

Władysław Sobucki

Atramenty żelazowo-galusowe

Ochrona Zabytków 49/3 (194), 281-291

1996

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej bazhum.muzhp.pl, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

ATRAMENTY ŻELAZOWO–GALUSOWE

Rękopisy trafiające do pracowni konserwatorskich, te na papierze i te na pergaminie, zapisane są na ogół charakterystycznie wyglądającym atramentem żelazowo–galusowym. Pismo tylko w nielicznych przypadkach zachowało swoją pierwotną, czarną barwę. Najczęściej kolor liter przypomina teraz kolor rdzy, co jest spowodowane obecnością związków żelaza w atramencie.

Skład starych atramentów, czarnych i kolorowych (tymi ostatnimi zresztą w odległej przeszłości posługiwano się zdecydowanie rzadziej), był w gruncie rzeczy mało skomplikowany. Zawierały one zawsze substancję nadającą kolor — pigment oraz rozpuszczalnik, którym najczęściej była woda, a niejednokrotnie również wino, piwo lub ocet. Zawierały także niewielki dodatek spoiwa, przede wszystkim po to, aby nadać atramentowi pewną gęstość, niezbędną do utrzymania nierozpuszczalnego pigmentu w zawieszynie i zapobiegać w ten sposób jego zbyt szybkiemu opadaniu na dno naczynia. Obecność spoiwa gwarantowała także należyte spływanie atramentu w trakcie pisania oraz zapewniała jego przyleganie do powierzchni papieru lub pergaminu po wyschnięciu rozpuszczalnika.

Substancjami nadającymi kolor były pigmenty stosowane w malarstwie artystycznym: sadza w atramentach czarnych, minia lub cynober, czasem purpura w atramentach czerwonych, azuryt w niebieskich itp. Inaczej było tylko w przypadku atramentów żelazowo–galusowych. Ich barwa pochodzi od skomplikowanego związku chemicznego, jaki powstaje w wyniku połączenia żelaza z garbnikami, z których najczęściej wykorzystywana była tanina chińska uzyskiwana z galasówek.

Od wczesnego średniowiecza po czasy nam współczesne atramenty żelazowo–galusowe (zwane też żelazowo–galasowymi, żelazowo–garbnikowymi lub najogólniej metalo–garbnikowymi) były najczęściej wykorzystywanymi cieczami pisarskimi. Dopiero teraz zostały wyparte przez atramenty barwnikowe (do wiecznych piór) oraz przez pasty długopisów i tusz flamastrów.

Według najstarszych przekazów atramenty to substancje, przy użyciu których można było pozostawiać widoczne ślady na różnych podłożach¹. Pod koniec XIX wieku zaś odnotowano: „Pod tą nazwą rozumie-

my każdy płyn służący do robienia znaków na powierzchniach gładkich przy pomocy pióra”². Jak widać, na przestrzeni wieków w definicji atramentów niewiele się zmieniło.

Samo słowo *atrament* (*atramentum*) pochodzi przypuszczalnie od łacińskiego *ater* — czarny i związane jest z kolorem najczęściej stosowanych atramentów. Także inna, do niedawna powszechna, nazwa — *inkaust* wywodzi się od łacińskiego *enkaustum*, co oznacza: podgrzewać, ogrzewać i jest czynnością wykonywaną podczas wytwarzania atramentów³.

Nie wiadomo, kiedy atramenty były użyte po raz pierwszy, wiemy natomiast, że posługiwano się nimi już w starożytnych Chinach i w starożytnym Egipcie. Za wynalazcę chińskiego atramentu, a raczej tuszu, uważa się Tien–Tszena, który żył około 2600–2500 r. p.n.e. Atramenty chińskie były sporządzane przez mieszanie sadzy różnego pochodzenia z olejem, klejem zwierzęcym (uzyskiwanym z rogów nosorożca, rogów jelenich itp.), gumą arabską, później także z klejem rybim, miodem i innymi naturalnymi produktami, które odgrywają rolę spoiwa. Często dodawano do nich substancje zapachowe (kamforę, piżmo). Sadzę uzyskiwano przez spalanie różnych produktów organicznych: oleju z oliwek, smoły, kalafonii, skórek winogron, drewna iglastego i liściastego oraz wielu innych. W Chinach budowano specjalne piece do otrzymywania sadzy ze szczególnie rozbudowanym systemem przewodów kominowych, które zapewniały jej dobre osadzanie się. Do sporządzania atramentów najchętniej używano sadzy bardzo rozdrobnionej, delikatnej, osadzającej się najdalej od miejsca spalania⁴.

Także w Egipcie papirusy zapisywano atramentem, w którym głównym składnikiem barwiącym była sadza. Z pewną ostrożnością formuluje się nawet pogląd, że w Egipcie atramenty były znane wcześniej niż w Chinach i wymienia się datę około 3500 r. p.n.e.⁵

Przypuszcza się, że te najstarsze atramenty, lub raczej produkty zbliżone do atramentów, miały postać stałą lub mniej lub bardziej gęstej zawiesiny. Różniły się pomiędzy sobą techniką sporządzania, doborem spoiwa oraz substancjami używanymi do spalania. Najczęściej z sadzy i spoiwa sporządzano laski, kulki bądź placki, które po wysuszeniu na słońcu nadawały się doskonale do przechowywania. W miarę potrzeby

1. K. Bogusławska, *Trochę historii atramentów*, „Przegląd Papierniczy”, t. 12, 1956, s. 359.

2. *Encyklopedia techniczna. Podręcznik praktyczny technologii chemicznej*, pod red. A. Weinberga, J. Wiernika, S. Praussa, M. Flauma, E. Małyżczyckiego, Warszawa 1893.

3. W. Semkowicz, *Paleografia łacińska*, Kraków 1951.

4. K. Bogusławska, op. cit.; W. Semkowicz, op. cit.

5. H. Roselieb, *Chemie alter und neuer Tinten*, „Archivalische Zeitschrift”, t. 70, 1974, s. 74–78.

rozprowadzano je w wodzie lub innej cieczy dopiero bezpośrednio przed pisaniem⁶.

Te najstarsze atramenty sporządzane na bazie sadzy miały wiele zalet. Były niewrażliwe na światło słoneczne i nie traciły koloru nawet przez bardzo długi czas przechowywania. Nie zawierały także składników, które dziś można by uznawać za szkodliwe dla papirusu bądź pergaminu. Były natomiast zupełnie nieodporne na wodę, przez co tekst łatwo ulegał zamazaniu. Jest to jednak cecha, której nie można traktować wyłącznie jako wady, w okresie bowiem, gdy pisano na papirusie lub pergaminie, ze względu na dużą cenę materiałów pisarskich często usuwano z nich niepotrzebny już tekst i wykorzystywano ponownie (*palimpsesty*)⁷.

Atramenty żelazowo-galusowe

Ścisła klasyfikacja starych cieczy pisarskich na atramenty z sadzy i atramenty żelazowo-galusowe jest wygodna, ale w rzeczywistości sprawa nie jest tak jednoznaczna. Znane są bowiem receptury, w których obok produktów węglowych, gumy arabskiej i białka jaja pojawiają się roztarte na proszek galasówki. Wiadomo także, że w celu poprawienia odporności na wilgoć do atramentów sporządzonych na bazie sadzy dodawano związków żelaza, które, ulegając z czasem utlenieniu na powietrzu, przekształcały się w tlenki żelaza, a te tworzyły na powierzchni liter rodzaj brązowej powłoki, utrudniającej dostęp wilgoci w głąb zaschniętego atramentu⁸. Atrament zyskiwał wówczas szpetny wygląd: pismo stawało się brunatne z widocznymi często cętkami sadzy. Prawdopodobnie już wtedy zauważono, że wystarcza tylko wyciąg z galasówek i związków żelaza, by atrament miał czarny kolor. Obecność sadzy stawała się zatem zbędna. Być może była to droga, która doprowadziła do wykształcenia sposobów otrzymywania atramentów żelazowo-galusowych, które z czasem wyparły wszystkie inne czarne cieczy pisarskie. Źródłowych potwierdzeń takiej drogi jednak brak.

Dokładna data wynalezienia atramentu żelazowo-galusowego nie jest znana. Atramenty zawierające żelazo odkryto, jak już wspomniano, w rękopisach pochodzących z czasów starożytnych, pierwsza zaś wzmianka o atramencie zawierającym jednocześnie żelazo i tanię zawarta jest w pismach Filona z Bizancjum z II w. p.n.e.⁹ Informuje ona, że: „*napis wykonany wyciągiem z galasów jest niewidoczny gdy wyschnie, ale zwilżony roztworem witioliu powinien czernieć*”.

Witriol, składnik uznawany obecnie na ogół za siarczan żelaza, był najczęściej wymienianym w recepturach źródłem żelaza w atramentach żelazowo-galusowych.

Atramenty żelazowo-galusowe sporządzano z następujących składników:

- Galasówki (galasy, dębianki, knopry). Są to guzy, patologiczne narośla na liściach, gałązkach bądź owocach różnych rodzajów dębów, powstające po złożeniu jaj przez osę galasową (*Cynips gallea tinctoria*). Jako kryjówki larw, w których pozostają one przez 5 do 6 miesięcy, galasówki dojrzewają w lecie i mogą osiągać wielkość do 3 cm średnicy. W zależności od tego, czy zbiór galasówek odbywał się przed czy po opuszczeniu ich przez owady, wyróżniano bogate w garbniki galasówki czarne i lżejsze, bo z częściowo zużytą przez larwy zawartością — galasówki białe. Do wyrobu atramentu chętnie używano wybranych rodzajów, np. galasówek Aleppo, czyli tureckich lub smyrneńskich, powstających na dębie *Quercus infectoria* rosnącym w Azji Mniejszej, galasówek apulijskich lubistryjskich, pochodzących z wiecznie zielonego gatunku dębu *Quercus ilex*, czy wreszcie galasówek niemieckich, pochodzących z dębu szypułkowego *Quercus pedunculata*¹⁰. Galasówki zawierają do 40% garbników, a ich roztwór wykazuje pH w granicach 4,8–5,2¹¹. Przez długotrwałe ogrzewanie galasówek z wodą uzyskiwano bogaty w garbniki wyciąg, którego używano do przygotowania atramentu.
 - Witriol (staropol. koperwas, siarczan tlenku żelaza). Interpretacji tego składnika towarzyszy spora niepewność. W zachowanych recepturach na ogół nie jest podane, o jaki witriol chodzi, a w średniowieczu znanych było kilka ich rodzajów. W pismach arabskich z X w. mowa jest już o pięciu kolorach witioli¹². Przypuszcza się, że do wyrobu atramentów najczęściej używano witioliu zielonego, czyli siarczanu żelaza(II). Warto nadmienić, że witriol żelaza stosowany był w starożytności przede wszystkim do farbowania skóry na czarno oraz jako zaprawa przy farbowaniu tkanin¹³.
 - Guma arabska, sporadycznie inne substancje jako spoiwo.
 - Rozpuszczalnik: woda, wino lub ocet.
- Jony Fe(II) tworzą z tanią chińską, a także z innymi garbnikami, słabo zabarwione, rozpuszczalne w wodzie związki kompleksowe. Dopiero w trakcie

6. M. de Pas, F. Flieder, *History and prospects for analysis of black manuscripts inks* (w:) *Conservation and Restoration of Pictorial Art*, London-Boston 1976, s. 193–201.

7. Tamże.

8. Tamże oraz G. Brannahl, M. Gramse, *Untersuchungen an Tinten*, „Archivalische Zeitschrift”, t. 70, 1974, s. 79–98.

9. M. de Pas, F. Flieder, op. cit.

10. *Encyklopedia techniczna*, op. cit.; F. Flieder, *L'Analyse et la reve-*

lation chimiques des encres metallo-galliques, „Restaurator” 1981–1982, nr 5, s. 57–63; J. Janicki, M. Zurakowski, Z. Filipek, *Garbniki roślinne*, Warszawa 1951.

11. J. Janicki, M. Zurakowski, Z. Filipek, op. cit.

12. M. de Pas, F. Flieder, op. cit.

13. S. Stawicki, *Papirusy tybetańskie, antyczne źródło wiedzy o technikach artystycznych*, Wrocław 1987; Ch.-H. Wunderlich, *Geschichte und Chemie der Eisengallustinte*, „Restaurator”, t. 100, s. 414–421.

utleniania tlenem z powietrza Fe(II) do Fe(III), które zwykle następowało już po napisaniu tekstu, powstawał właściwy, czarny barwnik atramentu. Z czasem, w zależności od zawartości garbników i żelaza, pierwotny kolor atramentu mógł ulegać zmianie. Przy nadmiarze tego ostatniego, pod wpływem utleniającego działania tlenu z powietrza powstawały tlenki żelaza, nadając atramentowi charakterystyczny, „rdzawy” wygląd.

Atrament żelazowo-galusowy w porównaniu z atramentem z sadzy wydawał się mieć kilka praktycznych zalet. Przede wszystkim był on łatwiejszy w przygotowaniu, zwłaszcza biorąc pod uwagę komplikacje związane z otrzymywaniem starannie rozdrobionej sadzy, a także trudność, jaką sprawiało jej zdyspergowanie w wodnym spoiwie. Atrament żelazowo-galusowy natomiast jest w gruncie rzeczy mieszaniną wodnych roztworów witriolu żelaza(II) i garbników, z dodatkiem gumy arabskiej. Czarny barwnik, który ma postać stałą, powstaje dopiero po napisaniu tekstu, pod wpływem tlenu z powietrza, po kilkunastu lub kilkudziesięciu dniach. W przypadku atramentu garbnikowego chodzi więc nie o zawiesiny, lecz o klarowne roztwory mające liczne zalety: pióro nie było zatykane przez zbyt grube lub źle zdyspergowane pigmenty, atrament wnikał głęboko w podłoże, a powstający czarny kompleks żelaza był nierozpuszczalny w wodzie, w związku z tym pismo stawało się trudne do usunięcia¹⁴.

Z tych, można wnosić, względów, w okresie średniowiecza nastąpił wzrost zainteresowania atramentem żelazowo-galusowym, spowodowany głównie rozwojem administracji potrzebującej taniego i łatwego w przygotowaniu środka do pisania. Do wyrobu atramentów żelazowo-galusowych zaczęto używać w tym czasie także innych składników:

- Zamiast galasówek — bogatych w garbniki części innych roślin: kory dębu i innych gatunków drzew, owoców wiecznie zielonych gatunków dębu *Quercus vallonea*, *Quercus macrolepis* i *Quercus aegilops*, miseczek żołądźciovych, tarniny, jagód jałowca, a także: sumaku, myrobalony, algarobilli, divi-divi i innych¹⁵.
- Obok witriolu zastępczo jako źródło jonów żelaza: zardzewiałe żelazo, kawalki podków, wodę kowalską itp. Ze względu na to, że w przeszłości nie rozróżniano ściśle poszczególnych siarczanów, wszyst-

kie nazywając witriolami, w składzie atramentów metalo-galusowych można spotkać miedź, której jony, podobnie jak jony żelaza, tworzą z garbnikami barwne połączenia¹⁶.

- W recepturach starych atramentów żelazowo-galusowych spotyka się także inne dodatki: alun, sól, miód, piwo, wódkę, wermut, grynspan, moc, wyciągi z barwnego drewna i wiele innych¹⁷.

Każdy pisarz sam sobie przygotowywał atrament, najczęściej według własnej lub zasłyszanej receptury, często także mieszając przypadkowe składniki w przypadkowy sposób. Atramenty były na ogół przechowywane w stanie wysuszonym, w postaci proszku, który w miarę potrzeby był rozrabiany odpowiednim rozpuszczalnikiem.

W wielu przepisach na atramenty można znaleźć zalecenie, by galasówki lub korę przez jeden lub dwa tygodnie macerować w wodzie lub w piwie. Otrzymany w ten sposób ekstrakt był często zagęszczany przez gotowanie w celu podwyższenia zawartości garbników. Potem dodawano witriol — w niektórych receptach jeszcze przed gotowaniem, w innych bezpośrednio po. Często zalecano pozostawić atrament kilka dni na powietrzu, wtedy stawał się on czarny. Wariant z wcześniej zachodzącym procesem powstawania barwnika miał tę zaletę, że w trakcie pisania atrament był już dobrze widoczny. Wadą natomiast było to, że czarny barwnik atramentu, jako nierozpuszczalny w wodzie, po pewnym czasie wytrącał się i tworzył osad, gdyż obecność gumy arabskiej nie zapewniała utrzymania go w zawieszynie¹⁸.

W niektórych przepisach zawarta jest rada, by gotowy atrament przed użyciem rozcieńczyć na gorąco winem. Wtedy barwnik atramentu, który ewentualnie już się zdążył wytrącić, pod wpływem organicznych kwasów zawartych w winie ulegnie hydrolizie i przejdzie ponownie do roztworu¹⁹.

Rozpowszechniony był zwyczaj posypywania świeżo napisanego tekstu drobnym piaskiem, co zapobiegało jego rozmywaniu się. Ziarenka piasku na powierzchni liter, szczególnie w miejscach, gdzie atrament był grubo naniesiony, identyfikuje się niekiedy przy mikroskopowym badaniu. Ponadto Brannahl i Gramse, badając skład pierwiastkowy atramentów żelazowo-galusowych, stwierdzali w niektórych przypadkach znaczną obecność krzemu (SiO₂ — krzemionka, główny składnik piasku)²⁰.

14. G. Brannahl, M. Gramse, op. cit.

15. F. Flieder, op. cit.

16. L. Rudek, *Technika i technologia średniowiecznych rysunków i pisma na pergaminie*, „Ochrona Zabytków”, t. 33, 1980, nr 4, s. 299–304.

17. K. Bogusławska, op. cit.; C. J. Lochner, *Grundmässige und deutliche Anweisung zu der schönen Laccir und Schildtrotten*, Nürnberg 1703; L. Rudek, op. cit.

18. M. G. Blank, *Issledowanije sposobow konserwacii rukopisiej wypolnienych železo-gallowymi czernilami*, „Tieorija i Praktika Sochraniienija Knig w Bibliotiekie”, t. 8, 1976, s. 20–45; Ch.–H. Wunderlicht, op. cit.

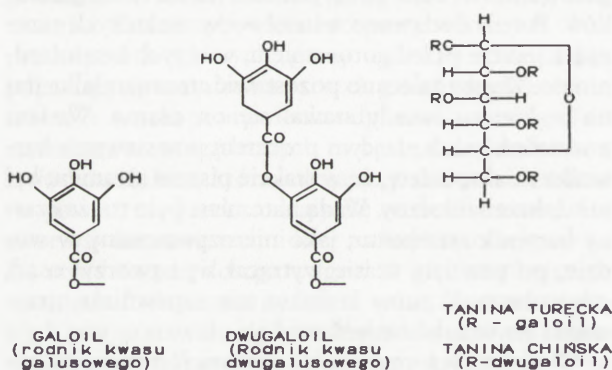
19. Ch.–H. Wunderlicht, op. cit.

20. G. Brannahl, M. Gramse, op. cit.

Budowa barwnika atramentów żelazowo-galusowych

Występująca w galasówkach tanina chińska należy do tzw. galotanin, czyli garbników hydrolytycznych, które występują również w chińskim i sycylijskim sumaku, w myrobalonie, a także w korze i drewnie dębu oraz w korze niektórych innych gatunków drzew. Galotaniny są estrami lub glikozydami cukrów prostych i kwasów fenolokarboksylovych, najczęściej kwasu galusowego i kwasu dwugalusowego.

Tanina chińska należy do najlepiej poznanych garbników. Chemicznie jest ona pięciodwugaloilglukoza, co oznacza, że glukoza połączona jest w niej estrowo (poprzez grupę karboksylową — tzw. rodnik dwugaloilowy) z pięcioma jednostkami kwasu dwugalusowego. Analogicznie występująca w dębie *Quercus infectoria* tanina turecka została zidentyfikowana jako pięciogaloilglukoza²¹.



Taniny stosunkowo łatwo ulegają hydrolyzie na cukier prosty (glukozę) i kwas galusowy (rodnik dwugaloilowy daje w trakcie hydrolyzy także kwas galusowy). Rozpad ten może zachodzić we względnie łagodnych warunkach pod wpływem zarówno kwasów, jak i enzymów wydzielanych przez grzyby pleśniowe.

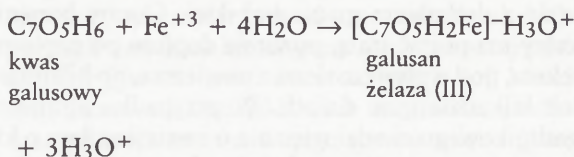
W średniowiecznych recepturach sporządzania atramentów żelazowo-galusowych często podawano, że wodny wyciąg z galasówek lub z kory należy pozostawić na kilka dni. Prawdopodobne jest, że następował wtedy enzymatyczny rozpad taniny na cukier prosty i wolny kwas galusowy. Kwas galusowy wydzielal się także w trakcie długotrwałego gotowania taniny w obecności soli żelaza. Niektórzy autorzy uważają zatem za bardzo prawdopodobne, że znaczący udział w tworzeniu barwnika atramentów żelazowo-galusowych, obok samej taniny, ma także kwas galusowy.

Należy jednak zdawać sobie sprawę, że barwnik atramentu może być tworzony zarówno przez kwas galusowy, jak i taninę, która nie uległa hydrolyzie. Powstawanie czarnego barwnika atramentu uwarunkowane jest bowiem wyłącznie reakcją soli żelaza(II) z kwasem galusowym lub taniną, jaka zachodzi przy współudziale tlenu z powietrza. Najpierw żelazo(II) zostaje utlenione do żelaza(III) i w tej postaci tworzy z kwasem galusowym lub taniną kompleks o głęboko czarnej barwie, nazywany galusanem, względnie taniianem żelaza. Proces powstawania barwnika atramentu na papierze przedstawił Ch. Wunderlicht w postaci następujących reakcji chemicznych²²:

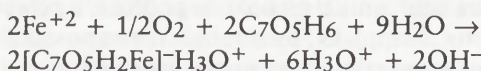
Utlenianie tlenem z powietrza:



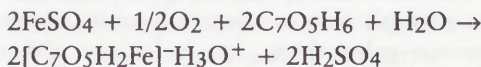
Tworzenie kompleksu:



Sumarycznie:



lub też:



Ustalono, że w czystym galusanie żelaza (III) żelazo jest koordynowane oktaedrycznie przez wszystkie pięć atomów tlenu kwasu galusowego, a powstające ligandy, połączone dodatkowo systemem wiązań poprzecznych, tworzą długie łańcuchy²³.

W prowadzonych we Francji badaniach nad degradacją kwasu galusowego i budową kompleksu żelazowo-galusowego zwrócono uwagę na pewną sprzeczność w przyjmowanych rozumowaniach. Współcześnie wykonywane analizy starych atramentów bardzo rzadko wykazują zawartość kwasu galusowego, nawet gdy atramenty zachowują czarny kolor²⁴.

Mimo licznych badań i wielu teorii trudno uznać, iż temat budowy barwnika atramentów żelazowo-galusowych jest wyczerpany. Z powodu dużej liczby miejsc koordynacji w taninie, względnie w kwasie galusowym, w których może być przyłączone żelazo

21. M. G. Błank, *Issledowanie...*; J. Janicki, M. Żurkowski, Z. Filipek, op. cit.

22. Ch.-H. Wunderlicht, op. cit.

23. Tamże.

24. M. Darbour, S. Bonnassies, F. Fliedler, *Les encres metallogalliques: etude de la degradation de l'acide gallique et analyse du complexe ferrogallique (w.)* ICOM. Committee for Conservation, 6th Triennale Meeting, Ottawa 1981, 81/14/3.

(praktycznie wszystkie atomy tlenu) nie można, jak na razie, podać jednoznacznego wzoru.

Wzery atramentowe

Niektóre z rękopisów napisanych atramentem żelazowo-galusowym dotrwały do naszych czasów w bardzo złym stanie, ze zmianami, których pierwszymi objawami są przebarwienia w miejscach liter, spowodowane przemieszczaniem się atramentu. Stopniowo przenikają one aż na drugą stronę podłoża i w miarę upływu czasu papier ulega w tych miejscach stwardnieniu, staje się kruchy, łamliwy, a w ostatecznym efekcie traci całkowicie swoje właściwości wytrzymałościowe. Zmiany te prowadzą do obszernych, obejmujących niekiedy całe wiersze ubytków. Wypadanie papieru następuje przy tym najczęściej wzdłuż krawędzi liter, gdzie zwykle w trakcie pisania gromadził się nadmiar atramentu. To tę właśnie sytuację zwykło określać się mianem wzerów atramentowych. W literaturze można spotkać liczne opisy konserwacji tekstów rękopiśmiennych z takimi objawami zniszczeń²⁵.

Spory o powody powstawania wzerów atramentowych trwają nieprzerwanie od wielu lat i wszystko wskazuje na to, że będą trwać nadal²⁶. Wprawdzie już w XVII w. zastanawiano się, czy nadmiar witiolu w atramencie nie będzie szkodliwy, jednak opisane objawy zniszczeń w papierach interpretowano jako wpływ nadmiernej kwasowości atramentów. Wiedziało bowiem, że w atramentach żelazowo-galusowych w miarę upływu czasu powstaje kwas siarkowy i większość z nich wykazuje odczyn kwaśny. G. Brannahl i M. Gramse ustalili, że świeżo sporządzony atrament żelazowo-galusowy, w zależności od udziału taniny i siarczynu żelaza(II), wykazuje pH w granicach 2,2–3,4. Wiemy ponadto, że kwasowość atramentów może ulegać zwiększeniu przy niewłaściwych proporcjach garbników i witiolu. W miarę zwiększania się udziału garbników w atramentach o takiej samej zawartości siarczynu żelaza, wzrasta ilość wydzielających się substancji kwaśnych²⁷. Podczas reakcji tworzenia barwnego kompleksu zostają uwolnione protony (por. reakcje wg Wunderlichta), a może ona być zakończona tylko wtedy, gdy uwolnione protony, odpowiedzialne za wytwarzanie kwaśnego środowiska, będą neutralizowane przez alkaliczne składniki podłoża pisarskiego

(m.in. przez wapń)²⁸. Jedyne atramenty z wystarczająco dużą zawartością garbników pozostają długo, często trwale czarne. Według W. J. Barrowa jest to jednak równoznaczne z ich dużą kwasowością.

Warto jednak dostrzec, że w przypadku wzerów atramentowych samo odkwaszenie nie jest na ogół wystarczające do powstrzymania w dostatecznym stopniu procesów niszczenia. Poza tym zauważono, że identyczne zniszczenia występowały niekiedy również wtedy, gdy atramenty były całkowicie niekwaśne. G. Brannahl i M. Gramse stwierdzili ponadto, że niedostateczna jest także trwałość atramentów zawierających nadmiar związków żelaza²⁹.

Wysnuto więc wniosek, że obok kwasowości istotny wpływ na obraz zniszczeń w rękopisach mogą wywierać obecne w atramencie, rozpuszczalne w wodzie związki żelaza i ewentualnie związki innych metali ciężkich. Z ich udziałem mogą zachodzić w wilgotnej atmosferze procesy oksydacyjno-redukcyjne, w których może uczestniczyć, ulegając korozji, organiczne podłoże atramentów: papier lub pergamin. Niektórzy badacze przypuszczają, że procesy te mogą zachodzić w szerokim zakresie pH według mechanizmu reakcji rodnikowych. Jon metalu M może być utleniony ze stopnia n do stopnia n+1, a powstające w wyniku reakcji rodniki organiczne R^{*}, względnie nadtlenkowe HOO^{*} mogą wywoływać reakcję łańcuchową, w tym przypadku reakcję depolimeryzacji³⁰:



gdzie: RH — związek organiczny zawierający co najmniej jeden atom wodoru.

Uważa się, że taki przebieg reakcji może zostać przyjęty jako prawdopodobny do powstawania zniszczeń na papierze wywoływanych przez atramenty żelazowo-galusowe. Wprawdzie nie uzyskano bezpośredniego dowodu, jednak kilka przesłanek wskazywałoby na prawdziwość takiego założenia. Wśród tych przesłanek wymienia się równoczesną obecność jonów Fe(II) i jonów Fe(III) w analizowanych próbkach z wze-rami oraz to, że przy wysokim stopniu zniszczenia obserwuje się nagromadzenie żelaza wewnątrz papieru, podczas gdy w próbkach bez zauważalnych zni-

25. B. Bischoff, *Zu dem Verhalten von Tinte und Pergament in alten Handschriften*, „Archivalische Zeitschrift”, t. 70, 1974, s. 98–100; G. Brannahl, M. Gramse, op. cit.; F. Heller, F. Mairinger, M. Schreiner, O. Wächter, *Tintenfrass im Papier, die Migration der Eisenionen bei Konservatorischen Nassverfahren*, „Restaurator”, t. 90, 1993, s. 115–121.

26. B. Bischoff, op. cit.; O. Wächter, *Diagnose und Therapie in der Pergament- und Miniaturenrestaurierung*, „Restaurator”, t. 5, 1981–1982, s. 135–150; J. Weigl, *Über Ursachen des Tintenfrass*, „Archivalische Zeitschrift”, t. 70, 1974, s. 101–102.

27. G. Brannahl, M. Gramse, op. cit.

28. Ch.–H. Wunderlicht, op. cit.

29. G. Brannahl, *Restaurierung einer tinterfrassgeschädigten Federzeichnung des Jan van de Velde (1597–1641)*, „Maltechnik–Restaurator”, t. 83, 1977, s. 37–40.

30. G. Banik, H. Stachelberger, K. Messner, *Untersuchungen der destruktiven Wirkung von Tinten auf Schriftrträgermaterialien*, „Restaurator”, t. 94, 1988, s. 302–308.

szczeń zawartość żelaza poniżej naniesionej kreski wyraźnie spada. Potwierdzono też metodami analitycznymi, że wiele próbek w ogóle nie zawiera siarki, co wyklucza szkodliwe działanie ewentualnie istniejącego kwasu siarkowego lub siarczanu żelaza³¹.

Wprawdzie nie formułuje się jeszcze ostatecznych wniosków, niemniej uważa się za wysoce prawdopodobne, iż, poza dużą kwasowością, to nadmiar rozpuszczalnych w wodzie związków żelaza lub związków innych metali ciężkich może być odpowiedzialny za proces niszczenia podłoża.

Na podstawie powyższych założeń grupa badaczy z Austrii, skupiona wokół osoby prof. Otto Wächtera, sformułowała kryteria pozwalające różnicować te dwie przyczyny powstawania wżerów atramentowych i zaleciła odpowiedni sposób postępowania konserwatorskiego³².

Gdy odczyn atramentu jest zbliżony do odczynu papieru, tzn. gdy pH atramentu nie jest mniejsze od pH papieru o więcej niż o 0,5 jednostki, za główną przyczynę wżerów atramentowych uznaje się nadmierną zawartość w atramencie związków żelaza, gdy zaś ta różnica jest większa — nadmierną kwasowość atramentów.

Jako sposób postępowania w pierwszym przypadku rekomenduje się usunięcie rozpuszczalnych w wodzie związków żelaza z atramentu (a także z papieru) przez wygotowywanie. Konserwowaną kartę umieszcza się w podgrzewanej, emaliowanej kuwecie, z wrzącą wodą (Austriacy badacze stosowali wodę z kranu, w polskich warunkach trzeba jednak zalecać wodę dejonizowaną lub redestylowaną³³). Często w pierwszym momencie obserwuje się pewne „krwawienie” atramentu, które jednak szybko się kończy. W przypadku obiektów silnie osłabionych istnieje konieczność użycia podkładki. Zwykle do uzyskania właściwego efektu wystarcza gotowanie przez 20 min. W trakcie zabiegu zawartość rozpuszczalnych w wodzie związków żelaza obniżała się co najmniej o połowę, a przy tym intensywność atramentów nie ulegała zmniejszeniu. Na dodatek, zwykle stwardniały, kruche papier w znacznym stopniu odzyskuje elastyczność.

Jeżeli pH atramentu jest niższe od pH papieru o więcej niż o 0,5 jednostki, to jako metodę konserwatorską zaleca się stosowane dotychczas postępowanie neutralizacyjne.

Wunderlicht uznaje jednak za mało prawdopodobne, by jony żelaza w środowisku neutralnym, lub niezbyt kwaśnym mogły powodować wżery atramentowe,

i za główną przyczynę ich powstawania uznaje nadal kwaśny odczyn atramentów. Dowodzi, że podlegające reakcjom redox jony metali ciężkich, szczególnie żelaza(III/II) i miedzi(I/II), zyskują swoją największą aktywność i działają jako utleniacze bądź katalizatory redukcji w ruchliwej postaci rozpuszczonej dopiero przy niskim pH, poniżej 5. W ślad za tym uważa, że wżery atramentowe są w większości wynikiem działania kwasu siarkowego, który powstaje już przy tworzeniu się barwnika atramentu. Witriol żelaza rzadko tylko dodawany był w ilościach stechiometrycznych. Nadmiar witriolu przechodził pod wpływem tlenu z powietrza w żelazo(III) i kwas siarkowy (por. reakcje wg Wunderlichta). Kwas najczęściej nie był neutralizowany przez zasadowe wypełniacze lub inne substancje towarzyszące w papierze lub w pergaminie (np. kredę) i w ten sposób wżer atramentowy mógł się już rozpoczynać. Kwas siarkowy nie jest lotny i proces niszczenia mógł trwać przez kilka setek lat. Wywołuje on najpierw oksydacyjno-hydrolityczną degradację barwnika atramentu, a następnie długotrwałą hydrolizę kolagenu w pergaminie i celulozy w papierze³⁴.

Jako alternatywną do opisanych przyczyn powstawania wżerów atramentowych wymieniano także ewentualną działalność mikroorganizmów. Między innymi Błank³⁵ wykazał niszczący wpływ grzybów rodzaju *Aspergillus* i *Penicilium* na teksty rękopiśmienne, a francuskie badaczki stwierdziły, że kwas galusowy rozkłada się pod wpływem czynników mikrobiologicznych niezależnie od tego, czy występuje w postaci wolnej, czy jest zawarty w substancjach garbujących lub w atramencie³⁶.

Wydaje się jednak, szczególnie w świetle omówionych dociekań, że udział mikroorganizmów w niszczeniu atramentów żelazowo-galusowych trudno wysuwać na plan pierwszy.

Ujawnianie wyblakłych tekstów

Spotyka się niekiedy teksty rękopiśmienne, w których nastąpił już tak znaczący rozkład atramentu połączony z zanikiem barwy, że ich odczytanie jest utrudnione lub nawet niemożliwe. W dostępnej literaturze brak dokładnego wyjaśnienia przyczyn tego zjawiska. Można przypuszczać, że wraz z upływem czasu możliwy jest rozkład kompleksu żelazowo-garbnikowego, połączony z jednoczesnym zanikiem, z niewiadomych powodów, uwolnionej taniny względnie kwasu galusowego.

31. Tamże oraz F. Heller, F. Mairinger, M. Schreiner, O. Wächter, op. cit.

32. F. Heller, F. Mairinger, M. Schreiner, O. Wächter, op. cit.

33. W. Sobucki, *Konserwacja wżerów atramentowych*, „Biuletyn Informacyjny KDS”, t. 5, 1994, s. 16–19; J. Ważyńska, *Zastosowanie wygotowywania rękopisów na papierze jako metody konserwacji wżerów atramentowych*, ASP, Warszawa 1995, mpis.

34. Ch.–H. Wunderlicht, op. cit.

35. M. G. Błank, *O zakriepieniu czernilnych tiekstow (w:) O sochranosti bumagi, proizwiedienii pieczati i rukopisiej*, Leningrad 1963, s. 87–90.

36. M. Darbour, S. Bonnassies, F. Flieder, op. cit.

Sposoby ujawniania wyblakłych tekstów można podzielić na fizyczne i chemiczne. W tych pierwszych wykorzystuje się różnicę w reemisji bądź absorpcji niewidzialnego promieniowania przez resztki atramentu i podłoże. Możliwe jest użycie wielu metod. Zdaniem Mairingera, dobre rezultaty odczytania starych, wyblakłych tekstów napisanych atramentem żelazowo-galuszowym uzyskuje się, wykonując zdjęcia bądź rejestrując techniką elektroniczną obraz uzyskany w odbitym świetle UV. Technikę tę należy zalecać także do odczytywania niewidocznych napisów wykonanych wszelkimi innymi sposobami, jeżeli tylko w składzie substancji użytej do pisania było żelazo lub inny pierwiastek metaliczny. Niekiedy dobre rezultaty daje także użycie miękkich promieni Roentgena, odpowiadających napięciu anodowemu 5 do 10 kV³⁷.

Chemiczne sposoby ujawniania pisma polegają na wykonaniu określonej reakcji chemicznej, w wyniku której uzyskuje się w miejscach liter nowe pismo, dające się odczytać względnie sfotografować. W literaturze spotyka się opisy wielu metod takiego postępowania. Niektóre z nich prowadzą do bardzo daleko idących zmian składu rekonstruowanego atramentu, tak że trudno je traktować jako metody konserwatorskie — zrezygnujemy tu więc z dokładnego ich przedstawiania. Należą do nich m.in.:

- działanie parami kwasu siarkocjanowodorowego (HSCN), które prowadzi do powstania w miejscach liter rodunku żelaza o kolorze czerwonym,
- działanie 8-hydroksychinonem — wytwarza pismo o kolorze szarzielonym,
- działanie siarczkiem amonu $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ — powstający FeS nadaje pismu kolor czarny³⁸.

Godne rozważania wydają się natomiast metody zmierzające do zrekonstruowania atramentu o składzie i kolorze zbliżonym do pierwotnego. Wykorzystuje się tu albo roztwór taniny chińskiej, albo roztwór kwasu galusowego.

Françoise Flieder opisuje metodę regeneracji atramentu w kąpeli. W tym celu zaleca przygotowanie roztworu roboczego przez rozpuszczenie 0,8 g kwasu galusowego w 100 ml alkoholu etylowego (80 ml 95% spirytusu etylowego i 20 ml wody). Karty z regenerowanym pismem są zanurzane w tym roztworze na

okres 5 min., a po wysuszeniu płukane przez 28 godzin w alkoholu etylowym. Zabieg kończy się trwającą 40 minut kąpielą w 2% alkoholowym roztworze wodorowęglanu wapnia³⁹.

Można sobie wyobrazić również inny sposób aplikowania roztworu garbników, możliwy jednak do wykonania przy niewielkich objętościach tekstów rękopiśmiennych (np. zapiski atramentowe na marginesach druków). Żmudne nanoszenie roztworu garbnika na ślad litery może dać pozytywny efekt. Należy jednak pamiętać, że jony żelaza zwykle obecne są także w podłożu papierowym i każdy błąd w dokładności naniesienia garbnika może być widoczny. Wydaje się poza tym, że przed zabiegiem papier powinien być bardzo dobrze zaklejony, a roztwór taniny bądź kwasu galusowego być może powinien zawierać pewien dodatek gumy arabskiej po to, by do minimum ograniczyć przenikanie garbników poza obszar litery. Trudno także wypowiadać się o stężeniu roztworów garbników, jakie w tym celu należy zastosować. Wydaje się, że należy je ustalić eksperymentalnie w każdym przypadku, traktując jako wyjściowe stężenie proponowane przez F. Fliedera (0,8 g na 100 ml etanolu)⁴⁰.

Wszystkie przedstawione tu sposoby wzmacniania pisma dotyczą atramentów żelazowo-galuszowych, a właściwie atramentów zawierających żelazo. W związku z tym przed przystąpieniem do jakichkolwiek prób trzeba się upewnić, czy atrament na pewno zawiera żelazo. W tym celu należy użyć jednego z kilku sposobów identyfikacji jonów Fe(III), zwykle stosowanych w analizie mikrokrystaloskopowej lub instrumentalnej⁴¹.

Odkwaszanie rękopisów

Kontrola odczynu zarówno podłoża papierowego, jak i atramentu, jest w świetle dotychczasowych rozważań nieodzowna. Z praktyki konserwatorskiej wynika, że zwykle zachodzi konieczność wykonania odkwaszenia. Jawi się ono jako zabieg trudny, wymagający uwzględnienia różnorodnych czynników. Zapewne z tych względów problemem odkwaszania rękopisów zajmowało się wielu autorów⁴².

Odkwaszanie rękopisów musi być wykonywane wyjątkowo starannie i uważnie, najlepiej z wytworzeniem

37. F. Mairinger, *Physikalische Methoden zur Sichtbarmachung Verblasster oder getilgter Tinten*, „Restaurator”, t. 5, 1981–1982, s. 45–56.

38. F. Flieder, op. cit.; M. de Pas, F. Flieder, op. cit.; M. Prohazka, M. Palacek, F. Martinek, *Procedures for making traces of iron gallotannate writing more perceptible*, „Restaurator”, t. 2, 3/4, 1978, s. 163–174; R. Talbot, F. Leclerc, F. Flieder, *Etude de la regeneration chimique des encres metallo-galliques* (w:) ICOM Committee for Conservation, *5th Triennale Meeting*, Zagreb 1978, s. 1–11.

39. F. Flieder, op. cit.

40. Tamże.

41. W. Griebenow, B. Werthman, D. Treu, K. Horn, S. Krause, *Zur Identifizierung von Tinten auf alten Handschriften*, „Maltechnik–Restaurator”, t. 89, 1983, s. 208–212.

42. M. G. Bielenkaja, T. W. Aleksiejewa, S. G. Tamarowa, *Wlijanie nieitralizacii kislotnosti na tiekst dokumenta* (w:) *Problema sochranosti dokumentalnych materialow*, Leningrad 1977, s. 52–60; Ch. Galfajan, *O diejstwiu sredniewiekowych czernil i krasok na rukopisnyje knigi*, „Soobszczenija”, t. 29, 1975, s. 62–71; M. Hey, *The deacidification and stabilisation of iron gall inks*, „Restaurator”, t. 5, 1981–1982, s. 24–44; A. Lienardy, P. van Damme, *Effect de la désacidification sur l'encre ferro-gallique*, „Studies in Conservation”, t. 36, 1991, s. 155–160.

rezerwy alkalicznej. Jest to konieczne również dlatego, że mechanizm powstawania zniszczeń w tekstach rękopiśmiennych trudno uznać za wyczerpująco poznany, a znaczący udział substancji kwaśnych w procesie powstawania wżerów atramentowych jest więcej niż prawdopodobny.

Odkwaszanie rękopisów sporządzonych przy użyciu atramentów żelazowo-galusowych może być niekiedy wykonane w środowisku wodnym, gdyż niektóre z nich znoszą dość dobrze ostrożne traktowanie wodą. Dotyczy to szczególnie tych, w których atrament ma kolor „rdzawy”. Jest wtedy szansa, że odkwaszenie będzie mogło być wykonane roztworem wodnym bez żadnych niepożądanych zmian. Należy wówczas zalecać zastosowanie do odkwaszenia wodorowęglanu magnezu $[Mg(HCO_3)_2]$, który przygotowuje się bezpośrednio przed użyciem, choćby w syfonie, tak jak opisał to H. Bansa⁴³. Wodorowęglan magnezu uważa się za bardziej bezpieczny, gdyż jego roztwory wykazują niskie pH w porównaniu z innymi środkami odkwaszającymi (poniżej 7) i nie zachodzi wtedy obawa rozjaśnienia atramentu. Właściwia rezerwa alkaliczna powstaje w kilka dni po odkwaszeniu, po przekształceniu się wodorowęglanu w węglan magnezu ($MgCO_3$). W przypadku użycia wody wapiennej lub innego środka o wyraźnie alkalicznym odczynie prawdopodobna jest zmiana wyglądu liter, sygnalizująca, że zachodzi reakcja z barwnikiem atramentu, w wyniku której uwalniają się związki żelaza nadające atramentowi kolor bardziej „rdzawy”⁴⁴.

Jeśli nie można zastosować środowiska wodnego, w polskich warunkach pozostaje do dyspozycji praktycznie tylko roztwór wodorotlenku baru $Ba(OH)_2$ w metanolu⁴⁵. Niestety zachodzi wtedy większe prawdopodobieństwo, że litery przybiorą kolor rdzawy. Z tych względów należy zalecać użycie roztworu o niezbyt wysokim stężeniu, w granicach 0,1–0,2%, a w razie potrzeby częściej powtarzać zabieg do skutku. Wydaje się też, że w przypadku zaobserwowania niekorzystnych zmian w atramencie raczej należy zrezygnować z uzyskania w papierze wysokiej rezerwy alkalicznej, doprowadzając jednak pH do poziomu powyżej 7.

Ponieważ roztwór $Ba(OH)_2$ w metanolu aplikowany jest zwykle przez spryskiwanie lub przy użyciu pędzla z jednej tylko strony, należy pamiętać, że do suszenia papier powinien być wykładany tą stroną do dołu. Wtedy rozpuszczalnik paruje przez cały obiekt, dzięki czemu wodorotlenek baru lepiej wnika w głąb podłoża.

Do odkwaszania rękopisów możliwe jest także użycie opracowanego przez Richarda D. Smitha węglanu metylomagnezowego⁴⁶, dostępnego w krajach zachodniej Europy w postaci płynnej oraz w aerozolu.

Ostatnio pojawiła się koncepcja wykorzystania w celu odkwaszania rękopisów procesu wymiany jonów⁴⁷. W zasadowym jonicie, nanoszonym na kartę w postaci pasty, kwasy zostają związane ulegając neutralizacji bez naruszenia pisma. Sugeruje się także, że użycie mieszaniny odpowiedniego anionitu i odpowiedniego kationitu pozwoliłoby nie tylko zneutralizować substancje kwaśne, ale także podczas tego samego zabiegu usunąć mogące migrować rozpuszczalne w wodzie jony żelaza czy miedzi. Niestety, na razie nie są znane wyniki prac, które by potwierdziły praktyczne znaczenie tej koncepcji.

Wrażliwość atramentów na inne chemikalia

Przy konserwacji tekstów rękopiśmiennych należy unikać stosowania wielu chemikaliów używanych niekiedy w trakcie konserwacji innych obiektów. Dotyczy to w pierwszej kolejności środków bielących, mogą one bowiem obniżać intensywność atramentów lub wręcz zniszczyć je całkowicie. Niektórzy autorzy, w przypadku zaistnienia potrzeby użycia takich środków, zalecają zabezpieczenie pisma (utrwalenie) przy pomocy żelatyny, pochodnych celulozowych, a nawet żywic akrylowych lub innych⁴⁸.

Inne atramenty czarne

W XIX w. nasiliły się próby uzyskania innych atramentów niż powszechnie dotychczas stosowane atramenty żelazowo-galusowe. Teza, że być może pewien wpływ na intensyfikację poszukiwań wywierała świadomość niszczonego papier działania niektórych odmian atramentów żelazowo-galusowych wydaje się przedwczesna. Raczej chodziło o to, że zawierający części nierozpuszczalne atrament żelazowo-galusowy utrudniał korzystanie z coraz doskonalszych piór. Z drugiej strony rozwój chemii, owocujący poznawaniem coraz to nowych substancji, podejmowanie takich prób umożliwiał. Kończyły się one zresztą różnymi rezultatami. Oto krótki opis trzech z nich:

Na początek przykład kompletnie nieudanego pomysłu. W 1832 r. Berzelius sporządził atrament z wyciągu z galasówek i z wanadanu amonu (NH_4VO_3). Był on niewrażliwy na działanie różnych środków chemicznych, alkaliów, kwasów, chloru i innych, ale

43. H. Bansa, *Akterungsbeständigkeit alter und moderner Papiere*, „Maltechnik-Restaur”, t. 83, 1977, s. 218–222.

44. M. G. Blank, op. cit.; A. Lienardy, P. van Damme, op. cit.

45. O. Wächter, op. cit.

46. M. Hey, op. cit.; O. Wächter, op. cit.

47. Ch.–H. Wunderlicht, op. cit.

48. M. G. Blank, op. cit.

49. K. Bogusławska, op. cit.

pod wpływem tlenu z powietrza zniknął bez pozostawiania śladów!⁴⁹

Bardziej udane próby przeprowadził Niemiec Runge, który w 1847 r. odkrył atrament kampešowy. Używał go, ogrzewając zawierający barwnik (hematosylinę) wyciąg z drewna kampešowego, z niewielką ilością chromianu potasu (K_2CrO_4). Uzyskany atrament posiadał głęboką, niebiesko–czarną barwę. Atrament ten przez pewien czas cieszył się uznaniem i był stosowany jednocześnie z atramentem żelazowo–galusowym.

Niewątpliwie najważniejszym jednak dokonaniem w tym okresie było opatentowanie przez Augusta Leonhardiego w 1856 r. w Dreźnie sposobu wyrobu atramentu alizarynowego⁵⁰. Był on w gruncie rzeczy odmianą atramentu żelazowo–galusowego, od którego różnił się dodatkiem kwasu indygosulfonowego. Obecność tego ostatniego zapobiegała utlenianiu Fe(II) do Fe(III), wskutek czego atrament podczas pisania nie był zawiesiną, lecz klarowną cieczą. Czarne pismo powstawało dopiero na papierze, po utlenieniu się pod wpływem tlenu z powietrza najpierw kwasu indygosulfonowego, a następnie jonów żelaza. By atrament był widoczny w momencie pisania, Leonhardi dodawał do niego zawierający alizarynę wyciąg z korzeni marzanny — stąd nazwa atramentu. Potem zamiast alizaryny dodawano inne barwniki, nazwa atrament alizarynowy już jednak pozostała.

Okolo 1860 r. pojawił się pierwszy atrament aniliny, a wkrótce i inne, przy wyrobie których korzystano z barwników syntetycznych dostarczanych już obficie przez przemysł chemiczny⁵¹.

Wybrane receptury sporządzania atramentów

1. Jeden z najstarszych znanych przepisów na atrament żelazowo–galusowy jest przytoczony w rozprawie Teofila, kapłana i zakonnika: *O sztukach rozmaitych ksiąg troje*, datowanej na XI lub najpóźniej XII w.⁵²:

„Chcąc zrobić atrament, natnij sobie drewek tarni w kwietniu lub maju, wprzód, nim wypuści kwiat albo liście, a zgromadziwszy je w wiązeczki zostaw je w cieniu przez dwa tygodnie, lub przez trzy do czterech, aby cokolwiek przeszły. Potem na pniaku z twardego drzewa, młotkiem również drewnianym objijaj też tarninę, aż z niej korę zupełnie odejmiesz, którą zaraz włóż do beczulki napelnionej wodą. Gdy tak dwie, trzy, aż do pięciu beczulek korą i wodą napelnisz, pozostaw je przez ośm dni, aż woda cały sok z kory wyciągnie. Następnie zlej tę wodę do garnka jak najczystsze lub do kociołka i poddawszy ognia, gotuj; podczas tego dorzucaj także owej kory do garnka, aby się reszta soku

w niej pozostała wygotowała; po zagotowaniu wyrzucisz ją, a innej znowu dorzucisz. Co skuteczniejszy, gotuj dalej wodę, aż do trzeciej części, którą przelej do mniejszego garnka i znowu gotuj tak długo, dopóki nie zczernieje i nie zacznie nabierać gęstości, przestrzegając, aby nic wody nie dolewać, oprócz tej, która już soku naciągnęła. Gdy spostrzeżesz, że się ciecz zagęszcza, dodaj trzecią część wina czystego, a zlawszy ją do nowych dwóch lub trzech garnków gotuj dopóty, aż ujrzysz na powierzchni powłokę na kształt blonki. Wtedy zdejmiesz te garnki z ognia i wystawisz je na słońce, aby się czarna ciecz od rudych mętów oczyściła. Weź potem torebki z pergaminu starannie zszyte i pęcherze i ponalewawszy w nie czystego atramentu, pozawieszaj na słońcu dla zupełnego wyschnięcia. Gdy już będzie suchy, weź z niego ile razy zechcesz i roztwórz winem nad węglami, a dodawszy trochę atramentu, pisz. Jesli się przez nieuwagę zdarzyło, iżby inkaust nie był dość czarnym, weź kawalek grubości palca, wetknij do ognia aby się rozżarzył i dorzuć go do atramentu”.

2. Przepis Johanna Alcheriusa z końca XIV w.⁵³:

„Zważ, że wykwinny i wypróbowany atrament musi powstać w taki oto sposób: Weź trzy uncje galasówek, których dobrą jakość poznaje się po tym, że są drobno pomarszczone. Weź także gumę arabską, która jest dobra, gdy jest jasna i przejrzysta i łatwo się kruszy i nieco więcej kosztuje. Następnie weź trzy i pół uncji rzymskiego wiotriolu, który jest dobry gdy ma barwę błękitno–niebieską, jest twardy i gruby, jak gruba sól. Potem weź cztery funty (z 12 uncji zrobić jeden funt) czystej wody deszczowej albo deszczówki zbieranej w cysternie, która jest lepsza od wody studziennej albo źródlanej albo rzecznej. I włóż to do metalowego naczynia albo nowej, szklanej fiołki, która nie była używana do żadnego innego celu, jest czysta i wolna od wszelkiego brudu i włóż do tej wody galasówki, grubo połamane, tak, że z każdej galasówki będzie cztery albo pięć części, i powinny się one gotować bez gumy i wiotriolu, aż wody ubędzie połowa. Teraz przecedź to przez tkaninę albo sito i wlej, bez resztek galasówek, do naczynia stojącego na ogniu i niech tak stoi, aż zacznie się gotować. Potem dodaje się pokruszoną i sproszkowaną gumę i powinno się jeszcze chwilę pogotować, aż guma się rozpuści. Gdy to uczynione, możesz zaraz dodać dwa funty najlepszego, najczystsze białego wina i mieszaj to jakiś czas, i natychmiast dodaj dobrze sproszkowany wiotriol i mieszaj jeszcze trochę, potem zdejmij naczynie z ognia i wymieszaj wszystko, żeby wiotriol połączył się dobrze z galasówkami i z gumą i z wodą. Gdy już wszystko po kolei uczynione, wystaw

50. G. Brannahl, M. Gramse, op. cit.; M. de Pas, F. Fliedler, op. cit.; H. Roselieb, op. cit.

51. M. de Pas, F. Fliedler, op. cit.

52. Teofila, kapłana i zakonnika: *O sztukach rozmaitych ksiąg troje*, tłum. T. Zebrowski, Kraków 1880, s. 41–42.

53. Wg: Ch.–H. Wunderlicht, op. cit. s. 419, cyt. fragm. w tłum. J. Ważyńskiej.

naczynie z tym atramentem na powietrze przy dobrej pogodzie i może stać całą noc, żeby ciepła pogoda dała mu świetlistość i czarną barwę. I gdy jest zrobiony przy dobrej pogodzie jest cenniejszy i piękniejszy. A potem precedź go przez sito i przechowuj aż do użycia”.

3. Recepty na średniowieczny atrament ormiański⁵⁴:

„Weź 1 część zielonych galasówek, podziel je na trzy części, włóż do naczynia i zalej 2–3 częściami wody i pozostaw na 3 dni. Następnie włóż do tego roztworu 3 albo 4 sztuki białej blaszki (podkówki) i pozostaw na 2 lub 4 dni. Potem przelej do drugiego naczynia i gotuj tak długo, by z trzech części roztworu pozostała jedna. Odstaw naczynie z ognia, nalej do roztworu pół części octu i 1,5 części siarczanu żelaza. Zamieszaj łyżką i pozostaw aż ostygnie. Weź grubą szmatę i precedź przez nią. Otrzymasz bardzo dobry atrament”.

„Weź funt galasówek koloru zielono–czarnego i zalej do połowy garnka winnym octem. Pozostaw na jedną noc a potem dodaj 1,5 kubka wody deszczowej i 4 gramy siarczanu żelaza, postaw garnek na ogniu i pogotuj przez pół godziny, potem dodaj 6 g ałyczy, 1 g rozdrobnionej gumy słuźowej, dobrze przemieszaj, precedź przez grubą szmatę i schowaj. Gdy będziesz potrzebował, weź i używaj”.

4. Atrament czarny, pocz. XVIII w.⁵⁵:

- „— 10 części galsówek, grubo pokruszonych,
- 6 części „kupfferwasser” lub witriolu,
- 4 części gumy arabskiej,
- 2 części alunu.

Po umieszczeniu wszystkich składników w naczyniu dodać kufel dobrego, białego wina i pozostawić na 14 dni w ciepłym miejscu (lub na słońcu)”.

5. Atrament galasowy, koniec XIX w.⁵⁶:

„Atrament galasowy otrzymuje się przez wytrawienie 5 kg galasu aleppo sproszkowanego, 25 l wody z dodatkiem 5 l octu. Wytraw pozostawia się przez 6 dni, a po odcedzeniu rozpuszcza w nim 800 gram siarczanu tlenku żelaza (koperwasu żelaznego). Roztwór zrazu bładny przez stanie na powietrzu powoli ciemnieje, a gdy nabierze dostatecznej czarności zlewa się go z nad utworzonego osadu, zagęszcza dodatkiem 1/2 kg gumy arabskiej w 2 l wody oraz dodaje 10 gram kwasu karbolowego lub 1 gram siarczanu chininy jako środków chroniących od spleśnienia”.

6. Atrament kampseszowy, koniec XIX w.⁵⁷:

„Rozpuszcza się 30 kg ekstraktu kampseszowego w 400 litrach wody miękkiej na gorąco. Po odstaniu przez 48 godz., zlewa się czysty płyn z nad ciemnobrunatnego osadu, dodaje 10 kg alunu amoniakalnego drobno sproszkowanego, a po zupełnym rozpuszczeniu dolewa się powoli roztwór 1 kg dwuchromianu potasu w 25 kg wody, ciggle cały płyn mieszając. Osobno przygotowuje się roztwór 1 i 1/2 kg siarczanu tlenku żelaza i 8 kg kwasu siarczanego 30° Baumego w 25 litrach wody, wlewa odrazu do poprzedniej mieszaniny i cały płyn długo i dokładnie się przerabia. Po kilkudniowym odstaniu zlany czarnoczerwony płyn zagęszcza się dodatkiem 5 kg gumy arabskiej w 40 litrach wody i chroni od spleśnienia dodatkiem 1/4 kg chlorku rtęci lub 10 gram siarczanu chininy”.

7. Atrament alizarynowy, XX w.⁵⁸:

„Skład: 40 cz. galasówek, 15 cz. octanu żelazawego, 5 cz. indygokarminu, 10 cz. gumy arabskiej, 10 cz. octu drzewnego, 100 cz. wody, 1 cz. roztworu indygokarminu.

Zmielone galasówki oblewa się 5 częściami octu i dolewa tyle wody, ażeby pokryła galasówki. Galasówki mokną przez tydzień. Do drugiej beczki nalewa się ocet drzewny 6° Bé, sypie do niej większą ilość starego żelaza i pozostawia na 1 tydzień. Żelazo rozpuszczając się w kwasie octowym, daje sól żelazawą kwasu octowego (octan żelazawy). W celu otrzymania atramentu do octowego roztworu kwasów garbnikowych dolewa się 5 części octu, 60 cz. wody i wolno, mieszając energicznie płyn w beczce, dodaje roztwór octanu żelazawego, bacząc ażeby płyn nie ciemniał raptownie i nie wydzielał ciemnego osadu garbników soli żelaza. W razie pojawienia się ciemnego zabarwienia należy dodać pewną ilość octu w celu rozpuszczenia osadu soli żelaznych. Po dodaniu całej przepisanej ilości octanu żelazawego dodaje się do otrzymanego atramentu składniki pozostałe, rozpuszczone w 40 cz. wody”.

8. Atrament z jagód jałowca, XX w.⁵⁹:

„Do soku ze 100 części jagód jałowca dodać 5 części octu drzewnego. Osobno rozpuścić 5 części koperwasu żelaznego i 2 części alunu glinowego w 20 częściach wody i roztwór dodać do wyciśniętego soku. Atrament gotowy od razu”.

54. Wg: Ch. Galfajan, op. cit. s. 63.

55. J. C. Lochner, op. cit. s. 220.

56. Encyklopedia techniczna..., op. cit., s. 45.

57. Tamże.

58. B. Guthke, Wyrób atramentów (tuszów, taśm kopiowych itd.), Łódź–Warszawa 1919, s. 35.

59. Tamże, s. 37.

On Ferric-gallotanic Inks

The article presents the current state of knowledge about ferric-gallotanic inks, found on manuscripts which are at the moment treated in assorted conservatory workshop. The author discusses the ways of obtaining such types of ink and draws particular attention to dependence between the state of the manuscripts and the composition of the ink.

The article examines research aiming at the establishment of the construction of the black pigment in the inks in question as well as the reasons why with time it changes and often resembles rust.

The main cause of the unsatisfactory state of a considerable of the manuscripts is the appearance of changes known as ink penetration. Some of the authors connect this phenomenon with the excessive contents of iron in the ink. The study presents a method, introduced in Vienna, for removing this excess by treating the manuscripts with water.

The author also deals with problems connected with the de-acidification of the manuscripts and the ways of deciphering faded texts.

The study has been supplemented with select recipes were used in the past for making ink.