

**Magyar Képzőművészeti Egyetem
Doktori Iskola**

**XVI-XVII. SZÁZADI FESTETT PAPÍRTÁRGYAK VIZSGÁLATA
ÉS KONZERVÁLÁSUK LEHETŐSÉGEI**

DLA értekezés

Orosz Katalin

2008

Témavezető: Dr. Járó Márta
A történelemtudomány kandidátusa

1. BEVEZETÉS.....	4
2. CÉLKITŰZÉS	5
3. AZ EURÓPAI KÖNYVFESTÉSZET ANYAGAI ÉS TECHNIKÁJA A XVI-XVII. SZÁZADBAN – egykorú források tanulmányozása, és a szakirodalom elemzése.....	7
3.1. A papír, mint alapanyag, és előkezelése a festéshez	7
3.2. A festékek és színezékek összetétele és készítése	12
4. A XVI-XVII. SZÁZADI FESTETT PAPIROK VIZSGÁLATA – lehetőségek és szakirodalmi áttekintés	20
4.1. A papír vizsgálatának módszerei.....	21
4.1.1. A papír kémiai tulajdonságának vizsgálata	22
4.1.2. A papír állapotvizsgálata műszeres analitikai módszerekkel	23
4.2. Színezékek, pigmentek és kötőanyagok vizsgálata	24
4.2.1. Fototechnikai vizsgálati eljárások	25
4.2.2. Mikrokémiai vizsgálatok	28
4.2.3. Mikroszkópos anyagvizsgálat.....	28
4.2.4. Műszeres analitikai vizsgálatok.....	29
5. A VIZSGÁLATI SOR BEMUTATÁSA EGY KONKRÉT KÖNYV SEGÍTSÉGÉVEL	35
5.1. A könyv ismertetése	35
5.2. A tárgy vizsgálata szemrevételezéssel és optikai eszközökkel.....	36
5.2.1. A szemrevételezéssel megállapítható készítése technikai jellemzők	37
5.2.2. A tárgy állapotáról szemrevételezéssel nyerhető információk	42
5.3. A papír anyagának mikroszkópos vizsgálata.....	45
5.4. A nyomdafesték és a festés anyagainak meghatározása különböző vizsgálati módszerek segítségével	46
5.4.1. A nyomdafesték	46
5.4.2. A színezőanyagok és kötőanyagok meghatározása	47
6. AZ ANYAGVIZSGÁLATOK EREDMÉNYEINEK ÖSSZEGZÉSE - a festés módjának és anyagának összehasonlítása a kötetben belül	70
7. A KÁROSODÁSOK LEHETSÉGES OKAI ÉS A BEAVATKOZÁS SZÜKSÉGESSÉGE.....	77
7.1. A papírhordozó károsodásának kémiai háttere.....	77
7.1.1. A cellulóz savas hidrolízise	78
7.1.2. A cellulóz oxidációs lebomlása	78
7.1.3. Különböző fémek szerepe a Fenton reakcióban	80
7.2. A festett rétegek károsodásának kémiai háttere.....	82
7.2.1. A színezőanyagok fakulásának, színváltozásának okai.....	83
7.2.2. A színezőanyagok porlékonyságának, elkenődésének okai	84
7.3. Véletlen baleset.....	86
7.4. Összegzés.....	89
8. A FESTETT PAPIRLAPOK KONZERVÁLÁSÁHOZ ALKALMAS MÓDSZER KIDOLGOZÁSA.....	89
8.1. A papír semlegesítésével, pufferolásával foglalkozó szakirodalom áttekintése....	90
8.1.1. Vizes mosás	90
8.1.2. Savtalanítás szerves oldószeres oldatokkal, illetve diszperzióval	91
8.1.3. Savtalanítás vizes oldatokkal.....	92

8.2. A színes anyagok rögzítésének lehetőségei a szakirodalmi áttekintés és saját tapasztalataim alapján.....	94
8.2.1. A fixálás szükségességének mérlegelése.....	94
8.2.2. A fixálás általános szabályai.....	95
8.2.3. Fehérje és szénhidrát alapú fixálóanyagok tulajdonságai és használata.....	96
8.2.4. Cellulóz-éterek tulajdonságainak összehasonlítása.....	97
8.2.5. Egyéb szintetikus fixálóanyagok tulajdonságai.....	98
8.2.6. Összegzés.....	99
8.3. A vas- és rézionok megkötésének lehetőségei és problémái (a kapcsolódó szakirodalom kritikai elemzése).....	99
8.3.1. A vasionok megkötésének lehetőségei.....	100
8.3.2. Rézionok megkötésének lehetőségei.....	101
8.4. Konzerválási kísérletek.....	105
8.4.1. Kísérletek a papír nedves kezelésére és a színes anyagok fixálására.....	108
8.4.2. A benzotriazol hatásának vizsgálata vas- és réztartalmú tintákon és festékeken.....	111
8.4.3. A benzotriazol hatása szerves pigmentekre és színezékekre.....	116
8.4.4. A benzotriazol és kalcium-fitátos kezelés kombinálása.....	121
8.5. A konzerválási kísérletek tapasztalatainak összefoglalása.....	122
9. A MUNKA EREDMÉNYEINEK ÖSSZEGZÉSE.....	124
10. MESTERMUNKA: Festett papírtárgyak vizsgálati protokolljának kidolgozása (vázlat).....	127
10.1. Bevezetés.....	127
10.2. Mintavétel nélkül végezhető alapvető, bevezető vizsgálatok.....	127
10.3. Mikroanalitikai és kémiai vizsgálatok.....	128
10.4. A tárgyat alkotó anyagok optikai tulajdonságainak vizsgálata.....	128
10.5. A hordozó anyagának meghatározása.....	129
10.6. Műszeres analitikai vizsgálatok.....	129
10.7. A vizsgálatok eredményeinek összegzése.....	131
11. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS.....	132
12. ÁBRAJEGYZÉK.....	133
13. IRODALOMJEGYZÉK.....	135
14. MELLÉKLETEK.....	142

1. BEVEZETÉS

A humanizmus kialakulása magával hozta a különböző tudományágak rohamos fejlődését, amely a tudást és az írásbeliséget szélesebb néprétegek számára tette elérhetővé, kihozva azt a kolostorok falai közül. Az írás és olvasás tudománya nem volt többé papi kiváltság, a kismanesek és módosabb polgárok gyermekei egyre nagyobb számban tanultak egyetemeken és szereztek jártasságot különböző tudományágakban. Ezt nagyban segítette a könyvnyomtatás feltalálása és elterjedése. Mindezeknek köszönhetően egyre több nyomtatott munka, és nem csupán tudományos leírások, hanem vallásos irodalom, füveskönyvek, kalendáriumok, térképek, krónikák, metszetek stb. látott napvilágot. Bár a papírkészítés már a XIII. században megjelent Európában és kezdett terjedni a papír használata, a XV. századi nyomtatványok mintegy felét még pergamenre nyomtatták. A könyvnyomtatás elterjedésével azonban a pergamen használata visszaszorult, csak különlegesen díszes, értékes munkákat (pl. bizonyos térképek) nyomtattak rá, ugyanakkor a papír egyeduralmává vált. Ennek technikai okai is voltak, mivel a vékonyabb, rugalmasabb papírra könnyebben lehetett nyomtatni, és a nyomás előtti nedvesítés sem okozott benne olyan deformációt, mint a pergamenben. A papírkészítés technológiája egészen a XVIII. század közepéig szinte egyáltalán nem változott, csak rongyalapanyagot használtak és nagyon kevés adalékanyagot keverték hozzá. Az egyetlen jelentősebb technológiai változás ez időben a rostok zúzásának gépesítése volt a Hollandi őrlő alkalmazásával (1650), amely a papír kémiai összetételét nem befolyásolta, csak a rostokat rövidítette meg kissé és a készítés folyamatát gyorsította. A nyomtatáshoz egy, legfeljebb két színt használtak (fekete, piros), és a nyomtatott könyvekben szereplő metszeteket, valamint a térképeket kézzel színezték ki. Ehhez szerves és szervetlen pigmenteket egyaránt használtak. Ilyen, a XV-XIX. században készült, kézzel kifestett nyomtatott könyvek, atlaszok, metszetek nagy számban találhatók a közgyűjteményekben és magántulajdonban egyaránt. Tapasztalataink szerint ezeknek a színezett, festett tárgyaknak az állapota sokszor jelentős különbségeket mutat. Gyakran előfordul, hogy egy kötetben belül egyaránt megfigyelhetők kitűnő állapotban lévő és kémiaiilag károsodott oldalak. Felmerül a kérdés, hogy mi okozhatja ezt az állapotbeli különbséget. A festett tárgyak károsodásában szerepet játszhatnak a papír, a nyomdafesték, a színes anyagok és

adalékanyagok, ezért ezeket, illetve ezek kölcsönhatását kell megvizsgálni. A XVIII. század második felétől alkalmazták a papír klóros fehéritését, ami részben magyarázatot adhat a károsodásra, valamint az egyre nagyobb papírigény a gyártási folyamat felgyorsítását igényelte, amelyhez kémiai adalékanyagokat használtak. Ezenkívül egyéb alapanyagokkal is kísérleteztek, pl. szalmát és faanyagot is keverték a rongyhoz. Ezek gyengítették a papír mechanikai és kémiai tulajdonságait, ami magyarázatul szolgálhat a tapasztalt károsodásokra. Ez azonban nem ad választ a XVI-XVII. századi kézzel festett papírtárgyak jelentős állapotbeli különbségére, amellyel restaurátorként gyakran szembesülünk. A sikeres konzerváláshoz és restauráláshoz rendkívül fontos ismerni a tárgyban végbemenő folyamatokat, illetve a károsodás okait. Mindezekhez a nemzetközi szakirodalom csak szigetszerűen elkülönülő információkat nyújt, egy-egy kérdéskörrel (mint pl. a fémek szerepével a cellulóz károsodásában) behatóan foglalkoznak kutatók, azonban sok még a feltáratlan terület. Az eddig megszerzett tudás szintézisére és a lehetséges okok minél szélesebb körű megismerésére van szükség ahhoz, hogy ezeket a tárgyakat megnyugtató módon kezeljük. Ezért választottam kutatásom tárgyául a XVI-XVII. században készült nyomtatott, festett dokumentumok vizsgálatát.

2. CÉLKITŰZÉS

A festett papírtárgyak anyagaiból, készítéstechnikai jellegzetességeiből, károsodásuk típusából és mértékéből sok információt nyerhetünk a tárgy történetére, tulajdonosára, készítőjére, a készítés helyére, valamint a kor szokásaira vonatkozóan. Ezeknek az információknak azonban csak akkor jutunk birtokába, ha széles körű ismeretekkel rendelkezünk a tárgyalta két évszázadban használt anyagokról és beavatkozásokról, valamint megfelelő vizsgálati módszerekkel „kifaggatjuk” a tárgyat. Az így nyert ismeretek alapján határozhatjuk meg a tárgy és a restaurátor számára egyaránt legmegfelelőbb és egyben biztonságos konzerváló kezelést.

A restaurálást támogató nemzetközi háttérkutatások óriási lépésekkel haladnak előre, amelyek eredményeit rendszeresen publikálják. Azonban sajnálatos módon a magyarországi restaurátorok számára ezek az anyagok magyar nyelven szinte egyáltalán nem elérhetőek. Ugyanakkor azt is meg kell jegyezni, hogy tudomásom szerint hazánkban nem folynak a restaurálást támogató alapkutatások, illetve ilyen publikációval az elmúlt években végzett széles körű kutatásaim során nem találkoztam. Mindezek

komolyan megnehezítik a hazai restaurátorszakma folyamatos megújulását. Ezek a tapasztalatok sarkalltak arra, hogy behatóan foglalkozzam a festett papírtárgyak készítése technikájával és vizsgálatával, valamint a legújabb konzerválási módszerekkel.

- Dolgozatom célja tehát, hogy a festett, színezett papírtárgyak **készítéstechnikai jellemzőit** ismertessem az eredeti források és a kortárs szakirodalom alapján, beleértve a korabeli, eddig magyarul még nem közölt receptek és leírások közlését, valamint eredeti tárgyak vizsgálatából nyert információk összegzését a papír és a festékrétegek készítésére vonatkozóan.

- Célom továbbá egy protokoll kidolgozása a festett papírtárgyak **készítéstechnikai és állapotvizsgálatára**. A hordozóra felvitt színes anyagok pergése, porlékonysága, elkenődése vagy oldódása, a felületükön kicsapódó lepedék megjelenése, illetve a színek kifakulása és tónus- vagy akár színváltozása tapasztalataim szerint gyakori probléma. Ezek a jelenségek rávilágítanak a tárgyalt korban alkalmazott színezékek, festékek összetétele ismeretének fontosságára, amelyek meghatározása az eredményes konzerválás érdekében szükséges. Számos vizsgálati eljárás áll a szakemberek rendelkezésére, amelyek közül az adott tárgy esetében a legmegfelelőbbek kiválasztása a restaurátor feladata. Ehhez kívánok segítséget nyújtani. Konkrét példákkal illusztrálom, hogy mely vizsgálati módszerekkel, illetve vizsgálati sorokkal milyen információ nyerhető a tárgyról, valamint hogy milyen ismeretekkel kell a restaurátornak rendelkeznie a vizsgálat sikeressége érdekében.

- Célul tűztem ki ezen túl a kor festett papírtárgyainak **konzerválására** ma rendelkezésre álló **módszerek** és anyagok vizsgálatát, a nemzetközi kutatási eredmények összefoglalását és közreadását magyarul, valamint újabb lehetőségek kidolgozását, különös tekintettel a fémtartalmú pigmentek okozta károsodás kezelésére.

A vázolt célok eléréséhez egy XVI. századi nyomtatott, majd kézzel kifestett könyvet hívtam segítségül, Georgius Agricola „De re metallica” című kötetét, amely a Magyar Országos Levéltár tulajdonában van. Azért választottam ezt a könyvet, mert sokféle színes anyagot, festésmódot és károsodást lehetett megfigyelni benne, valamint a kötet eleje és vége között szembetűnő különbség mutatkozik mind a festés színvilágában, mind a lapok állapotában. A kötet tehát alkalmas volt a készítéstechnikai és állapotvizsgálatok széles körének illusztrálására.

3. AZ EURÓPAI KÖNYVFESTÉSZET ANYAGAI ÉS TECHNIKÁJA

A XVI-XVII. SZÁZADBAN – egykorú források tanulmányozása, és a szakirodalom elemzése

Egy festett papír vizsgálatának első, igen fontos lépése a felhasznált anyagok megismerése. A papír és a festés azonosítása nemcsak a készítőtechnika leírásához szükséges, hanem a károsodások okainak feltárásához, a konzerválási módszerek kiválasztásához és a beavatkozások megtervezéséhez is elengedhetetlen. Az alábbi fejezetben röviden ismertetem a papír készítéséhez Európában a XVI-XVII. században alkalmazott anyagokat és technológiát, továbbá a könyvek festéséhez használt festékek, színezékek alap- és segédanyagait, valamint előállításuk módját. Mivel a papírkészítés folyamata és anyagai, eszközei jól ismertek a szakemberek előtt, a folyamat felvázolása mellett főként a papír minőségét és a későbbi festést befolyásoló tényezőkre helyezem a hangsúlyt. Ezután a könyvfestészettel és festékkészítéssel foglalkozó korabeli források adatait és leírásait, valamint a festett papír vizsgálatával foglalkozó szakirodalom legfontosabb eredményeit ismertetem. Dolgozatomban a XVI-XVII. századi tárgyak vizsgálatát tárgyalom, ebben a fejezetben azonban szükségesnek tartottam későbbi, a tárgy minőségét befolyásoló technikai újításokra is utalni.

3.1. A papír, mint alapanyag, és előkezelése a festéshez

A papírkészítés alapanyaga Európában a XIII-XVI. században kizárólag len- és kenderrostokból készült rongy volt. Collings és Milner kutatásai szerint pamutrost először bizonyíthatóan Itáliában jelent meg a papírban, 1580-ban. (Collings, Milner, 1990) Ettől kezdve azonban mindhárom rostanyag megtalálható, bár Hunter szerint világos színe miatt a lenrostot kedvelték leginkább. A különböző minőségű rongyokat válogatták, majd vízben, illetve mésztejben „állasztották”, hogy a rostokat előkészítsék. Az áztatás ideje függött a rongyok minőségétől és a papírmalom forgalmától, a felvásárolt rongyok mennyiségétől. A jobb papírmalmokban minőségük szerint is elkülönítették a rongyokat az áztatás és a további előkészítés idejére, különben a finomabb, kisebb rostok elvesztek volna a vizes kezelések során. A kisebb malmokban a rongyot mésztej alkalmazása nélkül az anyagszekrényben egymásra rétegezve vízben rothasztották, erjesztették. A kisebb mennyiségű rongy ugyanis az erjedés során kevésbé

melegedett fel, a folyamat könnyebben ellenőrizhető volt. Ha kis penésztelepek jelentek meg a rongykupac felületén, akkor a papírkészítő tudta, hogy az erjesztési folyamat rendben végbement, miközben a rongyok enyhe krémszint nyertek. A meszes kezelés fehérebb rongyalapanyagot eredményezett, de a csak erjesztéssel előkészített rongyokból erősebb, tartósabb papírt lehetett készíteni, mert a rostokat nem károsította az erős lúg.¹ Az erjesztést mosás és darabolás követte, majd a zúzás folyamatát kellett elvégezni, amely során a rostokat elválasztották egymástól, kialakítva így a papírpép alapanyagát. A zúzást fából készült, kézi, illetve vízi meghajtású zúzómalommal végezték. A XVII. században a zúzómalmot finomították, durvább és finomabb zúzás elvégzésére alkalmas egységeket alakítva ki benne. A rongyokat előbb egy olyan fakalapács alá tették, amelynek felületéből vas tüskék vagy fogak álltak ki, ez tovább darabolta a rongyot, közben vizet áramoltattak keresztül a zúzóművön, hogy a szennyeződések kiöblítsék. Ezután egy kisebb második, majd végül egy harmadik, sima felületű fakalapács alá kerültek a rostok. Ez a technológia jó minőségű, hosszú rostokat eredményezett. (*Hunter, 1978, pp. 154-157.*) A Hollandi őrlőt feltehetően 1650-től kezdték használni, ami már némileg rövidítette a rostokat, de nem okozott számottevő gyengülést, viszont a munkafolyamatot könnyebbé és sokkal gyorsabbá tette. (*Collings, Milner, 1990*)

A XVI-XVII. században Európában merített papírok színben és vastagságban nagyon változatosak voltak. A lapok színe a „törtfehér” tónustól a drapp, halványbarna vagy sötét szürke színig változott. Ez akár egy könyvön belül is megfigyelhető, hiszen a nyomda néha csak több papírmalomból tudta megvásárolni a könyv kinyomtatásához szükséges papírmennyiséget. A papír színe függött a rongyalapanyag színétől és tisztaságától, valamint a papírkészítéshez használt víz (többnyire folyóvíz) tisztaságától. (*Hunter, 1978, p. 225.*) A cellulózrostokat a XVII. századtól kezdték fehéríteni, eleinte fahamu lúgos oldatával, ami csak a cellulózlánc utolsó egységeit képes leszakítani, így kevésbé károsítja a rostokat. A rostokat sokkal erőteljesebben károsító klóros fehérítést csak 1788-ban alkalmazata először James Watt Skóciában. (*Collings, Milner, 1990*) A pépből a lapképzés merítőszita segítségével történt, ami két részből állt: a szitából és a fedőből. A keskeny keményfa keretre feszített szita a rövidebb oldallal párhuzamosan 15-40 mm-enként rögzített merevítőkből, valamint az erre merőlegesen futó bordákból készült. A

¹ Emiatt a káros hatás miatt, a XVIII. században, Franciaországban pl. betiltották a rongy alapanyag meszezését.

merevítők és bordák együttesét bordázatnak nevezték, anyaguk bronzhuzal volt. A bordázatra erősítették a 0,5-1,5 mm vastag rézhuzalból hajlított formát, ami a vízjelet (filigrán) adta azáltal, hogy kiemelkedett a szitából, így felületén vékonyabb lett a papír. A szitára ráhelyezhető fedő tulajdonképpen egy fakeret volt, mely megakadályozta a vizes pép lecsurgását a szita felületéről merítés közben.² A lapképzés után a fedőt eltávolították és a lapot nemezlapra nyomva leválasztották a szitáról, majd víztelenítették. A szitákat párban használták, méretük 340 x 440 és 570 x 750 mm között változott. A víztelenítést a XIV. század végétől csavarsajtóval végezték, majd jól szellőző helyen (általában a malom padlásán) több lapot összefogva, T alakú akasztóléccel köteleken szétteregtetve szárították. (Kastaly *et al.*, 1991, p. 14.)

A papírt préselés és szárítás után 24-30°C-os hőmérsékletű, híg állati enyvoldatba merítve enyvezték azért, hogy írni lehessen rá, ne fusson szét a rostokon a tinta. A XVI. században az enyvet többnyire a papírmalmokban maguk a papírmerítők készítették bőr- vagy pergamendarabkákból. Az apróra vagdalt bőrt 24 órán keresztül lassú tűzön főzték, majd átszűrték, és esetleg adalékanyagokat adtak hozzá. (Kolbe, 2004) A nyomtatáshoz, mivel sűrű, pasztózus festéket használtak, nem vagy csak minimális mértékben volt szükség enyvezésre. Ennek ellenére a legtöbb könyv lapjai többé-kevésbé enyvezettek, és csak ritkán találkozunk teljesen enyveztelen papírra nyomtatott könyvvel. Hunter több mint 100 inkunábulum³ vizsgálata alapján megállapította, hogy nem volt a papírmalmoknak egységes szabályzata az enyvezés mértékét illetően. A lapok tekintélyes része erősen enyvezett volt, másokat közepesen, míg egy kis hányadukat egyáltalán nem enyvezték. (Hunter, 1978, p. 194.)

Az enyvezés során a legfontosabb adalékanyag a timsó (kálium-alumínium-szulfát, $KAl(SO_4)_2$) volt, ami elősegítette az enyv kötődését a rostokhoz, keményebbé tette a lap felületét, védve azt a karcólástól, valamint megakadályozta, hogy az enyvezés utáni préseléskor összetapadjanak a lapok. A timsós enyv száradás után vízzel szemben ellenállóvá vált, az így enyvezett papírra szebben lehetett festeni, mert nem hullámosodott meg a nedvességtől. A timsós víz (erősen savas kémhatása miatt) elpusztította a mikroorganizmusokat, ezt a tulajdonságát is kihasználták, a

² A név minden bizonnyal a német „Deckel” vagy a holland „dekfel” szóból származik, melyek jelentése fedő. (Hunter, 1978, p. 119.)

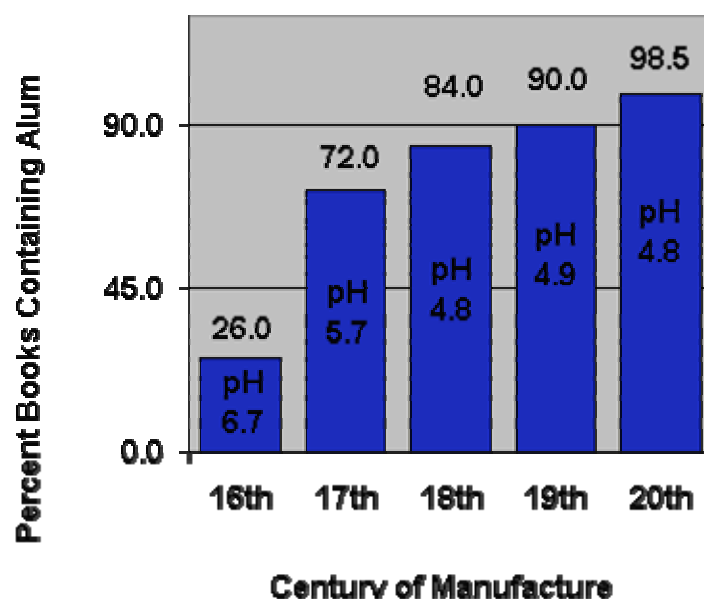
³ Ősnyomtatvány, vagyis 1501 előtt nyomtatott könyv.

papírmalomban esetleg megpenészedett lapokat átkenték vele, így azok használhatóvá váltak. (Kolbe, 2004) Timsót a XVI. században már bizonyíthatóan bányásztak Itáliában, Francia- és Németországban, valamint Angliában is, használata különböző célokra elterjedt volt. A mi szempontunkból azért érdekes, mert vizes oldata erősen savas, a sav pedig képes feldarabolni a cellulózláncot, vagyis gyengíti a papírt. (A folyamat leírását lásd a 6.1.2 fejezetben.) Brückle szerint a timsó megjelenése a papírenyvezésben pontosan nem behatárolható, valamikor a XIV. században történhetett. Mindenesetre a timsó jelenlétét kimutatták már XV. századi papírban. A XVI. században pedig a vízfestéshez előkészített papírok kezelésének része volt a timsós vízbe merítés. (Brückle, 1992) A feltehetően a XVII. században írt Padovai kézirat⁴ szerzője is ajánlja a lap átkenését festés előtt timsós vízzel, mert az megakadályozza, hogy a papír beszívja a festékből a nedvességet. (Merrifield, 1999, p. 662.) Brückle említi, hogy Samuel Zimmermann 1579-es keltezésű receptkönyvében⁵ is ajánlja ezt a kezelést. Mindebből pedig arra a következtetésre jut, hogy feltehetően eleinte az enyvezés és a timsós vizes kezelés egymás után, külön eljárásban történt, és nem kentek át timsós vízzel minden lapot. (Brückle, 1992) Az eljárás különösen az atlaszok kifestésénél lehetett gyakori, hiszen ott nagy felületeket színezték vízfestékekkel, ami a papír előkezelése nélkül a lap hullámosodását okozta volna. Több szakember is foglalkozott a festett atlaszok károsodásával. Vizsgálati eredményeik igazolják a lapok timsós előkezelését. (Blank et al., 1984, Carlson, 1997) Azt megállapíthatjuk, hogy a timsó használata a papír enyvezésekor a XVII. században egyre elterjedtebbé vált, majd fokozatosan nőtt a kezelt papírok aránya. Feltehetően a timsó/enyv aránya is változott, mert Brückle kimutatása szerint a kezelt lapok kémhatása egyre savasabbá vált a következő évszázadokban. (Brückle, 1993) Az 1. ábrán látható grafikont a szerző idézett cikkéből vettem át, a függőleges tengelyen látható, hogy a vizsgált könyvek hány százalékában tudtak timsót kimutatni. A pH-értékek a vizsgált kötetek pH-jának átlagai. Kolbe kutatása szerint az enyvoldathoz néhol fehér vitriolt (cink-szulfát, ZnSO₄) vagy kék vitriolt (réz-szulfát,

⁴ Mary P. Merrifield közli az ún. Padovai kézirat szövegét, mely 992 számozott papírlapból áll. Nevét onnét kapta, hogy a Padovai Egyetemi Könyvtárban őrzik. A szerzője és a keletkezés dátuma ismeretlen, de a kézírás és a benne közölt pigmentek alapján Merrifield a XVI. század végére vagy a XVII. századra teszi keletkezésének idejét. Szerinte Velencében írták a kéziratot. (Merrifield, 1999. p. 662.)

⁵ Zimmermann, Samuel: Von Gehaimnuß verborgner Künsten. Ingolstadt, 1579.

CuSO₄)⁶ is adtak, amelyekről azt gondolták, hogy növelik a timsó pozitív hatását, pl. fertőtlenítő hatásuk miatt. Később észrevették, hogy ezek az anyagok sárgítják, barnítják a papírt és reakcióba lépnek a tintával, egyfajta „fekete port” képezve. (Kolbe, 2004) A megfigyelt sárgulás, barnulás hátterében a cellulóz oxidációs lebomlása áll, amelyet a fém-szulfátok elősegítenek, különösen nedves közegben. A színváltozás a cellulózláncon keletkezett kromofór csoportoknak köszönhető. (A folyamatot részletesen ismertetem a 6.1.2 fejezetben.)



1. ábra. A papír timsó tartalmának növekedése és pH-jának csökkenése a XVI-XX. századig⁷

A papírkészítés utolsó fázisa a simítás volt. A simítást a XVIII. századig főként kézzel végezték sima felületű kővel (pl. achátkővel), körkörös mozdulatokkal, de 1541-től sulykot is használtak.⁸ Ugyanekkor (1540-től) kezdtek vízzel meghajtott nagyméretű fakalapácsot alkalmazni a simításhoz, ami egyszerre nagy felületen ütötte, tömörítette a papírt, ezért egyenletesebb felületet eredményezett, mint a kézi simítás. (Hunter, 1978, p. 194-199.)

⁶ Kolbe zöld vitriolként említi a réz-szulfátot, ami feltehetően tévedés, hiszen a réz-szulfát kék színű kristályos anyag, a vas-szulfát kristályok színe zöld, ezért a vas-szulfátot nevezték régen zöld vitriolnak. Azonban mindkét fém, tehát mind a vas, mind a réz ionjai elősegítik a cellulóz oxidációs lebomlását.

⁷ A függőleges tengelyen a timsót tartalmazó kötetek aránya szerepel százalékban, a vízszintes tengelyen a készítés ideje évszázadok szerint a XVI-XX. századig.

⁸ Nemes Takách László szóbeli közlése.

3.2. A festékek és színezékek összetétele és készítése

Munkám egyik hangsúlyos eleme a XVI-XVII. században használt festékek, színezékek összetételének kutatása és leírása eredeti források és szakirodalmi adatok, valamint saját vizsgálataim, kísérleteim eredményei alapján, mivel ezek az adatok nélkülözhetetlen segítséget nyújtanak a vizsgálatok eredményeinek kiértékelésében és ezáltal a konzerválás megtervezésében. Ebben a fejezetben részletesebben foglalkozom a könyvek festéséhez használt szerves színezékek és festékek készítésével, mert a XV-XVIII. századi recepteket és eljárásokat tudomásom szerint magyarul még nem publikálták. A Képzőművészeti Egyetem több restaurátorhallgatója tárgyalta diplomamunkájában a különböző szerves és szervetlen színezékek és pigmentek készítését és vizsgálatát. Vihart Anna foglalkozott a szerves kék és zöld pigmentek, Petrik Tímea pedig a vörös és sárga pigmentek készítésével és mikroszkópos azonosításával, azonban munkáikban a táblaképeken alkalmazott pigmentek és lakkok készítésére koncentráltak. (Vihart, 2005, Petrik, 2005) Erdélyi Gabriella a szerves pigmentek egy részét ismertette, de elsősorban a nagyműszeres vizsgálatokkal foglalkozott. (Erdélyi, 1997) Czinege András pedig a festett fatárgyakon található lüszter rétegek összetételét tárgyalta. (Czinege, 1999) Galambos Éva a szervetlen kék, zöld és vörös, Károlyi Anna a szervetlen fehér, sárga és barna pigmentekkel foglalkozott. (Galambos, 2001, Károlyi, 2003)

Az alábbiakban főként Mary P. Merrifield „Medieval and Renaissance treatises on the arts of painting”⁹ című munkájára támaszkodom, melyben a szerző XV-XVIII. századi kéziratokat közöl az eredeti nyelven és angolra fordítva. Természetesen ezekben a kéziratokban megjelennek korábbi szerzők (pl. Cennini, Theophilus) által közölt receptek, leírások is. Számunkra különösen érdekesek a növényekből készített „festőlevek”, amelyek tulajdonképpen többnyire színezékek, valamint a szerves és szervetlen alkotókat (olykor pigmenteket is) tartalmazó színezőanyagok és festékek, hiszen ezeket gyakran használták papírtárgyak díszítéséhez, metszetek, ábrák kifestéséhez. Ezenkívül bevettem az összeállításba a Theophilus és Cennini által közölt, kifejezetten könyvhöz ajánlott festékeket, valamint az ún. Göttingeni modellkönyv¹⁰

⁹ Középkori és reneszánsz tanulmányok a festés művészetéről

¹⁰ A Göttingeni modellkönyv a XV. század közepén keletkezett, íróját nem ismerjük, de német kolostorhoz köthető, feltételezések szerint kifejezetten korai nyomtatott könyvek illusztrálásához írták. Összesen tizenkét főlíót tartalmaz, amelyeken lépésről lépésre leírja és illusztrálja, hogyan kell elkészíteni a festékeket a könyvek illusztrálásához, és hogyan kell bizonyos díszítőmotívumokat

adatait is. Végül pedig közlöm az általam ismert, a festett papír vizsgálatával foglalkozó kortárs szakirodalom eredményeit is.

A tárgyakon megjelenő színes rétegek jellemzésére általánosan a pigment, színezék, festék fogalmakat használják a következő értelemben:

Pigment: olyan színes vegyület, amiben nincs a hordozó anyagával kémiai kötés kialakítására képes csoport, fizikailag köt a hordozóhoz. Eredete szerint beszélhetünk szerves és szervetlen pigmentekről. Amennyiben szerves színezéket (pl. növények levét) szubsztrátumra csapatják vagy csapadékot képeznek belőle, akkor pigment keletkezik.

Színezék: olyan színes anyag, amely a hordozó teljes keresztmetszetén áthatol, kémiaiilag kötődik a rostokhoz, tehát önmagában képes tartós kötést létrehozni.

Festék: kötőanyaggal és festőközeggel (oldószer, hígítószer) elkevert pigment. A festék nagy része a papír felületén marad, nem szívódik mélyen a rostokba, fizikailag kötődik a papír felületéhez.

A korabeli források receptjei, leírásai alapján sokszor nehéz pontosan meghatározni a színes anyag típusát, hiszen a növényekből kinyert léhez különböző adalékanyagokat és kötőanyagot is kevertek. A keletkező színes anyag sok esetben áttetsző színes lé, amit színes „víz”-ként említenek a források, és ami több-kevesebb kötőanyagot is tartalmaz. Gyakran alkalmazott terminológia a tinta is, amit olyan színes vizes oldatok elnevezésére használnak, amelyeket kifejezetten írásra alkalmaztak, bár összetételük sok esetben nem vagy nem nagyon tér el a színes vizekétől. A papírra felfestett színes anyagokról nem lehet ránézésre megállapítani azok típusát, hiszen a papír – porózus anyag lévén – magába szívja a híg oldatokat, és azok képesek a rostokba hatolva ott tartósan megmaradni erős kémiai kötések nélkül is. Ezért én a receptek és a használt eljárások leírásakor az eredeti színes víz és tinta elnevezéseket használom, a papírra festett színes anyagok esetében pedig többnyire a színezőanyag elnevezést alkalmazom.

A nyomtatás megjelenésével és a papír használatának elterjedésével a festés anyagai és módja jelentősen megváltozott. A viszonylag vékony, rugalmas papír esetében már nem törekedtek a textúra elfedésére, mint korábban a pergamen festésekor, ezért általában nem használtak vastag alapozóréteget (pl. krétát). Különösen igaz ez a nyomtatott

festeni. Gutenberg által nyomott több bibliát bizonyíthatóan e könyv előírásai alapján illusztráltak. www.gutenbergdigital.de/gudi/eframes/index.htm (2008. 10. 25.)

metszetek kifestésére, hiszen nem volt cél a nyomtatott vonalak eltakarása. Festés előtt az enyvezést helyileg is végezheték, tehát pl. csak a metszet területén (a szövegben nem), ha nem találta a festő elegendően enyvezettnek a papírt. Más előkezelésre a festéshez nem volt szükség.

A XVI. században egyaránt használtak ásványi, növényi és állati eredetű pigmenteket, színezékeket és lakkokat. Többségüket már az ókorban, illetve a középkorban is alkalmazták textil vagy bőr színezésére, festésére. A legkönnyebben előállíthatók a növényi színezékek voltak. Különböző növényi részekből (virág, termés, szár, kéreg, gyökér) többnyire főzéssel, erjesztéssel nyerték ki a színanyagot. Ehhez savas vagy lúgos közeget teremtettek, mert az oldat pH-ja befolyásolta a színt és annak telítettségét. A savanyításhoz timsót, borkövet¹¹, ecetet vagy citromlét adtak a növényből kinyert léhez, illetve ezekkel együtt zúzták össze a növényi részt. Sok leírás ajánlja a színes anyag oldását borban, majd az oldat pihentetését, érlelését. Ezalatt a levegőn megtörténik a bor ecetesedése, tehát az oldat savassá válik. Lúgosításhoz általában fahamuból nyert hamuzsirt¹² vagy vizeletet használtak. (Merrifield, 1999)

Az alábbiakban Merrifield kötetében található, a papír festéséhez ajánlott növényeket írom le, a konkrét receptek leírása az 1. MELLÉKLET-ben olvasható. A növények és állatok könnyebb és pontosabb beazonosítása érdekében zárójelben közlöm azok latin nevét is. Ahol más forrást használtam, ott azt külön megadom.

SZERVES SZÍNEZÉKEK ÉS TINTÁK

A sárga szín előállításához leggyakrabban a festő rekettye (*Genista tinctoria* L.), festő pipitér (*Anthemis tinctoria* L.), festőrezeda (*Reseda luteola*), kerti ruta (*Ruta graveolens*) és a sáfrányos szeklice vagy parasztsáfrány (*Carthamus tinctorius* L.)¹³ virágait, a valódi sáfrány (*Crocus sativus* L.) bibeszálait, valamint a varjútövis vagy kutyabenge (*Rhamnus cathartica* L.) éretlen bogyóit használták. A virágokat vízben, borban vagy ecetben áztatták és főzték, majd az oldatot, ha szükséges volt, általában timsóval savanyították és szűrték.

Vörös színt a festőbuzér (*Rubia tinctorum* L.) gyökeréből vagy a vörösfák, mint pl. a brazilfa (*Caesalpinia braziliensis* L.), a pernambukfa (*Caesalpinia christa* L.) kéreg alatti

¹¹ kálium-tartarát

¹² kálium-karbonát

¹³ A virágból egy bonyolultabb lúgos kezeléssel vörös festékanyagot is előállítottak.

háncsából timsóval, valamint a szantálfa (*Pterocarpus santalinus* L.) gesztjéből oldottak ki. Egy receptben megjelenik a disznópázsit (*Poligonum aviculare*) gyökere is, ami lúggal főzve vörös oldatot ad.

Jellegzetes, szép vörös szín a kármin, amelynek előállításához a tölgyféléken élő pajzstetű (*Kermes vermilio* Plach, és *Kermococcus illicis* L.) nőtényéből vonták ki a színanyagot. 1492-ben felváltotta ezt a koseniltetű (*Dactylopius coccus* L. Costa), ami egy mexikói kaktuszokon élősködő pajzstetű faj. A kármin akvarell technikában is használható, tehát papíron is kedvelt színanyag volt. (*Petrik, 2005*)

Kék színt festő csülleng (*Isatis tinctoria* Kit.), ibolya (*Viola odorata* L.), kikerics (*Colchicum autumnale* L.), vagy búzavirág (*Centaurea cyanus*) virágaiból és az *Indigofera* nemzetséghez tartozó többféle növényből nyert lével (indigó) készítettek.

Lila színt állítottak elő a festőkroton (*Croton tinctorium*) levének lúgos főzésével, ez volt az ún. „folium”.

Rózsaszín készítéséhez brazilfa (*Caesalpinia braziliensis* L.) forgácsát lúgban főzték, valamint a borostyán (*Hedera helix*) megsértett ágából kifolyó nedvet kezelték timsóval.

Zöld színt kék virágú nőszirm virágából (*Iris germanica* vagy *florentina*)¹⁴, petrezselyem (*Petroselinum crispum*) leveléből vagy a fekete csucor (*Solanum nigrum*) leveléből nyertek lúgos közegben. Kedvelték a festők a könyvek kifestéséhez az ún. nedvzöldet is, amit a már említett bengéfélék (*Rhamnus* sp.) érett bogyóiból készítettek timsóval főzve, vagy a harangláb (*Aquilegia vulgaris* L.), illetve a galambvirág (*Isopyrum thalictroides*) virágából kipréselt lé besűrítésével nyertek. A nedvzöld önmagában, kötőanyag nélkül is használható papírra kenve, mert besűrítve kissé ragacsos, nyálkás anyag. (Előállítását és tulajdonságait Vihart Anna dolgozatában részletesen ismerteti. *Vihart, 2005*) Ezen kívül Peter de S. Audemar (feltehetően Észak-Franciaországban a XIII. század végén vagy a XIV. század elején keletkezett művében) leírja egy zöld tinta receptjét is, melyhez lonc (*Lonicera caprifolium* L.) érett és

¹⁴ Megjegyzendő, hogy Merrifield következetesen kék vagy lila virágú liliomot ír a zöld szín előállításához, ez azonban feltehetően téves szóhasználat, hiszen más forrás a nőszirm virágát említi, valamint tudomásom szerint nem létezett lila virágú liliom. A népnyelvben azonban ma is használják még a lila nőszirm megnevezéseként a kék liliom kifejezést. A nőszirm rendszertanilag sokáig a liliomok családjába tartozott, mára azonban az Iridaceae, nőszirmfélék családjába sorolták.

mozsárban összezúzott bogyóit óvatosan forralja borban, majd vasrozsdát ad hozzá. (Merrifield, 1999, p. 158/199.)

Fekete színt az égerfa (*Alnus glutinosa*) termésének és a kökénybokor (*Prunus spinosa*) kergének vízben, illetve borban történő főzésével, majd esetleg korom hozzáadásával készítették. Szintén gyakori volt a fekete tinták készítése, ami ugyancsak csersav tartalmú növényi részek (cserszömörce levél, tölgy-, fenyő- vagy szilfakéreg és gubacs) vízben, illetve ecetben történő forralásával és vastartalmú anyag, mint pl. vasvitriol (vas-szulfát), rozsdás vasdarabok vagy a kések fenéséhez használt csiszolókö (feltehetően vastartalmú) pora hozzáadásával történt. Ehhez is adhattak kormot, hogy sötétítsék a színét. Tinták esetében mindig valamilyen mézgát (arabgumit vagy gyümölcsfák mézgáját) használtak kötőanyagként, ami ebben az esetben inkább a tintában lévő lebegő részek (fém-tannát, fém-gallát vízoldhatatlan csapadék) leülepedését gátolja. Több receptben a fekete tintához is adtak timsót, pl. Jehan Le Begue 1431. évi kéziratában a „fekete víz” nevű tinta receptjének alkotói a következők: víz a csiszolókö alól (vasszennyezés!), ecet, gubacs, timsó és vas-szulfát. (Merrifield, 1999, p. 84/89.) Stijnman eredeti tintareceptek ismertetésekor említi cukor, illetve méz hozzáadását, amelyek testesebbé tették a tintát. A timsó és a konyhasó (nátrium-klorid) adagolása a szerző szerint a mikroorganizmusok elleni védelmet szolgálta. Részletesen ismerteti a tinta készítésének (hidegen oldás, főzés, erjesztés) és tárolásának (az összetevőket por alakban, külön-külön beoldva) módjait is. (Stijnman, 2004)

A barna színhez többnyire dió (*Juglans nigra* L.) kopácsát használták. Készítettek úgynevezett barna tintákat is, amelyekkel írtak vagy tollrajzot festettek, de feltehetően alkalmazták könyvek kifestésénél is. Az eredeti források szerint ezek a barna tinták minden esetben tartalmaznak valamilyen csersav tartalmú növényi részt, tölgyfa (*Quercus conferta* L.) kergét vagy cserszömörce (*Rhus cotinus* L.) leveleit. A fentiekén kívül gyakori a receptekben a magas csersavtartalmú tölgyfagubacs.¹⁵ A barna tinták készítésekor a növényi részt általában vízben, borban vagy ecetben erjesztették és/vagy főzték, majd ún. „roman vitriol”-t vagyis réz-szulfátot adtak hozzá. Az igazán jó tinta készítéséhez oldószerként általában nem vizet, hanem bort ajánlottak. Ez tehát tulajdonképpen egy réz-gallusz tinta, amely készítésében és összetételében nagyon

¹⁵ A tölgyfagubacs a fűrészdarázs szúrása nyomán, a tölgyfalevélen keletkező kinövés, melyben a darázs petéje kikel és kifejlődik a rovar.

hasonlít az íráshoz elterjedten használt és manapság sokat vizsgált vas-gallusz tintához. Jehan Le Bauge 1431-ből származó kéziratában már megkülönbözteti a fekete és a barna író tintát. Az előbbihez ecetet, az utóbbihoz bort ajánl oldószerként. Kiemeli, hogy a barna tinta különösen alkalmas könyvekbe történő íráshoz, festéshez, mert nem lehet eltüntetni a papírról. Az általa közölt barna író tinta alkotói: bor, gubacs, arabgumi és réz-szulfát. (Merrifield, 1999, p. 68/47.) A XV. századi Bolognai kézirat a következő receptet közli jó író tinta készítésére: „Végy jó erős fehér bort, 4 uncia jól megőrölt gubacsot, egy maréknyi szárított gránátalmakérget, és egy maréknyi friss, késsel lehasított eukaliptusz¹⁶ kérget. Tégy hozzá egy maréknyi friss diófagyökér-kérget, valamint két és fél uncia arabgumit. Keverd ezeket össze a borral és hagyd hat-nyolc napig a napon, naponta négy-hatszor megkeverve. Ezután adj hozzá két és fél uncia réz-szulfátot, jól keverd meg, és néhány napig hagyd pihenni. Ezután tedd a tűzre és forrald fel, majd hűtsd le, szűrd át és hagyd két napig a napon. Ha ezután teszel egy kis timsót bele, sokkal fényesebbé teszi, tökéletes tintád lesz.” (Merrifield, 1999, p. 590/374.) Ebből tehát jól látható, hogy a barna tinta fő alkotóelemei minden esetben a különböző csersavtartalmú növényi részek és a réz-szulfát.

Meg kell jegyezni, hogy bár a nemzetközi szakirodalom részletesen tárgyalja a gubacstinták készítését és káros hatását, csak olyan recepteket közöl, amelyekben vas-szulfáttal készítik a tintát, és az ennek megfelelően fekete színű. A tinta későbbi barna színét pedig a benne lejároló kémiai folyamatokkal magyarázzák. (pl. Neevel, 2002) Egyetlen általam ismert szakirodalomban sem találok eddig a réz-szulfáttal készített barna tinta leírásával, holott feltehetően ez a tinta is okoz bizonyos esetekben tintamarást a papíron. (A téma részletes kifejtését lásd a 7.1.2 fejezetben.)

Az általam vizsgált korabeli források meglehetősen sok receptet közölnek növényekből kinyert szerves színezékek és szerves pigmentek keverésével készíthető festékekről, színezőanyagokról. A leggyakoribb a verdigris (réz-acetát) keverése zöld vagy sárga színezékekkel, többnyire sáfrány vagy kerti ruta levéllel. Mindig ecetet használtak oldószerként, kötőanyagként pedig arabgumit vagy egyéb mézgát tettek az oldatba. Ezek híg oldatok voltak, a receptekben általában „zöld víz”-ként szerepelnek. Jehan Le Bague kéziratából az egyik „zöld víz” receptje a következőképpen szól:

¹⁶ Eucalyptus regnans

„Végy 1 rész verdigris-t, fél rész timsót, egy kis sáfrányt, kevés petrezselymet, jól dörzsöld el mindezeket együtt, adj hozzá ecetet, szűrd le és hagyd egy napig állni.” (Merrifield, 1999, p. 84/90.) A recept alapján elkészítettem a színezőanyagot, mert kíváncsi voltam a színére és fel akartam használni a konzerválási kísérletekhez. Tapasztalataim szerint valóban nagyon szép melegzöld színű, áttetsző oldat. (Egyéb tulajdonságait a 8.4 fejezetben tárgyalom.)

SZERVES PIGMENTEK

A savas vagy lúgoszínezék-oldatokat alkalmazták a papíron kevés arabgumival keverve, egészen vékony rétegben, lazúrosan felkenve, többnyire nagyobb felületek színezésére (pl. háttér, talaj, épületek fala stb.). Ha vastagabb, jobban fedő réteget akartak előállítani, akkor a színes anyagot lecsapatták valamilyen fehér porra (ólomfehér pigment, kréta, gipsz, keményítő vagy porított tojáshéj). Ez történhetett úgy, hogy a színes oldathoz keverték a szubsztrátumot, jól összedolgozták, majd hagyták a vizet elpárologni róla. Így a színyanyag megkötődött a szubsztrátum felületén és a pigmentet, tulajdonképpen színes port nyertek. (Ezt a módszert Vihart Anna is tárgyalja. *Vihart, 2005*) Mivel a szubsztrátum is befolyásolja a festékréteg optikai, fizikai és kémiai tulajdonságait, ezért figyelmet kell rá fordítani. Kérdésként merült fel bennem, hogy a színezékek lecsapatásakor a keletkező pigment színét, tónusát mennyire befolyásolja a használt szubsztrátum: festőbuzér és sáfrány színezékét különböző szubsztrátumokra csapattam le. Tapasztalataim szerint ugyanazzal a színezékkal mind színárnyalatban, mind a szín mélységében nagy különbségek mutatkoznak a különböző szubsztrátumokon. A lecsapatás másik módja volt, hogy a lúgos színezékoldathoz adták a szubsztrátumot és timsót. Ekkor a színezék timsóból kialakult alimínium-hidroxidon kötődik meg, a szubsztrátum feltehetően a térfogatot növeli és a színt módosítja. Az így nyert pigmentet azután valamilyen kötőanyaggal keverték, esetleg más pigmentet is adtak hozzá. Jó példa erre Jehan Le Beuge kéziratából egy rózsaszín pigment előállítását leíró recept, amely brazilfa (*Caesalpinia braziliensis* L.) forgácsát lúggal, fehér krétával és timsóval melegíti, majd hagyja elpárologni a nedvességet a masszából. (Merrifield, 1999, p. 282/299.) Bár a növényi színezékek többnyire kevésbé fényállóak, a becsukva tárolt könyvek kifestéséhez megfelelőek voltak és előszeretettel alkalmazták őket.

SZERVETLEN PIGMENTEK

A bányászott ásványi anyagok közül a legelterjedtebben a színes földeket, a vastartalmú sárga, barna és vörös okkereket, agyagokat, a zöldföldet, valamint az élénk színű ásványokat, mint a cinóber (higany-szulfid, HgS), auripigment (arzén-diszulfid, As₄S₃), realgár (arzén-szulfid, As₃S₃), azurit (bázisos réz-karbonát, 2CuCO₃.Cu(OH)₂), malachit (bázisos réz-karbonát, CuCO₃.Cu(OH)₂), lăpis-lazuli (kén tartalmú nátrium-alumínium-szilikát) alkalmazták. A fekete színt leggyakrabban valamilyen széntartalmú anyaggal festették pl. korom, szén, elszenesített csont vagy fa. Nagyon kedvelt volt néhány mesterségesen előállított pigment is, mint pl. az ólomfehér (bázisos-ólom-karbonát, 2PbCO₃.Pb(OH)₂) vagy az annak hevítésével előállított minium (ólom-tetra-oxid, Pb₃O₄) és ólomglét vagy masszikot (ólom-oxid, PbO); valamint a verdigris (réz-acetát), melynek készítését már Theophilus kéziratában is megtaláljuk, de később is számos mű közöl különböző recepteket az előállítására és használatára. Az előállítás módjától és segédanyagaitól függően használtak bázikus verdigris-t, amely különböző összetételű bázisos réz-acetátokat tartalmaz ([Cu(CH₃COO)₂]_x.[Cu(OH)₂]_x.xH₂O)¹⁷, és ún. semleges verdigris-t, amely csak réz-acetátot és kristályvizet tartalmaz (Cu(CH₃COO)₂.H₂O). Németalföldön ezenkívül különösen kedvelt volt a smalte vagy szászkék (kobalt-oxid-szilikát, CoO.SiO₂ + K, As), amit helyben állítottak elő, és a XVII. században használták a legelterjedtebben.¹⁸

A XVIII. század első éveire tehető a modern mesterséges pigmentek előállításának kezdete. 1704-ben Diesbach Németországban felfedezte a ma is használt, népszerű kék pigmentet, a poroszkéket (hidratált vas-hexacianoferrát, Fe₄[Fe(CN)₆]₃.14H₂O). A század utolsó negyedében különösen felgyorsult ez a folyamat, amihez újabb kémiai elemek (pl. cink, kobalt, króm) felfedezése is nagyban hozzájárult. Így lehetővé vált pl. a kobaltzöld (1780) majd a kobaltkék (1802) gyártása. (Galambos, 2001, p. 5.) Az első mesterséges színezék azonban csak a XIX. század közepén jelent meg, 1856-ban William Perkin

¹⁷ Banik szerint a bázikus verdigris a következő réz acetátokat tartalmazhatja:

- 1) [Cu(CH₃COO)₂]₂.Cu(OH)₂.5H₂O kék
- 2) Cu(CH₃COO)₂.Cu(OH)₂.5H₂O kék
- 3) Cu(CH₃COO)₂.[Cu(OH)₂]₂ kék
- 4) Cu(CH₃COO)₂.[Cu(OH)₂]₃.2H₂O zöld

A verdigris állhat a 3. vegyületből önállóan, vagy az 1. és 2. illetve 2. és 4. keverékből. (Banik, 1989)

¹⁸ Galambos Éva értekezésében részletesen tárgyalja a szerves pigmentek előállítását, használatát, tulajdonságait és vizsgálatát. (Galambos, 2007)

Angliában felfedezte a mályva színezékmolekuláját, a mauveint, majd ezt követte sok színezék, illetve kátrányfesték. (*Tímárné Balázs*, 1986, p. 46.) A XVI-XVII. században tehát még nem találkozhattunk mesterséges pigmentekkel és színezékekkel a dokumentumokon.

KÖTŐANYAGOK, ADALÉKANYAGOK

A papíron alkalmazott festékekben a leggyakoribb kötőanyag az arabgumi és a tojás fehérje vagy sárgája, esetleg egész tojás volt. Előfordulhat még állati enyv vagy egyéb növényi mézga (pl. a csonthéjas gyümölcsfák megsértett kérgéből kifolyó mézgák). Olaj kötőanyagot papírra nyomtatott könyvek esetében nem használtak, kivéve a nyomdafestéket. Az arabgumi és egyéb mézgák poliszacharidok, míg a tojás és enyv állati fehérjék. Gyakori azonban a növényi színezékek és a szerves pigmentek keverése is. Sokszor egyéb adalékanyagokat is adtak a festékhez, mint pl. cukrot, mézet, sót, ecetet, citromlét, égetett timsót, borkövet stb. Merrifield kötetében különböző szerzőktől számos receptet találunk, többé-kevésbé bonyolult festékkészítési eljárásokról.¹⁹ (Lásd az 1. MELLÉKLET-et.)

A festékek készítésére többnyire nem volt teljesen precíz leírás, a források ritkán adják meg minden alkotóelem pontos mennyiségét, illetve arányát. Sokszor a festő maga készített bizonyos festékeket, színezékeket, saját tapasztalatai alapján módosítva a recepteket. Általánosságban elmondható, hogy mindenütt a helyben megtermő festőnövényeket és ott bányászott ásványi pigmenteket, valamint a könnyen beszerezhető pigmenteket, színezékeket használták.

4. A XVI-XVII. SZÁZADI FESTETT PAPÍROK VIZSGÁLATA – lehetőségek és szakirodalmi áttekintés

Az utóbbi évtizedekben egyre több ismerettel rendelkezünk a műtárgyak, dokumentumok anyagairól, a bennük végbemenő kémiai folyamatokról, valamint a különböző kezelőszerek, oldószerek, ragasztók tulajdonságairól és a tárgyra gyakorolt hatásáról. A restaurátorokat ma már nemzetközi kutatócsapat látja el információval a szerves és

¹⁹ A XV. századból származó Bolognai kézirat egyik zöld festék receptje pl. a következő: "Végy annyi erős ecetet, amennyit akarsz, adj hozzá némi jól porított verdigris-t, egy kis porított timsót, egy kis sáfrányt, egy kis mennyiségű rutilét, és egy kis porított arabgumit. Hagyd mindezt állni az ecetben öt napig, majd keverd el kevés ólomfehérrel, és szép zöld színt kapsz." *Merrifield*, 1999, p. 426/103.

szervetlen anyagok lebomlásáról, különböző kezelések hatásairól. A restaurátorok között pedig hosszú évek óta törekvés a minimális beavatkozás elvének megvalósítása, a tárgy integritásának és történetének megőrzése. Ezért egyre jobban elterjednek a tárgyak anyagairól és állapotáról képet adó roncsolásmentes vizsgálatok. A nemzetközi szakirodalomban szinte naponta jelennek meg leírások újabb vizsgálati módszerekről, eredményekről. Sajnos ismereteim szerint magyar nyelven nagyon kevés cikk érhető el, ezért szükségesnek tartom összefoglalni a nemzetközi szakirodalomban leírt, gyakran használt vizsgálati módszereket. Az ismertetett vizsgálatok többsége itthon is hozzáférhető. Kiemelném, hogy a ma létező sokféle vizsgálat közül a szükséges, a kezelés szempontjából vagy más okból indokolt módszerek kiválasztása a restaurátor felelőssége és feladata. Ezért fontos ismerni ezeknek a vizsgálatoknak a körülményeit, a mintaignyét, a várható információt stb.

A festett papírtárgyak vizsgálatai két részre csoportosíthatók: a hordozó, vagyis a papír és a festett rétegek vizsgálataira.

4.1. A papír vizsgálatának módszerei

A papír vizsgálata során annak optikai, fizikai, kémiai tulajdonságait, anyagösszetételét, valamint állapotát vizsgáljuk. A papír összetétele és tulajdonságai egyrészt kultúrtörténeti adalékként szolgálnak, de ismeretük a restaurálás, konzerválás során használt anyagok, eljárások kiválasztásához is fontos. A papír állapotának vizsgálata a konzerválás szükségességét támaszthatja alá. Nem szabad azonban elfeledkezni arról, hogy a festett papírtárgyak anyagukban rendkívül összetettek, és a hordozó-, valamint a színes anyagok (és egyéb segédanyagok) kölcsönhatása és a környezeti tényezők együtt határozzák meg a tárgy állapotát. Tehát csak ezek együttes vizsgálatával és az eredmények gondos kiértékelésével nyerhetünk valós képet, és leszünk képesek meghatározni a konzerválás, restaurálás szükségességét és módját. A dolgozat terjedelmi korlátai miatt az alábbiakban csak azokat a vizsgálati módszereket mutatom be, amelyek kevésbé ismertek, illetve használtak a magyar restaurátorok által. A rutinszerűen alkalmazott vizsgálatokat – mint a mikroszkópos rostmeghatározást vagy az optikai tulajdonságok vizsgálatát – sem hagyom figyelmen kívül, ezeket az 5. fejezetben tárgyalom.

4.1.1. A papír kémiai tulajdonságának vizsgálata

A papír állapotának vizsgálatára a kémhatás mérése rutinszerű vizsgálat a restaurátorok körében, amelyet többnyire felületi pH-mérő készülékkel végeznek. A vizsgálat hátránya, hogy a papírt helyileg meg kell nedvesíteni, ami vízfoltot, esetleg bizonyos színes anyagok oldódását okozhatja. Ezenkívül a desztillált víz kémhatása általában nem semleges a levegőből beoldott szén-dioxid miatt, ez pedig nehezzé teszi a pontos pH-meghatározást. Mindezek ellenére nem mondhatunk le a papír pH-jának ellenőrzéséről, ugyanis ez az adat informál bennünket a papír állapotáról, és alapvetően meghatározza a tárgy kezelését. Ezért a papír kémhatásának mérését igyekeznek a kutatók egyre pontosabbá tenni – a dokumentum maximális kímélését szem előtt tartva. Forsom S. és Nielsen a papír károsodásának minimálisra csökkentése érdekében a pH-mérést mikromintán végezte. A mintavételhez egy 1 mm átmérőjű, belül üreges mintavevőtűt használtak (hasonlót egy injekciós tűhöz), mellyel a különböző vastagságú papírokból 45-110 μ g mintát vettek, majd ezt a méréshez 5 μ l vízzel nedvesítették. Tapasztalataik szerint a papír minőségétől és vastagságától függően változott a vett minták súlya, így a papír/víz arány is (mivel a víz mennyiségét nem változtatták), feltehetően ez okozta az azonos papírból vett minták esetében mért 0,2-0,3 pH-érték különbséget. (Forsom S., Nielsen, 2006)

Strlic és munkatársai kidolgoztak egy másik mikromérési eljárást, hogy a nedvesítés okozta mellékhatásokat is kiküszöböljék, egyúttal elkerüljék a lap roncsolását is. A méréshez polianilinnel bevont sima felületű szénelektrodát és egy ezüst/ezüst-klorid, kálium-klorid üvegelektrodát használtak. Az elektrodok átmérője 0,8 mm volt, de az alsó szénelektrodát egy 1 cm átmérőjű tartóba rögzítették. A mérést 0,8 mm átmérőjű papírmintán, valamint mintavétel nélkül a dokumentumon végezték. A mérendő mintát, illetve a dokumentumot az alsó szénelektrodára helyezték, megnedvesítették 1-2 μ l ionmentes vízzel, majd ráengedték az üvegelektrodát. Összehasonlításképpen a méréseket a mikro-mintavevőtűvel vett mintákon, valamint a papír felületéről vett rostokon is elvégezték. A teljesen enyvezetlen papírból vett minták esetében a használt nagyon kis mennyiségű víz gyorsan beszívódott a papírba, ezért újra kellett nedvesíteni a mintát a méréshez. Ezzel együtt azonban a szerzők hasznosnak ítélik a módszert. (Strlic et al., 2005) Egyik mikromérési eljárás sem terjedt még el, használatuk gyakorlatot és a mérőműszerek, illetve elektrodok folyamatos karbantartását igényli, ezt Strlic meg is

említi cikkében. Megjegyzem, hogy a karbantartást a ma használatos felületi pH-mérő készülékek esetében is el kell végezni.

4.1.2. A papír állapotvizsgálata műszeres analitikai módszerekkel

INFRAVÖRÖS SPEKTROSKÓPIA

A papír összetételére, a hemicellulóz és lignintartalmára, illetve a timsós enyvezésre lehet következtetni Calvini és munkatársai szerint Fourier transzformációs infravörös spektroszkópiás (FTIR-dekonvolúciós) vizsgálattal. A vizsgált papírok FTIR-spektrumait összehasonlították a papírvizsgálatokhoz általánosan használt Whatman²⁰ papír spektrumával, amely nem tartalmaz enyvező-, töltőanyagot, hemicellulózt és oxidált csoportokat. (*Calvini et al.*, 2006) Megjegyzendő, hogy ehhez a cellulóz vizsgálatában jártas szakemberre van szükség, aki a FTIR-vizsgálat eredményeit megfelelően ki tudja értékelni. (A vizsgálat részletes leírását lásd a 4.2.4 fejezetben.)

GÁZKROMATOGRÁFIA

Erhardt és Tumosa a papír lebomlásának legfontosabb reakciója, a hidrolízis során keletkező glükózmolekulák mennyiségét vizsgálta, ebből következtetve a papír károsodásának mértékére. A 0,1-1 grammnyi papírmintából vizes extrakcióval kinyerték a glükózmolekulákat, majd gázkromatográfiával vizsgálták azok mennyiségét, standard mintákkal összehasonlítva az eredményt. A vizsgálati módszerrel kimutatható volt, hogy a timsós enyvezés alkalmazása esetén megnőtt a glükózmolekulák mennyisége, vagyis erőteljesebb volt a papír károsodása. (*Erhardt, Tumosa*, 2005) A viszonylag nagy mintaigény miatt azonban ez a módszer véleményem szerint eredeti dokumentumok esetében csak korlátozott mértékben alkalmazható.

FLUORESZCENS JELÖLŐMOLEKULÁS VIZSGÁLAT

Az utóbbi néhány évben a cellulóz állapotának vizsgálatára fluoreszcens jelölőmolekulákat is használnak. A módszer azon alapul, hogy a cellulóz lebomlása, károsodása során karbonil- és karboxilcsoportok keletkeznek a láncon, megváltoztatva ezzel a cellulóz tulajdonságait (pl. sárgulást, savasodást okozva). A keletkezett karbonil- és karboxilcsoportok mennyiségéből következtethetünk a cellulóz károsodásának mértékére. Potthast és munkatársai olyan ún. jelölőmolekulákat használnak, amelyek

²⁰ Whatman papír: 100% pamut linterből készített, nem enyvezett, 86g/m² tömegű papír.

hozzákapcsolódnak az említett csoportokhoz a cellulózláncon, és UV-megvilágításban vagy fluoreszcens mikroszkóp alatt láthatóvá válnak. A vizsgálathoz 5-20 mg papírminta szükséges. A kutatók tapasztalata szerint a magas lignintartalmú papírok nem alkalmasak a vizsgálatra, de rongypapírok esetében az eljárás jól alkalmazható. Pásztázó elektronmikroszkóp segítségével vizsgálva a megjelölt papírmintát, arról is információ nyerhető, hogy a papír mely részein erősebb a károsodás, pl. köthető-e íróanyaghoz. (Potthast, Henniges, 2006) Henniges és munkatársai eredeti tintamarás által károsodott papírminták vizsgálata során igazolták, hogy a módszer alkalmas a papír lebomlásmértékének vizsgálatára, különösen a hidrolízist és oxidációt egyaránt szenvedett minták esetében. Ezenkívül a konzerválás hatékonysága is mérhető a jelölőmolekulák alkalmazásával modellpapírokon végzett kezelés utáni öregítés után. (Henniges et al., 2008)

KEMILUMINESZCENS VIZSGÁLAT

Kísérleti stádiumban van az ugyancsak a cellulóz állapotát elemző kemilumineszcens eljárás, amelynek célja a cellulózban végbement oxidációs lebomlás mértékének megállapítása. A módszer alapja az a megfigyelés, hogy a szerves anyagok oxidációja során a felszabaduló energia fény formájában távozik, ezt hívják kemilumineszcenciának. A kutatók megfigyelték, hogy a kibocsátott fény mennyisége arányos a lebomlás egyik lépésében a cellulózon keletkező hidrogén-peroxid molekula mennyiségével, ugyanis ennek oxigén hatására bekövetkező bomlása során szabadul fel energia és távozik fény formájában. Pedersoli kutatásai során többféle papírmintát vizsgált nitrogén- és oxigéntartalmú légtérben, különböző hőmérsékleten (55-120°C). Minden esetben tapasztalt fénykibocsátást, azonban a módszer további finomítását tartja szükségesnek. (Pedersoli Júnior, 2002)

4.2. Színezékek, pigmentek és kötőanyagok vizsgálata

Papírra festett rétegek vagy felületek vizsgálatának célja lehet technikatörténeti információk szerzése, a tárgy eredetiségének, történetének vizsgálata (mikor festettek ki pl. egy nyomatot) vagy a konzerváló, restauráló kezelés meghatározása. Színes rétegek, felületek esetében is (csakúgy mint a papírnál) vizsgáljuk az anyag összetételét, állapotát, elváltozásait. Az alább ismertetett eljárások többsége a festményeken, táblaképeken

alkalmazott pigmentek és kötőanyagok vizsgálatára jól ismert és hazánkban is használt, azonban a festett papírtárgyak esetében nem terjedt el.

4.2.1. Fototechnikai vizsgálati eljárások

A fényképeszeti eljárások a tárgy állapotának dokumentálása mellett többletinformációkhoz juttatják a szakembereket. A normál megvilágítással készített felvételek mellett értékes adatokkal szolgálnak az UV-, lumineszcens és infrafotók is.

ULTRAIBOLYA FELVÉTEL

Az ultraibolya felvétel (mivel a sugárzás áthatolóképessége kicsi) elsősorban a felület külső rétegeiről tájékoztat, a kifakult, elszíntelenedett vagy törölt írások, rajzok tehetőek kontrasztosabbá vele, esetleg átfestések válnak láthatóvá. A hasonlóan látszó, de eltérő összetételű íranyagok, lakkok, kötőanyagok megkülönböztethetők az UV-fotón. Bizonyos szennyeződések, vízfoltok is kontrasztosabban jelennek meg az UV-felvételen.

LUMINESZCENS FELVÉTEL

A szerves pigmentek fototechnikai és mikroszkópos vizsgálatát, valamint optikai tulajdonságait magyar nyelven Galambos Éva tárgyalja, ő főként olajkötőanyaggal festett fafelületeket és vászonképeket vizsgált. (*Galambos, 2007*) Poliszacharid és fehérje kötőanyaggal papírra festett rétegek vizsgálatával sokkal kevesebb cikk foglalkozik, én ezeket igyekeztem összegyűjteni és az alábbiakban ismertetni. A lumineszcens felvételek legelterjedtebb változata a restaurálási gyakorlatban a 300-400 nm-es sugárzással gerjesztett kép rögzítése. A fotón tehát az UV-tartományba eső sugárzás hatására a tárgyról érkező, a látható tartományba eső sugárzást rögzítjük. Ezt a tárgyból érkező sugárzást nevezzük lumineszcenciának. Bizonyos esetekben azonban a látható tartomány kékes-ibolya sugárzását is használják gerjesztésre, ilyenkor az anyag lumineszcenciája a látható sugárzás hosszú hullámhosszú részén vagy a közeli infratartományban jelentkezik. A kötőanyagok, lakkok, ragasztók összetételüktől és koruktól függően lumineszkálnak, tehát a felvétel alapján ezek anyagára és az esetleges átfestésekre is következtethetünk. Megjegyzem, hogy a papír maga is erősen lumineszkál nemcsak az UV, hanem a látható sugárzás hatására is, tehát az ilyen felvételen világosan jelenik meg. René de la Rie közli a lumineszcens felvételek fizikai alapjait és saját kutatási tapasztalatait. Leírja, hogy igazán pontos információk egy anyag lumineszcens tulajdonságáról (pl. szín) akkor nyerhetők, ha fluoreszcens spektroszkópot használunk,

amelynek egyik egysége meghatározott hullámhosszú gerjesztő sugárzást bocsát ki, másik egysége pedig méri a tárgy által a hullámhossz függvényében kibocsátott sugárzást. A legtöbb lumineszcens felvételhez használt kézilámpa a látható tartományból is bocsát ki némi sugárzást, ezzel pedig befolyásolja a lumineszcencia színét. A szerző kimutatta, hogy a természetes festőbuzér 365 nm sugárzással gerjesztve 600 nm-es hullámhossz körüli tartományban vörösen lumineszkál papír felületén is. A jelenséget a purpurin színezék molekula produkálja. (*René de la Rie*, 1982, p. 5.) Ehhez én hozzáteszem, hogy vizsgálataim szerint a szerves színezékek más-más kötőanyaggal színben és intenzitásban eltérően lumineszkálnak, ez a festőbuzérra is igaz. A pigmentek lumineszcens tulajdonságait a kötőanyagok és adalékanyagok erősen befolyásolják, és a szakirodalomban közölt adatok elsősorban az olajkötőanyaggal foglalkoznak, ami papíron általában nem fordul elő. Ezért kísérleteket végeztem különböző színezékekkel és a papíron alkalmazott kötőanyagokkal. A tojássárgája az általam vizsgált összes színezékekkel (sáfrány, sáfrányos szeklice, benge, festőbuzér, dió) erőteljesen, míg a tojásfehérje vagy az enyv általában sokkal gyengébben lumineszkált. A szerves színezék lumineszcenciáját az is befolyásolja, hogy milyen szubsztrátumra csapatták le és milyen egyéb pigmenttel vagy adalékanyaggal keverték össze. (Lásd a 3.2 fejezetet.) A bolognai kréta pl. csökkenti, a keményítő inkább erősíti a színezék lumineszcenciáját. Tudvalevő, hogy a fémtartalmú (pl. réz- és vas) pigmentek gátolják a lumineszcenciát, tehát a felvételen sötét foltként jelennek meg. Ezek a pigmentek képesek elnyomni a szerves színezék lumineszcenciáját is. Ezzel szemben viszont bizonyos adalékanyagok, pl. a timsó, erősen lumineszkálnak. René de la Rie ismerteti azt a tapasztalatát is, hogy a komplexképzők, mint pl. az EDTE (etilén-diamin-tetra-ecetsav) fémekkel képzett komplexei szintén lumineszkálnak. (*René de la Rie*, 1982, p. 5.) Ezt a tényt a fémtartalmú pigmentek konzerválása során kell figyelembe venni, hiszen a festett réteg későbbi vizsgálatát befolyásolja. Az UV- és lumineszcens felvételekkel olyan információkat nyerhetünk, amelyekhez más vizsgálattal nem juthatunk, azonban nagyon körültekintően kell végezni a vizsgálatokat, mert a felvételhez használt UV-sugárzás nagy energiája kémiai folyamatokat indíthat el vagy gyorsíthat fel a tárgyban.

INFRAFELVÉTELEK

Szervetlen pigmentek viselkedését infrasugárzásban sokan vizsgálták, angol nyelven számos szakirodalmi adat létezik erről, magyarul Galambos Éva ismerteti dolgozatában

(Galambos, 2007), ezért én nem részletezem. Mivel azonban a festett papírtárgyak színes rétegei gyakran tartalmaznak szerves anyagokat és tintákat, ezek vizsgálatára szükséges kitérni.

Az infrafelvételek olyan tulajdonságokról is tájékoztatnak, amelyek szabad szemmel egyáltalán nem vagy nagyon gyengén észlelhetők. Az infravizsgálat alapja az, hogy a hullámhossz növekedésével egyes anyagok esetén nő a sugár áthatolóképessége, vagyis láthatóvá válik a hordozó. Infrafelvételen tehát az alárajz, vázlat, átfestés figyelhető meg. Tapasztalataim szerint a szerves színezékeken áthatol az infrasugárzás az általam vizsgált kötőanyagok mindegyikével, tehát a hordozó válik láthatóvá a festett réteg alatt.

Bizonyos íróanyagok (pl. vas-gallusz tinták) és pigmentek megkülönböztetését teszi lehetővé az ún. hamis színes infravörös fotó (false-colour infrared, FCIR). A módszer azon alapul, hogy a dokumentumot közeli infravörös tartomány hullámhosszába tartozó sugárzással világítják meg, majd a fényképezőgéppel rögzítik a tárgyról érkező sugárzás adta képet. Kétféle eljárást ismertetnek a kutatók, az egyik esetben a kép rögzítésére analóg fényképezőgépet és speciális, IR-sugárzásra érzékenyített filmet használnak. A speciális filmen rögzített kép az infraérzékeny réteg miatt a valóstól eltérő színekben jelenik meg. A másik esetben a képet digitális kamerával rögzítik fekete-fehérben, majd egy matematikai algoritmus alkalmazásával nyerik a hamis színekű infravörös képet. Tehát a digitálisan rögzített, eredetileg fekete-fehér képet színessé alakítja egy számítógépes program. A színes képen a kutatók szerint a hasonló állapotú felületek azonos színben jelennek meg. Így vizualizálni lehet pl. a tinta egyenetlenségeit és a papír károsodásának mértékét a tintavonalak körül is. Ugyanezzel a módszerrel a papír helyi biológiai, fizikai vagy kémiai károsodása is erőteljesebben látható és rögzíthető. (Padoan *et al.*, 2008) Az analóg filmes módszert tudomásom szerint itthon Bóna István és Szegő Attila alkalmazta falképek vizsgálatához. Szegő szakdolgozatában ismerteti a speciális IR-filmre rögzített hamis színes infrafotó készítését és használatát. Tapasztalatai szerint a módszer különösen alkalmas a réztartalmú kék és zöld pigmentek elkülönítésére abban az esetben, ha nem vagy esetleg csak fehérrel kevert festékrétegről van szó. Vizsgálatai szerint a kötőanyag nem befolyásolja a kapott képet. (Szegő, 2006)

4.2.2. Mikrokémiai vizsgálatok

Egyszerű és a restaurátor által is könnyen elvégezhető vizsgálatok a mikroanalitikai tesztek, amelyekkel a festett rétegek bizonyos alkotóelemei kimutathatóak. Különös jelentőséggel bírnak ezek az egyszerű vizsgálatok a vas- és rézionok jelenlétének kimutatásában, olyan dokumentumokon, amelyeken tintamarás jelei mutatkoznak. A mikrokémiai vizsgálatok általában színreakciókon alapuló eljárások, a minta (pl. tinta vagy pigment) bizonyos alkotója színes vegyületet képez egy indikátoranyaggal. A vizsgálat kétféle módon történhet: vagy mintát veszünk az azonosítani kívánt anyagból és fehér háttér előtt, mikroszkóp alatt megcseppentjük a reagenssel, majd figyeljük a színreakció kialakulását; vagy a megfelelő indikátoranyaggal átitatott tesztpapírt nedvesítjük, és finoman rányomjuk a vizsgálandó felületre, majd szemrevételezzük a színváltozást. Az utóbbi módszerhez csak nem levérző indikátoranyagot tartalmazó tesztpapír használható. Erre jó példa a Neevel által kikísérletezett és már széles körben alkalmazott (batofenantrolin indikátoranyagot tartalmazó) vasindikátor-papír, amelyet vas-gallusz tintával írt dokumentumok vasion tartalmának kimutatásához ajánl a kutató és Reißland restaurátor. (Neevel, Reißland, 2005) Ez az anyag nedves közegben élénk mályvaszínű vegyületet képez az ionos formában jelen lévő vassal. A keletkező vegyület nem vízdoldható, tehát nem szennyezi be a dokumentumot. Neevel kikísérletezett egy rézionok kimutatására szolgáló indikátorpapírt is, amely 2-(4-nitro-2-piridilazo)-1-naftol színezéket tartalmaz. Ez a narancsszínű azoszínezék a két vegyértékű rézionnal vízdoldhatatlan kék vegyületet képez. (Neevel, 2004) Az indikátorpapír tudomásom szerint még nincs kereskedelmi forgalomban.

4.2.3. Mikroszkópos anyagvizsgálat

Festett felületek textúrája, a festésmód, a pigmentek, pigmentkeverékek és szennyezőanyagok egyaránt vizsgálhatók optikai mikroszkóp segítségével rásó sugaras (felső) és átmenő sugaras (alsó) megvilágítással. A pigmentek színe, szemcsekaraktere, mérete, illetve egyes adalékanyagok (pl. keményítőszemcsék) tanulmányozhatók polarizációs mikroszkóppal alsó megvilágítás mellett. A szerves pigmentek mikroszkópos vizsgálatát Galambos Éva részletesen ismerteti dolgozatában, megjegyzi, hogy ez a módszer sok információval szolgál, azonban nagy gyakorlatot kíván és önmagában többnyire nem elegendő egy-egy pigment pontos meghatározásához. (Galambos, 2007) Mivel festett papíron nem használtak lakkot és olajkötőanyagot,

valamint a festett réteg általában jóval vékonyabb, mint vásznon vagy faalapon, csak átmenőfényes porpreparátumot vizsgálhatunk. Vékony rétegben felvitt színezékek vagy pigmentek esetében azonban többnyire nem lehet preparátumban értelmezhető mintát venni, tehát színezékek és lazúrosan festett rétegek vizsgálatára ez a módszer nem alkalmas.

4.2.4. Műszeres analitikai vizsgálatok

Festett, színezett papír színes anyagainak és kötőanyagainak meghatározása ma már elképzelhetetlen a műszeres analitikai vizsgálatok nélkül, hiszen a fototechnikai és mikroszkópos vizsgálatok sokszor nem adnak elég információt, mikroanalitikai vizsgálatra pedig többnyire nagyon korlátozott lehetőség nyílik. Különösen igaz ez szerves színezékek és pigmentek esetében. Fontos azonban megjegyezni, hogy a biztos eredmény eléréséhez általában több vizsgálat és megfigyelés együttes eredménye szükséges. A műszeres analitikai vizsgálatok általában minimális mintát igényelnek, vagy a tárgyon közvetlenül elvégezhetők és nem okozzák annak változását, így többé-kevésbé roncsolásmentesnek tekinthetők.

RAMAN-SPEKTROSKÓPIA

Szerves színezékek és szerves pigmentek vizsgálatára az utóbbi évtizedekben egyre elterjedtebben használják a Raman-spektroszkópiát. A Raman-spektroszkópia azon a jelenségen alapul, hogy a monokromatikus sugárzással megvilágított testek szórtfényszíneképe a gerjesztő fény vonalán kívül, attól eltérő vonalakat (ún. Raman-vonalak) is tartalmaz, amelyek a fényt szóró molekula rezgésére és forgására vezethetők vissza. A Raman-szórás gerjesztését különböző hullámhosszú monokromatikus sugárzást kibocsátó lézerdiodával végzik. A szórt fényt a műszer detektora és jelfeldolgozó egységei alakítják ún. Raman-spektrummá, amely a vizsgált anyag összetételére és szerkezetére jellemző. A hordozó (pl. papír) háttérfluoreszcenciája zavarhatja a spektrumot, ezen a lézerefény hullámhosszának változtatásával lehet segíteni. A Raman-spektroszkópia szerves és szerves pigmentek, színezékek vizsgálatára egyaránt alkalmas, előnye, hogy nagyon kis mennyiségű minta (néhány pigmentszemcse) elegendő az elemzéshez, sőt létezik már hordozható Raman-készülék is, mely a vizsgálatot közvetlenül a tárgyon végzi mintavétel nélkül. A nagyobb szemcseméretű ásványi pigmentek esetében feltétlen előnye a vizsgálatnak, hogy a mikroszkóp alatt

pontosan behatárolható a vizsgálni kívánt terület, illetve pigmentszemcse. A kapott spektrum Clark szerint azonban nem annyira jellegzetes, hogy önmagában, egyéb speciális információ nélkül egyértelmű meghatározást tegyen lehetővé. Clark leírja azt a tapasztalatát is, hogy a szerves színezékek és pigmentek a vizsgálat során hajlamosak a fluoreszcenciára és gyenge Raman-szórást mutatnak, sőt fotokémiai károsodásukat is említi. (Bár ez utóbbi a lézersugár hullámhosszának megválasztásával minimalizálható.) A gyenge szórás oka véleménye szerint a nagyon kicsi szemcseméret, a finom eloszlás, a vékony réteg (tehát rendkívül kis mintamennyiség a vizsgált felületen) vagy a timsótartalom lehet. Mindez nagyon megnehezíti a szerves pigmentek, lazúrosan felvitt színezékek, tinták meghatározását. (Clark, 1995) Guineau is leírja a szerves pigmentek vizsgálatának nehézségét, szintén a gyenge szórásra hivatkozva. Ezzel együtt azonban közreadja néhány szintetikus színezék, valamint a porított sáfrány spektrumát, sőt a sáfrányt pigmentkeverékből is sikerült kimutatnia. (Guineau, 1989) Barkeshli szintén kimutatta sáfrány jelenlétét egy zöld festékrétegben verdigris pigment mellett. (Barkeshli, 1999) Saját tapasztalataim szerint a sáfrány színezékoldata is ad értékelhető görbét a papír felületén. Sajnos papírra festett pigmentek, színezékek Raman-spektroszkópiával történő vizsgálatáról viszonylag kevés adat található a szakirodalomban, pedig vászon- és táblaképek festett rétegeinek meghatározásában gyakran alkalmazott módszer. Ezért érdemes referenciaanyag mellékelésével segíteni a vizsgálatot végző szakembert.

FOURIER TRANSZFORMÁCIÓS INFRAVÖRÖS SPEKTROSKÓPIA (FTIR)

A Fourier Transzformációs Infravörös Spektroszkópiát (FTIR) széles körben alkalmazzák műtárgyak alkotóelemeinek vizsgálatára. A karakterisztikus rezgési frekvenciák mérésén alapuló infravörös spektroszkópiai módszer molekuláris kötések meghatározását teszi lehetővé. Kiértékelése történhet úgy, hogy az infravörös spektrum csúcsaihoz tartozó kötések és funkciócsoportok segítségével összeállítjuk a vizsgált anyag szerkezetét, vagy referenciaanyag spektrumával hasonlítjuk össze a kapott görbét. A kiértékeléshez mindenképp nagy szakértelem és gyakorlat szükséges. Pigmentek mellett ragasztók és kötőanyagok is meghatározhatók ezzel a módszerrel. Hildbrand és munkatársai kartonra ragasztott papírtapéták ragasztóanyagainak vizsgálata során az eredetileg használt keményítő és egy néhány éve történt javításkor alkalmazott Plextol (akrilgyanta) jelenlétét bizonyították infravörös spektroszkópiával. (Hildbrand et al.,

2008) Bizonyos pigmentek (pl. verdigris) kémiai szerkezete öregedésük során megváltozhat, ezért a FTIR-vizsgálattal már nem azonosíthatók. Ilyenkor az elemanalitikai, mikroanalitikai és mikroszkópos preparátumvizsgálatok eredményei segíthetnek az azonosításban. Lazúrosan, vékony rétegben felvitt tinták, színezékek, festékek esetén általában nem elegendő a színes anyag mennyisége ahhoz, hogy a módszerrel értékelhető spektrumot kapjunk, mert a sugárzás mélyebbre hatol, és a papír spektruma válik meghatározóvá.

RÖNTGENDIFFRAKCIÓS VIZSGÁLAT (XRD)

Szervetlen pigmentek meghatározásában fontos szerepe van a röntgendiffrakciós vizsgálatnak (XRD), amellyel a pigment anyagának/anyagainak kristályszerkezetéről kapunk információt. A vizsgálat azon alapul, hogy ha röntgensugárzás ér egy kristályos anyagot, akkor a sugárzás terjedési iránya elhajlik, vagyis a kristályra jellemző diffrakciós kép keletkezik. Az elhajlási maximumok helye, intenzitása és alakja alapján meghatározható a kristályrácsszerkezet, ez alapján pedig beazonosítható a pigment. A festett papírdokumentumok esetében azonban csak néhány pigmentszemcse áll rendelkezésre a vizsgálathoz, ezért csak a Debye-Sherrer-féle kamrás vagy a mikrodiffraktometriás módszer alkalmazható. Ezekhez maximum 0,1 mg tömegű mintamennyiség szükséges. A vizsgálatot olyan esetekben lehet megbízhatóan alkalmazni, amikor a mintavételkor a pigmentszemcsék a papírróstról jól leválaszthatók.

NAGYTELJESÍTMÉNYŰ FOLYADÉKKROMATOGRÁFIA (HPLC)

Több komponensből álló színezékek, festékek alkotóinak szétválasztására és meghatározására, valamint kötőanyagok, tinták és lebomlási termékeik azonosítására a leghatékonyabb a nagyteljesítményű folyadékkromatográfia (HPLC), ami az egyik legérzékenyebb kromatográfiai módszer. A minta alkotóelemeinek szétválasztása az ún. folyadékkromatográf oszlopban történik, ami apró adszorbens részecskékkel van megtöltve, ez az állófázis. A vivőfázis a mintának megfelelően kiválasztott oldószerkeverék, amit nagy nyomással átpréselnek az oszlopon. Az oldószerkeverékbe kevert mintaelegy (pl. színezék) szoros kontaktusba kerül az állófázis részecskéivel. A mintaelegy komponensei az állófázissal való kölcsönhatásuk különböző mértéke miatt, megfelelő kontaktidő után elkülönülnek egymástól. A vivőfázis egy detektorba kerül, ahol a minta szétválasztott alkotóinak azonosítása megtörténik. Wouters és Rosario-

Chirinos 157 középkori színezett textilmintát vizsgáltak meg és azonosították a színezékek fő komponenseit. Megjegyzik, hogy a színezékek általában összetettek, több komponensből állnak, és ezek aránya is változó, ami megnehezíti a vizsgálatot. (*Wouters, Rosario-Chirinos, 1992*) Trojanowicz és munkatársai szintén textilszínezékeket vizsgáltak HPLC-eljárással, amelyet kiegészítettek fototechnikai vizsgálatokkal is. A kromatográfiás eljárás során referenciamintákkal hasonlították össze a vizsgált minták összetevőit. A párok azonosítását elektronsugaras mikroanalízissel (SEM-EDX) határozták meg. (*Trojanowicz et al., 2004*) Porter is leírja, hogy egy XV. századi kézirat szerves lakkjainak meghatározásához a HPLC-analízist FTIR- és SEM-EDX-vizsgálatokkal is kiegészítették. (*Porter, 2008*) Megjegyzem azonban, hogy papír felületére lazúrosan felvitt színezék papírról leoldására általában nincs mód, hiszen ez minimum 0,5 cm² nagyságú mintát igényelne, ami eredeti dokumentumok esetében általában nem tolerálható, ilyen esetben tehát más eljárásokat kell használni.

ELEKTRONSUGARAS MIKROANALÍZIS (SEM-EDX)

Régóta alkalmazott elemanalitikai vizsgálati módszer az elektronsugaras mikroanalízis (SEM-EDX). A készülék által kibocsátott gerjesztő elektronsugár hatására a vizsgált mintát alkotó anyagok rájuk jellemző energiájú, ún. karakterisztikus röntgensugarakat bocsátanak ki. A detektor az egyes röntgensugarakat vagy energiájuk (EDS) alapján vagy a hullámhosszuk (WDS) szerint választja szét. A karakterisztikus röntgensugarak azonosítása (minőségi elemzés) és mennyiségük meghatározása (mennyiségi elemzés) számítógépes program segítségével történik. A módszerrel tehát a kémiai elemeket (a széntől az uránig) és azok hozzávetőleges mennyiségét, illetve egymáshoz viszonyított arányát tudjuk meghatározni. A módszer előnye, hogy az elektronnyaláb erős fókuszálásával a vizsgálható mintatartomány erőteljesen csökkenthető (kb. 1 µm terület), vagyis nagyon kis minta is eredménnyel vizsgálható, valamint a pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) segítségével pontosan kiválasztható az elemzendő mintafelület. A pásztázó elektronmikroszkóp lehetővé teszi a minta morfológiájának vizsgálatát is (lásd a papír állapotvizsgálatánál a 7.3. fejezetben). Azonban az elektromos vezetés szempontjából szigetelőanyagok esetében a mintát szén-, vagy fémbevonattal kell ellátni. Minél összetettebb a vizsgált réteg (pl. pigment, kötőanyag, adalékanyag), annál nehezebb következtetni az elemösszetételből a benne lévő vegyületekre. A módszer sok információval szolgál, de szerves pigmentek és színezékek nem elemezhetők

segítségével, és önmagában többnyire a szerves pigmentek azonosítására sem alkalmas, azonban kiegészítő módszerként elterjedten használt. (pl. *Trojanowicz et al.*, 2004, *Hahn et al.*, 2005)

RÖNTGENFLUORESCZENS SPEKTROMETRIA (XRF)

A röntgenfluoreszcens spektrometria (XRF) szilárd és folyadékminták elemi összetételének meghatározására szolgáló műszeres analitikai eljárás, amely minimális mintaelőkészítést igényel. A vizsgálandó mintát röntgensugárral sugározzák be, aminek hatására a benne lévő atomok gerjesztődnek és az adott elemekre jellemző karakterisztikus röntgensugárzást emittálnak. Ez a tény a minőségi elemanalízis alapja. Egy bizonyos elem karakterisztikus sugárzásának intenzitása annak koncentrációjával arányos, ez teszi lehetővé a mennyiségi analízist. Ugyanabból a mintából végezhető el a nyomelemek analízise (ppm tartomány), valamint a főkomponensek (%-os tartomány) meghatározása is. Ezzel a módszerrel tehát a vizsgálati körülményektől függően az oxigénnél magasabb rendszámú elemek (az uránig) minőségi és mennyiségi analízise végezhető el. A vizsgálati módszernek ebben az esetben is két típusa van, a hullámhossz-diszperziós és az energiadiszperziós eljárás, amelyek az emittált sugárzás felfogásának módjában különböznek. Az utóbbi módszer elsősorban nagy rendszámú elemek vizsgálatára alkalmas, de létezik hordozható változata is, ami lehetővé teszi a műtárgy felületén közvetlenül (tehát mintavétel nélkül) végzett vizsgálatot. Elsősorban a kémiai elemösszetétel gyors, tájékoztató jellegű minőségi meghatározására alkalmas ez a módszer, a mennyiségi vizsgálatához mintavétel és a minta előkészítése szükséges. A festett rétegek általában többféle anyagból (pigment, kötőanyag, adalékanyagok) állnak, így a kémiai elemösszetétel többnyire csak tájékoztató jellegű, pontos meghatározást önmagában nem tesz lehetővé. Kriston felhívja a figyelmet, hogy a vizsgálat gyors és roncsolásmentes, ugyanakkor drága és nem minden esetben áll arányban a költség a nyert információval. A vizsgálatot főképpen kerámiák, és fémötvözetek vizsgálatára ajánlja. (*Kriston*, 2001) Vandenabeele és munkatársai a vizsgálati módszert mikro-Raman-spektroszkópiával kombinálták egy középkori kézirat pigmentjeinek azonosítása érdekében. A röntgenfluoreszcens vizsgálat által meghatározott elemek jelenléte a mintában bizonyos pigmentekre utalt, azonban az adott korban használt pigmentek összetételének ismerete szükséges volt ahhoz, hogy következtetni lehessen az elemösszetételből, valamint egyéb (pl. esetükben Raman-) vizsgálatokkal kellett

kiegészíteni a meglévő információkat. A szerzők szerint a két vizsgálat kombinálásával a pigmentek jól beazonosíthatók. (*Vandenabeele et al., 1999*) Hasonló eredményre jutott von Bohlen is, aki ásványi pigmentek azonosítását végezte energiadiszperzív XRF-vizsgálattal. Megjegyzi, hogy a legtöbb általa vizsgált pigment azonosítható az eljárással, de néhány (pl. réztartalmú) pigment esetében más (pl. Raman-) vizsgálatot is el kell végezni a pontos eredményhez. (*von Bohlen, 2004*) Hahn és kutatótársai Goethe kéziratait vizsgálták röntgenfluoreszcenciával, és megállapították, hogy a módszer alkalmas a különböző elemi összetételű vas-gallusz tinták megkülönböztetésére. Az adott esetben tehát, a nem egyidőben írt kéziratok elkülönítésére.²¹

PROTONINDUKÁLT RÖNTGENEMISSZIÓSVIZSGÁLAT (PIXE)

Protonindukált röntgenemissziós (PIXE) vizsgálat azon alapul, hogy ha töltött részecskével (proton) bombázzuk a vizsgált mintát, a részecske és a mintában lévő atomot körülvevő elektronok kölcsönhatása során karakterisztikus röntgenemisszió keletkezik. Ezt a sugárzást az 5-nél nagyobb rendszámú elemek esetében tudják mérni, a kisebb rendszámú elemek csak vákuumban vizsgálhatók. A rendkívül érzékeny módszer tehát kémiai elemösszetételt mutat ki, és azok mennyiségi vizsgálatára is alkalmas, azonban vegyületek meghatározására nem. A mintát vákuumkamrában vizsgálják, ami nehézséget jelenthet pl. szerves anyagok esetében, amelyek elhamvadhatnak a vizsgálat során. A probléma orvoslására a készülékkel előállított monoenergetikus protonnyalábot kivezetik a levegőbe, így a műtárgyak felületén közvetlenül, roncsolásmentesen végezhető az elemzés. Von Bohlen vas-gallusz tintát vizsgált papír- és pergamenhordozón kivezetett protonnyalábos μ PIXE-vizsgálattal. A vékony rétegben felvitt tinta eloszlása a felületen nem homogén, ezért a protonnyaláb átmérőjét a vizsgált tintavonal, illetve pötty méretéhez igazította, hogy minél pontosabb legyen az analízis. Az elemek mennyiségi vizsgálatához véleménye szerint röntgenfluoreszcens spektrometriával kell kiegészíteni a PIXE-eljárást. (*von Bohlen, 2008*) Budnar és munkatársai szintén vas-gallusz tinta összetevőit vizsgálták PIXE-eljárással. (*Budnar et al., 2001*) Del Castillo és munkatársai sikerrel alkalmazták a módszert egy XIII. századi papírkódex alapozó rétegének (gipsz) meghatározására, azonban a pigmentek azonosítása

²¹ A vas-gallusz tinta készítésének receptje nem volt teljesen pontosan megadva, illetve minden készítő a saját receptjét használta. Ezenkívül a bányászott vas-szulfát összetétele is nagy különbségeket mutat a benne lévő szennyeződések miatt. Ezért a tinta összetevőinek aránya kissé esetleges volt, ez pedig lehetővé teszi a nem egyszerre készített tinták elkülönítését az elemi alkotók aránya alapján.

már nem volt teljesen egyértelmű (pl. csak azt sikerült megállapítani, hogy valamilyen vastartalmú vörös pigmentről van szó). A nem festett részekben a papír összetételét is vizsgálták, ami információt szolgáltatott a szennyeződésekre és a készítés során használt adalékanyagokra vonatkozóan. (*Del Castillo et al., 2007*)

5. A VIZSGÁLATI SOR BEMUTATÁSA EGY KONKRÉT KÖNYV SEGÍTSÉGÉVEL

Egy festett papírtárgy restaurálásáról, konzerválásáról meghozott felelős döntéshez a restaurátornak feltétlenül tisztában kell lennie az adott tárgy anyagaival és készítése technikai sajátosságaival. Ezt csak a tárgy gondos szemrevételezésével és gondosan kiválasztott vizsgálatok sorozatának egymásra épülő eredményei, valamint az eredeti forrásokból és a szakirodalomból nyert információk összegzésével érheti el. Ennek megkönnyítése érdekében a vizsgálati eredményeket mindenképpen célszerű Excell táblázatban összesíteni. A folyamatot egy a XVI. században készült kötet készítése technikai vizsgálatával szemléltetem. Ennek során részletesen ismertetem az általam elvégzett vizsgálatokat és kísérleteket, amelyek segítségével azonosítottam a papír és a festett rétegek anyagait, valamint igazoltam a készítése technikai váltás tényét.

5.1. A könyv ismertetése

A restaurálási folyamat első lépéseként információkat gyűjtünk a tárgyról, keletkezési körülményeiről és történetéről. Esetünkben a kötet szerzőjéről és a mű létrejöttének körülményeiről szakirodalmi áttekintés segítségével a következő adatokhoz jutottam.

A szerző, Georgius Agricola 1494. március 24-én született Glauchában Georg Bauer néven, latin nevét – a kor szokásainak megfelelően – tanulmányai végén vette fel. 1531-től a csehországi Chemnitzben városi orvos-patikusként dolgozott, és aktívan foglalkozott a bányászattal. 1555. november 21-én bekövetkezett haláláig tudományos munkásságot folytatott, több tudományágban alkotott hiánypótló, alapvető művet. Ezek közé tartozott a „De re metallica” is, amelynek címe: „Tizenkét könyv a bányászatról, benne minden hivatal, eszköz, szerszám, és minden, ami ehhez a tevékenységhez tartozik, nem csak részletesen leírva, hanem képekkel illusztrálva a megfelelő helyeken, latin és német képaláírásokkal a tisztább érthetőség kedvéért.”

Agricola a könyvön több mint húsz évig dolgozott, 1550 végére fejezte be a latin változatot. A kötetben található ábrákat Hans Rudolf Manuel Deutsch és Zacharias Speckling metszette fába, a rajzokat ehhez Basilius Weffringer készítette. 1553 márciusára az illusztrációk is elkészültek, a nyomtatást Bázelen 1556 márciusában fejezték be. Az első, latin nyelvű kiadás után 1557-ben elkészült a német fordítás is, mindkettőt Jeronymus Froben és Niclausen Bischoff bázeli nyomdájában nyomtatták. A fordítást az ugyancsak Bázelen élő Philippus Bechius professzor végezte. Az ábrákhoz készített nyomódúcokat összesen nyolc kiadáshoz használták 1556 és 1657 között. Ez a mű 200 évig a legjelentősebb bányászati kézikönyv volt. A könyv aztán még számtalan kiadást ért meg, összesen tizenkét nyelvre fordították le. 1985-ben megjelent a magyar fordítása is „Tizenkét könyv a bányászatról és kohászatról” címmel. (*Agricola*, 1985)

A Froben kiadó épségben fennmaradt elszámolási könyvéből kiderül, hogy 1562-63 között a német kiadásnak négy példányát kiszínezték. (*Zsámboki*, 1994) Ezt a költséges és nagy munkát minden bizonnyal külön megrendelésre végezték, sajnos a mai napig nem került elő egy sem ezekből a példányokból.

A vizsgálatainkhoz segítségül hívott kötet a „De re metallica” 1557-ben nyomtatott első német nyelvű kiadásának egy példánya, amely a Magyar Országos Levéltár tulajdonában van. Raktári jelzete 4/1288. Méretei: 221 x 300 x 44 mm. A szerző mondanivalóját tizenkét fejezetre (könyvre) bontotta, a fejezeteket nagyobb betűkkel szedett cím és egy-egy iniciálé nyitja. A könyv összesen 292 rajzot, ábrát tartalmaz, amelyek többnyire fél- vagy egész oldalasak (kb. 134 x 143 mm, 140 x 234 mm nagyságúak), de vannak ezeknél kisebbek, 110 x 143 mm méretűek is. A vizsgált kötet 252 fólióból áll.

5.2. A tárgy vizsgálata szemrevételezéssel és optikai eszközökkel

A szakirodalmi áttekintést követően a tárgy alapos megfigyelésével összegyűjthető információkat dokumentáljuk. Ezek közé tartoznak mindazok az információk, amelyek szabad szemmel és optikai eszközökkel (optikai mikroszkóp, átvilágítóasztal) láthatók, (pl. a nyomtatás és festés típusa, állapota, a kötés – ha van – módja, állapota, tulajdonosi bejegyzések, vízjel stb.). Amennyiben könyvről van szó, érdemes a kötés (anyagának és szerkezetének) alapos tanulmányozásával kezdeni a vizsgálódást, majd a nyomtatás és a bejegyzések jellegzetességeit megfigyelni. Ezek ugyanis információval szolgálhatnak a tárgy történetére vonatkozóan, és ismeretük elengedhetetlen a restaurálás során.

5.2.1. A szemrevételezéssel megállapítható készítésestechnikai jellemzők

A vizsgált kötet eredeti kötése nem maradt fenn, erről közelebbi adatokkal nem rendelkezünk. A könyvtestet mindenesetre körbevágták és átkötötték. Ma három valódi bordára fűzve, zöldes árnyalatú előzéklapokkal, papírtáblákkal és puha gerinclemezzel ellátva, keményítő papírral borítva látható, oromszegője nincs. (2. ábra)



A kötet német szövegét a kor szokásainak megfelelően gót betűvel, magasnyomással, az ábrákat fadúcra nyomtatták. Ennek elve, hogy a nyomóforma kiemelkedő részét festékezik meg festékezőlabdával vagy -hengerrel, majd erre helyezik a papírt és dörzsöléssel, vagy préssel készítik a nyomatot róla.

2. ábra Az egészpapír borítású kötés

Gutenberg óta a nyomtatást ólom, ón és antimon ötvözetéből („betűfém”) készített különálló betűkkel végezték. A szöveget összeállították a betűkből és szóközökből, valamint sorközökből, és rögzítették a nyomóprés ki-be tologatható nyomólapján. A tárgyalt kötet szöveges részét a fent leírt módon nyomtatták. Az ábrákat fába metszették, a finom, részletgazdag ábrázolás miatt feltehetően harántdúcba, vagyis a faanyag bütüjébe. A fa csiszolása és az előrajzolás után rézmetsző vésőkkel végezték a fölösleges részek, vagyis a felrajzolt vonalak közötti területek eltávolítását. Tehát a fametszet is a magas nyomtatás elvén működik. Az ábrák nyomtatását a fa nyomódúcokról végezték, valószínűleg a szöveg nyomtatása után. Az 51. lapon látható az egyik metsző, Hans Rudolf Manuel Deutsch monogramja. (3. ábra)

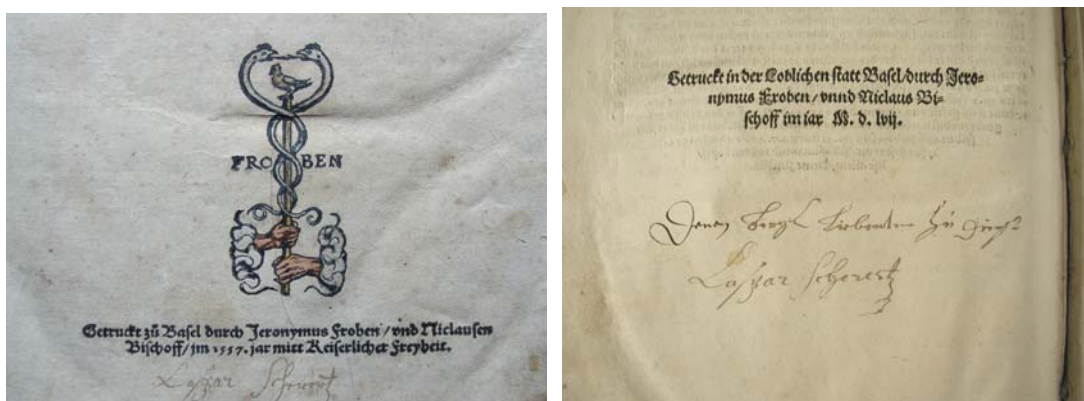


3. ábra. Kifestett metszet a 49. lapon a metsző monogramjával

A kötet jelentőségét és egyediségét az a tény biztosítja, hogy az ábrákat zöld, kék, vörös, sárga, okker, fekete, szürke, barna, drapp és fehér színekkel kifestették. Arról semmilyen adattal nem rendelkezünk, hogy ez a könyv azonos lenne a Froben elszámoláskönyvében említett kifestett példányok valamelyikével. A kötet hiányos, az 56. és 57. főlíók között 2 db behajtogatott melléklet (a 61., és a 64., 65. ábra), a Hetedik könyvben a 130. ábrától a könyv végéig pedig 4 lap hiányzik.²²

A kötet címlapján, valamint utolsó lapján látható Froben nyomdászjegye (4. ábra). Ezeknek a lapoknak a versóján az Országos Levéltár tulajdonbélyegzőjének két piros tintás lenyomata figyelhető meg magyar és latin felirattal, melyek a következő szöveget tartalmazzák: „Az Országos Levéltár Könyvtára”, illetve „EX ARCHIVO NAT HUNG”. A könyv feltehetően kamarai anyaggal került a Levéltár gyűjteményébe, majd az 1950-es években, tekintettel a könyv történeti és művészettörténeti értékére, áthelyezték a Levéltár Központi Könyvtárába.

A címlap lábrészén és az utolsó előtti (251.) lap versóján egy tulajdonosi bejegyzés olvasható „Denen Bergk liebenter zu Dienst Caspar Scherertz”. (4. ábra) A német bejegyzés talán úgy fordítható, hogy „Bányaszeretőknek szolgálatára Caspar Scherertz”. Az írásképp alapján feltehetően a XVII. századból származik, Caspar Scherertz nagy valószínűséggel alsó magyarországi bányászati szakember volt.²³



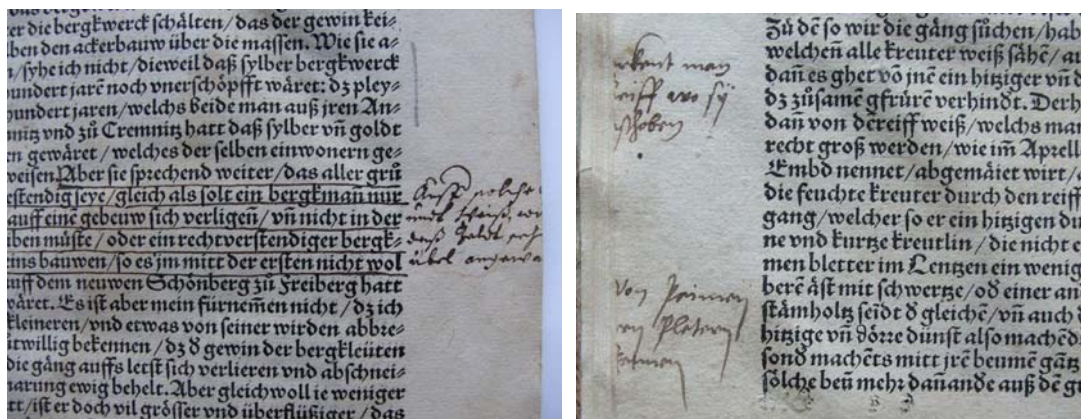
4. ábra. Froben nyomdászjegye a nyomtatás adataival, valamint a tulajdonos bejegyzése a címlapon és az utolsó lapon

A kötet 6., 18. és 19 lapján a nyomtatott szöveg mellett a margókon széljegyzetek, valamint a szövegben barna tintás aláhúzások láthatók. (5. ábra) A német nyelvű

²² A fejezetrész az arany finomságának megállapítására szolgáló kémlőtűket mutatja be, valamint a tük adatait sorolja fel táblázatokban.

²³ A bejegyzéseket Dr. Németh István, a Magyar Országos Levéltár főlevéltárosa azonosította.

bejegyzéseket az íráskép alapján a XVI. század végén vagy a XVII. század elején írták. Dr. Németh István főlevéltáros véleménye szerint a tulajdonosi bejegyzések és a széljegyzetek írásmódja olyannyira hasonlít, hogy azok minden bizonnyal egy kéztől származnak. Feltehetően a kötet egykori tulajdonosa, Caspar Scherertz tette a bejegyzéseket.

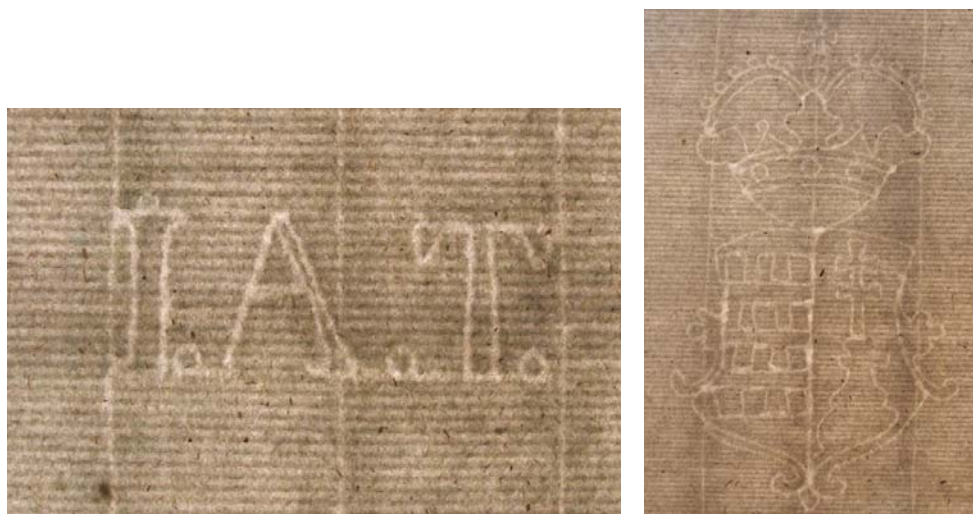


5. ábra. A tulajdonos széljegyzetei a 6. és a 18. lap margóján

Ezek a szöveghez kapcsolódó megjegyzések, valószínűleg egy tapasztalt bányász, bányamérnök jegyzetei. Ezenkívül ceruzás jelzéseket és aláhúzásokat figyelhetünk meg a szövegben, főként a kötet elején.

Alaposan tanulmányozva a könyv szerkezetét és kötését, a következőket állapíthatjuk meg. Az íveket három viszonylag vékony, dupla zsinegbordára fűzték. A bordákat nem mélyítették be a gerincbe (a gerinc nincs befűrészelve), így a zsinetek kidomborodnak a gerinc síkjából. A cérnával minden bordazsineget megkerültek hurkot képezve köréjük, majd az ív fej-, illetve lábrészénél elcsomózták a cérnát (a füzpontban). Az íveket végigfűzték, vagyis minden ívben végigfut a cérna. A kékes színű előzéklapokat is hozzáfűzték a könyvtesthez. Azt sajnos nem lehet megállapítani, hogy ez a fűzés mikor készült, hiszen ez a fűzéstechika nagyon régóta és bizonyos esetekben a mai napig is használatban van a könyvkötésben. Az íveken a mostaniak mellett azonban két további fűzéslyuk is látható a bordák között, ami arra utal, hogy legalább kétszer fűzték fel a könyvet. Az előzékeket átvilágítva jól látható az első előzék I.A.T. vízjele, valamint a hátsó előzék koronás magyar címert ábrázoló vízjele (6. ábra). Pelbárt Jenő vízjelkutató megállapítása szerint ezek alapján a papír valószínűleg a Dejte papírmalom terméke. Dejtét Pozsony vármegyében alapították 1771-ben a Blava patak forrásvidékén. Az IAT monogram, Tauber Antal János papírkészítő mester vízjele volt, aki 1794 és 1815 között

működött a dejte papírmalomban. Ez azt jelenti, hogy a könyvet feltehetően a XVIII. század legutolsó éveiben vagy a XIX. század első két dekádjában köthették át.



6. ábra. Az előzékpapír vízjelei

A könyvet az átkötéskor körbevágták, az eredeti lapméretből fejnél három mm-t, az elejemetszésből pedig öt mm-t vágtak le. A könyv több lapján (58.,59.,140.,159. fólió) találtam kis visszahajlott sarkokat, amelyek mutatják, hogy mekkora volt eredetileg a lap.



Minden esetben a fent említett három és öt mm-t mértem. (7. ábra) Ez a tény, valamint az, hogy a széljegyzetekbe is belevágtak, arra utal, hogy a felfűzött könyvtestet vágták körbe, nem pedig egyenként az íveket. A kész könyvtest gerincét gömbölyítették, majd híg állati enyvvvel lekenték.

7. ábra Visszahajlott papírsarok a 92. lapon

Gerinckasírozásnak és oromszegőnek nyomát nem találtam. A kötet gerincét vékony, csupán két réteg papírból álló puha gerinclemezzel látták el, amelynek végeit a könyvtestre hajtották, majd a táblák belső oldalára ragasztották. A könyv kötéséhez használt táblákat rongypapírból kasírozták több rétegben, majd száradás után a kibojtozott bordazsinegekkel a kötethez erősítették. A bordazsinegek végeit a bojtozás, vagyis a szálakra bontás után legyezőformában kiragasztották a táblák belső oldalára. A táblák mellett (a gerinc felé) keskeny nyílást hagytak a könyv könnyebb nyithatóságának biztosítására. A kötetet a XIX. században közkedvelt, jellegzetes keményítő festékkel díszített papírral borították. A keményítő festés során híg keményítőoldatba pigmentet keverték, majd a pasztózus festéket ecsettel vastag rétegben, egyenletesen felvitték a

papír felületére. A papírt ezután kettéhajtották a festékes felével befelé, majd finoman átdörzsölték a felületet, végül a papírt újból széthajtották. Széthúzáskor a festékréteg jellegzetes mintát képzett a felületen, amit hagytak megszáradni. Ez egy nagyon egyszerű és olcsó módja volt a borítópapírok díszítésének, általában „egéscpapír” borítású kötésekhez használták. Az utolsó munkafolyamat az előzőektükrök leragasztása volt, amit feltehetően keményítőpasztával végeztek.

A könyv lapjait egy papírmalom hatféle vízjelszítával²⁴ készült koronás vízjeles papírjára nyomtatták. Az összesen 252 lapból mindössze 69 db-on található vízjel.²⁵ A vízjelben egy háromágú korona figyelhető meg, alatta F vagy E betűvel. (A betű sajnos nem teljesen egyértelmű.) Ha a korona alatti betű F, akkor Pelbárt Jenő vízjelkutató szerint feltehetően az olasz fabriano papírmalomból származik a papír. Amennyiben a betű E, akkor a filigranológus hipotézise alapján svájci papírral van dolgunk. Basel környékén 1440-ben alapítottak papírmalmot, majd 1448-ban a Rychmühle, 1449-ben a Zunzigmühle és 1453-ban a Klingenthalmühle létesült. Torinóból ez idő tájt érkezett Baselbe három jól képzett papírkészítő testvér, a Galliciani fivérek. Michael Galliciani megvette a Rychmühlét, és ettől kezdve híressé vált az itt készített Galliciani-papír. Egyes források szerint Michael Galliciani és utódai használtak ebben az időben koronás vízjelet. Az E betű talán valamely leszármazott monogramja (8. ábra). Az mindenesetre biztosnak látszik, hogy a kötethez használt jó minőségű papír egy malomból származik. A vízjelek egy része álló helyzetben van, másik részük 180 fokkal elforgatva, vagyis a korona lefelé néz. Ennek oka az, hogy a papírmalomban a lapok méretének a duplája volt a merítősziata mérete.

²⁴ A közepes és nagyobb papírmalmok ebben az időben 40-60 szítával dolgoztak, ezekre a vízjeleket drótból, kézzel készítették. Természetesen az azonos vízjelek is kisebb eltéréseket mutatnak, annak megfelelően, hogy hogyan sikerült az adott vízjelformát kialakítani a drótból. (Pelbárt Jenő szóbeli közlése.)

²⁵ Ezek a következők: 7., 8., 11., 16., 23., 25., 30., 31., 34., 38., 39., 52., 53., 60., 64., 68., 92., 93., 95., 96., 99., 100., 107., 108., 109., 110., 113., 114., 115., 117., 118., 120., 124., 130., 132., 135., 136., 139., 141., 142., 149., 150., 154., 156., 163., 164., 169., 172., 180., 183., 189., 193., 194., 204., 206., 214., 218., 222., 225., 227., 229., 231., 237., 238., 244., 246., 250., 251., 252. lap.



8. ábra Vízjel E/F betű nélkül a 246. lapon, és E/F betűvel a 252. lapon

A lapok mostani mérete 294 x 430 mm, de a körbevágáskor levágtak magasságban kb. 2x3 szélességben 5 mm-t, ezeket hozzáadva tehát az eredeti méret 300 x 440 mm lehetett. Vagyis egy merítéssel kb. 600 x 440 mm-es lapot készítettek, és erre történt a nyomtatás úgy, hogy a lap mindkét felére a könyv 4-4 oldala került. Ezután a lapot előbb a hosszabb oldalra merőlegesen hajtották meg, majd az első hajtásra merőlegesen még egy hajtást végeztek. Az első hajtás során a vízjel kerülhetett „fejjel lefelé”, ha úgy került be a nyomtatásra a lap, hogy hajtás előtt a felső részére esett a vízjel. A kötetben azonban 3 lapos íveket képeztek, vagyis egy kétszer meghajtott lapba került egy szimplán hajtott lap is. A merítésszita merevítőinek távolsága 26 mm. A lapok vastagsága a kézi merítés következtében változó, vékonyabb és vastagabb lapok követik egymást.

5.2.2. A tárgy állapotáról szemrevételezéssel nyerhető információk

A kötet első ránézésre a kötés kisebb fizikai sérülései ellenére jó állapotúnak látszik, erőteljes károsodás, hiány nem mutatkozik rajta (eltekintve a hiányzó lapoktól). Jól megfigyelhetők a korabeli papírkészítésre jellemző papírhibák, mint pl. a rostok nem megfelelő szétválasztása miatt a papírban maradt rostcsomók. Egy-egy nagyobb rostgubanc szabad szemmel, illetve tapintással is érzékelhető (pl. a 10. lapon), de többnyire csak a papírt átvilágítva mutatkozik meg. (9. ábra) Szintén az átvilágításkor látható a merítő kezéről lecsöppenő víz okozta helyi vastagságkülönbség, kör alakú világos foltok formájában. A kötetben ezek a hibák nem túl gyakoriak, és többnyire csak a margókon láthatók.



9. ábra. Vizesöppenés a 4. lapon, rostcsomók a 10. lapon átvilágítva és sűrű fényben

A legszembetűnőbb károsodás a lapok jobb alsó sarkában jelentkező nagy kiterjedésű, sötét körvonalú vízfoltok jelenléte, amely a kötet végéig megfigyelhető. (10. ábra) A könyv első mintegy húsz lapján kisebb penészfoltok láthatók, ezek azonban nem károsították erőteljesen a papírt.



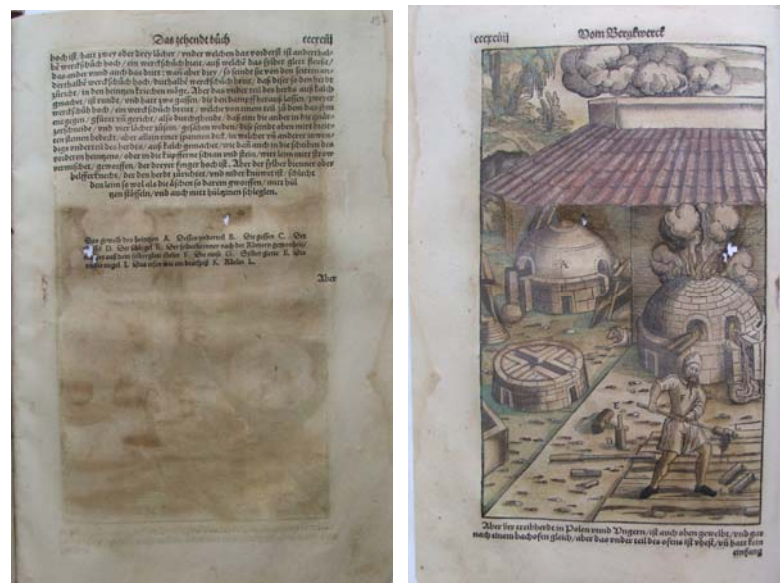
10. ábra. Vízfolt a 41., felületi sérülések a 78. lapon

Feltehetően a nedvesség hatására a könyv néhány lapján kisebb foltokban áttapadt a festett felület a szomszédos oldalra, magával tépve rostokat a papír felületéről (10. ábra). A könyv élénk, színes festése épnek tűnik, bár némi tónusváltozás megfigyelhető hátrafelé lapozva. A zöldre festett területek színe a könyv első felében élénk, kékeszöld, míg a kötet második felében fakó, kissé barnás tónusú (11-12. ábra). Alaposabb megfigyelés után szembetűnő, hogy a könyv második felében a lapokon barnás

elszíneződés, a festett felületek fakulása, a festékrétegek barnás átütése és néhol kisebb hiányok, repedések mutatkoznak (12. ábra).



11. ábra. A 42. lap rectója és versója a kifestett 46. ábrával



12. ábra. A 197. lap rectója és versója a kifestett 242. ábrával

A lapokat néhol vékony fehér lepedék borítja, a vörös háztetőkről a szomszédos oldalra kenődött a festék. A könyv 191. főlióján egy barna folt éktelenkedik, amely feltehetően a lapra ömlött valamilyen folyadék nyoma (13. ábra). Az idegen anyag, amely a lap rectóján lévő kifestett ábrát is érinti, láthatóan meggyengítette a cellulózt, a papíron repedések és egy kis hiány keletkezett.



13. ábra. Szennyeződések a 190-191. lapok nyomtatott felületein

5.3. A papír anyagának mikroszkópos vizsgálata

A festett papírtárgyak hordozójának anyagát mikroszkópos rostpreparátum segítségével azonosíthatjuk. Az eljárás során a tárgy méretétől, lapok számától függően mindig több helyről kell mintát venni és rostpreparátumot készíteni a meghatározáshoz. A vízjelek alapján következtethetünk arra, ha több helyről vásárolt alapanyagot használtak, ilyenkor mindegyikből mintát kell venni. Az eljárás módját a tárgyalat kötet kapcsán ismertetem.

A kötet több lapjából (6., 32., 164., 191., 248. fólió) vett 10 db rostmintából lúgos feltárás után macerátumokat készítettem, majd Herzberg-reagenssel²⁶ megcseppentettem, és áteső fényben vizsgáltam az Országos Széchényi Könyvtár PZO Warszawa 24146 típusú optikai mikroszkópja segítségével. A rost anyagára annak morfológiájából és a reagens hatására kialakult színből következtettem. A rostvizsgálatban és a minták fotózásában Mikesy Pongrácné vegyész mérnök volt segítségemre. A mikroszkópos vizsgálat igazolta feltételezésemet, amely szerint lenrostot használtak. A Herzberg-reagens hatására vöröses szín alakult ki, ami a rongypapírra jellemző, a rostok morfológiai jellemzőik alapján pedig lenrostként azonosíthatók. A len elemi sejtszelei 20-50 mm hosszúak, csaknem kör alakú, sokszögű keresztmetszetűek. A bélcsatorna szűk, gyakran alig látható, faluk vastag, a sejtek végei elkeskenyednek. Foszlatlan állapotban a

²⁶ A Herzberg reagens összetétele: A oldat: 50g cink-klorid B oldat: 5,25 g kálium-jodid
25 ml desztillált víz 0,25 g jód
12,5 ml desztillált víz

Az A oldat 40 ml-ébe keverés közben 14 ml B oldatot öntünk, felszínére egy jódkristályt helyezünk, és 24 óráig állni hagyjuk.. Sötét, csiszolt üvegdugós üvegben tároljuk. (Kastaly et al., 1991)

lenrostokon kissé rézsútosan menő keresztvonalakat vagy kisebb eltolódásokat figyelhetünk meg, amelyek minden roston megismétlődnek néhányszor.



14. ábra. A könyv 34. lapjáról vett rostminta mikroszkópi preparátuma a) fibrillálódott rostvégek (10x), b) keresztvonalak a roston (40x), c) keresztvonalak keresztezett polarizátor mellett (40x)²⁷

Az őrölt len végződése is igen gyakran a könnyű fibrillálódás következtében kirojtosodnak. Ezek a jellemzők megfigyelhetők a 14. ábra felvételein (a 34. lapról vett mintán), a rostokat viszonylag erősebben őrölték, ezért azok fibrillálódtak. Az előzékpapírok és a borítópapír mikroszkópos vizsgálata azonos eredményt adott, tehát ezek alapanyaga is lenrost.

5.4. A nyomdafesték és a festés anyagainak meghatározása különböző vizsgálati módszerek segítségével

5.4.1. A nyomdafesték

A nyomdafesték összetételéről a szakirodalomból az alábbi információkat ismerjük. A könyvekhez használt nyomdafestéket már Gutenberg alkalmazta, ennek összetétele a XIX. századig nem nagyon változott, legfeljebb az adalékanyagokban mutatkozott különbség. A nyomdafesték három fő összetevője a korom, a lenolaj és a fenyőgyanta. A XIX. századig kizárólagosan használt lámpakorom adja a festék fekete pigmentanyagát, a lenolaj a kötőanyagot, a gyanta pedig elősegíti a festék jobb tapadását a papírhoz. Egy rész koromhoz 2-3 rész lenolajat adtak. Ezenkívül adtak fémtartalmú szikkatívakat a nyomdafestékhez, hogy az gyorsabban megszáradjon a papír felületén. Más adalékanyagokat is említenek a források (pl. melasz, levendulavirág-olaj, kopállakk, tengeri só), ezek szerepéről nincs pontos információnk, feltehetően kötőanyagként és lágyítóként funkcionáltak. (Kastaly *et al.*, 1994) A nyomdafesték összetételének pontos meghatározása bonyolult, csak folyadékromatográfiával lehetséges, ehhez viszonylag

²⁷ A 10x és 40x értékek az objektív nagyítását jelentik.

nagy mintát kell venni, és várhatóan nem ad olyan információt, ami készítéstechnikai szempontból értékes vagy a tárgy konzerválását befolyásolná. Ezért ezt csak abban az esetben ajánlott elvégezni, ha a nyomdafesték károsító hatását figyeljük meg a dokumentumon.

A tárgyalt kötet lapjain nem látható egyértelműen a nyomdafestéktől eredő elváltozás, ezért a pontos összetétel meghatározását nem tartottam szükségesnek. A színező- és szennyezőanyagok vizsgálata során azonban szinte mindenütt kimutatható volt ólom, amelynek eredetét tisztázni kívántam. Ennek érdekében a nyomdafesték elemösszetételének meghatározása mellett döntöttem. (A vizsgálat körülményeit lásd az 5.4.2. fejezetben.) A 18. lapról vett nyomdafesték elemanalitikai vizsgálata során a spektrumban jelentkező nagy mennyiségű szén, korom jelenlétére utal, az ólom mennyisége azonban nagyon csekély, tehát a színezőanyagokban kimutatott ólomtartalom valószínűleg nem a nyomdafestékből származik.

5.4.2. A színezőanyagok és kötőanyagok meghatározása

A festett papírtárgyak kezelésének megállapítása előtt ajánlott minél pontosabb képet kapni a színes anyagok és kötőanyagok összetevőiről és a készítéstechnikai eljárásokról, amelyek befolyásolják a tárgyban végbemenő kémiai folyamatokat, valamint meghatározzák a konzerválás-restaurálás során alkalmazható anyagok és módszerek körét. Mivel a tárgyalt korszakban használt festékek, színes anyagok összetétele rendkívül bonyolult (lásd a 3. fejezetet), csak egy jól átgondolt vizsgálati sor alkalmazásával juthatunk megbízható információk birtokába. A vékony festék- vagy színezékrétegekből csak a hordozóval együtt lehet mintát venni, hiszen nem választhatók el egymástól. A minta ebben az esetben is nagyon kicsi (maximum 1-2 mm²), a rajta/benne lévő anyagok mennyiségéről nem is beszélve, ami bizonytalanná, néha lehetetlenné teszi a pontos meghatározást. A vastagabb rétegben felvitt, kötőanyaggal elkevert pigmentek esetében jobb a helyzet, ezekből az azonosításhoz általában elegendő minta vehető. A színezőanyagok összetételének meghatározása tehát csak különböző, egymást kiegészítő vizsgálatok sorozatával végezhető el. A vizsgálatok megtervezésénél mérlegelni kell azok mintagényét és a nyerhető információ típusát. Minden esetben a roncsolásmentes vizsgálatokkal kell kezdeni, majd lehetőség szerint minimális roncsolással járó eljárásokat választani. Az alábbiakban a tárgyalt kötet színes

anyagainak és kötőanyagának vizsgálatán keresztül mutatok be egy lehetséges vizsgálati sort. Előbb ismertetem az elvégzett vizsgálati módszereket és megadom a használt berendezések adatait, majd színenként összegzem a kapott eredményeket.

A festett részeken megfigyelt elváltozások tették indokolttá, hogy különös hangsúlyt helyezzek a festőtechnika tanulmányozására, és annak esetleges változására. A kötetben a zöld, okkersárga, barna és vörös színek dominálnak, de gyakori a fehér, a fekete, a szürke és a kék festékréteg is. A festés többnyire vékony, többé-kevésbé lazúros felületeket ad, általában a színek alól átlátszanak a nyomtatott vonalak. Csak a zöld, a vörös, a fekete és a barna festékeket vitték fel néhol vastagabb, pasztózus rétegben, elfedve a nyomtatási vonalakat is. Az élénk színek, vörösre festett kavicsok vagy ajtópántok (49. lap, lásd a 3. ábrát) a festő játékos kedvéről árulkodnak, kötet komoly témája ellenére is vidám hatású.

Első lépésként fototechnikai vizsgálatnak vettem alá a kötet lapjait. UV-, infra- és lumineszcens fotókat készítettem, hogy információt nyerjek a pigmentek optikai tulajdonságairól. Az UV- és infrafelvételeket a Szépművészeti Múzeum Artist márkanévű multispektrális digitális kamerájával készítettem²⁸, amely 365-1100 nm közti sugárzást képes rögzíteni. Az UV-felvételek esetén a megvilágítást 366 nm-es sugárzást kibocsátó nagynyomású higanygőzlámpával végeztem. Az infrafelvételek készítésekor a megvilágítást halogén izzókkal végeztem, a felvételek (NIR1) 700-1000 és (NIR2) 1000-1300 nm-es hullámhosszon történtek. A lumineszcens felvételek készítésekor a megvilágítás szintén 366 nm-es sugárzást kibocsátó nagynyomású higanygőzlámpával, a felvétel pedig UV-szűrő lencsével ellátott Canon 928 típusú digitális fényképezőgéppel történt.

Ezt követően mintákat vettem a különböző pigmentekből és mikroszkópos porpreparátumokat készítettem. A pigment szemcséket kanadabalzsamba (n=1,53) ágyaztam. A preparátumokat a Magyar Képzőművészeti Egyetem Nikon gyártmányú Optiphot típusú polarizációs mikroszkópjával vizsgáltam. A minták kiértékelésében, a pigmentek meghatározásában Galambos Éva restaurátor volt segítségemre.

Ezenkívül elektronsugaras mikroanalízissel (SEM-EDX) igyekeztem információt szerezni a pigmentek elemi összetételéről, valamint pásztázó elektronmikroszkópos

²⁸ CCD progressive scan image sensor, 1600 x 1200 pixels

(SEM) felvételek készültek a cellulózrostok állapotának vizsgálata céljából. A SEM felvételeket dr. Tóth Attila fizikus készítette az MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet laboratóriumában JSM-25SIII pásztázó elektronmikroszkóppal. Az elemanalitikai vizsgálat a hozzá kapcsolt Röntec típusú analizátorral és Quantax kiértékelő programmal készült.

A festékrétegek kötőanyagának azonosítására, valamint bizonyos pigmentek meghatározására Fourier transzformációs infravörös mikrospektrofotometriai és Raman-spektroszkópiai vizsgálatokat végzett számomra Sándorné Kovács Judit okleveles műszeres analitikai szakmérnök. A FTIR-vizsgálatok Bruker VERTEX 70 típusú Fourier transzformációs infravörös spektrofotométer és hozzákapcsolt Bruker HYPERION infravörös mikroszkóp segítségével készültek. A spektrumfelvétel nagynyomású gyémántcellás – ATR (Attenuated Total Reflection) – és mikroszkópi reflexiós/abszorpciós módszerekkel történt. A spektrumok azonosítása az IRUG Spectral Database-Infrared and Users Group, USA, 2000 adatbázis, valamint az általam készített összehasonlító modellminták spektruma alapján történt. A Raman spektrometriai vizsgálatok HORIBA Jobin Yvon LabRam Aramis diszperziós mikrospektrofotométerrel 532 nm, 633 nm, és 785 nm hullámhosszúságú lézersugár segítségével történtek.

Az eredményeket mikroanalitikai vizsgálatokkal is kiegészítettem. A mikroanalitikai vizsgálatokhoz a PEL²⁹ cég által forgalmazott, a vasionok kimutatására szolgáló, 4,7 difenil-fenantrolin nem levérző indikátoranyagot tartalmazó papírt alkalmaztam. A rézionok jelenlétének kimutatását (Merck) tesztcsíkkal végeztem, ami 2,2-bikinolin indikátoranyagot tartalmaz, amely szintén mályvaszínű vegyületet képez a rézionokkal. A szín mélységéből következtetni lehet a rézionok hozzávetőleges mennyiségére is, 10-300 mg/l koncentráció között. Mivel ezt a tesztcsíkot a vízben oldódó színezékek, festékek elszínezték, és a kialakult szín elfedte a reakcióban keletkező molekula színét, nem minden esetben tudtam jól használni, ezért más megoldást is kerestem. Dr. Han Neevel vegyész³⁰ rendelkezésemre bocsátotta a 4.2.2. fejezetben említett, kipróbálás alatt lévő, rézionok kimutatására szolgáló tesztpapírt. Ez a papír is a fent leírt elven működik, 2-(5-nitro-2-piridilazo)-1-naftol narancs azoszínézéket tartalmaz indikátorként, ami nem

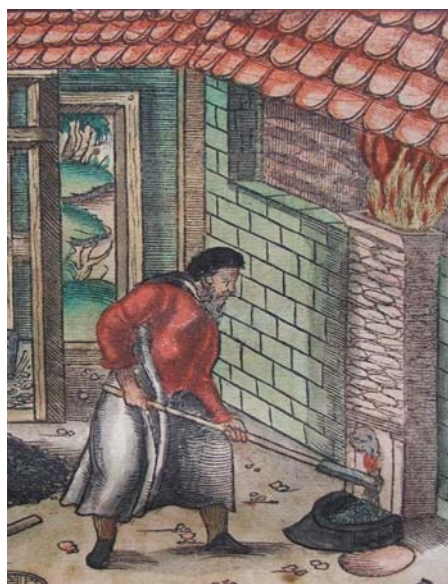
²⁹ Preservation Equipment Limited

³⁰ Netherlands Institute for Cultural Heritage, Conservatin Research Dept, Amsterdam

oldódik vízben, és – szintén vízoldhatatlan – kék vegyületet képez réz(II)ionokkal. Ez lehetővé teszi, hogy egyrészt eredeti műtárgyon is alkalmazható legyen, másrészt a vizsgált festékből, színezékből esetleg kioldódó színes vegyületet a tesztpapírból desztillált vizes öblítéssel el lehet távolítani anélkül, hogy az indikátoranyag rézionnal képzett kék vegyülete eltűnne.³¹ Az alábbiakban az eredményeket színenként ismertetem.

VÖRÖS

A vörös pigmentet vastag, pasztózus rétegben és vékonyan, egészen hígán felkenve egyaránt alkalmazta a festő a kötetben. (15. ábra) A viszonylag nagy pigment szemcsék azonban minden esetben jól megfigyelhetők a papír felületén. A vörösre festett területek UV-sugárzásban sötétben jelennek meg, infra sugárzásban világos foltként mutatkoznak. A lumineszcens felvételeken a pigment vöröses-barnás, a lazúros részeken pedig világos foltként jelentkezik, ott feltehetően a papír lumineszcenciáját látjuk.



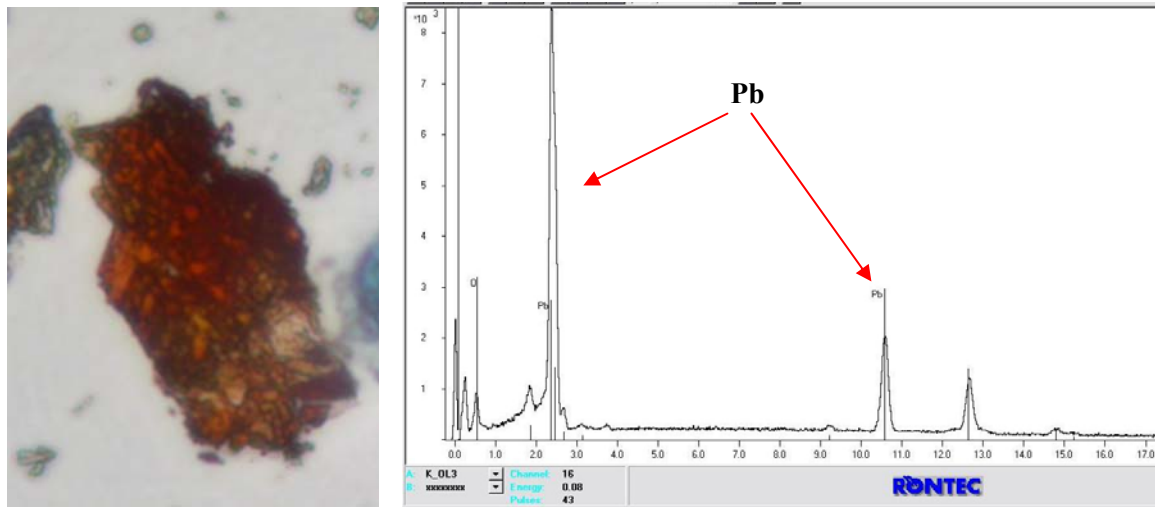
A könyvből több helyről (a 46., 96., 111., 175., 180., 238., és a 241. fólióról) vettem a vörös színű pigmentből mintákat a vizsgálatokhoz. A mikroszkópi preparátumban a szemcsék átmenő fényben vöröses-narancsos színűek, keresztezett polarizátorok mellett kékes-zöldes interferencia színeket mutatnak. A szabálytalan formájú, 5-10 µm nagyságú szemcsék egyenetlen, érdes felületű aggregátumokká állnak össze.

15. ábra Pasztózusan és lazúrosan felvitt vörös festékréteg a kötet 206. ábráján (a 157. lapon)

Erősen, tisztán kettőstörők, pleokroizmust, fehér/narancs színváltást mutatnak. Törésmutatójuk jóval magasabb a beágyazó anyagénál. A mikroszkópi preparátumban a minium mellett, néhol egyéb apró szemcséket figyeltem meg, melyek azonban ezzel a vizsgálattal nem voltak azonosíthatók. Az elemanalitikai vizsgálat ólom, mint fő

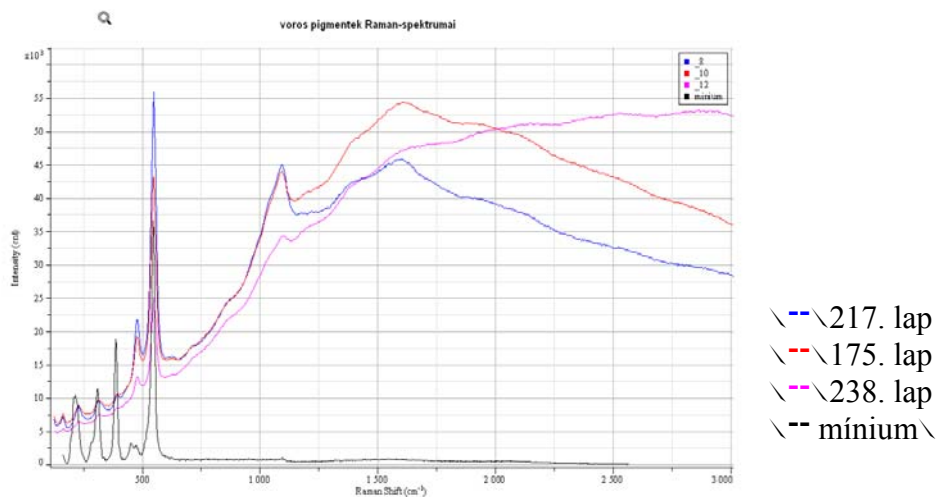
³¹ Tudni kell azonban, hogy az indikátor kobalt(II)-, nikkel(II)- és cink(II) ionokkal is kék vegyületet képez, melyek közül a cinkvegyület pH=3 kémhatású savval lebontható. A fenti tényt a vizsgálatok során mindig szem előtt kell tartani.

komponens jelenlétét mutatta ki, amiből arra következtettem, hogy az apró szemcsék ólomfehérből származnak. (16. ábra)



16. ábra A 46. lapról vett mίνium pigment szemcse mikroszkópi preparátuma (polarizált fényben, az objektív nagyítása 20x) és EDX-görbéje

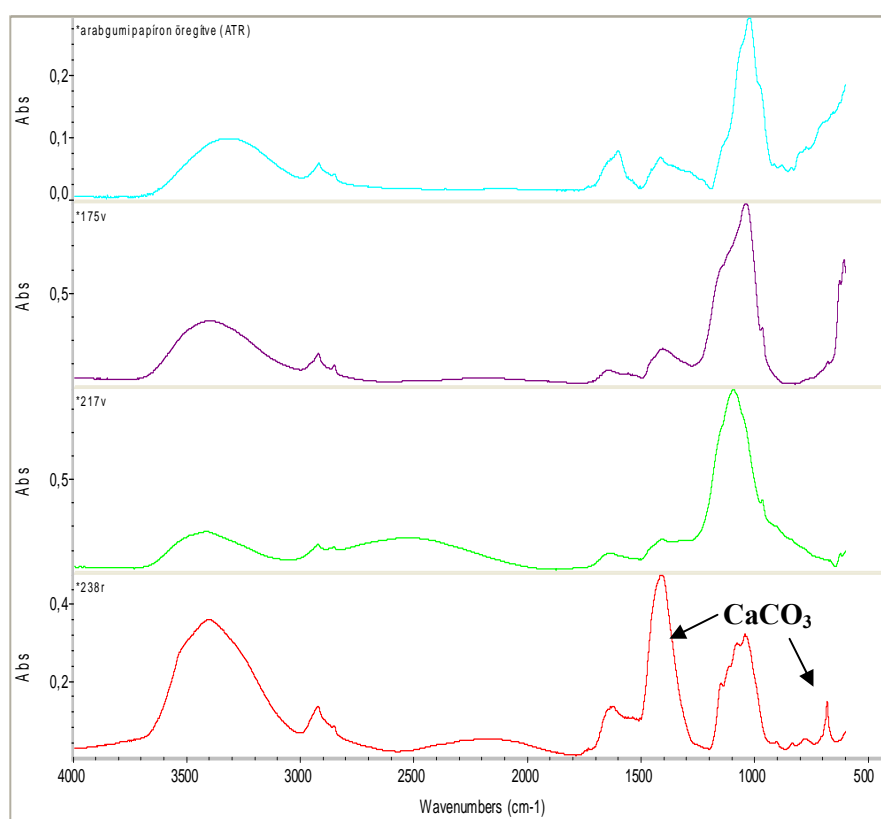
A Raman-vizsgálathoz összehasonlításként mίνium pigmentet is mellékeltem. A kötetből vett vörös pigment minták spektrumában a fő elnyelési sávok helye és relatív intenzitása egyezik a mίνium pigment spektrumával, ami alapján állítható, hogy mίνium pigmentet használt a festő a kötetben. A spektrumokban látható alapvonal-eltolódás (1000-3000 cm^{-1} között) a kötőanyag fluoreszcenciájából adódik. (17. ábra)



17. ábra A kötet három lapjáról vett vörös pigment és a mίνium Raman-spektruma

A kötőanyag meghatározása FTIR-vizsgálattal történt, a görbe minden esetben egyforma volt, de először csak annyit lehetett megállapítani, hogy valamilyen poliszacharidról van szó. Az eredeti források és a szakirodalom adatai alapján valamilyen növényi mézgára

gyanakodtam, ezért vízben oldott arabgumit kentem rongypapírra összehasonlító mintaként. Az elvégzett FTIR-vizsgálat igazolta feltevésemet, az arabgumi görbéje megegyezett az eredeti minták görbéivel. Tehát a vörös festékréteget arabgumival kevert minium pigmenttel festették. A 18. ábrán legfelül az arabgumi FTIR-görbéje, alatta pedig a kötet három lapjáról vett vörös festékminták görbéje látható. Az 1000 cm^{-1} –nél jelentkező csúcs utal az arabgumi jelenlétére. Az alsó görbén kalcium-karbonát is mutatkozik, ami feltehetően a papír meszezéséből származik, vagy szennyezőanyagként került a festékbe.



18. ábra Az arabgumi (felső görbe) és a kötet három lapjáról (175, 213, 238) vett vörös festék FTIR-görbéje

Több helyen, (pl. a 111. fólión az előtérben álló alak jobb lábán) szabad szemmel is látható a vörös pigment szemcsék között fehér szemcsék jelenléte, sőt néhol túlsúlya. (19. ábra) Ezt figyeltem meg a mikroszkópi preparátumban is. Feltehetően ólomfehér pigmenttel keverték a miniumot. Ezt látszik igazolni, hogy az elemanalitikai vizsgálat más fémeket nem mutatott ki, valamint az, hogy a vörös festék a lumineszcens felvételen sötétben, a keverék világosan jelenik meg. (Lásd a fehér pigment vizsgálatánál.)



19. ábra Míniium és ólomfehér pigment keveréke a 139. ábrán (111. lap) festett alak nadrágján (a jobb oldali képen az objektív nagyítása 13x)

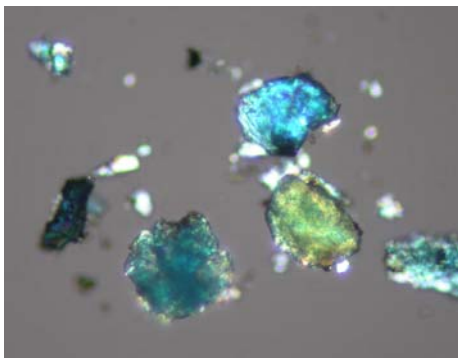
KÉK



A kék színt a kötetben főként a fémtárgyak festésére használták, és viszonylag kis felületeken alkalmazták. (20. ábra) A pigmentszemcsék szabad szemmel, illetve optikai mikroszkóp alatt is jól láthatóak a papír felületén. Megfigyelésem szerint a pigment infra sugárzásban sötétben jelenik meg, UV-sugárzásban nem lumineszkál.

20. ábra Kékre festett pörkölőmáglya a 139. ábrán (111. lap)

A 111., 137., és a 180. fólióról vettem kék pigment mintákat az anyagvizsgálatokhoz. A mikroszkópi preparátumban változatos méretű (10-50 μm), kagylósan törött szemcsék láthatók, a kisebbek átmenő fényben világoskék, a nagyobbak mélykék színűek.



Zöldes melléktónus figyelhető meg. A jó minőségű, nem túl apróra őrölt szemcsék törésmutatója magasabb, mint a beágyazó anyagé, mert erősen körvonalazottak átmenő fényben.³² (21. ábra)

21. ábra Azurit és malachit pigmentek mikroszkópi preparátumon (az objektív nagyítása 20x)

³² A törésmutató $n = 1,7 - 1,8$ lehet.

A pigment erősen kettőtörő, és különféle kék színekben erőteljes pleokroizmust mutat. Jól megállapítható a kéttengelyűség is. A kék pigment morfológiai és optikai tulajdonságai alapján nagy valószínűséggel **azurit** (bázisos réz-karbonát). A mikroszkópos preparátumban a pigment kísérő ásványai (a malachit és a kuprit) is jól megfigyelhetők. Azurit használatát támasztja alá a mikroanalitikai vizsgálat, melyet az elemanalitikai vizsgálat kimutatott magas réz tartalom is megerősített. Az eltérő méretű szemcsékből arra következtethetünk, hogy természetes azuritot használtak.

SZÜRKÉS-KÉK

A kötetben viszonylag ritkán használt pigment főként az ábrák háttérében, az égbolt színezéseként jelenik meg. Jellegzetes szürkés-kék színű, viszonylag vékony összefüggő réteget alkot. (22. ábra)



22. ábra Szürkére festett égbolt a 19. ábrán (27. lapon)

A festéket általában egyenetlen rétegben vitték fel. Tapasztalataim szerint lumineszcens felvételen sötétben jelenik meg, infra sugárzásban inkább világos, ez látható a könyv 27. lapján a szürke égbolton is. (23. ábra)



23. ábra A 19. ábra (27. lap) lumineszcens és NIR 1 (800nm) felvételen

A pigmentből a 27. fólióról vettem mintát az anyagvizsgálatokhoz. A mikroszkópi preparátumban 10-20 µm méretű, üvegszerű, áttetsző, élesen, kagylós felülettel töredezett szemcsék láthatók, némelyikben kis levegőbuborékok is megfigyelhetők. A szemcsék átmenő fényben lilás-kék, illetve kék színűek, izotrópok, nem kettőtörők, törésmutatójuk némileg alacsonyabb, mint a beágyazó anyagé. Ennek alapján a pigment

smalte (*kobalt-oxid-szilikát*) lehet. Az elemanalitikai vizsgálat szilíciumot mutatott ki fő komponensként, valamint található benne kálium, kobalt és vas. A kobalt, valamint a szilícium és kálium (üveg komponensek) jelenléte alátámasztja a fenti megállapítást.

FEKETE

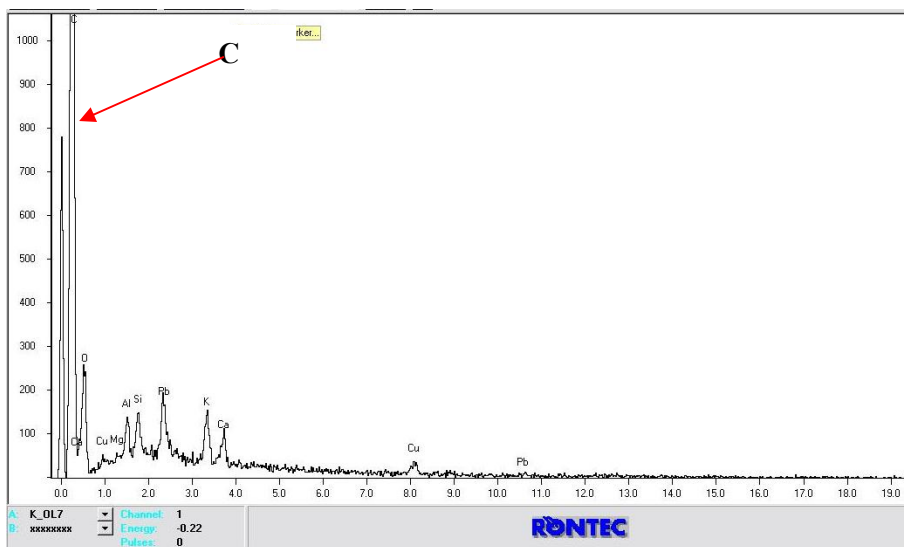


A fekete színt a festő kis felületeken pl. cipőkön, kisebb ruhadarabokon (pl. bőrkötény, kalap) alkalmazta, többnyire viszonylag vastag rétegben. (24. ábra) A finom pigmentszemcsék szabad szemmel nem kivehetők, mikroszkóp alatt is nagyon aprók. A fekete pigmentek mikroszkópos preparátum alapján történő meghatározása ezért nagyon nehézkes.

24. ábra Fekete sapka a 119. ábrán (96. lap részlet)

A festék infra és UV-sugárzásban egyaránt sötétben jelenik meg, nem lumineszkál. Összességében elmondható a fekete pigmentekről, hogy nem lumineszkálnak, infra sugárzásban sötétben jelennek meg, tehát optikai tulajdonságaik alapján nem különböztethetők meg.

Ezért elemanalitikai (EDX) vizsgálatot végeztem a 125. fólióról vett mintán az elemi összetétel meghatározására. A minta nagyon nagy mennyiségű szén-tartalmú főtartalmú komponensként, mellette kis mennyiségben alumínium, szilícium, ólom, kalcium és kálium elemeket lehetett kimutatni. (25. ábra) A fekete pigmentek többsége széntartalmú, ezért a mellék-komponensekből következtethetünk a használt pigment típusára, anyagára. A kalcium minden bizonnyal a papírból származik, a kálium lehet a kötőanyag része, az ólom pedig feltehetően szennyeződés. Az alumínium és a szilícium jelenléte alapján szóba jöhet a palafekete, azonban e két elem kis mennyisége miatt ezt nem valószínűsítem, mert ez a földpigment általában kb. 70% alumínium-szilikát tartalmú. A csont- és elefántcsontfekete, valamint a mangánfekete (mangán-dioxid) egyértelműen kizárható, hiszen sem foszfort (a csont alkotóeleme), sem mangánt nem tartalmaz a minta.



25. ábra A 162. ábráról (125. lap) vett fekete festék EDX-görbéje

Feltehetően inkább tisztán *széntartalmú pigment*ről van szó, tehát faszén-, venyige-, magfekete, vagy lámpakorom lehet, esetleg grafit, ennél pontosabb meghatározása azonban ismereteim szerint nem lehetséges.

FEHÉR



A fehér festékréteg önmagában főként a bányászok ingén, sapkáján, illetve a háttér bizonyos elemein (pl. hegyek) jelenik meg, de más pigmenttel (vörös és szürke) keverve is használta a festő. (26. ábra) A pigmentet önmagában általában viszonylag vékony, mégis jól fedő rétegben figyelhetjük meg, szabad szemmel a pigmentszemcsék nem láthatók.

26. ábra A bányászok fehérre festett inge a 82. ábrán (67. lap)

A pigment infra és UV-sugárzásban egyaránt világosan jelenik meg, lumineszkál. Ez jól látható a könyv 87. ábrájáról készített infra és lumineszcens felvételen, ahol a fehérrel festett hegyek és a bányászok ingei „világítanak”. Feltehetően a kötőanyag miatt látható az erős lumineszcencia, nem a pigment lumineszkál. (27. ábra)

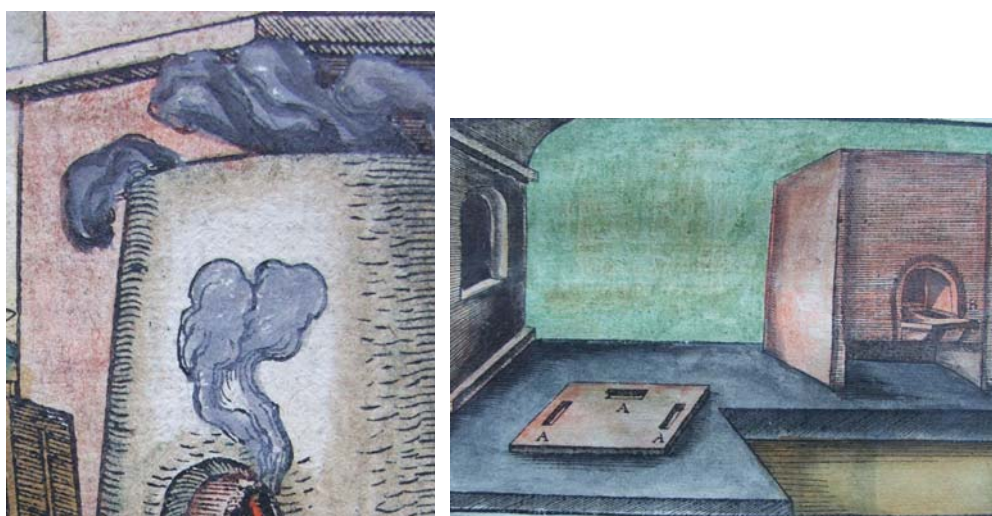


27. ábra A 87. ábráról (71. lap) készített lumineszcens és infra felvétel részlete

A 67. fólióról vett mintát elemanalitikai vizsgálattal próbáltam azonosítani, mert mikroszkópos vizsgálattal a pigmentszemcsék apró mérete miatt nem lehetett azt biztonságosan meghatározni. Az elektronsugaras mikroanalízis ólmot mutatott fő komponensként. Ez alapján valószínűsíthető, hogy **ólomfehér** (bázisos ólom-karbonát) pigmentet használtak a fehér szín festéséhez.

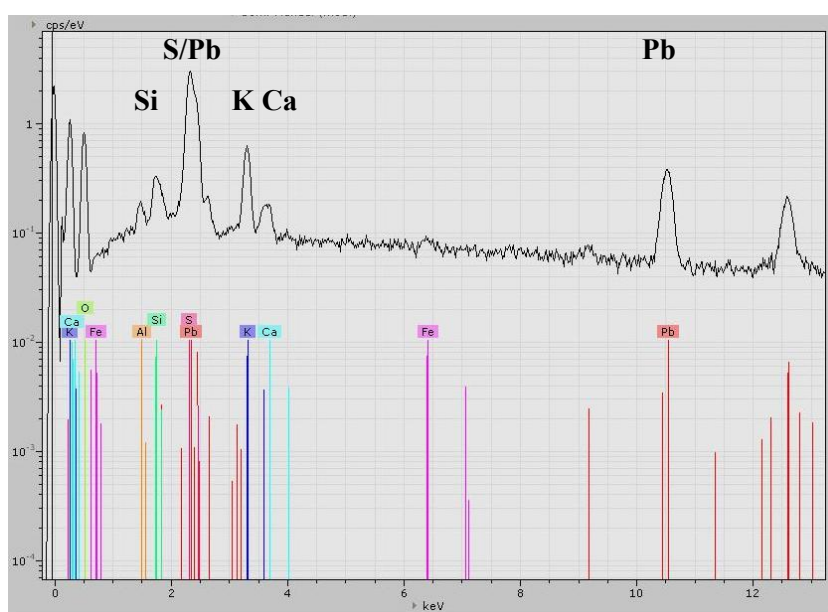
SZÜRKE

A szürke szín a kötet első felében a füst és a felhők színezésében, valamint a háttér bizonyos elemeiben (pl. hegyek oldala) és néhány eszközön, elvéve a bőrkötényeken jelenik meg. Általában vékony, de jól fedő, egyenletes réteget alkot. (28. ábra)



28. ábra Szürkére festett felületek az 119. és a 121. ábrán

Infra-sugárzásban többé-kevésbé sötéten mutatkozik, UV-sugárzásban néhol világosan jelentkezik, de nem lumineszkál erősen, ez valószínűleg a réteg vastagságától függ. Optikai mikroszkóp alatt vizsgálva a festett réteget, nagyon apró pigmentszemcséket láthatunk. Ez arra utal, hogy fehér és fekete pigment keverésével állították elő a szürke festéket. A 96. fólión lévő 119. ábra szürke füstjéből vett mintán elektronsugaras mikroanalízist végeztem. A vizsgálat ólmot mutatott ki fő komponensként, mellette kén, kálium és nagy mennyiségű szén jelentkezett a mintában. A kálium származhat az arabgumi kötőanyagból, a kén csúcsa azonos az ólom egyik csúcsával, mennyisége nem tűnik soknak, inkább csak szennyezésről lehet szó.



29. ábra A 119. ábra (96. lap) szürke festékrétegének EDX-görbéje

A vizsgálatok igazolták, hogy **ólomfehér** (bázisos ólom-karbonát) pigmentet kevertek feltehetően **korommal vagy szénfeketével**. A mintákon FTIR- és Raman-vizsgálatot is végeztem, mert a füst és felhők színe a kötet első és második felében nagy eltérést mutat, és a festékréteg elváltozására gyanakodtam. (A gyanúm végül nem igazolódott, a vizsgálatok és az eredmények leírását lásd a sötétbarna festékréteg vizsgálatánál..) Ebben az esetben is készítettem összehasonlító mintát, arabgumival kötött ólomfehér pigmentet kentem papír felületre. A FTIR-vizsgálat igazolta az ólomfehér pigment, valamint az arabgumi kötőanyag használatát a szürke festékrétegben.

OKKER, SÁRGA



A kötet kifestéséhez többféle sárga és okker színt használtak, melyek többnyire lazúrosan, vékony rétegben felvitt színezőanyagok, meghatározásuk mikroszkópos preparátum alapján nem lehetséges. (30. ábra, 31. a. ábra) A sárga rétegek, erősen, fehéren, az okker színűek gyengébben, sárgán lumineszkálnak. (31. b. ábra)

30. ábra Élénksárga lazúros festés a 80. ábra háttérben (65. lap részlet)

Infra sugárzásban világosan, UV-sugárzásban többnyire világosan néhol sötétlen jelennek meg. Mindezek alapján valószínű, hogy **több pigmentről, vagy színezékről ill. keverékről** van szó.

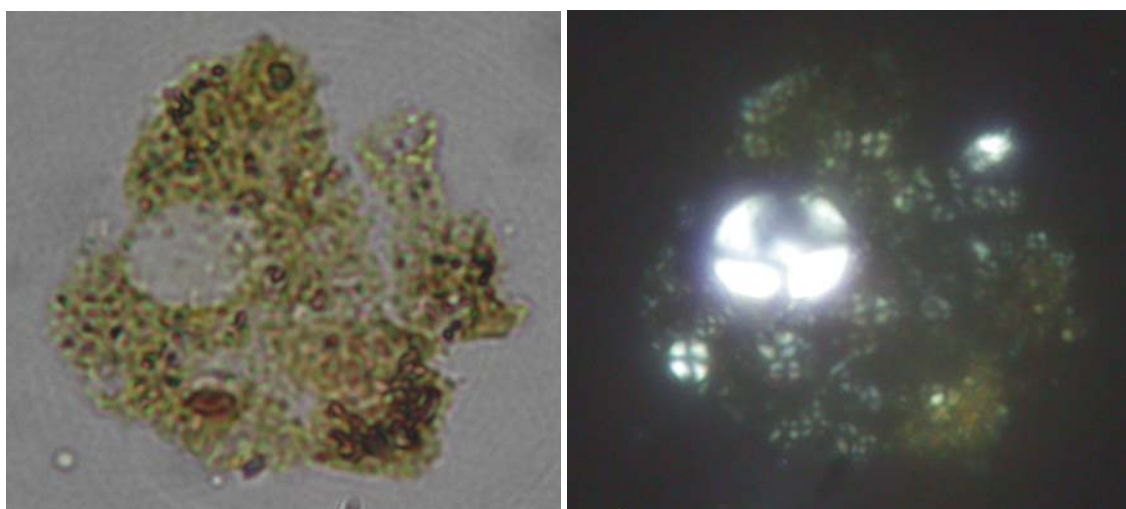
Élénksárga színezőanyag



31. ábra A 139. ábra normál megvilágításban (a) és lumineszcens felvételen (b)

A világos, élénksárga szín feltehetően valamilyen szerves színezék, ami nagyon erősen lumineszkál, UV-sugárzásban sötétben, infra sugárzásban világosan jelenik meg. A fenti fotón a háttérben álló ház mellett, az égbolton látható. Pontos meghatározása csak folyadékkromatográfiával lehetséges, ehhez azonban ilyen vékony réteg esetében

legalább 0,5 cm² darabot kellene kivágni a papírból, ami nem tolerálható. Az okker festék is lumineszkál bár enyhébben, sárga színben, de a papír lumineszcenciája túlharsogja. Az okker színű festékből mintát vettem a 130. lapról, az elektronsugaras mikroanalízis ólom szinte kizárólagos jelenlétét mutatta ki, más fém azonban nincs a mintában. Ez alapján legalábbis az okker színű festék feltehetően vagy *ólomglét* pigmentet tartalmaz, vagy pedig *ólomfehér* pigmentet keverték szerves színezékekkel. A 180. és a 241. főlóról vett okker pigment mikroszkópos preparátumát vizsgálva apró rostokat, sárgás feltehetően szerves anyagot és keményítő szemcséket lehetett megfigyelni. (32. ábra)



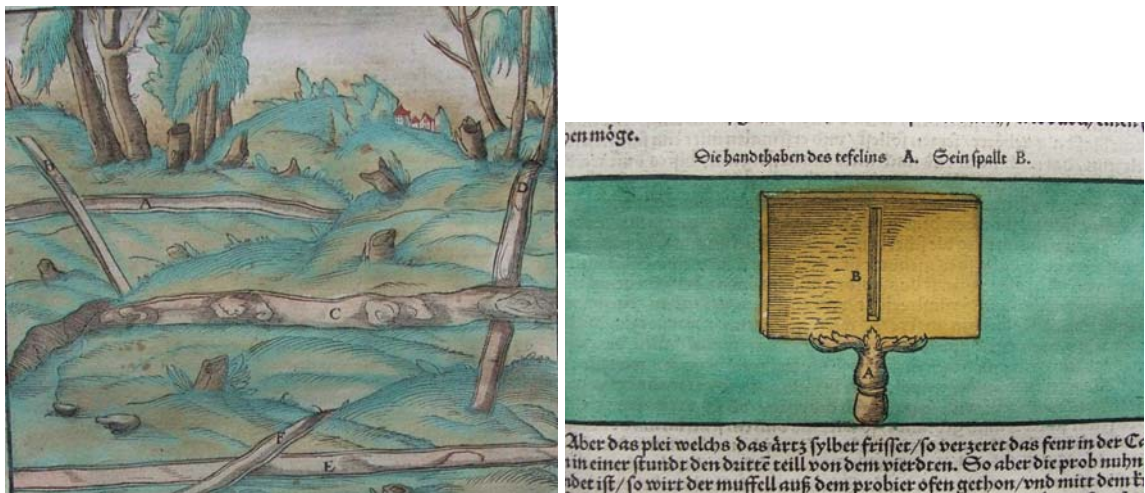
32. ábra A 221. ábráról vett okker festékminta mikroszkópi képe párhuzamos és keresztezett polarizátorok mellett (jól láthatók a keményítőszemcsék), az objektív nagyítása 40x

A keményítő feltehetően a szerves színezék szubsztrátum anyaga (lásd a 3.2. fejezet leírását), mert kötőanyagként való használatára semmilyen adatot nem találtam, és tapasztalataim szerint a keményítő nem alkalmas pigmentszemcséknek a papírhoz kötésére. Az egyetlen kivétel ezalól a vizsgált kötet borításán is megfigyelhető keményítő papírfestés (lásd a 5.2.1. fejezetet).

Bizonyos okker színű felületeket a festés után valamilyen fényes anyaggal kent át („lakkozott”) a festő. Ez az anyag feltehetően nedvesség hatására kissé oldódik, vagy duzzad, mert az átkent részek foltokban áttapadtak a szomszédos lapokra. (lásd a 10. ábrát) A fényes lakkból a 89. lapról vett mintát FTIR-vizsgálattal arabgumiként azonosítottam.

ZÖLD

A zöld pigment vizsgálatára különös hangsúlyt kell helyezni, mert a XVI-XVII. században sokszor használták, és egy-két típusa nagymértékű károsodást okozhat a hordozóban. (A károsodás kémiai hátterét a 7.2.1. fejezetben ismertetem.) Így van ez az általam vizsgált kötetben is, amelyben a zöld a leggyakrabban és a legnagyobb felületen előforduló szín a kötetben. Mind lazúrosan, mind vastagabb fedő rétegben látható szinte az összes kifestett ábrán. Színe és festési módja azonban változást mutat a könyvben hátrafelé haladva.(33. és 35. ábra) Az első harmadban erőteljes, élénk, kékeszöld tónusú, pasztózus rétegek és vékony, lazúros melegebb sárgászöld felületek figyelhetők meg. (33. ábra) A 95. fólió környékén a vastagabb réteg színe is egy melegebb árnyalat felé tolódik el, a kékeszöld tónus eltűnik. Ebből arra következtethetünk, hogy vagy többféle zöld pigmentet használtak, vagy keverték a zöld festéket más színnel. A kötet első felében mindenesetre a festék színe alapján verdigris használatára gondoltam



33. ábra Pasztózus hidegzöld és lazúros melegzöld festett rétegek a 35. és a 128. ábrán

A könyv különböző oldalairól készített UV, lumineszcens és infra felvételeken a zöldre festett területek sötét foltként jelennek meg, a pigment gátolja a lumineszcenciát. UV-sugárzásban szembetűnő, hogy a zöldre festett területeken, a lap hátoldalán is mutatkozik a sötét folt. Ez jól megfigyelhető a 34. ábrán, a bal oldali lapon.

A lap hátoldalára festett zöld festék gátolja a papír lumineszcenciáját.



34. ábra Lumineszcens felvétel a tárgyalt kötet 32-33. lapjáról (a 34-35. ábrákról)

A kötet több lapjáról (22., 32., 46., 49., 96., 100., 111., 141., 180., 241. főlíoról) vett zöld pigmenteket vizsgáltam. A zöld pigment minták mikroszkópi képe nagyon hasonló, de a kötet elejéről és a második feléből vett minták között különbségek is megfigyelhetők. A könyv elejéről a 22., 46. és a 49. főlíoról vett zöld pigmentek 5-20 μm közötti nagyságú, átmenő fényben élénk világoszöld színű szemcsékből állnak, melyek többnyire lapos, szögletes kristályok. A szilánkosan tört szemcsék törésvonala szabálytalan. Néhol a szemcsékben barnás foltok, elszíneződés látható. Részben keresztezett polarizátorok mellett megfigyelhető, hogy a pigment izotróp. Törésmutatója a beágyazó anyagénál³³ kissé magasabb $n=1,6$ körüli. A „semleges” réz-acetát kristályai laposak, szögletesek, míg a bázisos réz-acetát kristályok túszerűek, ez alapján tehát biztonsággal elkülöníthetők. (36. ábra) A pigment morfológiai és optikai tulajdonságai alapján valószínűsíthető, hogy réz-szappant (hosszú szénláncú szerves sav réz sója, réz-rezinát), vagy „semleges” réz-acetátot (verdigris) használtak.³⁴ Az elemanalitikai vizsgálat ezekben a mintákban, szinte kizárólag rezet mutatott ki. A FTIR-görbe alapján lehetett eldönteni, hogy verdigris-t használtak, mert jól látható az acetát kötés csúcsa. A FTIR-vizsgálat poliszacharid kötőanyagot mutatott ki, mely azonos a vörös festék kötőanyagával, tehát arabgumi.

³³ A kanadabalzam törésmutatója $n=1,53$

³⁴ A semleges jelző természetesen megtévesztő, mert a vegyület vizes oldata savas kémhatású, de mivel ezt a terminológiát használja a szakirodalom, én is így írom.

A könyv közepéről, a 96. és 111. fólióról vett minták mikroszkópos képe a fent leírtakkal megegyezik, a különbség csupán az, hogy a pigment aggregátumokon sárga szerves anyag és keményítő szemcsék is megfigyelhetők. (36. ábra) Az elemanalitikai vizsgálat a réz mellett ólom, kén, kálium, alumínium és kalcium jelenlétét is detektálta.

A könyv második feléből (141., 180., 241. fólióról) származó zöld minták szabad szemmel és mikroszkóp alatt átmenő fényben is többé-kevésbé barnásak. A pigment szemcsék morfológiai tulajdonságai megegyeznek a könyv elejéről vett mintákéval, szintén lapos, szabálytalan törésvonalú izotróp kristályokat láthatunk, csupán a színük zöldes-barnás átmenő fényben. Ezekben a mintákban is látható azonban sárga szerves anyag és keményítő szemcsék. (36. ábra)

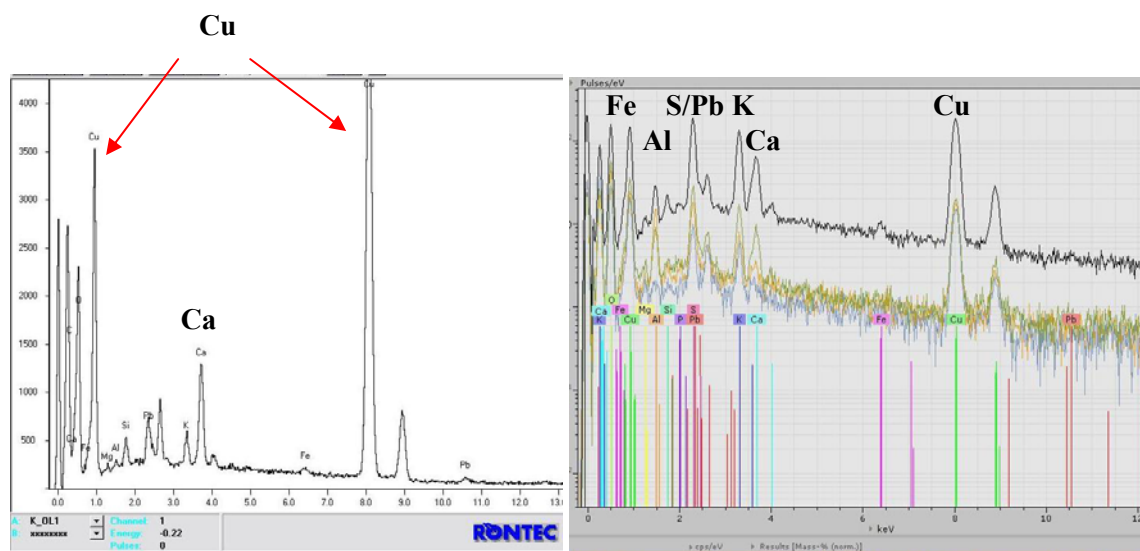


35. ábra A zöld festékrétegek megjelenése a 134. és a 241. lapon

	22. folio	46. folio	96. folio	111. folio	180. folio	241. folio
Zöld festékréteg						
Mikroszkópos kép Átmenő fény						
Polarizált fény						
Eredmény	Verdigris	Verdigris	Verdigris + Keményítő + szerves sárga	Verdigris + szerves sárga	Verdigris + Keményítő + szerves sárga	Verdigris + Keményítő + szerves sárga

36. ábra A zöld festékrétegekből készített mikroszkópi preparátumok összehasonlítása a kötet 6 lapján

Az elektronsugaras mikroanalízis eredményei alapján elmondható, hogy minden esetben található réz a pigmentben fő komponensként, bár a többi elemhez viszonyított aránya a kötet második felében erőteljesen csökken. Emellett azonban a kötet második feléből vett zöld pigment mintákban mindenütt jelentkezik a kén, alumínium és kálium, valamint többnyire magnézium és kalcium is.(37. ábra)



37. ábra A 22. és 241. lapról vett zöld festékminta EDX-görbéje

Mindezek igazolni látszanak azt a feltevést, hogy végig verdigris-t használtak a kötet kifestésekor a zöld szín megjelenítéséhez, azonban a könyv közepétől kezdve szerves színezéket is keverték a festékbe. A szerves színezékek készítéséhez gyakran használt timsóval kerülhetett a festékrétegbe a kálium, alumínium és kén. A XV-XVII. századi források azonban gyakran említik verdigris-ből készített festékek esetében is timsó hozzáadását, tehát ez a lehetőség sem zárható ki.

A FTIR-vizsgálat minden esetben poliszacharidot mutatott ki a mintákban, ami a kötet első felében azonos a vörös festék kötőanyagával, tehát arabgumi. A 180. lapról származó minta mikroszkópos preparátumában azonban keményítőszemcséket is megfigyeltem, feltehetően a szerves anyag szubsztrátumaként. A FTIR-vizsgálat ebben az esetben is poliszacharidot mutatott ki, de a görbéje nem egyezik az arabgumiéval. A Raman spektroszkópiás vizsgálat igazolta a keményítő jelenlétét. A kötet második felében tehát minden bizonnyal keményítőre lecsapatott szerves színezékek keverték a verdigris-t. Kötőanyagként ebben az esetben is használhattak arabgumit, azt azonban a FTIR-vizsgálattal nem lehetett azonosítani.

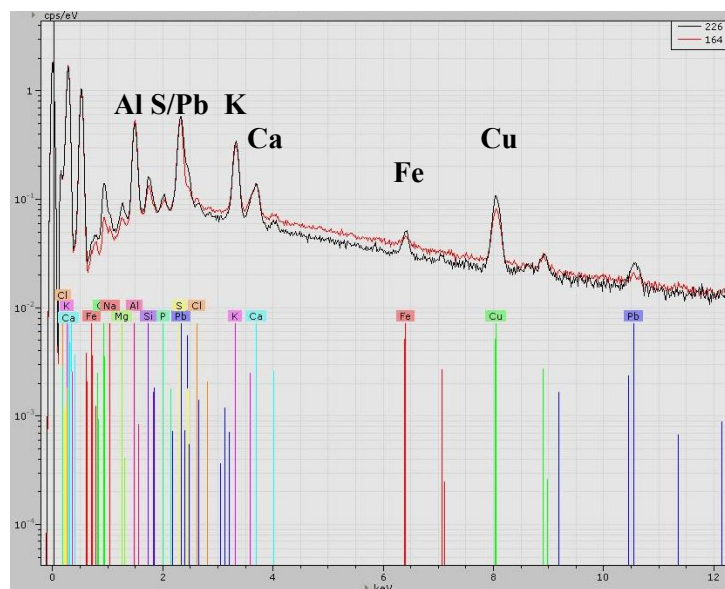
VILÁGOS-BARNA, DRAPP

A drapp és világos-barna színek főként háttérként és a talaj színeként jelennek meg a kötetben, sok esetben a zöld „fücsomók” között, tehát a verdigris-vel érintkezve. A színezőanyag beszívódott a papír rostjaiba, nem képez különálló réteget a felületen, színezékszerű. (38. ábra)



38. ábra Világosbarna és drapp felületek a 158. és 267. ábrán

UV-sugárzásban a drapp, vagy világos-barna színű utak, faszerkezetek világosan jelennek meg, erősen lumineszkálnak, infrában is világosak. A drapp talaj infrában szintén világos, UV-sugárzásban azonban sötét és gátolja a lumineszcenciát. Az optikai tulajdonságaik tekintetében tehát két különböző pigmentről vagy színezékről kell beszélnünk. A 46., 164., és 226. fólióról vett minták mikroszkópos preparátumain pigment szemcsék nem láthatók, csak a papírból származó kis rosttöredékek. A 164. és 226. lap mintáiban azonban keményítőszemcsék figyelhetők meg. Szintén ezekben a mintákban, az elemanalitikai vizsgálat nagy mennyiségű alumíniumot, ként, káliumot és rezet és néhol a vasat mutatott ki. (39. ábra) A réz jelenlétét a drapp színnel festett területeken mikroanalitikai tesztekkel is tudtam igazolni.



39. ábra A 164. és 226. lapról vett drapp színezékszerű anyag EDX-görbéi

Ezek alapján annyit állapíthatunk meg, hogy a drapp és világosbarna színű területek kifestéséhez feltehetően szerves színezékeket használtak, melyekhez a kötet második felében valószínűleg timsót és valamilyen réztartalmú anyagot keverték. A réz természetesen belekerülhetett a festékbe a felvitel során a szomszédos zöld felületekről, a festékek, illetve színezékek összemosásával, vagy valamilyen adalékanyaggal, pl. a timsóval. A feltételezés azonban még bizonyításra, illetve magyarázatra szorul (lásd a 7.1.1. fejezetet). A keményítőszemcsék a kötet második feléből vett mintákban a zöld pigmenthez hasonlóan szintén szolgálhattak a színezék szubsztrátumaként.

SÖTÉTBARNA

A sötétbarna szín a kötet első felében csak kisebb felületeken, ruházaton (pl. a bányász nadrágja, köténye), fatöncökön jelenik meg. A kötet második felében azonban nagyobb felületeket festettek át vele, pl. falrészeket, eszközöket, tűzhelyeket. (40. ábra) A sötétbarnára festett felületeken néhol megfigyelhető a papír károsodása, gyengülése, repedezése is, azonban nem mindenütt. A sötétbarna festékrétegek UV-sugárzásban sötétben, infra sugárzásban világosan jelennek meg. A 46., 96., 123., 175., 178., 180., 187., 206., 211., és 241. lapról vett minták vizsgálata után a következőket lehet megállapítani. A könyv első felében pigmentszemcse nem látható a mintákban, mikroanalitikai vizsgálattal vas jelenléte nem igazolható. Feltehetően valamilyen szerves színezékről van szó.

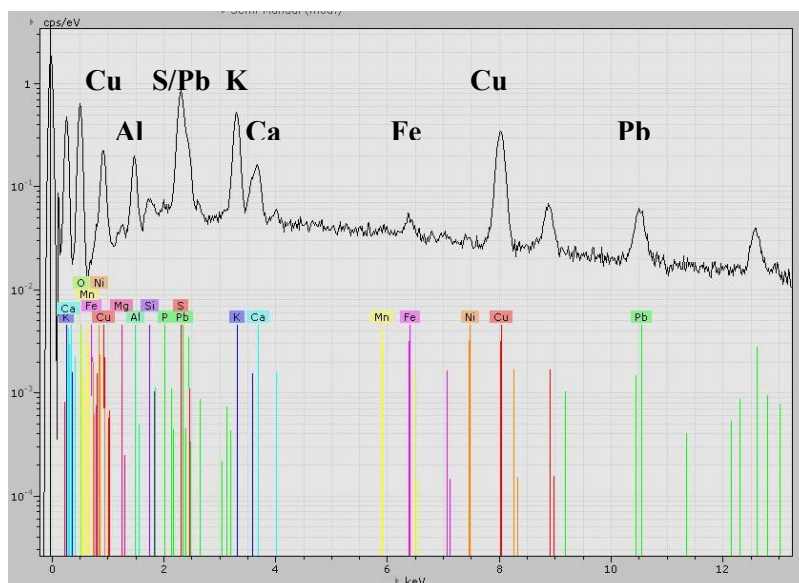


40. ábra Sötétbarna felületek a 22. és a 197. lapon (az utóbbi képen látható a papír sérülése is)

A kötet második felében használt sötétbarna festékmintákban sárgás és fekete szemcsék láthatók, mellettük pedig egy feltehetően szerves, barna anyag és keményítő szemcsék. A fekete pigment feltehetően szén, a barna pedig keményítőre lecsapatott szerves színezék. A kötetben számos helyen mikroanalitikai vizsgálatot végeztem vas és réz indikátor papírral, a vizsgálatok többségében vasra negatív, rézre pozitív eredményt kaptam. A kötet második felében azonban a 175., 191., 193., 206. és a 208. lapon kimutatható volt a vas ionok jelenléte is. Ezekben a festékekben, az elemanalitikai vizsgálat alumínium, kén, kálium, kalcium, ólom, réz és vas elemeket mutatott ki. (41. ábra) A kálium, kén és alumínium bizonyára a színezék kinyeréséhez használt timsóból kerülhetett a festékekbe. A kalcium a papírból, az ólom valószínűleg ólomfehér pigmentből származhat. A réz belekerülhetett a pigmentbe a szomszédos zöld területek kifestésekor, a vas pedig talán a timsó szennyezőanyagaként.³⁵ Elképzelhető azonban, hogy a Merrifield által leírt receptek egyikét alkalmazta a festő (lásd az 3.2. fejezetet), amely szerint csersav tartalmú növényi részt főztek vízzel, vagy ecettel, majd réz-szulfátot adtak hozzá. A keletkezett „tinta” barna színű volt, kötőanyagként mézgát használtak. Ebben az esetben a kálium származhat a kötőanyagból, a vas és az alumínium pedig a réz-szulfát szennyezőanyagaként kerülhetett a mintába, hiszen a bányászott vitriolok (fém-szulfátok) esetében általában nem beszélhetünk vegyileg tiszta anyagokról. Ezt eredeti vas-gallusz tinták elemzésével foglalkozó vegyészek vizsgálatai is igazolták. (Kolar *et al.*, 2003, p.

³⁵ Maga Agricola a tárgyalt művének Tizenkettedik, záró könyvében leírja, hogyan próbálták elválasztani a timsót a vitrioltól (vas-szulfát) a pala feldolgozása során. Ismert volt az ún. vörös timsó fogalma is, ami vastartalmú timsót jelentett. Agricola, 1985, pp. 555-557.

765., *Nevel, Mensch*, 1999, p. 531.) A vékony festékrétegekben nem lehetett kötőanyagot meghatározni.



41. ábra A 175. lap barnára festett, károsodott papírjának EDX-görbéje

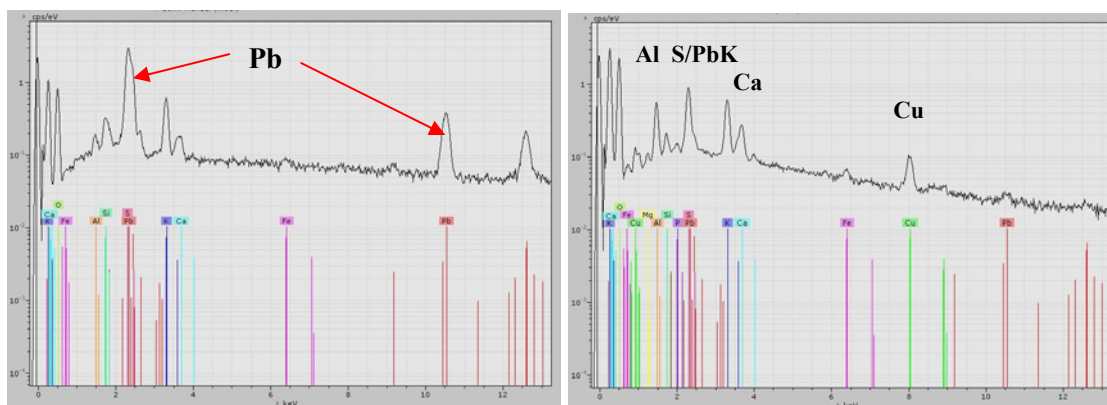
A kötet második felében a füst színe egyértelműen barna, ellentétben a könyv első felében látott szürke színnel. (42. ábra) Mivel a szürke füst ólomfehér és szénfekete keverékének bizonyult, arra gyanakodtam, hogy a barna színt az ólomfehér átalakulása okozza.³⁶



42. ábra Szürke füst a 96. és barna füst a 241. lapról

³⁶ Közismert, hogy savas környezetben a kén-tartalmú gázok (pl. kénhidrogén) hatására a bázisos ólomkarbonát megbomlik és ólom-szulfiddá alakul, ami szürkés, barnás színváltozással jár.

FTIR-vizsgálat alátámasztotta a feltevésemet, mert a szürke füstben kimutatható volt a bázisos ólom-karbonát (vagyis ólomfehér) jelenléte, azonban a barna füstből nem. Az elemanalitikai vizsgálat a barna füstben kimutatta kén jelenlétét az ólom mellett, azonban nagy mennyiségű alumínium és réz is jelentkezett a mintában. (43. ábra)



43. ábra A szürke füst (96. lap) és a barna füst (241. lap) EDX-görbéje

A mikroszkópi preparátum vizsgálatok keményítőszemcséket és egy barnás színezékszerű anyagot találtam a barna füstből vett mintában. A keményítő jelenlétét Raman-vizsgálattal is sikerült igazolni. Mindebből arra következtethetünk, hogy nem az ólomfehér pigment alakult át, hanem készítéstechnikai váltás történt, a kötet második felében keményítőre csapott barna szerves színezéket használtak.

(A szemrevételezés és az összes elvégzett vizsgálat eredményét táblázatba foglalva ismertetem a 2. MELLÉKLETBEN.)

6. AZ ANYAGVIZSGÁLATOK EREDMÉNYEINEK ÖSSZEGZÉSE - a festés módjának és anyagainak összehasonlítása a kötetben belül

A szemrevételezés, az optikai, mikroanalitikai és műszeres vizsgálatok eredményeinek elemzése és összevetése szükséges ahhoz, hogy a műtárgy készítésekor alkalmazott eljárásokra, illetve azok változtatására következtethessünk, valamint a károsodások okaira magyarázatot találjunk. Bizonyos esetekben egyes vizsgálati módszerekkel pontosan meghatározhatjuk a tárgy egy-egy alkotóját, legtöbbször azonban a különböző vizsgálati eredmények együttes elemzésére van szükség. Nem volt ez másképp a fent tárgyalt Agricola kötet esetében sem. Az ismertett vizsgálatok eredményeit összevetve és értékelve, megállapításaimat az alábbiakban összegzem.

Bár a vizsgálatok szerint többnyire azonos pigmenteket használt a festő végig a kötetben, az ábrák színvilága mégis változik, ahogy hátrafelé lapozunk a könyvben. Az első részben dominálnak a zöldek, különösen az élénk kékeszöld verdigris foltok „világítanak” ki a metszetekből, és feltűnőek a háttér sárga felületei. A vöröset a kötet elején még csak kisebb felületeken alkalmazta a festő, de ennek oka az ábrák képi világában is keresendő, hiszen itt még nem láthatók nagy épületek, mint a kötet második felében. A festékek jól kötődnek a papírhoz, pergés elkenődés nem látható. A könyvet ért nedvesség hatására néhol a sárga és zöld szín oldódott kissé, valamint az okker felületekre felvitt fényes arabgumi réteg áttapadt a szomszédos lapra.

A könyv második felében az összkép a barna szín túlsúlyát mutatja, mely különböző árnyalatokban jelenik meg. A zöld inkább vékony, lazúros rétegben jelentkezik és melegebb tónusú, bár megmarad a vastagabban felvitt kékeszöld verdigris is, de ez általában fakó és vékonyabb réteget képez. A vörös színt nagy felületeken (téglafalak, tető) alkalmazza a festő, a minium réteg porlik, sok helyen megfigyelhető, hogy a festék átkenődött a szomszédos lapokra. A kötet első felében ritkán látható kék azurit a második részben gyakori, hiszen ott sok fémesszközt ábrázol a szerző. Az elején látható élénksárga (főként a háttér színezésére használt), feltehetően szerves színezék a kötet közepén szinte eltűnik, s csak a kötet végén jelenik meg ismét elvétve néhány ábrán. A lapok egy részét fehér lepedék borítja, a színek kevésbé élénkek. A felhő és a füst a könyv első felében szürke színű, a kötet második felében pedig barna. A tűz lángjai vörös és okker színekkel festettek, de a kötet vége felé barnás tónusú, sötét okker színnel festett lángokat is láthatunk. A könyvben található 12 db iniciálé festése is változik a kötetben. Az 5. lapon lévő iniciálé nyomtatása is különbözik a többitől annyiban, hogy ezen figurális ábrázolás látható, míg a többin a díszes kezdőbetű körül csak növényi ornamentika figyelhető meg.



44. ábra Kifestett iniciálék az 5., 34. és 202. lapról

A 2., 5., 15., 34., 41., 60. és 95. lap iniciáléit zöld és okker színekkel festették ki, míg a 147., 182., 202. és a 225. lapokon csak barna festéket használtak. (44. ábra) Az egyedüli kivétel a 20. lap iniciáléja, melyet szintén csak barna színnel festettek. Mindezek a megfigyelések arra engednek következtetni, hogy készítéstechnikai váltás történt. Ennek ellenőrzése céljából kiválasztottam a kötet különböző részeiről hat olyan oldalt, melyeken minél több (az arra a részre jellemző) szín látható, és ezeket összehasonlítottam szemrevételezéssel, és az 5. fejezetben már ismertetett vizsgálati módszerekkel. (45. ábra) Mivel a különbségek leginkább a zöld, a barna, és okker területeken, valamint a füst kifestésében mutatkoztak, főként ezekre koncentráltam. A megfigyeléseket és a vizsgálati eredményeket összesítve elmondható, hogy a könyv első felében arabgumival keverte a festő a verdigris, minium, azurit, ólomfehér és szénfekete pigmenteket. Egyéb anyag nem mutatható ki. A szerves pigmenteket többnyire viszonylag testes rétegben, fedőfestékként használta. A füst és a felhők színezéséhez ólomfehéret kevert szénfeketével, egyenletes szürke festékréteget alakítva ezzel ki. A miniumot is keverte időnként ólomfehérrel, de más anyagot a kötőanyagon kívül nem adott hozzá.



Az 5-6. ábra a 22. lap rectóján



A 49. ábra a 46. lap versóján



A 119-120. ábra a 96. lap rectóján



A 139. ábra a 111. lap rectóján



A 228. ábra a 180. lap rectóján



A 286. ábra a 241. lap rectóján

45. ábra A vizsgált 6 lap kifestett ábrái

A festékrétegek jól tapadnak a papír felületén, kenődésük nem figyelhető meg. A szerves színezékeket önmagukban, esetleg kevés kötőanyaggal keverve vitte fel a papírra.

Többféle sárga, okker és barna színezéket használt, ezek pontos összetételét nem ismerjük. Valószínűleg sárga szerves anyaggal kevert verdigris-vel festette a talaj bizonyos részeit, illetve néhol a háttérrel, vagy egy-egy eszközt. A 100. fólió környékén kezdte el használni a verdigris és valamilyen szerves sárga keverékét a pasztózan felvitt festékrétegekben is. A szerves sárga színezéket feltehetően keményítőre csapatta le (lásd a 3.2 fejezetet), majd ezt keverte a verdigris-vel és kötőanyaggal. Ez magyarázza a mikroszkópi preparátumban a keményítőszemcse megjelenését. Itt azonban még más változás nem látható.

A 180. és 241. lapon már több eltérés is mutatkozik az előzőekhez képest. A verdigris-t sárga szerves anyaggal és keményítővel keverve találjuk a mintákban. Az elemanalitikai vizsgálat a réz mellett mindenütt ólom, kálium, kén és alumínium jelenlétét is mutatja. Ugyanezek az elemek jelennek meg a barna festékekben is (csak más arányban), és a keményítőszemcsék ott is mutatkoznak. Mindebből arra lehet következtetni, hogy a festéshez használt szerves színezékeket keményítőre csapatta le a festő majd az így nyert színes port keverte a verdigris-vel, illetve a barna festék esetében szénfeketével. A mikroszkópos preparátumokban megfigyelhető a keményítőszemcséken lévő sárgás, illetve barna anyag, ami azt bizonyítja, hogy a keményítő nem kötőanyag, hanem a szerves színezőanyag szubsztrátuma. A barna festékrétegek esetében néhol vörös szemcsék is láthatók, feltehetően ott miniumot is adtak a festékhez. A kálium, kén és alumínium jelenléte arra utal, hogy a szerves színezékekhez timsót adagoltak a szebb szín elérése érdekében. Eredeti források ajánlják a timsó használatát szerves színezékek készítésekor, sőt a verdigris-vel készített festékek esetében is alkalmazták. A kötet második felében a zöld, barna és drappos, fakó színek (talajon) esetében mindenütt kimutatható a timsó. A könyv első feléből vett mintákban azonban ez nem nyilvánvaló, sem a zöld, sem a barna festék esetében. A kötet második részében a füst mindenütt barnás színű, barna szerves anyagot, szénfeketét és keményítőt tartalmaz. Az elemanalitikai vizsgálat ezekben a mintákban is kimutatta a kálium, alumínium, és kén jelenlétét, de mellettük réz és ólom is azonosítható. A festő tehát a füstöt is hasonló festékkel festette, mint az egyéb barna színben megjelenő felületeket. Vagyis timsóval kinyert barna színű szerves anyagot csapatott le keményítőre és ehhez kevert szénfeketét. Az ólom jelenléte ezekben a festékrétegekben feltehetően ólomfehér pigmentet jelez, amit azért adhattak hozzá, hogy testesebbé tegyék a festéket, és növeljék a

fedőképességét. A FTIR-vizsgálattal ezekben az esetekben is poliszacharid kötőanyagot mutattam ki, azonban azt nem lehetett pontosan megállapítani, hogy mi ez az anyag. A korabeli források papírra a poliszacharidok közül az arabgumit (trópusi akáciafélék mézgája) ajánlják. Természetesen más helyi mézgakat is használhattak, pl. a csonthéjas gyümölcsfák mézgáját, de mivel minden más festékrétegben arabgumit alkalmaztak, feltehetően a füstöz is azt keverték. A vörös festékrétegben a kötetben végig kimutatható volt az arabgumi használata, a könyv második részében a nagy, vörösre festett felületekről azonban lekenődött a festék egy része, ami a könyv első felében nem tapasztalható. A károsodás oka valószínűleg a nem elegendő mennyiségű kötőanyag használata, esetleg a kötőanyag károsodása. (Lásd 7.2.2. fejezetet.) Az utóbbit látszik alátámasztani a festett ábrákon megfigyelhető fehér lepedék és a lapok barnulása. Mindezek után felmerül a kérdés, hol történt a készítéstechnikai váltás, és ugyanaz a festő festette-e ki a kötet első és második felét?

Mint már említettem, a verdigris keverése valamilyen szerves sárga színezéssel, és ezáltal a zöld szín melegebb tónus felé eltolása már a 100. lap környékén tetten érhető. Azonban ekkor még más változás nem látható. A készítéstechnikai váltásra utal a barnára festett füst, a kevésbé élénk színhasználat és a kenődő, porlékony vörös festékréteg. Ezek együttes megjelenése a 146. lap környékén vehető észre. A 145. lapon még használta a festő az élénksárga, erősen lumineszkáló szerves színezéket a háttérben, ez kissé halványabban, nem annyira élénken, de még a 158. lapon is megjelenik. A 161. lapon már kissé sötétebb, okkerbe hajló ez a háttérfestés, de itt még szürkére festett füstöt találunk, a tető vörös festéke azonban már porlékony, kenődik. A barna füst azonban feltűnik már a 149. lapon és a 163. laptól már általánossá válik a füst barnás tónusú színezése; az élénksárga háttérszín eltűnik és a tető vöröse is kenődik. Megjegyzendő, hogy a fekete festékréteg pergése is megfigyelhető már a 110. laptól kezdve. A különbségek természetesen nem nagyon szembeötlők, a változás egyfajta átmenetben jelentkezik, de a 148. és a 164. festett lap közötti különbség a színek mélységében és tónusában azért látható. (46. ábra) Ami inkább szembetűnő, az a későbbi lapok hátoldalán jelentkező barna átütések, foltok és elszíneződések megjelenése. (Ezt a jelenséget a 7.1.3. és 7.2.1. fejezetekben tárgyalom.) A festés módja a kötet első és második felében láthatóan nem változik, a talajon fekvő apró kavicsok vörös színe mindvégig megmarad, a bányászok ruházatának festésében is következetes a festő, a

szerszámokat, eszközöket igyekeznek élethűen színezní. Ezekben tehát nem fedezhető fel különbség, ami arra enged következtetni, hogy a festő személye nem változott, csak a színezőanyagok előállítását végezte másképp.



46. ábra A 198. ábra (148. lapon) és a 213. ábra (164. lapon) festése

Arra a kérdésre, hogy ki és mikor festette ki a könyvet, a mai ismereteink alapján pontosan sajnos nem lehet válaszolni. Minden azonosított pigmentet ugyanis elterjedten alkalmaztak a XVI. században, és még évszázadokig használatban is maradtak. A legkorábban a természetes azurit tűnt el a festők palettájáról, a XVIII. században már viszonylag ritkán használták, majd jelen ismereteink szerint a század végén teljesen átadta helyét más kék pigmenteknek. Ezek alapján tehát csak azt tudjuk valószínűsíteni, hogy a festés a XVI-XVII. század folyamán, esetleg a XVIII. században készült. A lapokon látható kisebb festékpöttyök, a vonalából kiszaladt festés, vagy a festék átszívódások arra engednek következtetni, hogy feltehetően nem egy nagyon gyakorlott kéz munkája a kötet kifestése.

Az elvégzett vizsgálatok és a levont következtetések célja a technikatörténeti leírásen kívül, hogy a restauráláshoz elegendő információval rendelkezünk. Eddigi munkánk eredményeképpen megismertük a vizsgált tárgy anyagait és készítésének technikáját. Ezek az információk fontos adalékul szolgálnak számunkra ahhoz, hogy a tárgyon látható

károsodások okait megállapíthatjuk. Ez pedig elengedhetetlen a sikeres és egyben felelősségteljes konzerváláshoz, restauráláshoz.

7. A KÁROSODÁSOK LEHETSÉGES OKAI ÉS A BEAVATKOZÁS SZÜKSÉGESSÉGE

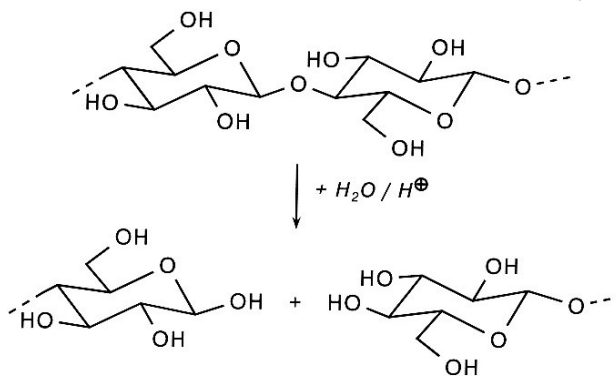
Miután megismertük a XVI-XVII. századi festett papírtárgyak anyagait és készítéstechnikai jellemzőit, valamint a különböző vizsgálati eljárásokkal azonosítottuk is ezeket, felmerül a kérdés, hogy mi állhat a hordozó és a festékrétegek gyakran tapasztalt károsodása háttérében. E kérdés megválaszolására áttanulmányoztam a jelenlegi kutatásokról beszámoló nemzetközi szakirodalmi források széles körét, és az azokban ismertetett eredményeket alább összefoglalom. A papírban, valamint a különböző anyagok között lezajló kémiai reakciók ismerete ugyanis szükséges ahhoz, hogy a konzerválóanyagok hatását előre felmérhessük, és alkalmazásukról ez alapján hozzassunk felelősségteljes döntést. A papírtárgyak károsodásának nagyon sokféle oka lehet, én azonban dolgozatomban a kémiai károsodásokkal foglalkozom, mert ezek okozzák a legtöbb fejtörést a restaurátoroknak, és sok tekintetben nem rendelkezünk megnyugtató megoldásokkal ezekre a problémákra.

7.1. A papírhordozó károsodásának kémiai háttere

A korabeli források leírásai alapján tudjuk, hogy a papír készítése során alkalmaztak savas adalékanyagokat (timsó, vitriolok), valamint a színezőanyagok is sok esetben savas kémhatásúak voltak bizonyos összetevőik miatt (ecet, timsó, megecetesedett bor, vitriolok). Ki kell emelni a papír esetében gyakran használt tintaféléket, melyek többnyire tölgygubacs és vas-, illetve réz-szulfát felhasználásával készültek, valamint a réztartalmú festékeket és színezőanyagokat (pl. verdigris, verdigris tartalmú színes „vizek”). A papír károsodásának tehát minden bizonnyal két okát kell kiemelnünk, a savasságot és a fémek jelenlétét. A savas anyagok a cellulóz savas hidrolízisét okozzák, a réz- és vasionok jelenléte pedig a cellulóz oxidációs lebomlását segíti elő. Ezek együttesen eredményezik a cellulózlánc töredezését, a papír hidrofóbbá válását és barnulását teljes keresztmetszetében, valamint mechanikai szilárdságának drasztikus csökkenését, végül repedezését. Az alábbiakban röviden ismertetem az említett két kémiai reakció folyamatát.

7.1.1. A cellulóz savas hidrolízise

A cellulóz β -D-glükóz monomerekből felépülő poliszacharid. A β -D-glükóz molekulákat ún. glikozidos (acetál) kötés tartja össze, mely úgy keletkezik, hogy a cukormolekula egyes szénatomjához csatlakozó hidroxil csoport és a szomszédos molekula négyes szénatomjához kapcsolódó hidroxil csoport között vízkilépéssel járó (kondenzációs) reakció jön létre. A kialakuló kötésben tulajdonképpen egy oxigén atom képez „hidat” a két anhidroglükóz molekula között. Sok glükóz egység összekapcsolódása ilyen módon (polikondenzáció) eredményezi az akár több ezer egységből felépülő cellulóz láncot. A savas hidrolízis során az 1,4 glikozidos kötés szakad el bárhol a láncban, vagyis a fenti folyamat fordítottja megy végbe, egy vízmolekula visszaépülésével. (47. ábra) A folyamat kis mennyiségű sav hatására is beindul, és a jelenlévő sav mennyiségétől, koncentrációjától, a rendelkezésre álló időtartamtól és a hőmérséklettől függően a cellulóz amorf, majd kristályos tartományában is végbemegy. Így akár teljes láncok feldarabolódásához vezethet. Ennek eredményeként a papír (a kialakuló lebomlási termékek miatt) sárgás-barnás színűvé válik, mechanikai szilárdságát elveszti, töredezik, akár teljesen elporlad.



47. ábra A cellulóz savas hidrolízise

7.1.2. A cellulóz oxidációs lebomlása

A cellulózban elektromágneses sugárzás³⁷ hatására gyökös autooxidációs folyamatok indulnak meg, melyeknek két fő iránya van: a hidroxil oldalcsoportok oxidációja, és a cellulóz polimerlánc glikozidos oxigén kötéseinek megbomlása.

³⁷ Kutatások szerint a natív cellulóz oxidációjához 200 nm hullámhosszú UV-sugárzás szükséges, azonban a festett papír már a látható fényből is képes elnyelni energiát, tehát az oxidációs lebomláshoz magasabb hullámhosszú elektromágneses sugárzás is elegendő lehet.

A hidroxil oldalcsoporthoz oxidációja során a kettes és a hármas szénatomhoz kapcsolódó másodrendű hidroxil csoportokból ketoncsoporthoz lesznek, majd láncszakadás után aldehidcsoporthoz oxidálódnak, végül karboxil csoportok alakulnak ki, melyek a folyamat végtermékei. Az oxidáció során tehát oxo csoportok (keton, aldehid és karboxil funkció csoportok) keletkeznek a polimeren. Ezek közismerten kromofór, vagyis színt adó csoportok, melyek kellő számban és konjugált rendszerben sárgás, barnás színt adnak a papírnak. A karboxil csoport pedig szintelen de savas.

A másik folyamat kezdő lépéseként az elektromágneses sugárzás hatására a glükóz molekula egyes szénatomjához kapcsolódó hidrogén szakad le, gyököt hagyva maga után. A továbbiakban a levegő oxigénjével peroxid gyök, majd hidrogén-peroxid keletkezik a molekula egyes szénatomján. Végül a másodlagos reakciókban legtöbbször bizonyos fémek hatására a peroxidról leszakad egy „utazó” hidroxil gyök, és cell-oxi gyök keletkezik a láncon. (Ezt nevezik Fenton reakciónak, leírását lásd a 7.1.3. fejezetben.) Ez a gyök azután elszakítja a szomszédos glikozidos kötést és az egyes szénatomon keton csoport alakul ki. A másik láncvégen ezáltal cell-oxi gyök keletkezik, ami azt eredményezi, hogy a folyamat tovább folytatódik láncszakadásokkal és a szomszédos láncokkal kialakított keresztkötésekkel. Ez a gyökös autooxidációs folyamat egy mechanikai szilárdságában meggyengült, töredező, sárgás-barnás papírt eredményez, mely a láncok közti keresztkötések miatt hidrofóbbá (víztaszítóvá) válik.³⁸ Az oxidációs folyamatok nedvesség és fémek jelenlétében rendkívül felgyorsulnak. (Tímárné Balázs, 1993, pp. 84-100.) Miután gyökös autooxidációs folyamatról van szó, csak a beindításához szükséges nagy energia (pl. napfény), a másodlagos reakciókhoz már nem, ezért ezek akár szobahőmérsékleten is végbemennek. A folyamatos gyöktermelődés pedig biztosítja a reakciósorozat folyamatát. Festett papírtárgyak színes rétegei az oxidációs folyamatokat felgyorsíthatják.

³⁸ A papír jó nedvszívó képességének és rugalmasságának ugyanis az az oka, hogy a különböző hosszúságú láncok között kialakuló rendezett kristályos szerkezetet helyenként amorf tartományok szakítják meg. Ezekben a tartományokban, kissé rendezetlenebb a szerkezet, itt képesek a vízmolekulák behatolni a láncok közé, rugalmassá téve a papírt. A keresztkötések kialakulása az amorf tartományokban megakadályozza a víz bejutását a láncok közé, ezzel a papír rugalmatlanságát okozza.

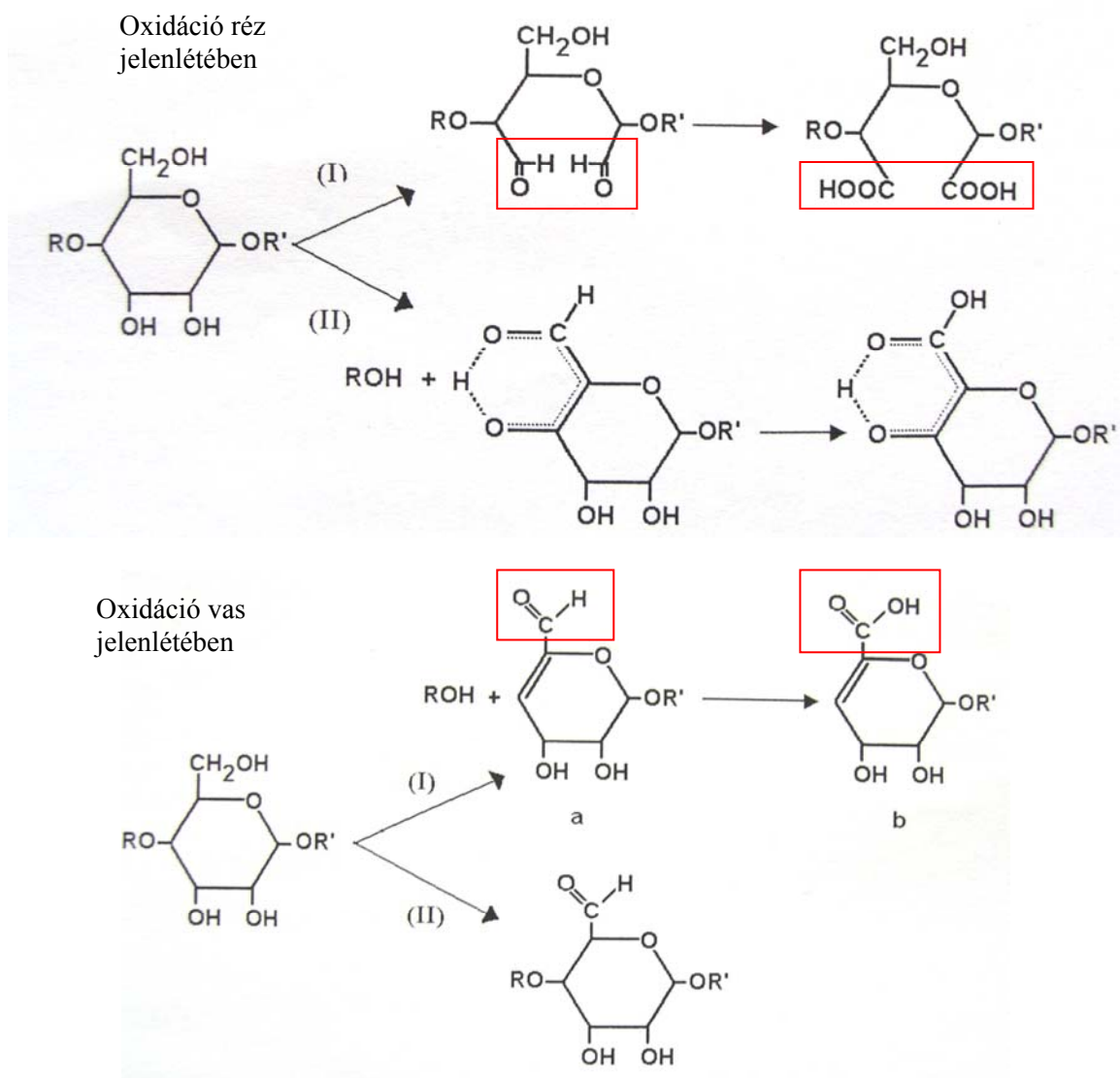
7.1.3. Különböző fémek szerepe a Fenton reakcióban

Fenton reakciónak nevezik a hidrogén-peroxid fémek által katalizált bomlását, mely folyamat eredményeként rendkívül reakcióképes hidroxid gyök keletkezik, a fém pedig redukálódik.



A cellulóz esetében az oxidációs lebomlás másodlagos reakciójában megy végbe a Fenton reakció. A folyamatot a vas-gallusz tinta okozta tintamarással kapcsolatban vizsgálták a kutatók, hiszen korán rájöttek, hogy a vasnak komoly szerepe van a papír lebomlásában. Strlic és munkatársai kísérletsorozattal igazolták azt, hogy a vas mellett más átmeneti fémek is elősegítik a Fenton reakciót. Ilyen hatással bír a réz, a kobalt, a króm, a mangán és a nikkel is. Ezzel szemben a cink és a kadmium nem játszik szerepet a folyamatban, sőt a cink bizonyos körülmények között, fémkeverékben alkalmazva gátolja a reakciót. Kimutatták, hogy a pH erősen befolyásolja a folyamat sebességét, de a reakció szempontjából fémenként eltérő pH-tartomány az ideális. A vas redukciója pl. 8,5 pH fölött megáll, míg a réz esetében nem tapasztalták, hogy a pH-emelkedés befolyással lett volna a folyamatra. Általánosságban azonban elmondható, hogy az 5,5 és 9,5 közti tartományon belül a pH növekedésével nő a reakció sebessége. A több fémet tartalmazó rendszerben az oxidáló hatás összeadódik, de a fémek között kölcsönhatást nem tapasztaltak. (Strlic *et al.*, 2003) Ennek magyarázata feltehetően az, hogy a réz a kettős, hármas szénatomokhoz kötődő hidroxil csoportok oxidációját katalizálja, míg a vas a hatos szénatomhoz kapcsolódó hidroxil csoporton végbemenő oxidációt segíti elő. (48. ábra) A reakciókat Calvini és munkatársai ismertetik. (Calvini, Gorassini, 2002)

Felmerül a kérdés, honnét kerülhetnek a vas vagy réz ionok a papírba. A történeti vas-gallusz tinta recepteket vizsgálva Nevel azt tapasztalta, hogy a vas-szulfát és gubacs aránya többnyire 1:2 volt. Ahhoz azonban, hogy a vas és a gubacs tannin, illetve galluszsav tartalma tökéletesen elreagáljon egymással, tehát ne maradjon feleslegben vas, az 1:3 arány lenne ideális. A legtöbb régi recept alapján készített tinta tehát feleslegben tartalmaz vas-szulfátot, ami az atmoszférikus oxigén hatására vízdoldhatatlan vas(II)-hidroxiddá és kénsavvá alakul. Mivel a papírban és a tintában redukáló molekularészletek találhatóak, a vas(II) ionok folyamatosan újratermelődnek, és katalizálják a cellulóz oxidációját gyökök képzésével.



48. ábra A cellulóz oxidációja réz és vas jelenlétében Calvini és Gorassini szerint

Egyidejűleg a kénsav a cellulóz savas hidrolízisét okozza. Meg kell azt is jegyeznünk, hogy Nevel vizsgálatai szerint a kénsav képes vándorolni a papírban, így a cellulóz károsodása nem csak a tintával írt területeken, hanem azok körül is megfigyelhető. (Nevel, Mensch, 1999) Szintén ez magyarázza azt a jelenséget, hogy a papír teljes keresztmetszetében lebomlik akkor is, ha a tinta nem szívódott át a lap túoldalára. A folyamatot a páratartalom változása befolyásolja. A Merrifield által közölt, réz-szulfáttal készített barna tinta esetében a folyamat valószínűleg nagyon hasonlóan megy végbe. Ennek igazolására réz-gallusz tintát készítettem Jehan Le Begue egyik tintareceptje alapján, mely így szól: „Végy gubacsot áztasd esővízben vagy meleg borban illetve ecetben, ezután forrald fel és főzd addig, amíg a lé 1/3-ára sűrűsödik. Akkor adj hozzá

friss ecetet vagy bort és annyi vizet, amennyit elforraltál belőle, majd tedd vissza a tűzre. Amikor ismét forni kezd, vedd le és hűtsd le. Amikor langyos szűrd át és tégy bele annyi arabgumi port, amennyi a gubacs mennyisége volt. Végül adj hozzá a gubacs mennyiségének 2/3-a réz-szulfátot (roman vitriol) és keverd össze.” (Merrifield, 1999, p. 60/31. recept) Az így nyert tinta barna színű, réztartalmú folyadék, mely a réz-szulfát viszonylag nagy mennyisége miatt savas. Kémhatása és rézion tartalma miatt ez a tinta is erőteljesen károsítja a papírt mind savas hidrolízis, mind oxidációs reakciók útján. A XVI-XVII. századi papírtárgyakon tehát minden esetben vizsgálni kell a barna felületek rézion és savtartalmát, mert a réz-gallusz tintát feltehetően előszeretettel alkalmazták, és színe hasonlíthat az öregedés folyamán barna árnyalatúvá vált vas-gallusz tintához. Ezt a tényt a szakirodalom is mellőzi, pedig a műtárgyak konzerválása szempontjából fontos számolni vele. Annál is inkább, mivel a gubacsinták vasion tartalmának lekötésére már vannak módszerek, ez a rézion esetében azonban nem mondható el. A rézion ezenkívül a verdigris tartalmú festékekkel és színezőanyagokkal is bekerülhet a papírba, jelenléte különösen gyakori a festett térképeken és atlaszok lapjain. (Lásd ezzel kapcsolatban 7.2.1. fejezetet is.)

Összefoglalva tehát megállapítható, hogy a cellulózban, savas közegben és átmeneti fémek (főként vas és réz) jelenlétében egymással párhuzamosan többféle kémiai folyamat zajlik, melyek hatása összeadódik. A savas hidrolízis és az oxidációs reakciók során a cellulózlánc rövidül, széttördelődik, és színt adó redukáló, valamint savas oldalcsoportok és gyökök keletkeznek rajta. A folyamatot a pH befolyásolja, és a hőmérséklet, valamint a páratartalom emelkedése siettet. Mivel a savas adalékanyagok és a fémionok gyakran előfordulnak a XVI-XVII. századi festett papírtárgyakban, megőrzésük érdekében meg kell vizsgálni a kémiai lebontó folyamatok megállításának, blokkolásának lehetőségeit. Ezirányú kísérleteimet a 8.4. fejezetben ismertetem.

7.2. A festett rétegek károsodásának kémiai háttere

A festett papírtárgyakon többnyire a színezőanyagok fakulását, tónus- és színváltozását, porlékonyságát, elkenődését, pergését figyelhetjük meg.

7.2.1. A színezőanyagok fakulásának, színváltozásának okai

A színezőanyagok fakulását, színváltozását általában a különböző elektromágneses sugárzások hatására a színt adó molekulákban végbemenő kémiai folyamatok okozzák. Az elnyelt UV, esetleg látható sugarak hatására a színt adó kromofór csoportok kötése bomlanak meg fotooxidáció indulhat be. A színes anyagok fotooxidációs lebomlása hasonló gyökös kémiai reakció, mint a fent ismertetett cellulóz oxidációs reakciója. A folyamatot az elektromágneses sugárzás indítja be, de elősegíti a környezeti oxigén és a tárgy nedvességtartalma, melyek hatására a színt adó csoportok (pl. aldehid csoport) színtelen karbixil csoporttá alakulnak. Így csökken a kromfór konjugált rendszer hossza, és a molekula a kisebb hullámhosszú sugárzást nyeli el, tehát színe fakul, világosabbá válik. (Tímárné Balázs, 1993, pp. 189-190.) Ez a jelenség különösen jellemző a szerves színezékekre és pigmentekre, melyek a szervetlen pigmenteknél sokkal kevésbé fényállóak. Mint megismertük, a tárgyalt korszakban kedvelt volt a növényi alapanyagok használata, melyeket gyakran fémtartalmú anyagokkal keverték és savas közegben alkalmaztak. A papírtárgyak színes anyagaiban tehát feltehetően egymással párhuzamosan többféle kémiai reakció zajlik, melyek hatása összeadódhat, és látható károsodásokat eredményezhet, nem csak a színezőanyagban, hanem a hordozóban is. Jó példával szolgál erre a dolgozatban bemutatott kötet, melyben a talaj és bizonyos domborzati elemek kifestéséhez feltehetően zöld színezőanyagot használtak, azonban ezek a felületek mára drappos, barnás színt mutatnak. Az itt valószínűleg használt színezőanyag mindenképpen tartalmazhatott szerves anyagot és rezet is kimutattam benne. (Lásd az 5.4.2. fejezetet.) A színváltozás oka tehát feltehetően a fent leírt kémiai reakciók együttes hatásának eredménye. Ennek igazolására kísérletet végeztem egy korabeli forrásban közölt recept alapján. A „zöld víz” receptjét Jehan Le Begue írta le 1431-ben Párizsban, ami a következőképpen szól: „Végy egy uncia verdigris, fél uncia timsót, egy kis sáfrányt és egy kis petrezselymet. Jól törd ezeket össze együtt és hígítsd egy pohár ecettel, majd szűrd át egy vásznon és pihentesd egy napot.” (Merrifield, 1999, p. 84 / 90. recept)

A recept alapján elkészítettem a „zöld vizet”, majd magában és arabgumival keverve Whatman papírra felkentem, két napig 90°C-on 50% pártartalom mellett öregítettem. Öregítés előtt és után mikroanalitikai réztesztet végeztem. Az öregítés után erősebb elszíneződést mutatott a réz tesztesík, ami a rézionok nagyobb koncentrációját mutatja.

Számunkra azonban érdekesebb, hogy a zöldre festett terület az öregítés során elveszítette színét és fakó, barnás-drappos árnyalatú lett. (49. ábra)

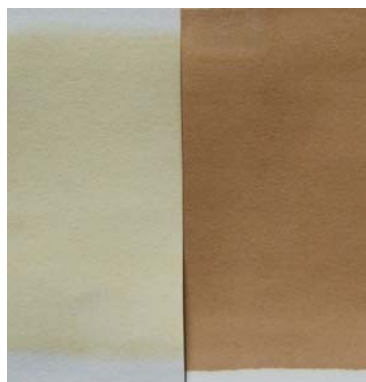


A verdigris pigment öregedés során történő barnulását a szakirodalom is említi, ez tehát kötőanyaggal kevert festékrétegben is végbemegy. (*Banik et al., 1985*)

Emlékeztetni szeretnék arra, hogy a szerves színezékek fakulása, barnulása verdigris nélkül is végbemegy.

49. ábra Whatman papírra kent „zöld víz” frissen és öregítés után

Ennek igazolására sáfrány, kevés timsó hozzáadásával készített vizes oldatát, valamint eredeti recept alapján borban melegítéssel kioldott színezékét kentem Whatman papírra, majd öregítettem.



Az öregítés során mindkét színezékfolt megbarnult. (50. ábra) Feltehetően a verdigris réztartalma, valamint a timsó és ecet formájában jelenlévő savak elősegítik, illetve gyorsítják az elszíneződést. Ez lehet tehát az oka a vizsgált kötet második felében a talajon és a háttérben megfigyelhető zöldes-barnás tónusoknak is.

50. ábra Whatman papírra kent sáfránylé frissen és öregítve

A színezőanyagok szín- és tónusváltozása többnyire megfordíthatatlan folyamat (kivéve az ólomfehér kén hatására történő barnulását, feketedését, melynek „visszafehéritése” a restaurátorok által jól ismert eljárás). Az eváltozás bizonyos esetekben csak esztétikai veszteséget jelent, azonban a fémionokat is tartalmazó színezőanyagok esetében a papír károsodásával is számolnunk kell (lásd a 7.1.3. fejezetet). Ilyen esetekben a konzerváló kezelés kiemelt jelentőséget kap.

7.2.2. A színezőanyagok porlékonyságának, elkenődésének okai

A festékrétegek porlékonyságának lehetséges okait az alkalmazott kötőanyag mennyiségében és elváltozásában kell keresnünk. A festékekben használt kötőanyagok általában jó filmképző és ragasztó tulajdonságaik miatt alkalmasak egyenletes, jól tapadó festékréteg létrehozására a különböző pigmentekkel. Tapasztalati úton már egészen korán rájöttek a festéssel foglalkozó mesterek, hogy mely pigmentek, milyen alapra milyen kötőanyaggal vihetők fel a legszebben, illetve mivel képeznek szép, tartós színt. Papírra

történő festéskor többnyire az arabgumit, enyvet és a tojást ajánlják. Az általam tanulmányozott és ismertetett XV-XVIII. századi forrásokban leggyakrabban arabgumi kötőanyagot javasolnak, ezért fontosnak tartom összefoglalni az arabgumi károsodásának lehetséges okait.

A mézgak kémiaileg cukrok, az arabgumi különféle akácfa³⁹ mézgája, mely különböző öt és hat szénatomos cukorfélékből⁴⁰ épül fel, melyek savas tulajdonságú karboxil (-COOH) oldalsó csoportokat tartalmaznak. Az arabgumi gömb alakú molekuláit tehát a különböző cukrok alkotják, melyek fent említett karboxil csoportjaihoz kálium-, kalcium- és magnéziumionok kötődnek, sőt képezve azokkal. Az arabgumi vízben teljes mértékben oldódik, oldódása során az említett ionok egy része leválik a molekuláról, ezzel pedig nő annak savassága. (Timárné Balázs, 1993, p. 213-214.) Azonban nem csak a kötőanyag típusa, hanem annak mennyisége is fontos szerephez jut a megfelelő tapadás és egyenletes réteg kialakításában. A különböző pigmentek kötőanyagszükséglete erősen eltérő lehet. A jobb tapadás, vagy a könnyebb kenhetőség érdekében adalékanyagokat is adtak a festékhez, ilyen volt pl. a méz, cukor, vagy kandiscukor. A porlékonyság egyik oka lehet a nem elegendő mennyiségű kötőanyag használata. Tapasztalataim szerint a mínium például viszonylag sok arabgumi kötőanyagot vesz fel anélkül, hogy fényessé válna, ugyanakkor vastag, pasztózus rétegben felkenve rugalmatlan, könnyen lepereg a papírról. A másik esetleges okot a kötőanyag károsodásában kell keresnünk. Mint említettem az arabgumi és más mézgak savasak. A bennük lévő sav megtámadhatja a pigmentet vagy a hordozót, de magát a kötőanyagot is károsítja. Az alkotó cukormolekulák savas hidrolízist szenvednek, és a mézga sárgul, barnul, töredezik, elveszti addigi rugalmasságát, és kötőképességét.⁴¹ A folyamatot erőteljesen felgyorsítják a környezetben lévő nehézfém ionok, mint pl. vas, réz, ólom melyek bármelyike előfordulhat a festékrétegben. Remazeilles és munkatársai vizsgálatai igazolták, hogy az arabgumi vas-szulfát jelenlétében, vagyis savas közegben és vasion jelenléte mellett, drasztikusan bomlik, mely folyamatot erős barnulás kíséri. (Remazeilles et al., 2004) Összefoglalva megállapíthatjuk tehát, hogy a festékrétegek porlékonyságát a nem elegendő mennyiségű kötőanyag használata, valamint a szénhidrát kötőanyag savas lebomlása okozhatja. Feltehetően az általam vizsgált kötet vörös

³⁹ Többnyire az Acacia verek és az Acacia senegal mézgáját forgalmazták Európában.

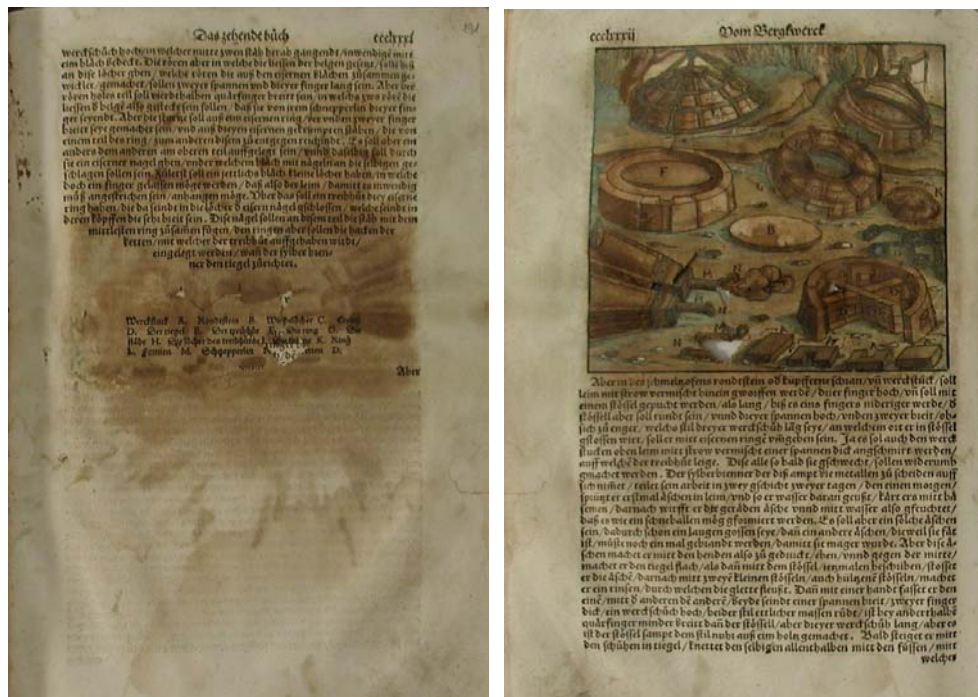
⁴⁰ Pl. glükuronsav és galakturonsav.

⁴¹ Ez jól megfigyelhető a régi levélborítékok ragasztócsíkján, ami általában arabgumi volt.

festékrétegének porlékonyságát is ezekre az okora lehet visszavezetni. A festékrétegek porlékonysága egyrészt esztétikai kár, másfelől információvesztéssel járhat, amennyiben a tárgyat mozgatják. Azt kell tehát mérlegelni, hogy milyen igénybevételnek lesz kitéve a dokumentum (pl. kiadják-e kutatásra vagy kiállításra), várható-e a festékrétegek további kenődése, pergése a felületről. Amennyiben erre a kérdésre igennel válaszolunk, akkor szükséges a pigmentek, vagy a festékréteg rögzítése.

7.3. Véletlen baleset

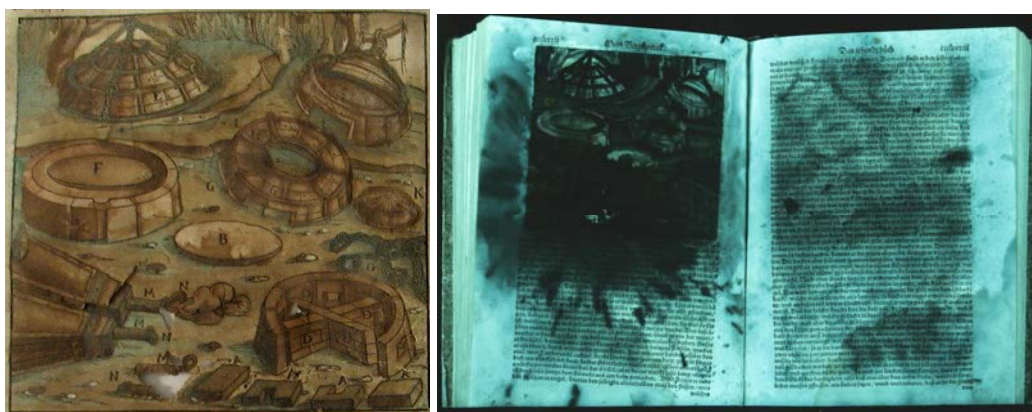
Előfordul, hogy a tárgy anyagait láthatóan károsító ismeretlen eredetű szennyeződést figyelhetünk meg egy dokumentumon. Ilyen esetben a konzerváló kezelés meghatározása érdekében elengedhetetlenül fontos minél pontosabban meghatározni a szennyeződés anyagát, és az általa okozott kémiai károsodás típusát és mértékét. Ennek szemléltetésére újból Agricola művét hívom segítségül, melynek 191. lapjára láthatóan ráömlött valami, ami nagyméretű, barnás foltot hagyott a papíron. (51. ábra)



51. ábra A 191. lap rectoja és versoja a ráömlött szennyeződés foltjával

A lap rectójára csak szöveget nyomtattak körülbelül a lap közepéig, a versó felső részén kifestett ábra, alatta nyomtatott szöveg látható. Az ábrán zöld, kék, sötétbarna és világosbarna festés figyelhető meg. A zöld festékréteg vékony, barnás tónusú, kissé fakó. A kék festékréteg színe csak mikroszkóp alatt látható, a festék különálló szemcsék

formájában figyelhető meg a papír felületén. A barna festékeket is nagyon vékony rétegben vitték fel, főként a világosbarna területek festettek lazúrosan. A sötétbarna festéket mikroszkóp alatt vizsgálva kis szemcséket figyelhetünk meg, melyek a vizsgálat eredménye alapján a szerves színezék szubsztrátumaként szolgáló keményítő szemcsék. A szennyeződés alakja alapján az ismeretlen eredetű folyadék ráfröccsent a lap középső részére, ez jól megfigyelhető a 191. lap rectóján, különösen a lumineszcens felvételen. A barna és zöld festék egy része a szomszédos lapra átnyomódott, ami szabad szemmel nem látható, azonban a lumineszcens felvételen sötét foltként mutatkozik. (52. ábra)



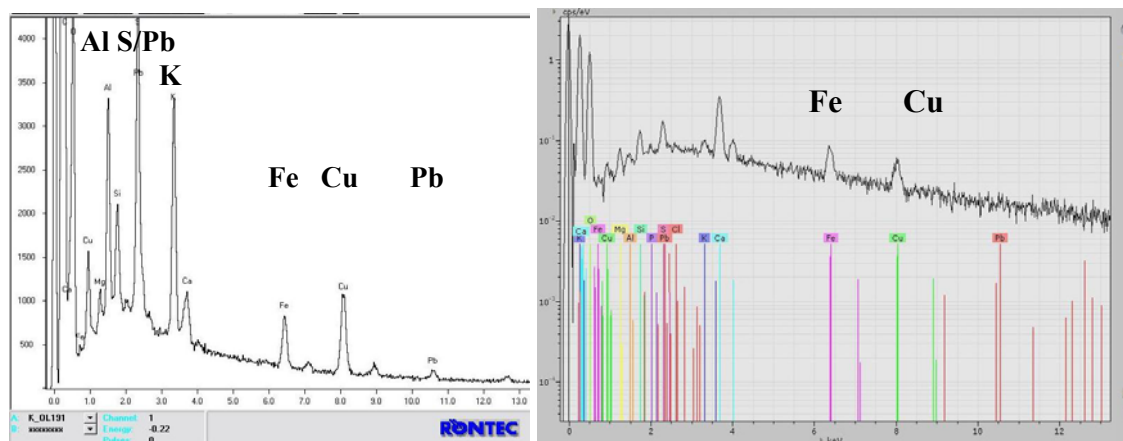
52. ábra A 237. ábra festése normál megvilágításban, valamint a 191-192. lap lumineszcens felvétele, (a szennyeződés és az alsó sarokban lévő vízfolt sötétben jelentkezik)

A papír a folt területén merev, víztaszító, rendkívül sérülékeny és törékeny lett, kis hiány és hosszabb repedések keletkeztek rajta. A hiány egy sötétbarnára festett területen keletkezett. (53. ábra) A papír barnulása megfigyelhető az ábra körül is, a felső és a belső margón, amelyet a szennyeződés nem érintett.



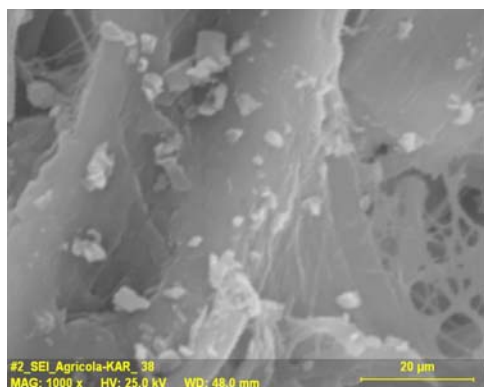
53. ábra Hiány és repedések a 191. lap festett ábrájában és a károsodott, szennyezett lapfelület (az objektív nagyítása 6,5x, illetve 30x)

A szennyeződés az előző lapon is foltot hagyott, de még előrébb (a 189. lapon), valamint a következő (192.) lapon nem. Ebből arra következtethetünk, hogy a nyitott kötetre ömlő anyagot igyekeztek azonnal felitatni, így az nem szívódott mélyen a könyvtest lapjaiba. A folt erősen gátolja a lumineszcenciát, az UV felvételen sötétben jelenik meg, infra felvételen halvány foltként mutatkozik. A folton a papír kémhatása savas (pH= 4,5) egy értékkel alacsonyabb, mint a margón mért érték. A sötétbarna festésen mind a vasteszt, mind a rézteszt pozitív eredményt adott, a zöld festésen a rézteszt szintén pozitív lett. A folton, illetve a hozzá köthető fröccsenésen is rézionok jelenlétét mutatta a rézteszt. Az elektronsugaras mikroanalízis igazolta a vas és réz jelenlétét a barna, a zöld festékekben és a szennyeződésben egyaránt. (54. ábra)



54. ábra A barna festék és a szennyeződés elemösszetétele, EDX-görbe

A barna festékben és a szennyeződésben gyakorlatilag egy kivétellel ugyanazok az elemek jelennek meg: kén, alumínium, kálium, réz, vas, kalcium és magnézium. A különbség a barna festékben mutatkozó ólom és a többi elem mennyisége, illetve aránya között van. A barna festékben, a legnagyobb mennyiségben ólom, kén, kálium és alumínium látható, de a réz és vas mennyisége is sok.



A szennyeződésben nincs ólom, és az alumínium is minimális, de a vas és réz mennyisége számottevő. A pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételen megfigyelhető a papír rostjait borító szennyeződés. (55. ábra)

55. ábra A 191. lap szennyezett, károsodott papír felületének pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvétele

Mindezekből arra következtethetünk, hogy valószínűleg a festés közben ömölhetett valami a lapra (tinta?, ecsetmosó víz?). A papír károsodása mindenesetre a sav, és a fémionok okozta hidrolitikus és oxidációs lebomlás eredménye.

A bemutatott példa jól illusztrálja, hogy a papírtárgyakon megfigyelhető foltok, szennyeződések sokszor a hordozó lebomlását okozzák, ezért eltávolításuk, vagy az átalakított folyamat megállítása a tárgy megőrzése szempontjából rendkívül fontos.

7.4. Összegzés

Megállapítottuk, hogy a festett papírtárgyak kémiai károsodása általában meglehetősen komplex folyamat, melynek során egyszerre megy végbe a papír savas hidrolízise és oxidációs lebomlása, valamint a színezőanyagok elváltozásai. A lebomlási folyamatokat elősegítik a környezeti hatások (hőmérséklet, pártartalom, fény) valamint a színes anyagok, illetve szennyeződések sav és fémiontartalma. A XVI-XVII. századi festett papírtárgyak vizsgálata során tehát mindezekre a tényezőkre figyelemmel kell lenni. A fenti fejezetben kiemeltük, a sav és fémionok vizsgálatának szükségességét. Természetesen ezek a vizsgálatok nem lehetnek öncélúak, hanem mindig azért végezzük el, hogy a tárgy konzerválásának szükségességét és módját eldönthessük. A következő fejezetben áttekintem a savak és a fémionok megkötésének, illetve eltávolításának jelenleg rendelkezésre álló lehetőségeit, valamint ismertetem az erre irányuló kísérleteimet.

8. A FESTETT PAPÍRLAPOK KONZERVÁLÁSÁHOZ ALKALMAS MÓDSZER KIDOLGOZÁSA

A XVI-XVII. századi festett papírtárgyak konzerválása általában a papír semlegesítésére, a fémtartalmú íranyagok fémionjainak megkötésére, valamint a pergő festékrétegek rögzítésére koncentrál. Mivel a kezelés többnyire vizes vagy oldószeres közegben történik, gondoskodni kell az író- és színezőanyagok védelméről a beavatkozások alatt. Az alábbiakban külön fejezetekben tekintem át a semlegesítéssel, a fixálással és a fémionok megkötésével kapcsolatos kutatási eredményeket, majd saját kísérleteimet és vizsgálataimat ismertetem.

8.1. A papír semlegesítésével, pufferolásával foglalkozó szakirodalom áttekintése

A XVI-XVII. századi papír hordozójú dokumentumok semlegesítésének, pufferolásának célja a gyártás során a papírba vitt, vagy később a környezetből (pl. légszennyezés, szennyeződések) bekerülő, illetve az író- és színezőanyaggal felvitt savas anyagok lekötése vagy eltávolítása, valamint a későbbi savasodás esetén a papír számára védelmet nyújtó lúgos tartalék bevitele. Az általunk vizsgált korszakban a papírkészítés alapanyagai és segédanyagai még többnyire jó minőségű papírt eredményeztek, csupán a timsós kezeléstől keletkezhetett savas kémhatás a papírban. (Lásd a 3.1. fejezetet.) Az író- és színezőanyagok azonban gyakran okozzák a papír savas hidrolízisét és (fémtartalmuk miatt annak) oxidációs lebomlását. (Lásd a 7.1.1.-7.1.3. fejezeteket.) Az alábbiakban röviden áttekintem a ma használatos semlegesítési eljárásokat, különös figyelmet fordítva a festett papírtárgyak esetében felmerülő kockázatokra és problémákra.

8.1.1. Vizes mosás

A papírban található savak egy része vizes mosással eltávolítható, ami egyben a száraz tisztítás során, a felületen maradt kötött szennyeződések egy részét is leoldja. A vizes mosás tehát ebben az esetben a nedves tisztítás és semlegesítés első lépése lehet. Alkalmazásakor azonban figyelembe kell venni a víz keménységét (a benne lévő kalcium és magnézium vegyületek mennyiségét), valamint tisztaságát (mikroorganizmusok, vegyszerek és nehézfémek jelenlétét). Mindezek befolyásolják a víz kémhatását, és meghatározzák az oldási folyamatokat. A nagyon tiszta (pl. desztillált) víz sok savvá alakuló gázt képes beoldani a környezetből, ami egyrészt nehezíti a papírban lévő savak kioldását, másrészt veszélyeztethet bizonyos savra érzékeny színes anyagokat. A víz felületi feszültsége lassítja a papír nedvesedését, ami a különböző mértékben károsodott részek határán a papír repedését, szakadását okozhatja, vagyis a mosás során fizikailag sérülhet a tárgy. Ezt csökkenteni lehet felületaktív anyagok vagy alkoholok hozzáadásával. Nem feledkezhetünk meg a vízben oldódó tintákról és színezékekről sem, ezeket a vizes kezelés előtt mindenképpen ellenőrizni, majd rögzíteni szükséges. (Lásd a 8.2. fejezetet.)

8.1.2. Savtalanítás szerves oldószeres oldatokkal, illetve diszperzióval

A semlegesítést és pufferképzést általában lúgos kémhatású magnézium, vagy kalcium vegyületek vizes, vagy szerves oldószeres oldataival végzik, azonban gáz halmazállapotú kezelőszereket, illetve ún. száraz eljárásokat is használnak. Cedzová és munkatársai ismertetik a savtalanítás eddig megjelent összes szabadalmaztatott eljárását, (*Cedzová et al.*, 2006) én most csak a rongypapírok esetében alkalmazható kezelésekkel foglalkozom. A szerves oldószeres kezelések hátránya, hogy nem történik meg a savak és egyéb lebomlási termékek kioldása, eltávolítása a papírból, előnyük azonban, hogy általában nem oldják, vagy módosítják a színes anyagokat. A vizes kezelések hátránya a tinták, színezékek oldódása, megfolyása, amit fixáló anyagoknak az oldathoz adásával, vagy előzetes fixáló kezeléssel lehet kivédeni. Előnyük a savak és lebomlási termékek egy részének kioldása a papírból, ami függ az alkalmazás módjától (bemerítés, permetezés). A savtalanítás hatékonyságát általában a lúgos tartalék és a kezelés utáni pH mérésével, valamint a dokumentum optikai tulajdonságai változásának (sárgulás, lepedékképződés, íróanyag megfolyása) vizsgálatával ellenőrzik. Albrechtné és munkatársai közlik, hogy a lúgos tartalék mennyisége nagyon különböző lehet, feltehetően a papír textúrájától, adalékanyagaitól és kezelés előtti pH-jától függően. (*SavtProjekt*, 2007) Bukovsky szerint a papír típusa befolyásolja a lúgos tartalék mérésének pontosságát. (*Bukovsky*, 2005) Banik és munkatársai vizsgálták két oldószeres, egy vizes és két ún. száraz eljárás⁴² hatékonyságát. A vizsgálatok során a papír lebomlási termékeinek (pl. ecetsav és furfuraldehid) mennyiségét illetve a kezelést követő mesterséges öregítés utáni keletkezését mérték különböző tesztpapírokból. Megállapították, hogy a lebomlási termékek, különösen az ecetsav semlegesítését hatékonyan csak az oldószeres és vizes kezelésekkel lehet elérni. Az ún. száraz eljárásokkal⁴³ szignifikáns mennyiségű ecetsav marad a papírban a kezelés után. Azonban a kezelést követő mesterséges öregítés után minden mintában keletkezett újabb ecetsav, ami azt bizonyítja Banik szerint, hogy a cellulóz oxidációja és egy lassú újravasodás a savtalanítás ellenére végbemegy a

⁴² Oldószeres eljárások: **Papersave** (magnézium-titán-alkoxid hatóanyag hexametil-disziloxán oldószerben oldva), **CSC Book Saver** (szénsavas magnézium-propilát hatóanyag propanol és heptafluoropentán keverékében oldva). Vizes eljárás: **Neschen** (magnézium-hidrogén-karbonát hatóanyag vizes oldata, mely polionos fixáló anyagot és megerősítésként metilcellulózt is tartalmaz). Száraz eljárások: **Bookkeeper** (magnézium-oxid részecskék perfluor-alkán vivőanyagban diszpergálva), **Libertec** (kalcium-karbonát és magnézium-oxid hatóanyag szárazon jutatva a papír felületére).

⁴³ A száraz kezelés elve, hogy az általában magnézium-oxid hatóanyag a papírban illetve a környezetben lévő vízzel egyesülve magnézium-hidroxidot képez, ami reakcióba lép a savakkal és semlegesíti azokat.
 $MgO + H_2O = Mg(OH)_2$

dokumentumokban. A szerzők a vizsgálatok és kísérletek folytatását tartják szükségesnek. (Banik et al., 2005) Az oldószeres, illetve ún. száraz hatóanyagok közül kereskedelmi forgalomba a Bookkeeper kezelőszer került. Vízre érzékeny tintákat, színezékeket tartalmazó dokumentumok esetében alkalmazzák a restaurátorok permetezéssel, vagy ecseteléssel. Stauderman és munkatársai a Bookkeeper eljárás hatékonyságának vizsgálata során megállapították, hogy a rendkívül illékony vivőanyagot tartalmazó elegy nem hatol mélyen a papírba, ha csak egy oldalról viszik fel, nem szívódik át a papír túloldalára. A kezelés után a kialakuló magnézium vegyület a papír rostjai között és felületén szabad szemmel is látható fehér lepedékként jelenik meg, ami festett dokumentumok esetén zavaró lehet. (Megjegyzem, hogy általában áttörléssel eltávolítható ez a fehér lepedék, ekkor azonban a savtalanító hatóanyag egy részét töröljük le a lap felületéről. Porlékony festékrétegről pedig nem lehet mechanikailag eltávolítani a fehér port a festék sérülése nélkül. A rongypapírra, lazúrosan festett színezőanyagok esetében pedig a papír pórusaiban marad a fehér por, ami a festett felület optikai tulajdonságait módosítja.) Stauderman kimutatta azt is, hogy a kezelés utáni öregítés során a papír sárgulása erőteljesebb, mint a kontroll, illetve vizes oldattal kezelt mintáké, aminek oka feltehetően a lebomlási termékek keletkezésében és papírban maradásában keresendő. (Stauderman et al., 1995) Zumbühl és Wuelfert egyedi dokumentumok kezelése során megállapította, hogy a Bookkeeper diszperzió fluor tartalmú felületaktív anyaga lassítja a magnézium-oxid hidratációját, ezáltal felelős a mérsékelt savtalanító hatásért. A kezelt felületen számos hónapig kimutatható az említett adalékanyag, ami feltehetően fontos részét képezi a lúgos tartaléknak. Azt egyelőre nem sikerült tisztázni, hogy pontosan milyen lúgos anyag keletkezik, azonban véleményük szerint a magnézium-oxid, -hidroxid, -szulfát, -karbonát egyértelműen kizárható. (Zumbühl, Wuelfert, 2001) Mindezek alapján rongypapír hordozójú értékes, egyedi, színezett papírtárgyak kezeléséhez a Bookkeeper savtalanító diszperzió használata véleményem szerint nem javasolható.

8.1.3. Savtalanítás vizes oldatokkal

A XVI-XVII. századi rongypapírok esetében általában valamilyen vizes eljárást alkalmaznak a restaurátorok. Kalcium vagy magnézium vegyületek vizes oldatával, bemerítéssel vagy permetezéssel történik a kezelés. Minden esetben fokozott figyelmet kell fordítani azonban arra, hogy a kezelőoldat pH-ja ne legyen magasabb 9,5-nél, hogy

elkerüljük a rostok nagymértékű duzzadását. Többek között Helmut Bansa vizsgálta, hogy melyik vegyület semlegesít hatékonyabban, kevesebb mellékhatással. Véleménye szerint a magnézium tartalmú papírok öregedése során megfigyelt sárgulás mértékét a papírban lévő más ionok (pl. kálium) is befolyásolják. Kutatásai során ezért eredeti, XVII. századi rongypapírt is vizsgált, és a kezeléseket csapvízzel, ionmentes vízzel valamint telített magnézium-hidrogén-karbonát és telített kalcium-hidrogén-karbonát oldattal végezte. A mintákat száraz és nedves körülmények között egyaránt öregítette⁴⁴, majd vizsgálta a papírok alkáli földfém és alkáli fém tartalmát, mechanikai szilárdságát, pH-ját, polimerizációs fokát és a sárgulás mértékét. Tapasztalatai szerint a rongypapírok több magnéziumot tudnak felvenni, mint kalciumot, a magnéziumos kezelés után azonban a papír általában erősebben sárgul, mint kalciumos eljárás esetében. A rongypapír legkevésbé a kalciumos kezelés és a csapvizes mosás után sárgult, és ez az öregítés során sem változott. A szerző azt is megfigyelte, hogy a száraz és nedves öregítés során ugyanaz a papír másként viselkedik, illetve károsodik. A rongypapír esetében, nedves öregítés után a kalciumos kezelés tűnt előnyösebbnek, száraz öregítés után pedig a magnéziumos eljárás. Bansa végül megállapítja, hogy a rongypapírt nem minden esetben szükséges és előnyös savtalanítani, a magnézium-hidrogén-karbonátos eljárás csökkent a rongypapír mechanikai szilárdságát, míg a kalciumos kezelésnél ez kevésbé jelentkezik. Kiemeli azonban, hogy a magnézium és kalcium ionokat is tartalmazó csapvíz általában hasznos, és alkalmazása után kevésbé tapasztalt káros mellékhatásokat, ezért elsősorban ezt ajánlja. (Bansa, 1998)

A csapvíz használatával és az erős lúg mellőzésével egyet értek, azonban felhívom a figyelmet a csapvíz esetleges nehézfém tartalmára, ami a papírba kerülve elősegíti a cellulóz oxidációs lebomlását. Ezt tehát minden esetben ellenőrizni kell, valamint meg kell oldani a vízérzékeny író- és kötőanyagok rögzítését, illetve védelmét. Az eltérő mértékben károsodott, ezért többé-kevésbé hidrofób részek vízbe helyezve különböző mértékben nedvesednek. Ez a papírban feszültséget okoz, és az erőteljesebben lebomlott részekben repedések, szakadások keletkezhetnek. Gyakorló restaurátorként tapasztaltam ezt, amikor tintamarásos dokumentum nedves kezelése során, a vastagon, több tintával írt kezdőbetűk egyes részei kipotyogtak a papírból, holott mosás előtt nem látszott repedés ezeken a helyeken. Az ilyen típusú károsodás a papír etilalkoholos előnedvesítésével és

⁴⁴ Száraz: 105°C, nedves: 80°C, 65% RH

mozgatás közben megfelelő segédanyagok használatával elkerülhető, azonban ellenőrizni kell az íróanyagok oldódását etilalkoholban is. (Oldódásuk esetén természetesen más megoldást kell keresni.)

8.2. A színes anyagok rögzítésének lehetőségei a szakirodalmi áttekintés és saját tapasztalataim alapján

Festett papírlapok nedves kezelésekor számolnunk kell a tinták, színezékek oldódásával, megfolyásával, a kötőanyagok duzzadásával és a nem megfelelően kötött pigmentek elmozdulásával. A színezékek, vízfestékek, tinták beszívódhatnak a papírba, vagy halványulhatnak, a festékrétegek elkenődhetnek, és a segédanyagra tapadhatnak. Ezeket a károsodásokat a színes anyagok fixálásával előzhetjük meg. Mielőtt a színezékek rögzítésén gondolkodnánk, meg kell vizsgálni, hogy valóban szükség van-e a fixálásra.

8.2.1. A fixálás szükségességének mérlegelése

Ahogy a tárgyalt kötet esetében is megfigyelhető, a dokumentumot ért nedvesség egyes színezékeket feloldott, így színes vízfoltok keletkeztek. Ezek jelenlétéből azonban nem következtethetünk minden esetben arra, hogy a színes anyag most is vízdoldható. A restaurátorok tapasztalatai szerint régi vízfestmények sok esetben bírják a vizes mosást a színes anyag károsodása, oldódása nélkül. Többek között Daniels és Shashoua is vizsgálta az arabgumi és az avval kötött színezékek, festékek vízdoldhatóságát öregítés után. Leírják, hogy a vízfestmények színes anyagai 60 és 100°C-on történő öregítés után kevésbé oldhatók, ezzel szemben a papírra felkent arabgumi csak 100°C-os öregítése esetén veszít a vízdoldhatóságából, alacsonyabb hőmérséklet ehhez nem bizonyult elegendőnek. A vízdoldhatóság csökkenését a szerzők az arabgumi visszafordíthatatlan dehidratációjával magyarázzák. Megjegyzik emellett, hogy az arabgumival kötött festékek oldódását a papír hordozó enyvezettségének mértéke is befolyásolja. Végül ismertetik azt a tapasztalatukat, hogy etilalkoholnak a mosóoldathoz adásával csökkenthető az arabgumival kötött festék oldódása. (Daniels, Shashoua, 1993) Peller sikerrel alkalmazta a nedves tisztítás során az ún. úsztatást egy arabgumi kötőanyagú gouache festmény esetében előzetes fixálás nélkül. Vagyis a papírt a víz felszínére helyezte a festett oldallal felfelé, és ügyelt arra, hogy ne merüljön le, tehát színoldal felől ne érje víz a tárgyat. (Peller, 2007) Az általa kezelt tárgy hordozója feltehetően erősen

enyvezett, gépi papír volt. Kétoldalon festett dokumentumok esetében természetesen nem jelent megoldást az úsztatás. A nedves kezeléstről hozott döntés előtt tehát ellenőrizni kell a papír enyvezettségének mértékét és a színes anyagok vízérzékenységét.

8.2.2. A fixálás általános szabályai

Amennyiben szükséges, a fixálásnak két célja lehet: a színes anyag védelme a nedves kezelés során a sérüléstől, és/vagy a színes anyagnak a papírhoz kötése. Az előbbi esetben a színes anyag körül alakítunk ki egy védőréteget, ami többé-kevésbé víztaszító, az utóbbi esetben pedig a festékréteget, pigmentet rögzítjük a papír rostjaihoz. A fixáló anyagokkal szemben követelmény, hogy rugalmas, kis felületi feszültségű filmet képezzenek, ne változtassák meg a felületet (szín, tónus, mattság-fényesség, tapintás), az oldószerük ne károsítsa a színes anyagokat és kötőanyagokat, ne hagyjanak vízfoltot, valamint szükség esetén eltávolíthatók legyenek. A fixálás sikerességét tehát alapvetően meghatározza a használt ragasztóanyag minősége mennyisége és koncentrációja. A pigment és kötőanyag egymáshoz viszonyított aránya (pigment-térfogat koncentráció, PVC⁴⁵) befolyásolja a festékréteg optikai tulajdonságait. A kritikus pigment-térfogat koncentráció (CPVC⁴⁶ amikor a pigmentszemcsék közötti teret kitölti a kötőanyag) minden pigment/kötőanyag-együttes esetében más, általában a PVC 30-65%-a között van. A CPVC alatt túlsúlyban van a kötőanyag, tehát a festékréteg fényes és sima felületű, fölötte pedig matt és porózusabb. Matt, porlékony réteg fixálásakor tehát ügyelni kell arra, hogy a festékrétegbe vitt ragasztó ne töltse ki a pigmentszemcsék közti teret, mert akkor fényessé válik a festék. Papír dokumentumok esetében általában zselatin, pergamenenyv, vizahólyagenyv, cellulóz származékok, vagy műanyagok (polivinil-butiro-acetál, ciklododekán) vannak használatban fixálásra. Újabban kezd egyre kedveltebbé válni a vörös tengeri algából⁴⁷ kivont Jun Funori[®], melynek használata Magyarországon még nem terjedt el. A keményítő fixálás céjára nem alkalmas, mert rugalmatlan, és kissé opak filmet ad. Az eredetileg kötőanyagként használt arabgumit szintén rugalmatlansága és alacsony ragasztóképessége miatt nem használják festékrögzítésre.

⁴⁵ pigment volume concentration

⁴⁶ critical pigment volume concentration

⁴⁷ A Gloiopeltis nemzetségbe tartozó különböző tengeri algafajokból (pl. a Gloiopeltis tenax és a Gloiopeltis furcata) nyerik ki a vízben oldódó, ragasztásra alkalmas poliszacharidokat, melyek közül a legfontosabb a funoran.

8.2.3. Fehérje és szénhidrát alapú fixálóanyagok tulajdonságai és használata

A restaurátorok által alkalmazott különböző enyvek, és a zselatin állati kollagén savas (A típusú), vagy lúgos (B típusú) hidrolízisével készülnek. A folyamat során a kollagén hármas spiráljának α -hélix szerkezetét bizonyos mértékig elroncsolják, megbontva a láncok közti keresztkötéseket. Az állat fajtájától, korától és a feltárás módjától függ az eredeti kollagénszerkezet megbontásának mértéke, ettől pedig a ragasztógél erőssége.⁴⁸ Nguyen leírja, hogy a halenyvek (pl. vizahólyagenyv) gélesedési hőmérséklete a legalacsonyabb, ennek megfelelően ezek a legérzékenyebbek a hőbomlásra, viszont kicsi a ragasztóképességük, ami előnyös a fixálás esetében. A szerző felhívja a figyelmet arra, hogy az enyvek színe és öregedés során bekövetkező sárgulása függ az állat korától és az enyvben maradt szennyeződésektől. Restaurálási célra csak alaposan megtisztított, világos színű zselatin, illetve enyv ajánlható. (Nguyen, 2007) Meg kell jegyezni, hogy a legtisztább az ún. fotózselatin, melyből minden szennyezőanyagot eltávolítottak. Schleuniger és Michel beszámol arról, hogy a vizahólyagenyvet nagyon jó eredménnyel használták gyengén, vagy egyáltalán nem kötött porlékony pigmentek rögzítésére fa és textilhordozón, bár filmje öregítés után kissé törékenynek bizonyult. Ugyanerre a célra a Jun Funori[®]-t találták a legalkalmasabbnak, mert kiváló optikai tulajdonságokkal rendelkezik, és öregítés után is rugalmas, kémiaiilag stabil, vízzeloldható filmet ad. (Schleuniger, Michel, 2007) Ritter és Masson szintén a Jun Funori[®]-val végzett fixálási kísérleteket papírhordozóra festett, porlékony színes gouache festéken. A párasító kamrában előpárasított tárgy porózus festékrétegére Jun Funori[®] 0,2%-os és vizahólyagenyv 0,5%-os vizes oldatának 1:1 arányú keverékét vitték fel melegíthető csövű porlasztókészülékkel. A kezelést kétszer ismételték. A felvált nagyobb festékfelületeket alkoholos előnedvesítés után, ecsettel felvitt Jun Funori[®] 0,5%-os és vizahólyagenyv 1%-os vizes oldatának 4:1 arányú keverékével rögzítették a hordozóra. Mindkét esetben megfelelő rögzítést értek el anélkül, hogy szín- vagy tónusváltozás történt volna, vagy kifényesedett volna a felület. A szerzők megjegyzik, hogy a Jun Funori[®] oldat önmagában nem mindig használható nagy viszkozitása miatt, mivel hígításakor gyengül a kötőerő, és a megfelelő konzisztenciájú oldat már nem rögzít kellőképpen. Ezért a vizahólyagenyvvvel történő keverését ajánlják, mert így csökkenthető

⁴⁸ A ragasztó erősségét az ún. Bloom index-szel mérik, lásd a British Standard BS 757:1975. GR8

a viszkozitás és növelhető a ragasztóerő. A tárgy előzetes párasítása a hordozó és a festékréteg puhítása céljából szintén javasolt. (Ritter, Masson, 2007)

8.2.4. Cellulóz-éterek tulajdonságainak összehasonlítása

Hofmann matt gouache festék rögzítésére végzett kísérletében összehasonlította 0,5%-os fotózselatin, 0,25%-os metil-cellulóz (Methocel A4C), 0,5%-os vizahólyagenyv és 0,25%-os hidroxipropil-cellulóz (Klucel G) vizes oldatának tulajdonságait. A ragasztókat porlasztással vitte a felületre, majd a minták egy részét mesterségesen is öregítette. Az öregítés után a vizahólyagenyv és a fotózselatin növelte a színek telítettségét, de a színek világosságában a metil-cellulóz okozta a legnagyobb változást. A Klucel adta ebből a szempontból a legjobb eredményt, de tapasztalatuk szerint a pigmentek fajtája erősen befolyásolta a ragasztók hatását. A rögzítés mértékében viszont a Klucel volt a legkevésbé hatékony, majd a metil-cellulóz, végül a fotózselatin és vizahólyagenyv. (Hofmann, 2007)

Feller és Wilt vizsgálta a cellulóz-éterek hosszabb távú öregedési tulajdonságait. Leírják, hogy a cellulóz-éterek ugyanúgy savas hidrolízist szenvednek mint a cellulóz, tehát savas környezetben lebomlanak, és a folyamat nagyobb károsodást mutat mint a papír esetében, hiszen polimerizációs fokuk sokkal kisebb. Bizonyos cellulóz-éterek öregedésük során peroxidképzésre is hajlamosak kisebb-nagyobb mértékben.⁴⁹ Arra is felhívják a figyelmet, hogy a cellulóz-éterek erősen higroszkópos anyagok, ezért párás környezetben sok nedvességet képesek megkötni, ami ragacsossá teszi a felületüket. Az egyensúlyi nedvességtartalom a polimerizációs fok növelésével nő. A szerzők vizsgálatai szerint az öregedési tulajdonságaikat (sárgulás, viszkozitás változás, fotokémiai stabilitás) tekintve a metil-cellulóz (MC) és a karboxi-metil-cellulóz (CMC) bizonyult hosszú távon a legstabilabbnak, a hidroxipropil-cellulóz (HPC) közepes stabilitást mutat. Megállapítják, hogy a kisebb molekulatömegű HPC-k (pl. Klucel G, H) fotokémiai stabilitása jobb mind látható, mind UV-sugárzással szemben. Színes anyagok levédésére véleményük szerint tehát a MC, CMC vagy a Klucel G és H ajánlható. (Feller, Wilt, 1990) Shashoua és Rugheimer kísérleteket végeztek cellulóz-éterekkel azt vizsgálva, hogy mennyire rögzítik a porlékony, pergő kréta, vízfesték és gouache rétegeket, valamint milyen öregedési tulajdonságokkal bírnak. Különböző

⁴⁹ Ennek azért lehet jelentősége, mert a keletkező peroxid bomlása során gyökök alakulnak ki, melyek a papírt, illetve a színes anyagot is megtámadhatják.

molekulatömegű hidroxipropil-cellulóz származékok (Klucel E, G, J, L), kétféle karboxi-metil-cellulóz (Blanose 7MC és Cellofas B3500) valamint egy metil-cellulóz (Culminal MC400) vizes, etilalkoholos, víz/etilalkoholos, víz/izopropil alkoholos oldatát vizsgálták fekete és fehér gouache festékeken. A cellulóz-éterek behatolását a papír előpárasításával növelték, a rögzítést szívóasztalon szívás mellett végezték. A mintákat hővel és elektromágneses sugárzással mesterségesen öregítették. A színmérés során minden cellulóz-éter esetében megfigyeltek valamennyi színváltozást, ennek mértéke a festék típusától is függött, de a legerőteljesebb sárgulást a karboxi-metil-cellulózok produkálták. A festékrétegek fényessége azonban egyik anyaggal sem változott. Azt is vizsgálták, hogy a szállítás közben jelentkező rezgés során mennyire védi meg a fixálóanyag a festékréteget a lepergéstől. A legelőnyösebbnek ezen a téren a KLucel G víz/izopropil alkoholos oldata bizonyult. Végül vizsgálták a filmek visszaoldhatóságát mesterséges öregítés után, és mindegyik cellulóz-éter esetében több mint 98%-os visszaoldhatóságot tapasztaltak. (*Shashoua, Rugheimer, 1997*)

8.2.5. Egyéb szintetikus fixálóanyagok tulajdonságai

Kisebb felületek (pl. egy aláírás) átmeneti rögzítésére használják a ciklododekán olvadékát, vagy benzines oldatát. A $C_{12}H_{24}$ összegképletű gyűrűs vegyület teljesen bevonja a papír felületét, és víztaszítóvá teszi azt, ezért csak kis felületen alkalmazható. Figyelembe kell venni, hogy a kezelt felületen a papír nem tisztul, és a kezelt/kezeletlen határvonalon feszültség keletkezhet a papírban, ami egy nagyon meggyengült papír esetében esetleg mechanikai károsodáshoz vezethet. Tapasztalataim szerint a ciklododekán oldatában mélyebben beszívódik a színes rétegbe és a papírba, így hatékonyabban véd. A vegyület a kezelés után (a bevitt mennyiségtől függően) néhány nap vagy egy hét elteltével szublimál a papírból, vagyis nem marad idegen anyag a rostok között és a színezékben. Mindezek alapján porlékony festék papírhoz kötésére természetesen nem alkalmas.

Bár a nemzetközi szakirodalom nem foglalkozik vele, hazánkban széleskörben használt fixálóanyag a poli-vinil-butiro-acetál (Regnal). A vegyületet fémrestaurátorok is alkalmazzák restaurált fémtárgyak korrózióvédelmére, mert filmje vékony, átlátszó, öregedése során nem sárgul és fémfelületen, több rétegben felhordva hatékonyan védő, zárt filmet eredményez. Papírtárgyak esetében általában 2%-os alkoholos oldatát

használjuk a penésztől meggyengült, mállékony papír nedves kezelés során történő megerősítése, vagy a színezékek, festékek papírhoz rögzítése céljából. Az előbbihez egyszer, az utóbbi célból általában kétszer kell átkenni vele a kívánt felületet. A ragasztóanyag nem teszi víztaszítóvá a papírt, így a vízdoldható savak, szennyeződések és lebomlási termékek kimoshatók a tárgyból. A papírrestaurátorok tapasztalatai szerint a Regnal öregedési tulajdonságai megfelelőek, nem sárgítja a papírt, rugalmas filmet ad, évek múltával sem okoz látható elváltozást. Porlékony festékrétegek papírhoz kötésére megfelelő lehet, azonban vízérzékeny színezőanyagok nedves kezelés közbeni védelmére nem mindig válik be, feltehetően azért, mert 1-2 rétegben felkenve filmje nem elég zárt, tehát a víz képes behatolni alá.

8.2.6. Összegzés

Mint látható a vizsgálatok eredményei néhány ponton ellent mondanak egymásnak, azt azonban mindenképpen megállapíthatjuk, hogy a metil-cellulóz és a hidroxipropil-cellulóz kisebb molekulású változatai, valamint a fotózselatin és a Jun Funori[®] megfelelnek a restaurálási követelményeknek. A fotózselatin enyhén sárgás tónusa (amely öregedés során mélyül), azonban befolyásolhatja a színes rétegek tónusát. A restaurátorok tapasztalatai alapján a Regnal és a ciklododekán is jól használható. Bizonyos esetekben alkalmasak a színes anyagok védelmére nedves kezelés során, illetve papírhoz rögzítésükre. Hatékonyságuk azonban függ a hordozótól, a festett réteg anyagaitól és felületétől, valamint az alkalmazni kívánt kezeléstől. Ezért nem lehet általánosan érvényes megoldást javasolni, minden esetben támaszkodni kell a vizsgálati eredményekre, oldódási próbákat kell végezni és a kívánt cél meghatározása után, mindezek alapján kell dönteni a fixálás szükségességéről és a kezelőanyagról.

8.3. A vas- és rézionok megkötésének lehetőségei és problémái (a kapcsolódó szakirodalom kritikai elemzése)

A vas- és rézionok megkötése, régóta okoz fejtörést a kutatóknak és restaurátoroknak. A vastartalmú tintákat és réztartalmú zöld festékeket, színezőanyagokat széles körben alkalmazták grafikákon, könyvekben, pergamen okleveleken, térképeken és atlaszok lapjain. A festett rétegek elváltozása (barnulása) és a hordozó károsodása sokszor megfigyelhető, de nem minden esetben jelentkezik. Ennek oka a tinta, a pigment, illetve

a festék készítésének módjában és anyagaiban (pl. timsó) rejlik. A papírrestauráláshoz kapcsolódó természettudományos kutatásoknak évtizedek óta tárgya a vas-gallusz tinta, valamint a verdigris okozta tinta- és festékmárás. A vas(II)ionok és a réz(I)ionok lekötése, vagy eltávolítása, azonban a mai napig kérdéseket vet fel. A kutatók kétféle megoldással próbálkoznak, a komplexképzők és az antioxidánsok használatával.

8.3.1. A vasionok megkötésének lehetőségei

Neevel és munkatársai kidolgozták a tintamarásos dokumentumok kezelését kalcium-fitát oldattal. (Neevel, 1995) A kalcium-fitát a növényi magvakban megtalálható szerves, foszfor tartalmú antioxidáns, a fitinsav (myo-inozitol hexikizofoszfát) kalciumsója. Sóiban a fitinsavnak számos protonja cserélődik le fémionra, pl. vas(II)ionra. A vas(II)ionok erősen kötnek a molekula foszfát csoportjaihoz, nem hagyva koordinációs helyet a hidrogén-peroxidnak. Ezáltal blokkolt a hidroxil gyökök keletkezése a Fenton reakcióban.⁵⁰ Továbbá a komplexképződés destabilizálja a vas(II)ionokat az oxidációval szemben, tehát a levegővel való érintkezéskor azok vas(III)ionokká oxidálódnak. A vas(III)ionok kiszorítják a kalcium és magnézium ionokat a fitinsav sóiból, és vas(III)-fitát keletkezik. A vas(III)-fitát fehér színű, stabil komplex vegyület, mely a papírban maradva, azt nem károsítja. Fontos tény, hogy a fitinsav nem támadja meg a vas(III)-gallotannát komplexeket, vagyis a tintát, a keletkező vas(III)-fitát fehér színe pedig nem zavarja a szöveg olvashatóságát. A kezelés vizes közegben történik, ami lehetővé teszi a savak és lebomlási termékek, valamint a szennyeződés egy részének kimosását a papírból. Neevel kipróbálta a fitinsav etanolos oldatát is a kezeléshez⁵¹. Tapasztalatai szerint a vizes közegű kezelés sokkal hatékonyabb volt, ami arra hívja fel a figyelmet, hogy a fitát és a víz együttesen képes lekötni a szabad vas(II)ionokat és eltávolítani a tintában le nem kötött vas(III)ionok nagy részét. A vegyületet réztartalmú gallusz tintára is kipróbálta a kutató, mivel a tinta készítéséhez használt vas-szulfátot rendszerint bányászták, így az nem volt vegytiszta, általában tartalmazott egyéb fémeket, különösen rezet. (Nevel, 2002) Kolar és munkatársai eredeti tinták vizsgálata során igazolták is ezt a tényt. (Kolar et al., 2003) Sajnos Neevel vizsgálata szerint a fitát nem képes megkötni a

⁵⁰ A Fenton reakció leírását lásd 7.1.3 fejezetben.

⁵¹ Az etanolnak ugyanis jóval kisebb a felületi feszültsége mint a víznek, ezért a lebomlott többé-kevésbé hidrofób papírrészeket jobban nedvesíti, megelőzve a különböző mértékben károsodott papírrészek között a vízbe helyezéskor keletkező feszültséget, és azt, hogy emiatt repedések alakuljanak ki.

szabad rézionokat, bár egy részüket (akár 40%-ukat) eltávolítja a papírból a kezelés után végzett semlegesítés során. (Nevel, 2002)

Rozsdafoltok papírból és textiltől történő eltávolításához széles körben alkalmazzák restaurátorok a komplexképzők közül az etilén-diamin-tetra-ecetsav (EDTE) nátriumsóit. Nevel is vizsgálta a komplexképző anyag viselkedését a vas-gallusz tintán, és azt tapasztalta, hogy az EDTE károsíthatja a vas(III)-gallotannát komplexeket, vagyis a tintát. Ezenkívül elősegíti a vas(III)ionok vízoldhatóságát, ezáltal felgyorsítja a tintamarást, tehát a kívánttal ellenkező hatást vált ki. (Nevel, 2002)

Kolar és munkatársai vizsgálták különböző antioxidánsok, valamint peroxidlebontó molekulák hatását a cellulóz oxidációs folyamatainak gátlására. Az utóbbi molekulák (főként különböző jodidok és bromidok) lebontják a peroxidokat és a folyamatban a hidroxil gyököknél sokkal kevésbé reaktív molekulák keletkeznek. Sok halogenid a víznél kevésbé poláris oldószerben (pl. etanolban) is oldható, ami több szempontból előnyös. Különböző jodidok ún. gyökmentesítő hatásukról is ismertek. A „gyökmentesítő”⁵² anyagok, reakcióba lépnek a gyökökkel és sokkal stabilabb molekulává alakítják azokat. Ilyen pl. a 2,6-di-tercier-butil-4-metilfenol is, mely azonban a fent említett halogenideknél kevésbé hatékony stabilizáló anyag. A kísérletek még folyamatban vannak ezekkel az anyagokkal. (Kolar et al., 2005)

Mindezek alapján azt mondhatjuk, hogy pillanatnyilag a kalcium-fitát tűnik az egyedüli hatékony anyagnak a vasionok megkötésére. A vegyület alkalmazásáról a hazai restaurátorok is rendelkeznek már tapasztalattal, használata egyszerű, hatékonysága vasion tesztsíkkal könnyen és megbízhatóan ellenőrizhető.

8.3.2. Rézionok megkötésének lehetőségei

Korabeli források említik, hogy amennyiben a verdigris-t sáfránnyal keverik, a festék nem károsítja a papírt. Ezt főként keleti kéziratokban figyelték meg. Barkeshli iráni kutató XVI-XX. századi perzsa kéziratok vizsgálata során igazolta a fenti megfigyelést. Vizsgálatai alapján a sáfrány színezék erőteljes pufferhatást vált ki mind lúgos, mind savas közegben, vagyis képes bizonyos határok között tartani a pH-t a festékrétegben, gátolva ezzel a cellulóz savas hidrolízisét. A sáfrány jelenlétét a verdigris pigmentet tartalmazó eredeti festékrétegekben FTIR-vizsgálattal igazolta a kutató. (Barkeshli, 1999)

⁵² radical scavenger

Mivel azonban a sáfrány egy erőteljesen színező színezékmolekulát (krocetin) tartalmaz, utólagos kezelésre véleményem szerint nem megfelelő, mert erőteljesen módosítaná az eredeti festékrétegek színét.

Kolar és munkatársai réztartalmú vas-gallusztinták konzerválására igyekeztek megoldást találni. A tetrabutil-ammónium-bromid antioxidáns 1%-os vizes oldatával végeztek kísérleteket, mely során a semlegesített papírt bemerítették a bromid oldatba. Ezután a fenti kísérlet eredményét összehasonlították a kalcium-fitát kezelés hatékonyságával. Arra a megállapításra jutottak, hogy a tetrabutil-ammónium-bromid hatékonyan stabilizálja a réztartalmú papírt, ráadásul gátolja a cellulóz lebomlását lúgos közegben. (Kolar *et al.*, 2003) Később a kísérletek folytatásaként imidazolium-bromidok⁵³ ionos oldatát is kipróbálták réztartalmú tinták és festékek konzerválására. A savak lekötése érdekében magnézium-etoxid alkoholos oldatával is kezelték a mintákat. Tapasztalataik szerint az imidazolium-bromidok hatékonyabban működtek, mint a kalcium-, illetve magnézium-fitát kezelés. Mivel ezeket a vegyületeket csak mostanában kezdik használni, még nem rendelkezünk elegendő információval toxicitásukról és hosszú távú hatásukról. (Kolar *et al.*, 2008)

Henniges és Schröter egy a XVIII-XIX. század fordulója körül készített, erősen károsodott papírtapéta restaurálása kapcsán végzett kísérleteket a rézionok blokkolására. Tapasztalataik azért is rendkívül fontosak számunkra, mert a tapéta papír hordozóját krapplakkal fedték be teljes felületen (háttér), majd erre nyomtatták a kék (poroszkék) és zöld (verdigris) növényi ornamentikát és a fekete keretdíszítést. Ez esetben tehát színes papírtárgyon végeztek kísérleteket a rézionok blokkolására és a papír semlegesítésére. A kísérletek során kereskedelmi forgalomban kapható etil-metil-magnézium-karbonát⁵⁴ és magnézium-propilát-karbonát⁵⁵ 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropán-os oldatát és magnézium-hidrogén-karbonát telített vizes oldatát hasonlították össze. Továbbá Nipagin és Nipasol⁵⁶ márkanevű antioxidánsok keverékét is alkalmazták. Mindkét anyag a p-hidroxibenzoésav észtere. Felhívják a figyelmet a magnézium tartalmú oldatok erősen lúgos pH-jára, ami egyfelől a papír lúgos lebomlását okozhatja, melyet a lúgos környezetben is aktív rézionok katalizálnak. A pH emelkedése különösen a nem, vagy

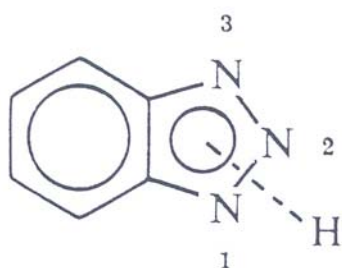
⁵³ 1-etil-3-metil-imidazolium-bromid és 1-butyl-2,3-dimetil-imidazolium-bromid

⁵⁴ Az Archival Aids Ltd. tömeges savtalanításhoz használt terméke.

⁵⁵ A CSC Book Saver tömeges savtalanítás során alkalmazott terméke.

⁵⁶ Sigma-Aldrich Chemie GmbH által forgalmazott vegyületek.

gyengén enyvezett, töltőanyag nélküli papírok esetében jelentkeznek. Másfelől a lúgos környezet bizonyos réztartalmú pigmentek (pl. a verdigris) színváltozását okozhatja. Erősen enyvezett papírok esetében pedig problémát jelenthet a magnézium tartalmú oldatokkal történő kezelés során - a korábban már említett lepedékképződés. A beszívódást a festékréteg is akadályozhatja, akkor a festék felületén keletkezik a fehér réteg, ami optikailag is zavaró. A magnézium-alkoholátok lassítják ugyan a cellulóz oxidációs lebomlását, de meg nem állítják. A vizsgált két antioxidáns megfelelően gátolta a cellulóz oxidációját, azonban a folyamat során lebomlottak, ezáltal lebomlási termékek kerültek a papírba. Amennyiben ezeket nem sikerül eltávolítani, akkor nem zárható ki, hogy a későbbiekben sárgulnak, vagy tovább változnak, ezért nem ajánlható az antioxidánsok használata. (Henniges, Schröter, 2005) XVI-XVII. századi festett papírtárgyak esetében a magnézium vegyületek erősen lúgos kémhatása veszélyezteti a pigmenteket és színezékeket. Az azurit lúgra megfeketedhet, a verdigris pedig kék réz-hidroxiddá alakul, bizonyos szerves színezékek pedig megváltoztathatják színüket lúgos közegben. Ezért véleményem szerint ez a megoldás semmiképpen nem alkalmazható a konzerválás során.



A fémrestaurátorok évtizedek óta használják a benzotriazol (BTA) nevű anyagot réztárgyak konzerválásakor inhibitorként, valószínűleg az iparból vették át, ahol ma is használatos.

56. ábra A benzotriazol szerkezeti képlete

A benzotriazol egy három nitrogén atomot tartalmazó heterociklusos molekula, összegképlete $C_6H_5N_3$, szerkezeti képlete az 56. ábrán látható. A három nitrogén atom nemkötő elektronpárjaihoz kapcsolódik a hidrogén úgy, hogy folyamatosan mozog közöttük. (Sease, 1978) Ez teszi lehetővé, hogy a benzotriazol mind savként, mind bázisként képes viselkedni, vagyis protont tud leadni, vagy felvenni vizes közegben. Szintén ez a szerkezet ad lehetőséget arra, hogy más elemeket, pl. rézet megkössön. A réz és más fémek (cink, ólom, kobalt és bizonyos körülmények között kadmium és nikkel) ionjaival oldhatatlan komplexet képez. (Faerber, 2007)⁵⁷ (A BTA

⁵⁷ A BTA tisztasági fokától függően fehér vagy halványsárga tűkristályok formájában kapható, különböző szerves oldószerekben és vízben oldható. 20°C-on 10 ml vízben 1,9 g benzotriazol (BTA) oldódik fel. Vizes oldata majdnem semleges.

biztonsági adatlapját lásd a 3. MELLÉKLET-ben.) Fel kell hívni a figyelmet arra, hogy a benzotriazol a kutatások szerint rákkeltő hatású. Mivel széleskörű a használata, sokan vizsgálták a benzotriazol hatásmechanizmusát, azonban a gátló hatás módja még nem egyértelmű. Mansikkamäki és kollégái röviden összefoglalják a BTA inhibeáló hatásmechanizmusával foglalkozó kutatások eredményeit. (*Mansikkamäki et al.*, 2006)

Ina Faerber egy oszmán kézirat aranyimitációjának konzerválása céljából végzett kísérleteket benzotriazzal. A kutató fehér fénymásolópapírra kent sárgarézport, amit tojásfehérje és arabgumi keverékkel kötött meg. Az így készített mintapapírok közepére aztán BTA 0,25-4 %-os etilalkoholos oldatát csöppentette, majd ecetsav fölé helyezte a papírokat, végül vizsgálta a BTA-val megcsöppentett felület és a nem kezelt rész korrodálódása közti különbséget. (A BTA koncentrációt és az ecetsavas kezelési időtartamát változtatta a mintalapokon.) Tapasztalatai alapján, míg a kezeletlen referenciapapír 5 óra elteltével az ecetgőzben biztosan korrodálódott, egyik típusú kezelt mintán sem mutatkozott korrózió. Különböző kötőanyagokat és cellulózport is vizsgált Faerber, úgy, hogy a BTA-val 1:1 arányban összekeverte a kötőanyag porokat és légmentesen lezárta egy reakciótégelybe. Fél év után FTIR-vizsgálattal semmilyen elváltozást nem tudott kimutatni az anyagokon.⁵⁸ A következő pigmentek BTA hatására történő színváltozását szintén tesztelte: cinóber, minium, ólomfehér, azurit, smalte, malachit és grüspan (verdigris). Először is a kötőanyag nélküli pigmentporokat 1,5%-os alkoholos és vizes BTA oldattal, valamint összehasonlításképpen tiszta oldószerekkel keverte és megfigyelte a keverékeket. Továbbá a pigmenteket a gumi-tojás tempera⁵⁹ készítésekor szokásos módon eldörzsölte, majd rajzpapírra kente és megszáritotta. Eztán a fent említett koncentrációjú vizes és alkoholos BTA oldatokkal bepermetezte.

A verdigris és a malachit színe egy melegebb zöld tónus irányába változott, ez a változás a vizes oldat esetében sokkal kivehetőbben és gyorsabban mutatkozott, mint az alkoholos oldat esetében. A kötőanyag nélküli verdigris por esetében ezenkívül megfigyelte, hogy a tiszta oldószer erősebben oldotta, mint a BTA-s oldat. Habár az ólomfehér nem mutatott színváltozást, azonban a BTA-val nem kezelt festékréteg 20 órás 80°C-on és 75% RH

⁵⁸ Tylose MH300-at, zselatint, búzakeményítőt, arabgumit, csontenyvet, albuminport, kolofóniumot (tisztán), timsóval kicsapatott kolofóniumot és szulfátcellulóz-port vizsgált.

⁵⁹ Feltehetően arabgumi és tojás jól összedolgozott keverékébe törte bele a pigmentet, sajnos a szerző nem adja meg a tempera készítésének pontos leírását.

mellett végzett öregítés után valamelyest transzparens lett, míg a BTA-val bepermetezett festékréteg opak maradt. A többi pigment semmilyen változást nem mutatott.

Mivel a szakirodalom szerint a benzotriazol többé-kevésbé illékony anyag, kipróbálta a gázfázisú alkalmazását is. A BTA 1-3%-os etanolos oldatával átitatott szívópapírt, majd az alkoholt elpárologtatta. A fent leírt mintalapot két ilyen, ún. konzerváló papír közé helyezte, majd légmentesen záró polipropilén tasakba zárta. Végül a mintalapokat 3 nap, 1, 2, 4 és 8 hét, valamint 6 és 12 hónap után vizsgálta összehasonlítással. Tapasztalatai szerint a teljes védelmet a 3%-os oldattal átkent konzerváló papír biztosította 12 hónap alatt. Összességében hatékony korrózióvédő anyagnak ítélte a kutató a BTA-t, azonban pigmentkeverékeket, valamint a konzerváló anyag hatását szerves színezékekre, pigmentekre nem vizsgálta. (*Faerber, 2007*)

A fentiekből kitűnik tehát, hogy a rézionok lekötésére pillanatnyilag nincs minden tekintetben megnyugtató megoldás. A tárgyalt időszakban keletkezett festett papírtárgyakon a vas- és rézionok sokszor együtt fordulnak elő, ezeken a lapokon a két fémion együttes blokkolását kell megoldani, ami további nehézségeket okoz. Mai ismereteink szerint ugyanis nincs olyan anyag, ami egyszerre mindkét fémiont képes megkötni, vagy eltávolítani a papírból. Külön nehézséget jelent a szerves színezékek, pigmentek és a festékkeverékek jelenléte, mert nem ismerjük az eddig vizsgált anyagok hatását, ezekre a színes rétegekre.

8.4. Konzerválási kísérletek

Az általam elvégzett konzerválási kísérletek a tárgyalt korban keletkezett, festett papírtárgyakon megfigyelt leggyakoribb károsodások kezelésére irányultak. Mint említettem, a rongypapírra festett tárgyak esetében a leggyakoribb károsodás a színezőanyagok fakulása, színváltozása, porlékonysága, elkenődése, valamint a papír savas és oxidációs lebomlása, melyet a színes anyagok fémiontartalma siettet. A konzerválás során tehát a restaurátor feladata a papír tisztítása (a káros szennyezőanyagok eltávolítása), és semlegesítése (a savak kimosása), valamint a fémionok megkötése, s ezzel a Fenton reakció megállítása. A színezőanyagokban gyakran előforduló vas- és rézionok megkötése, vagy eltávolításuk nem megoldott, különösen a rézionok jelenléte okoz problémákat. Kísérleteim során tehát elsősorban a rézionok megkötésére igyekeztem megoldást találni. Ehhez pedig a benzotriazol

komplexxképző anyagot választottam, mert az eddigi tapasztalatok szerint megfelelő védelmet nyújt a papírtárgyakon lévő réztartalmú színezőanyagok esetében, azonban a színezék- és festékkeverékeken, valamint arabgumival felkenve még nem próbálták ki a hatását. Ugyanakkor vizsgáltam az adott korban alkalmazott (és a konkrét kötetben is kimutatott) festékrétegek és színezőanyagok viselkedését nedves kezelések során, és a fémionok megkötéséhez használt konzerválóanyagok hatására.

A festékrétegek viselkedésének vizsgálata céljából verdigris port, valamint búzakeményítőre lecsapatott hamuzsíros festőbuzért arabgumival kevertem. Utóbbit azért választottam, mert vizsgálni akartam egy színezék lúgos oldatának viselkedését is. A szerves színezékrétegek modellezésére többnyire sáfrány timsós vizes oldatát használtam. Mivel a XVI-XVII. századi tárgyakon a rézionok általában a verdigris-ben és gubacstintákban jelennek meg, a konzerválási kísérletekben én is verdigris-t és fémgallusz tintákat használtam, valamint készítettem a Merrifield kötet p. 84/90 jelű receptje alapján „zöld vizet” is. Készen beszerezhető semleges réz-acetát port és az eredeti leírások alapján általam készített verdigris-t egyaránt kipróbáltam a kísérletekben. Utóbbihoz vörösréz lemezt lógattam üvegedénybe, melynek aljára 10%-os ecetsavat öntöttem. Az edényt lezártam és meleg helyen tartottam. A kialakult rézkorróziót időnként mechanikusan eltávolítottam a felületről.

Minden festéket, illetve színezéket Whatman szűrőpapírra kentem és szobahőmérsékleten szárítottam. Azért használtam Whatman papírt, mert ennek összetételét ismerjük, nem tartalmaz semmilyen adalékanyagot és enyvezetlen, tehát a kísérleteket nem befolyásolták ismeretlen tényezők és a papír összehasonlítható a jó minőségű rongypapírral.

Az 1. számú tinta réziant, a 2. számú tinta vasiant, a 3. számú réz- és vasiant egyaránt tartalmazott feleslegben. A 4. számú tinta arányait a szakirodalom alapján úgy állítottam össze, hogy ne tartalmazzon feleslegben vasiant. A „zöld víz” és a verdigris festék szintén rézion tartalmú volt. Az elvégzett mikroanalitikai vas- és réztesztek igazolták a fenti állításokat.

A minták összetétele a következő volt: A minták Whatman papírra festve:

Réz-gallusz tinta 1:

2 g csersav
1 g réz-szulfát
1 g arabgumi
100 g víz



Vas-gallusz tinta 2⁶⁰:

4 g vas-szulfát
4,4 g csersav
2 g arabgumi
64 g víz



Vas-réz-gallusz tinta 3:

3 g vas-szulfát
1 g réz-szulfát
4,4 g csersav
2 g arabgumi
80 g víz



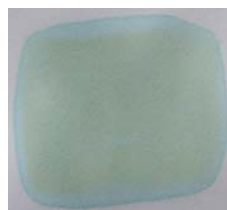
Vas-gallusz tinta 4

2,75 g csersav
1 g vas-szulfát
1 g arabgumi
200 g víz



p. 84/90 jelű „zöld víz”

1 g verdigris
0,5 g timsó
néhány sáfrány bibeszál
100 g 10%-os ecetsav⁶¹



⁶⁰ A recept a „Book of secret” című 1596-ban angolul kiadott forrásból származik. (A mű egy 1531-ben keletkezett német kézirat fordítása, amely korabeli tintarecepteket tartalmaz.) http://www.knaw.nl/ecpa/ink/ink_booke.html (2008. 12. 05.)

⁶¹ Az eredeti recept kevés petrezselyem hozzáadását is írja, én azonban a színezék egyszerűbb összetétele, könnyebb vizsgálhatósága érdekében ezt kihagytam.

Sáfrány

10 db sáfrány bibeszál
50 g desztillált vízben áztatva
12 órán át, majd melegítve,
leszűrve
+ 0,2 g timsó

**Verdigris**

1,5 rész réz-acetát pigment
1 rész arabgumi
vízzel jól összedolgozva

**Festőbuzér**

buzér hamuzsíros vizes oldata
búzakeményítőre lecsapatva 1
rész
arabgumi 0,5 rész
vízzel jól összedolgozva



A színezőanyagok károsodását, valamint a konzerválóanyag hosszú távú hatását mesterséges öregítéssel próbáltam ellenőrizni. A kísérletek során végzett öregítéseket minden esetben Binder KBF 240 típusú klímaszekrényben végeztem.

8.4.1. Kísérletek a papír nedves kezelésére és a színes anyagok fixálására

A kísérlet célja a verdigris tartalmú festékrétegek, színezőanyagok, és a keményítőre lecsapatott szerves pigmentek viselkedésének vizsgálata, valamint különböző fixáló anyagok hatásának tanulmányozása volt a nedves kezelése során. Ehhez „zöld vizet”, arabgumival kötött verdigris-t és arabgumival kötött keményítőre lecsapatott festőbuzér pigmentet kentem Whatman szűrőpapírra. A szakirodalom áttekintése és saját tapasztalataim alapján a Klucel (hidroxipropil-cellulóz) 2%-os etilalkoholos oldatát és Regnal (polivinilbutiroacetát) 2%-os etilalkoholos oldatát találtam a vizsgált színezőanyagok esetében a legmegfelelőbb fixáló anyagnak, ezért ezeket használtam a kísérletekhez. Mindenképpen szerves oldószerben oldható anyagot kerestem, hiszen vizes közegű kezelést kell végezni. Összehasonlításként benzotriazol 5%-os etanolos és vizes oldatával is átkentem egy-egy mintalapot, hogy lássam, a nedves kezelés során hogyan viselkedik a BTA. Kíváncsi voltam, hogy védi-e a színezéket, festéket az

oldódástól, illetve mennyire engedi nedvesedni a papírt. A mintalapok két sorozatát kontrollként kezeletlenül hagytam, egy-egy sorozatot pedig a fent említett fixáló anyagokkal kétszer átkentem, közben megvárva a papír teljes száradását, az oldószer elpárolgását. 24 óra múlva végeztem el a lapok nedves kezelését, azonos mennyiségű csapvízben áztattam a mintalapokat 15 percig, majd szívópapírra helyezve, de nem letakarva szobahőmérsékleten hagytam azokat megszáradni. Egy kezeletlen mintasorozatot pedig kalcium-hidrogén-karbonát enyhén lúgos (pH=8) oldatában áztattam 15 percig. A nedves kezeléseket után a mintákat szabad levegőn hagytam megszáradni. A kísérlet során vizsgáltam a papír nedvesedésének mértékét, a festékrétegek és színezőanyagok szín- és tónusváltozását, illetve azt, hogy oldódtak-e a kezeléseket során.

A verdigris és a „zöld víz” nedves tisztítása hasonló eredményeket mutatott. Mivel a Whatman szűrőpapír enyvezetlen, a kontroll minták egyformán jól nedvesedtek, a papír teljesen átázott. A kontroll mintákról azonban leoldódott a verdigris festék és a „zöld víz” nagy része is. A verdigris esetében a pigmentszemcsék teljesen eltűntek, csak halványzöld elszíneződés maradt a papíron. A „zöld víz” esetében pedig sárgás-zöld elszíneződést lehetett megfigyelni a mosás után a kontroll mintán. A kalcium-hidroxid oldatban szintén leoldódott a festék illetve színezék a papírról. Tapasztalataim szerint a Regnal és a Klucel sem védte meg a színes anyagokat, mosás után a mintapapírok a kontrollhoz nagyon hasonlóan néztek ki, a verdigris leoldódott, csak enyhe zöld elszíneződés maradt utána. A „zöld víz” esetében kissé zöldes-sárga színű lett a papír a mosás után, a színezék eredeti színe teljesen eltűnt. A Regnal esetében a mintapapírok nehezebb, lassú nedvesedését lehetett megfigyelni, és egy kicsit talán sötétebb zöld illetve sárgás folt maradt a papírokon a nedves kezelés után. (57. és 58. ábra)

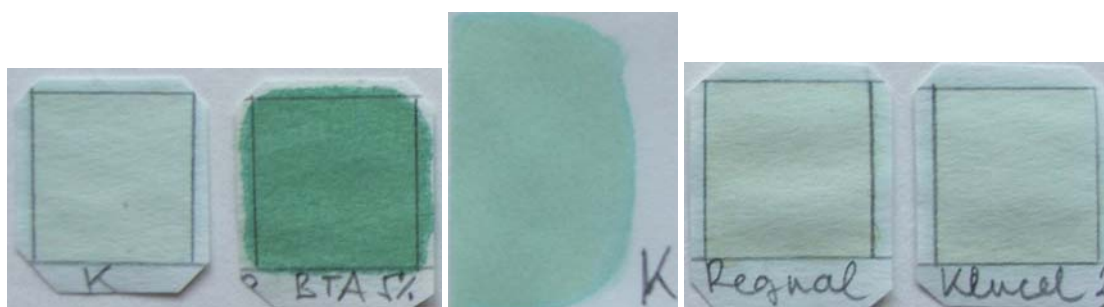
A BTA vizes oldatával történő átkenéskor a kezelőszer csak lassan szívódott be a festékrétegbe, utána azonban a verdigris enyhén oldódott. A BTA alkoholos oldatának felvitelekor nem oldódott a festék. Az oldószerek elpárolgása után a vizes BTA hatására csupán nagyon enyhe tónusváltozást lehetett megfigyelni a verdigris-n, míg az alkoholos oldat hatására erőteljesebb változás történt egy melegebb zöld szín irányába. A nedves kezelés során a BTA vizes oldata egyáltalán nem védte meg a festéket az oldódástól, a pigmentszemcsék eltűntek, azonban az eredeti festékréteg színéhez hasonló, élénk kékeszöld szín borította be a papírt, beszívódva a rostok közé is. Az alkoholos BTA

víztaasztítóbbá tette a papírt, az csak lassan és nem is teljes mértékben nedvesedett át, a festékréteg egy része mégis oldódott. Mosás után a papír felületén nem lehetett pigment szemcséket megfigyelni, a festék színe pedig élénk, meleg-zöld tónusúvá vált. (57. ábra)



57. ábra A verdigris-vel átkent mintalapok a nedves kezelés után (vizes BTA-val kezelt, kontroll, Klucellel, Regnallal, alkoholos BTA-val kezelt, kontroll nem nedvesített, alkoholos BTA-val kezelt nem nedvesített)

A mikroanalitikai vizsgálatok során mind a verdigris, mind a „zöld víz” mintákban kimutatható volt rézion mosás előtt, kivéve a BTA-val átkent mintákat. Nedves kezelésesek után a mintákban szintén kimutattam rézion, azonban a teszt papír elszíneződésének mértéke eltérő volt. A kontroll és a Klucellel kezelt minták esetében a réz tesztcsíkon nagyon enyhe elszíneződést tapasztaltam, ami azzal magyarázható, hogy a festék, illetve színezőanyag túlnyomó része leoldódott a papírról. A Regnal és a BTA védőhatása feltehetően valamivel jobban érvényesült, ezért ezeken a mintákon több rézion maradt, ennek megfelelően a tesztcsík elszíneződése is sötétebb volt.



58. ábra A „zöld víz” minták nedves kezelése után (kontroll, alkoholos BTA-val kezelt, kontroll mosás nélkül, Regnallal, Klucellel kezelt)

A festőbuzér festékrétege minden esetben oldódott többé-kevésbé. A víz hatására az eredetileg narancsvörös színű festékréteg kifakult, halvány rózsaszín árnyalatúvá vált. A kontroll minta gyorsan átmedvesedett, majd szinte teljesen leoldódott a festékréteg a papírról. A Klucel sem védte meg a festéket, a papír ebben az esetben is gyorsan átmedvesedett, a festék mintegy 2/3-a beoldódott a vízbe. A legjobb védőhatást a Regnal

produkálta, a papír csak lassan, és nem teljes mértékben nedvesedett át, a festékréteg nagy része a papír felületén maradt, azonban fakó rózsaszínűvé vált és felülete is megváltozott kissé. (59. ábra)



59. ábra Keményítőre csapatott festőbuzérral átkent mintalapok vizes kezelés után (Regnallal kezelt, kontroll, Klucellel kezelt, kontroll nem nedvesített)

A BTA nem mutatott védőhatást a vizes mosás alatt, a papír átnedvesedett és a festék ugyanúgy kifakult és leoldódott, mint a többi minta esetében, az eredmény leginkább a Klucellel átkent mintához hasonlított. Összefoglalva tehát megállapítható, hogy sem a Klucel, sem a Regnal, sem a BTA nem védte meg a színezőanyagokat a fakulástól, oldódástól a nedves kezelések során. Feltehetően az eredeti festékrétegek, színezőanyagok a kötőanyag öregedése miatt némileg másként viselkednek, talán kevésbé vízdoldhatóak, fixálásuk azonban mindenképpen problémát jelent. Különösen problematikus a szerves pigmentek (pl. festőbuzér) színváltozása a nedves kezelés során. Nem próbálkoztam fehérje tartalmú anyagokkal (pl. halenyv, zselatin), mert ezek vizes oldatban használhatók, így legfeljebb rövid ideig védik meg a színezőanyagot és csak hideg vízben. Amennyiben feltétlenül szükséges, eredeti műtárgy kezelése előtt érdemes más oldószerekben oldott cellulóz-éterekkel is kísérletezni.

8.4.2. A benzotriazol hatásának vizsgálata vas- és réztartalmú tintákon és festékeken

A konzerválási kísérletek során a BTA korrózióvédő hatását az eredetihez minél hasonlóbb körülmények között igyekeztem vizsgálni. Ezt azért is fontosnak tartottam, mert az eddigi vizsgálatok során nem festették fel a különböző pigmenteket arabgumi kötőanyaggal papírra, és nem használtak tintákat, szerves és szervetlen alkotójú színezőanyagokat a vizsgálatokhoz. Így semmilyen ismerettel és tapasztalattal nem rendelkezem arról, hogy a BTA milyen hatással van ezekre a színes anyagokra. A kísérleteket és vizsgálatokat három csoportba soroltam. Külön tárgyalom a vas- és réztartalmú tinták és festékek, valamint a rezet nem tartalmazó szerves színezékek és

pigmentek kezelését. Végül pedig a benzotriazolos és a kalcium-fitátos kezelések együttes hatását vizsgálom.

A fent leírt verdigris-t, „zöld vizet”, réz-gallusz és réz-vas-gallusz tintát Whatman papírra kentem, majd a mintalapokat kettévágtam. A lapok egyik fele volt a kontroll, a másik felét pedig BTA-val kezeltem. Egy eredeti tárgyat érthetett káros környezeti hatások imitálása érdekében a mintalapok egy részét kénhidrogén gáznak tettem ki magas páratartalmú térben, exsikkátorban 15 percig, majd kettévágtam a mintalapot és az egyik felét kezeltem, a másik felét kontrollként félretettem. A kísérleteket szobahőmérsékleten végeztem.

Először is ellenőrizni akartam, hogy a BTA valóban megköti-e a színes anyagokban a rézionokat, és okoz-e azokban szín-, illetve tónusváltozást. Ezért BTA 5%-os etil alkoholos oldatával átkentem a papírra felkent konzerválható színezőanyagokat, hagytam az oldószert elpárologni, majd megismételtem a folyamatot, végül a száraz papírt légmentesen záró polietilén zacskóba helyeztem. Egy óra, majd további egy nap elteltével összehasonlítottam a kontroll és kezelt minták optikai tulajdonságait és Neevel féle tesztsíkkal rézion tesztet végeztem a mintákon.

A verdigris, a „zöld víz” és a réz-gallusz tinta BTA-s átkenés után egyaránt tónus- illetve színváltozást mutatott, a zöld színek melegebb árnyalatúak lettek, a réz-gallusz tinta barna színe zöldessé vált. (60. ábra)

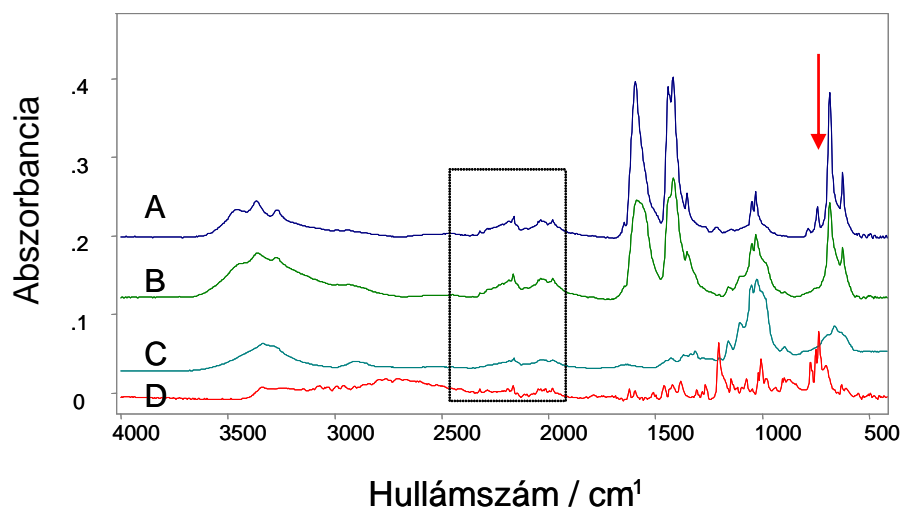


60. ábra A verdigris kontroll és kezelt része, valamint a réz-gallusz tinta kontroll és kezelt része

Ez arra utalt, hogy kialakult a komplex. A tesztsík mind a friss, mind az öregített verdigris és „zöld víz” mintákban rézion tartalmat mutatott ki. A kezelt részek azonban negatív eredményt adott, vagyis a jelek szerint a BTA megköttette a rézionokat. Ennek igazolására FTIR-vizsgálatot⁶² végzett számomra dr. Mihály Judit vegyész. A BTA fenil

⁶² Az infravörös színeképek felvétele ATR (Attenuated Total Reflection = csillapított totálreflexió) reflexiós módszerrel történt, MCT (Higany-kadmium-tellur) detektorral ellátott BioRad FTS-60 Fourier

gyűrűrezgései a 737 cm^{-1} hullámszámnál jelentkeznek a legerősebben, ez jól megfigyelhető a 61. ábra alsó és felső görbájén (piros nyíllal jelölve). A csúcs a BTA-val kezelt verdigris mintán is jelentkezik. Ez azt igazolja, hogy a BTA-réz komplex kialakult a festékrétegben.



61. ábra A BTA-val kezelt verdigris (A), a kezeletlen verdigris (B), a papír (C) és a BTA (D) ATR-FTIR színeképei⁶³

Ellenőrizni akartam a BTA hosszú távú hatását, ezért a Whatman papírra kent kezeletlen és kezelt verdigris, „zöld víz” és réz-gallusz mintákat 60°C -on 30-70% között változtatott páratartalom mellett öregítettem 5 órán keresztül, egy mintát pedig összehasonlításképpen 40°C -on tartottam. A minták az öregítés során besötétedtek, a zöld festék és a „zöld víz” megbarnult, a kezelt és kezeletlen rész közötti tónuskülönbség megmaradt. (62. ábra)



62. ábra A „zöld víz” kontroll és kezelt része frissen és öregítés után

Transzformációs infravörös (FTIR) spektrométer segítségével. A vizsgált hullámszám tartomány $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$. Az ATR feltét (kereskedelmi neve: SPECAC “Golden Gate”) optikai eleme egy $2 \times 2\text{ mm}$ -es gyémánt ATR kristály (aktív felülete $0,6 \times 0,6\text{ mm}$).

⁶³ Az ábrán fekete kerettel jelölt $2000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ közötti hullámsáv a gyémántra jellemző, és a műszer gyémánt optikai egységéből származik.



63. ábra A réz-gallusz tinta öregítés előtt, valamint a kontroll és kezelt rész öregítés után

A tinta sötétebb barna színű lett, a zöldes árnyalat eltűnt. (63. ábra) A mikronanalitikai teszt az öregített mintákon a kontroll és kezelt részeken egyaránt pozitív lett, a 40°C-on tartott minták kezelt részein negatív eredményt adott. Ezt úgy értelmezhetjük, hogy a BTA-réz komplex 40 és 60 °C között elbomlik.

A szakirodalom illékony anyagként említi a BTA-t, fémtárgyak védelmére is benzotriazolal átítatott papírt használnak, abba csomagolva a tárgyat. Ina Faerber szintén sikerrel használt ilyen ún. konzerválópapírt kísérletei során, ezért ki akartam próbálni, hogy milyen hatékonysággal dolgozik és szükséges-e, hogy a konzerválópapír közvetlen kontaktusba kerüljön a tárggyal, esetleg oldatából párologva is működik-e az anyag. Ezért konzerválópapírokat készítettem oly módon, hogy BTA 5%-os, illetve 20%-os etilalkoholos oldatával Whatman papírokat kentem át, majd hagytam elpárologni az alkoholt. A mintalapokat a konzerválópapírok közé helyeztem, majd egy légmentesen záró polietilén zacskóba tettem. A mintán 1, 2 illetve 3 hét után, majd 6 és 12 hónap múlva ellenőriztem a tónusváltozást és a rézionok jelenlétét rézion teszttel.



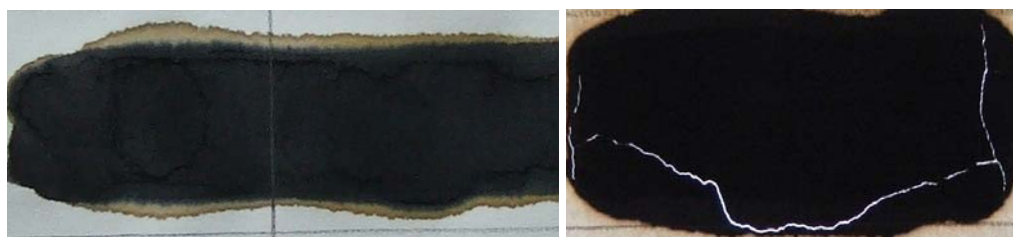
64. ábra A verdigris minta BTA oldatával és konzerválópapírral kezelt részeinek tónusváltozása

A konzerválópapír hatására a verdigris festék tónusváltozása bekövetkezett, tehát a komplex kialakult, de ehhez minimum egy hónapra volt szükség. (64. ábra) A tesztszík elszíneződése az idő múlásával csökkent, ami a rézionok mennyiségének csökkenésére utal, de teljesen negatív eredményt egy év után sem kaptam. Elképzelhető, hogy cserélni kell a konzerválópapírt. Abban az esetben, ha a konzerválópapír nem ért a mintalaphoz, akkor nem ment végbe a reakció, a verdigris festék tónusa nem változott és a rézion tesztszík elszíneződése azonosnak mutatkozott a kontroll mintáéval.

Ezenkívül zárt térben a BTA 5%-os etilalkoholos oldata fölötti légtérbe lógattam egy „zöld vízzel” átkent mintalapot, úgy, hogy ne érintkezzen az oldattal csak annak gőzével 72 órán keresztül. Ebben az esetben is a tónusváltozást és a rézionok jelenlétét kontrolláltam.

A BTA alkoholos gőzének kitett „zöld víz” mintán 72 óra után sem tapasztaltam semmilyen elszíneződést, és a rézionok mennyiségében sem mutatkozott különbség. Ez arra utal, hogy a BTA kevéssé párolog az oldatból, tehát konzerváláshoz csak az oldatával történő átkenés, vagy a konzerválópapír alkalmas.

A réz-vas-gallusz tinta esetében nem tapasztaltam a BTA-s átkenés után szín-, illetve tónusváltozást. A rézteszt a réz-gallusz tintához hasonlóan a kezeletlen területen pozitív, a kezelt részen negatív eredményt adott. Az öregített mintalapon a vas-gallusz tinta kezeletlen és kezelt területen egyaránt rézion tartalmat mutatott a teszt során, a lap erősen károsodott, repedések keletkeztek a tinta hatására. (65. ábra) Vasion tesztet is végeztem, a tesztpapír a kezeletlen és kezelt területen egyaránt erőteljes málnaszínű elszíneződést mutatott. Ez azt jelenti, hogy mindkét rész tartalmaz vasionokat, vagyis a BTA nem reagál vasionnal.



65. ábra A réz-vas-gallusz tinta kontroll és kezelt része frissen, és a kontroll minta öregítve

Összefoglalva megállapítható, hogy a BTA komplexbe viszi a réztartalmú festék, illetve színezőanyag rézionjait, és a komplex FTIR-vizsgálattal kimutatható. A vegyület azonban a verdigris és a „zöld víz” esetében tónus-, a réz-gallusz tinta esetében

színváltozást eredményez, a vas-gallusz tinta esetében nem mutatkozik változás. A komplex kialakulása a BTA alkoholos oldatával történő átkenés után gyorsan kialakul, a konzerválópapíros kezeléssel ehhez azonban hosszú időre van szükség, és csak akkor jön létre a komplex, ha a konzerválópapír közvetlenül érintkezik a festékréteggel.

8.4.3. A benzotriazol hatása szerves pigmentekre és színezékekre

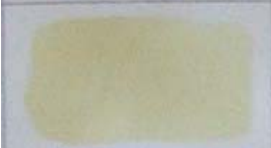


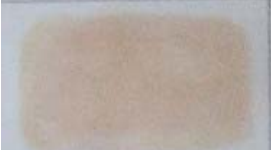





Mivel a tárgyalt időszakban gyakran alkalmaztak szerves pigmenteket, színezékeket a papírtárgyakon, fontosnak tartottam ellenőrizni a BTA hatását ezekre a színes anyagokra is. Legelső kérdésként az merült fel, hogy a BTA reagál-e ezekkel a színes rétegekkel és ez kimutatható-e valahogyan. A mintalapok nedves kezelésének tapasztalata alapján azt vártam, hogy nem történik kimutatható reakció a rezet nem tartalmazó színes anyagok és a BTA között.

A kísérlethez sáfrány, sáfrányos szeklice, benge, dió és buzér timsós-vizes oldatát, valamint buzér hamuzsírral lúgosított vizes oldatát használtam. A buzér savas közegben narancs, lúgos közegben vörös színű, valamint a kémhatása miatt azt vártam, hogy másként fog viselkedni a két színezékoldat. A színes oldatokat önmagukban, arabgumival keverve és verdigris-vel keverve is felkentem egy mintalapra. Végül a szerves oldatokat búzakeményítő porra lecsapattam⁶⁴, ezt kevertem verdigris-vel majd vízzel jól eldolgoztam, és ezt is felkentem a mintalapra. Az így készített mintalapok közül egyet kontrollként félretettem, egyet 5%-os etanolos BTA-val kezeltem, egyet konzerváló papírok közé helyeztem, egyet pedig öregítettem. Az öregítést 90°C-on és 50%-os relatív páratartalom mellett 7 napig végeztem. Az öregített mintalapot azután 5%-os etanolos BTA oldattal átkenve kezeltem. A kezeléseket után összehasonlítottam a kezelt és kontroll minták színét, tónusát, valamint mikroanalitikai rézteszteket végeztem a réztartalmú festékeken.

A szerves színezékek (timsós oldata) kötőanyag nélkül mélyen és rögtön beszívódott a papírba, általában halvány színeket adva. Természetesen a festőbuzér hamuzsírral készített oldatához nem adtam timsót a mintalapra történő felkenéskor. A színezékek arabgumival keverve kevésbé szívódtak be, a színük mélyült. Az arabgumi mennyiségétől függően többé-kevésbé fényes felületet adtak. Az általam készített

⁶⁴ A színezéket elkevertem a búzakeményítővel és hagytam róla a vizet elpárologni, így színes port nyertem. Feltehetően így készülhettek a vizsgált kötetben használt, keményítőre csapott pigmentek is.

verdigris nem jól oldódott vízben, a pigment szemcséi jól láthatóan ültek a papír felületén, ha csak vízzel próbáltam felvinni. Az arabgumival elkevert színezékekkel a verdigris-t többnyire össze lehetett dolgozni, de a festék felvitele után a verdigris-szemcsék általában láthatók voltak a festékrétegben. Az arabgumis színezékek hozzáadása módosította a verdigris színét. A verdigris arabgumival nem bizonyult jó fedőképességűnek. (66. ábra)

Színezékek neve:	Színezék + timsó, illetve hanuzsír	Színezék + timsó + arabgumi	Színezék + timsó + arabgumi + verdigris
Sáfrányos szeklice			
Festőbuzér (hamuzsírral)			
Dió			

66. ábra A szeklice, buzér és dió színezékoldatok arabgumival és verdigris-vel keverve

A keményítőre lecsapatott, majd megszáritott szerves színezékeket porítottam, majd szárazon kevertem el a verdigris-vel, tovább törtem és aztán adtam vizet hozzá. Az így kapott festék ugyan ragacsossá, kissé tapadós érzetűvé vált, de a keményítőpor mégsem működött kötőanyagként, nem akadályozta meg a nedvesség beszívódását a papírba, maga pedig a színes anyagokkal együtt csomókban, vastag egyenetlen foltokban ült a felületen. Az így készített festékben a verdigris szemcsés maradt, pasztózus réteget adott, megszáradva azután könnyen ledörzsölhető volt. Ugyanehhez a festékhez arabgumit is adva, a festék sokkal egyenletesebben felvihetővé vált, egyneműbb, jól fedő réteget adott.



67. ábra Dió színezéke keményítőre csapatva és csak verdigris-vel (a), valamint verdigris-vel és arabgumival (b) keverve

Megszáradva is jól kötött a papírhoz, nem lehetett ledörzsölni. A színe többnyire kissé mélyebb, sötétebb lett. (67. ábra) Minden esetben elmondható, hogy a festék egyenletessége, a verdigris oldódása illetve elkeverhetősége és ezáltal a szín egyenletessége és mélysége függ attól, hogy mennyi ideig és milyen alaposan történik az alkotók összedolgozása. Tapasztalatom szerint az arabgumi segített a szerves színezék és a verdigris összedolgozásában, nedvesítésében. Arabgumival egyenletesebb, szebb színű és állagú festék keletkezett, mint nélküle. A BTA 5%-os etanolos oldatával történő átkenés hatására a szerves színezékek közül egyedül a festőbuzér hamuzsíros oldata esetében történt érzékelhető színváltozás, a vörös szín fakó rózsaszínűvé vált. Ez azonban csak a tiszta, kötőanyag nélküli oldat esetében jelentkezett, az arabgumival kevert színezék nem változott el. A verdigris-vel kevert, keményítőre csapatott színezékek a BTA-s átkenés után minden esetben egy kissé melegebb tónus felé tolódtak el. A verdigris-vel és arabgumival kevert színezékek esetében ez a tónusváltozás nem volt észrevehető. (69. ábra)

A mikroanalitikai teszt eredményei sem egyértelműek: a színezék + verdigris + arabgumi mintákon a kezeletlen és kezelt részeken egyaránt pozitív eredményt adott a rézion teszt.



A keményítőre lecsapatott majd verdigris-vel kevert szerves anyagok esetében sem tapasztaltam jelentős különbséget a kezeletlen és kezelt minták rézion tartalma között. (68. ábra)

68. ábra Keményítőre csapatott benge-verdigris keveréken végzett rézteszt eredménye

Úgy tűnik tehát, hogy a BTA nem, vagy csak kis mértékben képes ezekben az összetett keverékekben létrehozni a komplexet a rézióval.

Az öregítés után az extrém körülmények miatt nyilván erőteljesebb a változás, mint normál körülmények között, jól megfigyelhető, hogy minden felfestett keverék színe többé-kevésbé változott. A sárga színezékek barnás színűek lettek, a festőbuzér vörös színe kifakult, a dió és a benge pedig a sötétebb barnás árnyalatok felé tolódott el. A verdigris-vel kevert festékrétegek minden esetben erőteljesen megbarnultak, elváltoztak. A keményítőre lecsapatott pigmentek verdigris-vel keverve (kötőanyag hozzáadása nélkül) porlékonyak voltak, fehéres lepedék képződött a festékek felületén és hamvas barna színűek lettek. (69. ábra) A vas-gallusz tinta szintén barnás árnyalatúvá vált és

erősen károsította a papírt, olyannyira csökkentve annak mechanikai szilárdságát, hogy a festett területen nagy repedés keletkezett.

	színezék + timsó		színezék + timsó + arabgumi		színezék + timsó + arabgumi + verdigris		keményítőre csapatott színezék timsóval + verdigris	
	K	BTA	K	BTA	K	BTA	K	BTA
Sáfrányos szeklice								
Festő pipitér								
Festőbuzér+ hamuzsír								
Dió								
Vas-gallusz tinta								
Benge								
Sáfrányos szeklice								
Festő pipitér								
Festőbuzér+ hamuzsír								
Dió								
Vas-gallusz tinta								
Benge								

69. ábra A szerves színezékekkel és festékekkel festett, BTA-val kezelt mintalap öregítés előtt (felső) és után (alsó) (K = kontroll, BTA = BTA 5%-os alkoholos oldatával átkenve)

Az öregített mintalapon a BTA-s átkenés során nem tapasztaltam olyan szín és tónusváltozásokat, mint a friss festékek kezelésekor. A festőbuzér oldat kifakult és megbarnult, a kezeléskor nem mutatkozott további színváltozás. A verdigris festékmintákon sem látni különbséget a kezelt és kezeletlen rész között. A mikroanalitikai teszt az öregített mintalapon, a kezeletlen és kezelt részeken egyaránt nagy rézion tartalmat mutatott. Feltehetően a szélsőséges körülmények között végbement öregedési folyamatok során olyan nagy mennyiségű rézion keletkezett a festékrétegekben, aminek megkötése többszöri kezelést igényel. A megbarnult festékrétegen szín- illetve tónusváltozást nem tapasztaltam. Ennek némileg ellentmond az a tapasztalatom, hogy a „zöld víz” öregítés utáni kezelése során bekövetkezett a tónusváltozás. Bár ebben az esetben kevésbé magas hőmérsékleten (60 °C -on) történt az öregítés.



70. ábra A „zöld víz” minta kontroll és kezelt része frissen, és öregítés után

Összegezve a szerves színezékekkel és festékekkel végzett kísérleteket megállapítható, hogy a BTA többnyire nem okoz látható elváltozást a színezékekben, kivéve a festőbuzér hamuzsíros oldatát. A verdigris tartalmú festékek esetében azonban általában bekövetkezik tónusváltozás, de az arabgumit is tartalmazó festékeknel ez minimális, vagy nem is látható. Az erőteljesen elváltozott, megbarnult festékeken szintén nem tapasztaltam tónusváltozást a kezelés hatására. A mikroanalitikai tesztekkel nem lehet egyértelműen kimutatni, hogy kialakul-e a komplex, úgy tűnik különösen öregítés után nem elég hatékony a benzotriazol ezekben a festékrétegekben.

8.4.4. A benzotriazol és kalcium-fitátos kezelés kombinálása

Egy-egy Whatman papír mintát réz-vas-gallusz tintával és réz-gallusz tintával átkentem két rétegben, majd száradás után a mintalapok egyik felét benzotriazol 5%-os etanolos oldatával is átkentem. A réz-gallusz tinta esetében a zöldes szín néhány perc után kialakult, a vas-gallusz tintán szabad szemmel semmilyen elváltozást nem lehetett megfigyelni. A mintákon mikroanalitikai tesztekkel végeztem. A kontroll és BTA-val kezelt vas-gallusz tinta egyaránt mutatott vasion tartalmat. A rézteszt eredménye már nem volt ennyire egyértelmű, a kezeletlen tinta sok réziont tartalmazott, azonban a kezelt tintában is kimutatható volt némi rézion, bár jóval kevesebb. A réz-gallusz tinták esetében a vasion teszt magától értetődően negatív eredményt adott, a rézteszt a kezeletlen mintán pozitív, a kezelt mintán negatív eredményt produkált.

A kalcium-fitátos kezeléshez az oldatot 40%-os fitinsav (2,1g), kalcium-karbonát (0,3g) és desztillált víz (500 ml) felhasználásával készítettem, majd 3%-os ammónium-hidroxid oldattal állítottam be a kezeléshez megfelelő 6,5-es pH értéket.

A mintalapokat 96%-os etilalkohollal permetezéssel előnedvesítettem, majd a kalcium-fitát oldatba merítettem 20 percre. Ezután csapvizet öblítést végeztem 10 percig, hogy a felesleges réz és vas ionokat, valamint kalcium-fitátot kimossam a papírból. (A csapvízben a mikroanalitikai vizsgálatok nem mutatták réz illetve vas jelenlétét.) Majd a papír puffertolása érdekében kalcium-hidrogén-karbonát oldatba merítettem a lapokat szintén 20 percre, végül szívpapírok között szabad levegőn, szobahőmérsékleten hagytam azokat megszáradni.

A kalcium-fitát oldatban a vas-gallusz tinta vastag rétegéből egy kevés leoldódott, elszínezve az oldatot, más változást nem tapasztaltam. Normál megvilágítás mellett a mintalapok színében, felületén, textúrájában sem szabad szemmel, se mikroszkóp alatt vizsgálva nem tapasztaltam változást. UV-sugárzással megvilágítva azonban a benzotriazolal is kezelt felületek lumineszcenciát mutattak, különösen a réz-gallusz tinta esetében. Bár René de la Rie irmeteti a komplexképzők fémekkel képzett komplexeinek lumineszcens tulajdonságát (*René de la Rie* 1982 p. 5.), nem sikerült további adatokat találnom arra vonatkozóan, hogy ez a kalcium-fitátra és/vagy a BTA-ra is igaz-e. Ez mindenképp további vizsgálatokat kíván. A mikroanalitikai vizsgálatok a kezelés után

sem vas- sem rézion jelenlétét nem igazolták sem a réz-gallusz, sem a vas-gallusz tintában, a kezelés ebben az esetben tehát sikeresnek mondható.

8.5. A konzerválási kísérletek tapasztalatainak összefoglalása

A konzerválási kísérletekkel számos kérdésre kerestem a választ, az alábbiakban összefoglalom az eredményeket, és az ezekből levonható következtetéseket. Bár teljes mértékben nem tisztázott a benzotriazol komplexképzésének folyamata, azt mindenképpen megállapíthatjuk, hogy reakcióba lép rézionokkal. Verdigris festék kezelése után FTIR-vizsgálattal igazoltam a BTA-réz komplex kialakulását, elegendő mennyiségű minta esetén tehát a komplex létrejötte műszeres vizsgálattal is kimutatható. Természetesen jóval egyszerűbb, a restaurátorok által is elvégezhető mikronalitikai tesztekkel is ellenőrizhető a rézionok lekötése. Az említett vizsgálatok azonban mennyiségi analízisre nem alkalmasak, vagyis azt nem lehet ellenőrizni segítségükkel, hogy minden rézion komplexbe ment-e. A rézion tesztsík elszíneződésének mértéke ugyan ad némi támpontot, de a pontos mennyiségi ellenőrzésre nem megfelelő. Meg kell jegyezni, hogy a vízoldható, semleges verdigris esetében a mikroanalitikai tesztet zavarja a pigment oldódása, mely zöldre színezi a tesztsíkot, így a kék rézvegyület színe nem látható. A kísérletek alapján megállapítható, hogy a BTA működését befolyásolja a festékréteg összetétele, valószínűleg a kötőanyag mennyisége és a szerves színezékek jelenléte okozhat gátló hatást. Ezek a folyamatok további vizsgálatokat igényelnek, összességében elmondható azonban, hogy a magas réztartalmú színezékek, tinták esetében a komplexképzés nagyobb mértékben megy végbe és biztosabban ellenőrizhető. Tapasztalataim szerint a kialakult BTA-réz komplex stabilitását, a benzotriazol hosszú távú hatását a szokásos mesterséges öregítési módszerekkel nem lehet ellenőrizni, mert a komplex úgy tűnik 40 és 60°C közötti hőmérsékleten elbomlik.

A vas-gallusz tinták kezelése után végzett vizsgálatok azt mutatták, hogy a BTA nem képez komplexet a vasionokkal, a vasionok mennyisége láthatóan nem változott a mintákban. A réz- és vastartalmú tinta BTA-s kezelésekor a rézionok komplexbe mentek, amit a mikroanalitikai tesztek igazoltak. A kalcium-fitátos kezeléssel pedig a vasionokat lehetett megkötni a mikroanalitikai tesztek kimutatása szerint. A vas- és réztartalmú tintával bevont mintalap BTA-s, majd kalcium-fitátos kezelése sikeres volt, a két kezelés után a mikroanalitikai tesztekkel sem vas-, sem rézionokat nem lehetett kimutatni. A

tintán pedig szemmel látható elváltozás nem történt. Megjegyzendő azonban, hogy a mindkét anyaggal kezelt felületek UV-sugárzásban lumineszcenciát mutattak, ellentétben a nem kezelt részekkel. Vagyis a két anyag együttes használata megváltoztatja a tinta optikai tulajdonságait, tehát kezelés után azok már nem vizsgálhatók. Ezt egy esetleges kezelésnél figyelembe kell venni.

A benzotriazol általában alkoholos oldatában használják, ezért én is ezt alkalmaztam kísérleteim során. A tárgyalt korban alkalmazott színezékek egy része azonban érzékeny lehet alkoholra, ezért kipróbáltam a Faerber által ismertetett konzerváló papíros kezelést is. Az eredmények alapján megállapítható, hogy az alkoholos oldattal történő átkenés hatékonyabb és gyorsabb eljárás. A konzerváló papír hatása jóval lassúbb, több hónapot, akár egy évet is igénybe vehet, és nem sikerült 100%-os eredményt kimutatnom. A mikroanalitikai tesztek minden esetben mutattak némi réziont a kezelés után. Az eredeti színezékek védelme érdekében azt is kipróbáltam, hogy mennyire hatékony a BTA etilalkoholos gőzével történő kezelés. Úgy tűnik, ez a módszer nem vezet eredményre, tehát a BTA-nak közvetlen kapcsolatba kell kerülnie a festékréteggel a komplex kialakulásához.

Sajnos a BTA-s kezelés a réz-gallusz tinta esetében színváltozást, a barnából egy zöldes-barna színbe váltást eredményezett mindegyik módszerrel, bár a konzerválópapírral ez a változás lassú és jóval enyhébb, mint átkenés esetén. A zöldes szín öregítés hatására eltűnt ugyan, de a kezelt felület sötétebbé vált, mint a kezeletlen. A réztartalmú zöld színezékek és festékek esetében a BTA-s kezelés tónusváltozást eredményezett, a zöld színek melegebb tónusai jöttek létre. Ez a BTA alkoholos oldatával történő átkenés és a konzerváló papíros kezelés esetében egyaránt megfigyelhető volt, bár az utóbbi esetben sokkal enyhébben. A tapasztalatok azt mutatták, hogy nedves kezelés során a BTA nem védi a réztartalmú színezékeket és festékeket az oldódástól. Sőt a kezelt felületek sokkal erőteljesebb tónusváltozása volt megfigyelhető a vizes oldatban.

A konzerválási kísérletek eredményeit összegezve tehát megállapíthatjuk, hogy a benzotriazol papírra festett réztartalmú pigmentek, és színezékek rézionjaival többnyire komplexet hoz létre, vagyis leköti azokat. Ez a molekula azonban a festék- és színezékréteg tónusváltozását okozza, ami etikai szempontból nem megengedhető mellékhatás. Ezenkívül a komplex hőre történő bomlása miatt, a ma alkalmazott mesterséges öregítési módszerekkel nem vizsgálható a vegyület stabilitása. A

fémkorrózió-gátlással foglalkozó szakemberek a benzotriazol mellett egyéb triazol származékokkal és tiazolokkal is sikeresen kísérleteznek. Érdeemes lenne megvizsgálni ezeknek a vegyületeknek a hatását a festett papír réziontartalmának megkötésére is.

9. A MUNKA EREDMÉNYEINEK ÖSSZEGZÉSE

Dolgozatom tárgya a XVI-XVII. századi festett papírtárgyak készítése technikai és állapotvizsgálata, valamint konzerválásuk lehetőségeinek feltérképezése.

Munkámban célul tűztem ki, hogy az eredeti források és szakirodalmi adatok alapján összefoglaljam a vizsgált korszakban alkalmazott készítése technikai eljárásokat, beleértve a hordozó készítését és előkezelését, valamint a festés anyagait is. Részletesen foglalkoztam a festett papírtárgyak készítése technikai és állapotvizsgálati módszereivel, a vizsgálatok körülményeivel és a nyerhető információkkal. Végül a festett papírtárgyak konzerválására ma rendelkezésre álló módszereket és anyagokat összegeztem, és újabb kezelés kidolgozására tettem kísérletet. Céljaim eléréséhez konkrét kérdések megfogalmazásán és megválaszolásán keresztül vezetett az út.

A korabeli források és a szakirodalmi adatok alapján megállapítottam, hogy a papír készítése, illetve a festés előtti kezelése során savas és fémtartalmú adalékanyagokat használtak, mint pl. timsó, vas-szulfát és réz-szulfát. Ráműtattam, hogy vizsgálatok igazolják a timsó korai, XV-XVI. századi használatát, illetve azt, hogy az enyvezéshez használt ragasztóoldat timsótartalma folyamatosan nőtt az évszázadok során, ez pedig a papír pH-jának csökkenését, tehát egyre savasabb hordozót eredményezett. Nem szabad ugyanakkor megfeledkezni a timsó szennyeződéseként jelentkező, illetve az előbb említett „vitriolok” fémtartalmáról sem, ami a cellulóz oxidációs lebomlását siettet. Mindezek alapján megállapítható, hogy a XVI-XVII. századi papírhordozók károsodásában, gyengülésében jelentős szerepet játszik a timsó, ezért a tárgyak vizsgálatakor erre a tényre figyelemmel kell lenni. Kutatásaim során a vizsgálati módszerekre nagy hangsúlyt fektettem, mert a gyakorlatban a különböző adalékanyagok kimutatása olykor komoly nehézségekbe ütközik. Ugyanis a fent említett timsó olyan kis mennyiségben van jelen a vizsgálható mintában, ami nem teszi lehetővé, hogy egy módszerrel kimutatható legyen. Ebből következik, hogy mindig a vizsgálatok kombinációját kell alkalmazni. Abban az esetben válik igazolttá a timsó jelenléte, ha a

hordozó savas pH-jú és elemanalitikai vizsgálattal kálium, alumínium és kén elemek mutathatók ki.

A festett papírok kutatása, illetve konzerválása szempontjából nagy jelentőséggel bír a XVI-XVII. században alkalmazott festékek, pigmentek, színezékek összetételének, előállításának és használatának összegyűjtése, és közlése, mely magyar nyelven eddig nem volt hozzáférhető. A recept- és készítéstechnikai gyűjtemény értéke másfelől, hogy további magyarázattal szolgál a papír károsodására, valamint a különböző fémionok jelenlétére. A festékek, színezékek, tinták készítésekor nagyon gyakori adalékanyag a timsó, és egyéb savak (pl. ecet), a „színes vizek”, pl. „zöld víz” esetében pedig a vitriolok (pl. réz-szulfát). Tehát a XVI-XVII. századi festett papírtárgyak lebomlásában, károsodásában és a festett rétegek elváltozásában a papír adalékanyagain kívül a színes réteg összetevői is komoly szerepet játszanak.

Külön kiemelném, hogy a receptgyűjteményben közlöm a réz-gallusz tinta leírását, mely a korabeli forrásokban megtalálható, de a jelenlegi szakirodalom tudomásom szerint nem említi, csak a vas-gallusz tinta vizsgálatával és konzerválásával foglalkoznak a kutatók. Vizsgálódásaim során megállapítottam, hogy a vas- és a réz-gallusz tinta készítésében, valamint károsító hatásában nagy hasonlóságot mutat. Sőt az öregedés folyamán a két tinta színe sok esetben közelít egymáshoz. A vasionok megkötése megoldott probléma, azonban a rézionok megkötésére még csak kísérletek vannak. Munkám során arra is választ kerestem, hogy a két fémion együttes jelenléte esetén milyen módszerrel lehet megnyugtatóan blokkolni a fémionokat. Tapasztalataim szerint a kalcium-fitátos és benzotriazolos kezelés kombinálása megfelelő lehet bizonyos vas-réz-gallusz tinták esetében. Szükséges lenne azonban a barna tintával írt és savas pH-jú, tintamarást mutató dokumentumok esetében, mind vasion- mind réziontesztet végezni, hogy eldönthessük a konzerváló kezelést.

A lazúrosan festett színezékek, tinták, valamint a sok összetevőt tartalmazó festékrétegek vizsgálata komoly nehézségekbe ütközik. Megállapításaim szerint csupán egy módszerrel szinte soha nem határozható meg, csak több vizsgálati módszer kombinálása vezethet eredményre. Annak eldöntése, hogy milyen vizsgálati módszereket használjunk, jelentős háttértudást igényel, ezért van kiemelkedő szerepe a korabeli receptek és készítéstechnikai eljárások, valamint a lebomlási folyamatok és fizikai tulajdonságok ismeretének. Ezeken túl pontosan kell tudnunk azt is, hogy az egyes vizsgálati módszerek

milyen előkészítést igényelnek, és milyen információkhoz juthatunk általuk. Mindezen tudás birtokában lehetünk képesek nem csak annak eldöntésére, hogy mely vizsgálatokat végezzük el, hanem a vizsgálatokat végző szakemberek segítésére, helyes kérdésfeltevésre és a nyert információk elemzésére. Kiemelném, hogy munkám során az eredeti receptek alapján festék- és kötőanyagmintákat készítettem és vizsgáltattam kontrollként, ezek a vizsgálati eredmények a későbbiekben referencia mintául szolgálhatnak.

A savas hidrolízis és oxidáció által lebomlott papír konzerválásának jelenleg ismert lehetőségeit részletesen áttekintettem. Dolgozatomban a nemzetközi szakirodalmi források kritikai elemzését végeztem el és adom közre. Modellkísérletek segítségével vizsgáltam a fémrestaurátorok által használt inhibitor, a benzotriazol hatását a festett papírtárgyakon. Kísérleteim során igazoltam, és műszeres vizsgálattal (FTIR) kimutattam a benzotriazol-réz komplex kialakulását réztartalmú festékekben (verdigris) és tintában, mind alkoholos oldat, mind konzerváló papír használata esetén. Azonban a konzerválópapír csak akkor bizonyult hatékonynak, ha a festett felülettel közvetlen kontaktusba került. Ugyanakkor kimutattam, hogy a komplex hosszú távú hatása mesterséges öregítéssel nem vizsgálható, mert 40 és 60°C között elbomlik. További problémát jelent, hogy a komplex kialakulása a zöld festékrétegben tónusváltozást, a rézgallusz tinta esetében színváltozást eredményez, valamint a benzotriazol vizes kezelés során nem védi meg a festékréteget az oldódástól. Mindezek alapján ez a konzerválószer nem ajánlható eredeti dokumentum kezelésére.

Összegezve munkám lényegét abban látom, hogy a hozzáférhető nemzetközi irodalomban közölt információkat és saját kísérleteim, vizsgálataim eredményeit szintetizáltam, egy rendszerbe foglaltam, mely lehetővé tette a gyakorlati munkát segítő vizsgálati protokoll kidolgozását.

10. MESTERMUNKA: Festett papírtárgyak vizsgálati protokolljának kidolgozása (vázlat)

A mestermunka célja, hogy segítséget nyújtson a restaurátoroknak a papír hordozójú, (nyomtatott), festett tárgyak hatékony és eredményes vizsgálatában, egy vizsgálati sor felállításával és a módszerek körülményeinek, mintaigényének és a várható információk típusának ismertetésével. A könnyebb megértést konkrét példákkal, fotókkal és a vizsgálati spektrumok bemutatásával, illetve magyarázatával segítem. Az alábbiakban ismertetem a mestermunka vázlatát.

10.1. Bevezetés

A festett papírtárgyak vizsgálatának célja a hordozó és a festékréteg anyagainak, készítéstechnikájának és állapotának meghatározása, valamint az elváltozások okainak feltárása és annak megállapítása, hogy mindezek milyen hatással lehetnek a tárgy további állapotára.

A vizsgálatok többségét a konzerválási, restaurálási beavatkozások előtt végezzük el, de a restaurálási munka folyamán is felmerülhetnek olyan kérdések, melyek megválaszolásához valamilyen vizsgálatra van szükség. A vizsgálati sor meghatározásakor minden esetben meg kell fogalmazni, hogy milyen célból végezzük a vizsgálatot, és milyen információhoz szeretnénk jutni általa. Fontos mérlegelni azt is, hogy a beavatkozás (pl. mintavétel, vagy a tárgy mozgatása) kockázata és a várható információ arányban áll-e egymással. A vizsgálati sor meghatározása előtt tájékozódni kell a korabeli készítéstechnikai eljárásokról, az alkalmazott kötőanyagokról, a színezőanyagok összetételéről és használatáról.

10.2. Mintavétel nélkül végezhető alapvető, bevezető vizsgálatok

Ezeknek a vizsgálatoknak a célja, hogy „megismerkedjünk a tárggyal”, minél több információhoz jussunk annak anyagairól, készítéstechnikájáról és állapotáról, anélkül, hogy mintát vennénk. Ebben az időszakban alakítjuk ki feltételezéseinket, és tesszük fel kérdéseinket, melyek a későbbi vizsgálatok kiválasztását meghatározzák.

SZEMREVÉTELEZÉS SZABAD SZEMMEL ÉS FÉNYMIKROSKÓPPAL

A papír vastagságának, felületének, színének, szennyezettségének, a rostok színének megfigyelése és dokumentálása.

Ha nyomtatott szöveg, és/vagy ábrák is vannak a tárgyon, a nyomtatási eljárás megállapítása, a nyomdafesték elváltozásainak (pl. átnyomódás, barnás elszíneződés a vonalak körül) megfigyelése és dokumentálása.

A festett rétegek színének, vastagságának (lazúrosan vagy vastagon felhordott), homogenitásának (láthatók-e pigmentszemcsék, egyformák-e) megfigyelése és dokumentálása.

A HORDOZÓ VIZSGÁLATA ÁTVILÁGÍTÁS MELLETT

A merítősziata merevítőinek és bordázatának, valamint a vízjel (ha van) dokumentálása. A papírhibák (vízcsöppenés, rostcsomók, felhős átnézet) vizsgálata és dokumentálása.

10.3. Mikroanalitikai és kémiai vizsgálatok

Ennek a vizsgálati sornak az elvégzésével a tárgy állapotáról kívánunk információt szerezni, illetve a szemrevételezés során tapasztalt elváltozások, károsodások okait igyekszünk igazolni.

MIKROANALITIKAI TESZTEK

A tinták, festékek vas- és réziontartalmának kimutatása indikátorpapírral.

A PAPIR KÉMHA TÁSÁNAK MÉRÉSE

Miért kell mérni a papír kémhatását? A pH-mérés módszerei, a mérés helyének kiválasztása, a mérés pontossága, a desztillált víz kémhatása, mint befolyásoló tényező. A pH-mérés nehézségei festett felületeken.

10.4. A tárgyat alkotó anyagok optikai tulajdonságainak vizsgálata

Ezek a vizsgálatok már lehetővé teszik bizonyos pigmentek meghatározását az eddig elvégzett vizsgálatok eredményeivel kiegészítve. De információval szolgálnak a tárgy

történetéről (pl. átfestések, vagy kitörölt betűk) és állapotáról is. A mikroszkópos vizsgálatokhoz már mintavételre van szükség, itt érezzük, hogy mekkora jelentősége van a gondos szemrevételezésnek és dokumentálásnak, mert ennek alapján tudunk dönteni arról, hogy honnan és hány mintát kell venni.

A FESTETT RÉTEGEK VIZSGÁLATA FÉNYKÉPÉSZETI ELJÁRÁSOKKAL

UV, IR és lumineszcens felvételek készítése: a normál megvilágításban nem látható optikai tulajdonságok vizsgálata (pigmentek, kötőanyagok viselkedése a különböző hullámhosszú sugárzás hatására, alárajzok, elhalványodott, kitörölt vonalak, betűk láthatóvá tétele). Az adalékanyagok és kötőanyagok hatása a pigment viselkedésére UV és infra megvilágításban.

Hamis színes infra felvétel készítése: tinta és pigmentvizsgálat, az analóg és digitális módszer határai, a nyerhető információk.

A PIGMENTEK, KÖTŐANYAGOK OPTIKAI TULAJDONSÁGAINAK VIZSGÁLATA MIKROSKÓPI PREPARÁTUMBAN

A pigmentek színe, szemcsekaraktere, mérete, illetve egyes adalékanyagok (pl. keményítőszemcsék) tanulmányozása polarizációs mikroszkóppal alsó megvilágítás mellett.

10.5. A hordozó anyagának meghatározása

Ehhez a vizsgálathoz is támaszkodunk a bevezető vizsgálatok tapasztalataira és a pontos eredmény elérése céljából gondosan mérlegeljük a minták mennyiségét és a mintavétel helyét.

ROSTMEGHATÁROZÁS ROSTPREPARÁTUM ALAPJÁN

Rostpreparátum készítése, a rostok morfológiai vizsgálata, majd a rost feltárásának vizsgálata kémiai reagensekkel átmenő sugaras fénymikroszkóp alatt.

10.6. Műszeres analitikai vizsgálatok

A műszeres analitikai vizsgálatok célja, hogy a tárgy anyagait (pigmentek, színezékek, kötőanyagok) pontosan meghatározzuk. Ez általában csak több módszer együttes alkalmazásával lehetséges, és támaszkodnunk kell a tárgyról eddig összegyűjtött

ismeretekre. A vizsgálati módszerek kiválasztása a restaurátor feladata, ezért tájékozódnia kell, hogy melyik módszer milyen információval szolgál, mekkora mintát, és annak milyen előkészítését igényli. A műszeres vizsgálatokat nem tudja a restaurátor elvégezni, ezért szorosan együtt kell működnie a vizsgálatot végző vegyészsel, fizikussal, okosan és célratorően kell tudnia kérdezni, valamint részt kell vennie az eredmény kiértékelésében. Esetenként segíteni kell a szakembert modellanyag biztosításával.

ELEMANALITIKAI VIZSGÁLATOK (A MINTÁBAN TALÁLHATÓ ELEMÉK KIMUTATÁSA)

Az egyes módszerek (EDX, XRF, PIXE) elvi működésének bemutatása, illetve a vizsgálatok előnyeinek és hátrányainak ismertetése.

Mintavétel az egyes vizsgálatok esetében (pl. nagyon kis minta az EDX-nél). Mintavétel szükségtelensége (pl. XRF vagy PIXE bizonyos típusa). Mintaelőkészítés (pl. EDX-nél a montírozás lehetőségei). A kiértékelés módja (pl. minőségi és félmennyiségi vizsgálatok, környező anyagok hatása a vizsgálat eredményeire EDX-nél, a papír szennyeződéseinek és adalékanyagainak hatása XRF-nél).

RÖNTGENDIFFRAKCIÓS VIZSGÁLAT (XRD) (DEBYE-SHERRER FÉLE KAMRÁS, VAGY MIKRODIFFRAKTOMETRIÁS MÓDSZER)

Szervetlen pigmentek meghatározása kristályszerkezetük alapján. Szükséges mintamennyiség, a minta előkészítése, az eredmény kiértékelése, az előzetes elemanalitikai vizsgálat szükségessége.

RAMAN-SPEKTROSKÓPIA

Színezékek és pigmentek vizsgálata, mintavétel, a spektrum kiértékelése, az adatbázis bővítése modellanyag vizsgálatával. A vizsgálatot zavaró tényezők (a hordozó fluoreszcenciája, adalékanyagok, pl. timsó), a lézerfény hullámhosszának változtatása.

FOURIER TRANSZFORMÁCIÓS INFRAVÖRÖS SPEKTROSKÓPIA (FTIR)

Színezékek, pigmentek, kötőanyagok, ragasztók vizsgálata: mintavétel, a minta előkészítése. A kapott spektrum kiértékelése, illetve a kiértékelés nehézségei és buktatói. Modellanyag vizsgálata a spektrum kiértékelésének segítésére.

A papír összetételének vizsgálata (hemicellulóz és lignin meghatározás), a spektrum kiértékelése.

NAGYTELJESÍTMÉNYŰ FOLYADÉKKROMATOGRÁFIA (HPLC)

Több komponensből álló színezékek, festékek alkotóinak szétválasztása és meghatározása, valamint kötőanyagok, tinták és lebomlási termékeik azonosítása. Szükséges mintamennyiség, a minta előkészítése, a vizsgálat határai, az eredmény kiegészítése más vizsgálatok eredményeivel.

10.7. A vizsgálatok eredményeinek összegzése

A vizsgálatok eredményeit végül a restaurátornak kell összegeznie és a rendelkezésére álló információk alapján dokumentálnia mindazt, ami a tárgyról kiderült. Ehhez széleskörű ismeretekre és a szintetizálás képességére van szükség. Ezt a munkát mindenképpen megkönnyíti, ha a vizsgálatok eredményeit Excell táblázatban összesítjük.

Az eredmények összegzésekor figyelembe vett szempontok. A negatív eredmény is eredmény! Az eredmények összevetése a korabeli forrásokban leírt készítéstechnikai módszerekkel és anyagokkal. A pontos megfogalmazás fontossága. Az eredmények beillesztése a restaurálási dokumentációba.

11. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Hálásan köszönöm dr. Járó Mártának, témavezetőmnek hasznos tanácsait, segítségét a kísérletek megtervezésében és a dolgozat felépítésében. Az ő rendkívüli türelme és bátorítása segített hozzá, hogy befejezzem a néha kilátástalannak tűnő munkát.

Köszönöm dr. Gecsényi Lajosnak a MOL főigazgatójának és Albrechtné dr. Kunszeri Gabriella főosztályvezetőnek, hogy lehetővé tették és támogatták munkámat.

Köszönettel tartozom dr. Mihály Juditnak a FTIR-vizsgálatokkal kapcsolatos tanácsaiért, illetve a vizsgálatokban nyújtott segítségével. Köszönöm Galambos Éva restaurátornak a mikroszkópos pigmentvizsgálatokban és a fototechnikai vizsgálatokban nyújtott nélkülözhetetlen segítségét.

Köszönetem fejezem ki Sándorné Kovács Juditnak az elvégzett FTIR- és Raman-vizsgálatokért, valamint az együtt gondolkodásért. Köszönöm dr. Tóth Attila fizikusnak az EDS vizsgálatok elvégzését.

Köszönöm Sipos Enikő restaurátornak, hogy felhívta figyelmemet Merrifield könyvére.

Köszönettel tartozom Görbe Katalin tanárnőnek, amiért tanácsaival és szakirodalommal segítette munkámat. Köszönöm Kriston László fizikusnak, a műszeres vizsgálatok leírásának pontosításában nyújtott segítségét.

Köszönöm Dr. Han Neevel vegyésznek, hogy rendelkezésemre bocsátotta az általa kifejlesztett réz tesztesíkot, valamint tanácsaival és szakirodalommal nyújtott segítséget.

Köszönöm Kemendi Ágnesnek a kísérletekhez elkészített szerves színezékkoldatokat, és Mikegy Pongrácnének a papírostok vizsgálatában nyújtott segítségét.

Köszönetem fejezem ki dr. Borsa Judit adjunktusnak a dolgozat megírásához adott hasznos tanácsaiért és a szakirodalomért, mellyel támogatta munkámat.

Köszönöm Nemes Takách Lászlónak, hogy hasznos tanácsokkal, és szakirodalommal segítette a dolgozat megírását. Köszönöm dr. Reisz T. Csabának a nyelvi lektorálás fáradtságos munkáját.

Köszönöm családomnak, különösen testvéremnek, Orosz Andreának a támogatást és bátorítást.

12. ÁBRAJEGYZÉK

1. ábra. A papír timsó tartalmának növekedése és pH-jának csökkenése a XVI-XX. századig....	11
2. ábra. Az egészpapír borítású kötés.....	37
3. ábra. Kifestett metszet a 49. lapon a metsző monogramjával	37
4. ábra. Forben nyomdászjegye a nyomtatás adataival, valamint a tulajdonos bejegyzése a címlapon és az utolsó lapon.....	38
5. ábra. A tulajdonos széljegyzetei a 6. és a 18. lap margóján	39
6. ábra. Az előzékpapír vízjelei.....	40
7. ábra. Visszahajlott papírsarok a 92. lapon.....	40
8. ábra. Vízjel E/F betű nélkül a 246. lapon, és E/F betűvel a 252. lapon	42
9. ábra. Vízcsöppenés a 4. lapon, rostcsomók a 10. lapon átvilágítva és sűrű fényben	43
10. ábra. Vízfolt a 41., felületi sérülések a 78. lapon	43
11. ábra. A 42. lap rectója és versója a kifestett 46. ábrával	44
12. ábra. A 197. lap rectója és versója a kifestett 242. ábrával	44
13. ábra. Szennyeződések a 190-191. lapok nyomtatott felületein	45
14. ábra. A könyv 34. lapjáról vett rostminta mikroszkópi preparátuma a) fibrillálódott rostvégek (10x), b) keresztvonalak a roston (40x), c) keresztvonalak keresztezett polarizátor mellett (40x)	46
15. ábra. Pasztózan és lazúrosan felvitt vörös festékréteg a kötet 206. ábráján (a 157. lapon) ..	50
16. ábra. A 46. lapról vett minium pigment szemcse mikroszkópi preparátuma (polarizált fényben, az objektív nagyítása 20x) és EDX-görbéje	51
17. ábra. A kötet három lapjáról vett vörös pigment és a minium Raman-spektruma	51
18. ábra. Az arabgumi (felső görbe) és a kötet három lapjáról (175, 213, 238) vett vörös festék FTIR-görbéje	52
19. ábra. Minium és ólomfehér pigment keveréke a 139. ábrán (111. lap) festett alak nadrágján (a jobb oldali képen az objektív nagyítása 13x)	53
20. ábra. Kékre festett pörkölőmáglya a 139. ábrán (111. lap)	53
21. ábra. Azurit és malachit pigmentek mikroszkópi preparátumon (az objektív nagyítása 20x) ..	53
22. ábra. Szürkére festett égbolt a 19. ábrán (27. lapon).....	54
23. ábra. A 19. ábra (27. lap) lumineszcens és NIR 1 (800nm) felvételen.....	54
24. ábra. Fekete sapka a 119. ábrán (96. lap részlet).....	55
25. ábra. A 162. ábráról (125. lap) vett fekete festék EDX-görbéje	56
26. ábra. A bányászok fehérre festett inge a 82. ábrán (67. lap).....	56
27. ábra. A 87. ábráról (71. lap) készített lumineszcens és infra felvétel részlete	57
28. ábra. Szürkére festett felületek az 119. és a 121. ábrán.....	57
29. ábra. A 119. ábra (96. lap) szürke festékrétegének EDX-görbéje.....	58
30. ábra. Élénksárga lazúros festés a 80. ábra háttérében (65. lap részlet)	59
31. ábra. A 139. ábra normál megvilágításban (a) és lumineszcens felvételen (b)	59
32. ábra. A 221. ábráról vett okker festékminta mikroszkópi képe párhuzamos és keresztezett polarizátorok mellett (jól láthatók a keményítőszemcsék), az objektív nagyítása 40x	60
33. ábra. Pasztózus hidegzöld és lazúros melegzöld festett rétegek a 35. és a 128. ábrán	61
34. ábra. Lumineszcens felvétel a tárgyalt kötet 32-33. lapjáról (a 34-35. ábrákról).....	62
35. ábra. A zöld festékrétegek megjelenése a 134. és a 241. lapon	63
36. ábra. A zöld festékrétegekből készített mikroszkópi preparátumok összehasonlítása a kötet 6 lapján	64
37. ábra. A 22. és 241. lapról vett zöld festékminta EDX-görbéje	65
38. ábra. Világosbarna és drapp felületek a 158. és 267. ábrán	66
39. ábra. A 164. és 226. lapról vett drapp színezékszerű anyag EDX-görbéi	67
40. ábra. Sötétbarna felületek a 22. és a 197. lapon (az utóbbi képen látható a papír sérülése is). 68	

41. ábra A 175. lap barnára festett, károsodott papírjának EDX-görbéje	69
42. ábra Szürke füst a 96. és barna füst a 241. lapról	69
43. ábra A szürke füst (96. lap) és a barna füst (241. lap) EDX-görbéje	70
44. ábra Kifestett iniciálék az 5., 34. és 202. lapról	71
45. ábra A vizsgált 6 lap kifestett ábrái	73
46. ábra A 198. ábra (148. lapon) és a 213. ábra (164. lapon) festése	76
47. ábra A cellulóz savas hidrolízise	78
48. ábra A cellulóz oxidációja réz és vas jelenlétében Calvini és Gorassini szerint	81
49. ábra Whatman papírra kent „zöld víz” frissen és öregítés után	84
50. ábra Whatman papírra kent sáfránylé frissen és öregítve	84
51. ábra A 191. lap rectója és versoja a ráömlött szennyeződés foltjával	86
52. ábra A 237. ábra festése normál megvilágításban, valamint a 191-192. lap lumineszcens felvétele, (a szennyeződés és az alsó sarokban lévő vízfolt sötétben jelentkezik)	87
53. ábra Hiány és repedések a 191. lap festett ábrájában és a károsodott, szennyezett lapfelület (az objektív nagyítása 6,5x, illetve 30x)	87
54. ábra A barna festék és a szennyeződés elemösszetétele, EDX-görbe	88
55. ábra A 191. lap szennyezett, károsodott papírfelületének pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvétele	88
56. ábra A benzotriazol szerkezeti képlete	103
57. ábra A verdigris-vel átkent mintalapok a nedves kezelés után (vizes BTA-val kezelt, kontroll, Klucellel, Regnallal, alkoholos BTA-val kezelt, kontroll nem nedvesített, alkoholos BTA- val kezelt nem nedvesített)	110
58. ábra A „zöld víz” minták nedves kezelés után (kontroll, alkoholos BTA-val kezelt, kontroll mosás nélkül, Regnallal, Klucellel kezelt)	110
59. ábra Keményítőre csapott festőbuzérral átkent mintalapok vizes kezelés után (Regnallal kezelt, kontroll, Klucellel kezelt, kontroll nem nedvesített)	111
60. ábra A verdigris kontroll és kezelt része, valamint a réz-gallusz tinta kontroll és kezelt része	112
61. ábra A BTA-val kezelt verdigris (A), a kezeletlen verdigris (B), a papír (C) és a BTA (D) ATR-FTIR színeképei	113
62. ábra A „zöld víz” kontroll és kezelt része frissen és öregítés után	113
63. ábra A réz-gallusz tinta öregítés előtt, valamint a kontroll és kezelt rész öregítés után	114
64. ábra A verdigris minta BTA oldatával és konzerválópapírral kezelt részeinek tónusváltozása	114
65. ábra A réz-vas-gallusz tinta kontroll és kezelt része frissen, és a kontroll minta öregítve	115
66. ábra A szeklice, buzér és dió színezékoldatok arabgumival és verdigris-vel keverve	117
67. ábra Dió színezéke keményítőre csapva és csak verdigris-vel (a), valamint verdigris-vel és arabgumival (b) keverve	117
68. ábra Keményítőre csapott benge-verdigris keveréken végzett rézteszt eredménye	118
69. ábra A szerves színezékekkel és festékekkel festett, BTA-val kezelt mintalap öregítés előtt (felső) és után (alsó) (K = kontroll, BTA = BTA 5%-os alkoholos oldatával átkenve)	119
70. ábra A „zöld víz” minta kontroll és kezelt része frissen, és öregítés után	120

13. IRODALOMJEGYZÉK

- Agricola*, 1985 **Georgius Agricola: Tizenkét könyv a bányászatról és kohászatról.** Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1985, p. 658.
- Antonijevic, Petrovic*, 2008 **Antonijevic, M. M., Petrovic, M. B.: Copper corrosion inhibitors, A review.** International Journal of Electrochemical Science, 3. 2008, pp. 1-28. www.electrochemsci.org (2008. 10. 20.)
- Banik*, 1989 **Banik, G.: Discoloration of green copper pigments in manuscripts and works of graphic art.** Restaurator Vol 10, N 2, 1989, pp. 61-73.
- Banik et al.*, 2005 **Banik, G., Doering, T., Kolbe, G., Hähner, U.: Quality control of mass deacidification of library and archival holdings.** ICOM CC 14th Triennial meeting The Hague 12-16 September 2005, James & James, London, Preprints Vol 1, 2005, pp. 157-165.
- Bansa*, 1998 **Bansa, H.: Aqueous deacidification – with calcium or magnesium?** Restaurator Vol 19, N 1, 1998, pp. 1-40.
- Barkeshli*, 1999 **Barkeshli, M.: The presence of saffron in Persian miniature paintings and its use as an inhibitor for the destructive effect of verdigris.** ICOM CC 12nd Triennial meeting 1999, Vol II., pp. 489-494.
- Blank et al.*, 1984 **Blank, M. G., Dobrusina, S. A., Lebedeva, N. B.: A search for procedures for restoration and stabilization of 16th and 17th century Netherlands atlases damaged by green paint.** Restaurator, Vol 6 N 3-4, 1984, pp. 127-138.
- Bogaard et al.*, 2005 **Bogaard, J., Morris, H. R., Whitmore, P. M.: A method for the aqueous deacidification of oxidized paper.** Journal of the American Institute for Conservation, Vol 44, N 2, 2005, pp. 63-74.
- Von Bohlen*, 2004 **Von Bohlen, A.: Total reflection X-ray fluorescence spectrometry – A versatile tool for ultra-micro analysis of objects of cultural heritage.** e-Preservation Science 2004, 1., pp. 23-34. www.e-preservation-science.org (2008. 11. 15.)
- Von Bohlen*, 2008 **Von Bohlen, A.: Quantitative μ PIXE analyses of elements in paper, parchment and wood by using of internal standardization. A feasibility study.** www.eu-artech.org/files/REPORT_6_von_Bohlen.pdf (2008. 11. 20.)
- Brückle*, 1992 **Brückle, I.: Aspects of the use of alum in historical papermaking** Conference papers Manchester, The Institute of Paper Conservation, 1992, pp. 201-206.
- Budnar et al.*, 2001 **Budnar, M., Vodopivec, J., Mandó, P. A., Ucarelli, F., Casu, G., Signorini, O.: Distribution of chemical elements of iron-gall ink writing studied by PIXE method.** Restaurator Vol 22, N 4, 2001, pp. 228-241.
- Bukovský*, 2005 **Bukovský, V.: The analysis of alkaline reserve in paper after deacidification.** Restaurator Vol 26 N4, 2005, pp. 265-275.
- Calvini, Gorassini*, 2002 **Calvini, P., Gorassini, A.: The degrading action of iron and copper on paper, A FTIR-Deconvolution analysis.** Restaurator Vol 23 N 4, 2002, pp. 205-221.
- Calvini et al.*, 2006 **Calvini, P., Gorassini, A., Chiggiato, R.: Fourier transform infrared analysis of some Japanese papers.** Restaurator Vol 27 N 2, 2006, pp. 81-89.

- Carlson*, 1997 **Carlson, L.: An Interim Treatment for Paper Degraded by Verdigris.** The Book and Paper Annual Vol 16, 1997.
- Del Castillo et al.*, 2007 **Del Castillo, H. C., Ruvalcaba Sil, J. L., Calderón, T., Van der Meeren, M., Sotelo, L.: The Grolier Codex: A PIXE & RBS study of the possible Maya document.**
Proceedings of the XI. international conference on PIXE and its analytical applications, Puebla, Mexico, 2007, p. II 43/1-5.
- Cedzová et al.*, 2006 **Cedzová, M., Gálová, I., Katuščák, S.: Patents for paper deacidification.** Restaurator Vol 27, N 1, pp. 1-11.
- Cennini*, 1933 **Cennino D'A. Cennini : Trattato della pittura (The Craftsman's Handbook)**
Translated by Daniel V. Thompson, Jr. New York: Dover Publications, Inc. 1933, <http://www.noteaccess.com/Texts/Cennini/index.htm> (2008. 09. 12.)
- Clark*, 1995 **Clark, R. J. H.: Raman microscopy: Application to the identification of pigments on medieval manuscripts.** Chemical Society Reviews 1995, pp. 187-196.
- Collings, Milner*, 1990 **Collings, T., Milner, D.: A new chronology of papermaking technology**
The Paper Conservator Vol 14, 1990, pp. 58-61.
- Daniels, Shashoua*, 1993 **Daniels, V. D., Shashoua, Y. R.: The effect of gum arabic solubility on the washing of watercolours.**
ICOM CC, 10th Triennial Meeting, Vol II, 1993, pp. 442-446.
- Erhardt, Tumosa*, 2005 **Erhardt, D., Tumosa, C. S.: Chemical degradation of cellulose in paper over 500 years.** Restaurator Vol 26 N 3, 2005, pp. 151-158.
- Faerber*, 2007 **Faerber, I.: Kupferfrass auf Papier.** PapierRestaurierung Vol 8, 2007, pp. 21-29.
- Feller, Wilt*, 1990 **Feller, R. L., Wilt, M.: Evaluation of cellulose ethers for conservation.** The Getty Conservation Institute, California, 1990, p. 162.
- Ferdinándy*, 1930 **Ferdinándy G.: Papírgyártás, papíros áruismeret és papíros rostvizsgálat.** Vörösváry Sokszorosító (kézirat gyanánt), Budapest, 1930-41, pp. 31-32.
- Forsom S., Nielsen*, 2006 **Forsom Sandahl, M., Nielsen, I.: PH measurement of paper, A micro-extraction method.** PapierResaturierung Vol 7 N 4, 2006, pp. 26-31.
- Galambos*, 2001 **Galambos Éva: A fontosabb, az ókortól a XIX. század végéig, főként Európa területén használt kék, zöld és vörös pigmentek.** Szakdolgozat, Magyar Képzőművészeti Egyetem, Budapest, 2001, p. 83.
- Galambos*, 2006 **Galambos Éva: Általánosan a festett műtárgyak fotótechnikai és mikroszkópos vizsgálatáról.** ISIS Erdélyi Magyar Restaurátor Füzetek 5, Székelyudvarhely, 2006, pp. 52-60.
- Galambos*, 2007 **Galambos Éva: A restaurátori vizsgálatok és egyéb tudományterületek kapcsolata. A szerves pigmentek polarizációs mikroszkópos vizsgálatának szerepe.** DLA értekezés, Magyar Képzőművészeti Egyetem, Budapest, 2007, p. 134.
- Guineau*, 1989 **Guineau, B.: Non-destructive analysis of organic pigments and dyes using raman microprobe, microfluorometer or absorption**

- microspectrophotometer.** Studies in Conservation Vol 34, 1989, pp. 38-44.
- Hahn et al., 2005* **Hahn, O., Kanngießler, B., Malzer, W.: X-ray fluorescence analysis of iron gall inks, pencils and coloured crayons.** Studies in Conservation Vol 50, 2005, pp. 23-32.
- Henniges et al., 2008* **Henniges, U., Reibke, R., Banik, G., Huhsmann, E., Hähner, U., Prohaska, T., Potthast, A.: Iron gall ink-induced corrosion of cellulose: aging, degradation and stabilization. Part 2: application on historic sample material.** Cellulose Vol 15, 2008, pp. 861-870.
- Henniges, Schröter, 2005* **Henniges, U., Schröter, K.: Copper-corroded Wallpapers.** PapierRestauration Vol 6 N 2, 2005, pp. 25-31.
- Hildbrand et al., 2008* **Hildbrand, E., Hunger, K., Hubert, V., Wörle, M.: FTIR spectroscopy and Micro-Raman spectroscopy of wallpaper of the castle of Prangins/Switzerland.** IRUG-8, The eighth biennial conference of the Infrared and Raman Users Group, Book of Abstracts, Academy of Fine Arts, Vienna, 2008 p. 103.
- Hofmann, 2007* **Hofmann, C.: Matt gouache-képekre porlasztással felvitt rögzítőanyagok hatásának összehasonlítása.** Műtárgyvédelem 32, 2007, pp. 85-93.
- Hunter, 1978* **Hunter, D.: Papermaking, The history and technique of an ancient craft.** Dover Publications, New York, 1978, pp. 194-196, 224-228.
- Inkcor, 2008* **The ink corrosion website**
<http://www.knaw.nl/ecpa/ink/conservation.html> (2008. 10. 22.)
- Kastaly, 2000* **Kastaly Beatrix: A papír savtalanítása és fehéritése.** Országos Széchényi Könyvtár, Budapest, 2000, p. 40.
- Kastaly et al., 1991* **Kastaly Beatrix, Horváth Pál, Magyar Ivánné, Farkas Judit, Mikesy Pongrácné: Író-, nyomó- és javítópapírok összetétele, tulajdonságai és vizsgálata.** Országos Széchényi Könyvtár, Budapest, 1991, p. 56.
- Kastaly et al., 2000a* **Kastaly Beatrix, Albrechté Kunszeri Gabriella, Beöthyne Kozocsa Ildikó, Gajdó Gyula, Járó Márta, Tímárné Balázs Ágnes, Pankaszi István, Mikesy Pongrácné: Kéziratok, nyomtatványok és grafikák író- és festékanyagai: összetételük, készítésük, vizsgálatuk, károsodásuk, rögzítésük és védelmük. A grafikai technikák felismerésének alapjai.** Országos Széchényi Könyvtár, Budapest, 2000, p. 105.
- Kastaly et al., 2000b* **Kastaly Beatrix: A papír nedves tisztítása; folttisztítás; ragasztók eltávolítása, Singer, H., Dobrusskin, S., Banik, G.: Vízérzékeny tárgyak kezelése Gore-tex-szel.** Országos Széchényi Könyvtár, Budapest, 2000, p. 49.
- Kolar et al., 2003* **Kolar, J., Strlic, M., Budnar, M., Malesic, J., Selih, V. S., Simcic, J.: Stabilisation of corrosive iron gall inks.** Acta Chim. Slov., Ljubljana, Vol 50, 2003, pp. 763-770.
- Kolar et al., 2005* **Kolar, J., Malesic, J., Strlic, M.: Antioxidants for stabilization of iron gall ink corrosion.** ICOM CC 14th Triennial Meeting the Hague, Jmes & James, London, Preprints Vol I, 2005, pp. 186-192.
- Kolar et al., 2008* **Kolar, J., Mozir, A., Balazic, A., Strlic, M., Ceres, G., Conte, V., Miruzzo, V., Steemers, T., de Bruin, G.: New antioxidants for treatment of transitional metal containing inks and pigments.** Restaurator Vol 29 N 3, 2008, pp.184-198.

- Kolbe*, 2004 **Kolbe, G.: Gelatine on Historical Paper Production and as inhibiting agent for iron-gall ink corrosion on paper.** Restaurator, Vol 25 N 1, 2004, pp. 26-39.
- Kriston*, 2002 **Kriston László: A műtárgyvizsgálatok fizikai alapjai.** Jegyzet, Magyar Képzőművészeti Egyetem, Budapest, 2002, p. 185.
- Kriston*, 2001 **Kriston László: Műtárgyak fontosabb röntgen- és gamma-sugaras vizsgálatai.** Jegyzet, Magyar Képzőművészeti Egyetem, Budapest, 2001 p. 88.
- Mansikkamäki et al.*, 2006 **Mansikkamäki, K., Johans, C., Kontturi, K.: The Effect of Oxygen on the Inhibition of Copper Corrosion with Benzotriazole.** Journal of The Electrochemical Society, 153 (1) B22-B24, 2006.
- Margutti et al.*, 2001 **Margutti, S., Conio, G., Calvini, P., Pedemonte, E.: Hydrolytic and oxidative degradation of paper.** Restaurator, Vol 22 N 2, 2001, pp. 67-83.
- Merrifield*, 1999 **Merrifield, M. P.: Medieval and Renaissance Treatises on the arts of Painting,** Dover Publications, Mineola, New York, 1999, p. 918.
- Neevel*, 2002 **Neevel, J. G.: (Im)possibilities of the phytate treatment of ink corrosion.** In: Contributions to Conservation, szerk.: Mosk, J. A. – Tennent, N. H., Research in Conservation at the Netherlands Institute for Cultural Heritage (ICN), 2002, pp. 74-86.
- Neevel*, 2004 **Neevel, J. G.: Iron gall inks – Development of identification methods.** PapierRestauration Vol 5 N 3, 2004.
- Neevel*, 1995 **Neevel, J. G.: Phytate: a potential conservation agent for the treatment of ink corrosion caused by iron-gall inks.** Restaurator Vol 16 N 3, 1995, pp. 143-160.
- Nevel, Mensch*, 1999 **Neevel, J. G., Mensch, C. T. J.: The behavior of iron and sulphuric acid during iron-gall ink corrosion.** ICOM CC, 12nd Triennial Meeting 1999, Vol II, pp. 528-533.
- Nevel, Reißland*, 2005 **Neevel, J. G., Reißland, B.: Bathophenanthroline indicator paper.** PapierRestauration Vol 6 N 1, 2005, pp. 28-36.
- Nguyen*, 2007 **Nguyen, T-P.: A zselatin, mint ragasztóanyag, Egy ígéretes anyag rövid bemutatása.** Műtárgyvédelem 32, 2007, pp. 15-22.
- Padoan et al.*, 2008 **Padoan, R., Steemers, Th.A.G., Klein, M.E., Aalderink, B.J., de Bruin, G.: Quantitative hyperspectral imaging of historical documents: technique and applications.** www.art-innovation.nl/00002/00002 2008 (2008. 11. 15.)
- Pedersoli Júnior*, 2002 **Pedersoli Júnior, J. L.: The assessment of chemiluminescence to investigate the oxidation of paper.** In: Contributions to Conservation, szerk.: Mosk, J. A. – Tennent, N. H., Research in Conservation at the Netherlands Institute for Cultural Heritage (ICN), 2002, pp. 97-112.
- Peller*, 2007 **Peller Tamás: Egy savas papírra, vízben oldódó festékkel készített karikatúra restaurálása fixálás nélkül.** Műtárgyvédelem 32, 2007, pp. 165-178.
- Petrik*, 2005 **Petrik Tímea: Természetes szerves vörös, sárga és barna pigmentek és színezékek az ókortól a XIX. századig, Vékonymetszet készítés.** Szakdolgozat, Magyar Képzőművészeti Egyetem, Budapest, 2005, p. 152.
- Porter*, 2008 **Porter C.: The meaning of colour and why analyse? Care and conservation of manuscripts 10,** Museum Tusulanum Press, Copenhagen, 2008, pp. 71-80.

- Potthast, Henniges*, 2006 **Potthast, A., Henniges, U.: New strategies in chemical analysis of pulp and paper.** In: Blüher, Grossenbacher (Eds): Save Paper!, Bern, 2006, pp. 111-126. www.sn1.admin.ch (2007. 05. 20.)
- Potthast et al.*, 2008 **Potthast, A., Henniges, Banik, G.: Iron gall ink-induced corrosion of cellulose: aging, degradation and stabilization. Part 1: model paper studies.** Cellulose Vol 15, 2008, pp. 849-859.
- Remazeilles et al.*, 2004 **Remazeilles, C.; Rouchon-Quillet, V.; Bernard, J.: Influence of gum arabic on iron gall ink corrosion.** Restaurator Vol 25, N 4, 2004, pp. 220-232.
- René de la Rie*, 1982 **René de la Rie, E.: Fluorescence of paint and varnish layers (Part I, II, III.)** Studies in Conservation 27, 1982, pp. 1-7, 65-69, 102-108.
- Ritter, Masson*, 2007 **Ritter, M., Masson, O.: Megerősítés Jun Funori®-val: különféle festékréteg-problémákkal bíró tárgyak kezelése a gyakorlatban.** Műtárgyvédelem 32, 2007, pp. 57-63.
- SaviProjekt*, 2007 **A magyar levéltári anyag savtalanításának modellezése** Témavezető: Albrechtné dr. Kunszeri Gabriella. Magyar Országos Levéltár, Budapest, 2007.
http://www.mol.gov.hu/index.php?akt_menu=578 (2008. 11. 15.)
- Schleuniger, Michel*, 2007 **Schleuniger, J., Michel, F.: Jun Funori – Egy új kötőanyag matt festékek rögzítésére.** Műtárgyvédelem 32, 2007, pp. 51-55.
- Shashoua, Rugheimer*, 1997 **Shashoua, Y., Rugheimer, A.: An evaluation of the use of cellulose ethers in paper conservation at the British Museum.** IPC Conference Papers, London, 1997, pp. 150-159.
- Sease*, 1978 **Sease, C.: Benzotriazole: A review for conservators.** Studies in Conservation, Vol 23, 1978, pp. 76-85.
- Stauderman et al*, 1995 **Stauderman, S. D., Brückle, I., Bischoff, J. J.: Observations on the use of Bookkeeper deacidification spray for the treatment of individual objects.** The Book and Paper Group Annual 14, 1995, pp. 127-143.
- Stijnman*, 2004 **Stijnman, A.: Historical iron-gall ink recipes.** PapierRestauration Vol 5 N 3, 2004, pp. 14-17.
- Strlic et al.*, 2003 **Strlic, M., Kolar, J., Selih, V-S., Kocar, D., Pihlar: A comparative study of several transition metals in Fenton-like reaction systems at circum-neutral pH.** Acta Chim. Slov., Ljubljana, Vol 50, 2003, pp. 619-632.
- Strlic et al.*, 2005 **Strlic, M., Pihlar, B., Mauko, L., Kolar, J., Hocevar, S., Ogorevc, B.: A new electrode for micro-determination of paper pH.** Restaurator Vol 26 N 3, 2005, pp. 159-171.
- Szegő*, 2006 **Szegő Attila: Lotz Károly négy mennyezetképének vizsgálata hamis színes infrával és kiegészítő fototechnikai vizsgálatokkal.** Szakdolgozat, Magyar Képzőművészeti Egyetem, Budapest, 2006, p. 105.
- Theophilus*, 1986 **Theophilus presbyter: A különféle művéségekről.** Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1986, p. 172.
- Tímárné Balázsy*, 1994 **Tímárné dr. Balázsy Ágnes: Komplexképzők a festett műtárgyak tisztításában.** Műtárgyvédelem 23, 1994, pp. 29-38.
- Tímárné Balázsy*, 1992 **Tímárné dr. Balázsy Ágnes: Múzeumi textíliák mosása.** Műtárgyvédelem 21, 1992, pp. 153-192.

- Tímárné Balázsy*, 1986 **Tímárné Balázsy Ágnes: Múzeumi textíliák színezékvizsgálata.** Doktori Értekezés, Budapest, 1986, p. 91.
- Tímárné Balázsy*, 1993 **Tímárné dr. Balázsy Ágnes: Műtárgyak szerves anyagainak felépítése és lebomlása.** Magyar Nemzeti Múzeum, Budapest, 1993, p. 272.
- Trojanowicz et al.*, 2004 **Trojanowicz, M., Orska-Gawrys, J., Surowiec, I., Szostek, B., Urbaniak-Walczak, K., Kehl, J., Wróbel, M.: Chromatographic investigation of dyes extracted from coptic textiles from the National Museum in Warsaw.** Studies in Conservation Vol 49, 2004, pp. 115-130.
- Vandenabeele et al.*, 1999 **Vandenabeele, P., Wehling, B., Moens, L., Dekeyzer, B., Cardon, b., von Bohlen, A., Klockenkämper, R.: Pigment investigation of a late-medieval manuscript with total reflection X-ray fluorescence and micro-Raman spectroscopy.** Analyst Vol 124, 1999, pp. 169-172.
- Vihart*, 2005 **Vihart Anna: Kék, zöld szerves pigmentek és színezékek, szerves és szervetlen festékek.** Szakdolgozat, Magyar Képzőművészeti Egyetem, Budapest, 2005, p. 61.
- Vinther Hansen*, 2005 **Vinther Hansen, B.: Improving aging properties of paper with iron-gall ink by interleaving with papers impregnated with alkaline buffer.** Restaurator Vol 26 N 3, 2005, pp. 190-202.
- Wouters, Rosario-Chirinos*, 1992 **Wouters, J., Rosario-Chirinos, N.: Dye analysis of pre-columbian peruvian textiles with high-performance liquid chromatography and diode-array detection.** Journal of the American Institute for Conservation, Vol 31 N 2, 1992, pp. 237-255.
- Zsámboki*, 1994 **Agricola évszázada, Georgius Agricola (1494-1555) születésének 500. évfordulója alkalmából tartott ülészak előadásai.** Miskolci Egyetem, Miskolc, 1994. június 29., Szerk.: Dr. Zsámboki László, <http://mek.oszk.hu/02200/02207/html> (2008. 05. 05.)
- Zumbühl, Wuelfert*, 2001 **Zumbühl, S., Wuelfert, S.: Chemical aspects of the Bookkeeper deacidification of cellulosic materials: the influence of surfactants.** Studies in Conservation 46, 2001, pp. 169-180.

További felhasznált irodalom

Erdey-Grúz Tibor: Vegyszerismeret. Műszaki Kiadó, Budapest, 1963, p. 693.

Göttingen Modell Book. Göttingen, XV. század közepe. www.gutenbergdigital.de/gudi/eframes/index.htm (2008. 09. 25.)

Jánoska Péter: Korróziós inhibitorok és alkalmazásuk a restaurálásban. Magyar Restaurálás I., 1990, pp. 79-83.

Kemendi Ágnes: Festőnövények. Móra Ferenc Könyvkiadó, Budapest, 1989, p. 53.

Kovács Petronella: Bőrrel borított, fémdíszítményekkel ékesített, 18. századi, erdélyi ládák történeti és készítőtechnikai kutatása, összehasonlító anyagvizsgálatuk és konzerválásuk lehetőségei. DLA értekezés, Magyar Képzőművészeti Egyetem, Budapest, 2007.

Krünitz, J. G.: Ökonómiai Enciklopédia (1773-1858). www.kruenitz.uni-trier.de (2008. 09. 12.)

Nyomdaipari enciklopédia. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1979

Prescher, H.: Georgius Agricola und sein Hauptwerk „De re metallica”. Der Anschnitt, 46. Jahrgang, 2-3/1994, pp. 42-54.

Römpp vegyészeti lexikon 1-4. Főszerk.: Dr. Polinszky Károly. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1984.

V. Ecsedy Judit: A könyvnyomtatás Magyarországon a kézisajtó korában 1473-1800. Balassi Kiadó, Budapest, 1999, p. 373.

Welthe, K.: A festészet nyersanyagai és technikái. Balassi Kiadó, Budapest, 1994, p. 799.

14. MELLÉKLETEK

1. MELLÉKLET

Színezőanyagok alapanyagainak és készítésének leírása korabeli forrásokból

Mrs. Mary P. Merrifield: Medieval and Renaissance Treatises on the arts of Painting című munkájából (Mineola, New York, 1999)

Az eredeti első kiadás: London 1849

Merrifield könyvében XV-XVIII. századi kéziratokat közöl eredeti nyelven és angol fordításban. Én az alábbiakban azokat a recepteket adom közre magyar fordításban, melyeket kifejezetten papírra, illetve könyvbe történő íráshoz, festéshez ajánlanak a szerzők. Előfordulnak köztük pergamenre használt festékek, színezékek is, ezeket azért adom közre, mert feltehetően papíron is találkozhatunk velük, esetleg némileg módosított formában. Ugyanaz a tinta, színezék, vagy festék számos receptben szerepel, nem sorolom fel az összes azonos összetételű leírást, de ahol eltérés mutatkozik, közlöm. Különös figyelmet fordítottam azokra a leírásokra, melyek a kötőanyagot is megadják. Érdekességként néhány olyan receptet is belevettem, mely a betűk eltüntetéséhez, kitörléséhez használható anyagok készítését írja le.

A recepteket a következő módon jelölöm: **p. 60/31.** = 60. oldal 31. számú leírás.

Mary Merrifield megjegyzéseit, hozzáfűzéseit MM jelöléssel zárójelbe téve adom közre.

Saját megjegyzéseimet dőlt betűvel zárójelben írom.

A könnyebb érthetőség kedvéért zárójelben megadom a növények rendszertani (latin) nevét, valamint bizonyos adalékanyagoknak az eredeti leírásban használt *LATIN NEVÉT* is, kis kapitálissal szedve. A vegyszerek és adalékanyagok eredeti latin nevének angol jelentését S. M. Alexander adja meg a kötet elején, az ő fordítására hagyatkoztam.

A receptekben, leírásokban sokszor nem adják meg a pontos arányokat, ahol megadják, ott én is közlöm.

A kötetben használt mértékegységek:

1 uncia = 28,349 g, vagy 28,41 cm³

1 font = 453,6 g

1 pint = 0,586 l

JEHAN LE BEGUE KÉZIRATA (Jehan Alcherius munkája alapján) 1431, Párizs

(A kézirat akkor ismert kéziratok összegyűjtése és szintetizálása, Theophilus művének egy részét is tartalmazza.)

p. 46 / 1. Tinta arany betűk írásához

Hozzávalók: szennyezett kén (SULPHUR VIVUM), gránátalmafa (Punica granatum) hánca, timsó, só (NaCl), és aranypor/hulladék. Végy ezekből amennyit akarsz, keverd össze arabgumis vízzel és sáfránnyal (Crocus sativus), és írd.

p. 46 / 2. Írás eltűntetése papírról

Végy salétromot, (MM: fehér anyag valamilyen nitrát nem feltétlenül K-nitrát) vas-szulfátot, 1-1 fontot, és párold le ezeket egy lombikban, míg víztiszta folyadékot kapsz. Ezzel a „vízzel” enyhén nedvesíts meg egy szivacsot és dörzsöld át a betűket vele. (MM: salétromsav keletkezik)

p. 46 / 3. Jó minőségű azúrkék készítése

Ezüstlapot tégy egy új edénybe, jól fedd be egy cseréppel, helyezd szőlőhulladék alá 40 napra, majd vedd ki, és kapard le a kék pigmentet az ezüstlapról.

p. 48 / 8. Rézből, sárgarézből készített zöld

Készítsd ugyanúgy, mint az előbb a kéket ezüsttel, csak réz vagy bronzlemezzel.

p. 52 / 11. Csinálj finom lakkot

Tégy kermesz (pajzstetű, RUBEA DE GRANA) darabokat, töredékeket egy edénybe és önts rá vizeletet, majd hagyd benne néhány napig letakarva. Ezután kicsavarás nélkül tedd ki egy kőlapra, és hagyd, hogy a kermeszből magától kicsurogjon a lé, aztán törd össze, és szűrd át lenvásznon. Használhatod papíron, pergamenen, vagy alapozott fán, de falon nem.

p. 52/ 14. Csinálj szép rózsaszínt

Végy finom brazilfát (Caesalpinia braziliensis L.), őröld meg, tedd tölgyfahamuval készített mosólúgba, forrald fel, majd töltsd át cserépedénybe, és hagyd állni egy órát. Végy tojáshéjat, törd össze, és őröld finomra egy porfir lapon (kőlap) tiszta vízzel, tedd át téglára, hogy a téglá kiszívja belőle a vizet. Majd töltsd mázas cserépedénybe és törd össze némi timsóval, szűrd át a lúgot, amiben a brazilfát főzted, és töltsd ezt a vörös lúgot a tojáshéjra, keverd össze, amíg teljesen egybedolgozod. A masszát lenvásznon átszűrve tedd egy kivájt téglába és szárítsd meg, de ne tedd napra. Tökéletes rózsaszínt nyersz.

p. 52 / 15. Kissé mélyebb rózsaszín, mint az előző

1 uncia brazilfa (Caesalpinia braziliensis L.) forgácsot tégy mázas edénybe annyi vizelettel, hogy befedje, forrald faszéntűzön egy órán át, mielőtt leveszed a tűzről, adj egy uncia mézet hozzá és keverd össze. Aztán vedd le a tűzről és hagyd így másnap reggelig. Szép rózsaszín lesz.

p. 54 / 16. Rózsaszín betűk írásához

Vörös brazilfát (Caesalpinia braziliensis L.) és timsót egy kövön együtt törj össze, majd tedd felvert tojásfehérjébe és hagyd állni egy napot és egy éjszakát.

p. 56 / 20. „Rózsaszín víz” figurák árnyékolásához

Tégy brazilfa (*Caesalpinia braziliensis* L.) forgácsokat felvert tojásfehérjébe, és egy napig hagyd állni, majd lenvászon szűrő át és tiszta vízzel hígítsd. Használd árnyékoláshoz papíron és pergamenen. (A recept lejegyzője megjegyzi, hogy szerinte timsó hozzáadása nélkül nem lehet kinyerni a színt a brazilfából.)

p. 56 / 23. Aranynak tűnő betűk írása pergamenre

Salétromot keverj el vízzel, majd ezzel írd a pergamenre/papírra és illumináld vérehulló fecskéfű (*Celidonium majus*) nedvével. Majd melegítsd a papírt, és arany színűek lesznek a betűk.

p. 58 / 28. Zöld tinta készítése íráshoz

Végy 1 rész ecetet, 1 rész ammóniát, 1 rész közönséges sót, 1 rész sárgaréz reszeléket, tedd ezeket 6 napra egy üvegedénybe, aztán szűrő le és használd.

p. 60 / 29. Szép kék szín készítése

Végy 3 uncia ammónium-kloridot, tégy bele 6 uncia verdigris-t, készíts belőlük pasztát borkősavval, majd tedd egy üvegedénybe, dugaszold be, jól tömítsd el és tedd trágyadombba néhány napra. Mikor kiveszed a zöld verdigris szép kékre fog változni.

p. 60 / 31. Hogyan készíts jó tintát

Végy 1,5 font gubacsot, áztasd esővízbe, vagy 10 ampulla meleg borba ill. ecetbe, és hagyd így egy napig. Ezután főzd amíg a folyadék (víz, bor, vagy ecet) a harmadára csökken, és rögtön adj hozzá egy fiolányi ecetet vagy bort, és töltsd fel annyi vízzel, amennyi a forralás előtt volt. Forrald fel újra, amikor forr, vedd le és hűtsd meg kissé, amikor langyos vászon szűrő át, majd adj hozzá 1,5 font arabgumi port, és 1 font **réz-szulfátot** (ROMAN VITRIOL kék vitriol). Jól keverd össze.

p. 62 / 34. Betűk eltüntetéséhez való anyag papírra

Végy timsót, őröld meg, és csinálj belőle pasztát egy narancs (*Citrus aurantium* L.) levével, tedd ki a szélre és szárítsd ki. Ezt az anyagot tedd a papírra és dörzsöld le vele a betűt.

p. 66 / 45. Gyönyörű mélyzöld festék készítése

Csavarj ki a friss ruta (*Ruta graveolens*) vagy petrezselyem (*Petroselinum hortense*) levét, keverd verdigris-vel és egy kövön törd/dolgozd jól össze. Tedd egy kagylóba, tégy hozzá sáfránnyal (*Crocus sativus*) színezett erős ecetet (a sáfrányt el is hagyhatod). Használat előtt hígítsd fel. (*Nem írja mivel kell hígítani.*)

p. 68 / 47. Íráshoz való jó tinta készítése, főleg könyvhöz jó

Végy négy üveg jó fehér- vagy vörösbort, tégy bele 1 font őrölt gubacsot, és hagyd állni 12 napig, minden nap keverd meg. A 12. napon szűrő át egy finom vászon, és töltsd tiszta edénybe. Tedd a tűzre és melegítsd majdnem forrásig, majd hűtsd langyosra, és adj hozzá 4uncia tiszta, világos arabgumit. Jól keverd el, majd tégy bele 0,5 font réz-szulfátot (ROMAN VITRIOL) és hagyd kihűlni.

Jegyezd meg, hogy a borral készített tinta nagyon jó tudományos könyvek írásához, mert nem fakulnak az ezzel írt betűk, és alig lehet kikaparni a pergamenből vagy papírról a betűket. A vízzel készített tinta kifakulhat és könnyen kikaparható.

p. 84 / 89. Készíts fekete vizet

Végy egy pint vizet a kések élesítésére szolgáló csiszolókö alól (*feltehetően vasszennyezést tartalmaz, a Bolognai kézirat is említi*), forrald, adj hozzá egy pohár ecetet, 2 uncia gubacsot, 0,5 uncia timsót és egy uncia vas-szulfátot (COPPERAS, zöld vitriol), forrald be harmadára és hagyd egy napig állni.

p. 84 / 90. Készíts zöld vizet

Végy egy uncia verdigris-t, fél uncia timsót, egy kis sáfrányt (*Crocus sativus*), kevés petrezselymet (*Petroselinum hortense*), jól dörzsöld el ezeket együtt, adj hozzá egy pohár ecetet, szűrd át egy vásznon, és hagyd egy napig állni.

p. 84 / 91. Készíts vörös vizet

Skarlát színű rongyból egy unciányit áztass egy pint erős lúgba, tedd a tűzre, dobj bele kevés timsót és arabgumit, főzd be a felére, hagyd állni egy fél napot.

p. 86 / 93. Készíts vörös vizet

Végy egy uncia brazilfaport (*Caesalpinia braziliensis L.*), a fapor 1/6-a rész timsót, tiszta vízben forrald fel és főzd be felére, majd használd.

p. 86. / 94. Készíts zöld vizet

Végy egy unciányit a fekete csucsor (*Solanum nigrum*, Black Nightshade, Morella) levelének levéből, fél uncia timsót, öt krajcárnyi sáfrányt (*Crocus sativus*), és ij. Uncia verdigris-t. Dörzsöld el, dolgozd össze ezeket amennyire csak tudod, hígítsd fél pint ecettel és használd.

p. 86 / 95. Készíts violaszín vizet

Végy egy uncia napraforgót (*Helianthus annuus*) és áztasd fél pint erős, langyos lúgban, majd használd.

p. 96 / 109. Készíts sárga festéket

Végy egy uncia Auripigmentet, adj hozzá szennyezett ként (*SULPHUR VIVUM*), majd hígítsd fügefafa (*Ficus carica L.*) tejével.

p. 96 / 110. Készíts zöld vizet

Végy varjútövis (vagy benge, *Rhamnus cathartica*) bogyót főzd, ezután hagyd állni hat napig, majd préseld ki, adj hozzá kevés timsót, és napon szárítsd. Használatkor adj kevés lúgot hozzá. Ha zöldet akarsz, tégy hozzá kéket, legjobb az azurit (*AZURRUM DE ALEMANNIA*, réz-karbonát).

**PETER DE S. AUDEMAR KÖNYVE (Pierre de St. Omer?)
Észak-Franciaország XIII. század vége - XIV. század eleje**

p. 116 / 150. Készíts zöldet sóval

Kevertetve melegíts sót, amíg a színe besötétedik, törd porrá és szitán rostáld át, tisztítsd meg a szennyeződéstől, őröld meg, szárítsd egy lapos kövön vagy deszkán, hígítsd szappannal és borral vagy ecettel.

p. 120 / 152. Zöld és fehér készítése, és hígítása

Rezet, sárgarezet, vagy ólmot tégy egy üvegbe melynek aljára ecetet öntöttél, zárd le légmentesen, és tedd a trágyadombba 30 napra. Vedd ki és kapard le a fémről a zöld illetve

fehér pigmentet. (*A trágyadomb belsejében egyenletes meleg van, az üveget meleg helyen kell tartani.*)

Az ólomról lekapart fehér pigmentet szárítsd meg, és őröld. Pergamenre íráshoz hígítsd borral; fára, falra olajjal.

A rézről lekapart zöld pigmentet, szárítsd meg, őröld, majd keverd kötőanyaggal, hígítása: táblaképre, falra olajjal; pergamenre finom borral vagy ecettel.

p. 122 / 153. Készíts zöld vizet íráshoz

Az előbbi sárgarézből készült port tedd borba vagy ecetbe, keverd meg az ujjaddal, rögtön zöld vizet kapsz.

Ha még gyönyörűbbet akarsz, adj hozzá egy kis sáfrányt (*Crocus sativus*), forrald fel és sűrítsd be a tűzön egy kissé, vagy hagyd az árnyékban, levegő járta helyen, hogy párologjon, de ne tedd napra.

p. 122 / 154. Hogy csinálj miniumot az előbbi fehér porból? (vagyis ólomfehérből)

A fehér port tedd egy cserépedénybe és tedd a tűzre két napra és két éjszakára, kevergesd. Faszénnel tüzelj, de ne legyen lángja, halmozd a faszenet az edény köré, érjen annak feléig.

p. 124 / 155. Görög, vagy közönséges zöld készítése

Nagyon tiszta réz, vagy sárgaréz lapokat tégy erős ecet fölé egy edénybe, de ne érjenek egymáshoz és az ecetbe se. Fedd be és szigeteld az edény száját, és tedd meleg helyre, és hagyd ott 6 hónapig. Ezután nyisd ki az edényt és a rézlapokról kapard le a zöld anyagot, majd tedd ki a napra száradni.

p. 124 / 156. „Rothomagnesian” zöld készítése

Végy nagyon tiszta réz, vagy sárgaréz lapokat és dörzsöld be jó szappannal, majd függeszd fel őket tiszta edénybe és önts erős ecetet az edény aljára. A fémlapok ne érjenek se egymáshoz, se az ecetbe. Fedd be és szigeteld az edény száját, és tedd meleg helyre, és hagyd ott 1 hónapig. Ezután nyisd ki az edényt és a rézlapokról kapard le a zöld anyagot, majd tedd ki a napra száradni.

p. 126 / 157. Verdigris készítése íráshoz

Réz, vagy sárgaréz edénybe tölts egyenlő súlyú mézet és ecetet, jól összekeverve, majd zárd le, és ásd a trágyadomb legmelegebb részébe. 12 nap múlva kész, kapard ki a zöld anyagot az edényből és szárítsd meg.

p. 126 / 158. Hogyan csinálhatsz zöldet réz nélkül

Május közepén végy egy csokorral a harangláb (*Aquilegia vulgaris* L.), vagy galambvirág (*Isopyrum thalictroides* L.) virágából, törd meg jól egy mozsárban, a levét szűrd át egy lenvásznon. Tedd a lét egy edénybe, tedd ki a napra amíg besűrűsödik, és kemény lesz. Ezt aztán hígítsd előbb vízzel, ha fára vagy falra használod utána tojással, de pergamenre használd úgy, mint az ólomfehéret (*152. recept bort ajánl*)

p.126 / 159. Hogyan csinálj zöldet másként

Tölts vizeletet, vagy ecetet egy vázába, tégy fölé sárgarézlapot (de ne érjen a lébe), tedd meleg helyre 9 napra. Előbb vízzel hígítsd. Ha a verdigris-t papírra akarod használni, tégy cseresznyelét (*Prunus avium*) bele. Ha nem elég zöld, tégy bele zöldföldet. Ha túl zöld, vagy sötét, keverd auripigmenttel.

p. 128 / 162. Hogyan csinálj foliumot, és hogyan hígítsd?!

A folium-ként említett lila színt, amit gyapjú színezésére használtak, nem mindig egyformán hígították. Néhányan vizelettel, mások fahamuból készített lúggal, megint mások pergamenen „sajtragasztó”-val (kazein) használták.

(A folium a Croton tinctorium levéből készített színezék, színe a vöröstől a lilán át a kékig változik lúg hozzáadásával, szinonimái: Morella, turnsole, Worina.)

p. 128 / 163. „Sajtragasztó” (kazein) készítése

Friss sajtot moss forró vízben, míg a tejet kimostad belőle, aztán törd össze mésszel és vízzel egy kis mozsárban, majd márványlapon jól dolgozd el. Közben az előbbi pigmentet (folium) áztasd be vízbe. Amikor a kazein már tiszta, fehér és tejszerűen fényes, öntsd vázába és egy késsel kapard bele a pigmentet, vigyázz levegő ne érje a keveréket. Amikor a színe szép, írhatasz vele.

p. 128 / 164. Lila szín készítése

Végy szilfát (*Ulmus laevis*, campestris vagy *scarba*) és égesd el, végy annyi hamut a faszénről amennyi elég neked, törd meg egy mozsárban és hígítsd vizelettel, hogy elegendően sűrű legyen, tedd vaslapra vagy téglára és másfél napig égesd. Vedd le a tűzről és mozsárban porítsd, majd szitáld át egy szitán. Közben egy vizelettel teli edényt tégy tűzre és forrald fel a lét 3x, majd adj kb. fele mennyiség vizeletet a hamuhoz még langyosan és keverd el. Eztán vedd a folium nevű pigmentet (162. recept) és tedd a vázába, mosd át előkészített vizelettel, ujjaid közt dörzsölgetve, majd öntsd le róla a vizeletet. Végy a szilfahamuból egy kanálnyi és egy kanálnyi foliumot, hintsd egyiket a másikra és folytasd ezt addig amíg van hamu és folium. Eztán dörzsölgesd össze a két anyagot az ujjaid közt, hagyd állni 3 napig, úgy hogy jól lefeded parázzsal, ami melegen tartja. Akkor lesz a legszebb színe, amikor melegedni kezd. Ha festeni akarsz vele, vízzel hígítsd.

p. 136 / 171. Csinálj kéket kék virágok levével

Végy kék színű virágokat, zúzd össze őket, és sajtold ki a levüket, majd szűrd le egy tiszta edénybe. A fát vagy pergament ólomfehérrel alapozd, majd 3-5 vagy még több rétegben fessd rá a kék lét, minden alaklommal megvárva a száradást az újabb felvitel előtt.

p. 138 / 173. Készíts feketét

Szilfa (*Ulmus laevis*, campestris vagy *scarba*) kérgét vágd apróra és forrald vízzel, add hozzá csiszolóporát (*vastartalom*), forrald tovább, és adj hozzá kormot. Használat előtt főzd amíg harmadára csökken a mennyisége, hogy jobban színezzon, adj hozzá még egy kis kormot.

p. 140/176. Készíts míniumot

Ólomfehér pigmentet melegíts és megváltozik a színe, minél jobban melegíted, annál vörösebb lesz. Dörzsöld arabgumival, de sose tojással! Azonban pergamenre felviheted tojással hígítva, de fára olajjal vidd fel.

p. 144 / 181. Készíts lakkot

Tégy brazilfát (*Caesalpinia braziliensis* L.) forgácsot egy tiszta edénybe és forrald vörösborral, majd adj hozzá vizelettel hígított lakkfestéket és forrald tovább együtt, majd szűrd le. Ezután adj hozzá timsót és tűz fölött kevergesd, majd vedd le és öntsd át egy csészébe. Végül törd meg egy kövön, dörzsöld el és szárítsd meg a napon. Dobozban tárold.

p. 144 / 182. Készíts vörös lakkfestéket (SINOPIS DE MELLANA)

Végy borostyán (*Hedera helix*) szárított mézgájából, őröld meg finomra, majd oldd fel vizeletben vagy ecetben. Adj hozzá finom (a korpától teljesen megtisztított) búzalisztet, gyúrd pogácsába, és süsd amíg vörös lesz. Ha rövidebb ideig sütöd, akkor vörösebb színe lesz, ha tovább sütöd kevésbé lesz vörös.

p. 144 / 183. Vörös lakkfesték készítése másképp

Végy borostyán (*Hedera helix*) szárított mézgájából, adj hozzá festőbuzért (*Rubia tinctorum*) forrald együtt rövid ideig vízzel, majd hűtsd ki. Törd meg egy mozsárban, és vásznon szűrd át, jól kicsavarva végül a vásznat. Eztán lassan melegítsd újra (de ne forrald) amíg besűrűsödik, hűtsd le és formázz pogácsákat belőle, így használd.

p. 146 / 184. Készíts vörös lakkot

Márciusban vágj borostyán (*Hedera helix*) ágat, vagy szűrd meg az ágakat, hogy a növény nedve kicsurogjon, a nedvet gyűjtsd össze minden 3. napon, forrald vizelettel és vérvörös színe lesz. Timsóval keverve bőrszínt festhetsz. Ez a lé sok célra használható.

p. 150 / 188. Készíts tintát

Kökénybokor (*Prunus spinosa*) kérgét hámozd le az ágról, tisztítsd meg a fától, darabold, tedd edénybe bőséges vízzel, forrald erősen, majd vedd ki a kérget a léből, préseld ki belőle a vizet az edénybe és a lét forrald be a felére. Addig forrald, amíg zabkása sűrűségű lesz. Ha írni akarsz, végy a sűrű masszából és dupla mennyiségű borral melegítsd. Légy óvatos, mikor forró, egy vásznon szűrd át, hogy megtisztítsd, ne hagyd, hogy kifusson az edényből. Még melegen adj hozzá két darab faszenet/szénfeketét és hagyd állni 1 hétig.

p. 158 / 199. Zöld tinta

Lonc érett bogyóit (*Lonicera caprifolium* L.) zúzd össze mozsárban, óvatosan forrald borban, és adj hozzá vasroszdát. Csodálatos zöld tinta lesz! Vásznat vagy bőrt ecsettel befesthetsz vele zöldre. Ha feketét akarsz, add hozzá a tinta hozzávalóit.

p. 158 / 200. Mézga akadályozza meg a tinta elfutását

Ha meg akarod előzni, hogy a tinta szétfusson mikor használod, add hozzá szilvafa (*Prunus domestica* vagy *oconomica*) mézgáját, vagy almafáét (*Malus silvestris* vagy *pumila*) és forrald vele együtt.

**JEHAN LE BEUGE KÉZIRATA (Jehan Alcherius munkája alapján)
1431. Párizs)**

p. 282 / 299. Készíts rózsaszínt

Pergamenre, papírra, fára (táblaképre) alkalmas pigment.

Brazilfa (*Caesalpinia braziliensis* L.) darabokat köss egy vászonba, tedd vizeletbe vagy lúgba, és adj hozzá a brazilfa súlyának három-négyszerese mennyiségű fehér krétát. Majd a kréta ¼-e mennyiségű timsó kristályt adj hozzá, és keverd össze, és pihentesd egy órát. Tedd kis tűzre az egészet, hogy a timsó megolvadjon, majd vedd ki a brazilfás zacskót, és jól csavard ki belőle a lét. A színes lét öntsd egy téglára, vagy egy darab krétára, hogy a lúg beszívódjon, a pigment pedig besűrűsödjön a téglán. Hagyd a napon teljesen megszáradni, majd késsel kapard le a rózsaszín pigmentet a tégláról. Használat előtt jól törd össze, porítsd a pigmentet. Arabgumit oldj vízben (2 rész arabgumi 1 rész vízben), szűrd át vásznon és ezzel keverd a pigmentet festéshez.

p. 286 / 300. Készíts korrozív zöld lét

Végy verdigris-t és kevés száraz borseprőt (borkő), porítsd ezeket együtt egy kövön és törd bele ecetbe, áttetsző zöld vizet nyersz.

Fess a pergamenre, vagy papírra amit akarsz, a fekete körvonalak közötti üres területet pedig kend át ezzel a zölddel. Ne fess más színt erre a zöldre, mert ez egy korrozív, savas anyag, a sav pedig tönkreteszi a többi színt!

p. 286 / 301. Készíts nem korrozív, testes zöldet

Középzöld testszín pergamenre, papírra, lenvászonra, fatáblára.

Végy verdigris-t és kardvirág (*Gladiolus communis* L.) levét. A növény levét szűrd át lenvászonon, majd törd össze verdigris-sel és arabgumi oldattal, melyet tiszta arabgumiból csináltál és átszűrtél. Tedd egy kagylóba vagy mázas edénybe.

Még jobb lenne rutalével (*Ruta graveolens*) készíteni ezt a zöldet. Ezt a zöldet felviheted más színre és arany felületére is.

p. 288 / 303. Készíts íráshoz való tintát

Végy 3 uncia gubacsot, adj hozzá ugyanannyi arabgumit (minél apróbb, világosabb, annál jobb). Végy 3,5 uncia réz-szulfátot (ROMAN VITRIOL, kék-vitriol) ami úgy ismert hogy kék színű, szilárd, közönséges (mint a közönséges só), és 4 font esővizet. Tedd a gubacsot és a vizet egy új, fém vagy mázas edénybe, és forrald, amíg a víz fele elfő. Aztán szűrd át egy vászonon és a lét tedd vissza az edénybe, és tedd a tűzre. Amikor forni kezd, add hozzá a porított arabgumit és rövid ideig főzd, amíg az arabgumi felolvad. Keverj bele két font jó minőségű fehérbort és keverd el. Ezután rögtön add hozzá a porított réz-vitriolt, majd vedd le a tűzről és keverd jól össze. Az edényt hagyd egy napig a szabad levegőn egy éjszakára, hogy szép fekete színe legyen a tintának, majd szűrd át egy vászonon és használd.

p. 292 / 304. Készíts rózsaszín színt brazilfából

Egyenlő mennyiségű esővizet és bort forralj brazilfa (*Caesalpinia braziliensis* L.) forgáccsal, majd préseld ki a lét a fából, szűrd át vászonon. A léhez adj kevés timsóport, s amikor ez fölolvadt, akkor némi fehér gipszet is adagolj bele. A gipszet előtte tiszta vízzel egy kövön törd meg és szárítsd meg. Gipsz helyett ólomfehéret is lehet hasonlóan megtörve hozzáadni. A gipsz illetve ólomfehér mennyisége annyi kell legyen, hogy testet adjon a festéknek. A gipsz illetve ólomfehér nélkül árnyékolásra lehet használni a lét.

p. 294 / 306. Kötőanyagok színekhez

Minden színt lehet kötni fenyőgyantával, kivéve a miniumot és az ólomfehéret, amiket tojásfehérjével kell kötni. Minden típusú zöldet ragasztóval kötünk, kivéve a spanyol-zöldet (verdigris), amit ecettel kell keverni.

p. 296 / 311. Könyv illuminálása miniummal

Ne használd a miniumot magában, mert túl világos színű, nem néz ki jól, tégy hozzá vermiliont. Ha a vermilion túl vörös, akkor két részt adjál egy rész miniumhoz. Ha már régi és barna, akkor egyenlő arányban, vagy egyharmad arányban keverd a miniumhoz. Kötőanyagként lakkot vagy felvert tojásfehérjét, és egy kis vizet adj hozzá. Ha száradáskor nem elég fényes és az időjárás nedves, akkor tűz fölött szárítsd, vagy jó időben a napon, és akkor szép fényes lesz.

p. 298 / 314. Csinálj kéket

Vedd a búzavirág (Centaurea Cyanus) levét és csináld fatáblára vagy pergamenre ólomfehérből alapot, majd három-öt rétegben vagy többször vidd fel ezt a kék lét.

p. 306 / 325. Készíts olyan vizet, melyben bármilyen színt oldani tudsz

Végy egy font meszet és tizenkét font hamut és vegyél forrásban lévő vizet, az egészet keverd össze és forrald fel. Miután hagyta leülepedni a keveréket, szűrd át egy vásznon, végy 1 fontnyit ebből az oldatból, melegítsd meg jól és tegyél bele két uncia fehér viaszt, majd forrald fel. Ezután végy másfél uncia halenyvet, tedd vízbe, hogy megpuhuljon, és addig kevergesd amíg paszttaszerűvé válik és tedd a viaszos oldatba és forrald még egyszer fel őket. Ezután tégy bele másfél uncia mastix-ot és még egyszer forrald fel. Vegyél ki ebből a vízből egy picit egy vasdarabra, ha ragasztószerű az anyag, akkor jó. Még melegen vagy langyosan szűrd át a keveréket egy lenvásznon, hagyd leülepedni, és jól fedd be. Ezzel a „vízzel” minden fajta színt meg tudsz kötni.

p. 310 / 332. Vérvörös szín

Márciusban vágd meg a borostyánt (Hedera helix) (azt a növényt, ami a fákra kúszik fel az erdőben), és a sebből kifolyó lét háromnaponta gyűjtsd üvegbe, majd forrald föl vizelettel. Használd tollrajzokhoz.

p. 310 / 334. Készítsd el a vörös rózsák színét

Tégy brazilfa forgácsot (Caesalpinia braziliensis L.), ólomházas edénybe, adj hozzá vizeletet és porított timsót, hagyd egy éjszakára állni, reggel tedd parázsra és forrald egy keveset, majd vedd le a tűzről és adj hozzá egy kevés égetett meszet, jól keverd el. Öntsd le a híg részét, és a sűrűjét szárítsd meg.

p. 312 / 337. A sáfrány oldásának különböző módjai

Lehet oldani a sáfrányt (Crocus sativus) vízben, tojásban, vagy borban, de a legjobb módja, ha a sáfrányt tiszta edénybe tesszük sok vízzel, hogy jól megszívja magát, majd szénen forraljuk. Ezután használható festéshez vagy íráshoz, de tudnod kell, hogy ha borban oldod, akkor vörösebb lesz. *(Tapasztalataim szerint vízben egy nap alatt forralás nélkül is kiázik a színanyag, borban sose kell forralni csak áztatni.)*

p. 312 / 338. Csinálj zöldet

Forrald vízben a fekete csucsor (Solanum Nigrum) leveleit okkerrel együtt, majd törd meg egy kövön. Ha sáfrányt teszel okker helyett vagy mellett bele, akkor még szebb szín lesz.

p. 316 / 346. Csinálj ragasztót húsból

Tedd a kunkorgó árvalányhaj (Stipatum – Stipa capillata) gyökerét egy üstbe húsdarabokkal együtt, és forrald föl vízben. Hütsd le, így a húsból kicsapódó fehérje által zselatin keletkezik. Ez a víz, amiben a gyökér és a hús főtt, alkalmas a színezékek oldására, hígítására ragacsos tulajdonsága miatt, melyet a gyökér okoz. Még ha a gyökeret egymagában egy napra és éjszakára vízben hagyod forralás nélkül, akkor is pont olyan értékes lesz.

p. 316 / 347. Víz színek oldására

Az a víz melyben lenmagolaj ázott egy napot és egy éjszakát, ragacsos tulajdonságot nyer a magokból, miáltal színek oldására megfelelő lesz.

BOLOGNAI KÉZIRAT XV. Század

p. 398 / 52. Csinálj kéket

Végy jól porított indigót és verdigris-t, majd adj hozzá nagy mennyiségű euforbia tejet (*az Euphorbia nemzetséghez tartozó pozsgás növények nedve*), és jól dolgozd össze. Tedd ki a masszát a napra és szárítsd meg jól. Ezután mosd ki és szép kék pigmentet kapsz.

p. 406 / 60. Kék festék növények levéből

Július elején gyűjtsél a mezőn ibolya (*Viola odorata*) virágot, nyerd ki a levét és töltsd egy üvegbe. Adj hozzá ecetet vagy vizeletet, hogy tele legyen az üveg, utána zárd le és tedd trágyába vagy égetett mész halomba, vagy a szőlőpréselés után megmaradt szőlőhéjba két hétre. (*Egyenletes meleg helyen kell tartani.*) Ezután vedd ki, és készen van.

p. 406 / 62. Kék festék növények levéből

Szedd le a vadborsó („*Wild peas*” – *valamilyen pillangós virágú borsóféle, aminek virága lila színű*- pl. *Pisum elatius*, sudár borsó vagy *Lathyrus tuberosus*, mogyorós lednek) virágait és válaszd ki a belső, sötétlila szíromleveleket. Zúzd össze őket, nyerd ki a levüket préseléssel, és keverd el ólomfehérrel. Tartós kék színt kapsz.

p. 418 / 82. Készíts verdigris-t

Vékony rézdarabkát tégy egy vázába és helyezd nedves trágyába 30-40 napra. Akkor ásd ki és dörzsöld le erős ecettel a rézcsíkot, majd tedd vissza az egészet jól befedve a trágyába 1 hónapra, és kész.

p. 418 / 83. Készíts verdigris-t

Rézedényt tölts meg erős ecettel és zárd le (a tetejét ragaszd be jól), majd tedd nedves, meleg helyre a föld alá 60-70 napra, akkor vedd ki és kapard le az edény aljáról a keletkezett verdigris-t, majd öntsd vissza az ecetet és ismételd meg az egészet annyiszor amennyiszor akarod, amíg ki nem lyukad az edény.

p. 418 / 85. Készíts verdigris-t

Végy vékony rézlemezt és vágd fél, vagy egy unciányi darabokra. Rétegezd a darabokat mázas edénybe közönséges sóval, rézlemez és só felváltva kerüljön egymásra. Ezután töltsd meg az edényt erős ecettel, majd zárd le jól. Tedd az edényt a föld alá nedves, meleg helyre egy hónapra, és jó verdigris-t fogsz kapni.

p. 420 / 87. Csinálj zöldet

Végy auripigmentet és indigót, és törd meg őket vízzel, dolgozd jól össze. Amikor a szín kiülepszik, akkor törd meg még egyszer arabgumi oldattal, és zöld festék keletkezik. Ha akarod tehetsz hozzá ólomfehéret is, akkor is szép zöld lesz.

p. 420 / 89. Csinálj zöldet varjútövissel

Szedjél a varjútövis (*Rhamnus cartharticus*) kis bogyóiból, mikor elég érettek, tedd egy edénybe és kézzel nyomkodd szét őket. Ezután helyezd őket a napra, és hagyd, hogy a lé megjelenjen a bogyó tetején. Majd szűrd át és őrizd meg a levét. Ha a lé súlya eléri az egy fontot, akkor tégy bele két quattrini (egy kicsi réz érme súlyával megegyező) súlyú timsóport. Tedd ezt a keveréket ismét a napra egy jól záró edényben és hagyd ott három-négy napig. Naponta három-négyszer keverd meg, és hogyha egy idő után kiszáradna, akkor hígítsd tiszta lúggal, és egy kevés arabgumival.

p. 420 / 90. Csinálj zöldet

Végy indigót (*Indigofera* genus) és őröld el, dolgozd össze sok sáfránnyal (*Crocus sativus*), egy kis ólomfehérrel és mézgas vízzel, és zöld színt kapsz.

p. 422 / 92. Csinálj világoszöldet, ami kiváló a miniatúrákhoz

Szedd le a **sötétkék liliom (*Lilium sp.*)** virágát, törd össze és préseld ki a levét. Oldj fel timsót vízben, a timsós vízzel nedvesíts három-négyszer egy fehér vásznat, és minden alkalommal árnyékban szárítsd meg. Ezután csináld ugyanezt a kipréselt liliom-lével is, és hagyd árnyékban megszáradni. Az így elkészített textilt tedd egy dobozba és zárd el légmentesen. Amikor használni akarod a színt, akkor végy elő egy darab vásznat, tedd egy kagylóba és tégy rá annyi mézgas vizet, hogy belepje. Hagyd egy éjszakán át, utána csavard ki a vásznat a kagylóba, hogy kinyerd a színt. Ha még briliánsabb színt akarsz, akkor a vásznat előkészített tojásfehérjébe áztasd. Ezt használhatod miniatúrához vagy papírra készített rajzhoz.

p. 422 / 93. Csinálj sötétzöldet

Varjútövis – benge (*Rhamnus cartharticus*) bogyóját szedd le, amikor még nem túl érett, törd össze, préseld ki a levét és járj el vele úgy, ahogy a fenti receptben le van írva.

p. 422 / 95. Csinálj jó zöldet

Vegyél mézet és erős ecetet amennyit akarsz, ezután a keveréket tedd egy jól szigetelt réz vázába és ezt helyezd el egy láb mélységbe a trágyában úgy, hogy jól érje a nap és hagyd ott két hétig. Utána vedd ki és tökéletes verdigris-t nyersz.

p. 426 / 101. Csinálj zöldet

Nagyon finom és erős ecetben dörzsölj el verdigris-t, öntsd tiszta téglára, hagyd, hogy a téglá beszívja az ecetet, majd a visszamaradt verdigris-t tedd friss, tiszta, erős ecetbe. Ezt ismételd meg négyszer, ez a verdigris tisztítása. A tiszta verdigris-t keverd kevés ólomfehérrel vagy auripigmenttel, és hígítsd arabgumi oldattal. Finom és jó zöld festék lesz.

p. 426 / 102. Készíts zöldet

Érett varjútövis (*Rhamnus cartharticus*) bogyót azonos súlyú erős, fehér ecettel tedd egy edénybe és főzd be a felére, szűrd át egy vásznon, tedd mázas edénybe, és használatkor végy belőle és használd tetszésed szerint. (*Nedvzöld.*)

p. 426 / 103. Csinálj zöldet

Erős fehér ecetet amennyit szeretnél, adj hozzá némi porított verdigris-t, kevés timsót, kevés sáfrányt, ruta levéből egy keveset, és egy kis porított arabgumit. Hagyd 5 napig állni mindezeket az ecetben, majd keverj hozzá kevés ólomfehéret, és szép zöld színed lesz.

p. 426 / 104. Világoszöld miniatúrákhoz

Márciusban szedj ibolyát, zúzd össze a virágát, a levét öntsd edénybe, timsóval keverd el, fehér ronggyal szívd ki a felesleges lét, használat előtt arabgumis vízzel hígítsd.

p. 428 / 105. Készíts ragyogó sárgát

Végy érett varjútövis (*Rhamnus cartharticus*) bogyót, csavard ki a levét és tedd egy jól záró edénybe két hétre. Végy finom tiszta lúgot, tégy hozzá timsóport és forrald, majd hűtsd le. A timsós lúghoz egyharmadnyi mennyiségű bogyólét tegyél, keverd jól össze és sötétzöld lét nyersz. Hagyd így egy éjszakára vagy még tovább, azután keverd ezt a lét fehér földdel, annyi fehér földet tégy bele, hogy tészta sűrűségű légyen. Az ujjaiddal dolgozd össze és szárítsd meg a napon. Ha akarod két-három alkalommal is föl lehet tölteni a zöld lúggal ezt a masszát

és akkor egyre szebb színe lesz. Hígítsd tiszta lúggal és ugyanannyi mennyiségű előkészített tojásfehérjével és arabgumi porral. Hagyd így két éjszakára. Ezt a sárga festéket keverheted verdigris-vel is és akkor tartós, szép zöld színt nyersz.

p. 436 / 114. Készíts verzino-t

Végy égetett meszet és tedd annyi vízbe, hogy jól ellepje, háromujjnyi mélységig. Kavargasd, amíg teljesen feloldódik, hagyd két napig ülepedni. Ekkor vedd le a tetejéről a tiszta oldatot és tegyél bele brazilfa forgácsot, három napig áztasd, majd tedd a tűzre és főzd be felére. Aztán adj némi timsóport és egy kevés arabgumit hozzá, vedd le a tűzről. Ha kihült szűrd át egy lenvászonon és egy szép verzinod lesz.

P 436 / 115. Ugyanez másként

A brazilfa (*Caesalpinia braziliensis* L) forgácsot tedd hideg és átszűrt, megtisztított vizeletbe, hogy ellepje. Ezután adj hozzá két rész „ALUM ZUCHARINOT” és egy rész ólomfehéret és egy kis porított mézgát. (*Alum Zucharino: örölt timsó hevítve rózsavízzel, cukorral és tojásfehérjével, majd lehűtve. Hűlés közben megkeményedik. Lakk festékekhez, pigmentekhez használták hordozóként, és sűrítőként egy receptben verdigrishez.*) Hagyd két napig állni ezt a keveréket, szűrd át egy lenvászonon és tedd ki száradni. Használatkor mézgás vízzel hígítsd és jó verzinod lesz.

p. 439 / 117. Csinálj „pavonazzo”-t növények levélvel

Végy használt lenvászon darabokat, timsót oldj fel forró vízben majd hűtsd le, a rongyokat áztasd be a timsós vízbe, majd árnyékban hagyd megszáradni. Vedd a disznóparéj vagy östör (*Amaranthus tricolor*) levét és áztasd bele a rongyokat, majd szárítsd meg. Ezt ismételd meg többször. Tárold a rongyokat levegős helyen, amikor használni akarod, végy egy darab rongyot, áztasd be mézgás vízbe egy órára, majd csavard ki és fess a lével.

p. 452 / B. 134. Csinálj tökéletes feketét

Szumák - cserszömörce (*Rhus cotinus*) levét forrald be ¼-ére, adj hozzá csiszolóköport (*vas szennyeződés*), forrald tovább, adj hozzá réz-szulfátot (*ROMAN VITRIOL*) és gubacsot, és forrald tovább.

p. 464 / 151. Arany színű festék

Végy mandula mézgát és sáfrányt, őröld meg őket, tedd edénybe és melegítsd, majd keverd némi felvert tojásfehérjével és fess vele, arany színe lesz.

p. 468 / 163. Írj betűket igazi arannyal

Aranyat timsóval őrölj meg, és vízzel többször mosd át tisztítás céljából, végül szárítsd meg. Mézgás vízzel kötve fess fel és fényezd.

p. 502 / 227. verdigris festéshez

Verdigris dörzsöld el jól erős ecettel, készíts mélyedést egy téglába, tedd bele az eldörzsölt ecetes verdigris, hagyd, hogy a téglá beszívja az ecetet. Ismételd meg ezt többször, minden esetben friss ecettel eldörzsölve a verdigris-t. Végül dörzsöld el arabgumival, ha világosítani akarod, akkor adj hozzá egy kis „giallolino”-t. (*Ez növényi szerves sárgát jelent.*)

p. 504 / 234. Sáfrány előkészítése

Végy sáfrányt és tedd előkészített tojásfehérjébe három órára és szép sárgád lesz.

p. 590 / 374. Csinálj jó író tintát

Végy jó erős fehér bort, 4 uncia jól megőrölt gubacsot, egy maréknyi szárított gránátalma kérget, és egy maréknyi friss eukaliptusz (*Eucalyptus regnans*) kérget, amit késsel hasítottál le. Tégy hozzá egy maréknyi friss diófagyökér kérget és 2,5 uncia arabgumit. Keverd ezeket össze a borral és hagyd hat-nyolc napig a napon, naponta négy-hatszor megkeverve. Ezután adj hozzá 2,5 uncia **réz-szulfátot**, jól keverd meg, és néhány napig hagyd pihenni. Tedd a tűzre és forrald fel, majd hűtsd le, szűrd át és hagyd két napig a napon. Ha ezután teszel egy kis timsót bele, sokkal fényesebbé teszi, tökéletes tintád lesz.

PADOVAI KÉZIRAT, Colori Diversi

p. 652 / 5. Verdigris keverékek

Világoszöld: verdigris + „gialdo santo” (szerves sárga)

Világoszöld vízfestékhez: verdigris + rutalé + sáfrány

Sötétzöld: verdigris + indigó + umbra, feketével mélyítve

p. 656 / 13. A színek árnyékolása

Verdigris-t indigóval vagy feketével árnyékolják.

p. 658 / 15. Liliomból készített zöld

Lilium virágát zúzd össze citromlével, egy kis égetett timsóval és üvegesek szódájával (nátrium-karbonát), szűrd át finom lenvászonon, tedd kagylóhéjba, és árnyékban hagyd száradni.

p. 658 / 16. Jó zöld verdigris-ből

10 rész **verdigris** + 2 rész higany szulfid (*corrosive sublimate*) + fél rész sáfrány + fél rész Istria gubacs/termés + fél rész ammonium klorid (*SAL AMMONIAC*), dörzsöld el ezeket erős ecettel (a desztillált ecet a legjobb). Tedd egy üveg edénybe, és amikor az ecet tiszta és színes, hagyd elpárologni. Akkor tégy bele friss ecetet, keverd el és hagyd ismét elpárologni. Ezt addig folytasd, amíg az üledék megszínezi az ecetet. Amikor a hozzáadott ecet már nem színeződik el, óvatosan öntsd le azt, a visszamaradt festéket pedig dörzsöld el kevés ásványi timsóval és arabgumival, egy kis pogácsát alkotva.

p. 660 / 17. Egy másik briliáns zöld

Vedd a legjobb verdigris, Bolognai borkövet (*tartar of Bologna*, kálium-hidrogén-tartarát), ásványi timsót, porítsd mindet előbb külön szárazon, majd együtt is desztillált ecettel, tedd a port egy üvegbe kevés sáfránnyal és tedd ki a napra. Önts rá desztillált ecetet és tedd ki a napra. Minél tovább tartod a napon, annál szebb lesz a színe.

p. 660 / 25. Hogyan tisztíts napraforgót

Föld vizelettel a napraforgót, szűrd le és egy vászon keresztül jól csavard ki.

p. 662 / 28. Papír kezelése timsóval

Ásványi timsót vízzel 1/3-ára forralj be, még forrón tollal vagy szivaccsal vidd fel a papírra és hagyd megszáradni. Utána lehet rá festeni, még ha sima szívópapírról van szó akkor is, mert nem képes szívni a nedvességet.

p. 662 / 29. Jó sárga készítése íráshoz és miniatúra festéséhez

Végy annyi éretlen zöld varjútövis (Rhamnus cathartica) bogyót, amennyit szeretnél, erősen zúzd össze egy mozsárban, majd tedd egy edénybe és önts rá annyi lúgot, hogy ellepje. Eztán lassú tűzön főzd, amíg a lúg felére nem csökken. Szűrj át egy vásznon, a lét tedd vissza a tűzre, tégy hozzá egy kevés timsót, de ne forrald. Majd vedd le, öntsd kagylóhéjakba és szárítsd meg. Levegőtől védve tárold.

p. 662 / 31. Készíts nedvzöldet

Varjútövis (benge) (Rhamnus cathartica) érett magját vagy bogyóját (kb. szeptember elején jó szedni) hagyd puhulni 7-8 napig egy edényben, timsós vízben. Az oldatban 1 rész timsóra 6 rész bogyó jusson. Forrald addig, amíg a víz fele elforr, hűtsd le, szűrj át lenvásznon, a leszűrt lét tedd disznóhólyagba, és napon vagy füst fölött szárítsd meg. Ez az ún. „pasta di vesicha”.

p. 664 / 32. A verdigris finomítása

Verdigris-t törd meg jól, keverd a legjobb ecettel, majd 3-4 nap után szűrj le, a leszűrt lét jól eldörzsöld verdigris-vel keverd ismét, 2 nap után szűrj át finoman, a verdigris üledékét hagyd az edény alján. A leszűrt lét sáfránnyal keverd, és jól lezárva tárold.

p. 664 / 33. A legszebb zöld szín

Oldd fel a porított verdigris citromlében, egy napig hagyd ülepedni, majd a folyadékot óvatosan szűrj le róla, hagyd az üledéket az edényben. A leszűrt lét tedd üveg edénybe, adj hozzá kevés nedvzöldet (szerves zöld timsóval, p. 662 / 31. recept) és szárítsd meg. Használat előtt adj hozzá citromlét, minél többet adsz hozzá, annál szebb lesz a színe, egészen smaragd színe lesz. Vigyázz a tollat ne érje víz!

p. 668 / 41. Verdigris vízfestékhez

Verdigris-t és borkövet külön-külön zúzz össze, porítsd. A verdigris-hez keverj erős ecetet, forrald addig, amíg a belemártott toll nyomot hagy a papíron. A forralás alatt add hozzá a porított borkövet, majd tedd üvegedényben hideg helyre, hagyd a lét rajta letisztulni. Ha használatkor a szín túl mély, akkor erősebb ecetet kell hozzáadni, használatkor a tollat ne érje tiszta víz. Forralás közben nem kell fedetlenül hagyni a lombikot amiben forralod, elég, ha kis lyukat vágysz a tetőn amin a keverő pálcika befér, hogy a lehető legkevesebb ecet párologjon el.

p. 678 / 65. Utolérhetetlenül szép zöld készítésének titka

Vedd lila színű **liliomok** virágainak szirmát és jól törd össze, majd hagyd egy kicsit erjedni. Ezután végy timsót, őröld meg és keverd össze a liliomszirmokkal. Tedd egy kőlapra 5-6 órára. Tedd egy vászonba és jól csavard ki a szirmokból a lét egy edénybe, majd hagyd árnyékban megszáradni. Csodálatos zöld színt nyersz. Ha világosítani akarsz a színen, adj hozzá kevés égetett meszet.

p. 680 / 74. A leggyönyörűbb zöld, miniatúrák festéséhez

Végy egyenlő mennyiségű verdigris, „litharge”-t (ólom-oxid, sárga pigment) és higanyt. Törd ezeket össze finom porrá, dolgozd össze vizelettel és tedd egy üvegbe amit el kell ásnod húsz napra a lótrágyába. Ezután vedd ki, törd meg a verdigris-t még egyszer és a legszebb nemes zöldet fogod kapni íráshoz vagy festéshez.

p. 682 / 79. Gyönyörű zöld készítése

Végy érett varjútövis (*Rhamnus cathartica*) bogyókat, törd meg őket és főzd timsós vízben, majd keverd össze varjútövisből készített sárgával és egy kis sáfránnyal. Így a leggyönyörűbb zöldet tudod készíteni.

p. 682 / 80. Készíts brazilfából négy színt

Brazilfát (*Caesalpinia braziliensis* L.) áztass annyi vízbe amennyibe akarod, addig amíg nagyon vörös lesz a víz. Ezután oszd négy felé a lét. Ha rózsaszínt akarsz, akkor használd így ahogy van. Ha mély lila színt akarsz, adj hozzá meszes vizet, de a víz langyos legyen. Ha viola színt akkor lúgot adj hozzá. Ha úgy döntenél, hogy egészen mély lila (faeper) színt akarsz, akkor borkövet adj hozzá.

p. 684 / 83. Briliáns és tartós zöld

Rezet oldj salétromsavban, majd csapd ki borkőso oldatban, tartós zöldet ad. Kevésbé korrozív mint más színezékek.

p. 684 / 84. Zöld tinta

Rutalét, verdigris-t és sáfrányt dörzsölj el együtt, és arabgumis víz hozzáadása után írd vele.

p. 700 / 112. Készíts liliomból zöldet

Vedd a lila színű liliom virágát és facsard ki a levét. A bimbó még jobb. A lét öntsd üvegbe és tégy bele egy kis borsónyi meszet vagy mészkövet és ugyanannyi nem égetett timsót, meg egy kis kandiscukrot. Hogy ha az összetevők jól elolvadtak és elkeveredtek, akkor levegőn szárítsd meg.

p. 704 / 120. Csinálj viola színt

Vedd a hamis buzért (*Galium album*), őrölj meg belőle egy keveset és tedd brazilfa forró levébe. Vigyázat, ne tégy bele timsót!

p. 704 / 124. A leggyönyörűbb fekete

Égess el egy könyv laparanyat, laponként külön-külön. Hagyd a hamut tiszta vízre hullani, majd szedd össze és keverd el pergamen enyvben. Gyönyörű lesz a színe.

p. 706 / 128. Sáfrány előkészítése festéshez

Köss egy vászonzacskóba sáfrányt és áztasd be fehér ecetbe egy kis mézgával, vagy felvert tojásfehérjével, majd szűrd át. De ha tojást használsz, ne használj arabgumit is.

p. 708 / 133. „Giallo santo” (szerves sárga festék)

Vedd varjútövis (*Rhamnus cathartica*) bogyóit augusztus végén, forrald őket tiszta vízzel amíg telítődik a színnel a víz. Adj hozzá egy kis égetett timsót és szűrd le. Mélyebbé teheted a színt, ha a leszűrt oldatot tovább főzöd, belekeverve nagyon finom aranyozó gipszet. Ezután a festékből csinálj kis golyókat és szárítsd meg az árnyékban. (MM megjegyzi, hogy néha a sárga kecskeszakállat használják a „giallo santo” készítéséhez, tehát ebből arra következtethetünk, hogy nem mindig azonos növényből készítették.)

BRÜSSZELI KÉZIRAT, (Pierre Lebrun festő) 1635

p. 806 / 9.

Indigót készíts festő csülleng virágából. A virágot keverd keményítővel, vizelettel és ecettel, csinálj belőle labdacsokat és szárítsd meg a napon.

p. 806 / 10.

Verdigris: sárgaréz vagy réz darabokat önts le vizelettel és szórd meg ammónium-kloriddal, majd szárítsd meg egy deszkán, a napon. Majd ismételd meg ezt addig, amíg zöld nem lesz.

p. 806 / 11.

Rosette: brazilfa forgácsot forrald kermesszel és arabgumival, amikor világosvörös színű adj hozzá timsóport.

p. 806 / 12.

Rózsaszín: apró brazilfa forgácsot keverj ólomfehérrel és timsóval, majd adj hozzá vizeletet és hagyd így egy darabig. Szűrd át egy vásznon, tedd mázas edénybe és sötét helyen szárítsd meg.

p. 808 / 21.

Nedvzöld: varjútövis (*Rhamnus cathartica* L.) bogyóit zúzd össze és forrald porított timsóval, majd hagyd meleg helyen 6-8 napig, aztán töltsd egy disznóhólyagba, hogy ne érje levegő. Néha spanyolkéket is adnak hozzá.

p. 818 / 31.

Őn rögzítéséhez címerkép felületén használj pergamenenyvet, amelyet kevés mézzel főztél együtt. Néhányan csirizt használnak

p. 822 / 44.

Verdigris-t adnak szénfeketéhez vagy lámpakoromhoz ezek „szárítása” céljából, de csak árnyékoláshoz. A verdigris minden más színt „megöl” ha kevered velük.

2. MELLÉKLET: A MOL tulajdonát képező Agricola kötet vizsgálati eredményei táblázatban összefoglalva

A táblázatban a következő vizsgálatok eredményeit ismertetem:

Szemrevételezés

A lap átvilágítása mellett észlelhető papír tulajdonságok (vízjel, papírhibák)

UV fotó: megvilágítás 366 nm-es sugárzást kibocsátó nagynyomású higanygőzlámpával, felvétel Artist márkanévű multispektrális digitális kamerával (CCD progressive scan image sensor, 1600 x 1200 pixels).

Infra fotó: megvilágítás halogén izzókkal, felvétel (NIR1) 700-1000 és (NIR2) 1000-1300 nm-es hullámhosszon Artist márkanévű multispektrális digitális kamerával (CCD progressive scan image sensor, 1600 x 1200 pixels).

Lumineszcens fotó: megvilágítás 366 nm-es sugárzást kibocsátó nagynyomású higanygőzlámpával, felvétel UV-szűrő lencsével ellátott Canon 928 típusú digitális fényképezőgéppel.

EDX: elektronsugaras mikroanalízis, dr. Tóth Attila fizikus készítette az MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet laboratóriumában JSM-25SIII pásztázó elektronmikroszkóppal és a hozzákapcsolt Röntgen típusú analizátorral és Quantax kiértékelő programmal. A félmennyiségi vizsgálata százalékos eredményeit zárójelben tüntettem fel.

FTIR: Bruker VERTEX 70 típusú Fourier transzformációs infravörös spektrofotométer és hozzákapcsolt Bruker HYPERION infravörös mikroszkóp segítségével Sándorné Kovács Judit végezte. A spektrumfelvétel nagynyomású gyémántcellás – ATR (Attenuated Total Reflection) – és mikroszkópi reflexiós/abszorpciós módszerekkel történt.

Raman: Raman spektrometriai vizsgálat, HORIBA Jobin Yvon LabRam Aramis diszperziós mikro-spektrofotométerrel 532 nm, 633 nm, és 785 nm hullámhosszúságú lézersugár segítségével Sándorné Kovács Judit végezte.

Mikroszkópos pigmentvizsgálat: porpreparátumok vizsgálata a Magyar Képzőművészeti Egyetem Nikon gyártmányú Optiphot típusú polarizációs mikroszkópjával, a minták kiértékelésében, a pigmentek meghatározásában Galambos Éva segített.

pH, réz-, vasteszt: pH-mérés üvegelektrodos felületi pH-mérő készülékkel, rézteszt 2-bikinolin indikátoranyagot tartalmazó indikátorpapírral, vasteszt 4,7 difenil-fenantrolin nem levérző indikátoranyagot tartalmazó papírral.

Rövidítések:

dv. = desztillált víz

fol. = fólió (lap)

o. = oldal

e.metszés/margó = elejemetszés/margó

verso = a lap bal oldala

recto = a lap jobb oldala

2. MELLÉKLET: A MOL tulajdonát képező Agricola kötet vizsgálati eredményei táblázatban összefoglalva

Fólió szám	Szemrevétele-zés	Vízjel, papírhibák	UV fotó	IR fotó	Lumineszcens fotó	EDX	FTIR	Raman	Mikroszkópos pigment-vizsgálat	pH, réz-, vasteszt
10.	A lap kiesett a kötetből, de megvan.	7-8. és a 11. fólión vízjel az ívközépen.	-	-	-	-	-	-	-	-
13.	Elejemetszésnél nagy vízfolt sötét körvonallal, fejnél kicsi vízfolt.	-	-	-	A kis vízfolt széle lumineszkál, a nagyé nem.	-	-	-	-	Vízfolton pH=6, nem vízfoltos margón pH=6 (dv pH=6).
14.	Elejemetszés nagy vízfolt, fejnél kicsi, gerincnél szürkés penészfolt.	-	A vízfolt szélek feketék, sötétek, iniciálé átnyomódása sötét, de nem fekete.	A vízfolt és átnyomódás nem látszik.	Az iniciálé átütése sötét, lumineszcenciát gátol (előtte és utána is több lapon).	A vízfoltos felső margón Si, S, Ca, K, Al, Fe található és az iniciálé átnyomódásán a sorok közt Si, Mg, Cl, Ca, K, P, S, Fe és Cu.	A margón és a sorok közt átnyomódáson idegen anyag nem mutatható ki.	A margón és a sorok közt átnyomódáson idegen anyag nem mutatható ki.	-	Átnyomódáson a rézteszt negatív.
15.	Elejemetszésen nagy vízfolt van, fejnél kicsi; sárga-zöld festett iniciálé, gerincnél szürkés penészfolt.	A 16. fólión vízjel az ívközépen látható (a 11. fólió párja)	Az iniciálé fekete, a vízfoltok szélei is feketék.	Az iniciálé sárga háttere világos, a zöldre festett részek feketén mutatkoznak.	A kis vízfolt széle sárgán lumineszkál, a nagy vízfolt széle sötét, az iniciálé sárga háttre lumineszkál, a zöld sötét.	Zöld iniciálé: Cu (75%), Ca (4%), S (3%), Mg(3%), timsó nincs.	A zöld pigment iniciáléről az infrakép olyan, mint az öregített verdigris, a kötőanyag valamilyen poliszacharid, (180. fólió barna füstje is ez).	A zöld pigment iniciáléről a Raman nem ad értékelhető görbét.	-	Az iniciálén a rézteszt pozitív.

Fólió szám	Szemrevétele-zés	Vízjel, papírhibák	UV fotó	IR fotó	Lumineszcens fotó	EDX	FTIR	Raman	Mikroszkópos pigment-vizsgálat	pH, réz-, vasteszt
18.	Nagy vízfolt, sötétbarnás kissé elmosódott sávval a szélén; szürke penészfolt, ami a gerincnél erősebb; széljegyzetekbe belevágva.	-	-	-	-	Széljegyzet tintája: Fe, Ca, K, Si, P, Na, Mg, Al, S, Ci, Zn. Nyomdafesték: C, Ca, Si, Pb, Al, Mg, K, Fe, S, Na, Cu.	-	-	-	Vasteszt negatív, a verso felső széljegyzetén.
19.	A nagy vízfolt elmosódott, zöldes, halvány; a kis vízfolt is elhalványult; erőteljes szürke penészfolt; széljegyzetek levágva, versón túloldali képről áttapadás.	-	-	-	Sárgás-zöld színű folt látszik szétfolyva, nem csak a kép hátoldalán.	-	-	-	-	Vasteszt negatív a recto alsó széljegyzetén.
20.	Szürke penészfolt van, a vízfoltok eltűntek; rectón festett kép foltban áttapadt, versón barnával festett iniciálé; kép halvány zölden átüt.	-	-	-	A világosszürke és a sárga sárgásan lumineszkál, halvány drapp fehéresen lumineszkál.	Iniciálé barna tintája: Cu, Ca, Al, S, K, Pb, P, Si.	-	-	-	Az iniciálén a rézteszt pozitív, a vasteszt negatív.
21.	Fejnél kis vízfolt, festett képek; versón a szürke festék a 22. fólióról átkenődött.	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Fólió szám	Szemrevétele-zés	Vízjel, papírhibák	UV fotó	IR fotó	Lumineszcens fotó	EDX	FTIR	Raman	Mikroszkópos pigment-vizsgálat	pH, réz-, vasteszt
22.	Kis vízfolt látszik, nagy vízfolt halványan kezdődik, zöld festék átszívódása hátoldalra zölden.	A 23. fólión vízjel az ívközépen látható.	–	A sárga háttér, az okker, az utak és a vörös világosan, a sötétbarna, a szürke és a zöld (a rétegvastagságtól függően) sötéten mutatkozik.	A sárga és az okker sárgán, az utak vöröses drapp színe fehéren lumineszkál (itt átjön a papír lumineszcenciája), a többi sötét.	Zöld pigment: Cu, Ca, Si, K, Pb, timsó nincs.	–	–	Zöld: verdigris	A zöldre festett rész rézteszt pozitív
25.	Versón sárga kör látható, a vízfolt beoldotta a sárgát.	A 23. és a 25. fólión vízjel ívközépen látható.	–	–	–	–	–	–	–	A 23. fólió barna festékének vastesztje negatív.
27.	A nagy vízfolt, halvány, világos, a képeken nem látszik; a zöld halványan átüt; alsó képen világosszürke a füst.	–	–	A sárga, vörös és drapp világos, a zöld, a szürke füst és a barna sötét.	A zöld, a barna és a kékesszürke ég sötét; a fehér, a drapp és a sárga lumineszkál.	A felső kép szürke égboltja: Si, Pb, K, Mg, Ca, Fe, Co. Smalte	–	–	–	–
28.	A kis vízfolt halvány, a nagy vízfolt megtorpan a kép széle mellett, az alsó fele sárgás-zöldes.	–	–	Az okker fatörzsek, a sárga háttér, a drapp utak, és a vörös tető világos, a zöld és a barna pedig sötét.	A zöld, a barna, a kékesszürke ég sötét; a fehér és a sárga lumineszkál; a drapp utak fehéren lumineszkálnak.	–	–	–	–	–
29.	A nagy vízfolt alsó fele zöldes-barnás, a zöldet oldotta a túloldali képről; fönt mindkét oldalon, alul csak a rectón van kép, ott a képen is látszik a vízfolt.	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Fólió szám	Szemrevétele-zés	Vízjel, papírhibák	UV fotó	IR fotó	Lumineszcens fotó	EDX	FTIR	Raman	Mikroszkópos pigment-vizsgálat	pH, réz-, vasteszt
30-31.	Mindkét lapon megtorpan a vízfolt, de csak ott, ahol a lap mindkét oldala festett; a vízfolt enyhén zöldes tónusú, a 31. lapon barnás foltok vannak.	Vízjel az ívközépen látható.	-	-	A 31. lapon a vízfolt normál fényben zöldes-barnás, szélei a lumineszcens fotón sötétek, a barnás szennyeződések is sötétek.	-	-	-	-	-
32.	A rectón két, a versón egy kép van, az alsó kép hátoldalán zöldes vízfolt, az alsó képen barna fröccsenés, barna tintamarás, kis hiány van.	A 33.fólión rostcsomók vannak.	A nagy vízfolt sötét, a barna fatörzsek és a zöld festék sötét, a világos drapp utak és a felhő (fehér) világosak.	A vízfolt nem látszik, a zöld festék és a fröccsenés sötét; a barna fatörzsek, a drapp utak és dombok, a vörös tető és a felhő világosak.	A zöld teljesen gátol (sötét), a sárga sárgán, a drapp utak fehéren lumineszkálnak, az utóbbi még a hátoldalon is. A felhő világos, a vörös sötét.	Barna fröccsenés: K, Cu, Ca, (Al, Mg),	-	-	-	A barna fröccsenésen és a zöldön a rézteszt pozitív, de nagyon halvány.
34-40.	Csökkenő területű világosbarna vízfolt, határozott széllel, festett kép nincs, de a 34. fólión zöld-okker festésű iniciálé.	A 34., 38. és 39. fóliókon vízjel az ívközépen látható.	-	-	-	-	-	-	-	-
41.	Versón zöld-okker iniciálé, a vízfolt enyhén zöldes-barna, és oldotta az iniciálé okkerét.	-	-	-	-	-	-	-	-	Barna vízfolt a pH=6, a margón pH=6, (dv. pH=6)

Fólió szám	Szemrevétele-zés	Vízjel, papírhibák	UV fotó	IR fotó	Lumineszcens fotó	EDX	FTIR	Raman	Mikroszkópos pigment-vizsgálat	pH, réz-, vasteszt
42.	Versón teljes oldalas kép, a vízfolt belemegy a képbe, oldotta a zöldet kissé; a rectón a vízfolt barnás-zöldes, zöld és sárga háttér átszívódása, zöld fröccsenés is látható, fehér festékekkel kengettek a sorok között.	-	-	-	-	-	-	-	-	A vízfolton a pH=7, a margón pH=6, (dv. pH=6).
46.	A versón egy kép van, ezen megjelenik a bordó szín, a képről a zöld és okker átszívódott a túloldalra. Az alsó vízfolt kicsi; fejnél is kicsi, barna szélű vízfolt.	-	A vízfolt, a zöld és a barna sötét, a vörös közepes, az okker és a papír világos.	A felső vízfolt nem látszik, a barna folt az alsó sarokban nagyon világos, a sárga, vörös, fehér és okker világos, a zöld, barna és szürke sötét. A bordó inkább világos (fehérrel kevert).	A papír, a fehér és a szürke füst fehéren, a sárga és okker sárgán lumineszkál. A barna, vörös, bordó és zöld sötétben jelentkezik, a lap hátoldalán is sötétek.	Vörös pigment: Pb, mńium (timsó nincs).	-	-	Zöld: verdigris vagy malachit (nagyon apró szemcsék), vörös: mńium, barna: izotróp szerves anyag + kettős törő szemcse. (keményítő nincs) Drapp: alacsony törésmutatójú szintelen anyag + rostok + 1 µm nagyságú kettős törő szemcse.	Alsó ember lábán a rézteszt pozitív, a vasteszt negatív. Bal alsó sarok okker talajon rézteszt pozitív.
47-48.	Nagyon halvány vízfolt, nagy méretű képen zöld, néhol barnás átnyomódás, közepén a barna festék nem üt át.	A 47. fólión vízcsöppenés az alsó margón és vízjel az ívközépen.	-	-	A sárga és okker sárgán lumineszkál, a zöld és barna sötét, a lap hátoldalán is.	-	-	-	-	-

Fólió szám	Szemrevétele-zés	Vízjel, papírhibák	UV fotó	IR fotó	Lumineszcens fotó	EDX	FTIR	Raman	Mikroszkópos pigment-vizsgálat	pH, réz-, vasteszt
49.	Vízfolt van, a kép hátoldalán kissé zöldes. A képen vörös ajtópántok és RMD monogram.	Rostcsomók láthatók.	-	-	A sárga, okker és világosbarna sárgán lumineszkál, a lazúrosan festett vöröses fagerendákon előjön a papír lumineszcenciája.	-	-	-	-	-
51.	Halvány vízfolt az alsó sarokban, a nagy képen barna fröccsenések, ott a papír megmarva, kipotyogva. RMD monogram a metszetben.	-	-	-	-	-	-	-	-	A barna lyuk körül pH=6, (dv. pH=6), a barna mart részen a papír hidrofób, a vasteszt negatív.
52-55.	Rózsaszín penészfolt a belső margón, a papír ott kissé filcesedett, festés és vízfolt nincs. Az előző lap fröccsenései kezdenek marni.	Az 52-53. fóliókon vízjel az ívközépen van.	-	-	-	-	-	-	-	-
56.	A versón koncentrikus körökből álló kép, okker-barna-vöröszöld festéssel, vízfolt nincs.	-	Az okker világos, a drapp és a vörös kicsivel sötétebb de még világos, a zöld sötét.	Az okker világos, a drapp és a vörös kicsivel sötétebb de még világos, a zöld sötét.	A papír és a drapp fehéren, a sárga sárgán lumineszkál, a vörös és zöld sötéten jelentkezik.	-	-	-	-	-

Fólió szám	Szemrevétele-zés	Vízjel, papírhibák	UV fotó	IR fotó	Lumineszcens fotó	EDX	FTIR	Raman	Mikroszkópos pigment-vizsgálat	pH, réz-, vasteszt
57.	Teljes oldalas kép, rajta meztelen férfi és egy gömb, a zöld fa átüt a túloldalra.	–	A vöröses-barnás, élénk sárga és okker színek világosak, a zöld sötét.	A vöröses-barnás, élénk sárga és okker színek világosak, a zöld sötét.	A zöld festék sötét a hátoldalon is, a meggyengült papírrész sárgászöld, a szürkés ég szürke, a drapp szürkésen, a világosbarna és sárga sárgán lumineszkál.	–	–	–	–	–
58.	Az 57. fólió vörös és barnás színű területeinek helyén ezen a lapon rózsaszínes elszíneződés van, itt a papír meggyengült, filcesedett. Visszahajló papírsarok.	–	–	A sárga pigment világos és a rózsaszín elszíneződés sem látszik, csak a nyomtatott vonalak láthatók.	A rózsaszín rész sárgásan, az okker festék sárgán lumineszkál, a zöld sötét, és a következő lapról is átüt a zöld festék fekete foltként.	–	–	–	–	–
59.	Kép látható, az alsó margón kis visszahajlás látszik, amiből megállapíthatjuk, hogy 5mm-t vágta le az átkötéskor.	–	–	A sárga és a barna világos, a zöld sötét, a rózsaszínes folt nem látható. Az IR1 foto kontrasztosabb mint az IR2, ezen a barna is látszik halványan.	Az okker sárgán lumineszkál, a barna középszürkén, a rózsaszín foltok sárgásan, a zöld sötét.	–	–	–	–	–

Fólió szám	Szemrevétele-zés	Vízjel, papírhibák	UV fotó	IR fotó	Lumineszcens fotó	EDX	FTIR	Raman	Mikroszkópos pigment-vizsgálat	pH, réz-, vasteszt
60-61.	Lazúros zöld háttérfestés, zöld-okker iniciálé, kis vízfolt indul az e.metszéstől.	A 60. fólión vízjel az ívközépen és rostcsomók.	–	A vízjel, a nyomtatás és a zöld sötét, az okker háttér világos.	–	–	–	–	–	–
67.	Az e.metszésnél a vízfolt erőteljesebb, de még kicsi, képen fehér ruhák, sapkák, élénk kékeszöld fű.	A 64. és 68. fóliókon vízjel az ívközépen látható.	–	–	–	A férfi fehér fuháján: Pb, Ólomfehér (timsó nincs).	–	–	–	–
71.	A kép nagyon hasonlít a 67. laphoz, élénk színek, a vízfolt kicsi.	Rostcsomók láthatók.	–	Az okker világos, a sapkák, kötények, cipők sötétek, a zöld sötét, a talaj világos. Az IR1 fotón a túloldali zöld sötétén átüt.	A sárga és okker sárgán lumineszkál, a ruhák és hegyek fehéren világítanak, alul a talaj szürkés, a zöld sötét, átüt a túloldalra is.	–	–	–	–	–
77.	A rectón nagy kép, a zöld festés zölden átüt, a vízfolt kicsi, csak a margón van, nem éri el a képet, a képen sok áttapadás látszik.	–	–	–	–	–	–	–	Mikroszkópos fotón fényes réteg látszik a felületen, alatta nincs pigment, papírostok tapadtak át a szomszédos lapra.	–
78.	A képen sok áttapadás látszik a zöld, vörös és sárga festésen.	–	–	–	–	–	–	–	Mikroszkópos fotó: a fényes felületek áttapadtak.	–

Fólió szám	Szemrevétele-zés	Vízjel, papírhibák	UV fotó	IR fotó	Lumineszcens fotó	EDX	FTIR	Raman	Mikroszkópos pigment-vizsgálat	pH, réz-, vasteszt
82.	A lapon sok áttapadás van, főleg a sárga részeken, a vízfolt a margón kicsi.	-	-	-	Az okker sárgán, a fehér fehéren lumineszkál, a lazúros zöld sötét, a vízfolt enyhén sárgás.	-	-	-	-	-
86-88.	A festett ábrákon zöld átütés és rózsaszínes folt látszik, ott meggyengült a papír. A vízfolt a margón kicsi, a versón szürke szél.	-	-	A 87. lap versón a ház a háttérben sötét. A 88. lapon a szél, a zöld, barna és fekete festék sötét, az okker világos.	-	-	-	-	-	-
89-90.	A szél szürke, áttapadások láthatók.	-	-	-	-	-	-	-	-	Nyomtatáson pH=5, zöld festéken pH=5,8, a margón pH=5,2, (dv. pH=6).
92.	Jelentős méretű áttapadások az okker-barnás részeken, a papír bal felső sarka visszahajlott, halvány vízfolt az e.margón, fejnél kicsi, éles szélű vízfolt.	Vízjel az ívközépen.	-	-	-	-	-	-	-	-

Fólió szám	Szemrevétele-zés	Vízjel, papírhibák	UV fotó	IR fotó	Lumineszcens fotó	EDX	FTIR	Raman	Mikroszkópos pigment-vizsgálat	pH, réz-, vasteszt
93.	A barnás festés fényes, áttapadások vannak, fejnél kettő éles határvonalú vízfolt, lábnál margón négy cm-es szakadás.	Vízjel a gerinben.	-	-	-	-	-	-	-	-
95.	Zöld-okker festésű iniciálé és áttapadások.	Vízjel a gerinben.	-	-	Az iniciálé okker festése sárgán lumineszkál, a zöld sötét, a nyomtatáson sötét foltok ütnek át a következő lapról.	-	-	-	-	-
96.	Fejnél a vízfolt nagyobb, e.margón vízfolt kezdődik. A füst sötétszürke, a zöld harsogóbb, kicsit melegebb. A versón lazúros, sárgás melegzöld háttér.	Vízjel a gerinben.	-	A felső vízfolt enyhén látszik, a zöld és fekete feketén, a szürke és barna sötéten jelentkezik. A vörös és az okker világos, a papír fehéren látható.	Az okker sárgán, a papír fehéren lumineszkál, a zöld, sötétbarna, vörös, és fekete sötét, a drapp és a szürke inkább világos, a drapp a hátoldalon szürkén jelentkezik.	Szürke füst: Pb (67%), S (17%), K (10%).	Szürke füst: ólomfehér, kötőanyaga szénhidrát.	Szürke füst: ólomfehér	Zöld: verdigris + szerves sárga + keményítő. Vörös: mínium + ólomfehér. Barna: szerves anyag + növényi szálak + fekete szemcsék. Szürke füst: ólomfehér + fekete szemcsék.	A zöld festésen rézteszt pozitív, a barnán (felső alak inge) vasteszt negatív.
98.	Lazúros festés, szürke edények.	-	-	-	A szürke edény sötét, a következő lapra is átüt.	-	-	-	-	-
100.	Meleg sárgászöld háttér.	Vízjel a gerinben.	-	-	-	Sárgászöld: Pb (S), Cu, Si, K, Al, Ca.	-	-	-	Rézteszt pozitív.

Fólió szám	Szemrevétele-zés	Vízjel, papírhibák	UV fotó	IR fotó	Lumineszcens fotó	EDX	FTIR	Raman	Mikroszkópos pigment-vizsgálat	pH, réz-, vasteszt
108.	A 107-108. lap között egy ív hiányzik. A 108. lapon nagyon enyhe vízfolt az e.margón, szürke padló, a kép aljáról a szürkés festék elkenve a margóra, harsogó zöld festés, az okker festék áttapadt.	Vízjel a gerincben.	-	-	-	-	-	-	-	-
109.	Zöld-vörös festésű padló, halványzöld barnás ablak.	Vízjel az ívközépen.	-	-	-	-	-	-	-	-
110.	A versón a vastagon festett zöld és a fekete perreg, szürke füst. Rectón kék festés.	Vízjel az ívközépen.	A fekete és okker sötét, a szürke és zöld közepesen sötét, a fehér és vörös világos.	A zöld és fekete sötét, a szürke füst közepesen sötét, a vörös, fehér és okker világos. A lazúrosan festett kék IR2-ben világos, IR1-ben sötét.	A sárga sárgán, a fehér fehéren lumineszkál, a szürke közepesen sötét, a zöld, barna, fekete, vörös és kék sötét.	-	-	-	-	-
111.	Az előtérben álló férfi egyik lába vörös, a másik vörös és fehér keverék. Ettől a laptól láthatóan keverik a vöröset fehérrel. A füst sötétszürke, vízfolt nincs.	-	A vörös, okker, barna és zöld sötét, a kék szürkés, a fehér és a vörös-fehér keverék világos.	A zöld, kék, fekete és barna sötét, a szürke közepesen sötét, a vörös, fehér és okker világos.	A sárga és okker sárgán, a papír fehéren lumineszkál. A vörös, zöld, kék és fekete sötét, a szürke füst vékony rétege közepesen sötét.	-	Zöld: nem mutatható ki benne acetát csoport. Kötőanyag: szénhidrát, arabgumi.	Zöld: nem ad értékelhető csúcsot.	Vörös: minium, zöld: verdigris, kék: azurit.	Zöld: rézteszt pozitív, vasteszt negatív. Kék: rézteszt pozitív, de nagyon halvány.

Fólió szám	Szemrevétele-zés	Vízjel, papírhibák	UV fotó	IR fotó	Lumineszcens fotó	EDX	FTIR	Raman	Mikroszkópos pigment-vizsgálat	pH, réz-, vasteszt
113-114.	Élénk színek, kissé melegebb zöld.	Vízjel a gerinchen.	-	-	-	-	-	-	-	-
116-117.	A 116. lapon ismeretlen szennyeződés, maszat látható, a kép hátoldalán kissé barnásabb az átnyomódás, mint eddig.	A 115-116. fólión vízjel a gerinchen, a 117. fólión vízjel az ívközépen.	-	-	-	-	-	-	-	-
120.	Testes barna anyag (talán csiriz) csurgott a két lap közé, az okker kicsit átszívódott, kis áttapadások és halvány kis vízfolt az e.margón.	Vízjel a gerinchen.	-	-	-	-	-	-	-	-
123.	Élénk színek, pasztózus, melegebb zöld, a barna vékony, lazúrosan festett.	A 123-124. fóliókon vízjel az ívközépen.	-	-	-	Barna festék (nadrág): K (24,6%), S (18%), Al (15%), Ca (14%), Pb (6,7%), Si (5,4%), Cu (2,4%), Fe (1,5%).	-	-	-	-
125.	Nagyon hasonlít a 123. laphoz.	-	-	-	-	Fekete: Al, Si, Pb, K, Ca, Cu.	-	-	-	-
127.	Fejnél kis vöröses-barna folt indul, szennyeződés.	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Fólió szám	Szemrevétele-zés	Vízjel, papírhibák	UV fotó	IR fotó	Lumineszcens fotó	EDX	FTIR	Raman	Mikroszkópos pigment-vizsgálat	pH, réz-, vasteszt
130.	Fejnél kis vöröses-barna szennyeződés. A képen élénksárga festés.	Vízjel az ívközépen.	-	-	-	Sárga: Pb, K, Al, Si, Ca, Cu (kevés).	-	-	-	-
132.	Fejnél kis vöröses-barna szennyeződés.	Vízjel az ívközépen.	-	-	-	-	-	-	-	-
135-137.	A 135. lapon még látható a vörösesbarna szennyeződés, később nem. Festett kép van.	A 135-136. fóliókon vízjel a gerincben.	-	-	-	Kék: Cu, Pb, K, Ca, Si, Mg.	-	-	Kék: azurit	Kék festésen rézteszt pozitív.
140.	E.margón kis világos vízfolt, fejnél éles körvonalú kis vízfolt. Felső sarok visszahajlott, a képen barnás átnyomódás.	A 139. lapon vízjel az ívközépen.	-	-	-	-	-	-	-	-
141.	Vízfoltok mint az előző lapon, barnás átnyomódás.	A 141-142. fóliókon vízjel a gerincben.	-	-	-	Zöld (barnás): Cu, K, Pb (S), Al, Ca, Si.	-	-	Zöld: verdigris	Zöld festésen rézteszt pozitív.
145.	A képen barnás átütések.	A 144. lapon rostcsomók.	-	A zöld, barna és fekete sötét, az okker világos.	A papír fehéren, a sárga sárgán lumineszkál, a háztető a háttérben világos.	-	-	-	-	-

Fólió szám	Szemrevétele-zés	Vízjel, papírhibák	UV fotó	IR fotó	Lumineszcens fotó	EDX	FTIR	Raman	Mikroszkópos pigment-vizsgálat	pH, réz-, vasteszt
146.	Fejnél kis vízfolt, a képen barnás füst.	–	–	–	A háztető és házfal világos-sárgás; a talaj az előtérben fehér.	–	–	–	Mikroszkóp alatt ráeső fényben a barnás talajon sok vörös pigmentszem-cse látszik.	–
147.	Fejnél kis vízfolt, a képen szürke füst, barnás-zöldes átnyomódás, az iniciálé csak barnával festve.	–	–	–	–	–	–	–	–	–
149.	A lazúros meleg zöld, barnásan átüt. A háztetőről a fehérrel kevert vörös festék átkenődött a szemközti lapra.	Vízjel az ívközépen.	–	–	–	–	–	–	–	–
150.	A lazúros meleg zöld, barnásan átüt. A háztetőről a fehérrel kevert vörös festék átkenődött a szemközti lapra.	Vízjel az ívközépen. A 151. lapon rostcsomó.	–	–	–	–	–	–	–	–
153.	Lazúros meleg zöld, nagy felületen barnásan átüt, vastagabb élénkzöld zölden átszívódott.	A 154. lapon vízjel az ívközépen.	–	–	–	–	–	–	–	–

Fólió szám	Szemrevétele-zés	Vízjel, papírhibák	UV fotó	IR fotó	Lumineszcens fotó	EDX	FTIR	Raman	Mikroszkópos pigment-vizsgálat	pH, réz-, vasteszt
158.	A zöld festés kékesebb, sápadt, a képet lepedék borítja, hátoldalán barnás átütés. A vízfolt fejnél nagyon kicsi.	A 156. fólión vízjel az ívközépen. A 158. lapon rostcsomók láthatók.	-	-	-	-	-	-	-	Barna átütésen pH=5,5, margón pH=6,5 (dv. pH=6). A zöldes-barnás talajon rézteszt pozitív, E-jelű barna ábrán vasteszt negatív.
159.	Nagy, lazúros, barnás-zöldes festés barnásan átüt, a papír sarka visszahajlott.	-	-	-	-	-	-	-	-	Zöldes-drappos talajon rézteszt pozitív, vasteszt negatív.
161.	A lazúros melegzöld fal zölden, a drapp rész barnásan, a szürkek és a vörös háztető árnyékolása szürkén átszívódott. A vörös átkenődött a szomszéd lapra. A füst szürke. E.-metszésnél kis vízfoltok.	-	-	A vörös tető, a fehér ruhák, az okker és a lazúros, vöröses talaj világos. A szürke füst, a zöld és fekete sötét.	A papír fehéren, a sárga és okker sárgán lumineszkál, a meleg, lazúros zöld sötét, a tető vékony vöröse világos, vöröses. A fehér és a szürke füst világos.	-	-	-	-	-
162.	A nagy kép felületén lepedék, barnás-zöldes, "bedöglött" felületek, sötét, barnás átütés. Ettől a laptól sötét, barnás az átütés. A füst barnás.	-	-	-	A vékony szürke alól a papír lumineszkál, a vörös itt kissé vastagabb, sötétebben jelenik meg.	-	-	-	-	-

Fólió szám	Szemrevétele-zés	Vízjel, papírhibák	UV fotó	IR fotó	Lumineszcens fotó	EDX	FTIR	Raman	Mikroszkópos pigment-vizsgálat	pH, réz-, vasteszt
164.	A kép felületén lepedék, barnás-zöldes, "bedöglött" felületek, sötét, barnás átütés. A vörös tető néhol kopott, elkenődött. A jobb alsó sarokban nagy vízfolt, a víz a képbe is beszívódott.	A 163-164. fóliókon vízjel ívközépen.	-	-	-	Drapp lazúros festék (talaj): Al (28%), S (22,5%), K (15%), Cu (14,6%), Ca (5%), Si (3,5%), Pb és Cl (kevés). Verdigris + timsós szerves kifakulva.	-	-	-	A barna átütésen pH=4, és a rézteszt negatív. A szénkupac mellett a kosáron a rézteszt pozitív. A drapp talajon az alsó ember alatt a rézteszt pozitív. Margón pH=6, (dv. pH=6).
169.	Kép nincs, erőteljes vízfolt az alsó sarokban.	Vízjel az ívközépen.	-	-	-	-	-	-	-	Barna vízfolt a pH=4, a margón pH=6, (dv. pH=6)
171.	A füst barna.	-	-	-	A zöld és barna sötét, a vörös sem lumineszkál, dem olyan sötét. A drapp sárgásan, a papír fehéren lumineszkál, a barnás füst is világos.	-	-	-	-	-

Fólió szám	Szemrevétele-zés	Vízjel, papírhibák	UV fotó	IR fotó	Lumineszcens fotó	EDX	FTIR	Raman	Mikroszkópos pigment-vizsgálat	pH, réz-, vasteszt
172.	"Döglött" színek, a zöld barnásan átüt. A füst barna. A képen az oszlopok bordóra festve.	Vízjel az ívközépen.	–	–	A zöld festék feketén látszik a hátoldalon is, a barna is sötét, de nem fekete. A füst nem látszik át, a bordó oszlopok fehérek, a drapp felületek világosak, a talaj drapp festése közepes.	–	–	–	–	A barna átütésen pH=5, a bordó oszlop hátoldalán pH=6, (dv. pH=6).
175.	Lepedékes "döglött" színek, a vörös tető kopik, kenődik. A bányász köténye barnára festve, sötétbarnán átüt. A zöldek barnásan átütnek.	–	–	–	–	Barna kötény: Al (34%), S (27%), K (13%), Cu (10%), Fe (4%).	–	–	Vörös pigment: minium.	Barna kötényen vasteszt pozitív, rézteszt pozitív.
178.	Vízfolt a jobb alsó sarokban, a belső margón a papír vattás, gyenge, két kis foltban hiányos.	–	–	A vörös, a barna és a barna füst világos. A talaj okkeres színe világos, a zöld sötét.	–	Barnás-vörös: Pb (S), K, Al, Si. A görbe eleje deformált, szerves is lehet benne.	–	–	–	A barna festésen a vasteszt negatív.

Fólió szám	Szemrevétele-zés	Vízjel, papírhibák	UV fotó	IR fotó	Lumineszcens fotó	EDX	FTIR	Raman	Mikroszkópos pigment-vizsgálat	pH, réz-, vasteszt
179.	A jobb alsó sarokban vízfolt, a festék kopik, "döglött" színek, barna füst. Lazúros zöldes talaj.	-	-	A drappos barnás talaj, a vörös, okker és sárga világos. A barna füst világos, a nyomtatás sötét. A zöld vékony, lazúros rétege IR2-ben halvány, IR1-ben sötét.	Az okker sárgán lumineszkál, a lazúros barna réteg alól a papír "kivilágít". A zöld lazúros és vastagabb rétege egyaránt sötét.	-	-	-	-	-
180.	A jobb alsó sarokban vízfolt, a festék kopik, "döglött" színek, barna füst.	Vízjel az ívközépen.	-	A sárga, okker, vörös, fehér és vörösesbarna világos. A barna füst közepes, a zöld, kék és sötétbarna sötét.	A sárga és okker sárgán, a papír és a fehér fehéren lumineszkál, a füst és a drapp szín közepesen világos. A vörös, kék, zöld és barna sötétben jelentkezik, utóbbi kettő a lap hátoldalán is sötét.	Barna füst: S (25%), Al (19%), Pb (16%), Cu (16%), K (16%). Barna kötény: S (25%), Cu (22%), K (18%), Al (11%), Pb (9%). Zöld pigment: Cu (55%), S (18%), K (12%), Ca (5%), Al (4%), Pb (1,3%).	A versón a barna füst nem ólomfehér, szulfid csúcs nincs. Kötőanyaga szénhidrát.	A versón a barna füst a Raman vizsgálat szerint sem ólomfehér, viszont keményítő kimutatható.	Zöld: verdigris és keményítő, vörös: mínium, kék: azurit. Okker: szerves anyag keményítőre csapva. Barna kötény: sárgás és fekete szemcsék, barna szerves anyag és keményítő. Barna füst: fekete szemcsék, barnás izotróp szemcsék, rostok és keményítő.	A zöld festésen rézteszt pozitív. A barna kötényen a vasteszt negatív, a rézteszt pozitív. A barna füstön vasteszt negatív, a barna tűzhelyen is negatív a vasteszt.

Fólió szám	Szemrevétele-zés	Vízjel, papírhibák	UV fotó	IR fotó	Lumineszcens fotó	EDX	FTIR	Raman	Mikroszkópos pigment-vizsgálat	pH, réz-, vasteszt
181.	Nagy sötét vízfolt, barna szikla és füst, fehér szél.	–	–	–	A barna vízfolt sötét, a sárga és okker sárgán, a szél fehéren lumineszkál, a barna füst sötét.	–	–	–	–	A fehér szélen és minden barna felületen a vasteszt negatív.
182.	Nyomatás mindkét oldalon, iniciálé barnára festve, a szövegben elszíneződések, jobb alsó sarokban zöldes-barna vízfolt.	–	–	–	–	–	–	–	–	–
183.	A képen barna átütés és a sarokban erős vízfolt van.	Vízjel az ívközépen.	–	–	–	–	–	–	–	–
187.	Az alsó sarokban nagy, sötét vízfolt, ami a képbe is beszívódott. A képen lepedék és barnás átütés van.	Vízcsöppenés	–	–	–	Vörösesbarna: Pb és K sok, Al és Si közepes, Ca, Cu, Mg és Fe kevés.	–	–	–	Barnás talajon rézteszt pozitív, vasteszt pozitív.

Fólió szám	Szemrevétele-zés	Vízjel, papírhibák	UV fotó	IR fotó	Lumineszcens fotó	EDX	FTIR	Raman	Mikroszkópos pigment-vizsgálat	pH, réz-, vasteszt
190.	Barna foltok a nyomtatott szövegben, valami átszívódott a következő lapról. Az e.margón halvány elszíneződés, az alsó sarokban mélyen a szövegbe nyúló zöldes-barnás vízfolt.	A 189. lapon vízjel az ívközépen.	A szövegben középen sötét foltok, a vízfolt sötét, a margón világosabb.	IR2-ben alig észrevehető foltok a szövegben, a vízfolt nem látszik. IR1-ben a vízfolt és a szennyeződés enyhén, de jól kivehetően látszik.	A barna átszívódott foltok feketén jelennek meg, az e.margó elszíneződése zöld, fölfelé halványul. A vízfolt az alsó sarokban nem látszik, csak a szélén, a szövegben vannak zöld foltok.	-	-	-	-	-
191.	Valami ráfolyt a papírra, nagy folton fröccsenés, barna folt látszik a szövegben, a kép alatt is. A folt helyén a papír gyenge, repedezett, hiányos. A zöld és a barnás részek vízre érzékenyek, a nedves szívópapírt elszínezték. Alsó sarokban sötét vízfolt.	-	A rectón, nagy, szabálytalan fekete folt és fröccsenések, a vízfolt sötét.	IR2-ben a szennyező folt nem látható, a zöld és kék festés sötét, a barnák és sárga világosak. IR1-ben a szennyeződés enyhén látható, a többi ugyanolyan.	A fröccsenés a margón is és a túloldalon is sötétbarna. A zöld feketén látható, a világos vöröses-barna részek sárgásan lumineszkálnak. A kép felső részén a fehéres foltok fehéren lumineszkálnak, a nagy vízfolt sötét.	Barna festékmárás: Pb, S, Al, K, Si, Cu, Ca, Fe, Mg. Zöld festék: S, Cu, K, Al, Ca, Fe, Si. Fröccsenés: Ca, S, Mg, Fe (11%), Cu (10,5%). Margó: Ca, Mg, Si, Cl, P.	Zöld: acetát csúcs nem látható, kötőanyaga szénhidrát. Papír: a fröccsenés és a margó görbélye csak a sávarányokban különbözik, ez lehet polimerizációs fok különbség, más anyag nem kimutatható.	Zöld: a verdigris nem kimutatható.	Mikroszkópos képen a kék pigment szemcsék UV fényben sötétek, a fatörzsek világosabb részei lumineszkálnak.	Sötétbarna részen a vasteszt pozitív, a rézteszt pozitív. A zöld festésen a rézteszt pozitív. A fröccsenésen a rézteszt pozitív, a margón a rézteszt negatív. A barna károsodott részen pH=4,5, a margón pH=5,4 (dv. pH=6).

Fólió szám	Szemrevétele-zés	Vízjel, papírhibák	UV fotó	IR fotó	Lumineszcens fotó	EDX	FTIR	Raman	Mikroszkópos pigment-vizsgálat	pH, réz-, vasteszt
192.	Csak szöveg, kép nincs. Előző lapról zöld átkenődések és két kis barna foltban átszívódás. Alsó sarokban zöldesbarna vízfolt.	–	–	A szennyező barna foltok IR2-ben nem láthatók, a lap tisztának tűnik. IR1-ben a barna átnyomódások és a vízfolt halványan látszik.	A két barna folt feketén látszik, zölde foltok a szövegben és a vízfolt szélénél. A lumineszcenciát gátló kék, zöld és barnás pigmentből valami átütött.	–	–	–	–	Baloldali barnás folton a vasteszt pozitív (enyhe), a rézteszt pozitív.
193.	A festésen a talaj barnult, a verso lepedékes.	A 193-194. fóliókon a vízjel a gerincben.	–	–	–	–	–	–	–	Sötétbarna kúton vasteszt pozitív, a világosbarna részen a vasteszt pozitív, de halványabb.
194.	Fakó, barnás színek, zöld nagyon kevés, a fehérek megbarnulva. Az előtérben barnás tupfolt festésű talaj, kis hiányok, lyukak, a barna festés barnán átüt a hátoldalra.	–	–	–	–	–	–	–	–	A tupfolt talajon a kis hiány mellett a vasteszt negatív.

Fólió szám	Szemrevétele-zés	Vízjel, papírhibák	UV fotó	IR fotó	Lumineszcens fotó	EDX	FTIR	Raman	Mikroszkópos pigment-vizsgálat	pH, réz-, vasteszt
197.	A festésben az okker, drappos, barnás színek uralkodnak, a zöld fakó és vékonyan felhordott. A barna részeken festékmarás van, kis hiányok keletkeztek. A belső margón a papír vattás, lyukas.	-	-	A zöld fák és a talaj zöld része sötét, a fal zöldes-barnás része közepes, a fekete és sötétbarna sötét. A vörös, sárga, okker és világosbarna világosan jelentkezik.	-	Megbarnult papír: Cu (26%), S (22%), Pb (16%), K (16%), Al (10%).	-	-	-	Zöld pigmenten a rézteszt pozitív. Barna festékmaráson a rézteszt pozitív, a vasteszt negatív. Alsó alak ruhaszélén a vasteszt negatív.
198.	Festékmarás, kipotyogott papírrészek a sötétbarna festésben, belső margón vattás, hiányos folt.	-	-	A fekete, sötétbarna és zöld sötét, a sárga és okker világos, a kék közepes.	-	-	-	-	-	-
199.	A lap ívélnél, fölül visszahajolva.	-	-	-	-	-	-	-	-	-
201.	A lap erős, a vízfolt az e.margón kicsi, a festésen a sötétbarna részek barnán átütnek.	-	-	-	-	-	-	-	-	Barna átütésen a vasteszt negatív.
202.	Barnával festett iniciálé, festéke átszívódott a hátoldalra. Kép nincs. E.margón keskeny vízfolt, a lap jó állapotú.	-	-	-	-	-	-	-	-	Az iniciálén a vasteszt pozitív.
203-205.	Kép nincs, vízfolt nincs, erős lapok.	A 204. fólión vízjel az ívközépen.	-	-	-	-	-	-	-	-

Fólió szám	Szemrevétele-zés	Vízjel, papírhibák	UV fotó	IR fotó	Lumineszcens fotó	EDX	FTIR	Raman	Mikroszkópos pigment-vizsgálat	pH, réz-, vasteszt
206.	Kicsit élénkebb színek, a zöld festés barnás-zölden üt át, a barna festés barnán üt át. A füst barna. E.margón vízfolt, egy rozsdás szög szorult a lapok közé, nyoma látható.	-	-	-	-	Barna festék: S (24%), Al (23%), K (17%), Pb (5%), Si, Ca, Zn, Mg, Cu (4%), Fe (3,6%).	-	-	-	D betű mellett barna részen a rézteszt pozitív, a vasteszt pozitív. Barna füstön a vasteszt pozitív (enyhén).
208.	Élénkebb színek, e.margón vízfolt, barna füst.	Rostcsomó látható.	-	-	Az okker tető sárgán, a papír fehéren lumineszkál. A zöld és a füst sötét, a felvételen a metszet körül fehéren lumineszkáló folt látható.	-	-	-	-	-
211.	Vörösesbarna festés, barna átütések.	A 214. lapon vízjel az ívközépen.	-	-	-	Vörösesbarna: K, S, Ca, Al, Pb, Cu. Barna festék: Al, Cu, K, S, Ca, Pb, (Fe).	-	-	-	Vörösesbarna nadrágon a vasteszt negatív, barna festéken a vasteszt negatív.
217.	"Döglött" színek a zöldesbarnán, a barna sötétbarnán átüt, a vörös tető festéke pereg, átkenődött a túloldalra.	A 218. lapon a vízjel az ívközépen.	-	-	-	-	-	-	-	Zöld pigmenten a rézteszt pozitív.

Fólió szám	Szemrevétele-zés	Vízjel, papírhibák	UV fotó	IR fotó	Lumineszcens fotó	EDX	FTIR	Raman	Mikroszkópos pigment-vizsgálat	pH, réz-, vasteszt
221-222.	"Döglött" színek a zöldesbarnán, a barna sötétbarnán átüt.	A 221. lap belső margóján rostcsomók, 222. lapon vízjel az ívközépen.	–	–	–	–	–	–	–	–
225.	Barnával festett iniciálé.	Vízjel az ívközépen.	–	–	–	–	–	–	–	–
226.	Drapp talaj, barnás átütések.	A 226., 227., és 229. lapokon a vízjel az ívközépen.	–	–	Az előtér talajának drapp színe világos, a háttér drapp talaja sötét.	Drapp talaj: Al (22%), K (15%), S (12%), Pb (13%), Cu (19%), Ca, Si, Fe.	–	–	–	Drapp talaj gereblye alatt a rézteszt pozitív, a vasteszt negatív.
230.	A lap egyik oldalán nagy, a másikon kisebb kép. Sok barna felület, a lap barnára elszíneződött, de nem gyenge.	–	–	A sötétbarna és a zöld sötét, a vöröses-barna, vörös és fehér világos. A barna füst világos.	A barna füst sötét. A fehér kanna lumineszcenciáját, a hátoldali zöld festék elfedi.	–	–	–	–	–
231.	A lap tetején mindkét oldalon kép, sok barna festés, a barna részen festékmarás és kis lyuk keletkezett.	Vízjel az ívközépen. Vízcsöppenés az alsó margón.	–	–	–	–	–	–	–	–
234.	A kép hátoldalán a barna sötétbarnán átüt. A lap az alsó margótól középig beszakadt, de megragasztották.	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Fólió szám	Szemrevétele-zés	Vízjel, papírhibák	UV fotó	IR fotó	Lumineszcens fotó	EDX	FTIR	Raman	Mikroszkópos pigment-vizsgálat	pH, réz-, vasteszt
237.	Az ábra bal felső sarkában 3 cm-es vízszintes repedés látszik.	Vízjel az ívközépen.	-	-	-	-	-	-	-	-
238.	A barna festék barnán átüt, a vörös festék kenődik.	Vízjel a gerincben.	-	-	-	-	-	-	Vörös pigment: mínium	-
240.	Fakó színek, világosbarna talaj.	-	-	A talaj világosbarna festéke világos, a sötétebb barna nadrág közepes.	-	-	-	-	-	-
241.	Felül mindkét oldalon kép, sok barna festéssel. A zöld kicsit sápadt, kékes, a füst barna. A talaj zöldes és barnás foltokból áll. Egy mindkét oldalon barnára festett részen festékmarástól kis papírhiány keletkezett.	-	-	A talaj zöldes része sötét, a barnás szín világos. A barna füst, az okker és vörös világos, a fekete és a pasztózus zöld sötét. A vöröses-barna tűzhely inkább világos, a sötétebb barna inkább sötét.	A zöld és barna festék sötét, a drapp lumineszkál, de ezt a lumineszcenciát sok helyen elnyomja a lap túloldalára felvitt zöld és barna festék lumineszcenciája.	Barna festékmarás: S/Pb, K, Cu, Al, Ca, Si. Barna füst: S (30%), Al (22%), K (21%), Cu (8%), Ca (7%). Zöld pigment: Cu (37%), S (22%), Pb (17%), K (13%), Al (4%).	-	-	Zöld: verdigris és keményítő, vörös: mínium, ólomfehér és kevés keményítő. Barna: izotróp barnás anyag és keményítő, és egy azurit és egy verdigris szemcse. Okker: rostok, sárga anyag, fekete szemcsék és keményítő, és egy smalte szemcse.	Lyuk mellett zöld rész réztesztje pozitív, barna rész réztesztje pozitív. Barna tűzhely vastesztje negatív. Festékmarás vastesztje negatív. Barna füst vastesztje negatív.

Fólió szám	Szemrevétele-zés	Vízjel, papírhibák	UV fotó	IR fotó	Lumineszcens fotó	EDX	FTIR	Raman	Mikroszkópos pigment-vizsgálat	pH, réz-, vasteszt
251.	Utolsó nyomtatott oldal, a versón német nyelvű tulajdonosi bejegyzéssel.	A 246. a 250. és 251. lapokon vízjel az ívközépen.	-	-	-	-	-	-	-	-
252.	A versón Froben nyomdászjegye, alatta a MOL rózsaszín tintás tulajdonbélyegzője. A lap szennyezett, apró foxing pöttyök vannak rajta.	Vízjel az ívközépen.	-	-	-	-	-	-	-	-

3. MELLÉKLET: A benzotriazol biztonsági adatlapja

BENZOTRIAZOL ICSC: 1091 november 1998

CAS szám 95-14-7 RTECS szám DM1225000
EINECS szám 202-394-1

1H-Benzotriazol	1,2,3-Triazaindén	1,2,3-Benzotriazol	Azimidobenzol C ₆ H ₅ N ₃
Molekula tömeg: 119.1			
VESZÉLY / EXPOZÍCIÓTÍPUSA	AZONNALI VESZÉLYEK /TÜNETEK	MEGELŐZÉS	ELSŐSEGÉLY /TÜZOLTÁS
TŰZ	Éghető.	TILOS a nyílt láng használata!	Vízpermettel.
ROBBANÁS	A finoman elosztott részecskék robbanó keveréket képeznek a levegőben.	Meg kell előzni a porképződést; zárt rendszer, por robbanás-biztos elektromos berendezés és világítás.	
EXPOZÍCIÓ		A KIPORZÁST MEG KELL AKADÁLYOZNI! SZIGORÚ HIGIÉNE!	
Belégzés		Helyi elszívás.	Friss levegő, nyugalom.
Bőr		Védő kesztyű. Védő ruházat.	A szennyezett ruházatot el kell távolítani. Vízzel öblítse, majd szappannal mossa le a bőrt.
Szem	Vörösség. Fájdalom.	Védő szemüveg,	Először öblítés bőséges vízzel néhány percig (kontaktlencsét eltávolítani, ha könnyen lehet), azután orvoshoz vinni.
Lenyelés		Nem szabad enni, inni, vagy dohányozni munka közben.	A száját ki kell öblíteni. Egy-két pohár vizet kell itatni. Orvosi ellátást kell igénybe venni.
MENTESÍTÉS KIÖMLÉS ESETÉN		CSOMAGOLÁS ÉS CIMKÉZÉS	
A kiömlött anyagot edényekbe kell söpörni; ha szükséges, először nedvesítse, a porzás megelőzésére. Óvatosan össze kell gyűjteni a maradékot, azután biztonságos helyre kell vinni. NEM engedhető meg, hogy ez a vegyi anyag a környezetbe jusson. (Személyi védelem: P1 szűrőbetétes légzőkészülék inert részecskékhez).			
VÉSZHELYZETI TENNIVALÓK		BIZTONSÁGOS TÁROLÁS	
		Jól zárva tartandó.	
<p>IPCS International Programme on Chemical Safety Készült a Kémiai Biztonság Nemzetközi Programja és az Európai Közösség Bizottsága közötti együttműködés értelmében. © IPCS, CEC 1999 FONTOS TUDNIVALÓKAT LÁSD A HÁTOLDALON.</p>			

ICSC: 1091 BENZOTRIAZOL

FONTOS ADATOK

FIZIKAI ÁLLAPOT; MEGJELENÉS FEHÉR VAGY BARNA KRISTÁLYOS POR.
FIZIKAI VESZÉLYEK Por robbanás lehetséges, ha por vagy granulált formában levegővel keveredik.
KÉMIAI VESZÉLYEK Az anyag bomlik hevítésre, mérgező füstöket fejlesztve, beleértve anilint és nitrobenzolt. A vizes oldat gyenge sav. Vákuum desztilláció közben felrobbanhat.
FOGLALKOZÁSI EXPOZÍCIÓS HATÁRÉRTÉKEK
Foglalkozási határérték nincs megállapítva.

EXPOZÍCIÓS UTAK Az anyag bejuthat a szervezetbe aeroszoljának belégzésével és lenyeléssel.
BELÉGZÉSI KOCKÁZAT A párolgás 20°C-on elhanyagolható; de a levegőben lebegő részecskék kellemetlen mértékű koncentrációja gyorsan kialakulhat.
RÖVID IDEJŰ EXPOZÍCIÓ HATÁSAI Az anyag irritálja/izgatja a szemet.
HOSSZANTARTÓ VAGY ISMÉTELT EXPOZÍCIÓ HATÁSAI
Ismétlődő vagy tartós érintkezés bőr szenzibilizálódást okozhat.

FIZIKAI TULAJDONSÁGOK

Forráspont 2kPa-nál: 204°C
Szublimációs pont: 200°C
Forráspont alatt elbomlik 260°C-on
Olvaspont: 98.5°C
Sűrűség: 1.36 g/cm³
Oldékonyság vízben, g/100 ml: 2 (méréselt)
Gőznyomás, Pa 20°C-on: 5

Lobbanáspont: 190-195°C ny.e.
Öngyulladás hőmérséklet: 210°C

KÖRNYEZETI ADATOK

Az anyag káros a vízi élőlényekre.

MEGJEGYZÉSEK

Az anyag expozíciójának az egészségre kifejtett hatásait nem vizsgálták megfelelően.
Cobratec 99, U-6233 márkanevek.

KIEGÉSZÍTŐ INFORMÁCIÓK

MAGYARORSZÁGON BEJELENTETT VESZÉLYES ANYAG Azonosítási jel: B-001800

JOGI KÖZLEMÉNY Sem az Európai Közösség Bizottsága (CEC), sem a Kémiai Biztonság Nemzetközi Programja (IPCS), sem a CEC és IPCS nevében eljáró bármely személy nem felelős ezen információk esetleges felhasználásáért.