoża — począwszy od XX w. stosowano coraz częściej papiery powlekane — nie są jeszcze dostatecznie opracowane. Współczesne atramenty są często wybitnie nieodporne na działanie wody, co wyklucza wszelkie zabiegi z jej udziałem, którą należałoby zastosować ze względu na zawartość skoncentrowanych kwasów. Obecnie nie można polecić żadnej standardowej metody konserwacji, ze względu na rozległość i złożoność szkód oraz bardzo różnorodne podłoża papierowe. Przechowywanie w plastikowych kopertach i w suchym klimacie zdaje się być w obecnej chwili jedynym sensownym sposobem zabezpieczenia.

Analityka

Określenie typu wżerów nie zawsze jest możliwe tylko na podstawie ich obserwacji. Istnieją różne techniki analityczne pozwalające na przeprowadzenie ba-

dań w sposób nie niszczący i umożliwiające wyciągnięcie wniosków z przebiegu powstania wżerów i sposobów ich restauracji. Rozróżnianie typów atramentów i tuszy możliwe jest przy zastosowaniu zestawów filtrów i odpowiednio dobranych rodzajów światła (Bandaßfilter-IR-Reflektographie)³³. Organiczne i nieorganiczne związki chemiczne albo mineralne pozostałości siarczanów można określić przy pomocy dyfrakcji rentgenometrycznej³⁴. Kolejną metodą, nie uszkadzającą badanych obiektów, jest metoda fluorescencji i refleksji z zastosowaniem światłowodów; obecnie jest ona wypróbowywana.

Dwie ważne dla scharakteryzowania wżerów atramentowych reakcje potwierdzające obecności czynników je wywołujących — reakcja na obecność siarczanów i reakcja na obecność miedzi — nie powinny sprawić restauratorom kłopotów. Potrzeba jest do tego odrobina doświadczenia, którą można zdobyć przeprowadzając reakcje porównawcze. Zawsze warto przeprowadzić dwie próby: ślepą oraz potwierdzającą. Jedną z próbką materiału, drugą bez niej. Ślepa próba ma pomóc określić, czy zastosowane odczynniki i materiały są czyste, tzn. wolne od zanieczyszczeń. Następnie należy dodać niewielką ilość określonych substancji, w tym wypadku jony Cu^{2+} albo SO_4^{2-} , aby sprawdzić wrażliwość odczynników. Dopiero potem można przeprowadzać analizę próbek o nieznanym składzie.

Test na obecność miedzi przeprowadzony przy użyciu azotynu potasowo-miedziowo-olowiowego ($\text{K}_2\text{CuPb}(\text{NO}_2)_6$)³⁵

Parę kryształków octanu ołowiu i kilka kryształków azotanu(III) potasu należy położyć obok siebie na szkiełku mikroskopowym i zwilżyć dwiema kroplami demineralizowanej wody. Po paru sekundach dodaje się niewielką ilość badanej substancji. Jeśli badana substancja zawiera miedź, to po 30–60 sek. pojawiają się typowe, czarne romboidalne kryształy. Kryształy te można rozpoznać już przy powiększeniu 20–40 razy, najlepiej na jasnym podłożu. Reakcja jest bardzo czuła i pozwala stwierdzić obecność miedzi już w ilości 10 ng.

Test na siarczany przy użyciu chlorku baru³⁶

Niewielka ilość (ewentualnie jedna kropla badanego ekstraktu) badanej substancji traktowana jest kroplą rozcieńczonego do połowy kwasu solnego (stężony kwas solny zmieszany z wodą demineralizowaną 1:1) zmieszana razem na ciemnej szybie lub na szkiełku

33. R. Fuchs, R. Mrusek, D. Oltrogge, *Spektrale Fenster zur Vergangenheit — Ein neues Reflektographieverfahren zur Untersuchung von Buchmalerei und historischem Schriftgut*, „Naturwissenschaften”, Heilderberg 1995, t. 82, s. 68–79; R. Fuchs, R. Mrusek, *New Methods of Reflectography with Special Filler and Image Processing Techniques: Examination of Materials, Writings and Underdrawings*, (w:) *Optical Technologies in the Humanities*, wyd. D. Dirksen, G. von Ball, „Optics Within Life Sciences”, IV, Berlin 1997, s. 108–118.

34. R. Fuchs, D. Oltrogge, *Neue Untersuchungen an mittelalterlichen Handschriften*, (w:) *Rhythmus und Saisonalität. Kongressakten des 5. Symposiums des Mediävistenverbandes in Göttingen*, P. Dilg, G. Keil, D.-R. Moser (wyd.), Sigmaringen 1995, s. 327–345.

35. G. Jander, E. Blasius, *Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum*, Stuttgart 1984, s. 69.

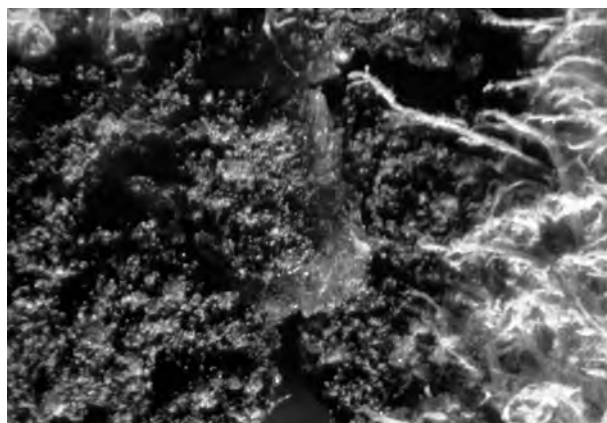
36. Tamże, s. 49.

mikroskopowym na ciemnym tle. Do tego należy dodać 1–2 krople chlorku baru. Przy obecności siarczanów pojawia się białe mętne zabarwienie, powstaje siarczan baru. Reakcja ta jest bardzo czuła³⁷ i pozwala na wykrycie 2 ng SO₄²⁻.

Podsumowanie

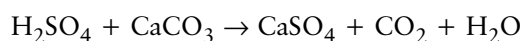
Wżery atramentowe są tak złożonym problemem, jak złożone są poszczególne atramenty i tusze, których używano w ubiegłych stuleciach. Identyfikacja poszczególnych atramentów jest warunkiem koniecznym do sensownej i trwałej konserwacji. Niektóre mechanizmy powstawania uszkodzeń również są bardzo skomplikowane, zrozumiałe jest więc, że ich naprawa nie jest prosta. Dlatego też podjęto próbę ich opisanie. Pozwoli to być może konserwatorom zapobiec powstawaniu nowych uszkodzeń, a już zaistniałe spowolnić, tak aby umożliwić rękopisom dalsze istnienie. Ważny jest przy tym wybór poprawnej metody zapobiegającej rozplątaniu się atramentu i jednocześnie zapobieganie rozprzestrzenieniu się szkodliwych jonów.

Powyższe propozycje dotyczą w pierwszym rzędzie prac z obiektami papierowymi. Pergamin nie znosi traktowania go wodą. Dlatego należy do rękopisów pergaminowych wybrać metody, które pozwolą przeprowadzić prace z ograniczonym zastosowaniem wody. W czasie produkcji pergamin otrzymuje nadmiar kredy, która w przypadku prawdziwych wżerów weszła w reakcję z kwasem siarkowym tworząc gips (il. 17).



17. Białe kryształy gipsu na brązowym atramencie żelazowo-galicyjnym zapisanym na pergaminie. *Epistolarium* z 1520 r., Hildesheim, Dom 67, f. 6v.

17. White gypsum crystals on brown ferrous-gallic ink on parchment. *Epistolary* from 1520, Hildesheim, Dom 67, f. 6v.



(Reakcja wolnego kwasu siarkowego z kredą zawartą na pergaminie do gipsu).

Dlatego też prawdziwe wżery po upływie paru lat nie są na pergaminie aktywne. Test na obecność siarczanów w wodnym roztworze pokaże, czy wolny kwas siarkowy jest jeszcze obecny, tzn. czy istnieje zagrożenie wżerami. Z innymi formami wżerów należy jednak zawsze postępować zgodnie z opisanymi powyżej sposobami.

Tłumaczył Bogusław Radis

Historical Ink and India Ink Pitting. Restoration Problems

This abbreviated version of an article published by the author in 1998 presents the outcome of research on ink pitting, and, more precisely, on the mechanisms and causes of its origin. The author discusses basic methods of the conservation of objects affected by this type of damage.

The studies began with a gathering of prescriptions and the recreation of particular types of ink and India ink,

followed by an analysis of their appearance and damage mechanisms. This is the base of a publication containing numerous new information necessary for restoration. The presented study is the first holistic and exhaustive examination of the composite issue at stake and a presentation of ensuing results.