

Posibilități de analiză ale obiectelor pictate pe suport de hârtie, concluziile câtorva analize

Katalin Orosz

În diferite colecții publice se păstrează o mulțime de obiecte de hârtie colorate (pictate, tipărite) și documente pe suport de hârtie. Tehnica de confecționare și starea de conservare ale acestora prezintă o varietate largă. Identificarea materialelor și stării straturilor de culoare este importantă atât din punct de vedere al istoriei artei, al istoriei tehnicii cât și din punctul de vedere al conservării, însă în majoritatea cazurilor acestă este o sarcină complexă, necesită multe informații de specialitate și colaborarea experților din domenii diferite. Literatura de specialitate maghiară se ocupă prea puțin de analiza straturilor de culoare aplicate pe hârtie și articolele din străinătate de asemenea tratează problematica identificării straturilor de culoare aproape exclusiv în legătură cu coroziunea cernelurilor și culorilor/vopselelor. Reușita analizelor este îngreunată de dimensiunea redusă a probelor care se pot preleva, deoarece pe hârtie straturile de culoare sunt în general aplicate în strat subțire. Un alt factor de îngreunare este faptul că de multe ori culorile, cernelurile și coloranții au ei înșiși o compoziție complicată, respectiv faptul că substanțele folosite la prepararea hârtiei nu se pot separa de straturile de culoare. În cele din urmă vom prezenta principiile analizei și cu ajutorul unei cărți pictate de mână vom ilustra cu exemple concrete posibilitățile, dificultățile și limitele identificării straturilor de culoare.

În general problematica analizei obiectelor de hârtie pictate se ivește legat de proiectarea intervențiilor de conservare și restaurare, dar sunt și cazuri când se urmărește dovedirea autenticității bunului cultural. În cazul din urmă de obicei este necesară doar identificarea materialelor suportului și ale straturilor de culoare.¹ În decizia intervențiilor de restaurare este nevoie de mult mai multe informații, este la fel de importantă identificarea materialelor, tehnicii de confecționare și a stării suportului și ale stratului de culoare, respectiv dezvelirea cauzei alterărilor și a interpretării și confrontării rezultatelor, respectiv cum pot fi prevenite aceste alterări. Deciderea analizelor, efectuarea sau comandarea acestora la specialiști, respectiv interpretarea și compararea rezultatelor sunt obligația restauratorului. Pentru aceasta este indispensabil ca re-

stauratorul să poată formula și adresa întrebări exacte și adecvate experților potriviți și să poată strânge, sintetiza și documenta profesional rezultatele primite.

La deciderea seriei de analize este indispensabil să formulăm scopul urmărit și definirea rezultatelor așteptate. De asemenea este importantă cântărirea relației dintre riscul și rezultatul posibil al intervenției (ex: prelevarea de probe, manevrarea obiectului). Înainte de deciderea setului de analize trebuie strânse informațiile privind tehnicile contemporane, lianții folosiți, respectiv compoziția și utilizarea culorilor. Majoritatea analizelor se efectuează înainte începerii operațiilor de conservare și restaurare, dar în cursul restaurării se pot ivi unele întrebări care vor face necesară efectuarea unor noi analize.

Așadar mai întâi trebuie stabilite scopul analizelor și al intervențiilor, apoi trebuie hotărât tipul informațiilor necesare. Pot fi importante originea obiectului, persoana creatoare, proprietarii, istoricul, funcția acestuia – aceste informații le putem procura de obicei de la specialiști muzeologi, istorici, arhivari, cu ajutorul analogiilor sau al literaturii de specialitate. Așadar pentru restaurator acesta este cursul colectării datelor. Determinarea materialelor, tehnicii și a degradărilor obiectului necesită tipuri diferite de analize efectuate sau comandate de restaurator. Înainte de analizele microanalitice, obiectul se analizează prin observarea cu ochiul liber și cu stereo-microscopul. Prin observare atentă putem obține multe informații despre obiect. Este important să ne notăm cât mai exact observațiile și să facem fotografii de calitate bună de ansamblu și de detaliu. În cursul fotografierii, pe lângă documentare, putem obține informații utile de exemplu prin utilizarea iluminatului de mai multe feluri (lumină difuză, lumină razantă, etc.) Informațiile obținute în urma documentării, observării și fotografierii trebuie sistematizate și pe baza acestora trebuie formulate întrebările și ipotezele ținând cont de scopul intervenției. Desigur, la formularea întrebărilor și la emiterea ipotezelor ne vom folosi de cunoștințele legate de tehnica elaborării obiectului, de teoria, practica și etica restaurării. În acest moment deja știm exact la ce întrebări așteptăm răspunsul în urma analizelor. Însă în momentul alegerii setului de analize trebuie să cunoaștem principiul acestora, cantitatea de probă necesară acestora, tipul și exactitatea informațiilor care se pot obține în urma lor, respectiv tipul analizelor care ne stau la dispoziție și condițiile necesare. Trebuie considerat dacă există analize

¹ Unele informații le aflăm doar în urma restaurării, când obiectul este dezmembrat (ex. scrisul de pe benzile cașerate pe cotorul unei cărți, tipăriturile, icoanele folosite la decorarea interiorului unui Betlehem, etc.)

nedistructive, ce cantitate de probă este necesară, dacă se distruge proba în urma analizei sau se poate folosi și la alte analize. Trebuie analizat dacă este necesar transportul obiectului, și dacă da ce risc presupune acesta. Dacă informația este necesară la efectuarea intervenției sau este importantă din alt punct de vedere?² Dacă informația obținută este proporțională cu efectul asupra obiectului.

După stabilirea analizelor de efectuat, de obicei este oportun să se înceapă cu analizele care se pot efectua de către restaurator în laboratorul de restaurare. Astfel sunt:

- observarea suportului în lumină directă și în contra lumină (sită, filigran, defecte ale hârtiei, direcția fibrelor, grosime)
- analiza optică a culorii: fotografiere în lumină cu diferite lungimi de undă (ex. UV, infra), culoarea și grosimea straturilor de culoare, alterarea culorii sau a tonului
- caracterul chimic al hârtiei și al straturilor de culoare, probe de solubilitate, analize microchimice (ex. demonstrarea prezenței ionilor metalici)
- examinarea cu ochiul liber a suportului și a straturilor de culoare.

Metodele de analiză enumerate pot ridica noi întrebări la care se poate răspunde în urma altor analize. După cele de sus pot urma metodele instrumentale nedistructive, ex. microanaliza cu radiație X indusă folosind particule încărcate accelerate (PIXE), analiza prin fluorescența cu raze X (XRF), apoi cele care necesită cantități mici de probe, cum ar fi analiza pigmentilor din preparat microscopic, microanaliza de raze X dispersivă în energie (EDS), difracția Roentgen, analiza Raman, microspectrometria în infraroșu cu transformare Fourier (FTIR). Rezultatele obținute prin diferite metode de analiză trebuie comparate, rezumate și în caz că e nevoie setul de analize trebuie reconsiderat. Rezultatele negative sunt la fel de importante (ex. în caz că am suspectat prezența sulfului în pigment, dar analiza nu a confirmat această ipoteză). Se poate întâmpla ca vreuna dintre analizele planificate să devină inutilă, dacă o altă metoda ne-a dat rezultat sigur, dar se întâlnește mai des ca analize noi să devină necesare. De aceea este deosebit de importantă documentarea continuă, exactă și reconsiderarea continuă a întregului proces. Rezultatele merită organizate în tabel, astfel procesul fiind mai ușor de parcurs și relațiile dintre fenomene fiind mai ușor de interpretat. Rezultatele obținute trebuie comparate cu tehnicile și materialele descrise de sursele istorice contemporane obiectului, respectiv cu datele din literatura de specialitate a vremii. Trebuie mereu ținut cont de scopul prestabilit al intervențiilor și al analizelor (*fig. 1*).

Din moment ce considerăm că posedăm toate informațiile importante din punctul de vedere al operațiilor de conservare și restaurare, putem efectua aceste tratamente.

² Morile de hârtie mijlocii și mari ale acelor vremuri lucrau cu 40-60 de site, ale căror filigrane au fost executate manual. Desigur și filigranele identice prezintă unele mici diferențe în funcție de reușita reproducerii din sârmă a simbolului. (comunicarea verbală a filigranologului Pelbárt Jenő)

În cazul anumitor procese de conservare poate fi necesară verificarea eficienței acestora (ex. dezacidifierea hârtiei, legarea ionilor metalici) prin metode de verificare. Acestea sunt de obicei teste microanalitice (ex. testul ionilor de cupru și al ionilor de fier). Trebuie avut grijă ca la efectuarea acestor teste microanalitice hârtia indicator să fie din coloranți care nu migrează, întrucât acestea ar putea contamina obiectul deja conservat. Documentația de restaurare trebuie să conțină rezultatele tuturor analizelor efectuate sau comandate cu interpretarea adecvată a acestora.

Procesul de analiză prezentat va fi ilustrat de analizele întreprinse pe o carte din sec. al 16-lea.³ Cu privire la lungimea permisă a articolului de față, nu putem publica analiza tuturor pigmentilor sau straturilor de culoare, de aceea vom prezenta unele exemple de pigmenti și de degradare tipice, relevante din punctul de vedere al planificării intervențiilor.

Datele volumului și scurt istoric al confecționării

Volumul analizat este opera lui Georgius Agricola, intitulată „De re metallica”, publicată în limba germană în 1557, păstrată la Biblioteca Centrală a Arhivei Naționale Ungare. Cota cărții: 4/1288. dimensiuni: 221x300x44mm. Autorul, Georgius Agricola s-a născut la data de 24 martie 1494, la Glauchau, cu numele de Georg Bauer, numele latin și l-a însușit – conform tradiției acelei perioade – după terminarea studiilor. Începând din 1531 a practicat ca medic-farmacist orășenesc la Chemnitz, Cehia și a desfășurat activitate de minerit. Până la moartea sa din 1555 a activat ca om de știință, creând opere de bază în mai multe domenii de știință. Printre acestea se numără și „De re metallica”, ce se poate traduce ca: „Douăsprezece cărți despre minerit, în care sunt nu doar descrise ci și ilustrate cu imagini la locul potrivit toate oficiile, uneltele, ustensilele și toate cele necesare practicării acestui meșteșug, cu text explicativ al imaginilor în limba latină și germană pentru o mai bună înțelegere”. Agricola a lucrat la această carte mai bine de 20 de ani, versiunea latină fiind terminată la sfârșitul anului 1550. Cele 292 de figuri ilustrative cuprinse în volum au fost xilografate de către Hans Rudolf Manuel Deutsch și Zacharias Speckling pe baza desenelor lui Basilius Weffringer. În martie 1553 au fost terminate și ilustrațiile, iar tipăritul a fost terminat în martie 1556, la Basel. După prima ediție în limba latină, în 1557 a apărut și ediția germană, ambele fiind tipărite la tipografia din Basel a lui Jeronymus Froben și Nicolaus Bischoff. Traducerea a fost realizată de profesorul Philippus Bechius, locuitor tot la Basel. Plăcile de gravură pentru ilustrații au fost folosite doar la opt exemplare între 1556 și 1657. Această carte timp de 200 de ani a fost

³ Aceste analize autorul le-a efectuat în cadrul cercetărilor pentru teza de doctorat, rezultatele detaliate vezi: Orosz Katalin: XVI-XVII. századi festett papírtárgyak vizsgálata és konzerválásuk lehetőségai (*Analiza și posibilități de conservare ale obiectelor de hârtie pictate din sec. 16-17*), Universitatea de Arte Plastice din Ungaria, Budapesta, 2008. Coordonator științific: Dr. Járó Márta

cel mai important tratat de minerit. A apucat nenumărate ediții și a fost tradusă în 12 limbi. Traducerea maghiară a apărut în 1985 cu titlul „Tizenkét könyv a bányászatról és kohászatról” (Douăsprezece cărți despre minerit și metalurgie). Conform registrului contabil păstrat intact al tipografiei Froben reiese că între 1562–1563 patru ediții ale variantei germane au fost pictate. Această lucrare migăloasă și costisitoare cu siguranță a fost executată la comandă – din păcate nici până astăzi nu s-a găsit nici unul din aceste exemplare. Despre pictarea exemplarului studiat nu avem nici o informație de încredere.

Scopul analizei

Caracterul unic și importanța volumului se datorează coloritului în verde, albastru, galben, negru, gri, maro, bej și alb al ilustrațiilor de dimensiuni de jumătate de pagină sau o pagină întreagă (cca. 134x143mm, 140x234mm). Nu avem nici o informație privind faptul că acest volum ar coincide cu exemplarele pomenite de registrul contabil a tipografiei Froben. Coloritul nu se potrivește cu nici unul din cele 3 volume care se regăsesc pe teritoriul Ungariei. Această carte este importantă datorită stilului unic al picturii și datorită însemnărilor de proprietar. Analizele prezentate au fost indicate de clarificarea diferenței în colorit și starea de conservare dintre prima și a doua parte a volumului. Tonul celei de-a doua jumătăți este diferit de prima jumătate, filele sunt învelite de un strat albicios, iar ilustrațiile prezintă degradări cauzate de coroziunea cernelii, pe alocuri se prezintă și pierderi de material al suportului. Față de acesta, prima jumătate a volumului nu prezintă nici o alterare în afară de unele halouri în colțul dreapta jos, hârtia filelor fiind în stare foarte bună.

Așadar scopul principal al investigațiilor a fost stabilirea factorului de degradare și explicarea diferenței în starea de conservare a volumului. Doar pe baza acestor informații puteam decide tratamentele de conservare și restaurare.

Informații obținute în urma examinării cu ochiul liber

Binențele analiza a început cu observarea foarte atentă cu ochiul liber a obiectului și cu strângerea datelor, în urma cărora am putut stabili următoarele: volumul constă în total din 252 file de dimensiunea folio, dintre paginile 56. și 57. lipsesc două anexe împăturite (fig. nr. 61, 64 și 65), în Cartea a Șaptea, de la figura 130. până la capătul cărții lipsesc 4 file.⁴ Pe foaia de titlu și pe ultima filă se regăsește marca tipografică a lui Froben. La baza foii de titlu și pe versoul penultimei file se poate citi o însemnare a proprietarului: „Denen Bergk liebenter zu Dienst Caspar Scherertz” (foto 1). Însemnarea germană s-ar pu-

⁴ Această parte a capitolului prezintă prezintă acele de referință folosite la stabilirea gradului de finețe a aurului, respectiv tabelele care conțin datele acelor.

tea traduce astfel: „În serviciul iubitorilor de mine Caspar Scherertz”. Pe baza caracterului scrisului putem presupune că însemnările datează din sec. 17, Caspar Scherertz fiind cu mare probabilitate specialist în minerit în sudul Ungariei.⁵ Pe baza caracterului scrisului putem presupune că notele însemnate pe marginea filelor în limba germană îi aparțin deasemenea acestuia, fiind observațiile unui specialist legat de text.

Cartea a fost tipărită pe hârtie manuală, turnată cu șase feluri de site ale aceleași mori⁶, filigranul reprezentând o coroană. Filigranul apare pe 69 dintre cele 252 de file. Imaginea filigranului constă dintr-o coroană cu trei vârfuluri și sub aceasta litera F sau E. (Din păcate litera nu este destul de clară.) Dacă litera de sub coroană este F, atunci în opinia filigranologului Pelbárt Jenő, hârtia provine de la moara de hârtie din Fabriano. Dacă litera este E, atunci ipoteza filigranologului este că avem de-a face cu hârtie elvețiană (foto 2).

În orice caz, hârtia de calitate bună folosită la acest volum cu siguranță provine de la aceeași moară. La unele file filigranul apare în poziție verticală normală, iar la unele acesta apare în poziție întoarsă cu 180 grade, adică imaginea coroanei apare inversată, cu susul în jos. Acest lucru se explică prin faptul că dimensiunea sitelor în moară era de două ori cât dimensiunea filelor, astfel pe ambele fețe ale unei coli s-au tipărit câte patru pagini, apoi colile fiind împăturite în două straturi ca să se obțină filele.

La prima vedere, în ciuda micilor degradări fizico-mecanice ale legăturii, volumul pare a fi în stare de conservare bună, fără urme de degradări severe sau lipsuri mari (neluând în considerare filele lipsă). Se pot observa foarte bine defectele tipice ale hârtiei manuale de adineauri (noduri de fibre, urme de picături de apă), însă acestea nu sunt foarte dese. Cea mai evidentă degradare sunt halourile de apă de dimensiuni mari și cu contur închis la culoare, care apar pe întreaga grosime a volumului în colțul inferior drept. La primele 20 de file ale cărții se pot observa pete de mucegai, însă acestea nu au afectat prea puternic hârtia. Probabil în urma umidității la unele file zonele pictate s-au lipit în pete de filele învecinate, ducând cu ele și fibre de hârtie de pe suprafața filelor (foto 3).

Coloritul viu al cărții pare intact, deși răsfoind mai spre sfârșit se poate observa o oarecare schimbare în ton. În prima parte a volumului, zonele pictate în verde sunt mai vii, de un verde albăstrui, în timp ce în a doua parte verzele a fost aplicat în strat mai subțire și este de un ton maroniu, șters (foto 4. a-b).

După o observare mai atentă putem constata că în a doua parte filele cărții prezintă unele decolorări ale suprafețelor pictate, brunificare, transpunerea pe verso a su-

⁵ Însemnările au fost identificate de către Dr. Németh István, arhivarul șef al Arhivelor Naționale ale Ungariei.

⁶ Morile de hârtie mijlocii și mari ale acelor vremuri lucrau cu 40-60 de site, ale căror filigrane au fost executate manual. Desigur și filigranele identice prezintă unele mici diferențe în funcție de reușita reproducerii din sârmă a simbolului. (comunicarea verbală a filigranologului Pelbárt Jenő)

prafețelor pictate în forma unor pete maronii și pe alocuri apariția unor fisuri și lipsuri mai mici. În unele locuri filele sunt învelite de un strat albicios și de pe acoperișurile roșii culoarea s-a mântit pe filele învecinate (foto 5. a-b.).

Modificările/alterările apărute în zonele pictate au făcut indicată acordarea atenției sporite pentreu studierea tehnicii de pictare și a eventualei schimbări a acesteia. În volumul de față predomină culorile verde, ocră, maro și roșu, dar sunt frecvente și straturile de culoare albă, neagră, gri și albastră. Stratul de culoare este în general subțire cu efect mai mult sau mai puțin asemănător glasiurilor, iar de sub straturile de culoare în multe locuri transpar liniile tipărite. Doar culorile verde, roșu, negru și maro au fost aplicate pe alocuri în strat mai gros, păstos, acoperind liniile tipărite. Mai ales în straturile de verde și roșu, și în cazul reprezentărilor de fum putem observa diferențe accentuate între prima și a doua parte a cărții în ceea ce privește culoarea, tonul și starea acestora. De aceea, deși am efectuat analize în cazul tuturor straturilor, acum vom prezenta detaliat doar acelea aplicate straturilor de verde, roșu, gri și maro.

Mai întâi am studiat proprietățile optice ale straturilor de culoare, în lumină vizibilă, UV și infra și am înregistrat aceste imagini. Cele mai multe informații le-am obținut prin compararea imaginilor luate în lumină normală și așa numitele imagini luminescente. În cazul imaginilor luminescente atomii straturilor de culoare sunt excitați cu raze din spectrul UV (cu lungime de undă de 300-400 nm), iar dintre radiațiile provenite de pe suprafața obiectului se înregistrează cele din spectrul vizibil. Această iradiere provenită din obiect, a cărei culoare și putere sunt caracteristice unui anumit material o numim luminescență. În imagini luminescența se prezintă sub forma unor pete luminoase de culoare diferită. De obicei hârtia are o luminescență puternică, de aceea transpare puternic de sub straturile de culoare subțiri. Straturile de culoare groase pot acoperi luminescența hârtiei, dacă au în compoziția lor pigmenți care nu sunt luminescente. Lianții organici, lacurile, adezivii, coloranții organici și anumite minerale (ex. alaunul) sunt în general substanțe luminescente.⁷ La interpretarea imaginilor luminescente trebuie ținut cont de faptul că suportul și liantul pot influența luminescența pigmentului sau al colorantului, astfel un pigment poate să fie luminescent în combinație cu un anumit liant dar să nu fie deloc sau doar puțin luminescent cu un altul. În cazul suporturilor de hârtie astfel de efect poate exercita și o culoare sau un lac aplicat pe versoul hârtiei. Se poate observa ușor în imaginea 6. că stratul de roșu se prezintă într-o culoare relativ închisă, maronie acolo unde a fost aplicat gros (la piciorul stâng al figurii din prim plan și pe acoperișul clădirii din fundal).⁸ Pe cărămizile

cuptorului de pe marginea dreaptă a imaginii, stratul roșu a fost aplicat subțire, de aceea luminescența hârtiei este mai puternică și cărămizile apar mai deschise la culoare. La șepcile și cămășile muncitorilor deasemenea transpare luminescența hârtiei, de aceea acestea apar ca pete albe radiante. Față de acestea, suprafețele pictate cu verde apar întunecate chiar și în zonele unde culoarea a fost aplicată subțire ca un glasiu. Straturile verzi din afara gravurilor, sunt de fapt suprafețele verzi din imaginea de pe versoul filei. Așadar stratul verde împiedică chiar și luminescența straturilor opuse, ceea ce ne lasă să deducem că această culoare conține cupru, deoarece din literatura de specialitate putem afla că pigmenții pe bază de fier și cupru inhibă puternic luminescența, iar culoarea tipică de verde indică prezența cuprului. Fumul gri pictat în strat subțire are o luminescență de culoare relativ deschisă, probabil și în acest caz fiind vorba de luminescența hârtiei. Ocrul aplicat în glasiu are o luminescență galbenă, ceea ce sugerează prezența unui colorant organic (foto 6. a-b).

Analiza stratului de culoare roșie

La planificarea analizelor, pe baza informațiilor deja dobândite am căutat răspunsul la următoarele întrebări:

- Ce pigment și ce liant s-a folosit la stratul roșu?
- S-a schimbat oare compoziția acestui strat în cadrul volumului?
- Ce cauzează desprinderea stratului de roșu în a doua parte a cărții?

Mai întâi particule de pigment prelevate din diferite zone ale volumului și înglobate în balsam de Canada au fost analizate la microscop cu polarizare.⁹ În lumină transmisă particulele din preparatul microscopic apar de culoare roșu portocaliu, iar cu polarizorii intersectați au culori de interferență verzi-albăstrui. Particulele neregulate, cu dimensiuni cuprinse între 5-10 μm au format agregate cu suprafața dură, neuniformă. Erau puternic birefringente, prezentând pleocroism (schimbând culoarea între alb și portocaliu). Indicele lor de refractare era mult mai înalt decât cel al materialului de înglobare.¹⁰ În preparatul microscopic, pe lângă particulele roșii, pe alocuri am putut observa și alte particule mici, care însă cu această metodă nu au putut fi identificate (foto 7). Analizând stratul de roșu sub microscop în lumină incidentă, se poate vedea clar că în multe locuri pigmentul roșu a fost aplicat în amestec cu alb (ex. pe piciorul drept al figurii din prim plan).

Pe baza proprietăților optice am suspectat prezența mioniului (Pb₃O₄). Pentru confirmarea ipotezei, fizicianul dr. Tóth Attila a efectuat microanaliza în raze de electroni.¹¹ În cursul acestei analize elementele excitate de fasciculul de electroni al aparatului emit raze Roentgen cu energie caracteristică. Detectorul separă razele Roentgen ori pe

⁷ Această metodă este folosită frecvent la analiza picturilor de șevalet și de ulei, însă literatura de specialitate nu prea ne oferă date privitor la obiectele de hârtie.

⁸ La realizarea fotografiilor luminescente, iluminatul a fost asigurat cu o lampă de vapori de mercur cu presiune emanând radiații de 366 nm, iar fotografia a fost luată cu un aparat de fotografiat digital Canon 928

dotat cu filtru UV.

⁹ În analiza pigmentului ne-a ajutat Dr. Galambos Éva, asistent (Universitatea de Arte Plastice din Ungaria, Budapesta)

¹⁰ Indicele de refractare al balsamului de Canada este n=1,53

¹¹ Academia Maghiară – Institutul Științelor Tehnice și a Materialelor.

baza energiei lor (EDS) ori pe baza lungimii lor de undă (WDS). Cu această metodă deci putem identifica elementele chimice (începând de la carbon până la uraniu), putem estima cantitatea lor aproximativă și putem stabili proporția dintre ele. Avantajul acestei metode este faptul că prin focusarea razei de electroni suprafața analizată se poate reduce foarte mult (la cca. 1 μm), ceea ce înseamnă că se pot analiza cu succes și probe de dimensiuni foarte reduse, respectiv cu ajutorul microscopului electronic cu baleaj (SEM) se poate alege cu precizie suprafața dorită a fi analizată. (Dezavantajul este necesitatea de prelevare a probelor și de preparare a acestora.)¹² Analiza componentelor a dovedit prezența plumbului, ca element principal, alt element nefiind vizibil pe diagrama rezultată. Deci putem concluda că proba conține doar pigment cu conținut de plumb, astfel particulele roșii pot fi miniu, iar particulele mici provin din alb de plumb (foto 2).

Pentru o confirmare și mai sigură am efectuat analiza Raman.¹³ La analiza coloranților organici și a pigmentelor anorganici în ultimele decenii se folosește din ce în ce mai des microspectrometria Raman. Metoda se bazează pe faptul că spectrul în lumină difuză a obiectelor iluminate cu radiație monocromatică conține pe lângă cea a luminii excitatoare și alte linii (a.n. linii-Raman), care sunt în legătură cu vibrațiile și rotația moleculei care difuzează lumina. Difuzia Raman este indusă cu diode laser care produc raze monocromatice cu diferite lungimi de undă. Lumina difuză este transformată în spectru Raman cu ajutorul detectorului și a sistemelor de procesare a semnalelor din aparat, acest spectru fiind caracteristic compoziției și structurii materiei analizate. Așadar, cu această metodă se pot identifica compușii chimici, avantajele ei fiind necesitatea unei probe minime (câteva particule de pigment), ba mai mult, există deja aparat Raman portabil care efectuează analiza direct pe obiect, fără prelevarea de probe. La pigmentii minerali, cu particule de dimensiuni mai mari un avantaj deosebit al metodei este faptul că sub microscop se poate delimita exact zona, respectiv particula dorită a fi analizată. În opinia unor cercetători, însă, spectrul primit nu este atât de caracteristic încât să se poată interpreta unanim fără alte informații speciale. Identificarea probei se realizează prin compararea spectrului primit cu spectrul materialelor cunoscute. Deoarece avem prea puține date în domeniul straturilor aplicate pe hârtie și îmbătrânirea stratului de culoare poate modifica spectrul obținut, este de folos să venim în ajutorul specialistului care efectuează analiza cu materiale de referință.

¹² Tot o metodă de analiză a elementelor este și spectroscopia cu fluorescență Roentgen (XRF), care are și aparatul portabil. Avantajul acesteia este faptul că nu necesită prelevare de probe, analiza se poate efectua direct pe obiect, deci este o metodă nedistructivă. Dezavantajul este că acest aparat analizează o suprafață cu diametrul de minimum 3mm, deci nu poate focusa pe suprafață destul de mică și razele Roentgen pătrunzând mai adânc, măsoară și materialele suportului. De aceea în cazul obiectelor de hârtie această metodă necesită cu siguranță a fi dezvoltată în continuare.

¹³ Analiza a fost efectuată de către Sándorné Kovács Judit, inginer în analize instrumentale.

În spectrul Raman din imaginea 8. diagrama neagră de jos este a pigmentului de miniu de referință, iar celelalte trei sunt cele ale probelor din volum. Graficele probelor din carte sunt deformate nu doar din cauza eventualelor schimbări parvenite în urma îmbătrânirii ci și datorită celorlalte materiale prezente în stratul de culoare (ex. lianți), însă peakurile/vârfulurile caracteristice miniului sunt clar vizibile pe toate cele trei probe (fig. 3).

Pe baza acestora putem afirma cu siguranță că stratul de culoare roșie este din pigment de miniu pe tot întregul cărții. Dar nu am primit încă răspuns la întrebările legate de natura liantului și dacă compoziția culorii este aceeași pe toate filele din carte. Pentru analiza liantului avem mai puține posibilități la dispoziție, deoarece metodele analitice nu ne permit concluzii privitor la compuși organici complecși. În sec. al 16-lea și mai târziu până la apariția materialelor sintetice lianții și adezivii folosiți la pictarea hârtiei erau de origine animală (ou, clei) și vegetală (amidon, rășină, mastic). La analiza acestora se poate folosi Spectroscopia în Spectru Infra cu Transformație Fourier (FTIR) care este larg aplicată în analiza materialelor sintetice. Metoda de spectroscopie infra care se bazează pe măsurarea frecvențelor caracteristice, face posibilă identificarea legăturilor moleculare. Interpretarea rezultatelor se poate face prin stabilirea structurii materialului analizat cu ajutorul legăturilor și grupurilor funcționale aparținând vârfurilor din spectrul infraroșu sau prin compararea diagramei primite cu spectrul materialelor-referință. Indiferent de metodă, interpretarea rezultatului necesită multe cunoștințe de specialitate și mult exercițiu, și în acest caz fiind un mare ajutor pentru specialist atașarea materialului-referință. Probele din culoarea roșie au rezultat grafic caracteristic pentru polizaharide, de aceea am înaintat pentru analiză probe de amidon și gumă arabică proaspete și îmbătrânite artificial. Pe baza comparației probelor putem nota prezența gumei arabice. În figura a 4.-a diagrama de sus este cea a gumei arabice, iar cele trei de jos sunt graficele probelor de roșu prelevate din volum. Vârful ce apare la 1000 cm^{-1} denotă guma arabică. Carbonatul de calciu din ultima diagramă provine probabil din tratarea cu var a hârtiei sau din contaminare (fig. 4).

Ce poate cauza deci desprinderea straturilor de culoare în a doua jumătate a volumului dacă nici pigmentul, nici liantul nu sunt diferite? Adică au folosit același pigment și același liant pe tot parcursul volumului. Observând mai atent cartea putem remarca faptul că în prima parte roșul aplicat în strat gros apare doar pe suprafețe mici (șepci, pantaloni, foc), dar spre jumătatea volumului apar și gravuri în care se lucrează în fața clădirilor sau în interiorul acestora, unde pictorul a aplicat aceste straturi la suprafețe mari, cum ar fi acoperișurile – acestea sunt zonele unde apare problema desprinderilor. Din experiență putem afirma că miniul poate lua cantități mari de gumă arabică fără să devină lucios, în același timp aplicat în strat gros, păstos, devine rigid și se desprinde ușor de pe hârtie. Desprinderile din volumul de față se pot explica prin această rigiditate, care la răsfoirea cărții poate provoca fisurarea

stratului de culoare. Dar poate fi vorba și despre faptul că s-a folosit prea puțin liant în compoziție sau că desprinderile sunt provocate de degradarea, descompunerea liantului. Guma arabică se compune din glucide cu cinci și șase atomi de fier¹⁴, care conțin grupări laterale carboxilice (-COOH) cu caracter acid. Așadar guma arabică și alte substanțe, ca masticul sunt acide. Acizii din conținutul acestora pot ataca pigmentul sau suportul, sau însuși liantul. Moleculele de glucide conținute suferă hidroliză acidă și mătza începe să se îngălbenească, să se brunifice, devine friabilă și îi scade flexibilitatea și forța de aderență.¹⁵ Acest proces este mult accelerat de prezența ionilor de metal greu, ca de ex. fier, cupru, plumb, care pot apărea în stratul de culoare. Sub stratul de culoare, hârtia nu arată semne ce ar denota alterarea celulozei, dar acest fapt nu exclude posibilitatea alterării liantului.

Analiza straturilor de culoare verde

În urma observării cu ochiul liber și a analizelor fototehnice putem afirma că stratul de culoare verde împiedică luminescența, zonele pictate cu verde apar ca pete întunecate chiar și pe versoul hârtiei. Culoarea este un verde albăstrui, care spre jumătatea volumului capătă un ton cald, apoi spre sfârșit devine din nou rece, albăstrui dar formând un strat mai subțire și mai șters. În prima parte zonele pictate cu verde transpar pe versoul hârtiei în nuanțe verzi, care în a doua jumătate a volumului devin din ce în ce mai brune. În a doua jumătate a volumului, suprafețele pictate cu verde prind un ton de bej-marونی și sunt înconjurate de halouri de această nuanță (foto 8). Spre sfârșitul volumului apare mai frecvent un start de culoare aplicat subțire de o nuanță mai caldă, care de asemenea împiedică puternic luminescența.

Pe baza acestora cea mai importantă întrebare a fost: ce poate fi acest pigment? Pe baza informațiilor dobândite am suspectat verdigris-ul (acetat de cupru).

Oare au folosit același pigment pe tot parcursul? Chiar și la suprafețele pictate subțire, ca glasiurile și în nuanțe mai calde? În ce măsură s-a schimbat compoziția culorii? (Avansând în carte sau de-a lungul timpului.) Ce liant s-a folosit?

De ce apar petele maronii pe verso în a doua jumătate a cărții? Există vreo corelație între culoarea verde și degradarea hârtiei în a doua jumătate?

Pe suprafețele pictate cu verde, precum și în zonele maronii din jurul acestora am efectuat teste microanalitice pentru a afla dacă sunt prezenți ioni de cupru sau de fier. În acest scop am folosit pe de o parte hârtie indicator comercializată de firma PEL¹⁶ cu conținut de difenil-fenantrolină-4,7 pentru detectarea ionilor de fier, culoarea acestora nu migrează. Demonstrarea prezenței ionilor de

cupru s-a realizat cu benzi de testare (Merck), care conțin indicatorul bichinolină-2,2, care cu ionii de cupru formează compuși deasemenea de culoare mov. Din intensitatea culorii putem deduce și cantitatea aproximativă a ionilor de cupru cu concentrația între 10-300mg/l. Deoarece culorile și coloranții solubili în apă au modificat culoarea benzii de testare, metoda nu a putut fi folosită în toate cazurile, de aceea am căutat și alte soluții. Chimistul Dr. Han Neevel¹⁷ a pus la dispoziția noastră hârtia de testare elaborată de el și aflată încă în faza de experimentare, care folosește la evidențierea ionilor de cupru. Și această hârtie funcționează pe principiul descris mai sus, având ca indicator colorant azoic 2-(5-nitro-2-piridilazo)-1-naftol portocaliu, insolubil în apă și formează compuși albaștrii (de asemenea rezistenți la apă) cu ionii de cupru (II). Acest fapt permite pe de o parte utilizarea sa pe bunuri culturale, pe de altă parte face posibilă spălarea cu apă distilată a culorilor migrate în banda de testare din proba analizată, fără a îndepărta compușii albaștri ai indicatorului cu ionii de cupru.¹⁸ Testele microanalitice au arătat doar la câteva pete prezența ionilor de fier, dar ionii de cupru au fost identificați la majoritatea zonelor verzi și maronii, atât la straturile aplicate subțire ca glasiurile de nuanțe verzi mai calde, cât și la straturile de culoare păstoase în tonuri reci (foto 9-10).

Măsurătorile de pH luate pe suprafețele pictate și pe marginile filelor au evidențiat aciditatea straturilor verzi și a petelor maronii în a doua jumătate a volumului, acestea fiind mai acide cu o unitate decât celuloza necolorată. În prima parte a volumului straturile verzi aveau pH-ul aproape identic cu hârtia necolorată de pe margini.

Imaginea microscopică a probelor de pigmenți verzi prelevate din volum este foarte asemănătoare, dar între cele de la începutul cărții și cele de la sfârșit există și unele diferențe. Pigmenții verzi de la începutul cărții au dimensiuni între 5-20 μm, în lumină transmisă constau din particule de culoare verde deschis, care în mare parte sunt structuri cristaline plate, colțuroase. Marginea particulelor sparte în cioburi este neregulată. Pe alocuri particulele arată pete maronii, decolorate. Prin analiza cu polarizatori parțial intersectați se poate constata că pigmentul este izotrop. Indicele de refracție este puțin mai înalt decât cel al materialului de înglobare, fiind în jur de n=1,6. Pe baza caracteristicilor morfologice și optice ale pigmentului se poate constata cu probabilitate că pigmentul folosit este un săpun de cupru (sarea de cupru a unui acid organic cu lanț de carbon lung, rezinat de cupru sau acetat de cupru „neutru” (verdigris).¹⁹ Microanaliza de electroni a evidențiat în aceste probe în mod exclusiv cuprul.

¹⁴ ex. acid de glucuronic și acid galacturonic.

¹⁵ Acesta se poate observa cu ușurință la benzile de adeziv ale plicurilor vechi, care de obicei erau gumă arabică

¹⁶ Preservation Equipment Limited

¹⁷ Institute for Cultural Heritage, Conservation Research Department, Amsterdam

¹⁸ Trebuie știut însă că indicatorul formează compuși albaștri și cu ionii de cobalt (II), nichel (II) și zinc (II), dintre care compușii cu zinc pot fi separați cu un acid al cărui pH=3. Acest aspect trebuie luat mereu în considerare în urma analizelor.

¹⁹ Atributul neutru este derutant, întrucât soluția apoasă a acestui compus este acid, dar acesta este termenul folosit de literatura de specialitate.

Pe graficele FTIR se poate observa clar vârful acetatului, respectiv vârfulurile tipice pentru polizaharide, care sunt identice cu liantul culorii roșii (*foto 5*). Din toate acestea putem concluziona că în prima jumătate a volumului au folosit pigment verdigris și ca liant gumă arabică.

Imaginea microscopică a probelor prelevate din mijlocul cărții coincide cu cele descrise mai sus, diferența fiind doar aceea că la agregatele de pigment se pot observa și particule galbene de material organic și amidon. Analiza elementară a detectat pe lângă cupru și alte elemente: plumb, sulf, aluminiu, potasiu și calciu.

Probele verzi prelevate din a doua parte a cărții sunt mai mult sau mai puțin maronii atât cu ochiul liber cât și la analiza microscopică în lumină transmisă. Caracteristicile morfologice sunt identice cu cele ale probelor din prima parte, și structurile cristaline sunt de asemenea plate, izotrope, cu linia de rupere neregulată, doar culoarea lor în lumină transmisă este verde-marونی. Dar și în aceste probe se pot observa particule galbene de material organic și amidon (*foto 11*).

În urma microanalizelor cu raze de electroni se poate enunța că la toți pigmentii verzi se regăsește cuprul ca element principal, deși în a doua parte a volumului proporția acesteia față de ceilalți componenți scade însemnat. Pe lângă acesta la pigmentii verzi din a doua parte a volumului sunt mereu prezenți sulf, aluminiul și potasiul, respectiv de cele mai multe ori și magneziul și calciul (*fig. 6. a-b*).

Toate acestea par a demonstra ipoteza că pe tot parcursul cărții pigmentul verde folosit a fost verdigrisul, însă de la mijlocul volumului acesteia s-au adăugat și coloranți organici. Prin alaunul (sulfat de aluminiu-potasiu), folosit des la prepararea coloranților organici a putut ajunge în compoziția stratului de culoare potasiul, aluminiul și sulf. Surse din sec. 15-17 menționează des adăugarea alaunului și la culorile preparate din verdigris, deci nici această posibilitate nu poate fi exclusă. Plumbul găsit în proba prelevată de pe pagina 241 poate însemna adăugarea pigmentului alb de plumb, precum și rețetele din acea perioadă menționează amestecarea celor doi pigmenti, albul de plumb fiind folosit la pictarea volumului.

Analizele FTIR au relevat în cazul fiecărei probe prezența polizaharidelor, ceea ce în prima jumătate a volumului coincide cu liantul stratului roșu, așadar este gumă arabică. Însă la probele prelevate de la paginile 96, 180 și 241 am observat și particule de amidon, probabil acestea fiind substratul materialelor organice (*foto 11*). Analiza FTIR a evidențiat și în acest caz polizaharide, dar graficul acestora nu se potrivește cu cel al gumei arabice. Analiza în microspectrometrie Raman a dovedit prezența amidonului. Așadar putem spune cu certitudine că în partea a doua a volumului verdigris-ul a fost amestecat cu coloranți precipitați cu amidon. Se poate ca și în acest caz să se fi folosit și guma arabică drept liant, însă aceasta nu a putut fi identificată cu analiza FTIR. Pe baza analizelor putem enunța, deci, că pe tot parcursul cărții pictorul a folosit la pictarea suprafețelor verzi pigment verdigris, însă

de pe la mijlocul volumului a adăugat acestuia și un colorant organic. Colorantul organic nu a putut fi identificat exact datorită cantității mici de probă ce se putea preleva, dar probabil acesta a fost extras din plantă cu ajutorul alaunului, respectiv alaunul a fost adăugat și lichidului colorat, apoi colorantul a fost precipitat pe un substrat de amidon, ca să devină mai păstos. Soluția apoasă a alaunului este foarte acidă, probabil aceasta fiind cauza acidității stratului de culoare în cea de-a doua parte a cărții. Aceasta cauzând și ștergerea și brunificarea straturilor verzi. Tot în aceste zone degradarea hârtiei se explică probabil prin descompunerea celulozei în urma hidrolizei acide, respectiv în urma proceselor de oxidare ajutate de ionii de fier și de cupru.

Analiza fumului gri și maro

În prima parte a volumului culoarea gri apare la reprezentările de fum, nor, în unele elemente de fundal (ex. versanții munților) și la unelte. În general e aplicat în strat subțire, dar și așa formează un strat uniform, cu putere de acoperire bun. În a doua parte, fumul este pictat cu maro, în strat subțire, ca un glasiu (*foto 12. a-b*).

În urma analizelor am căutat răspunsul la întrebările:

- Ce pigmenti, respectiv ce amestecuri au folosit la pictarea fumului?
- Oare diferența de culoare în pictarea fumului în prima și în a doua parte a volumului este cauzată de alterarea stratului de culoare sau de schimbarea tehnicii de pictare? Dacă pigmentul s-a degradat, ce poate fi cauza acesteia?

În prima parte a cărții, la analiza în spectru infra, fumul apare mai mult sau mai puțin întunecat, în radiații UV pe alocuri apare deschis la culoare, dar nu are luminescență puternică, ceea ce se explică probabil prin grosimea stratului. Sub microscop optic putem observa particule foarte fine de pigment. Acesta indică faptul că stratul gri s-a obținut din amestecul unui pigment alb cu negru. Microanaliza cu raze de electroni a probei de gri prelevate din fumul ilustrației de la pag. 96 a relevat plumb ca și component principal, pe lângă care apar sulf, potasiu și cantități mari de carbon (*fig. 7. a*). Potasiul poate proveni din guma arabică folosită ca liant, vârful sulfului coincide cu unul din vârfulurile plumbului, cantitatea lui nu pare însemnată, foarte probabil fiind vorba doar de contaminare.

Față de griul văzut în prima jumătate, în a doua parte a volumului, fumul este categoric de culoare maro. Deoarece griul s-a dovedit a fi amestecul albului de plumb cu negrul de carbon s-a concluzionat că maroul ar putea fi rezultatul transformării albului de plumb. Analiza FTIR a susținut această ipoteză, întrucât în fumul de culoare gri s-a putut evidenția prezența carbonatului de plumb bazic (adică alb de plumb), dar în fumul maro nu. Analiza elementară a relevat în fumul maro pe lângă plumb și prezența sulfului, dar în probă au fost prezente și cantități mari de aluminiu și cupru (*fig. 7. b*). Analiza preparatului microscopic prelevat din fumul maro a evidențiat particule

de amidon și o substanță maro de genul coloranților (foto 13. a-b). Prezența amidonului a fost dovedită cu analiză Raman.

Din toate acestea putem deduce că nu este vorba de transformarea pigmentului alb de plumb, ci despre o schimbare în tehnica de pictare, în a doua parte fiind folosit un colorant maro precipitat în amidon.

Însumarea analizelor și formularea concluziilor

Analizele efectuate pe straturile de culoare și pe filele volumului au fost compilate într-un tabel, ceea ce a ușurat compararea rezultatelor obținute din prima și a doua parte a cărții, precum și deducerea concluziilor. Figura a 8.-a prezintă compilarea analizelor a trei file.

Concluzionând observațiile și rezultatele analizelor se poate enunța că în prima parte a cărții pictorul a folosit drept liant guma arabică alături de pigmentii de verdigris, miniu, alb de plumb și negru de carbon. Alt material nu s-a putut evidenția. Pigmentii anorganici i-a folosit cu precădere în straturi relativ groase, de acoperire. La colorarea fumului și a norilor a amestecat alb de plumb cu negru de carbon, obținând astfel un strat gri uniform. Pe alocuri a amestecat și miniul cu alb de plumb, dar în afară de liant nu a adăugat nici un alt material.

În jurul paginii 100 a început să folosească pigmentul verdigris în amestec cu un colorant organic de culoare galbenă și la straturile de culoare aplicate păstos. Foarte probabil colorantul organic galben l-a precipitat în amidon, apoi acest precipitat l-a amestecat cu verdigris și liant. Acest fapt explică prezența particulelor de amidon în preparatele de microscop. Dar în această fază încă nu se pot observa alte schimbări.

La pagina 180 și 241 deja se prezintă mai multe schimbări față de cele de mai sus. Verdigris-ul îl găsim în probe amestecat cu un material organic și amidon. Analiza compușilor a relevat în toate cazurile pe lângă cupru și prezența plumbului, potasiului, a sulfului și a aluminiului. Tot aceste substanțe apar și în cazul culorii maro (dar în alte proporții), și sunt prezente și particulele de amidon. Din acestea putem deduce că pictorul a precipitat coloranții organici în amidon, iar pulberea colorată obținută astfel a amestecat-o cu verdigris, respectiv cu negru de carbon în cazul culorii maro. La probele analizate s-a putut observa pe suprafața particulelor de amidon prezența colorantului galben, respectiv maro, ceea ce dovedește că amidonul nu a fost liant ci substratul colorantului. În cazul straturilor de culoare maro pe alocuri se pot observa particule roșii, probabil în aceste cazuri s-a adăugat și miniu la culoare. Prezența potasiului, a sulfului și a aluminiului sugerează că la coloranții organici s-a adăugat și alaun în scopul obținerii unei culori mai frumoase. Surse originale recomandă folosirea alaunului la prepararea coloranților organici și îl foloseau chiar și la prepararea culorilor din verdigris. La suprafețele verzi, maronii și cele de maro deschis, șterse (sol) din a doua parte a volumului în toate cazurile s-au putut evidenția elemente din compoziția alaunului. Însă la probele prelevate

din prima parte acest lucru nu este evident nici la straturile de verde, nici în cazul celor maro. În a doua parte fumul conține în toate cazurile material organic maroniu, negru de carbon și amidon. Analiza compușilor a evidențiat și la aceste probe prezența potasiului, aluminiului și a sulfului, dar pe lângă acestea a putut identifica și cuprul și plumbul. Așadar pictorul a pictat și fumul cu aceleași culori ca și celelalte suprafețe maronii. Adică a precipitat în amidon colorantul organic maroniu extras cu alaun, la care a adăugat negru de carbon. În aceste straturi de culoare prezența plumbului semnaleză probabil prezența albului de plumb, care probabil a fost adăugat cu scopul de a-i mări densitatea și capacitatea de acoperire. Analiza FTIR a arătat și în aceste cazuri polizaharide drept liant, dar nu s-a putut constata exact ce tip de material este acesta. Dintre polizaharide sursele originale recomandă pentru hârtie guma arabică (mâzga arborelor acacia tropicale). Binețeles puteau folosi și mâzga altor plante, autohtone, ex. mâzga fructiferelor cu sămburi, dar întrucât la toate celelalte culori s-a adăugat guma arabică drept liant, foarte probabil aceasta a fost și liantul suprafețelor de fum. Pe tot parcursul cărții la straturile de roșu s-a putut demonstra prezența gumei arabice, dar în a doua parte pe suprafețele mari de roșu o parte din culoare s-a șters, ceea ce nu s-a constatat în prima parte. Cauza acestei probleme este probabil utilizarea unei cantități insuficiente de liant sau eventual degradarea liantului.

În a doua parte, deci, pictorul a modificat tehnica de preparare a culorilor, ceea ce se poate observa atât în tonul și culoarea acestora, cât și în proprietățile chimice și fizice ale acestora. Deteriorările observate în a doua parte, modificările straturilor de culoare, pătrunderea culorilor verzi și maronii pe versoul hârtiei, precum și deteriorările hârtiei se pot reduce probabil la schimbarea tehnicii de pictare. Alaunul adăugat la culorile cu conținut de ioni de fier și de cupru a condus la acidifierea acestora, ceea ce a declanșat atât degradarea culorilor, cât și a hârtiei. Acest proces a fost influențat de prezența ionilor metalici.

Așadar la degradarea hârtiei trebuie să subliniem doi factori: aciditatea și prezența metalelor. Substanțele acide declanșează hidroliza acidă a celulozei, iar prezența ionilor de cupru și de fier favorizează descompunerea oxidativă a celulozei. Efectul comun al acestora este fracționarea lanțului de celuloză, hidrofobizarea hârtiei și brunificarea acesteia în toată secțiunea acesteia, respectiv scăderea drastică a rezistenței mecanice, iar în final fisurarea hârtiei, ceea ce se poate observa în multe locuri în a doua parte a volumului.

Datorită reproducerii continue a acizilor și a unor părți de moleculă mici dar foarte reactivi (a.n. radicali), seria reacțiilor chimice continuă până la descompunerea totală a hârtiei. Pe baza celor de mai sus este nevoie de stabilizarea chimică a cărții, adică de stoparea proceselor de descompunere și de fixarea straturilor de culoare pulverulente. În cazul de față stabilizarea chimică înseamnă legarea ionilor metalici (cupru, fier) și dezacidifierea hârtiei (îndepărtarea acizilor).

Concluzii

Cazul prezentat este un bun exemplu pentru a dovedi că analiza obiectelor de hârtie este un proces foarte complex, care presupune aplicarea consecutivă a mai multor metode de analiză, cunoașterea descrierilor și rețetelor originale, respectiv a datelor literaturii de specialitate, precum și faptul că de multe ori putem doar deduce componenții straturilor de culoare sau cauzele modificărilor produse. Compoziția straturilor de culoare a obiectelor de hârtie pictate sau tipărite poate fi foarte variată, iar grosimea de multe ori foarte redusă a straturilor în multe cazuri nu permite prelevarea cantității de probe necesare analizelor pentru stabilirea elementelor componente. Acest fapt este în deosebi aplicabil coloranților organici, ale căror identificare în cazul obiectelor de hârtie încă nu este soluționată.

BIBLIOGRAFIE

AGRICOLA, Georgius: Tizenkét könyv a bányászatról és kohászatról (*Douăsprezece cărți despre minerit și metalurgie*). Editura Műszaki Könyvkiadó, Budapesta, 1985.

Agricola évszázada (Secolul lui Agricola), sesiunea de comunicări dedicată aniversării de 500 de ani de la nașterea lui Georgius Agricola (1494-1555). Universitatea Miskolc, Miskolc, 29 iunie 1994. Redactor: Dr. Zsámboki László, <http://mek.oszk.hu/02200/02207/html> (2008. 05. 05.)

OROSZ Katalin: XVI-XVII. századi festett papírtárgyak vizsgálata és konzerválásuk lehetőségei (*Analiza și posibilități de conservare ale obiectelor de hârtie pictate din sec. 16-17*). Disertație de doctorat (DLA), Universitatea de Arte Plastice din Ungaria, Budapesta, 2008.

Orosz Katalin DLA

Artist restaurator hârtie-carte

Muzeul Național al Ungariei

Departamentul de Metodologie și Formare Profesională în Conservare

TITLURILE ILUSTRĂȚILOR

- fig. 1. Analiza obiectelor pictate, cu suport de hârtie
- fig. 2. Graficul EDS al pigmentului roșu
- fig. 3. Graficele Raman ale probelor din pigmentul roșu și graficul unui pigment de miniu cunoscut
- fig. 4. Graficele FTIR ale gumei arabice și ale pigmentilor roșii
- fig. 5. Graficele FTIR ale probelor de verde de la paginile 15 și 111 și cel al unui pigment verdigris cunoscut

fig.6 a-b. Graficele EDS ale probelor de verde prelevate de la paginile 22 (a) și 241 (b)

fig.7 a-b. Graficele EDS ale probelor prelevate din fumul gri de la pagina 96 (a) și din fumul maro de la pagina 241 (b)

fig. 8. interpretarea rezultatelor din urma analizelor paginilor 22, 96 și 180

TITLURILE IMAGINILOR

Foto 1 a-b. Marca tipografică a lui Froben, însemnările proprietarului (a) și note marginale (b) în volumul studiat

Foto 2. Filigran reprezentând o coroană de pe pagina 246

Foto 3. Halouri de apă și pete de mucegai de pe pag. 14-15

Foto 4 a-b. Diferența de ton ale straturilor de verde se poate observa bine la picturile de pe pag. 22(a) și 241(b)

Foto 5 a-b. Pete brune (în urma pătrunderii coroziunii), mici lacune și strat pulverulent de roșu pe fața(a) și pe versoul(b) pag. 197

Foto 6 a-b. Imaginea în lumină vizibilă(a) și imaginea luminescentă(b) a paginii 111

Foto 7. Preparatul microscopic al pigmentului roșu în lumină polarizată (mărirea obiectivului:20x)

Foto 8 a-c. Straturi de culoare verde la pag. 22 (a), 145(b) și 241(c)

Foto 9. Colorarea în albastru a benzilor de testare Nevel a dovedit pe tot parcursul volumului prezența ionilor de cupru

Foto 10. Colorarea în mov a benzii de testare Merck de asemenea semnalează prezența ionilor de cupru, însă substanța indicator a dizolvat puțin culoarea verde pe suprafața de testare

Foto 11. Compararea preparatelor microscopice ale pigmentului verde prelevate de pe șase pagini diferite ale cărții

Foto 12 a-b. Imaginea microscopică a fumului gri la pag.96 (a) și a fumului maro la pag.180 (b) cu mărire 20x

Foto 13 a-b. Preparatul microscopic al culorii maro cu polarizatori paraleli (a) și intersectați(b), în a doua imagine se pot vedea clar particulele de amidon (mărirea obiectivului 20x)

Traducere: Krisztina Márton