

Jelena Duh

Stabilizacija željezno-galne tinte fitatnim postupkom

Jelena Duh
Odjel Zaštita i pohrana
Nacionalna i sveučilišna knjižnica u Zagrebu
jduh@nsk.hr

Stručni rad / Professional paper

Primljen / Received: 9. 6. 2021.

UDK: 025.85:09:686

DOI: <https://doi.org/10.17018/portal.2021.11>

SAŽETAK: Nizozemski je institut za kulturnu baštinu sredinom devedesetih godina prošlog stoljeća predstavio stabilizaciju željezno-galne tinte fitatnim postupkom kao konzervatorsku metodu usporavanja degradacijskih procesa na rukopisima te je od tada ona dobro istražena različitim znanstvenim metodama. Trenutno se smatra najučinkovitijom i prihvaćenom metodom zaštite rukopisa pisanih ovim tintama, ali zbog invazivnosti tretmana, često nije prvi odabir mnogih konzervatora-restauratora. U ovom su radu prikazana dosadašnja saznanja o degradacijskim procesima papirne podloge uzrokovanih željezno-galnom tintom, teorijske i praktične pretpostavke za fitatni postupak, učinkovitost metode, kao i njezini nedostaci, kritički predstavljeni na primjerima triju rukopisa čije se konzerviranje-restauriranje izvodilo na Odjelu Zaštite i pohrane Nacionalne i sveučilišne knjižnice u Zagrebu.

KLJUČNE RIJEČI: fitatni postupak, kalcijev bikarbonat, kalcijev fitat, konzerviranje-restauriranje, papir, rukopis, stabilizacija, željezno-galna tinta

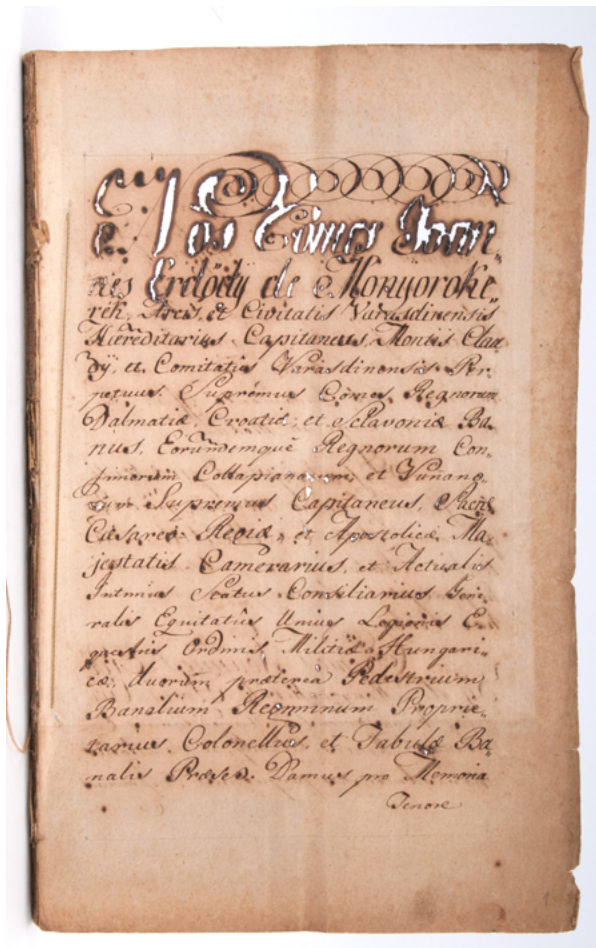
Željezno-galna tinta

Željezno-galna tinta¹ pisaca je tinta, koja se gotovo isključivo koristila na području Europe i Bliskog istoka od ranog srednjeg vijeka pa sve do 19. stoljeća. Željezno-galnom tintom pisali su i stvarali svoja djela neki od najpoznatijih svjetskih umjetnika poput Johanna Sebastiana Bacha, Leonarda da Vincija i Rembrandta van Rijna. Iako se njena upotreba nastavila i u 20. stoljeću, pojavom velikog broja umjetno sintetiziranih bojila, pigmenata i tinti, željezno-galna tinta gubi poziciju kakvu je imala ranijih stoljeća.

Problem korozije željezno-galne tinte je već jako dugo poznat te je višekratno opisivana,² ali se ozbiljan napredak

u shvaćanju mehanizama procesa korozije pisacih tinti događa tek u zadnja tri desetljeća.³ Glavni je razlog tomu izrazito kompleksan degradacijski proces, čije razumijevanje zahtijeva interdisciplinarni pristup, pa stoga ni njegovo shvaćanje ni potencijalna rješenja ne mogu biti jednostavna.

Kemija željezno-galnih tinti iznimno je složena, ponajprije zbog visoke reaktivnosti željeza u njezinom sastavu. Neke od kemijskih reakcija, u koje stupa željezo iz željezno-galnih tinti, precipitacija su tanina,⁴ kelacija s polisaharidima, te redukcijske reakcije s galnom kiselinom i oksidacija atmosferilijama.⁵ Iako željezno-galne



1. Oštećenja i nedostajući dijelovi papira na primjeru rukopisa iz 1800. godine (Fotoarhiv NSK, snimka: S. Hrelja, 2020.)
Damage and missing pieces of paper on a manuscript of 1800 (NSK, Photo Archive, S. Hrelja, 2020)

tinte ne stupaju u izravne kemijske reakcije s papirnom podlogom, posljedica njihove reaktivnosti su degradacijski procesi celuloze iz papira. Uslijed starenja željezno-galnih tinti, istovremeno se događaju dvije kemijske reakcije – hidroliza i oksidacija celuloze, koje se očituju u tamnjenju okolnog papira i znatnom smanjenju mehaničkih svojstava papirne podloge (sl. 1).⁶

Hidroliza celuloze potaknuta je kiselošću same tinte (svježa željezno-galna tinta ima pH između 2 i 3, a stajanjem pH može pasti i ispod 2).⁷ Kiselost tinte potječe od prisutnosti galne kiseline, ali i Fe^{2+} i Fe^{3+} iona koji se u tinti kemijski ponašaju kao kiseline. Oksidacija celuloze, s druge strane, nastupa zbog nusprodukta hidrolize zajedno s već prisutnim kisikom iz zraka. Prisutnost veće koncentracije Fe^{2+} iona potiču tzv. Fentonove reakcije,⁸ koje postojeće perokside u tinti transformiraju u iznimno reaktivne hidroksilne radikale ($\text{HO}\cdot$), koji pak s celulozom stupaju u cikličku reakciju samooksidacije. Ipak, rezultati istraživanja upućuju kako oksidacija celuloze nema dominantnu ulogu u degradaciji papira izazvanoj željezno-galnom tintom jer se Fentonove reakcije otežano

odvijaju u kiselom okruženju.⁹ Posljedica je opisanih degradacijskih mehanizama depolimerizacija celuloze. Papir postaje krt, gubi fleksibilnost, tamni, te na kraju puca i u potpunosti se dezintegrira (sl. 2).

Postoji velik broj parametara koji utječu na ove procese. Kvaliteta samog papira, na kojem se nalazi željezno-galna tinta, ključna je za brzinu i opseg opisanih degradacijskih procesa. Ručno rađeni krpeni papir znatno će sporije propadati od onog industrijske izrade. Impregnacija papira također ima znatan utjecaj na degradacijske procese uzrokovane reaktivnim metalnim ionima. Naime, papir impregniran želatinom izolira celulozu iz papira od željeza iz tinte te na taj način štiti papir od negativnih utjecaja tinte.¹⁰

Od velike je važnosti i relativna vlažnost zraka u okolini u kojoj se rukopis čuva. Povišena vlaga ili fluktuacija relativne vlage iz okoline znatno doprinose degradacijskim procesima u papiru. Osim što u reaktivni sustav tinte na papiru dovode vodu potrebnu za pokretanje procesa hidrolize, utječu i na impregnaciju papira slabeći njezinu izolacijsku ulogu, pa i najkvalitetniji papiri impregnirani želatinom, uslijed povišene vlage, počinju propuštati migraciju željeznih iona u strukturu papira.¹¹

Iako se smatra da će samo čuvanje rukopisa u adekvatnoj zaštitnoj ambalaži te u kontroliranim kriptoklimatskim uvjetima, doprinijeti znatnom usporavanju korozivnog raspada tinte,¹² a time i depolimerizacije celuloze u papiru, zbog prevelikog broja elemenata koji utječu na ove procese,¹³ postoje primjeri koji ne podliježu ovom predloženom pravilu. U konačnici, ne postoji druga mogućnost nego sagledati svaki rukopis kao konzervatorski slučaj za sebe.

Metode konzerviranja rukopisa pisanih željezno-galnom tintom

Zbog dvojakog degradacijskog kemijskog procesa koji se događa pri starenju rukopisa pisanih željezno-galnom tintom na papiru, idealan konzervatorski tretman uključuje inhibitore za oba procesa. Za uklanjanje uzroka hidrolize celuloze, nužno je iz papira ukloniti kisele produkte raspada tinte i papira, kao i slobodne (nevezane) ione tranzitnih metala. Antioksidanti su pak nužni kao sastavni dio idealnog konzervatorskog zahvata kako bi se zaustavio proces oksidativnog raspada celuloze. Ukoliko konzervatorski tretman sadrži samo jednu od ovih komponenti, dugoročni će učinak biti umanjen, te će se otvoriti mogućnost većeg broja neželjenih nuspojava takvog zahvata.¹⁴ Istraživanja sugeriraju kako tretiranje rukopisa pisanih željezno-galnom tintom samo neutralizacijskim ili samo kelacijskim (antioksidacijskim) postupcima, dugoročno ne štiti papir od degradacijskih reakcija. Nakon ciklusa umjetnog starenja, jednakovrijednog proteku 70 godina, mehanička svojstva papira ispisanog željezno-galnom tintom, nisu nimalo poboljšana.¹⁵ Jedini tretman, koji je



2. Mikropukotine na tinti iz 16. stoljeća pri uvećanju x 230 (Fotoarhiv NSK, snimka: J. Duh, 2016.)
Microcracks on ink from the 16th century, x 230 magnification (NSK Photo Archive, J. Duh, 2016)

i nakon umjetnog starenja pokazivao poboljšanje mehaničkih svojstava papira (u odnosu na stanje prije tretmana), onaj je koji je uključivao kelacijsku i neutralizacijsku fazu – fitatni postupak.¹⁶

Fitatni postupak

Stabilizacija željezno-galne tinte fitatnim postupkom trenutno se smatra najučinkovitijom i opće prihvaćenom metodom zaštite rukopisa pisanih ovom tintom.¹⁷ Postupak se sastoji od kompleksiranja/keletiranja Fe^{2+} iona u vodotopive Fe^{3+} ione, koji se, zatim, daljnjim postupkom neutralizacije ispiru iz papira. Uspješnost ove metode ima i svoja ograničenja. Ovaj je postupak izvediv isključivo na rukopisima kod kojih ni jedan njegov dio ili komponenta nisu topivi u vodi, etanolu ili 2-propanolu. Sam je proces spor i dugotrajan,¹⁸ moguće ga je izvoditi samo list po list te, kao takav, nije primjenljiv na uvezane rukopisne knjige.¹⁹ Zbog nemalog broja mogućih neželjenih posljedica, kao i svoje visoke invazivnosti, preporučuje se ovaj postupak provoditi u slučajevima u kojima je takva intervencija krajnje nužna. Redovni postupci preventivnog konzerviranja, koji najčešće uključuju kontrolirane kriptoklimatske uvjete, zaštitnu ambalažu, pravilnu pohranu, izlaganje i rukovanje, u većini slučajeva pružaju zadovoljavajuću razinu zaštite te znatno usporavaju neželjene promjene uslijed korozivnog raspada tinte i papirne podloge.

Izvoran recept za fitatni postupak objavio je Johan Gerrit Neevel iz Nizozemskog instituta za kulturnu baštinu 1995. godine²⁰ te se od tad redovito i opsežno znanstveno ispituje učinkovitost ove metode, kao i njezine nuspojave.²¹ Na temelju vrlo povoljnih rezultata početnih istraživanja, mnogi su laboratoriji za konzerviranje-restauriranje građe na papiru u Europi počeli primjenjivati ovu konzervatorsku metodu. Tako danas imamo velik broj rukopisa koji su prije 20 i više godina restaurirani ovom metodom, a započela su i istraživanja učinkovitosti metode na originalnim rukopisima nakon prirodnog

starenja. Sve upućuje na to da je učinkovitost, koja je dotad pretpostavljena istraživanjem uzoraka koji su potom umjetno starenj, jako blizu onog što se zaista događa s izvornim restauriranim rukopisima kroz vrijeme.²²

PRIPRAVA POTREBNIH KEMIKALIJA

Za dobivanje stabilizacijske otopine, spoju kalcijevog karbonata i fitične kiseline dodaje se destilirana voda te se otopini, dodavanjem amonijaka, regulira pH. Budući da je pH fitične kiseline oko 3, nužno je podignuti pH stabilizacijske otopine kako ne bi bila štetna za papir. S druge strane, ukoliko je pH previsok, fitat u potpunosti gubi kelacijski kapacitet. Idealno je koristiti otopinu kojoj je pH vrijednost oko 5,8 – 6,2. Budući da svi kelatni agensi imaju ograničeni kelacijski kapacitet, pripravljenu otopinu nije moguće koristiti višekratno, već je za svaki arak koji se stabilizira, potrebno napraviti svježu otopinu.

PRIPREMA RUKOPISA / PREDTRETMANI

Izvoran recept za stabilizaciju željezno-galne tinte osmišljen je tako da mu ne treba prethoditi bilo koja vrsta predtretmana²³ (poput mokrog uklanjanja nečistoća), iako je čest slučaj da se predtretmani rade zbog povećavanja ukupne uspješnosti konzervatorsko-restauratorskog zahvata. Kako su rukopisi često u tako krhkom i nestabilnom stanju da bi izloženost potencijalnom gubitku izvornog materijala, uslijed opetovanog potapanja lista u različite otopine, bila prevelika, adekvatna razina uklanjanja vodotopivih produkata raspada tinte i celuloze iz papira može se ostvariti uranjanjem samo u stabilizacijsku, a zatim u neutralizacijsku otopinu (bez prethodnog uranjanja u vodu ili neku drugu vodenu otopinu).

URANJANJE U STABILIZACIJSKU I NEUTRALIZACIJSKU OTOPINU

List ili arak se uranja u otopinu kalcijevog-amonijevog-fitata na 20 minuta, a zatim, na još 20 minuta, u neutralizacijsku otopinu kalcijeva bikarbonata. Zbog potpore krhkim rukopisima te zbog lakšeg rukovanja, preporučuje se uranjanje s čvrstom podlogom, poput ploče pleksiglasa ili metalne mrežice (sl. 3).

Ako je riječ o predmetu s više listova, prvi je list iz cjeline, po izvedenoj stabilizaciji i neutralizaciji, uputno osušiti, najbolje pod lakim teretom, kako bi se uspješnost uklanjanja neželjenih željeznih iona potvrdila. Nije preporučljivo testiranje mokrog ili vlažnog rukopisa indikatorskim trakicama za Fe^{2+} ione,²⁴ zato što, zbog reziduuma, može dovesti do lažno pozitivnog rezultata. Ako test indikatorskim trakicama ne pokazuje prisutnost Fe^{2+} iona, provedeni se postupak smatra uspješnim te se ovisno o potrebi, može pristupiti ojačavanju i ručnoj restauraciji lista. Ako test indikatorskim trakicama za Fe^{2+} ione i dalje pokazuje njihovu prisutnost, postupak je potrebno ponoviti. Ako je pak riječ o rukopisu od više listova, moguće je u budućim postupcima udvostručiti



3. Premještanje araka iz stabilizacijske u neutralizacijsku otopinu pomoću metalne mrežice (Fotoarhiv NSK, snimka: S. Hrelja, 2018.)
Moving sheets from the stabilizing to the neutralizing solution using a metal mesh (NSK Photo Archive, S. Hrelja, 2018)



4. Predmočenje prskanjem na primjeru rukopisa iz 18. stoljeća (Fotoarhiv NSK, snimka: S. Hrelja, 2018.)
Spray-wetting an 18th-century manuscript (NSK Photo Archive, S. Hrelja, 2018)

količinu stabilizacijske otopine po listu kako bi se zadržalo vrijeme trajanja tretmana od 20 minuta, a podigao kelacijski kapacitet otopine. Neutralizacijsku otopinu nije potrebno udvostručavati.

MODIFIKACIJE FITATNOG POSTUPKA

Kako bi se dodatno smanjile potencijalne neželjene nuspojave zahvata, ali i omogućila veća obuhvatnost rukopisa prikladnih za ovu metodu konzerviranja, razvili su se s vremenom razni dodaci, poboljšanja i modifikacije originalne metode fitatnog postupka. Tako je danas u praksu ušlo predmočenje lista prije uranjanja u otopinu kalcijevog fitata etanolom ili 2-propanolom da bi se smanjila površinska napetost papira te općenito smanjila znatna razlika u močivosti i hidrofilitnosti/hidrofobnosti između dijelova lista koji su ispisani tintom i onih neispisanih (sl. 4).²⁵

Kako su dijelovi papira s korodiranom tintom izrazito hidrofobni i vrlo teško upijaju vlagu, s obzirom na to da je na tim mjestima došlo do izrazite depolimerizacije celuloze, a dijelovi papira nezahvaćeni korozijom izrazito hidrofilni, bez smanjivanja površinske napetosti dolazi do velikog stresa materijala na granici hidrofobnog i hidrofilitnog dijela. U takvim su slučajevima moguća znatna oštećenja lista, pucanje, pa i kompletno odvajanje ispisanog dijela papira od ostatka lista u trenutku uranjanja, odnosno kontakta rukopisa s vodom.

Iz istog se razloga nakon neutralizacije preporučuje tretman predsušenja istim organskim otapalom, s obzirom na to da se u tom slučaju događa obrnuti mehanički stres. Dijelovi ispisani tintom znatno brže otpuštaju vlagu i brže se suše od dijelova papira nezahvaćenog korozijom pa iznova postoji bojazan od istog stresa za materijal kao i kod močenja. Iz navedenog razloga nije uputno konzervirane rukopise sušiti u preši, već isključivo pod laganim teretom.²⁶ Sušenje na zraku također nije preporučljivo jer se list na taj način tijekom sušenja znatno jače deformira pa se tako također povećava mogućnost oštećenja.

Ove preporuke vrijede i ako se nakon *fitatnog postupka* rukopis klasično restaurira japanskim papirom, samo u tom slučaju predsušenje alkoholom nije potrebno jer ljepljivo koje se koristi za ojačanje listova vrši sličnu funkciju.

ETANOLOM MODIFICIRANI FITATNI POSTUPAK

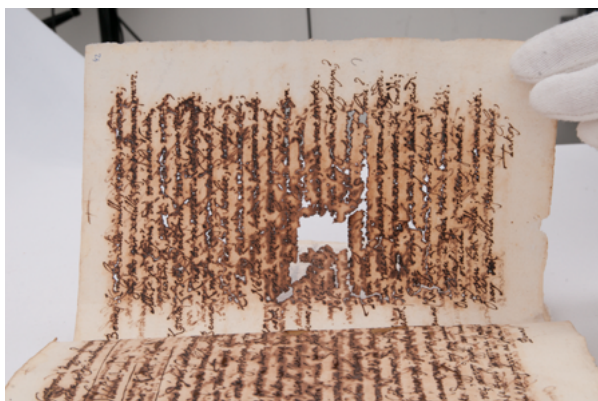
Ako je tinta ili neka od njenih komponenti vodotopiva, a stabilna u etanolu, moguće je izvesti etanolom modificirani fitatni postupak.²⁷ U ovom se slučaju, pripremljenom kalcijevom-amonijevom-fitatu, kao i kalcijevu bikarbonatu, dodaje etanol do maksimalnog volumnog omjera 1 : 1. U tom će slučaju vlakna papira znatno manje povećati obujam, vodotopivi će se dijelovi u znatno manjoj mjeri isprati tijekom tretmana, ali će i kapacitet otopine da keletira Fe²⁺ ione u vodotopive Fe³⁺ ione biti znatno smanjen.²⁸ Ovo se često u praksi kompenzira produljenim trajanjem, odnosno ponavljanjem tretmana u fitatnoj otopini.

OJAČAVANJE I RESTAURACIJA LISTOVA

Ukoliko stanje očuvanosti rukopisa dozvoljava, ojačanje i restauriranje listova uputno je raditi sa svježije pripremljenom, vodenom otopinom tehničke želatine. Optimalni se rezultati ojačavanja postižu s 1 – 2 %-tnom otopinom. Do istog volumnog omjera korištenog za etanolom modificirani fitatni postupak, moguće je dodati etanol i u vodenu otopinu želatine, a da ona pritom ne izgubi vezivna svojstva. Kao i u slučaju impregnacije papira želatinom, koja doprinosi sporijem propadanju rukopisa, istraživanja su pokazala pozitivne učinke na stabilnost rukopisa ako se želatina koristi za ojačavanje listova u sklopu konzervatorsko-restauratorskog postupka.²⁹

Konzerviranje rukopisa fitatnim postupkom na primjerima iz Nacionalne i sveučilišne knjižnice u Zagrebu

Na Odjelu Zaštite i pohrane Nacionalne i sveučilišne knjižnice u Zagrebu³⁰ po potrebi se konzerviraju rukopisi



5. Bartol Kašić, Sv. Venefrida, 1627. List rukopisa snimljen u protusvjetlu – vidljive sitne i veće pukotine te izmješteni dijelovi ispisanog teksta (Fotoarhiv NSK, snimka: S. Hrelja, 2016.)
Bartol Kašić, *St Venefrida*, 1627, manuscript sheet photographed in backlight: cracks, both small and large, and displaced parts of the written text are visible (NSK Photo Archive, S. Hrelja, 2016)



6. Detalj oštećenja rukopisa uzrokovanog željezno-galnom tintom (Fotoarhiv NSK, snimka: S. Hrelja, 2016.)
Detail of damage to a manuscript caused by iron-gall ink (NSK Photo Archive, S. Hrelja, 2016)

metodom stabilizacije željezno-galne tinte fitatnim postupkom, od kojih su za ovaj rad odabrana i opisana tri. Rukopisi su izabrani prema stanju očuvanosti i prikladnosti za tretman,³¹ a sva su tri rukopisa bila izrazito oštećena i u uznapredovanom stadiju oksidativnog i hidrolitičkog raspada papirne podloge uslijed korozije željezno-galne tinte. Procjena stanja očuvanosti izvršena je vizualnim pregledom, mikroskopiranjem te analizom stanja pod UV i IC zračenjem, te su ustanovljene promjene u papirnoj podlozi koje su zahtijevale konzervatorsko-restauratorsku intervenciju.

Budući da fitatni postupak trajno mijenja arheometrijski otisak željezno-galne tinte,³² svakako je uputno, prije zahvata stabilizacije, zabilježiti zatečeno njezino elementno stanje. Omjeri željeza i ostalih sporednih elemenata u tinti, kao i međuodnos s elementima u tragovima, govore o izvornom sastavu tinte, koja uz glavne sastojke može sadržavati i cijeli niz primjesa, te nadalje, mogu svjedočiti o načinu na koji tinta stari i raspada se, kao i odgovoriti na neka pitanja vezana uz stanje očuvanosti. Močenjem se u pravilu ispiru elementi u tragovima iz tinte, prisutnost S i K (iz vitriola, odnosno gumiarabike) se znatno smanjuje ili potpuno nestaje, dok se Ca znatno povećava (dijelom zbog kalcija iz kalcijevog-amonijevog-fitata, dijelom zbog neutralizacije u kalcijevom bikarbonatu zbog koje ostaje u papiru kao alkalna rezerva), a može se pojaviti ranije nedehtirani fosfor, kao neželjeni ostatak fitatnog postupka.³³

KONZERVATORSKO-RESTAURATORSKI RADOVI NA AUTOGRAFU BARTOLA KAŠIĆA IZ 1627. GODINE

Duhovnu tragediju u stihu, *Sv. Venefridu*, Bartol Kašić³⁴ napisao je 1627. godine te je ostala isključivo u rukopisu sve do 1938. godine, kada je prvi put objavljuje Franjo Fancev u dosta slobodnoj transkripciji. Kako je sam Kašić oslovljava, *VENEFRIDA TRAGEDIA Trionfo od cistochiae*

Bara Kassichia nije doživljavala prijepise, stoga je primjerak koji se u Zbirci rukopisa i starih knjiga NSK čuva pod signaturom R 5254, bio ujedno i jedini sve do 1991. godine, kada Darija Gabrić-Bagarić, u nakladi njemačkog Sveučilišta Bamberg, objavljuje cjelovito djelo s komentarima (sl. 5).³⁵

Prije početka konzervatorsko-restauratorskih radova, pristupilo se opsežnim istraživanjima. Izvedena su u protusvjetlu, pod uvećanjem te UV i IC zračenjem. Probe topivosti u vodi, etanolu i 2-propanolu napravljene su na tinti, žigovima i kemijskoj olovci kojom je izvedena naknadna folijacija.³⁶ Ispitana je prisutnost tranzitnih metalnih iona (željeznih i bakrenih), kiselost papira, te je uzorkovano za SEM/EDS analize radi identifikacije papira i tinte.³⁷

Snimak pod UV rasvjetom potvrdio je da je veliki dio papira zahvaćen nepovratnom degradacijom, dok je žučkasta fluorescencija također primjetna na mjestima tanjeg nanosa tinte. Neispisani su dijelovi papira odlično očuvani, što govori o dobroj kvaliteti papira pa se može pretpostaviti da su za ovakvu tešku oštećenost odgovorni uvjeti čuvanja i kvaliteta same tinte. Rezultati istraživanja upućivali su na poželjnost izvedbe konzervatorskog zahvata stabilizacije tinte, stoga se fitatni postupak pokazao najadekvatnijim. Budući da tinta nije bila topiva u vodi, etanol se koristio radi smanjenja površinske napetosti.

Stanje očuvanosti rukopisa nije dozvoljavalo mehaničko čišćenje (sl. 6), osim po marginama lista koje su djelomično očišćene bijelom akapad spužvicom. Zatim je izvedeno mokro čišćenje listova u 10 %-tnoj otopini etanola u vodi, uz predtretman 96 %-tnim etanolom. Listovi su potom sušeni u *Hollytexima* i filcevima, bez optezanja i uz predsušenje 96 %-tnim etanolom. Oba su predtretmana izvedena prskanjem. Indikatorske trakice su i nakon pranja pokazivale zamjetnu koncentraciju



7. Vraćanje izmještenih dijelova rukopisa na izvorno mjesto tijekom konzerviranja-restauriranja (Fotoarhiv NSK, snimka: J. Duh, 2016.)
Returning displaced parts of a manuscript to their original places (NSK Photo Archive, J. Duh, 2016)



8. Rukopis nakon konzervatorsko-restauratorskog zahvata (Fotoarhiv NSK, snimka: S. Hrelja, 2016.)
Manuscript after conservation (NSK Photo Archive, S. Hrelja, 2016)

Fe^{2+} iona pa je uslijedila stabilizacija željezno-galne tinte fitatnim postupkom za čije je potrebe korišten izvorni recept.

Nakon 20 minuta u otopini kalcijevog fitata, listovi su neutralizirani u otopini kalcijevog bikarbonata. Uzevši u obzir iznimno krhko stanje rukopisa, listovi nisu izlagani još jednom ciklusu sušenja, već su odmah nakon neutralizacije klasično ručno restaurirani japanskim papirima. Najoštećeniji arci nisu sušeni ni između tretmana pranja i stabilizacije.

Za restauraciju je korištena 2 %-tna otopina želatine u sol i gel stanju te japanski papiri raznih gramatura (sl. 7). Na području teksta korišteni su samo *Super Tengujo* (2 g/m²) i želatina u gel stanju, kako bi se ojačala struktura papira, a ujedno sačuvala visoka razina čitljivosti. Popune su izvedene samo na područjima bez teksta, želatinom u sol stanju te japanskim papirom *Kozu Shi* (natural, 23 g/m²).³⁸ (sl. 8)

KONZERVATORSKO-RESTAURATORSKI RADOVI NA PISMU ANDRIJE BAHUNEKA BALTAZARU A. KRČELIĆU IZ 1747. GODINE

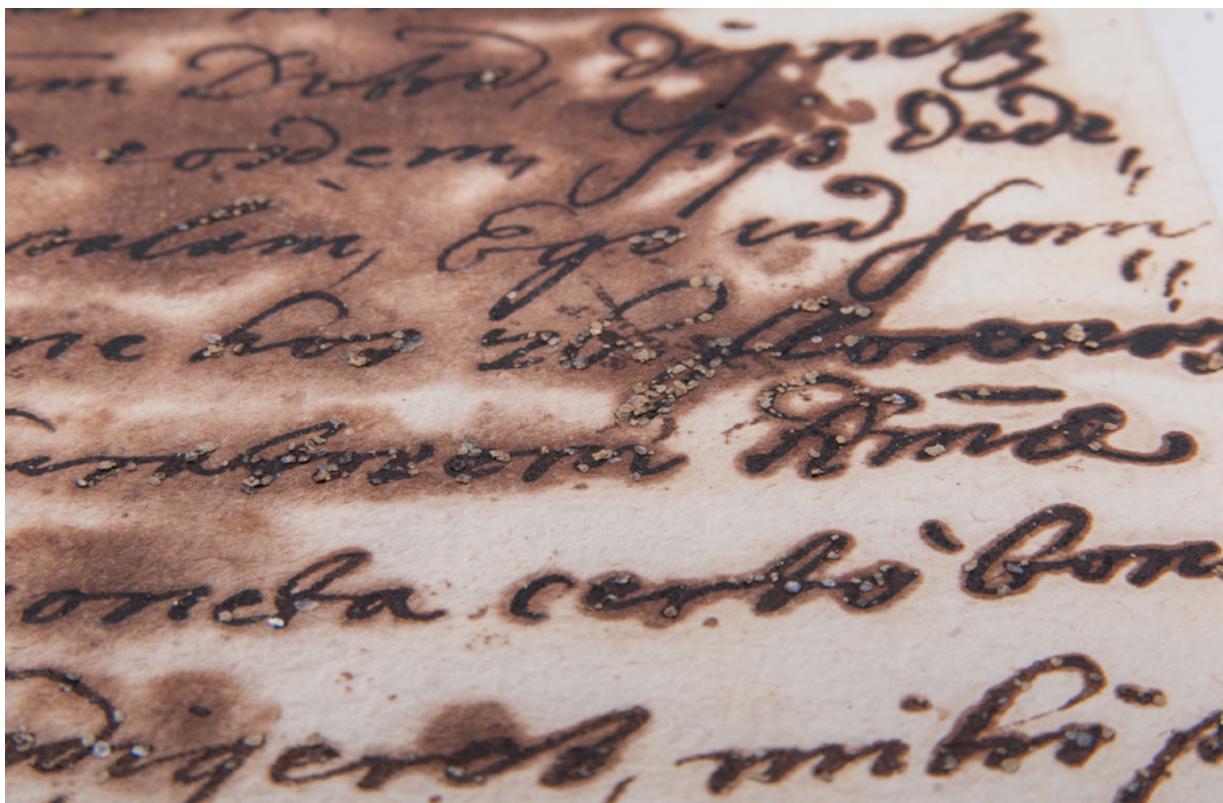
Cjelina okupljena u Zbirci rukopisa i starih knjiga NSK pod zajedničkom signaturom R 3673 sadrži tristotinjak pisama koje je Baltazar Adam Krčelić³⁹ izmijenio s velikim brojem uglednih suvremenika. Konzervatorsko-restauratorska istraživanja i radovi izvedeni su na dvolistu iz grupne signature R 3673 b, kolekcije pisama upućenih Baltazaru Adamu Krčeliću, koje je 1474. godine poslao Andrija Bahunek i koje se u cijeloj korespondenciji isticalo iznimno lošim stanjem i visokim stupnjem degradacije uslijed korozije željezno-galne tinte kojom je pisano (sl. 9). Osim što je papirni nosilac u velikom postotku u potpunosti degradirao, papir je na mjestima najdebljeg nanosa tinte popučao, a na površini tinte su pronađeni sedimenti (sl. 10).

Konzervatorsko-restauratorskim radovima prethodilo je istraživanje. Ispitivanja su izvedena pod svjetlosnim i elektronskim (SEM) mikroskopom, UV i IC zračenjem (sl. 11).⁴⁰ Konzervatorsko-restauratorski radovi započeli su mehaničkim čišćenjem rubova listova bijelom *akapad* spužvicom i istraživanjem porijekla sedimenta s površine tinte.⁴¹ XRF, FTIR⁴² i analize pod polarizacijskim mikroskopom potvrdile su kako je riječ o produktima raspada željezno-galne tinte iznimno slabe kvalitete,⁴³ a dio se mogao pripisati pijesku za sušenje (sl. 12).

Budući da su probe ispitivanja topivosti tinte pokazale djelomičnu topivost u vodi, ali ne i u etanolu, odlučeno je za početak tretirati dvolist mješavinama etanola i vode različitih omjera. Nakon kratkog uranjanja lista u 96 %-tni etanol (predmočenje), list je prvo tretiran 75 %-tnim etanolom, zatim 50 %-tnim, te na kraju 25 %-tnim. Nakon predušenja prskanjem lista 96 %-tnim etanolom, listovi



9. Pismo A. Bahuneka Baltazaru A. Krčeliću, 1747. Rukopis prije početka konzervatorsko-restauratorskih radova (Fotoarhiv NSK, snimka: D. Čižmek, 2014.)
Letter from A. Bahunek to Baltazar A. Krčelić, 1747, condition before conservation (NSK Photo Archive, D. Čižmek, 2014)

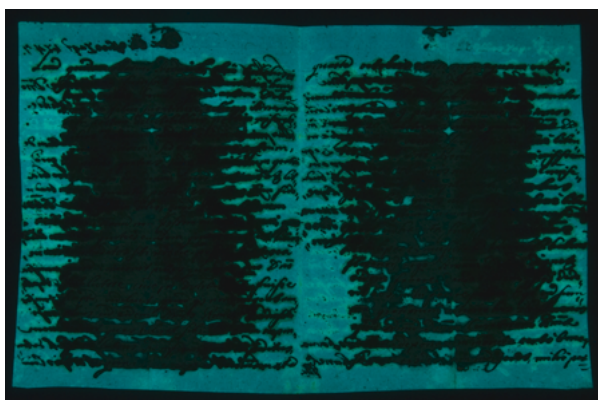


10. Sedimenti na površini tinte (Fotoarhiv NSK, snimka: S. Hrelja, 2016.)
Sediments on the ink's surface (NSK Photo Archive, S. Hrelja, 2016)

su sušeni pod laganim teretom između *Hollytexa* i vunenih filceva.

Ponovljeni test prisutnosti Fe^{2+} iona nije pokazivao njihovo značajnije smanjenje pa se konzervatorsko-restauratorski tretman nastavio stabilizacijom tinte. Željezno-galna tinta stabilizirana je etanolom modificiranim fitatnim postupkom, nakon čega je uslijedio etanolom modificirani postupak neutralizacije kalcijevim bikarbonatom. Etanol je dodan kalcijevom-amonijevom-fitatu,

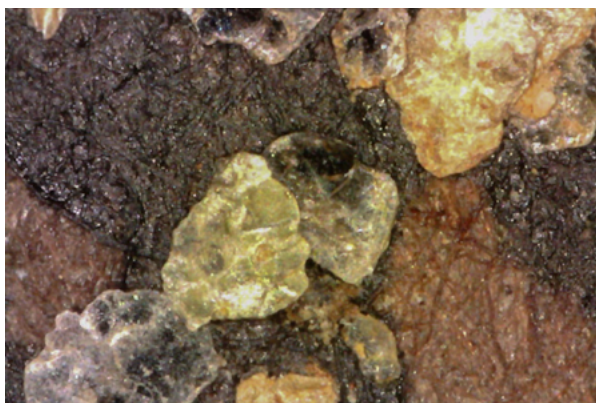
kao i kalcijevu bikarbonatu u volumnom omjeru 1 : 1. Zbog visokog udjela etanola, stoga i smanjenja efikasnosti fitatne otopine, uranjanje je produljeno sa standardnih 20 na 30 minuta. Nakon toga, dvolist je premješten u neutralizacijsku otopinu kalcijeva bikarbonata i etanola na 30 minuta te je naposljetku rukopis ojačan i klasično ručno restauriran 2 %-tnom otopinom želatine u vodi i japanskim papirima različite gramature. Rukopis je, naposljetku, opremljen zaštitnim ovitkom od beskiselnog papira te pohranjen u kontrolirane kriptoklimatske uvjete.



11. UVF snimak rukopisa prije početka konzervatorsko-restauratorskih radova (Fotoarhiv NSK, snimka: D. Čižmek, 2016.)
UV imaging of the manuscript before conservation (NSK Photo Archive, D. Čižmek, 2016)

Konzervatorsko-restauratorski radovi na knjizi *Herbario Nuovo Castorea Durantea* iz 1717. godine

Knjiga *Herbario Nuovo* znamenita liječnika i botaničara Castorea Durantea iz 16. st., u svojem zadnjem izdanju tiskana 1717. godine u Veneciji, dio je fonda Knjižnice Franjevačkoga samostana Majke od Milosti na Visovcu te je došla na Odjel Zaštite i pohrane NSK radi zaštitnoga snimanja i izvođenja nužnih konzervatorsko-restauratorskih radova⁴⁴ (sl. 13). Iako je riječ o tiskanoj knjizi, uznapredovali stupanj degradacije tinte kojima su u ovaj herbarij dopisivani pučki nazivi biljaka zahtijevao je prilagodbu u konzervatorsko-restauratorskim postupcima. Kroz knjigu je korišten veći broj različitih tinti koje su u različitim stupnjevima očuvanosti (sl. 14). Dio tinte nije pokazivao veću prisutnost željeznih iona ni pri preliminarnim istraživanjima, dok se kod nekih glavnina



12. Sedimenti na površini tinte pri uvećanju 230 x (Fotoarhiv NSK, snimka: J. Duh, 2016.)
Sediments on the ink's surface at x230 magnification (NSK Photo Archive, J. Duh, 2016)

reaktivnih metalnih iona isprala već pri prvom uranjanju o različite koncentracije otopina etanola u vodi. Kod onih tinti kojima je prisustvo željeznih iona dokazano i nakon ovog postupaka, odlučeno je stabilizirati ih fitatnim postupkom.

Budući da je korišten veći broj željezno-galnih tinti, uznapređovalost degradacije varirala je kroz knjižni blok. Na onima za koje se preliminarnim istraživanjima dalo pretpostaviti uznapređovali stupanj degradacije (sl. 15), napravljena je XRF analiza elementnog sastava.⁴⁵ Zbog prisutnosti željezno-galne tinte na gotovo svakom listu, a i zbog zahvaćenosti knjige djelovanjem mikroorganizama, listovi su najprije uranjani u 96 %-tni etanol (predmočenje), zatim u 50 %-tni etanol i na kraju u čistu vodu. Izdvojeno je 26 listova na kojima se nalazila tinta koju treba stabilizirati. Budući da ni tinta ni tinte žigova nisu bile topive u vodi, izveden je klasični fitatni postupak. Nakon 20 minuta u otopini kalcijevog fitata, listovi su neutralizirani u otopini kalcijevog bikarbonata.

Zbog visoke vodoupojnosti listova, kao i velikih dimenzionalnih oscilacija u odnosu na suho/mokro stanje papira, svi su listovi, nakon mokrih tretmana, sušeni bez optezanja između *Hollytexa* i vunjenih filceva te su nakon sušenja ručno restaurirani na suho japanskim papirima⁴⁶ i 4 %-tnim metil-hidroksietil celuloznim ljepilom. Korišteno ljepilo u ovom slučaju nije mogla biti želatina jer je knjiga, po dolasku u NSK, bila zahvaćena infekcijom mikroorganizama⁴⁷ te se nakon konzervatorsko-restauratorskih radova ne vraća u kontrolirane kriptoklimatske uvjete.

Svi dijelovi papira na kojima su se nalazile tinte, tijekom restauracije su dodatno ojačani japanskim papirom, bar sa stražnje strane, a u slučaju jače degradacije s obje strane lista. Za tinte u ranoj fazi raspada, kao i za slučajeve prekrivanja teksta, korišten je japanski papir *Super Tengujo* (2 g/m²), dok je za mjesta zahvaćena jačom degradacijom



13. Castore Durante, *Herbario Nuovo*, 1717. Knjiga prije početka konzervatorsko-restauratorskih radova (Fotoarhiv NSK, snimka: S. Hrelja, 2017.)
Castore Durante, *Herbario Nuovo*, 1717, condition before conservation (NSK Photo Archive, S. Hrelja, 2017)

korišten *Kizuki kozu* (različitih boja, ovisno o boji okolnog papira, 4 g/m²).⁴⁸

Zaključak

Cilj je ovoga rada kritički preispitati teorijske i praktične pretpostavke za korištenje fitatnog postupka u konzervatorsko-restauratorskom radu na rukopisima pisanim na papiru željezno-galnom tintom. Prikazana su provedena istraživanja te su izvedeni konzervatorsko-restauratorski postupci na izvornim rukopisima datiranim u 17. i 18. stoljeće. Ovakvim sveobuhvatnim pristupom konzervatorskom problemu željezno-galne tinte na papiru, utvrđena je višestruka korist fitatnog postupka u postizanju optimalne zaštite ove vrste pisane baštine.

Unatoč ograničenjima i rizicima od potencijalnih nuspojava, kako se radi o postupku koji uključuje močenje



14. UVF snimak s vidljivom podmaklom degradacijom papira na mjestu željezno-galne tinte (potpuna apsorpcija UV zračenja) (Fotoarhiv NSK, snimka: D. Čižmek, 2018.)
UV imaging with visible advanced paper degradation where the iron-gall ink was used (complete absorption of UV radiation) (NSK Photo Archive, D. Čižmek, 2018)



15. Detalj oštećenja papira i tinte (Fotoarhiv NSK, snimka: D. Čižmek, 2018.)
Detail of paper and ink damage (NSK Photo Archive, D. Čižmek, 2018)

papira, fitatni je postupak moćan alat za zaštitu najugroženijih rukopisa kojima, ako izostane intervencija, prijete potpuna degradacija i nestajanje. Stoga ga je poželjno inkorporirati u sveobuhvatnu zaštitu pisane baštine jer kompleksnost postupka onemogućava njegovu masovnu uporabu. Nužna je pretpostavka za postizanje najboljih rezultata utemeljenje konzervatorskih odluka na kvalitetnim konzervatorskim istraživanjima i odgovarajuće prilagođavanje tretmana svakom pojedinom rukopisu.

Bilješke

1. Općenito se željezno-galnom tintom drže one tinte koje kao primarne sastojke sadrže željezov (II) sulfat (željeznu rudaču, vitriol, željeznu sol), otopinu polifenola biljnog porijekla (najčešće taninska kiselina iz ekstrakta šišarki određenih vrsta hrastova drveta) te polisaharid u funkciji veziva (gumiarabika ili slična smola). Osnovnim sastojcima su se zatim mogli dodavati različiti aditivi kako bi se pospješile neke od karakteristika tinte. Tako se u povijesnim receptima mogu pronaći preporuke za dodavanje vina, piva, urina ili octa vodi pri ekstrahiranju djelatnih polifenola (taninska, galna i elaginska kiselina, polifenolne glukoze) iz šišarki, zatim kora od šipka, ljuski oraha ili raznih organskih i zemljanih pigmenata (indigo, umbra...) u već pripravljenu tintu i slično. KOLAR, STRLIČ, 2006, 39–42.

Važno je naglasiti da izvodenje ove vrste postupka po svim načelima konzervatorsko-restauratorske struke gubi smisao ako se građa nakon radova vraća u nepovoljne okolišne uvjete, te ako se izlaže ili se njome rukuje na neodgovarajući način. Tek kao dio sustavne i sveobuhvatne skrbi o pisanoj baštini, fitatni postupak ima svoju vrijednost. ■

2. Prvo objavljeno istraživanje stabilnosti željezno-galne tinte seže u 1765. godinu kada engleski kemičar William Lewis objavljuje svoj rad. KOLAR, STRLIČ, 2006, 9–10.

3. U Rotterdamu je u lipnju 1997. godine održana prva europska radionica o korozivnosti željezno-galne tinte. Na temelju zaključaka iznesenih na tom stručnom skupu, inicirano je pokretanje projekta InkCor (2002. – 2005.) koji je financirala Europska unija. Projekt je okupio vodeće stručnjake raznih profesija (kemičare, fizičare, konzervatore, arhiviste...) iz Nizozemske, Francuske, Slovenije i Njemačke te rezultirao znatnim doprinosom u razumijevanju degradacijskih procesa korozije tinti. KOLAR, STRLIČ, 2006, 9–10. Usp. VAN DER WINDT, 1997; <http://cordis.europa.eu>.

4. Percipitacija je odvajanje, odnosno taloženje krute faze iz tekuće u nestabilnim suspenzijama. Kod željezno-galne tinte, nakon povezivanja željezne soli (sulfata) s polifenolima iz tanina

tijekom proizvodnje, stajanjem tinte dolazi do njihovog ponovnog odvajanja pri čemu željezo precipitira (taloži se) u netopiv talog.

5. Redukcija Fe^{2+} u Fe^{3+} ione događa se pri samom spravljanju tinte. Nakon upotrebe i stajanja, uslijed raznih faktora iz okolišnih uvjeta, željezni ioni povratno oksidiraju ponovno u reaktivniji Fe^{2+} oblik.

6. Degradacija celuloze uslijed hidrolize i oksidacije je neminovni proces koji prati starenje papira neovisno o tinti kojom je po njemu pisano. Ipak, ove su reakcije u prisutnosti željezo-galne tinte znatno brže, agresivnije nastupaju zbog jake reaktivnosti željeza te predstavljaju znatan konzervatorski problem, s obzirom na to da je sam uzrok bržeg propadanja sastavan dio kulturnog dobra kojeg se želi zaštititi.

7. ROUCHON et al., 2011a.

8. Krajem 19. stoljeća prvi put H.J.H. Fenton objavljuje reakciju između Fe^{2+} iona i vodikovog peroksida koja rezultira vrlo jakim oksidansom. Zbog iznimne važnosti ove reakcije za biološke procese, istraživanja se, nakon Fentonovog pionirskog posla, nastavljaju i dovode do otkrića radikala kao kemijskog oblika molekule (s viškom slobodnog elektrona zbog kojeg su radikali tako jako reaktivni spojevi). KOLAR, STRLIČ, 2006, 173–174. Produkt prve razine Fentonove reakcije je hidroksilni radikal koji je jedan od najmoćnijih oksidansa u prirodi te neselektivno stupa u reakciju sa svakom molekulom u svojoj blizini koju je moguće oksidirati.

9. GIMAT et al., 2017.

10. KOLBE, 2004.

11. Usp. MARIN et al., 2015.

12. LIGTERINK et al., 2011.

13. Izvorni sastojci, način spravljanja, duljina stajanja / svježina tinte prije upotrebe, vrsta papira na kojem se koristi, debljina crta, način i duljina uporabe, uvjeti čuvanja,...

14. Usp. HOFFMANN et al., 2007; ROUCHON et al., 2012.

15. ROUCHON et al., 2011b.

16. REIßLAND, DE GROOT, 1999; HOFFMANN et al., 2007; ROUCHON et al., 2012.

17. MALEŠIĆ et al., 2014. Usp. NEEVEL, 1995; REIßLAND, SHEPER, FLEISCHER, 2007; POTTHAST, HENNINGS, BANIK, 2008; HENNIGES et al., 2008; ROUCHON et al., 2011b. Iako predstavljaju jednak konzervatorski problem kao i rukopisi, crteže željezo-galnom tintom ne preporučuje se tretirati fitatnim postupkom zbog mogućih promjena boje tinte nakon zahvata (ROUCHON et al., 2012).

18. Jedan je od većih problema pri konzerviranju-restauriranju knjižne građe, njena mnogobrojnost. Konzervatorsko-restauratorski zahvati na pojedinačnim jedinicama građe, iako važan dio zaštite pisane baštine, ne mogu zadovoljiti potrebe očuvanja kompletnog fonda u nekoj baštinskoj ustanovi. Stoga, iako je učinkovit, ovaj je postupak je u praksi moguće izvoditi samo na najugroženijoj građi.

19. Iako se posljednjih godina ubrzano razvijaju i istražuju sistemi upotrebe keletnih agensa u rigidnim polisaharidnim gelovima kako bi bili primjenjivi i u uvezanim jedinicama, dosadašnja istraživanja nisu dala odgovore na pitanja *tidelines* (demarkacijskih linija najčešće raspoznatljivih kao znatna koloristička

razlika između ruba mrlje i materijala na kojem se ona nalazi) i generalnog problema parcijalnog močenja/vlaženja papira koji neminovno ima za posljedicu ne samo nekontrolirane promjene u dimenzijama papirne podloge, već i nejednoliko starenje i propadanje lista. BANIK, BRÜCKLE, 2011, 420–431; BAZEMORE, 2017. **20.** NEEVEL, 1995.

21. Usp. REIßLAND, DE GROOT, 1999; REMAZEILLES et al., 2005; HENNIGES et al., 2008; ROUCHON et al. (2008.; 2011a; 2011b; 2011c); DUH et al., 2018.

22. MILLER, WHITBY, GARSIDE, 2017.

23. NEVEEL, 1995.

24. NEVEEL, REIßLAND, 2005.

25. DEKLE, HAUDE, 2008.

26. BANIK, BRÜCKLE, 2011, 404–414.

27. DEKLE, HAUDE, 2008.

28. TSE, GUILD, GOULD, 2012.

29. KOLBE, 2004; REMAZEILLES et al., 2005.

30. U daljnjem tekstu NSK.

31. Rukopisi su pisani tintama koje nisu topive u vodi i/ili alkoholu, imaju relativno mali ukupan broj listova i nisu uvezani ili je uvez oslabljen te ga također treba restaurirati.

32. Arheometrijski otisak željezo-galne tinte jedinstven je opis svake željezo-galne tinte, točno u trenutku kada je arheometrijski otisak izrađuje, a izražava se kroz relativni elementni omjer prisutnog željeza u tinti sa sporednim i elementima u tragovima, poput Cu, Zn, S, Mn, Otisak se najčešće izrađuje pomoću neke od metoda nedestruktivne spektroskopske analize, poput FTIR-a, XRF-a ili PIXE-a. Budući da se arheometrijski otisak znatno i nepovratno mijenja nakon konzervatorsko-restauratorskog postupka (već se samim pranjem u običnoj vodi, relativni omjeri željeza sa sumporom ili elementima u tragovima znatno pomiču u korist željeza), izvođenje mjerenja prije konzervatorsko-restauratorskog zahvata čini razboritu dokumentacijsku strategiju. HAHN, 2010. **33.** ROUCHON et al., 2008; WOLBERS, LAGALANTE, 2012; DUH et al., 2018.

34. Bartol Kašić (Pag 1575. – Rim 1650.) pisac i jezikoslovac. Autor prve tiskane hrvatske gramatike, rukopisnih rječnika hrvatskog jezika i prvog prijevoda Biblije na hrvatski jezik.

35. STOLAC, 1993.

36. Ispitivanjem topivosti tinte i žigova ustanovljeno je kako tinta nije topiva ni u jednom od navedenih medija, dok su žigovi i kemijska olovka kojom je izvedena naknadna folijacija, topivi u svima. Iz tog je razloga odlučeno naknadnu folijaciju kontrolirano otopiti u etanolu, izvesti novu grafitnom olovkom u donjem vanjskom uglu te napraviti dodatne probe fiksiranja tinte žigova kako bi se, ako daljnja istraživanja pokažu da je potrebno, mogli izvesti mokri konzervatorski postupci. Probe fiksiranja topivih žigova izvedene su u otopini Paraloida B72 u acetonu (5 %- i 2 0%-tna otopina) te ciklododekanom u spreju. Probe Paraloidom B72 nisu pokazale dobre rezultate, neovisno o koncentraciji otopine.

37. Elektronski mikroskop s EDS probom (energetsko-disperzivna rendgenska spektroskopija) spektroskopska je metoda istraživanja materijala kojom se, uz snimak elektronskog skeniranja površine uzorka, dobiva i nekvantitativan elementni sastav ispitivanog

materijala u obliku spektra. Budući da se ovom metodom ispituje uzorak u vakuumu, EDS ima znatno veću osjetljivost (širi raspon elementne detekcije) nego nedestruktivne metode korištene *in situ*. SEM/EDS analizom mikrouzoraka tinte i papira potvrđeno je kako je riječ o željezno-galnoj tinti te da je izgledno da se u njezinom izvornom sastavu nalazila gumiarabika (prisustvo Mg i K koji nisu dokazani u uzorcima neispisanog papira). SEM/EDS analize proveo je prof. dr. sc. Zdravko Schauerl s Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu.

38. Nakon konzervatorsko-restauratorskih radova na listovima, listovi su složeni u slogove i uvezani u meki pergamentni uvez bez upotrebe veziva. Izrađena je i zaštitna kutija po mjeri od arhivskog kartona presvučenog platnom te je rukopis vraćen u kontrolirane uvjete Zbirke. Konzervatorsko-restauratorske radove na uvezu te pripadajuću zaštitnu ambalažu izvela je Marina Strupar, viša restauratorica tehničarka.

39. Baltazar Adam Krčelić (1715. – 1778.), hrvatski povjesničar, teolog i pravnik, značajan je za Zbirku rukopisa i starih knjiga NSK jer je pred smrt, 1777. godine sve svoje knjige i rukopise darovao knjižnici Kraljevske akademije u Zagrebu, koja je temelj današnjoj Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici.

40. DUH, 2020.

41. Istraživanja pod mikroskopom pokazala su kako nije isključivo riječ o sedimentima na površini tinte (što se može očekivati od pijeska za sušenje), već su kristali dijelom inkorporirani u samu strukturu tinte te se mjestimično ne mogu ni potpuno razlučiti od nje. EDS, kao i XRF analize pokazale su primarno željezni sastav sedimenata s visokim udjelom sumpora, što upućuje na rezultate ranijih istraživanja kristala na tintama koji se ne mogu pripisati pijesku za sušenje (LA CAMERA, 2007.). FTIR analize su također potvrdile kako se dio sedimenata može povezati s pijeskom (potvrđeni su minerali iz porodice tinjaca), ali dio svakako ne (onaj koji se odnosi na bitumen i spojeve željeza i sumpora). Budući da su sedimenti rekristalizirali na površini tinte nakon tretmana u vodenim otopinama (rekristalizirani sedimenti su bili znatno manji od prvotnih te su se svi čvrsto držali za površinu tinte), za pretpostaviti je kako je riječ o kristalizaciji komponenti tinte. Više u DUH, 2020.

Literatura

LUCIJA AŠLER, *Konzervatorsko-restauratorski radovi na knjizi Herbario Nuovo*, 2018. <http://www.nsk.hr/konzervatorsko-restauratorski-radovi-knjizi-herbario-nuovo> (16. 5. 2021.)

GERHARD BANIK, IRENE BRÜCKLE, *Paper and Water: A Guide for Conservators*, Oxford, 2011.

AVERY BAZEMORE, Chelating soluble iron (II) from iron gall ink using calcium phytate in agar gel, u: *Gels in Conservation of Art*, ur. Lora Angelova, Bronwyn Ormsby, Joyce H. Townsend, Richard Wolbers, London, 2017., 116–118

MILOŠ BUDNAR, MATIJA URŠIČ, JURE SIMČIČ, PRIMOŽ PELICON, JANA KOLAR, VID SIMON ŠELIH, MATIJA STRLIČ, Analysis of iron gall inks by PIXE, *Nuclear Instruments and Methods in*

Physics Research Section B, Beam Interactions with Materials and Atoms, 243.2 (2006.), 407–416

42. XRF analizu proveo je red. prof. dr. sc. Vladan Desnica iz laboratorija na Odsjeku za konzerviranje-restauriranje umjetnina Akademije likovnih umjetnosti Sveučilišta u Zagrebu, a FTIR analizu doc. dr. sc. Domagoj Šatović iz istog laboratorija.

43. Pretpostavlja se kako do kristaliziranja komponenti iz željezno galne tinte dolazi uslijed suviška vitriola u odnosu na taninsku kiselinu u sastavu tinte te uslijed nepovoljnih okolišnih uvjeta u kojima se rukopis nalazi. LA CAMERA, 2007. Usp. FERRER, SISTACH, 2013.

44. Duranteov *Herbario Nuovo* nastajao je 12 godina te predstavlja i vrijedno djelo o uporabi ljekovitog bilja u medicini u doba renesanse. Za autorova je života *Herbar* doživio dva izdanja – 1584. u Veneciji i 1585. godine u Rimu, te je s manjim dopunama bio objavljen još pet puta, a zadnje je izdanje iz 1717., kao pretisak, objavljeno 2000. godine. AŠLER, 2018.

45. XRF analize izveo je dr. sc. Domagoj Mudronja, voditelj Prirodoslovnog laboratorija Hrvatskog restauratorskog zavoda.

46. Za restauraciju svih 256 listova knjižnog bloka, kao i šest listova podstave, korišteni su japanski papiri *Kozu shi* (natural i smeđi, 23 g/m²), *Mitsumata* (smeđa, 11 g/m²), *Kizuki kozu* (white, antique i cream, 4 g/m²) i *Super Tengujo* (2 g/m²).

47. Želatina i škrobno ljepilo su skloniji biodeterioraciji od celuloznih etera. FELLER, WILT, 1990, 113–114; FLORIAN, 2002, 28, 75, 116–117; SEQUEIRA, CABRITA, MACEDO, 2014, 192–193.

48. Nakon konzervatorsko-restauratorskih radova na listovima, izvedena je rekonstrukcija uveza po uzoru na zatečeno stanje te su korice, podstava i presvlaka također restaurirani. Od arhivskog je kartona presvučenog narodnim platnom izrađena zaštitna kutija po mjeri u koju je restaurirana knjiga pohranjena te je zajedno s konzervatorsko-restauratorskim dokumentacijom i preporukama za rukovanje i čuvanje vraćena u samostansku knjižnicu na Visovcu. Konzervatorsko-restauratorska istraživanja i radove na listovima su izvele Lucija Ašler, viša konzervatorica-restauratorica i Jelena Duh, konzervatorica-restauratorica, a konzervatorsko-restauratorske radove na uvezu te izradu zaštitne ambalaže Valerija Herceg, restauratorica tehničarka.

Physics Research Section B, Beam Interactions with Materials and Atoms, 243.2 (2006.), 407–416

CLAIRE DEKLE, MARY ELIZABETH HAUDE, Iron-gall Ink Treatment at the Library of Congress: Old Manuscripts – New Tools, *The Book and Paper Group Annual*, 27 (2008.), 15–26

JELENA DUH, DRAGICA KRSTIĆ, VLADAN DESNICA, STJEPKO FAZINIĆ, Non-destructive study of iron gall inks in manuscripts, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 417 (2018.), 96–99

JELENA DUH, Characterization and state of preservation research of an 18-century manuscript, u: *Konzervator-restavrador (20 let | 20 years)*. *Povzetki mednarodnega strokovnega srečanja 2020.*,

- Summaries of the International Meeting of Conservators-Restorers, 2020. (ur.) Nataša Nemeček, Ljubljana, 2020., 197, 231
- ROBERT L. FELLER, MYRON H. WILT, *Evaluation of Cellulose Ethers for Conservation*, Los Angeles, 1990.
- NÚRIA FERRER, MARIA CARME SISTACH: Analysis of Sediments on Iron Gall Inks in Manuscripts, *Resturator*, 34/3 (2013.), 175–193
- MARY-LOU E. FLORIAN: *Fungal facts. Solving fungal problems in heritage collections*, London, 2002.
- ALICE GIMAT, ANNE-LAURENCE DUPONT, HELENE LAURON-PERNOT, SABRINA PARIS, VÉRONIQUE ROUCHON, PASCALE MASSIANI, Behavior of cellobiose in iron-containing solutions: Towards a better understanding of the dominant mechanism of degradation of cellulosic paper by iron gall inks, *Cellulose*, 24/11 (2017.), 5101–5115
- OLIVER HAHN, Analyses of Iron-gall and Carbon Inks by Means of X-ray Fluorescence Analysis: a Non-destructive Approach in the Field of Archaeometry and Conservation Science, *Restaurator*, 31 (2010.), 41–64
- UTE HENNIGES, REBECCA REIBKE, GERHARD BANIK, ENKE HUHSMANN, ULRIKE HÄHNER, THOMAS PROHASKA, ANTJE POTTHAST, Iron gall ink-induced corrosion of cellulose: aging, degradation and stabilization. Part 2: application on historic sample material, *Cellulose*, 15 (2008.), 861–870
- CHRISTA HOFMANN, DUBRAVKA JEMBRIH-SIMBÜRGER, MANFRED SCHREINER, RUDOLF EICHINGER, LEOPOLD PUCHINGER, OLIVER HAHN, UTE HENNIGES, ANTJE POTTHAST, ERNA PILCH-KARRER: To treat or not to treat, that is the question: Options for the conservation of iron gall ink corrosion, *Book and Paper Group Annual* 26 (2007.), 31–44
- JANA KOLAR, MATIJA STRLIČ (ur.), *Iron Gall Inks: On Manufacture, Characterisation, Degradation and Stabilisation*, Ljubljana, 2006.
- GESA KOLBE, Gelatine in Historical Paper Production and as Inhibiting Agent for Iron-Gall Ink Corrosion on Paper, *Restaurator*, 25/1 (2004.), 26–39
- DEBORAH LA CAMERA, Crystal formations within iron gall ink: observation and analysis, *JAIC*, 46 (2007.), 153–174
- FRANK J. LIGTERINK, BIRGIT REISSLAND, CLAIRE PHANTAN-LUU, NORBERT E. LIGTERINK, Ink Corrosion Prognosis by Computer Simulation. A Novel Tool to Support Conservation Treatments Decisions, izlaganje na konferenciji XIIth IADA Congress Berne 2011 (neobjavljen rad)
- JASNA MALEŠIČ, MARTIN ŠALA, VID SIMON ŠELIH, DRAGO KOČAR, Evaluation of a method for treatment of iron gall ink corrosion on paper, *Cellulose*, 21/4 (2014.), 2925–2936
- EVA MARÍN, MARIA CARME SISTACH, JESSICA JIMÉNEZ, MIGUEL CLEMENTE, GUILLEM GARCIA, JOSÉ FRANCISCO GARCÍA, Distribution of Acidity and Alkalinity on Degraded Manuscripts Containing Iron Gall Ink, *Restaurator*, 36/3 (2015.), 229–247
- ZOË MILLER, GAYLE WHITBY, PAUL GARSIDE, Investigating the ability of phytate gel systems to treat iron gall ink at the British Library, u: LORA ANGELOVA, BRONWYN ORMSBY, JOYCE H. TOWNSEND, RICHARD WOLBERS (ur.): *Gels in Conservation of Art*, London, 2017., 77–81
- JOHAN GERRIT NEEVEL, Phytate: a potential conservation agent for treatment of ink corrosion caused by iron gall inks, *Restaurator*, 16 (1995.), 143–160
- JOHAN GERRIT NEEVEL, BIRGIT REIßLAND Bathophenanthroline Indicator Paper. Development of a New Test for Iron Ions, *Papier Restaurierung*, 6 (2005.), 28–36
- VALERIA ORLANDINI, Effect of Aqueous Treatments on Nineteenth-Century Iron-Gall-Ink Documents: Calcium Phytate Treatment – Optimization of Existing Protocols, *Book and Paper Group Annual* 28 (2009.), 137–146
- ANTJE POTTHAST, UTE HENNIGES, GERHARD BANIK, Iron gall ink-induced corrosion of cellulose: aging, degradation and stabilization. Part 1: model paper studies. *Cellulose*, 15 (2008.), 849–859
- BIRGIT REIßLAND, SUZAN DE GROOT, Ink Corrosion: Comparison of Currently Used Aqueous Treatments for Paper Objects, *Preprint from the 9th International Congress of IADA, Copenhagen, August 15 - 21, 1999*, (ur.) Mogens S. Koch, Copenhagen, 1999., 121–129
- BIRGIT REIßLAND, KARIN SCHEPER, SABINE FLEISCHER, Phytate-treatment. The Iron Gall Ink Website (2007.) <https://irongallink.org/phytate-treatment.html> (17.5.2021.)
- CELINE REMAZEILLES, VÉRONIQUE ROUCHON-QUILLET, JACKY BERNARD, THOMAS CALLIGARO, JEAN CLAUDE DRAN, LAURENT PICHON, JOSEPH SALOMON, MYRIAM EVENO, Influence of gum Arabic on iron-gall ink corrosion part II: Observation and elemental analysis of originals, *Restaurator*, 26 (2) (2005.), 118–133
- VÉRONIQUE ROUCHON, CÉDRIC BOURGAUD, THI PHUONG NGUYEN, MYRIAM EVENO, LAURENT PICHON, JOSEPH SALOMON, Iron gall ink aqueous treatments: measurement of elemental changes by proton induced x-ray emission, *Papierrestaurierung*, 9/2 (2008.), 18–28
- VÉRONIQUE ROUCHON, MAROUSSIA DURANTON, CÉDRIC BOURGAUD, ELEONORA PELLIZZI, BERTRAND LAVEDRINE, KOEN JANSSENS, WOUT DE NOLF, GERT NUYS, FREDERIK VANMEERT, KEVIN HELLEMANS, Room-Temperature Study of Iron Gall Ink Impregnated Paper Degradation under Various Oxygen and Humidity Conditions: Time Dependent Monitoring by Viscosity and X-ray Absorption Near-Edge Spectrometry Measurements, *Analytical Chemistry, American Chemical Society*, 83/7 (2011a), 2589–2597
- VÉRONIQUE ROUCHON, ELEONORA PELLIZZI, MAROUSSIA DURANTON, FREDERIK VANMEERT, KOEN JANSSENS: Combining Xanes, ICP-AES and SEM/EDS for the study of phytate chelating treatments used on iron gall ink damages manuscripts, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26 (2011b), 2434–2441
- VÉRONIQUE ROUCHON, ELEONORA PELLIZZI, MARTHE DESROCHES, BLANDINE DUROCHER, JULIE STORDIAU PALLOT, Water and Alcohol-Based Treatments for Iron Gall Ink Manuscripts. Assessment of Migration Risks, izlaganje na konferenciji XIIth IADA Congress Berne 2011 (neobjavljen rad) (2011c)
- VÉRONIQUE ROUCHON, MARTHE DESROCHES, VALÉRIA DUPLAT, MARINE LETOUZEY, JULIE STORDIAU-PALLOT, Methods of Aqueous Treatments. The Last Resort for Badly

Damaged Iron Gall Ink Manuscripts, *Journal of Paper Conservation*, 13/3 (2012.), 7–13

SILVIA O. SEQUEIRA, EURICO J. CABRITA, MARIA F. MACEDO, Fungal Biodeterioration of Paper: How are Paper and Book Conservators Dealing with it? An International Survey, *Restaurator*, 35 (2) (2014.), 181–199

DIANA STOLAC, Venefrida Bartola Kašića, *Fluminensia*, 1–2 (1993.), 165–167

SEASON TSE, SHERRY GUILD, AMANDA GOULD, A Comparison of Aqueous Versus Ethanol Modified Calcium Phytate Solutions

for the Treatment of Iron Gall Ink Inscribed Paper, *Journal of the Canadian Association for Conservation*, 37 (2012.), 3–16

HANS VAN DER WINDT (ur.) *Proceedings of European Workshop on Iron-Gall Ink Corrosion*, Rotterdam, 1997.

RICHARD WOLBERS, ANTHONY LAGALANTE: Two Dimensional EPR Imaging of Mixed Oxidation States in Iron Gall Ink Containing Papers: Towards a Treatment Evaluation Methodology, izlaganje na konferenciji New Research on Iron Gall Ink, Library of Congress, Washington DC, 2012. (neobjavljen rad)

Summary

Jelena Duh

STABILIZATION OF IRON-GALL INK USING THE PHYTATE TREATMENT

In Western civilization, iron-gall ink was the most commonly used writing medium from the early Middle Ages to the late 19th century. Due to the high acidity of the ink, the surface on which the ink is used rapidly degrades. In the case of paper, corrosion of iron-gall ink accelerates the process of hydrolytic decomposition of cellulose from paper fibres, while acidic hydrolysis products further stimulate oxidation reactions. As a result, the paper darkens, becomes brittle, eventually cracks, and completely disintegrates. There is no universally accepted solution for this conservation problem, which threatens a significant portion of the world's written heritage. Most heritage institutions dealing with manuscripts written on paper with iron-gall ink focus on preventive conservation which can significantly slow down the decay process. However, targeted individual conservation and restoration interventions should be used for manuscripts that are already in an advanced stage of disintegration, since methods of preventive protection will not stop their disintegration. In the 1990s, the Netherlands Institute for Cultural Heritage proposed a method of conserving manuscripts written on paper with iron-gall ink using the phytate treatment. The process consisted of complexing unwanted Fe^{2+} into water-soluble Fe^{3+} ions by immersing the manuscript in a calcium phytate solution, and then rinsing off the water-soluble products by immersion in a solution of calcium bicarbonate, which also left an alkaline reserve in the manuscript. The procedure has been

extensively researched, both on laboratory-prepared samples and on original manuscripts, and it is considered the most effective method of preserving severely damaged manuscripts. Due to its invasiveness, limitations and possibly significant side effects, this method is certainly not the first choice for conservator-restorers working on manuscripts, but it is an important part of the comprehensive protection of manuscript heritage. This paper presents, in addition to a theoretical base for the phytate treatment, the practical aspect of manuscript conservation using this method on three manuscripts that have undergone the conservation process at the Preservation and Storage Department of the National and University Library in Zagreb. Due to the specific state of preservation of each of the three selected manuscripts, the course of conservation and restoration research, the work on the manuscripts, and the decision-making process on the most adequate materials and methods of intervention, was not the same. The research and conservation carried out reaffirmed that the necessary precondition for achieving the best results is basing decisions on quality conservation research, good information about the possibilities of conservation methods, and adapting the method to each individual manuscript.

KEYWORDS: phytate treatment, calcium bicarbonate, calcium phytate, conservation, restoration, paper, manuscript, stabilization, iron gall ink

