

Univerzita Pardubice

Fakulta restaurování

Ateliér restaurování a konzervace papíru, knižní vazby a dokumentů

Jiráskova 3, 570 01 Litomyšl

Restaurování Urbáře klášterního panství Pšovka z roku 1611 a Urbáře
panství Mělník z roku 1625, z fondů Státního oblastního archivu v
Litoměřicích

Pavla Bártová

Vedoucí práce: **Mgr. et BcA. Radomír Slovík**

Odborný garant: **Ing. Eva Štemberová**

Bakalářská práce

2012

Univerzita Pardubice
Fakulta restaurování
Akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Pavla Bártová**
Osobní číslo: **R08014**
Studijní program: **B8206 Výtvarná umění**
Studijní obor: **Restaurování a konzervace papíru, knižní vazby a dokumentů**
Název tématu: **Restaurování Urbáře klášterního panství Pšovka z roku 1611 a Urbáře panství Mělník z roku 1625, z fondů Státního oblastního archivu v Litoměřicích**
Zadávací katedra: **Ateliér restaurování papíru, knižní vazby a dokumentů**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

Studentka se ve své bakalářské práci bude zabývat restaurováním dvou urbářů z 1. pol. 17. století. Fyzický stav obou knih je vzhledem k jejich častému užívání v minulosti alarmující. Studentka po zdokumentování stavu díla před restaurováním provede komplexní průzkum knih, na jehož základě stanoví koncepty zásahů a navrhne jednotlivé restaurátorské kroky. Celý proces samotného restaurátorského zákroku podrobně písemně a fotograficky zdokumentuje. V souvislosti s restaurovanými objekty se studentka v teoretické části práce bude podrobněji věnovat problematice koroze a metodiky restaurování železagalových inkoustů. Studentka na základě rešerše domácí a zahraniční odborné literatury zmapuje a zhodnotí dosavadní poznatky ve výše uvedené problematice.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

ĐUROVIČ, M. a kol. Restaurování a konzervování archiválií a knih. Praha 2002, ISBN 80-7185-383-6 ČEPPAN, M. a kol. Chemické aspekty korózie železagalových atramentov. In XIII. Seminář restaurátorů a historiků, Třeboň, 2006. Praha 2007, ISBN 974-80-86712-48-2 KOLBE, G., BANK, G. Tintenfrassbehandlung mit wässrigen Phytatlösungen. In Projekte, Diplomarbeiten, Semesterarbeiten., Staatliche Akademie der Bildenden Ku?nste Stuttgart 1998 PAULUSOVÁ, Hana - NOVOTNÁ, Miroslava: Vliv odkyselení metoxymagnesiummethylkarbonátem na stabilitu železoduběnkových inkoustů. In: X. Seminář restaurátorů a historiků. Litomyšl 1997, s. 222-241.

Vedoucí bakalářské práce:

BcA. Radomír Slovík


Ateliér restaurování papíru, knižní vazby a dokumentů

Datum zadání bakalářské práce: **30. října 2011**

Termín odevzdání bakalářské práce: **15. srpna 2012**

Ing. Karol Bayer
děkan

L.S.


BcA. Radomír Slovík
vedoucí ateliéru

V Litomyšli dne 5. května 2011

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice (Dislokované pracoviště – Fakulta restaurování, Litomyšl).

V Litomyšli dne

Pavla Bártová

Poděkování

Mé poděkování patří především rodině, bez jejíž podpory by nic nebylo. V souvislosti s touto prací pak největší poděkování náleží vedoucímu této práce a vedoucímu Ateliéru restaurování a konzervace papíru, knižní vazby a dokumentů Mgr. et BcA. Radomíru Slovikovi. Zároveň děkuji dalším pracovníkům Fakulty restaurování, jmenovitě MgA. Karině Sojkové a Ing. Evě Štemberové.

Anotace

Práce se zabývá restaurováním dvou urbářů z 1. pol. 17. století. Jedná se o rukopisy psané železagalovým inkoustem. Fyzický stav obou knih je vzhledem k jejich častému užívání a ke korozi způsobené inkousty alarmující. Tato práce zaznamenává kroky restaurátorského zásahu provedeného u obou urbářů.

V souvislosti s restaurovanými objekty je v druhé polovině práce vložena teoretická část, vypracovaná na základě rešerše domácí i zahraniční literatury, která se podrobněji věnuje problematice koroze a metodiky restaurování železagalových inkoustů.

Klíčová slova

restaurování knižní vazby, urbář, železagalové inkousty, železoduběnkové inkousty, koroze inkoustů

Title

Restoration of 1611 Pšovka Abbey Urbare and 1625 Mělník Abbey Urbare from the collection of the State Regional Archives Litomeřice.

Annotation

The work deals with restoration of two urbares from the first half of the 17th century. These are manuscripts written in iron gall ink. The physical condition of both books is alarming due to their frequent use and iron corrosion. This work records the steps taken in the process of restoration intervention for both urbares.

In relation with restored objects, there is a theoretical part based on the research of home and foreign literature inserted in second half of work. It discussed in detail the issue of corrosion and methods of iron gall inks restoration.

Keywords

restoration of bookbinding, urbare, iron gall ink, ink corrosion

Obsah

1	Úvod	11
2	Restaurování urbáře klášterního panství Pšovka, 1611	13
2.1	Identifikace.....	13
2.2	Typologický popis	14
2.2.1	Typologický popis knižní vazby.	14
2.2.2	Typologický popis knižního bloku.....	15
2.3	Popis poškození knihy	17
2.3.1	Poškození knižní vazby	17
2.3.2	Poškození knižního bloku	17
2.4	Restaurátorský záměr	18
2.5	Popis restaurátorských prací	19
2.6	Seznam použitých chemikálií a materiály	24
2.6.1	Použité materiály:	24
2.6.2	Použité chemikálie:.....	24
2.6.3	Pomocné materiály:	24
2.6.4	Materiály a chemikálie použité pro výrobu ochranného obalu	25
3	Restaurování urbáře panství Mělník, 1625	26
3.1	Identifikace.....	26
3.2	Typologický popis	27
3.2.1	Typologický popis knižní vazby.	27
3.2.2	Typologický popis knižního bloku.....	29
3.3	Popis poškození knihy	30
3.3.1	Poškození vazby	30
3.3.2	Poškození knižního bloku	31
3.4	Restaurátorský záměr	32
3.5	Popis restaurátorských prací	34

3.6	Seznam použitých chemikálií a materiály	41
3.6.1	Použité materiály:	41
3.6.2	Použité chemikálie:	41
3.6.3	Pomocné materiály:	41
3.6.4	Materiály a chemikálie použité pro výrobu ochranného obalu	42
4	Železagalové inkousty	43
4.1	Historie výroby železagalových inkoustů	43
4.2	Složení železagalových inkoustů	45
4.2.1	Duběnky	45
4.2.2	Třísloviny–tanin a kyselina galová	46
4.2.3	Síran železnatý–Vitriol	47
4.2.4	Arabská guma	48
4.2.5	Ostatní přísady	48
4.2.6	Poměr složek v inkoustu	49
4.3	Výroba inkoustu	50
4.3.1	Historické recepty výroby železagalových inkoustů	50
4.4	Chemické reakce při vzniku inkoustu	52
4.5	Degradace železagalového inkoustu	54
4.6	Degradace papírové podložky vlivem železagalového inkoustu ...	54
4.6.1	Příčiny degradace	55
4.6.2	Vizuální projevy koroze	59
4.7	Konzervace a restaurování papírových listin degradovaných železagalovým inkoustem	62
4.7.1	Rozpoznání korozivního inkoustu	63
4.7.2	Odkyselování	64
4.7.3	Antioxidanty	69
4.7.4	Další restaurátorské postupy	75

5	Závěr	76
6	Seznam použité literatury a pramenů	78
6.1	Seznam použité literatury	78
6.2	Prameny – internetové zdroje	83
7	Textová příloha	84
7.1	Seznam textových příloh	84
8	Seznam vyobrazení.....	106
8.1	Seznam grafických příloh	106
8.2	Grafická příloha, Urbář z roku 1611	107
8.3	Grafická příloha,Urbář z roku 1625	113
8.4	Seznam obrazových příloh.....	119
8.7	Obrazová příloha. Urbář z roku 1611	123
8.8	Obrazová příloha, Urbář z roku 1625.....	141

1 Úvod

Práce se zabývá restaurováním dvou urbářů z let 1611 a 1625. Urbář je úřední kniha vzniklá pro vnitřní potřebu z důvodů ekonomické povahy, jednak berní (soupis podávající jen sumární údaje o pozemcích a platech) anebo účetní (jmenovitý rozpis konkrétní držby a platů). Jedná se o rukopisy. Jako psací látka byl v obou urbářích použit železagalový inkoust, který se vyskytuje od středověku po 20. stol. Díky svým dobrým vlastnostem, jako byla obtížná odstranitelnost a snadná příprava, byl železagalový inkoust velmi oblíben a používán i na významnější listiny. Vzhledem ke způsobu výroby mají železagalové inkousty silný korozivní účinek na papír, respektive na celulózová vlákna. Dnes představuje koroze železagalového inkoustu jedno z nejzávažnějších poškození papírových i pergamenových dokumentů. V posledním stádiu koroze dochází až k vypadávání písma a tím ke ztrátě informací.

Tato bakalářská práce se sestává ze tří částí. První část se zabývá restaurováním staršího a menšího z obou urbářů: *Urbář klášterního panství Pšovka*. V první kapitole je identifikace objektu. Následuje typologický popis knihy a popis poškození. Na základě předběžného průzkumu byl vyhotoven restaurátorský záměr. Největší část práce obsahuje popis restaurátorských kroků provedených na knize. Jednotlivé kroky restaurátorského zásahu byly konzultovány s vedoucím práce a vedoucím Ateliéru restaurování a konzervace papíru, knižní vazby a dokumentů Mgr. et BcA. Radomírem Slovíkem, a byly zvoleny na základě průzkumu stavu objektu a na základě výsledků chemicko-technologických analýz. Stav urbáře byl vzhledem k jeho častému používání alarmující. Nedochovalo se šití a desky knihy byly oddělené od knižního bloku. Zároveň se v urbáři začala projevat degradace papírové podložky způsobená železagalovými inkousty. Restaurátorský postup byl zaměřen na obnovení funkčnosti knihy tak, aby nedošlo k dalšímu poškozování knižní vazby a listů v knižním bloku, a na zastavení degradačního vlivu železagalových inkoustů na papírovou podložku. V rámci restaurátorských prací došlo i k vytvoření ochranného obalu na knihu a k vyhotovení restaurátorské dokumentace, ve které se uvádí i vhodné podmínky pro další uložení knihy. Výsledky chemicko-technologických analýz jsou vloženy v Textové příloze.

Druhá část se zabývá restaurováním urbáře z roku 1625: *Urbář panství Mělník*. Schéma práce je stejné, jako u první knihy, začíná identifikací objektu, typologickým popisem a popisem poškození. Na základě předběžného průzkumu a výsledků provedených chemicko-technologických analýz byl vytvořen restaurátorský záměr vložený za kapitolu s popisem poškození knihy. Další kapitola uvádí všechny kroky vykonané v restaurátorském zásahu v souvislosti s tímto objektem. Na rozdíl od prvního urbáře, se v urbáři z roku 1625 dochovalo šití. Hřbet je však silně zdeformován, a tak je nutné přistoupit k rozešití bloku. Desky knihy byly odděleny od knižního bloku. Papírová podložka je poškozena degradací železagalových inkoustů v mnohem větší míře, než u prvního urbáře. Dochází až k vypadávání textu. Restaurátorský zásah tak byl uzpůsoben špatnému fyzickému stavu papírové podložky. Zvoleny byly nevodné postupy odkyselení a restaurování a papír byl co nejméně namáhán. Součástí práce bylo i vytvoření ochranného obalu na knihu a fragmenty a vytvoření restaurátorské dokumentace, která zaznamenává každý krok restaurátorského zásahu. Výsledky chemicko-technologických analýz jsou vloženy v Textové příloze.

Třetí část obsahuje teoretickou práci, vytvořenou v souvislosti s restaurovanými objekty, která se podrobněji věnuje problematice koroze a metodice restaurování železagalových inkoustů. Tato práce si neklade za cíl vytvořit nové restaurátorské postupy vhodné k restaurování železagalových inkoustů, ale má pouze přinést shrnutí dosavadních poznatků na základě rešerše domácí i zahraniční literatury. Koroze železagalových inkoustů je jedno z nejzávažnějších poškození vyskytujících se v rukopisech. Problémem restaurování železagalových inkoustů se zabývá několik významných restaurátorských pracovišť po celém světě. Dostupná literatura je převážně zahraniční v anglickém, či německém jazyce. Veškerá použitá literatura je uvedena v seznamu použité literatury a pramenů.

Před restaurátorským zásahem na obou objektech, v průběhu a po zásahu byla provedena obsáhlá fotografická dokumentace. Fotodokumentace je vložena za samotnou práci. Fotografie před restaurováním zachycují stav objektů před jakýmkoliv zásahem. Fotografie z průběhu restaurování zachycují významné kroky restaurování a zachycují stav objektu v průběhu zásahu. Fotografie objektů po restaurování zachycují stav knih po ukončení restaurátorského zásahu.

2 Restaurování urbáře klášterního panství Pšovka, 1611

2.1 Identifikace

Předmět restaurování: kniha, rukopis

Název: *Urbář klášterního panství Pšovka*

Autor: neuveden

Datace: 1611

Signatura: žádná

Inventární číslo: 8

Rozměr: 20,2 x 16,5 x 2 cm (výška x šířka x síla)

Jazyk: český, latinský

Místo uložení: Státní oblastní archiv v Litoměřicích

Zadavatel: Státní oblastní archiv v Litoměřicích

Zásah provedla: Pavla Bártová, studentka 4. ročníku, Ateliér restaurování a konzervace papíru, knižní vazby a dokumentů

Pedagogický dohled: Mgr. et BcA. Radomír Slovík, vedoucí Ateliéru restaurování a konzervace papíru, knižní vazby a dokumentů

Termín započetí práce: únor 2012

Termín ukončení práce: červenec 2012

Konzultace: MgA. Karina Sojková, asistentka Ateliéru restaurování a konzervace papíru, knižní vazby a dokumentů

Analýzy: Ing. Eva Štemberová – Chemicko-technologický průzkum vlákninového složení papíru a typu činění usní – Katedra chemické technologie, Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování

PhMr. Bronislava Bacílková – Mikrobiologická analýza – Oddělení péče o fyzický stav archiválií, Národní archiv

2.2 Typologický popis

Celý název: *Urbář kláštera sv. Vavřince pod Mělníkem ležícího z r. 1611*

Rozměr: 20,2 x 16,5 x 2 cm (výška x šířka x síla)

Jedná se o celousňovou nasazovanou vazbu se slepotiskem. Blok byl ušit na tři pravé vazy.

2.2.1 Typologický popis knižní vazby.

Desky

Desky knihy jsou z lepenky o síle cca 2 mm. Lepenky jsou lité, nejsou vrstvené. Dle analýzy stanovení vlákninového složení papíru se jedná o hadrovinu. (viz Textová příloha) Hrany desek nejsou nijak upravované, zhraněné.

Pokryv

Pokryv tvoří červenohnědá tříslučiněná useň, což potvrdila provedená analýza typu činění usně. (viz Textová příloha) Pokryv je na obou deskách zdoben bohatým slepotiskem s rámovou kompozicí. Ve středu kompozice je lineární motiv. V krajních rámech jsou motivy rostlin, ptáků a lidské hlavy. (viz Grafická příloha, obr. č. 1, 2, 3)

Usňové řemínky

V deskách jsou upevněné fragmenty usňových řemínků (dva u přední ořízky), které sloužily k zavázání knihy. Dle provedených analýz na typ činění byla useň použitá na řemínky ošetřena tříslovinami, ale jen velice slabě. (viz Textová příloha) Řemínky jsou nalepeny pod přideštím na vnitřní straně desky a protaženy vyřezanými otvory na vnější stranu desky.

Hřbet

Hřbet knižního bloku byl zkulacen. Vazy jsou na pokryvu zvýrazněny slepotiskem. Na vnější straně desky pod pokryvem se dochoval malý fragment pergamene, z čehož se dá usuzovat, že kniha měla pergamenové přelepy, které se jinak nedochovaly.

Organismus šití

Šití se nedochovalo. Dle stop na deskách a ve středu dvoulistů byl knižní blok ušit na tři pravé jednoduché vazy a na dva zapošívací vazy u hlavy a u paty. (viz Grafická příloha, obr. č. 4) Ve středu předposlední složky se dochovala nit, kterou byl blok ušit. Dle chemických analýz se nit skládá z rostlinných vláken s charakteristickými znaky lnu. Fragmenty konopných motouzových vazů se dochovaly na přideštit. Dle těchto stop se dá usuzovat, že desky byly původně nasazeny na roztřepené motouzy, které byly nalepeny na vnější straně desek pod usňovým pokryvem. (viz Grafická příloha, obr. č. 5)

Kapitálky

Kapitálky se nedochovaly, ani žádné stopy po kapitálcích, které by napověděly, jaký druh kapitálek mohla kniha mít.

Předsádky

Předsádky se nedochovaly. Na předním přideštit byl nalepen potrhaný list, který mohl v minulosti plnit funkci přideštit.

2.2.2 Typologický popis knižního bloku

Rozměry knižního bloku jsou: 19,5 x 15,5 x 1,2 cm (výška x šířka x síla)

Papír

Papír je použit ruční se zřetelným vergé a průsvitkami ve středu dvoulistu. (viz Grafická příloha, obr. č. 6, 7) Průsvitky jsou v celém bloku jednotné a vždy se vyskytují ve středu dochovaných dvoulistů. Plošná hmotnost papíru i jeho barevnost působí v celém bloku jednotně. Dle stanovení vlákninového složení papíru se jedná o papír, v němž převažuje hadrovina s příměsí rostlinných lýkových vláken. (viz. Textová příloha) Knižní blok je tvořen osmi složkami. Ve složce jsou vždy čtyři dvoulisty. Blok buď neměl barevnou ořízku, nebo se nedochovaly žádné stopy po barvě a to jak na papírové podložce, tak na usňových záložkách, nebo na kantech desek.

Text

Rukopis je psán železagalovým inkoustem. Je tak patrné z korozivního vlivu inkoustu na papírovou podložku. Síla nánosu inkoustu se v bloku mění. Na místech se silnější vrstvou inkoustu jsou drobné útvary, viditelné pouhým okem. Dle výsledků elektronové mikroskopie se jedná o křemičitá zrnka a dá se tak soudit, že to jsou tzv. "posypátka", která v historii sloužila k rychlejšímu schnutí inkoustu.

Kniha je bez foliace. Čísla stránek jsou pouze na popsání listech v bloku. Tato paginace byla provedena tužkou a sloužila při focení obsahu knihy na mikrofilm.

2.3 Popis poškození knihy

2.3.1 Poškození knižní vazby

Desky knihy byly odděleny od knižního bloku a vykazovaly značné ztráty na okrajích a v rozích. Hmotu lepenky byla v těchto místech poškozená a zvatovatělá. Usňový pokryv vykazuje značné ztráty především na okrajích desek, tam, kde došlo k úbytku lepenkové hmoty. (viz Grafická příloha, obr. č. 8) Ze hřbetní části pokryvu se dochoval jen fragment. Useň je mírně znečištěna prachovým depozitem a na některých místech polámána. Dle provedeného testu koherence vláken je useň v dobrém stavu. (viz Textová příloha) Slepisk se dochoval na obou deskách, lépe čitelný je na zadní desce knihy. Šití, ani kapitálky se nedochovaly. Z přelepů a z motouzů zůstaly drobné fragmenty na vnější straně desek pod usňovým pokryvem. Usňové řemínky sloužící k zavázání knihy se dochovaly jen v malé míře na přední desce. Z předsádek se zachoval fragment papíru na předním přideští. Zadní předsádky se nedochovaly.

2.3.2 Poškození knižního bloku

Knižní blok se dochoval nekompaktní, rozdělený na jednotlivé dvoulisty, nebo listy. Některé složky vykazují ztráty ve hřbetní části a došlo tak k oddělení dvoulistů a následně ke ztrátám některých listů. Chybí listy v první složce, v sedmé složce a poslední složce. (viz Grafická příloha, obr. č. 9)

Na okrajích listů a ve středu složek došlo ke značným ztrátám v papírové hmotě. Velikost ztrát není rovnoměrná. Více poškozené jsou krajní složky. Papír je jinak pevný a v dobrém stavu. Znečištění papírové podložky je minimální.

Železagalový inkoust použitý v tomto rukopise má degradační vliv na papírovou podložku. Stupeň poškození není vysoký. V některých místech došlo k prorážení hnědého zbarvení skrz papírovou podložku na druhou stranu listu.

2.4 Restaurátorský záměr

- optický průzkum stavu a míry poškození
- mikrobiologické stěry
- fotodokumentace stavu před restaurováním
- zkoušky rozpustnosti inkoustu (voda, etanol, MMMK)
- odebrání vzorků pro chemicko-technologické analýzy (vlákninové složení papíru, lepenky, typ činění usně)
- měření pH
- oddělení fragmentu přideští
- mechanické čištění bloku suchou cestou
- odkyselení roztokem MMMK (methoxymagnesiummetylkarbonát)
- vyspravení trhlin a ztrát japonským papírem a Tylose MH 6000
- kontrolní měření pH papíru v bloku
- dolití listů předsádek, doplnění chybějící předsádky
- kompletování knižního bloku
- sešití knižního bloku podle původního způsobu
- zaklížení knižního bloku
- aplikace nových mezivazních přelepů
- doplnění lepenkových desek papírovou suspenzí
- vyčištění pokryvu suchou cestou
- chemické čištění pokryvu
- lokální vyspravení usňového pokryvu novou usní
- aplikace desek na knižní blok
- vylepení přideští
- výroba ochranné krabice a obalu na fragmenty
- fotodokumentace stavu po restaurování
- vypracování restaurátorské zprávy

Během restaurování může, v případě nově odhalených skutečností, dojít ke změnám v postupu. Takové změny budou uvedeny v dokumentaci.

2.5 Popis restaurátorských prací

Fotodokumentace

Fotodokumentace knihy byla provedena před zásahem, v průběhu restaurátorských prací a po dokončení. Fotodokumentace stavu před restaurátorským zásahem byla provedena před započítím jakékoliv práce a byla pořízena v místnosti s fotografickým vybavením (záblesková světla, antireflexní podložka...) s přiloženou standardní barevnou škálou. Fotografie z průběhu restaurování byly pořízeny za běžného světla na místě, kde byly zrovna práce prováděny.

Průzkum stavu a míry poškození bloku

Před započítím prací byl proveden optický průzkum, na jehož základě byl vyhotoven restaurátorský záměr. Následně byly provedeny základní testy a analýzy. Nejprve byl proveden stěr na přítomnost mikrobiologického napadení. Mikrobiologickou analýzu provedla PhMr. Bronislava Bacílková z Oddělení péče o fyzický stav archiválií, Národního archivu v Praze. Stěry povrchu papírové podložky byly provedeny sterilním vatovým tampónem. Z výsledků mikrobiologické analýzy vyplývá, že není třeba knihu desinfikovat. (viz Textová příloha)

Dále byly provedeny analýzy vlákninového složení papíru z knižního bloku, lepenky a nitě, kterou byl blok ušit. Vzorek z usňového pokryvu a z řemínku byl podroben zkoušce na typ činění a soudržnost vláken. Výsledky jsou přiložené v Textové příloze.

Měření pH papíru probíhalo na předem vybraných jedenácti místech v bloku. Na jedné stránce bylo provedeno jedno až tři měření. Místa, kde se pH měřilo, byla nejprve mechanicky suchou cestou vyčištěna. Měření pH bylo provedeno pH metrem s dotykovou elektrodou, který byl před měřením dvoubodově kalibrován do kyselé oblasti. Průměr pH v knize byl 5,33. (viz Textová příloha). Nejnižší naměřená hodnota byla 4,60. Vzhledem k vyloučení mokřých postupů z restaurování, bylo přistoupeno k odkyselení 0,5 % roztokem MMMK (metoxymagnesiummetylkarbonát).

Zkoušky rozpíjivosti (rozpustnosti)

Zkoušky rozpustnosti byly prováděny po suchém očištění místa (gumou Wallmaster) za pomoci vatového tampónu a filtračního papíru. Byly použity látky, se kterými měl objekt přijít do kontaktu během restaurátorského postupu. Výsledky jsou přiložené v Textové příloze.

Rozebrání knižního bloku

Šití z knižního bloku se nedochovalo. Blok byl rozebrán na jednotlivé dvoulisty a ty pak byly jednotlivě zrestaurovány.

Mechanické čištění

Čištění bylo prováděno gumou Wallmaster a Wishab, popřípadě jemnou grafickou gumou značky KOH-I-NOOR. Volných nečistot byly listy zbaveny pomocí jemných štětců.

Odkyselení

Knižní blok byl kompletně odkyselen 0,5 % roztokem MMMK (methoxymagnesiummethylkarbonát). Roztok byl aplikován oboustranným nátěrem jemným štětcem dne 14. 2. 2012 Po kontrolním měření pH, které proběhlo 7. 3 byly průměrné naměřené hodnoty 6,5. Při dalším kontrolním měření, které proběhlo 4. 7., tj. po uplynutí pěti měsíců po neutralizaci, byli průměrní naměřené hodnoty 5,66. (viz Textová příloha) Nedošlo tak k dostatečnému odkyselení podložky a proces neutralizace byl tak znovu zopakován stejným způsobem avšak roztokem MMMK s 0,7 % koncentrací.

Spravování trhlin a doplnění chybějících míst papíru

Pro doplnění ztrát byl připraven japonský papír Tengujo Kashmir 8,6 g/m² zatónovaný do požadovaného odstínu azobarvivy: Saturnová šed' LRN, Rybacelová žluť D3R, Saturnová hněd' L2G. Jako adhezivum byl použit vodně-etanolový roztok 4 % Tylose MH 6000 1:1. Japonský papír byl navrstven do požadované tloušťky. Trhliny, stejně jako zeslabená místa papírové podložky, byly taktéž podlepeny japonským papírem. Ztráty jednolistů jsou v knize nahrazeny tzv. „křídélky“ japonského papíru Kawashahi (35 g/m²), která se nalepila na dochovaný list tvořící původně dvojlist. Křídélko má šíři 4 cm. Ztráty listů: viz Grafická příloha, obr. č. 9.

Desky

Lepenkové desky byly v místech ztrát doplněny papírovou suspenzí. Vytvořena byla z tónované papírové sušiny rozmělněné ve vodě, následně odvodněné a smíšené s 4 % Tylose MH 6000. Po zaschnutí byly lepenky z vnitřní strany přelepeny japonským papírem pojeným rovněž 4 % Tylose MH 6000.

Pokryv

Pokryv nebyl oddělen od desek z důvodu zvýšeného rizika potlačení či poškození slepotiskové výzdoby. Přistoupeno bylo k mechanickému čištění suchou cestou pomocí gumy Wallmaster a k chemickému čištění pomocí pěny 1 % Alvolu OMK, který byl následně vymyt destilovanou vodou. Vzhledem k tomu, že nedošlo k oddělení pokryvu od lepenkových desek, byly usňové záplaty aplikovány na desky ještě před jejich nasazením na knižní blok. Pro usňové záplaty byla použita tříslučiněná useň stejného charakteru, která se do podobného barevného tónu zatónovala pomocí lihových mořidel. Usňové záplaty byly vytenčeny a zastřiženy do požadované velikosti. Záplaty byly provlhčeny pšeničným škrobem a nalepeny na desky. Přesahy původní usně byly nalepeny kožním klihem k nové usni. Největší záplata v místě hřbetu byla nalepena jen na zadní desku. K jejímu nalepení i na přední desku došlo po aplikaci desek na knižní blok.

Předsádky

Předsádky byly vytvořeny z papírů vytvořených dolitím papírové suspenze. Přední předsádka – zachované přیدهště – byla dolita stejnou směsí papíroviny. Pro přípravu papírové suspenze byla použita sušina – (60 % bavlna, 40 % len). Barevný tón použité papíroviny byl připraven mísením předpřipravených barevných sušin: bílé, hnědé, šedé a žluté. Směs barevných papírovin byla rozvlákněna v elektrickém mixéru za přidání demineralizované vody v poměru 10 gramů papíroviny na 1 litr vody. Před použitím (doléváním) bylo do směsi přidáno klíždlo 1,5 % Tylose MH 300 v poměru 2:1 (papírová suspenze : klíždlo). Fragment předního přیدهště byl takto dolit do dvoulistu, který tvoří předsádku a dvoulisty zadní předsádky byly dolity celé, jak je již výše uvedeno. Dolité listy byly podlepeny japonským papírem Tengujo Kashmir 8,6 g/m² za použití 4 % Tylose MH 6000.

Kompletace knižního bloku

Po spravení všech listů v bloku došlo ke kompletaci jednotlivých dvoulistů do složek. Kompletní složený blok byl vložen na několik dní do lisu a pod mírným tlakem lisován.

Šití

Dle původního schématu byla kniha ušita na tři jednoduché vazy z konopného motouzu. Rozmístění vazů bylo vytvořeno dle dochovaných stop po šití na hřbetní části listů. K šití byla použita 100 % lněná nit, která byla předem navoskovaná včelím voskem. Šilo se na knihařském stávku. Předsádky byly ve svém středu prošity jako samostatná složka. Ke knižnímu bloku byla přišita makulturní složka, která byla před vylepením přideští vyjmuta.

Přelepy

Dle dochovaného fragmentu na vnější straně desky pod usňovým pokryvem se dalo usuzovat, že přelepy byly pergamenové. Vzhledem k tomu, že se nedochovaly, byly přelepy vyrobeny z nového kozího pergamenu, který byl vytenčen do požadované tloušťky.

Přípevnění desek

Desky byly přípevněny na pergamenové přelepy a do vějířku roztřepené motouzy, které byly nalepeny na vnitřní stranu desky. Původně byly motouzy i přelepy nalepeny na vnější stranu desky pod usňový povrch, ale vzhledem k tomu, že nedošlo k sejmutí povrchu, nešel tento postup provést. Jako pojídlo byl použit pšeničný škrob a kostní klič. Kniha byla po nalepení vazů a přelepů zatížena v lisu. Při každém lisování byl knižní blok vložen mezi tlusté filce, aby nedošlo k poškození slepotiskové výzdoby na deskách.

Aplikace usňového povrchu v místě hřbetu

Původní usňový povrch byl spolu s novými usňovými záplatami v místě hřbetu provlhčen a natřen škrobem. Následně byl aplikován na hřbet knižního bloku. Byly vytvarovány hlavice a založeny záložky na vnitřní stranu desek. Takto byla kniha vložena mezi HollyTexy, filce a dřevěné desky a takto vložena do vyvazovacího lisu, kde došlo k vyvázání hřbetu motouzem a obinadlem.

V lisu zůstala kniha po dobu 24 hodin. Po vyjmutí z lisu byly kožním kličem nalepeny malé přesahy původní usně na novou useň.

Usňové řemínky

Původní usňové řemínky, ze kterých se dochovaly fragmenty o velikosti cca 3 a 2 cm, byly vyjmuty a vloženy do přiložené krabice s fragmenty. Nové usňové řemínky byly vyrobeny dle původních. Materiálem byla silnější bílá jircha, která byla lihovými mořidly obarvena do neutrálního béžového odstínu, který měl fragment původního řemínku. Konce nových usňových řemínků byly vytenčeny. Následně byly řemínky protaženy původními otvory v deskách a nalepeny na vnitřní stranu desky kožním kličem.

Přilepení křídélek a předsádek

Křídélka a předsádky byly lepeny škrobem na vnitřní stranu desek v otevřeném stavu, kdy desky knihy a blok svíraly úhel 90 °. Po zaschnutí přideští byla kniha vložena mezi filce a dřevěné desky a na delší dobu ponechána pod zátěží.

Tvorba ochranného obalu

Z šedých lepenek s alkalickou rezervou byla dle velikosti knihy vyrobena krabice obsahující desky s fragmenty, výpis z restaurátorské zprávy a fotografie zachycující stav objektu před a po restaurátorském zásahu. Fragmenty jsou uloženy v obálcích z pH neutrálního papíru, nebo jsou k podložce z alkalické lepenky přišity lněnou nití. Pro knihu byla vyrobena ochranná krabice na míru tzv. "phase-box s krčkem". Výška tohoto krčku zahrnuje nejen výšku knihy, ale i výšku krabice s fragmenty. I tato krabice je složená z šedých lepenek s alkalickou rezervou. Jako lepidlo byl použit Akrylep 545. Uzávěr krabic tvoří suché zipy.

Závěrečná fotodokumentace

Závěrečná fotodokumentace stavu knihy po restaurátorském zásahu byla nafocena za stejných podmínek jako stav knihy před zásahem. Fotodokumentace stavu po restaurování byly pořízeny v místnosti s fotografickým vybavením (záblesková světla, bílý antireflexní stůl), fotoaparát byl barevně vyvážen a objekt byl focen spolu s černobílou škálou. Tato šedá stupnice je kontrolní prostředek s odstupňovanými, neutrálními tóny. Pro fotografování celé fotodokumentace byl použit fotoaparát CANON EOS 50D.

2.6 Seznam použitých chemikálií a materiály

2.6.1 Použité materiály:

- japonský papír Tengujo Kashmir 8,6 g/m²
- japonský papír Kawashahi 35 g/m²
- 100% lněná nit 42 x 3
- konopný motouz
- tříslučiněná useň (vyrábí Leder-Hoffmann, Stuttgart)
- včelí vosk
- sušený polotovar pro výrobu papíroviny - 60 % bavlna, 40 % len

2.6.2 Použité chemikálie:

- 1 % Alvol OMK v destilované vodě (vodný roztok kokosdimethylaminoxidu)
- Ethanol (C₂H₆O)
- 0,5 % MMMK (methoxymagnesiummethylkarbonát)
- demineralizovaná voda
- 4 % Tylose MH 6000 (methylhydroxyetylcelulóza)
- 1,5 % Tylose MH 300 (methylhydroxyetylcelulóza)
- azobarviva (Saturnová hněď L2G., Saturnová šed' LRN a Rybacelová žluť D3R, vyrábí Synthesi Pardubice,)
- lihová mořidla Chemoxyl (80 % ethanol + organické barvivo, vyrábí Chempro Peterka s.r.o)
- pšeničný škrob
- kostní kliš
- kožní kliš

2.6.3 Pomocné materiály:

- Wallmaster (čistící houba, 100 % čistá měkká latexová guma bez obsahu chemikálií, vyrábí Akachemie GmbH)
- Wishab (vulkanizovaný kaučuk, vyrábí Akachemie GmbH)
- měkká guma KOH-I-NOOR

- pH metr s dotykovou elektrodou
- lepenka (bílá dřevitá lepenka použitá při překladech a schnutí objektu)
- Filc (100 % vlněná plst')
- sterilní tampony na stěry (sterilní vatový odběrový tampón)
- vatové tamponky (komerčně prodávané hygienické tampónky)
- HollyTex, netkaná textilie, 33 g/m² (100 % polyester)
- HollyTex, netkaná textilie, 81 g/m² (100 % polyester)
- filtrační papír (pH neutrální, 75 g/m²)
- fotoaparát (Canon EOS 50D)

2.6.4 Materiály a chemikálie použité pro výrobu ochranného obalu

- Archivní lepenka BoxBoard, pH 7,5-9,5, min. 2 % alk. rezerva, 1 mm
- Alkalická lepenka AlphaCell antique, pH 8,0 bez obsahu kyselých složek a ligninu, 2 mm
- pH neutrální papír (100 % bavlna)
- lněná nit (100 % len, 42 x 3)
- Akrylep 545 – disperzní vodné lepidlo na bázi akrylátové disperze, s obsahem aditiv a konzervačního prostředku, pH (ISO 1148) 7,5 - 8,5
- samolepící suchý zip

3 Restaurování urbáře panství Mělník, 1625

3.1 Identifikace

Předmět restaurování: kniha, rukopis

Název: *Urbář panství Mělník*

Autor: neuveden

Datace: 1625

Signatura: neuvedena

Inventární číslo: 5

Rozměr: vazba: 32,7 x 20,9 x 5,5 cm (výška x šířka x síla)

blok: 31,2 x 19 x 3,7 cm (výška x šířka x síla)

Jazyk: český

Místo uložení: Státní oblastní archiv v Litoměřicích

Zadavatel: Státní oblastní archiv v Litoměřicích

Zásah provedla: Pavla Bártová, studentka 4. ročníku, Ateliér restaurování a konzervace papíru, knižní vazby a dokumentů

Pedagogický dohled: Mgr. et BcA. Radomír Slovík, vedoucí Ateliéru restaurování a konzervace papíru, knižní vazby a dokumentů

Termín započetí práce: únor 2012

Termín ukončení práce: červenec 2012

Konzultace: MgA. Karina Sojková, asistentka Ateliéru restaurování a konzervace papíru, knižní vazby a dokumentů

Analýzy: Ing. Eva Štemberová, – Chemicko-technologický průzkum vlákninového složení papíru a typu činění usní – Katedra chemické technologie, Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování

PhMr. Bronislava Bacílková – Mikrobiologické zkoušky – Oddělení péče o fyzický stav archiválií, Národní archiv, Praha

3.2 Typologický popis

Jedná se o knihu z roku 1625 s dřevěnými deskami a s usňovým pokryvem.

Celý název: *Urbář panství Mělník*

Rozměry: vazba: 32,7 x 20,9 x 5,5 cm (výška x šířka x síla)

blok: 31,2 x 19 x 3,7 cm (výška x šířka x síla)

3.2.1 Typologický popis knižní vazby.

Desky a způsob nasazení desek

Desky jsou z bukového dřeva o rozměrech: 32,3 x 19,5 cm (v x š). Síla desek je 7 mm. Obě desky jsou zhraněné na všech hranách, kromě hřbetní. Typologicky to odpovídá renesančnímu zhranění desek. U hřbetu jsou desky z obou stran zpracovány do plynulého oblouku, aby přirozeně dosedly ke hřbetu. V zadní desce se dochovalo upevnění vazů. Desky byly nasazeny na dvojité vazy tvořené konopnými motouzy. Vazy byly vedeny vnější stranou desek, odkud byly protaženy otvorem na vnitřní stranu. Na vnitřní straně desky byly vazy zapuštěny do vyhloubeného žlábků a zakolíčkovány v kolmém otvoru. Dochoval se celý způsob upevnění vazů i s kolíčky. (viz Grafická příloha, obr. č. 10) Na vnitřní straně zadní desky se rovněž dochovaly fragmenty pergamenových přelepů. Rovněž na zadní desce se dochovaly fragmenty usňových řemínků pro upevnění spon knižního kování. Dochovaly se v délce cca 3 cm. Upevněny jsou ve vyhloubených žlábcích. Řemínky jsou fixovány mosazným štítkem a železnými nýtky.

Hřbet

Hřbet knižního bloku byl původně zkulacen, ale dochoval se zdeformován.

Pokryv

Kniha má celousňový pokryv. Dle provedených analýz na typ činění usně se jedná o tříslučiněnou useň. Pokryv je na obou deskách zdoben slepotiskem. Ve středu kompozice slepotisku je supralibros. Na přední desce jsou nalepeny tři štítky s nápisy. Spodní nejnovější štítek obsahuje nápis: "*Knížecí archiv na Mělnickém zámku*". Největší prostřední štítek zabírající většinu plochy přední desky

je staršího data a vykazuje množství ztrát. Text není celý dochovaný. Horní štítek je zřejmě stejně starý jako prostřední a obsahuje množství číslic – signatur – psaných různými záznamovými prostředky.

Organismus šití

System šití se dochoval. Kniha byla ušitá na čtyři pravé dvojité vazy z konopných motouzů a na dva zapošivací vazy u hlavy a u paty. Šilo se dvojitou nití v každé složce. (viz Grafická příloha, obr. č. 11) Dle chemických analýz se jedná o nit s vlákny rostlinného původu. (viz Textová příloha) Vazy byly připevněny k deskám protažením z vnější strany desky otvorem na vnitřní stranu, kde byly zapuštěny do žlábků a v kolmém otvoru zakolíčkovány. Po ušití byl knižní blok zaklížen, zkulacen a zajištěn pergamenovými přelepy. Pergamen užitý pro přelepy obsahoval text. Části textu se na přelepech dochovaly.

Předsádky

Zadní předsádky byly tvořené dvěma dvoulisty, které byly ve středu prošity jako samostatná složka. První dva listy blíže k desce byly nalepeny na vnitřní stranu desky (křídélko a přideštit) a další dva sloužily jako volné předsádkové listy – lítačky. (viz Grafická příloha, obr. č. 12) Na přední straně se dochoval jen jeden dvoulist předsádky. Vzhledem k rozlomení desek byly předsádky v místě zlomu přelepeny plátnem s kličem. Přední přideštit, v místě pod přelepem, obsahuje stopy ručně psaného textu. Jedná se o číslice, psané stejně jako text v bloku železgalovým inkoustem.

Kapitálky

Kapitálky byly šité dvěma barevnými nitěmi na textilním plátěném proužku s jádrem z motouzu. Jedná se o kapitálek, kdy je nitěmi obtáčeno jádro z motouzu a na přední straně se nad ořízkou tvoří ozdobný řetízek. Plátno kapitálku přesahovalo na vnější stranu desek, kde bylo nalepeno.

Kování

Těla dvou háčkových spon se nedochovala. Na přední desce se dochovaly čepelovité štítky s kolíčkovou záchytkou. Štítky jsou mosazné a každý je fixován dvěma železnými hřebíčky. Usňové řemínky fixující tělo spony k zadní desce se skládají ze tří vrstev usně. Krajní vrstvy jsou tvořeny stejnou usní, která je

použita na pokryv. Vnitřní useň je tvořena světlou – bílou usní. Řemínky se dochovaly jen fragmentárně. Spolu s nimi se dochovaly na zadní desce štítky fixující řemínky kování. Štítky jsou mosazné s železnými nýtky.

3.2.2 Typologický popis knižního bloku

Rozměry knižního bloku jsou: 31,2 x 19 x 3,7 cm (výška x šířka x síla)

Knižní blok je tvořen devatenácti složkami. Počet dvoulistů ve složce je různý. (viz Grafická příloha, obr. č. 13) V prvních dvou složkách je sedm dvoulistů. Ve většině zbývajících složek je šest dvoulistů. Papír je použit ruční se znatelným vergé a průsvitkami. (viz Grafická příloha, obr. č. 14 - 20) Plošná hmotnost papíru i jeho barevnost není, na pohled, v bloku jednotná. První tři složky jsou tvořeny dvoulisty z tmavě hnědého papíru. Dle stanovení vlákninového složení se jedná o papír, v němž převažuje hadrovina s příměsí rostlinných lýkových vláken. Ze stop barvy především na horní ořízce a na usňových záložkách je patrné, že blok měl modrozelenou ořízku. První čtyři folia v bloku jsou doplněna dobovými vysprávkami z ručního papíru. Na těchto doplňcích je dopsán původní text.

Text je psán železagalovým inkoustem. Je tak patrné z korozivního vlivu inkoustu na papírovou podložku. Síla nánosu a rukopis se v bloku mění.

Foliace je psána na každém foliu v pravém horním rohu recta. Zaznamenána je stejným inkoustem jako text. Paginace je napsána sekundárně při mikrofilmování tužkou ve středu dolního okraje listu. Tato paginace je jen na listech s textem.

Složka počínající foliem 117 je tvořena dvoulisty o menších rozměrech, než mají dvoulisty ve zbytku bloku.

Do bloku je volně vložen dvoulist s číslem stránky 545. Je psán taktéž železagalovým inkoustem a na první straně má pečeť z červeného pečetního vosku. Znaky na pečetě jsou již nečitelné.

3.3 Popis poškození knihy

3.3.1 Poškození vazby

Knižní blok je oddělen od knižních desek.

Usňový povrch je pokryt prachovým depozitem. Useň je poškozena nevhodnou manipulací, takže je většina plochy, převážně zadní desky, odřená. Velká plocha usňového povrchu na přední desce je překryta papírovými štítky. Na mnoha místech vazebné usně jsou trhliny a ztráty. Pevně se vyskytují na okrajích a na hřbetu, kde velký díl usně chybí. (viz Grafická příloha, obr. č. 21) Dle testu koherence vláken (viz Textová příloha č.), je useň v dobrém stavu.

Obě dřevěné desky, jak přední, tak zadní, jsou ve své polovině široké přelomeny po celé délce. Tyto zlomy jsou dobově zaceleny – zalepeny klihem. Listy přídeští jsou v místě zlomů přetrženy a přelepeny plátěnými proužky spojenými klihem. U přední desky došlo k oddělení a ke ztrátě materiálu v místě u hřbetu (viz Grafická příloha, obr. č. 22) v rozměru cca 2 cm. Desky jsou jinak v dobrém stavu bez známky poškození dřevokazným hmyzem.

Předsádky byly přetrženy v drážce a dochovaly se jen listy přídeští nalepené na deskách. Tyto listy jsou v místě zlomu desek přetrhnuté a následně přelepené páskem z plátna lepeného klihem. Pod těmito pásky jsou starší papírové přelepy, které sloužily k vyspravení trhliny.

Šití se dochovalo v poměrně dobrém stavu. Hřbet je však, spolu s vazou, propadlý a tedy nefunkční. Pergamenové přelepy a klihové zaklizení na hřbetu je v menší míře napadeno hmyzem a poškozeno degradací klíždla. Většina krajních dvoulistů ve složce je přetržená a nekompaktní.

Kapitálky se dochovaly ve fragmentárním stavu. Oba kapitálky byly v místě drážek přetrženy. Části nelepené na deskách a na hřbetě se tak dochovaly odděleně. Oba kapitálky jsou poznamenány větším množstvím ztrát jak v plátěném proužku, tak v samotném ozdobném šití kapitálku. Pevně plátno kapitálku na patě vykazuje víc jak 50 % ztráty. Krajiní nitě, kterými byl kapitálek ušit, jsou přetržené, ale stále drží v plátně.

Kování, které se dochovalo, je v dobrém stavu. Měděné části kování jsou místy pokryty měděnkou a železné hřebíčky vykazují známky mírné koroze.

3.3.2 Poškození knižního bloku

Knižní blok je silně zdeformován – hřbet je propadlý. Došlo k rozhození ořízky. Přečnickující okraje byly vystaveny vnějším vlivům, což vedlo k množství ztrát na okrajích listů. Nejvíce poškození a ztrát vykazují listy v první složce. V bloku se vyskytuje množství volných listů, které byly v průběhu let odděleny v hřbetní části díky degradaci klíždla. Tyto listy vykazují větší míru poškození. Celý blok je znečištěn jemným prachovým depozitem. Nejzávažnější poškození v bloku způsobuje degradace železagalových inkoustů. Stupeň degradace je na různých místech v bloku rozdílný. Vyskytují se tu místa, kde papír vykazuje nejvyšší stupeň degradace. Na těchto místech došlo k vypadnutí linie psané inkoustem. Ve značné míře se v bloku vyskytují místa, kdy inkoust prorazil skrz papírovou podložku a papír v těchto místech začíná praskat. V bloku je jen málo textu psaného železagalovým inkoustem, který by nejevil žádné známky koroze.

Ztráty celých listů v bloku nejsou značné. (viz obr.) Chybí folia: 6, 7, 57, 216. (viz Grafická příloha, obr. č. 13)

Vzhledem k použití železagalového inkoustu se pH papírové podložky pohybuje v kyselé oblasti. Nejnižší pH naměřené před zásahem je 4,45. Průměrná hodnota pH v knize je 5,49.

3.4 Restaurátorský záměr

- optický průzkum stavu a míry poškození
- mikrobiologické stěry
- fotodokumentace stavu před restaurováním
- zkoušky rozpustnosti inkoustu v bloku a na štítkách na přední desce (voda, etanol, MMMK ...)
- odebrání vzorků pro chemicko-technologické analýzy (vlákninové složení papíru, motouzů, nitě; typ činění usně a stupeň koherence vláken)
- měření pH papíru
- oddělení přideští, odstranění plátěných proužků na místě zlomů desek
- rozebrání vazby
- mechanické čištění bloku suchou cestou
- odkyselení roztokem MMMK
- skeletizace míst v papírové podložce, které vykazují ztráty hmoty vlivem degradace železagalovými inkousty
- vyspravení trhlin a ztrát japonským papírem a Tylose MH 6000
- kompletování knižního bloku
- kontrolní měření pH papíru v bloku
- dolití listů předsádek
- sešití knižního bloku podle původního způsobu
- zaklížení knižního bloku
- aplikace nových mezivazních přelepů
- vyspravení kapitálek
- aplikace kapitálek na hřbet bloku
- oddělení části pokryvu od desek
- doplnění ztráty v přední desce
- scelení zlomu v obou deskách
- vyčištění pokryvu suchou cestou
- sejmutí dvou štítků z přední desky
- chemické vyčištění pokryvu

- lokální vyspravení usňového pokryvu novou usní
- aplikace desek na knižní blok
- vylepení předsádek
- výroba ochranné krabice a obalu na fragmenty
- fotodokumentace stavu po restaurování

Během restaurování může, v případě nově odhalených skutečností, dojít ke změnám v postupu. Takové změny budou uvedeny v dokumentaci.

3.5 Popis restaurátorských prací

Fotodokumentace

Pro zachycení stavu před zásahem, v průběhu prací a po zásahu (stav, v jakém se nyní kniha nachází), byla pořízena detailní fotodokumentace daného objektu. Fotografie by měly pomoci k lepší orientaci v provedených úkolech. Zachycen je každý důležitý krok restaurátorského postupu. Fotografie před a po restaurátorském zásahu byly foceny v místnosti s fotografickým vybavením (záblesková světla, bílý antireflexní stůl). Fotografie v průběhu byly pořízeny za běžného světla.

Průzkum fyzického stavu a míry poškození bloku

Před započítím prací byl proveden optický průzkum, na jehož základě byl vyhotoven restaurátorský záměr. Následně byly provedeny základní testy a analýzy. Nejprve byl proveden stěr na přítomnost mikrobiologického napadení. Mikrobiologickou analýzu provedla PhMr. Bronislava Bacílková z Oddělení péče o fyzický stav archiválií, Národního archivu. Stěry byly odebrány sterilním vatovým tampónem z povrchu papírové podložky. Z výsledků mikrobiologické analýzy vyplývá, že není třeba knihu desinfikovat. (viz Textová příloha)

Měření pH probíhalo na předem vybraných devatenácti místech v bloku. Na jedné stránce bylo provedeno jedno až tři měření. Místa, kde se pH měřilo, byla nejprve mechanicky suchou cestou vyčištěna. Měření pH bylo provedeno pH metrem s dotykovou elektrodou, který byl před měřením dvoubodově kalibrován do kyselé oblasti. Průměr pH v knize byl 5,49. (viz Textová příloha)

Dále byly odebrány vzorky papírové podložky pro identifikaci vlákninového složení papíru vzorky vazební usně pro stanovení druhu činění a pro stanovení stupně koherence vláken a vzorky motouzu z vazů pro identifikaci vlákninového složení vazacího motouzu. (viz Textová příloha)

Provedeny byly zkoušky rozpíjivosti inkoustů na látky, které budou v průběhu prací použity. Zkoušky byly provedeny vatovými tampóny na několika místech textu v bloku a na štítkách na přední desce knihy. Látky, na které byly psací látky testovány: voda, ethanol, 0,5 % roztok MMMK v methanolu a v případě rozpíjivosti inkoustů ve vodě byly prováděny i zkoušky na rozpustnost psacích látek ve vodně-etanolových roztocích o různém poměru vstupních látek. Výsledky jsou

zaznamenány. (viz Textová příloha) Železozalový inkoust, použitý na štítkách i v bloku v menší míře reagoval na destilovanou vodou a proto se v dalším restaurátorském postupu používali vodně-etanolové roztoky látek.

Rozebrání knižního bloku

Vzhledem k poškozenému a uvolněnému šití a hlavně ke značné deformaci hřbetu knihy, bylo přistoupeno k rozešití knižního bloku. Blok obsahoval původní foliaci a novější paginaci tužkou a tak nebylo potřebné jeho další číslování. Nejprve došlo k oddělení fragmentů přelepů a kapitálků ze hřbetu bloku. Na hřbet byla nanesena vrstva 4 % vodně-etanolového roztoku Tylose MH 6000. Přebytečná Tylose a uvolněný kliš byly ze hřbetu sejmuty spolu s uvolněnými přeplepy a kapitálky. Nit, kterou byla kniha šita, byla ve středu složek přestřižena a jednotlivé dvoulisty šly vyjmout.

Oddělení přideští

Nejprve bylo nutné sejmout druhotné přeplepy prasklin. Plátěné proužky byly navlhčeny 3 % vodným roztokem Tylose MH 6000. Po dostatečném provlhčení šly plátěné přeplepy sejmout. Pod plátnem byly papírové proužky. Sejmuty byly stejným způsobem. Obdobně byla sejmuta i všechna přideští.

Mechanické čištění suchou cestou

Papírová podložka byla čištěna pomocí gum Wallmaster a Wishab. Zbývající nečistoty byly vymety jemnými štětci. V místech, která jsou větší mírou poškozena degradací železozalových inkoustů bylo čištění prováděno s větší opatrností a v některých případech jen štětci.

Skeletizace zeslabených míst papírové podložky

Pro značnou degradaci míst s větším nánosem železozalového inkoustu bylo nutné před další manipulací zesílit degradovaná místa japonským papírem. Vzhledem k tomu, že přelep z japonského papíru překrýval i místa textu, byl zvolen japonský papír s nízkou plošnou hmotností – Kouzo 3,5 g/m². Přeplepy z japonského papíru se připravily nejprve na melinexové folii, kde na připravený arch japonského papíru byl nanesen 5 % roztok Klucelu G v etanolu. Takto připravené archy japonského papíru se nechaly zaschnout, sejmuly se z melinexové folie a přiložily se na list papíru, kde byl Klucel aktivován nátěrem ethanolu.

Následně byl list vložen mezi HollyTexy a sušen mezi lepenkami pod mírnou zátěží. Listy postižené degradací do takové míry, že začalo docházet k vypadávání písma, byly japonským papírem podlepeny z obou stran.

Odkyselení

Knižní blok byl kompletně odkyselen 0,7 % roztokem MMMK. Roztok byl aplikován oboustranným nátěrem jemným štětcem.

Spravování trhlin, zeslabených míst papíru a doplnění ztrát

Menší ztráty v papírové podložce byly vyspraveny japonským papírem Tengujo Kashmir 8,6 g/m² a zatónovaným do požadovaného odstínu azobarvivy. Jako adhezivum byl použit vodně-etanolový roztok 4 % Tylose MH 6000. Japonský papír byl navrstven do požadované tloušťky. Trhliny, stejně jako zeslabená místa papírové podložky, byly podlepeny japonským papírem. Místa s větším rozsahem ztrát byla vyspravena japonským papírem o vyšší gramáži – Kawashahi 35 g/m². Spravené listy byly sušeny mezi HollyTexy a lepenkami pod zátěží.

Doplnění přideští

Dochované listy přideští byly dolity papírovou suspenzí. Pro přípravu papírové suspenze byla použita vyráběná sušina (60 % bavlna, 40 % len). Barevný tón použité papírové sušiny byl připraven mísením předpřipravených barevných sušin: bílé, hnědé, šedé a žluté. Směs barevných papírovin byla rozvlákněna v elektrickém mixéru za přidání demineralizované vody v poměru 10 gramů papíroviny na 1 litr vody. Před použitím (doléváním) bylo do směsi přidáno klíždlo 1,5 % Tylose MH 300 v poměru 2:1 (papírová suspenze : klíždlo). Chybějící listy předsádek byly dolity na odsávacím stole. Následně byly listy sušeny mezi HollyTexy a filcy a po mírném zavadnutí mezi lepenkami. Suché a rovné dvoulisty předsádek byly podlepeny japonským papírem Tengujo Kashmir 8,6 g/m², lepeným 4 % roztokem Tylose MH 6000. Po zaschnutí byly dvoulisty zastříženy do požadované velikosti.

Kompletace knižního bloku

Po vyspravení všech listů byly jednotlivé dvoulisty poskládány dle původní foliace do složek a zalisovány. Vysprávky japonským papírem přesahující formát listů byly zastříženy do roviny s původními listy. Kompletní vyskládaný knižní blok byl na delší dobu zalisován pod mírným tlakem.

Opětovné sešití knižního bloku

Kniha byla ušita dle původního způsobu. Šilo se na knihařském stávku dvojitou lněnou nití, na čtyři pravé dvojité vazy. Nit byla před použitím navoskována včelím voskem. Vazy byly při šití tzv. pakované - obtáčené i v prostoru mezi hřbety jednotlivých složek. Po ušití byl hřbet knihy zaklizen pomocí 4 % Tylose MH 6000. Po částečném zaschnutí byl hřbet mírně zkulacen a kniha byla vložena pod zátěž.

Kapitálky

Kapitálky byly vyčištěny demineralizovanou vodou pomocí vatových tampónů. Následně byly vyrovnány pod zátěží a spraveny japonským papírem Kawashahi 35 g/m².

Aplikace pergamenových přelepů a kapitálek

Vzhledem k poškození pergamenových přelepů bylo přistoupeno k aplikaci nových přelepů z kozího pergamenu. Ty byly na hřbet bloku nalepeny po jeho zkulacení hustým pšeničným škrobem. Zpevněné kapitálky byly nalepeny 4 % Tylose MH 6000.

Pokryv

Pokryv se z desek nesnímal. Oddělena byla jen část na přední desce. V polovině přední i zadní desky došlo k jejímu zlomu. Na přední desce navíc došlo ke ztrátě dřevěného materiálu po celé délce desky v šířce 2 cm. Část usně pokrývající přední desku mezi zlomem a ztrátou tedy byla mechanicky oddělena pomocí tupého skalpelu. Vnější strana pokryvu byla mechanicky vyčištěna gumou Wallmaster a měkkými štětci. Poté byla vyčištěna 80 % Izopropylalkoholem. Horní a spodní podélné štítky na přední desce byly sejmuty po nanesení gelu 3 % Tylose MH 6000. Tyto štítky byly následně vyspraveny japonským papírem Tengujo Kashmir pojeným 4 % vodnoetanolovým roztokem Tylose MH 6000 a dle přání zadavatele byly po skončení prací vloženy na přední předeštlí. Vzhledem k tomu, že nedošlo k oddělení pokryvu od desek, byla nová useň do ztrát aplikována rovnou. Pro záplaty byla použita nová tříslučiněná useň stejného charakteru, která byla do požadovaného odstínu zatónována lihovými mořidly. Následně byly usňové záplaty vytenčeny a zastřiženy do požadované

velikosti. Největší záplata byla aplikována na hřbetní část s přesahem na obě desky. K původní usni byla nová useň lepena kožním kličem. U ztrát usňového pokryvu na deskách došlo k oddělení části původní usně od desky v okolí ztráty a do ztráty byla vložena přesná záplata z nové usně natřená škrobem. Uvolněná původní useň se k nové nalepila opět kožním kličem. Takto byl vyspraven celý usňový pokryv.

Vyspravení usňových řemíků

Fragmenty původních usňových řemíků v zadní desce jsou složeny ze tří vrstev. Každý řemínek byl očištěn stejně jako usňový pokryv a následně byly rozlepené vrstvy slepeny škrobem.

Desky

Dřevěné desky knihy byly mechanicky zbaveny zbytků pojiva a přelepů. Fragmenty plátka z kapitálků nalepené pod usni byly ponechány. Dochované upevnění vazů na zadní desce bylo ponecháno v současném stavu a přelepeno japonským papírem Kawashahi 35 g/m². Přední deska, u které došlo ke ztrátě materiálu v šířce 2 cm po celé její délce, byla doplněna novým dřevem. Na doplnění byla použita proschlá buková deska, která byla zbroušena do stejné tloušťky jako originální deska. Okraje zlomu v původní desce byly mírně zarovnané dlátou, aby se vytvořila rovná plocha. Nový doplněk pak byl upraven, aby doléhal přesně k původní desce. Aby spoj nového materiálu k původní bukové desce byl pevnější, byly dovnitř zapuštěny bukové kolíčky. Do původní desky byly v místě kolíčků vyvrtány adekvátní otvory. Desky i kolíčky pak byly natřeny kožním kličem a přiloženy k sobě. Kolíčky přesně zapadly do vyhloubených otvorů, došlo tak k velmi pevnému spoji. Po zaschnutí byl doplněk zarovnaný do přesného tvaru včetně zhranění a hrana u hřbetu byla zkulacena dle původní zadní desky. Případné nerovnosti desek v místě spoje byly doplněny tmelem ze směsi bukových pilin, plavené křídly, fermeže a kožního kliču. Původní část desky s doplňkem byla k druhé části nalepena kožním kličem. Spoj byl pojištěn vložením pod tlak a jeho pevnost byla po zaschnutí shledána jako dostačující. Stejným způsobem, tj. slepení kožním kličem a vložením do tlaku, byl zacelen zlom i v zadní desce. Nerovnosti a drobné ztráty byly doplněny tmelem.

Přípevnění desek

Vzhledem k tomu, že usňový pokryv nebyl sejmут z dřevěných desek knihy, bylo nemožné použít původní způsob upevnění vazů do desek provlečením motouzů z vnější strany desky otvorem na vnitřní stranu, kde byly zapuštěny do žlábků a upevněny v dalším otvoru kolíčky. Nové vazy byly tedy roztřepeny a nalepeny na vnitřní stranu desky. Nejprve došlo k nalepení vazů a přelepů škrobem a klihem na přední desku. Po zaschnutí byl usňový hřbet sestávající se nyní jak z původní, tak z nové usně provlhněn škrobem a nalepen na hřbet. Došlo k vytvarování nových hlavic a k založení usňových záložek na vnitřní stranu desek. Následně byla kniha vložena do vyvazovacího lisu, vazy byly zvýrazněny knihařskou kostkou a hřbet knihy byl pevně vyvázan silným motouzem a obinadlem. Takto se nechal po 24 hodin zasychat. Po vyjmutí knihy z lisu byly nalepeny přelepy a roztřepené vazy na zadní desku. Opět byl jako lepidlo použit škrob a kostní klič.

Kování

Kování bylo ponecháno bez úprav v dochovaném stavu.

Přilepení přideští

Přideští byla vylepena škrobem na vnitřní stranu desek při otevřené knize – poloha desek při schnutí byla vůči bloku v úhlu 90 °. Po nalepení a vyschnutí všech přideští byly mezi desky a knižní blok vloženy proklady z tenké lepenky a HollyTexů. Takto byla kniha vložena mezi filce a dřevěné desky a mírně zalisována po několik dnů v lisu.

Tvorba ochranného obalu

Z šedých lepenek s alkalickou rezervou byla dle velikosti knihy vyrobena krabice obsahující desky s fragmenty, výpis z restaurátorské zprávy a fotografie zachycující stav objektu před a po restaurátorském zásahu. Fragmenty jsou uloženy v obálkách z pH neutrálního papíru. Pro knihu byla vyrobena ochranná krabice na míru tzv. "phase-box s krčkem". Výška tohoto krčku zahrnuje nejen výšku knihy, ale i výšku krabice s fragmenty. I tato krabice je složená z šedých lepenek s alkalickou rezervou. Jako pojivo byl použit Akrylep 545. Uzávěr krabic tvoří suché zipy.

Závěrečná fotodokumentace

Závěrečná fotodokumentace stavu knihy po restaurátorském zásahu byla nafocena za stejných podmínek jako stav knihy před zásahem. Fotodokumentace stavu po restaurování byly pořízeny v místnosti s fotografickým vybavením (záblesková světla, bílý antireflexní stůl), fotoaparát byl barevně vyvážen a objekt byl focen spolu s černobílou škálou. Tato šedá stupnice je kontrolní prostředek s odstupňovanými, neutrálními tóny. Pro fotografování celé fotodokumentace byl použit fotoaparát CANON EOS 50D.

3.6 Seznam použitých chemikálií a materiály

3.6.1 Použité materiály:

- japonský papír Kouzo 3,5 g/m².
- japonský papír Tengujo Kashmir 8,6 g/m²
- japonský papír Kawashahi 35 g/m²
- 100 % lněná nit (42 x 3)
- konopný motouz
- tříslučiněná useň (vyrábí Leder-Hoffmann, Stuttgart)
- včelí vosk
- sušený polotovar pro výrobu papíroviny – 60 % bavlna, 40 % len
- buková deska
- tmel (bukové piliny, plavená křída, fermež, kostní kliš)

3.6.2 Použité chemikálie:

- 80 % Izopropylalkohol v destilované vodě
- ethanol (C₂H₆O)
- demineralizovaná voda
- 4 % Tylose MH 6000 (methylhydroxyethylcelulosa)
- 3 % Tylose MH 6000 (methylhydroxyethylcelulosa)
- 1,5 % Tylose MH 300 (methylhydroxyethylcelulosa)
- azobarviva (Saturnová hněď L2G., Saturnová šed' LRN a Rybacelová žluť D3R, vyrábí Synthesi Pardubice,)
- lihová mořidla Chemoxyl (80 % ethanol + organické barvivo, vyrábí Chempro Peterka s.r.o)
- pšeničný škrob
- kostní kliš
- kožní kliš

3.6.3 Pomocné materiály:

- Wallmaster (čistící houba, 100 % čistá měkká latexová guma bez obsahu chemikálií, vyrábí Akachemie GmbH)

- Wishab (vulkanizovaný kaučuk, vyrábí Akachemie GmbH)
- měkká guma KOH-I-NOOR
- pH metr s dotykovou elektrodou
- lepenka (bílá dřevitá lepenka použitá při překladech a schnutí objektu)
- Filc (100 % vlněná plst')
- sterilní tampony na stěry (sterilní vatový odběrový tampón)
- vatové tamponky (komerčně prodávané hygienické tampónky)
- HollyTex, netkaná textilie, 33 g/m² (100 % polyester)
- HollyTex, netkaná textilie, 81 g/m² (100 % polyester)
- filtrační papír (pH neutrální, 75 g/m²)
- fotoaparát (Canon EOS 50D)
- řezbářské a truhlářské náčiní pro zpracování dřevěné desky

3.6.4 Materiály a chemikálie použité pro výrobu ochranného obalu

- Archivní lepenka BoxBoard, pH 7,5-9,5, min. 2 % alk. rezerva, 1 mm
- Alkalická lepenka AlphaCell antique, pH 8,0 bez obsahu kyselých složek a ligninu, 2 mm
- pH neutrální papír (100 % bavlna)
- lněná nit (100 % len, 42 x 3)
- Akrylep 545 – disperzní vodné lepidlo na bázi akrylátové disperze, s obsahem aditiv a konzervačního prostředku, pH (ISO 1148) 7,5 - 8,5
- samolepící suchý zip

4 Železozalové inkousty

4.1 Historie výroby železozalových inkoustů

Železozalové inkousty jsou nejvýznamnějším a nejrozšířenějším záznamovým prostředkem používaným v západní kultuře. Vyskytují se od středověku po 20. stol. Díky svým dobrým vlastnostem, jako byla obtížná odstranitelnost a snadná příprava, byl železozalový inkoust velmi oblíben a používán i na významnější listiny.

Počátky používání železozalového inkoustu je těžké stanovit. Reakce mezi taninem a solí železa je známa už z dob antiky. Barviva na bázi galátů a železa byla známá už ve starém Římě a užívala se k barvení usně a textilu. Gaius Plinius Secundus (23–79 n.l.) popisuje ve svém díle *Historia Naturalis experiment*, ve kterém prokázal barevnou reakci solí železa s tříslovinami.¹ Nejprve ponořil čistý papyrus do odvaru z duběnek a následně jej pokapal roztokem soli železa. Papyrus po kontaktu s železnou solí zčernal. Tato reakce pro přípravu inkoustu se uplatnila až o mnoho let později.

Než nastoupily inkousty vzniklé reakcí tříslovin a železa, byly nejužívanějšími psacími látkami inkousty a tuše uhlíkaté podstaty. Základem těchto inkoustů byly saze vzniklé spálením oleje, pryskyřice nebo dehtu, které se mísily s vodnými roztoky pojiva. Nelze přesně stanovit, kdy se začaly používat železozalové inkousty. Letité sazové inkousty je velmi obtížné opticky rozlišit a mnohdy i test na přítomnost železa nemusí být průkazný.

Tzv. *Jidášovo evangelium*, které je datováno radiouhlíkovou metodou do doby mezi rokem 220 a 340 našeho letopočtu, je psáno barvivem, u něhož analýzy prokázaly přítomnost železozalových částic. Odborníci prohlašují, že *Jidášovo evangelium* mohlo být psáno ranou formou železozalového inkoustu, do kterého byly přidány saze. Tento objev by tak představoval chybějící článek, mezi v antice používanými tušemi uhlíkaté podstaty a ve středověku nejoblíbenějšími železozalovými inkousty.²

¹ EUSMAN, E. *The ink corrosion website*. URL: <<http://www.knaw.nl/ecpa/ink/index.html>>[cit.2012.03.12]

² *National Geographic*. URL: <http://www.nationalgeographic.com/lostgospel/auth_ink.html>.

Pravděpodobně nejstarší recept na výrobu železozalového inkoustu je uvedený na Leydenském Papyru z Byzancie – 3. stol. po století po Kristu.

Raný recept na výrobu železozalového inkoustu nalezneme v *De nuptiis Philologiae et Mercurii (O sňatku Filologie a Merkura)* v *Encyklopedii Sedmi svobodných umění*. Autorem je Marcianus Capella, který žil v 5. stol. v Kartágu. Capella popisuje psací látku jako "*Gallarum gummeosque commixtio*", tedy jako směs duběnek a arabské gumy.³

Přestože nelze přesně určit přechod ze sazových inkoustů na železozalové, můžeme s jistotou říci, že po konci středověku byl železozalový inkoust hlavním záznamovým prostředkem v západní civilizaci. Jedním z důvodů byla jeho snadná výroba. Na rozdíl od sazových tuší neucpával psací náčiní a byl jen velice obtížně odstranitelný z povrchu, na který byl aplikován.

Pro své vlastnosti byl železozalový inkoust používán pro soukromé, ale i oficiální dokumenty (např. koncept americké ústavy). Jsou jím napsána významná díla hudební (J. S. Bach), literární (Victor Hugo), vědecká (Leonardo da Vinci, Galileo Galilei) a od 15. století jej používají při svých kresbách i výtvarní umělci (Rembrandt, Van Gogh, Guernico).

Výroba inkoustů patřila mezi ženské domácí práce a recepty se mnohdy dědily z generace na generaci jako rodinný poklad. Dochovaly se však i oficiální přesné receptury inkoustů používaných v úředních záznamech. Příkladem může být receptura ze 17. století Východoindické obchodní společnosti v Nizozemí. Železozalový inkoust byl používán i v oficiálních dokumentech německé vlády a to až do roku 1974. Ve 20. století byl postupně nahrazen syntetickými inkousty.⁴

³ ZEMANOVÁ, Hana: Bakalářská práce, *Duběnkový inkoust*, Karlova univerzita v Praze, Pedagogická fakulta, Katedra chemie a didaktiky chemie, 2010.

⁴ EUSMAN, E. – KARNES, C.. *The ink corrosion website*.

URL:<<http://www.knaw.nl/ecpa/ink/index.html>> [cit. 2012. 03. 12].

4.2 Složení železagalových inkoustů

Chemicky jsou železagalové inkousty suspenzí organokovových sloučenin stabilizovaných pojidlem.

Železagalové inkousty jsou složeny ze čtyř základních ingrediencí: taninu, vitriolu (síranu železnatého), arabské gumy a vody. Jedná se tedy o vodný roztok taninu s železem za přidání arabské gumy pro udržení nerozpustných částí inkoustu v suspenzi. Barevný komplex je tvořen mezi taninem (kyselinou galovou) a železem.

4.2.1 Duběnky

Nejčastějším zdrojem taninu pro výrobu železagalového (železoduběnkového) inkoustu jsou duběnky.

Duběnky jsou chorobné novotvary způsobené parazitující larvou žlabatky listové (*Cynips quercifolii*). Žlabatka listová je drobná vosička, která vytváří na dubech dva odlišné typy hálek: podzimní a jarní. Samičky kladou do žilek listů vajíčka. Larvy, které se z vajíčka vylíhnou, dráždí okolní pletivo a na listech se tím vytvářejí kulovité útvary – hálky. Nejčastěji se vyskytují na listech dubů, odtud také název duběnky. Hálky jsou nejprve zelené, později žluté a na slunečné straně červené. Odpadávají spolu s listím.⁵

Duběnky obsahují asi 55 % tříslovin. Kvalitnější duběnky nalezneme ve středomoří. Z Turecka se do Evropy dovážely vysoce kvalitní duběnky zvané aleppské. Pocházely z města Aleppo (v dnešní Syrii je to město Haleb).⁶ V historických receptech je jen málokdy zmiňován původ duběnek. Pierre Pomet, francouzský lékárník a autor knihy o léčivech, okolo roku 1690 rozlišuje běžné duběnky od duběnek z Bordeaux, z Aleppa nebo ze Smyrna, či Tripolisu. Tyto duběnky byly užívány k různým účelům. Poslední tři jmenované měly nejvyšší obsah taninu a užívaly se pro výrobu inkoustu. Udává se, že duběnky z Německa obsahují okolo 10 % taninu, zatímco duběnky ze Smyrna, či Aleppa obsahují až

⁵ HORČIČKO P. – LYSONĚK, I. *Atlas rostlin a živočichů*, 2004. dostupná na: URL: <http://www.guh.cz/edu/bi/biologiebezobratli/html09/foto_134.html>. cit. 2012. 03. 12].

⁶ KOLAR, Jana – STRLIČ, Matija. *Iron Gall Inks: On Manufacture, Characterisation, Degradation and Stabilisation*. Narodna in Univerzitetna Knjižnica, Ljubljana 2006. ISBN: 9616551191 9789616551199.

60 % taninu. Během 19. století byly dováženy další druhy duběnek z Asie a z Číny. Procento taninu v duběnkách se během jejich uskladnění snižuje.⁷

Kvalitu inkoustu z duběnek ovlivňovala i doba sběru a to, zda-li duběnka stále obsahovala i larvu, či ne. Optimální doba pro sběr duběnek byla před výletem hmyzu.

Duběnky byly také často využívány v lékařství. Duběnková tinktura má výrazné dezinfekční a hojivé účinky. Jejich užití jak při tvorbě inkoustu, tak při léčení ran a lidských neduhů popisuje ve svém herbáři *P. A. Mattioli*.

4.2.2 Třísloviny – tanin a kyselina galová

Tanin je tříslovina glykosidického typu. Po chemické stránce je to ve vodě rozpustný fenol schopný srážet alkaloidy a proteiny. Toho bylo využíváno už ve starověku při zpracovávání zvířecích kůží. Také samotný termín tanin pochází ze starověkého keltského slova označujícího dub, který byl typickým zdrojem taninu pro zpracování kůže.⁸

Tanin patří do skupiny hydrolyzovatelných tříslovin, tvořených ze dvou složek: sacharidů a kyseliny fenolkarboxylové. Tyto sloučeniny jsou obecně zvané galotaniny – estery kyseliny galové.⁹

Hydrolyzovatelné taniny jsou obsaženy v rostlinných materiálech jako jsou duběnky, kůra z kaštanů, dubů, trnky, hlohu, šípku apod. Tanin pro inkousty se extrahuje především z duběnek, odtud také pochází název inkoustu, železoduběnkový. V historii se však využíval i tanin z kůry stromů. Inkoust, při jehož přípravě se využila kůra stromů, není tak kvalitní, jako inkoust z duběnek. Byl méně černý, zbarven spíše do hněda a ani jeho optické kvality nebyly tak vysoké.

Při výrobě inkoustu jde o klasickou reakci fenolů s kovovými ionty. Zde je fenol zastoupen kyselinou galovou, respektive digalovou, která je vázána v taninu na glukózu, ze které se štěpí během macerace. Kyselina galová vzniká

⁷ KOLAR, Jana – STRLIČ, Matija. *Iron Gall Inks: On Manufacture, Characterisation, Degradation and Stabilisation*. Narodna in Univerzitetna Knjižnica, Ljubljana 2006. ISBN: 9616551191 9789616551199.

⁸ EUSMAN, E. *The ink corrosion website*. URL:<<http://www.knaw.nl/ecpa/ink/index.html>>[cit.2012.03.12]

⁹ PAULUSOVÁ, Hana. Železagalové inkousty a koroze. In: *XII. seminář restaurátorů a historiků Praha 2003*. Praha: Národní archiv, 2005. s. 273-279.

hydrolyzou galotaninů. Tanin se z duběnek extrahuje nejčastěji povařením, louhováním v kyselinách, nebo zkvašením.¹⁰

Systematický název kyseliny galové je: 3,4,5 - trihydroxybenzoová kyselina

Sumární vzorec je $C_7H_6O_5$

Další skupina, která se může vyskytnout v inkoustech, jsou elagotaniny. Kyselina elagová se uvolňuje po hydrolyze z cukerného esteru a je velmi málo rozpustná ve vodě.¹¹

4.2.3 Síran železnatý–Vitriol

Základ tvorby černého barviva v železagalovém inkoustu tvoří chemická reakce mezi rozpustnou železnatou solí a tříslovinami. Železnatá sůl byla do roztoku ve většině případů přidávána v podobě síranu železnatého – zeleného vitriolu. V inkoustech byly nalezeny i další sírany: síran měďnatý zvaný chalcantum nebo modrý vitriol a kamenec, neboli síran hlinitodraselný.¹²

Heptahydrát síranu železnatého ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) je známý též pod triviálními názvy zelený vitriol, zelená skalice a vitriolum hungaricum. Byl vyráběn po celé Evropě i Asii a činil významný zdroj příjmů pro města i šlechtu. Velké zásoby síranu byly hlavně ve střední Evropě. Např. Německo vlastnilo velké zásoby přírodního síranu. Kvalita a jiné vlastnosti vitriolu byly ovlivněny místem, kde byl těžen a jak byl získáván a následně zpracováván. První zmínky o výrobě vitriolu máme již z prvního století našeho letopočtu. Od druhé poloviny 18. století je síran železnatý vyráběn chemickou cestou.

Jedna ze starověkých metod výroby síranu železnatého pochází ze Španělska. Popisuje, jak se síran železnatý získává z přírodní vody bohaté na železo a sírany. Krystalky vitriolu zůstávají na stěnách nádob po odpaření vody.

¹⁰ Kolektiv autorů. *The Iron Gall Ink Website*. URL:<<http://ink-corrosion.org/>>; [cit. 2012. 04. 07]

¹¹ PAULUSOVÁ, Hana. Železagalové inkousty a koroze. In: *XII. seminář restaurátorů a historiků Praha 2003*. Praha: Národní archiv, 2005. s. 273-279.

¹² KARPENKO Vladimír and NORRIS John A.. Vitriol In The History Of *Chemistry*. *Chem. Listy* 96. s. 997 - 1005 (2002)

Další metodou bylo získávání vitriolu z půdy, či z prohlubní ve skále, odkud se voda bohatá na železné soli vypařila.¹³

Síran železnatý tvoří světle zelené krystalky, které při delším pobytu na vzduchu ztrácí vlhkost a vlivem oxidace dvojmocného železa (II) na trojmocný (III) se barví do hněda. Železnatá sůl se oxiduje na železitou i v roztocích síranu železnatého, které taktéž hnědnou, kvůli vznikající železité soli.

4.2.4 Arabská guma

Arabská guma se do směsi přidávala jako pojivo a jako ochranný koloid. Ne každý recept však zmiňuje použití arabské gumy při výrobě inkoustu. Ve 13. – 15. století je arabská guma v rukopisech zmiňována jen občas a od 16. století je již zmiňována pravidelně.

Arabská guma je pryskyřice, která se získává z keřů akácií (např. *accacia arabica*), rostoucích na severu Afriky a ve Středomoří. Její použití při přípravě inkoustu je zaznamenáno už v 11. století. Kromě čisté arabské gumy, se užívaly i pryskyřice z ovocných stromů, jako jsou třešně, švestky apod. Tyto pryskyřice nejsou tak kvalitní jako arabská guma importovaná z Afriky.

Po chemické stránce je arabská guma směs sacharidů a glykoproteinů. Je dobře rozpustná ve vodě. Pryskyřice vytékající z větví tvoří kapky, kuličky v barvě od tmavě oranžové po světle žlutou.

V druhé polovině 19. století se začíná v receptech železozalových inkoustů objevovat místo arabské gumy dextrin.

4.2.5 Ostatní přísady

Do základní směsi byla přidávána celá řada dalších látek, jako například pivo, víno, med a sůl pro změkčení a na vytvoření pomalu schnoucího inkoustu.

Mnohdy byla do inkoustů přidávána i kyselina sírová pro zjasnění barvy a pro zpomalení růstu plísní. Kyselé prostředí zabraňovalo srážení komplexů v inkoustu. Nízké pH také brzdí proces oxidace, při kterém se tvoří železitý komplex. Inkoust s přidáním kyseliny sírové mívá větší korozivní účinky.

¹³ KOLAR, Jana – STRLIČ, Matija. *Iron Gall Inks: On Manufacture, Characterisation, Degradation and Stabilisation*. Narodna in Univerzitetna Knjižnica, Ljubljana 2006. ISBN: 9616551191 9789616551199.

Pro zviditelnění čerstvě připraveného inkoustu se do směsi občas přidávala přírodní barviva, v moderní době pak barviva syntetická. Po přidání peroxidu vodíku vznikal hnědý inkoust s patinou.

Návodů na přípravu inkoustů bylo velké množství. Každý výrobce inkoustu měl svůj vlastní recept, který se dědil z generace na generaci. Díky tomu mají dochované inkousty různé optické vlastnosti a i jejich korozivní účinky jsou různé.

4.2.6 Poměr složek v inkoustu

Optimální poměr složek v inkoustu bylo velice obtížné určit. Kvalita vstupních látek byla různá a obsah taninu, resp. kyseliny galové se lišil. Určující byl poměr obou základních surovin. Přebytek síranu železnatého působil vznik slabého žlutohnědého zbarvení inkoustové vrstvy s korozivním vlivem na psací podložku. Inkousty s přebytkem tříslovin měly sklon k rychlému blednutí. Stechiometrický poměr železa a taninové jednotky v komplexu je 1:1. Inkoust s takovýmto poměrem je černý, ale rychle ztrácí svoji barevnost a mění se na žlutohnědou barvu. V historických receptech existují různé poměry.

4.3 Výroba inkoustu

4.3.1 Historické recepty výroby železagalových inkoustů

*Jak vyrobit jemný inkoust*¹⁴

(Ms. Simona de Monte Dante, 1422, folia 10v - 13v)

"Chceš-li vyrobit jemný inkoust, vezmi libru duběnek a roztluč je na maličké kousky a nasyp do deseti liber dešťové vody. Nechej to vařit v hrnci, který ještě nebyl používán, dokud se voda z polovice nevyvaří. Odvar pak přeced' a zbytky duběnek vyhod'. Nádobu pak vymyj a vodu nalij zpět. Až tak učiníš, přidej pět liber nejjemnějšího bílého vína, jaké jen nalezneš, a doplníš tak vodu, která se vyvařila. Zahřej to k varu a pak přidej půl libry zcela čisté arabské gummy. Přidávej ji kousek po kousku míchaje kovovou hůlkou, dokud se nerozpustí.

Když to bude hotovo, sundej nádobu z ohně a přidej půl libry dokonale práškového římského vitriolu. Pak nádobu přikryj, ať se do ní nepráší, a nechej tři nebo čtyři dny na klidném místě, neboť, necháš-li to tak osaměle stát, zkrásní to a zčerná. Vše pak přeced' přes plátno do glazované nádoby a chceš-li, aby to bylo zvláště dobré, přeced' ještě po 15 dnech třikrát.

Věz, že vitriol ztrácí sílu v dýmu, proto ho nezahřívej na ohni. Nemáš-li bílého vína, použij červené, to však musí být čisté, čerstvé a málo sytě zbarvené.

A také věz, že dobrou gumu poznáš podle toho, že jde těžko rozlomit. Guma v malých zrníčkách je o mnoho lepší. Dobrý vitriol poznáš podle jeho barvy, která je krásně modrá a zrna, které je těžké a velké, jako u obyčejné soli. Voda má být měkká, dešťová, nebo říční, ale nejlepší je z pramene. Dobré duběnky poznáš podle toho, že jsou malé, svraštělé a uvnitř tvrdé."

¹⁴ HŘEBÍČKOVÁ B. A.. *Recepty starých mistrů aneb Malířské postupy středověku*. Computer Press, Brno, 2006. ISBN 80-251-1025-7. str 112 -113.

Jak udělat dobré atramentum pro psaní¹⁵

(Jehan Le Bégue, 15. stol. rp 47)

"Vezmi 4 lahve dobrého vína, bílého, nebo červeného, a libru důkladně utlučených duběnek. Duběnky nechej ve víně 12 dní a každý den je zamíchej tyčinkou. Dvanáctého dne je přeced' přes cedník z jemného lněného plátna, přelij do čisté nádoby, postav na oheň a zahřej, nesmí se to však vařit. Pak nádobu odstav a nechej ji zchladnout. Až bude voda jenom vlažná, nasyp do ní 4 unce arabské gumy, která musí být velmi světlá a čistá, a důkladně ji promíchej.

Pak přidej půl libry římského vitriolu a stále to míchej, dokud se vše dobře nespojí. Pak to nechej zchladnout a ulož k dalšímu použití. Věz, že inkoust dělaný z vína je pro psaní knih nejlepší, neboť litery jím psané neblednou a z pergamenu jdou špatně vyškrabat. Když ale píšeš inkoustem udělaným z vody, písmena vyškrabeš snadněji, ale může se ti stát, že písmo vybledne."

Dobry inkoust¹⁶

(Mattioli, 17. stol.)

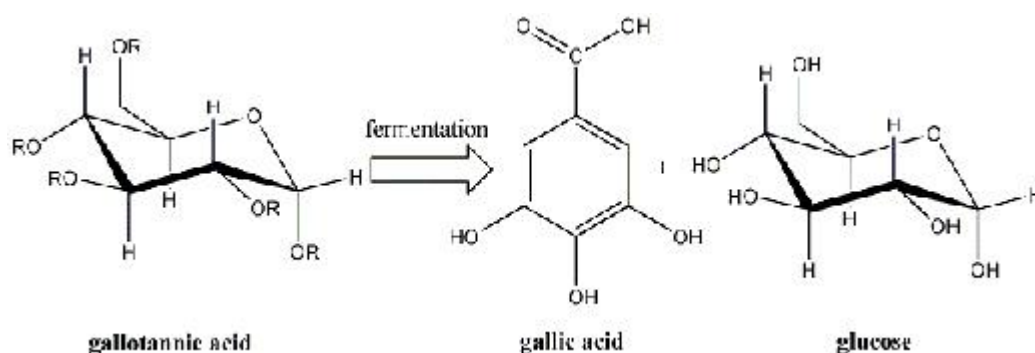
"Chceš-li výborný černý inkoust udělati, vezmi menších kulek duběnkových a tvrdých, zhruba protlučených pět lotů, vitriolum tři loty, gummi arabského dva loty, soli půl čtvrtce. Vsyp všechno do polévaného hrnce, nalij na to půl pinty dobrého vína vřelého a naplň čistý hrnec. Vystav na slunce a nechej státi čtrnáct dnů. Míchej každý den lopatkou a budeš míti výborný inkoust aneb černidlo."

¹⁵ HŘEBÍČKOVÁ B. A.. *Recepty starých mistrů aneb Malířské postupy středověku*. Computer Press, Brno, 2006. ISBN 80-251-1025-7. str 113

¹⁶ HŘEBÍČKOVÁ B. A.. *Recepty starých mistrů aneb Malířské postupy středověku*. Computer Press, Brno, 2006. ISBN 80-251-1025-7. str 113

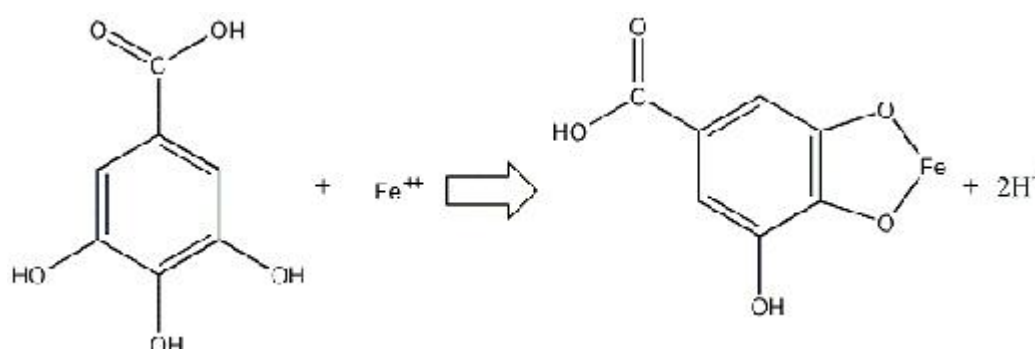
4.4 Chemické reakce při vzniku inkoustu

Duběnky obsahují různé množství taninu. Pro výrobu inkoustu je potřebná kyselina galová, která se z kyseliny taninové převádí hydrolýzou. Toho lze dosáhnout kvašením (fermentačním rozkladem), kdy je štěpení katalyzováno enzymem tanasa. Hydrolýzou, katalyzovanou enzymem, vzniká během tří dnů kyselina galová a glukóza. Druhým způsobem získání kyseliny galové je var kyseliny taninové v kyselém prostředí.



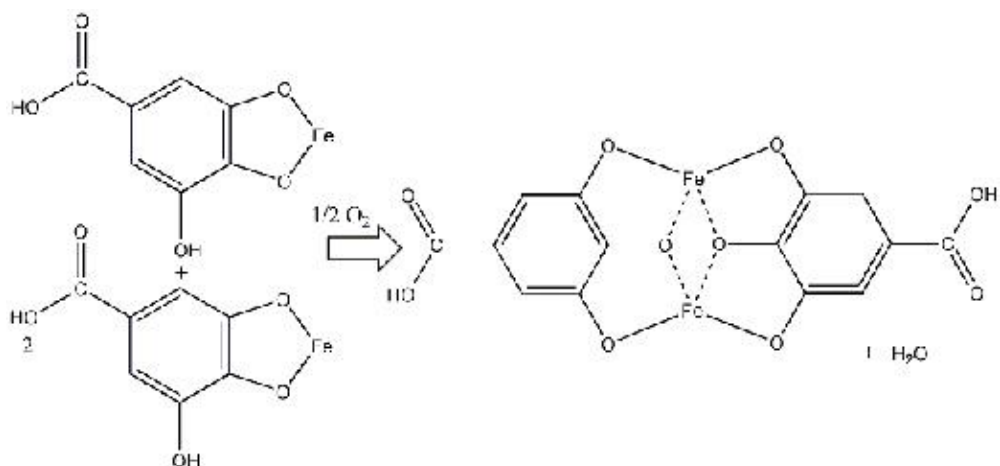
Obr. 1: Vznik kyseliny galové fermentačním rozkladem

Podstatou duběnkového inkoustu je reakce mezi kyselinou galovou (trísloviny) a železnatými ionty. Jde o reakci Lewisovy kyseliny a báze za vzniku galátu železnatého. Černý komplex vzniká oxidací pyrogalátu železnatého na pyrogalát železitý.¹⁷



Obr.2: Reakce kyseliny galové a železného kationtu za vzniku galátu

¹⁷ FARUSI G.. *Klášteří inkoust-propojení chemie a historie*
URL: <<http://www.scienceinschool.org/2007/issue6/gals>> [cit. 2012. 06. 28].



Obr. 3: Reakce galátu železnatého s kyslíkem za vzniku pyrogalátu železitého a vody

Po smísení základních surovin je tedy roztok bezbarvý, neboť dvojmocný železnatý kation netvoří barevný komplex.

Během skladování inkoustu se rozpustné železnaté komplexy (nebarevné) oxidují na nerozpustné komplexy trojmocného železa (barevné). Na oxidaci se v takovém případě podílí kyslík, který je obsažený ve vodě. Většina pigmentů vzniká až reakcí se vzdušným kyslíkem po nanesení na podložku. Inkoust tedy vzniká postupně, proto se při výrobě do inkoustu přidávala i jiná barviva, aby byl inkoust ještě před oxidací barevný. Dobové recepty doporučují nechat inkoust volně na vzduchu, aby se částečně zoxidoval a tím ztmavnul.¹⁸

Některé inkousty byly vyráběny přímo ze soli trojmocného železa a tvořily okamžitě barevný komplex. Dojde tím však k předčasnému vysrážení komplexu, inkoust pak ucpává pera, hůře drží na podložce apod. Z analýz historických inkoustů vyplývá, že se na tvorbě komplexu inkoustu podílí i karboxylová skupina kyseliny galové. Černá barva inkoustu nemusí vždy znamenat, že inkoust obsahuje větší množství kyseliny galové, ale může být způsobena i karbonizací podložky způsobené kyselinou sírovou. Kyselina galová může v průběhu let z inkoustu zcela vyprchat.¹⁹

¹⁸ ĎUROVIČ, Michal et al. *Restaurování a konzervování archiválií a knih*. Praha: Paseka, 2002. ISBN 8071853836.

¹⁹ PAULUSOVÁ, Hana. Železagalové inkousty a koroze. In *XII. seminář restaurátorů a historiků Praha 2003*. sborník, Praha, Národní archiv, 2005. s. 273–279.

4.5 Degradace železagalového inkoustu

Velmi nežádoucím jevem, ke kterému dochází v průběhu stárnutí, je blednutí inkoustu, což vede až k úplné nečitelnosti textu. Blednutí má několik příčin. Obecně platí, že čím menší nános barevné hmoty, tím je inkoust náchylnější k blednutí.

K blednutí dochází hydrolytickým štěpením řetězců a jednotlivých molekul komplexu za účinku silných kyselin. K rozkladu může přispět i katalytické působení železa a mědi. K blednutí písma přispívá i působení kyslíku za podmínek zvýšené vlhkosti prostředí a působení světla. "*Produkty degradace železo-galových barviv jsou světle hnědavé, složité železité oxidy podobné těm, které vznikají z inkoustů s velkým přebytkem síranu železnatého.*"²⁰

U železo-galových inkoustů, stejně jako u tuší, může dojít k sprášování až odpadávání barevné vrstvy. Příčina tkví ve špatně zvoleném výrobním procesu, v použití nekvalitních pojidel, nebo v nanášení příliš husté a velké vrstvy. Rovněž inkoust s již vysráženým železitým komplexem, který ulpí pouze na povrchu podložky, trpí častým odpadáváním.

4.6 Degradace papírové podložky vlivem železagalového inkoustu

Železagalový inkoust byl v historii považován za kvalitní a stálý inkoust a byl ceněn pro své jasné barvy. Jelikož barevný komplex vznikal až na papírové podložce, byl těžko odstranitelný. Díky tomu se železagalové inkousty používaly i na významné listiny. Vzhledem ke způsobu jejich výroby mají železagalové inkousty silný korozivní účinek na papír, respektive na celulósová vlákna. Dnes představuje koroze železagalového inkoustu jedno z nejzávažnějších poškození papírových i pergamenových dokumentů. V posledním stádiu koroze dochází až k vypadávání písma a tím ke ztrátě informací.²¹

Na téma degradace papírové podložky vlivem železagalového inkoustu byla sepsána mnohá pojednání. Zde se pokusím shrnout některé jejich závěry.

²⁰ ĎUROVIČ, Michal et al. *Restaurování a konzervování archiválií a knih*. Praha: Paseka, 2002. ISBN 8071853836.

²¹ ČEPPAN, Michal – HAVLÍNOVÁ, Bohuslava et al. Chemické aspekty koroze železagalových atramentov. In. *XIII. seminář restaurátorů a historiků Třeboň 2006*. sborník referátů. - 1. vyd. - Praha : Národní archiv v Praze, 2007. s. 138–149.

4.6.1 Příčiny degradace

Hlavní příčina vzniku koroze tkví ve složení a ve výrobě železagalových inkoustů. Důležitý vliv na vznik a rychlost degradace mají i vlastnosti podložky jako je druh plniv, obsah ligninu apod. Nemalý vliv má i způsob uložení – vzdušné polutanty a klimatické podmínky. Bylo prokázáno, že listiny uložené v podmínkách s větší relativní vlhkostí trpí větší mírou poškozením způsobeným degradací železagalového inkoustu, než listiny uložené v sušším prostředí.²²

Mechanismy degradace²³

Původ destruktivního vlivu železagalových inkoustů je výsledkem složitých a navzájem se překrývajících procesů. Uvádí se, že degradace papíru probíhá zejména dvojitým mechanismem:

1. Kyselá hydrolýza celulóзовých vláken katalyzovaná vysokým obsahem kyselin
2. Oxidační degradace katalyzovaná rozpustnými železnatými ionty

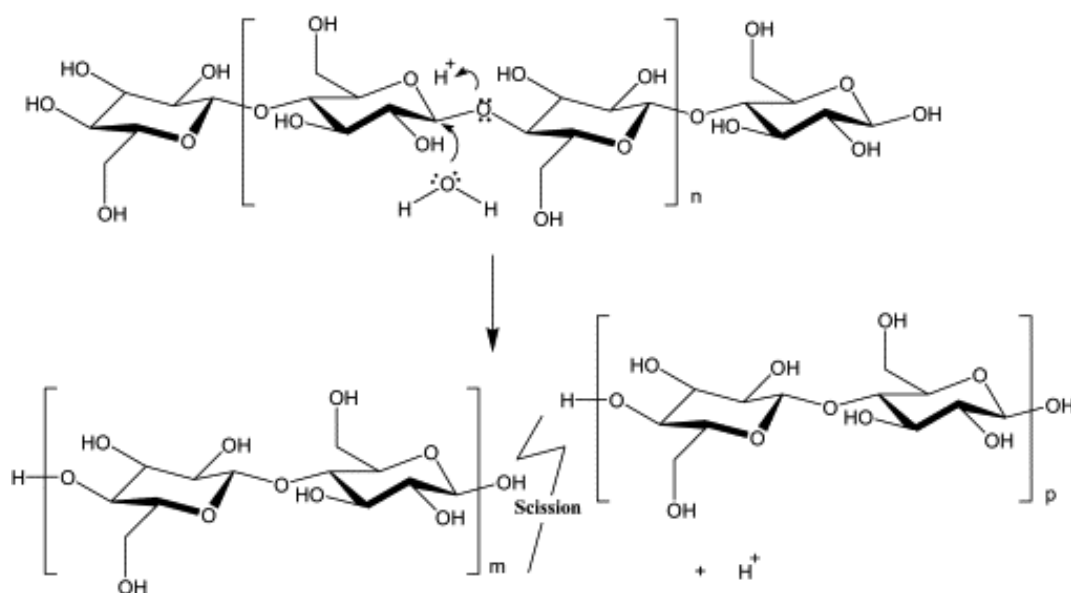
Hydrolytická a oxidační reakce jsou vzájemně provázané.

Kyselá hydrolýza

Předpokladem tohoto děje je kyselé prostředí. Z minulých kapitol je patrné, že železagalový inkoust byl už od své výroby silně kyselý. Jeho pH se pohybovalo v rozmezí 1,0 – 3,2. Kromě kyselých složek používaných při výrobě inkoustu přispívá ke zvýšení kyselosti reakce vzniku komplexu dvojmocného železa s kyselinou galovou. Kyselé prostředí katalyzuje kyselou hydrolýzu celulóзовého vlákna, což má za následek štěpení jejího makromolekulového řetězce. (Obr. 4) Kyselina z inkoustu nevyprchává, její účinek je stálý a dlouhodobý. Rychlost degradace způsobené kyselou hydrolýzou je ovlivněna řadou faktorů: složením papírové podložky, typem klížídel, kvalitou ovzduší apod.

²² Kolektiv autorů. *The Iron Gall Ink Website*. URL:<<http://ink-corrosion.org/>>; [cit. 2012. 04. 07].

²³ PAULUSOVÁ, Hana. Železagalové inkousty a koroze. In *XII. seminář restaurátorů a historiků Praha 2003*. sborník, Praha, Národní archiv, 2005. s. 273–279.



Obr. 4: Hydrolýza 1, 4 - glykosidických vazeb v celulóze katalyzovaná kyselinou²⁴

Oxidační degradace

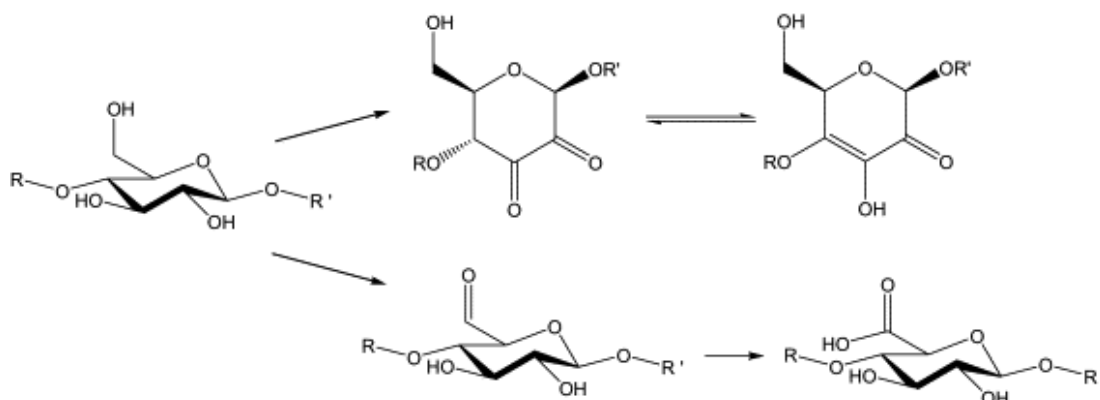
Degradace železagalových inkoustů se stala velmi ožehavým problémem. Již před rokem 1970 vyšlo několik článků věnovaných této problematice. Jeden z autorů těchto článků, *K. Haerting* se ve svém výzkumu zabýval skutečností, že k poškození papírové podložky inkoustem došlo nejen v objektech s vysokým obsahem kyseliny sírové, ale i v objektech, kde se kyselina sírová nevyskytovala. Z jeho výzkumů vyplývá, že korozi železagalových inkoustů způsobuje přítomnost sloučenin železa v rozpustné formě.²⁵

Oxidační degradace je způsobena nadbytkem iontů železa. Jednou z vlastností přechodných prvků je i schopnost katalyzovat mnohé chemické reakce, jako i oxidačně redukční reakce. Pokud je papír s inkoustem neutrální, je železo v inaktivované formě oxidů a galátů. Pokud však hodnota klesne pod 5 jednotek, dostává se část železnatých iontů do rozpustné formy s vysokou katalytickou činností.

²⁴ SEQUEIRA, S. – CASANOVA, C. – CABRITA, E.J.. Deacidification of paper using dispersions of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles in isopropanol. Study of efficiency. *Journal of Cultural Heritage* 7, 2006. s. 264–272.

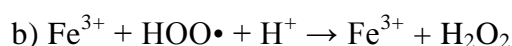
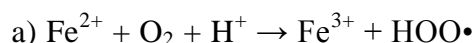
²⁵ Kolektiv autorů. *The Iron Gall Ink Website*. URL:<<http://ink-corrosion.org/>>:[cit.2012. 04. 07]

Důležité je i správné zastoupení výchozích složek ve stechiometrickém poměru. Pokud je poměr síranu železnatého s kyselinou galovou 2:3, je poměr stechiometricky nesprávně – ve směsi se vyskytuje více síranu železnatého, než je nutné pro reakci s kyselinou galovou. Některé z přebytečných iontů oxidují na Fe^{3+} (železitý iont).



Obr. 5. Mechanismus oxidace celulózy

Ionty železa v inkoustu způsobují spolu s kyslíkem a vodíkovými ionty řetězovou reakci, kdy nejprve vznikají oxidačně-redukční reakcí železité (III) kationty a peroxidové anionty (rovnice a). Z těchto aniontů s dalšími vodíkovými kationty vzniká peroxid vodíku (rovnice b). Reakcí železnatých iontů se vzniklým peroxidem vodíku ve Fentonově reakci se peroxid rozkládá na hydroxidové anionty a železnaté kationty se oxidují na železité. (rovnice c)



Rovnice: Fe^{2+} je nadbytek železnatých kationtů, O_2 je atmosferický kyslík a R je celulózová skupiny.²⁶

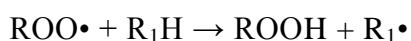
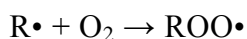
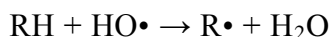
Oxidace organických sloučenin železa (II) a peroxidu vodíku se nazývá Fentonova reakce, podle H. J. H. Fentona, který jako první pozoroval oxidaci kyseliny vinné za přítomnosti iontů železa.²⁷

²⁶ FARUSI G.. *Kláštěrní inkoust-propojení chemie a historie*

URL: <<http://www.scienceinschool.org/2007/issue6/gals>> [cit. 2012. 06. 28].

²⁷ BARBUSIŃSKI, Krzysztof. Fenton reaction – Controversy concerning the chemistry. In *Ecological chemistry and engineering* vol. 16, no. 3, 2009, s. 347–358.

Hydroxidové anionty (HO•) vzniklé při reakci jsou velmi reaktivní a atakují celulózová vlákna (RH) v papírové podložce. Vazby v celulóze jsou zpřetrhány a mohou vznikat ztráty v papírové podložce. Výsledné celulózové radikály (R) tvoří nové vazby, takže zničený papír je méně hydrofilní a proto sušší a křehčí.²⁸



Efektivnost celého procesu významně zvyšuje provázanost některých kroků a cyklický charakter reakce.

Během stárnutí inkoustu dochází k migraci složek inkoustu do papírové podložky. Kyselina sírová se šíří daleko do okolního papíru, zatímco železnaté ionty zůstávají v blízkosti inkoustové linie.

Podobně jako železnaté ionty působí i ionty mědi a ostatních kovů, které mohou být v inkoustech obsaženy. Jak ukázaly studie modelových systémů, katalytický účinek mědi je při degradaci papíru způsobené železogatovými inkoustu vyšší, než účinek železa.²⁹

V práci *Stabilisation of Corrosive Iron Gall Inks*³⁰, se uvádí, že nejvíce přispívá k rozsáhlému oxidačnímu rozpadu dokumentů měď, ne železo.

Katalytický účinek železa i mědi se zvyšuje narůstajícím poměrem látek ve směsi.

Oxidace celulózy také přispívá ke zvyšování koncentrace kyseliny v papíru, neboť prostřednictvím foto-oxidace se primární alkoholová skupina v polymeru celulózy oxiduje na aldehyd a později na skupinu karboxylových kyselin.³¹

²⁸ FARUSI G.. *Klášteří inkoust-propojení chemie a historie*

URL: <<http://www.scienceinschool.org/2007/issue6/gals>> [cit. 2012. 06. 28].

²⁹ ČEPPAN, Michal – HAVLÍNOVÁ, Bohuslava et al. Chemické aspekty korózie železogatových atramentov. In. *XIII. seminář restaurátorů a historiků Třeboň 2006*. sborník referátů. - 1. vyd. - Praha : Národní archiv v Praze, 2007. s. 138–149.

³⁰ KOLAR, Jana – STRLIČ, Matija et al. Stabilisation of Corrosive Iron Gall Inks. In *Chimica Acta* 50. 2003. s. 763–770.

³¹ SEQUEIRA, S. – CASANOVA, C. – CABRITA, E.J.. Deacidification of paper using dispersions of Ca(OH)² nanoparticles in isopropanol. Study of efficiency. *Journal of Cultural Heritage* 7, 2006. s. 264–272.

Vlivy ovlivňující degradaci

Koroze papírové podložky způsobená železozalovými inkousty se neprojevuje plošně na všech dokumentech stejně. Některé dokumenty jsou zcela zničené, například spisy *Victora Huga*. Naopak, některé i starší dokumenty jsou stále nepoškozené. Například 60 – 70 % tvorby *Leonarda da Vinci* vykazuje jen slabé poškození.

Látky, které byly přidávány při výrobě do inkoustu, mohou také kladně ovlivňovat korozivní účinky inkoustu. Obsah arabské gumy snižuje nežádoucí korozivní účinky tím, že pokrývá vlákna celulózy, a tak zabraňuje difúzi volných železnatých iontů až k nim.³²

Kromě výše zmíněných vnitřních faktorů inkoustu (složení) je rozsah koroze odvislý od kvality papíru. Výzkumy prokázaly, že papír bez ligninu je degradován rychleji nežli papír, který lignin obsahuje. Lignin sám podléhá oxidaci snadněji nežli celulóza a vytváří stabilní radikály.

Další vliv má síla linie inkoustu. Slabší linie snadněji blednou, ale méně degradují papírovou podložku.

Snad největší vliv na rychlost koroze má vlhkost, zejména vlhkost vzduchu. Při zvýšené vlhkosti dochází ke snadnější migraci ve vodě rozpustných sloučenin z inkoustových linek do okolního materiálu. Tato migrace nebývá patrná okem. Papíry s textem psaným železozalovým inkoustem se nedoporučuje vlhčit, pokud nebudou následně provedeny restaurátorské zásahy.

4.6.2 Vizuální projevy koroze

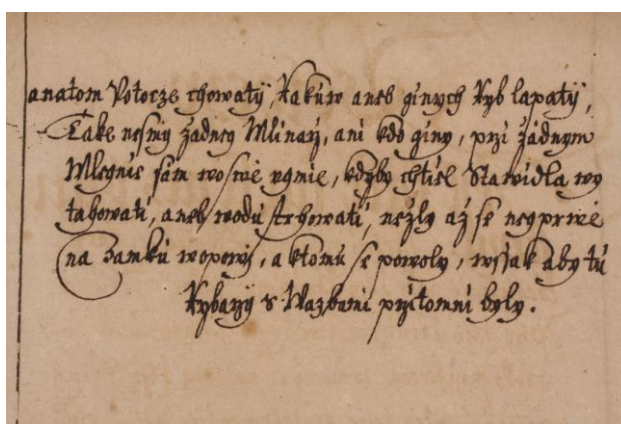
Koroze papírové podložky se projevuje prorážením inkoustu skrze její hmotu a difúzí barvy do okolí písmen (tzv. echa). V krajních případech dochází až k praskání papírové hmoty a k vypadávání celého textu.

Reißland a Hoffenk de Graaff (2003) vyvinuly systém pro klasifikaci stupně poškození způsobeného železozalovými inkousty na papíře. Podle tohoto systému se stav objektu dělí do čtyř fází, kdy první fáze je bez poškození až po 4. fázi, kdy dochází k vážným ztrátám v papírové hmotě.

³² PILÁTOVÁ, Jana. *Duběnkový inkoust*. In časopis *Vesmír*, ročník 91, březen 2012. s. 156 - 158.

Podle jiného výzkumu lze korozi papírové podložky způsobené železagalovými inkousty rozdělit do několika fází, které se liší a jdou poměrně snadno rozeznat.³³

V počáteční fázi dochází ke tvorbě fluoreskujících produktů v okolí inkoustové plochy. Fluoreskující plocha se rozšiřuje do okolí linie a na druhou stranu papíru. Zároveň se v těchto místech snižuje mechanická odolnost papíru. Zelené fluoreskující halo je patrné z rubové strany listu při osvětlení lampou se spektrem blízké UV oblasti (365 nm). Toto halo je patrné i na listech, které přišly do kontaktu s inkoustovou plochou.

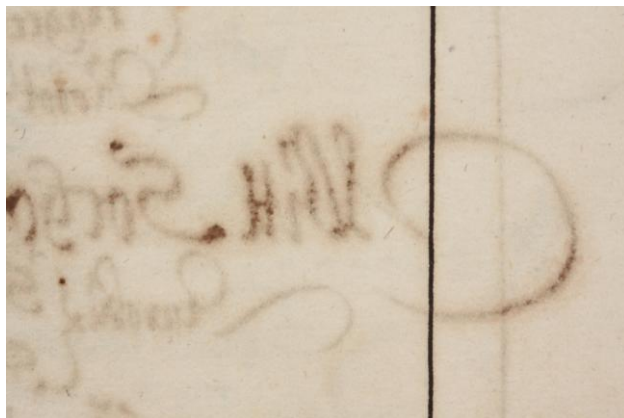


V další fázi se zelenavá fluoreskující barva mění ve žlutý odstín. Na denním světle je patrné slabé hnědé zbarvení rubové strany.

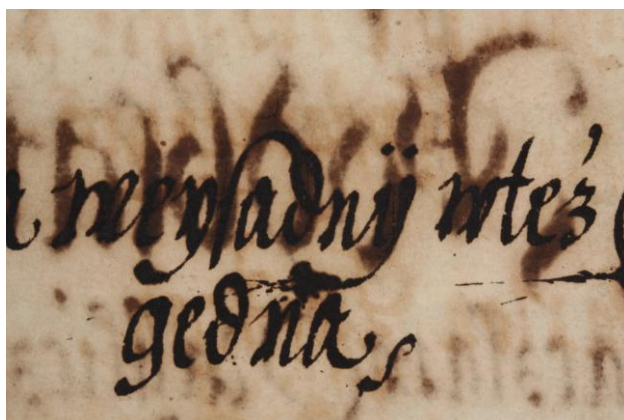


³³ Kolektiv autorů. *The Iron Gall Ink Website*. URL: <<http://ink-corrosion.org/>>. [cit. 2012. 04. 07]

Při další fázi fluorescence ubývá a rubová strana je zbarvena do tmavšího odstínu hnědé. Zatím se nevyskytuje žádné mechanické poškození papírové hmoty.



V dalším stupni koroze je rubová strana zbarvena do tmavého odstínu hnědé a začíná se objevovat praskání papírové podložky v inkoustových liniích.



V poslední fázi dochází k vypadávání a úplné ztrátě inkoustových linií.



*Dalším, nepříliš častým projevem koroze papíru způsobené železagalovým inkoustem je výkvět krystalů soli v inkoustových plochách.*³⁴ Krystaly vytvářející se v plochách inkoustů mají různou velikost a mohou dorůst až do několika desetin milimetru. Jejich výskyt je pozorován na více korozivních inkoustech. Krystaly mívají většinou bílou, nažloutlou až mírně hnědou barvu. Krystaly jsou daleko lépe pozorovatelné v linkách se silnější vrstvou inkoustu. Současně s růstem těchto krystalů ubývá papírových vláken. Vznikající krystalky se nerozpouští ve vodě.

Vznik těchto krystalů není plně prozkoumán, ale s největší pravděpodobností vznikají v důsledku degradačních procesů celulóзовých vláken vlivem koroze železagalového inkoustu.

V práci *Železagalové inkousty a koroze*, jejímž autorem je Hana Paulusová, se uvádí, že byl proveden rozbor chemického složení krystalů pomocí rentgenové mikroanalýzy a FTIR. *"Bylo zjištěno, že krystaly obsahují vápenaté soli, které se blíže nepodařilo specifikovat. Pomocí FTIR bylo pouze zjištěno, že na jejich výstavbě se podílejí organické sloučeniny na bázi proteinu: byla identifikována vápenatá sůl organické kyseliny. Podle výsledků získaných FTIR je jasné, že výkvěty nejsou tvořeny jedinou sloučeninou, ale směsí několika produktů".*³⁵

4.7 Konzervace a restaurování papírových listin degradovaných železagalovým inkoustem

Z hlediska konzervace a restaurování železagalových inkoustů je důležité znát chemickou podstatu inkoustů, není možné vyřešit problémy spojené s degradací bez pochopení způsobu výroby inkoustu a příčin jeho degradace.

Restaurování objektů poničených degradací železagalového inkoustu je komplikováno hned několika faktory. I přes užívání čtyř základních složek (voda, tanin – kyselina galová, síran železnatý, arabská guma), se recepty liší. Poměr, ve kterém byly složky používány, byl různý a ne každá látka byla dodávána v čisté formě. Především síran železnatý obsahoval příměsi dalších kovů. Dlouhodobý vliv těchto přidaných látek je stále neznámý.

³⁴ PAULUSOVÁ, Hana. Železagalové inkousty a koroze. In *XII. seminář restaurátorů a historiků Praha 2003*. sborník, Praha, Národní archiv, 2005. s. 275.

³⁵ PAULUSOVÁ, Hana. Železagalové inkousty a koroze. In *XII. seminář restaurátorů a historiků Praha 2003*. sborník, Praha, Národní archiv, 2005. s. 276.

Velká část Evropského kulturního dědictví je napsána železogatovými inkousty. Již od počátku 20. století přicházejí restaurátoři a konzervátoři s možnými způsoby řešení jejich koroze. V minulých letech byl důraz kladen především na zlepšení fyzických vlastností objektu ve snaze zlepšit celkový vzhled. Současné restaurátorské postupy si kladou za cíl chemickou stabilizaci materiálů. Hlavním cílem je dlouhodobé zachování objektu.

Velký význam při degradaci železogatových inkoustů má preventivní péče. Především je důležité zamezit přístupu nadměrné vlhkosti a světla k dokumentům. Vhodné jsou pravidelné prohlídky spojené s měřením pH. To však degradační proces nezastaví.

4.7.1 Rozpoznání korozivního inkoustu

Jeden z prvních kroků při konzervaci objektů s železogatovým inkoustem je rozpoznání korozivního inkoustu. Velmi vhodným a v současné době i často používaným nedestruktivním testem je batofenantrolinový test vyvinutý Dr. Neevelem.

Indikační papír pro ionty železa (II) byl vyvinut jako rychlý a nedestruktivní test. Volné, ve vodě rozpustné ionty železa (II) mají degradační vliv na celulósová vlákna, nebo na kolagen, protože působí jako katalyzátor jejich oxidačního rozkladu. (viz kap.4.6.1 – Příčiny degradace)

Batofenantrolinový test využívá chemickou sloučeninu nazvanou batofenantrolin, což je komplexometrický indikátor pro železo v oxidačním stupni 2+. Je to v analytické chemii využívané činidlo pro stanovení Fe^{2+} vedle Fe^{3+} . Jeho výhodou je, že může být bezpečně využit při kontaktu s originály.³⁶

Příprava

Testovací papír – proužek je připravován impregnací filtračního papíru nasyceným etanolovým roztokem batofenantrolinu. Následně je proužek vysušen a před aplikací je zvlhčen vodou. Přebytečná voda se z proužku odsaje filtračními papíry a proužek je připraven k použití. Není vhodné se jej dotýkat železným nářadím a rukou.

³⁶ CARANOVÁ, Michaela. *Bakalářská práce*. Univerzita Pardubice. Fakulta restaurování, 2011.

Princip

Železnaté ionty (II) jsou rozpustné ve vodě a snadno migrují do vlhkého testovacího papíru, který je v kontaktu s artefaktem. Proužek napuštěný batofenantrolinem se po kontaktu s železnatými ionty zbarví do červena. Intenzita tohoto zbarvení je závislá nejen na množství železnatých iontů, ale i na době kontaktu s testovaným materiálem, na tlaku, množství vody apod. Hnědé degradační produkty inkoustů mohou také migrovat do testovacího proužku a ovlivnit tak vzniklé červené zbarvení. Negativní výsledek neznamena, že nejsou v inkoustu přítomné žádné železnaté ionty (II), nebo železité ionty (III), ale že neproběhla migrace železných iontů do testovacího proužku. Rozpustnost batofenantrolinu je při 20 °C velmi nízká a tak nehrozí poškození dokumentu.³⁷

4.7.2 Odkyselování

Jedním z možných řešení degradace železozalových inkoustů je zastavení hydrolytického rozkladu eliminací volných kyselin. Na celém světě se používají různé odkyselovací metody, založené jak na vodných, tak nevodných postupech a kombinující různé látky vhodné pro odkyselení papírů. Některé z metod odkyselování jsou vhodné i pro ošetření dokumentů s železozalovými inkousty.

Odkyselení samo o sobě nestačí k úplnému zastavení koroze. Jak již bylo napsáno, kyselá hydrolyza je jen jedním z procesů, který se podílí na korozivním účinku železozalových inkoustů. Kromě toho odkyselení neposiluje narušená celulózová vlákna. Při odkyselení je zároveň do papíru zavedena alkalická rezerva ve formě vápníku a uhličitanu hořečnatého. Vytváří tak rezervu pro postupnou neutralizaci kyselin tvořených při přirozeném stárnutí papírové podložky.

Některé z běžně používaných odkyselovacích metod nejsou vhodné pro použití na objektech s železozalovými inkousty. Podle výzkumu Margaret Hey, která porovnála metody odkyselení dokumentů je zcela nevhodné použití roztoku boraxu, který způsobuje viditelné zesvětlení inkoustu a vede k jeho barevné změně do žlutohnědé.³⁸

³⁷ REISSLAND, Birgit – NEEVEL, J. G. et al. Bathophenanthroline Indicator Paper: Development of a New Test for Iron Ions. In *PapierRestaurierung*. Vol. 6, Nr. 1, 2005. s. 28-36.

³⁸ PAULUSOVÁ, Hana – NOVOTNÁ, Miroslava. Vliv odkyselení metoxymagnesiummethyl - karbonátem na stabilitu železodubekových inkoustů. In *X. Seminář restaurátorů a historiků, Litomyšl 1997*, s. 223.

Vodný roztok hydroxidu vápenatého (CaOH) je také nevhodný. Jeho pH se pohybuje v příliš alkalické oblasti (pH = 10-11) a může tak poškozovat inkousty.

Roztok hydrogenuhličitanu hořečnatého je možné využít pro odkyselování dokumentů, nezpůsobuje výrazné změny v barevnosti inkoustů.

Roztok methoxymagnesiummethylkarbonátu (MMMK) v methanolu je vhodný za podmínky jeho správné aplikace, neboť vykazuje horší penetraci do materiálu. Je nutné jej aplikovat stejnoměrně a všude, protože i v drobných neodkyselených zónách bude pokračovat kyselá hydrolýza.

Hey doporučuje v první řadě odstranit rozpustné kyseliny promytím vodou a jako odkyselovací prostředek použít vodný roztok vápenatých a hořečnatých sloučenin. ³⁹ Ne vždy je však možné začlenit do restaurátorského postupu vodné procesy. Pak je nutné použít nevodnou soustavu.

Odkyselení dokumentů poškozených degradací železozalových inkoustů je nutné obzvláště u dokumentů, které projdou dalším zpevněním, jako je laminace, přelepy japonským papírem apod. Kontrolou starých oprav bylo prokázáno, že stav neodkyselených dokumentů je horší vlivem postupující degradace pod novými přelepami, než místa bez restaurátorského zásahu.

Odkyselení sice eliminuje volné kyseliny, ale nezastaví oxidační degradaci celulózy. Rozpustné sloučeniny přechodových kovů, které katalyzují oxidační reakci, je nutné z vláken papíru odstranit, nebo je převést na chemicky inertní sloučeniny. Pro tento účel je vhodné použití fytátu vápenatého.

Další výzkumné práce potvrdily inhibiční vliv hořečnatých sloučenin na katalyzátory oxidace celulózy (přechodové kovy). V alkalickém prostředí, kde jsou přítomné hydroxykyseliny, nebo produkty degradace polysacharidů, tvoří hořčík s přechodovými kovy stabilní komplexy. ⁴⁰

³⁹ PAULUSOVÁ, Hana – NOVOTNÁ, Miroslava. Vliv odkyselení metoxymagnesiummethyl - karbonátem na stabilitu železodubekových inkoustů. In *X. Seminář restaurátorů a historiků, Litomyšl 1997*, s. 223.

⁴⁰ PAULUSOVÁ, Hana – NOVOTNÁ, Miroslava. Vliv odkyselení metoxymagnesiummethyl - karbonátem na stabilitu železodubekových inkoustů. In *X. Seminář restaurátorů a historiků, Litomyšl 1997*, s. 224.

Důležitý vliv na oxidaci má i uskladnění dokumentů. Z práce Williamxe a kolektivu vyplývá, že suché prostředí minimalizuje oxidační účinek katalyzátorů reakce.

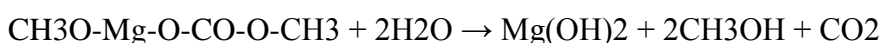
Odkyselování pomocí methoxymagnesiummethylkarbonátu (MMMCK)

MMMCK je látka, která je vhodná pro odkyselení vysoce poškozených rukopisů a pro odkyselení dokumentů, u kterých není možné z jakýchkoliv důvodů použít vodné procesy. Velkou výhodou MMMCK je, že nerozpouští železagalový inkoust a není tedy nutná jeho fixace.

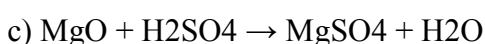
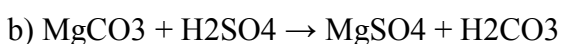
MMMCK je organo-kovová sloučenina, která je používána jako odkyselovací látka v metodě Wei T'O.

Chemický vzorec MMMCK je $\text{CH}_3\text{O-Mg-O-CO-OCH}_3 \cdot x \text{CO}_2$, kde x závisí na použitém rozpouštědle a teplotě.

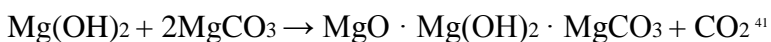
Odkyselování začíná reakcí MMMCK s vlhkostí v papíru:



V dalším procesu reaguje vzniklé $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCO_3 a MgO , jejichž reakce tvoří neutrální soli.



Postupem času oxid hořečnatý, hydroxid hořečnatý a uhličitan hořečnatý absorbují vlhkost a CO_2 ze vzduchu a postupně vytvářejí základní uhličitan hořečnatý, který je uložen ve vláknech materiálu, a tím tvoří alkalickou rezervu.



⁴¹ HAVLÍNOVÁ, Bohuslava – JANČOVIČOVÁ, Viera et al. Influence of antioxidant and neutralization on stability of historical document models with iron-gall inks. In *Acta Chimica Slovaca*, Vol.3, No.2. 2010. s. 93–109.

Odkyselování pomocí MMMK se zabývá práce *Vliv odkyselení methoxymahnesiummethylkarbonátem na stabilitu železitogalových inkoustů*.⁴²

Z uveřejněného výzkumu vyplývá, že u železagalových inkoustů ošetřených roztokem MMMK (4 %) nedochází k výrazným barevným posunům, pokud jsou ošetřené materiály vhodně uloženy. Při umělém stárnutí bylo zjištěno, že přítomnost vlhkosti pozměňuje odstín inkoustu.

Jedním z problémů použití roztoku MMMK v methanolu je nastavení pH takové hodnoty, aby nemohlo dojít k poškození inkoustu vlivem alkalické oxidace. Před použitím jakéhokoliv roztoku MMMK v methanolu, by mělo dojít ke změření pH dokumentu a koncentrace by měla být stanovena dle výsledků.

Při požití MMMK je vhodné ponořit celý dokument do roztoku, aby byla zaručena úplnost odkyselení. Je možné použít i metodu postřikem, či nátěrem, ale je nutné odkyselit obě strany dokumentu.

Tématem využití MMMK při restaurování dokumentů postižených degradací železagalových dokumentů se zabývá i práce *Influence of antioxidant and neutralization on stability of historical document models with iron-gall inks*.

Kromě roztoku MMMK (6 %) v methanolu k odkyselení, použili autoři práce na vzorky antioxidant BHT pro zastavení oxidace. Z jejich závěrů vyplývá, že použití MMMK vedlo ke zlepšení mechanických vlastností papíru. Výsledky ukazují, že se v papíru vytvořila dostatečná alkalická rezerva a že mělo použití MMMK stabilizační účinky.

Odkyselování disperzí nanočástic Ca(OH)₂

Nanodisperze pevných částic, jako jsou disperze uhličitanů (vápenatého, hořečnatého, barnatého atd.) mohou posloužit pro odkyselování papíru a pro preventivní vytváření tzv. alkalické rezervy v papíru. Vzhledem k malé velikosti pevných částic uhličitanů, může snadněji docházet k jejich penetraci do struktury uvedených materiálů.

⁴² PAULUSOVÁ, Hana – NOVOTNÁ, Miroslava. Vliv odkyselení metoxymahnesiummethyl - karbonátem na stabilitu železodubekových inkoustů. In *X. Seminář restaurátorů a historiků, Litomyšl 1997*, s. 224.

Je tedy velice reálné, že mimořádné vlastnosti nanosystémů bude možné využívat i při restaurování či konzervování objektů kulturního dědictví.

*Neexistuje žádná jednotná definice nanomateriálů, jediným jejich společným znakem je, že částice (pevné nebo kapalně), které obsahují, nebo které je tvoří, mají minimálně jeden rozměr ležící v rozsahu 1–100 nm (1 nm = 10⁻⁹ m neboli 0,000000001 m).*⁴³

Tématem využití nanočástic při odkyselování dokumentů se zabývá práce *Deacidification of paper using dispersions of Ca(OH)₂ nanoparticles in isopropanol. Study of efficiency*, jejímiž autory jsou: S. Sequeira, C. Casanova, E.J. Cabrera.⁴⁴

Hlavním cílem jejich výzkumu bylo vytvořit a vyhodnotit novou nevodnou odkyselovací metodu, která se zakládá na použití nanočástic Ca(OH)₂ rozptýlených v izopropylalkoholu. Tato ošetřující metoda byla vyvinuta na univerzitě ve Florencii a publikována v roce 2002.

Ve své studii se kolektiv autorů zabývá účinností nedávno objevené metody odkyselování papíru pomocí disperzí nanočástic Ca(OH)₂ v izopropylalkoholu. Tento nevodný způsob odkyselování porovnali s vodným roztokem Ca(OH)₂. Výsledky odkyselování vyhodnocovali na základě měření pH před a po odkyselení a analýzou stupně polymerizace (DP). Testovány byly vzorky čistého papíru a papíru s nánosem železozalového inkoustu. Z jejich výzkumu vyplývá, že vodní roztok Ca(OH)₂ vykazuje vyšší neutralizační účinky, než nevodný způsob. Naproti tomu nevodné odkyselení pomocí nanočástic Ca(OH)₂ neovlivňuje barevnost inkoustů. Při užití vodného roztoku dochází k mírným barevným změnám.

Použití disperze nanočástic Ca(OH)₂ v izopropylalkoholu je dle jejich výsledků vhodné u dokumentů, které nemohou projít vodnými procesy. Nanometrické částice mají také lepší schopnost proniknout v síti vláken celulózy, dosahují snadněji do papírů bez ohledu na jejich tloušťku. Navíc

⁴³ KOTLÍK, Petr. Možnosti využití nanomateriálů v památkové péči. In *Sborník přednášek z odborného semináře, Nanomateriály v památkové péči*, 2012, str. 4–9.

⁴⁴ SEQUEIRA, S. – CASANOVA, C. – CABRERA, E.J.. Deacidification of paper using dispersions of Ca(OH)₂ nanoparticles in isopropanol. Study of efficiency. *Journal of Cultural Heritage* 7, 2006. s. 264–272.

netvoří bílé skelné filmy na povrchu, které by mohly ovlivnit vzhled papíru, nebo jeho estetickou hodnotu.⁴⁵

4.7.3 Antioxidanty

Antioxidanty jsou skupinou látek, které zpomalují oxidační procesy. Lze je také charakterizovat jako systémy zabraňující toxickým účinkům volných kyselin, předcházejí jejich vzniku, nebo snižují jejich účinnost. Vzhledem k významu degradačních procesů, existuje široké spektrum antioxidantů využívaných pro různé účely. Užívá se od biologicky aktivních vitamínů, komplexotvorných činidel až po různé průmyslové antioxidanty.

Z chemického hlediska může být za antioxidant považována každá látka, která brání v oxidaci jiných látek tím, že je sama oxiduje. Z biologického hlediska je antioxidant látka, která tvoří netoxické produkty s reaktivní složkou v nízkých koncentracích, čímž se zabrání oxidaci cílových molekul.⁴⁶

Látky, které reagují s volnými radikály ochotněji, jako samotný materiál, se nazývají lapače volných radikálů. Po reakci s lapači volných radikálů se vysoko reaktivní radikály mění na neradikálové produkty. Další skupinou antioxidantů jsou tzv. rozkladače peroxidů, které vedou k redukci hydroperoxidů. Třetí skupinou antioxidantů jsou kovové deaktivátory, které se zúčastňují Fentonovy reakce a mění se na hydroperoxy a tím snižují komplexnost iontů přechodných prvků.⁴⁷

Antioxidanty však nezastavují kyselou hydrolyzu a ani neposilují zkrěhlý papír. Výzkumem účinku antioxidantů se zabývá několik restaurátorských pracovišť po celém světě.

V restaurování objektů poškozených degradací železogatlovým inkoustem se nejčastěji používají dva typy antioxidantů:

BHT (2,6 - diterc-butyl-4-metylfenol) a fytát vápníku.

⁴⁵ SEQUEIRA, S. – CASANOVA, C. – CABRITA, E.J.. Deacidification of paper using dispersions of Ca(OH)² nanoparticles in isopropanol. Study of efficiency. *Journal of Cultural Heritage* 7, 2006. s. 264–272.

⁴⁶ HAVLÍNOVÁ, Bohuslava – JANČOVIČOVÁ, Viera et al. Influence of antioxidant and neutralization on stability of historical document models with iron-gall inks. In *Acta Chimica Slovaca*, Vol.3, No.2. 2010. s. 93–109.

⁴⁷ ČEPPAN, Michal – HAVLÍNOVÁ, Bohuslava et al. Chemické aspekty korózie železogatlových atramentov. In *XIII. seminář restaurátorů a historiků Třeboň 2006*. sborník referátů. - 1. vyd. - Praha : Národní archiv v Praze, 2007. s. 138–149.

BHT (2,6 - diterc-butyl-4-metylfenol)

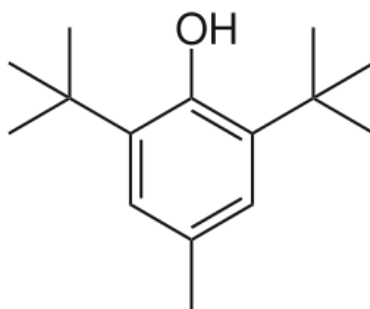


Schéma vzorce

Sumární vzorec: C₁₅H₂₄O

BHT je antioxidant na bázi stíněných fenolů. Je hojně užíván v potravinářském průmyslu, ale i v kosmetickém a chemickém průmyslu. Je to bílý prášek, který lze získat přirozeně jako extrakt z rostlin. Používá se na stabilizaci papíru. Jeho účinek se projevuje deaktivací alkylperoxidových radikálů. BHT má protikarcinogenní účinky a snižuje obsah cholesterolu v krvi. Jeho účinek jako "řetěztrhajícího" antioxidantu se projevuje deaktivací alkylperoxylových radikálů. Výhodou antioxidantu BHT je možnost jeho využití v nevodném konzervačním zásahu.

Využitím antioxidantů v restaurování železogatových inkoustů se zabývá práce *Influence of antioxidant and neutralization on stability of historical document models with iron-gall inks*⁴⁸, jejímiž autory jsou B. Havlínová, V. Jančovičová, H. Paulusová, M. Ďurovič. Antioxidant, který používají je BHT.

Druhou prací zaměřenou na použití antioxidantů je práce *Konzervovanie historických dokumentov so železodubienkovými atramentami pomocou antioxidantov*⁴⁹ J. Mináriková, B. Havlínová a A. Maková ve svém výzkumu použily na vzorky jak antioxidant BHT, tak fyfát vápníku. Z jejich závěru vyplývá, že se účinek obou antioxidantů na zpomalení degradace potvrdil, přičemž je nutné doplnit postup o neutralizaci objektu. Změna optických vlastností po aplikaci antioxidantů byla bezvýznamná, nebyly pozorovány žádné vizuální změny.

⁴⁸ HAVLÍNOVÁ, Bohuslava – JANČOVIČOVÁ, Viera et al. Influence of antioxidant and neutralization on stability of historical document models with iron-gall inks. In *Acta Chimica Slovaca*, Vol.3, No.2. 2010. s. 93–109.

⁴⁹ MINÁRIKOVÁ, J. – HAVLÍNOVÁ B. – MAKOVÁ A.. Konzervovanie historických dokumentov so železodubienkovými atramentami pomocou antioxidantov. In *XIII. seminář restaurátorů a historiků, Třeboň 2006*. Praha, Národní archiv, 2007. s. 156–168.

Fytát vápníku – vápenatý fytát

Vápenatá sůl kyseliny fytové, IP-6 (myo-inositol-hexakisfosfát). Jeho působením se ionty dvojmocného železa dostávají do komplexu a tím se zabraňuje jejich katalytickému účinku při vytváření peroxilových radikálů z peroxidu vodíku.

Užití vápenatého fytátu jako antioxidantního katalyzátoru pro navázání volných železných iontů, bylo navrženo v 90. letech *Johanem G. Neevelem*. První použití fytátu pak bylo provedeno v roce 1995 v Nizozemsku. Od té doby provedl *Neevel* mnoho dalších studií zabývajících se restaurováním železagalových inkoustů a využitím fytátu vápenatého. Možnosti a výsledky *Neevelovy* práce byly poprvé předneseny v roce 1999 v rozsáhlé studii. V současné době probíhají nové výzkumy na možnosti nevodného postupu, prezentované v práci, jejímiž autory jsou *Kolar a Strlič*.⁵⁰

Bohužel, kvůli špatné rozpustnosti fytátu v nevodném prostředí, nemůže být použit pro ve vodě rozpustné inkousty, nebo pro objekty, na které nemůže být z různých důvodů aplikováno mokré čištění, například u vázaných knih.⁵¹

Pro použití fytátu vápenatého a hydrogenuhličitanu vápenatého byl vypracován pracovní postup s přesně určenými kroky. Autorem je *Ulrike Hähner* a kolektiv⁵². Jejich pracovní postup pro objekty, psané železagalovými inkousty, z 18. a 19. století obsahuje 11 kroků a je přizpůsoben specifickým vlastnostem železagalových inkoustů.

První tři kroky se týkají předběžného posouzení stavu objektů:

1. vizuální posouzení objektu

2. test na železné ionty

⁵⁰ KOLAR, Jana – STRLIČ, Matija et al. Stabilisation of Corrosive Iron Gall Inks. In *Chimica Acta* 50. 2003. s. 763–770.

⁵¹ ŠALA, Martin – KOLAR, Jana et al. Synthesis of myo-inositol 1,2,3-tris- and 1,2,3,5-tetrakis(dihydrogenphosphate)s as a tool for the inhibition of iron-gall-ink corrosion. In *Carbohydrate Research* 341, 2006. s. 897–902.

⁵² HUSMANN, Enke – HÄHNER, Ulrike. Work standart for the treatment of 18th- and 19th-century iron gall ink documents with calcium phytate and calcium hydrogen carbonate. In *Restaurator*, 2008, s 264–318.

3. zkoušky rozpustnosti

Následuje další postup v případě, že se rozhodlo pokračovat v zásahu:

4. vlhčení

5. smáčení

6. koupání

7. navázání volných iontů roztokem fyátu vápenatého

8. zavedení alkalické rezervy hydrogenuhličitanem vápenatým

9. klížení

10. předsušení bez zátěže v sušáku

11. sušení a rovnání objektu pod lehkou zátěží

Individuální parametry, jako je doba jednotlivých kroků v restaurátorském zásahu, mohou být uzpůsobeny materiálu a jeho stavu bez ovlivnění efektivnosti postupu.

Obdobný postup práce je z roku 2007 autorů: *Birgit Reissland, Karin Scheper a Sabine Fleischer*⁵³. Kroky postupu restaurování mohou být prováděny i na odsávacím stole:

1. Příprava pevné podložky pro ošetřovaný list

Vlhký objekt je velice náchylný k poškození způsobenému nevhodnou manipulací, proto je vhodné pracovat s ním na podložce, vhodný je např.: HollyTex.

2. Předvlhčení etanolem

Plochy zkorodované železogatlovým inkoustem mohou být hydrofobní. Aby se minimalizovalo riziko nerovnoměrného provlhčení a vzniku napětí mezi hydrofilními a hydrofobními plochami papíru, je papír předvlhčen alkoholem. Užívá se etanol, nebo izopropylalkohol. Tyto alkoholy mají mnohem nižší povrchové napětí a dobře se mísí s vodou. Z tohoto důvodu následně aplikovaný vodný roztok pronikne papírem rychleji a homogenně.

3. Vodný proces – koupání

⁵³ Kolektiv autorů. *The Iron Gall Ink Website*. URL:<<http://ink-corrosion.org/>>; [cit. 2012. 04. 07]

Vodné procesy by měly odstranit z objektu vodorozpustné korozivní železnaté ionty (II).

4. Aplikace roztoku fytátu vápenatého

I po odstranění železnatých iontů (II) ve vodní lázni papír ještě obsahuje nerozpustné železité ionty (III). Vápenatý fytát může zaměnit železnaté (II) a železité (III) ionty za vápenaté ionty a vytvořit tak železo-fytátové komplexy.

5. Vodný proces – promytí vodou

Po ošetření objektu zůstávají složky železa i fytátu v objektu a při schnutí tvoří bílé krystaly. Pokud nemá zůstat fytát vápenatý v objektu jako "oxidativní rezerva", je nutné jeho vymytí.

6. Aplikace vápenatého bikarbonátu

Většina volné kyseliny obsažené v papíru je vymyta při vodných procesech. Pro neutralizaci zbývajících kyselin a pro vytvoření alkalické rezervy je vhodná aplikace uhličitanu vápenatého.

7. Předsušení

Před klížením by měl být objekt aspoň částečně vysušen.

8. Klížení

Většina klíždidel byla z papíru vymyta během vodných procesů. Pro zlepšení mechanických vlastností papíru je vhodné jeho opětovné zaklížení.

9. Scelování ztrát

Pro scelování ztrát se běžně používá japonský papír pojený deriváty celulózy.

10. Sušení

Sušení by mělo probíhat rovnoměrně, aby se předešlo vznikajícím napětím. Listy jsou vloženy mezi HollyTexy a lepenky a sušeny pod zátěží.

Pokud chceme zjistit, zda-li byl zásah úspěšný, můžeme provést test na volné železné ionty.

Vodné postupy restaurování rukopisů psaných železagalovým inkoustem mohou mít mnoho vedlejších efektů. Jedním z nich je možnost migrace volných železnatých iontů (II) nebo migrace kyselinových sloučenin z degradovaných

částí papíru do nepoškozené plochy. Stejně tak hrozí trhliny papírové podložky v místech mezi degradovaným a nepoškozeným papírem, kde dochází k různým pnutím. Nebezpečí těchto vedlejších efektů, stejně, jako jejich rozsah, je závislý na stavu papíru poškozeného degradací železozalových inkoustů.

O chování materiálu nerozhoduje jen stupeň jeho degradace, ale i množství a síla inkoustových linií. Listy popsané z obou stran jsou náchylnější než listy, které jsou popsané jen z jedné strany. Rozdíl je také v liniích psaných širokým brkem, které obsahují mnohem více inkoustu, a mezi liniemi psanými tenkým perem. Místa bez textu pak reagují na vodu jinak, než místa popsaná železozalovým inkoustem.

Vápenatý fytát teoreticky zdvojnásobuje životnost papíru poškozeného degradací železozalových iontů. Díky jeho silnému stabilizačnímu vlivu byla tato metoda rychle přijata a vyvinula se do stádia, kdy může být její použití považováno za bezpečné. Fytát však jen snižuje katalytické vlastnosti iontů železa, jiné ionty přechodných kovů, jako je například měď, si udržují své katalytické vlastnosti a nadále přispívají ke korozivnímu vlivu.

Stabilizací inkoustů se zabývá i práce *Stabilisation of corrosive iron gall inks*⁵⁴. Provedli rozsáhlý průzkum historických dokumentů za použití pokročilé metody nedestruktivní analýzy, která ukázala, že se obsah přechodných prvků v historických železozalových inkoustech značně liší. Z jejich výsledků vyplývá, že měď nejvíce přispívá k oxidačnímu rozkladu papíru. Účinná stabilizace železozalového inkoustu by se tedy měla zaměřit na antioxidanty, které jsou schopné inhibovat i korozi způsobenou kovy přechodných prvků, nejen železa. Jednou z metod je využití tetrabutylammonium bromidu.

Možnostmi nevodné stabilizace železozalových inkoustů se zabývá práce: *Synthesis of myo-inositol 1,2,3-tris- and 1,2,3,5-tetrakis(dihydrogen phosphate)s as a tool for the inhibition of iron-gall-ink corrosion*.⁵⁵

⁵⁴ KOLAR, Jana – STRLIČ, Matija et al. Stabilisation of Corrosive Iron Gall Inks. In *Chimica Acta* 50. 2003. s. 763–770.

⁵⁵ ŠALA, Martin – KOLAR, Jana et al. Synthesis of myo-inositol 1,2,3-tris- and 1,2,3,5-tetrakis(dihydrogenphosphate)s as a tool for the inhibition of iron-gall-ink corrosion. In *Carbohydrate Research* 341, 2006. s. 897–902.

4.7.4 Další restaurátorské postupy

Vařící voda

Rukopisy poškozené degradací železagalových inkoustů mohou být ponořeny do vařící vody v neproniknutelném obalu z listů HollyTexu. Tento postup je často používán v Německu, Itálii, Norsku a Švýcarsku. Při tomto procesu je 50 – 100 % z destruktivní látek odstraněno z papíru. Odplavují se volné železné ionty i kyseliny.

Podle výzkumů (Heller, 1993; Biggs, 1997) není patrné žádné rozpíjení, nebo odbarvení inkoustu. Zvýšená teplota však způsobuje zrychlení chemických reakcí.⁵⁶

⁵⁶ EUSMAN, E. – KARNES, C.. *The ink corrosion website*.
URL:<<http://www.knaw.nl/ecpa/ink/index.html>> [cit. 2012. 03. 12].

5 Závěr

V praktické části bakalářské práce došlo ke zrestaurování dvou objektů. Jedná se o knihy, rukopisy. Jejich identifikace, popis a stav objektu před restaurátorským zásahem jsou popsány v příslušných kapitolách. Stav objektů před restaurováním, v průběhu a po restaurování je zdokumentován na fotografiích vložených v obrazové příloze.

Restaurátorský postup na zadaných objektech byl stanoven i na základě možností a vybavení restaurátorské dílny. Veškeré zásahy na obou restaurovaných objektech jsem provedla sama, po konzultaci každého kroku s vedoucím práce.

Jedním z hlavních problémů obou knih byla kyselost papíru způsobená jak přirozeným stárnutím, tak hlavně kyselostí použitých inkoustů. U obou knih byl použit nevodný způsob odkyselení, tj. odkyselení roztokem MMMK (methoxymagnesiummethylkarbonát). Dle měření pH před restaurátorským zásahem byla zvolena koncentrace roztoku. U urbáře z roku 1611 to byl 0,5 % roztok a u urbáře z roku 1625 to byl 0,7 % roztok. V obou případech byl roztok aplikován oboustranným nátěrem jemným štětcem. Při kontrolním měření pH na konci restaurátorských prací bylo zjištěno, že průměrné pH u Urbáře z roku 1611 je 5,66, tedy stále poměrně nízké. Bylo tedy přistoupeno k opětovnému odkyselení již zrestaurovaného objektu, tentokrát 0,7 % roztokem MMMK. Výsledky měření pH po tomto druhém odkyselení již nemohou být zaznamenány v této bakalářské práci. V restaurátorské dokumentaci daného objektu však budou zaznamenány.

Po použití roztoku MMMK nedošlo k žádným okem patrným barevným změnám na odkyselených dokumentech. Použití 0,7 % roztoku MMMK u urbáře z roku 1625 bylo dostačující, aby se zvedlo pH, ale přitom se jeho hodnota nezvedla natolik, aby mohlo dojít poškození inkoustu vlivem alkalické oxidace.

Z rešerše literatury v druhé části bakalářské práce vyplývá, že odkyselení dokumentů poškozených degradací železagalových inkoustů je nutné obzvláště u dokumentů, které projdou dalším zpevněním, jako je laminace, přelepky japonským papírem apod. Odkyselení sice eliminuje volné kyseliny, ale nezastaví oxidační degradaci celulózy. Proto je důležité, aby pH dokumentu

zůstalo v nekyselé oblasti. Významný vliv má pak uložení objektů. Jak vyplývá z teoretické části práce, přispívá vysoká vlhkost k rychlosti degradace papíru způsobené korozivním vlivem železozalových inkoustů.

U urbáře z roku 1625 došlo k mnohem většímu poškození způsobenému korozivním vlivem železozalových inkoustů. Pro zpevnění míst, kde došlo k praskání až k vypadávání papírové podložky, byl použit podlep z japonského papíru s nízkou plošnou hmotností – Kouzo 3,5 g/m². Jako pojidlo byl použit 5 % roztok Klucelu G v lihu. I na konci restaurátorských prací vykazovaly tyto přelepy dobrou pevnost a zajišťovaly poškozené papírové podložce dostatečnou podporu.

U obou urbářů je vhodné sledovat jejich stav, s pravidelným měřením pH. Značný vliv na stav objektů budou mít podmínky v místě jejich uložení a četnost jejich využívání.

V teoretické části bakalářské práce došlo k rešerši domácí i zahraniční literatury. Veškerá použitá literatura je uvedena v seznamu použité literatury a pramenů. K danému tématu existuje další literatura, která nebyla použita pro tuto práci, nejen z důvodu jazykových bariér, ale i z důvodu časové náročnosti takového úkolu, který by přesáhl rozsah bakalářské práce. Ráda bych se však v budoucnosti znovu k tématu železozalových inkoustů vrátila.

Způsoby restaurování uvedené v této práci jsou v zahraničí běžné, existují však i méně prozkoumané metody restaurování. Bádání na téma koroze železozalových inkoustů stále pokračuje. Přístupy k restaurování tohoto problému se liší a moderní technické prostředky přinášejí stále nové informace, které mohou být rozhodující pro volbu vhodného restaurátorského postupu.

6 Seznam použité literatury a pramenů

6.1 Seznam použité literatury

BARBUSIŃSKI, Krzysztof. Fenton reaction – Controversy concerning the chemistry. In *Ecological chemistry and engineering* vol. 16, no. 3, 2009, s. 347–358.

CARANOVÁ, Michaela. *Bakalářská práce*. Univerzita Pardubice. Fakulta restaurování, 2011.

ČEPPAN, Michal – HAVLÍNOVÁ, Bohuslava et al. Chemické aspekty korózie železozalových atramentov. In. *XIII. seminář restaurátorů a historiků Třeboň 2006*. sborník referátů. - 1. vyd. - Praha : Národní archiv v Praze, 2007. s. 138–149.

ĐUROVIČ, Michal et al. *Restaurování a konzervování archiválií a knih*. Praha: Paseka, 2002. ISBN 8071853836.

HANUS, Jozef – MAKOVÁ, Alena et al. Survey of Historical Manuscripts Written with Iron Gall Inks in the Slovak Republic. In *Restaurator*, 2009. s. 165–180. ISSN 0034-5806.

HÄHNER, Ulrike. Condition Report of the Ink Corrosion Damage in the Handwritten Estate of the Jurist Friedrich Carl von Savigny. In *Restaurator*, 2006. s. 131–142. ISSN 0034-5806.

HÄHNER, Ulrike. Treatment of damaged 18th- and 19th-century manuscripts: introduction to an interdisciplinary research project funded by the DFG. In *Restaurator*, 2008. s. 201–154.

HAVLÍNOVÁ, Bohuslava – JANČOVIČOVÁ, Viera et al. Influence of antioxidant and neutralization on stability of historical document models with iron-gall inks. In *Acta Chimica Slovaca*, Vol.3, No.2. 2010. s. 93–109

HENNIGES, Ute – REIBKE, Rebecca, et al. Iron gall ink-induced corrosion of cellulose: aging, degradation and stabilization. Part 2: application on historic sample material. In: *Cellulose* (2008) 15. s.: 861–870.

HŘEBÍČKOVÁ B. A.. *Recepty starých mistrů aneb Malířské postupy středověku*. Computer Press, Brno, 2006. ISBN 80-251-1025-7.

HUSMANN, Enke – HÄHNER, Ulrike. Work standart for the treatment of 18th- and 19th-century iron gall ink documents with calcium phytate and calcium hydrogen carbonate. In *Restaurator*, 2008, s 264–318.

KANNGIEGER, Birgit, – HAHN, Oliver, et al. Investigation of oxidation and migration processes of inorganic compounds in ink-corroded manuscripts. In *Spectrochimica Acta Part B* 59, 2004. s. 1511–1516.

KARPENKO, Vladiměr – NORRIS, John A.. Vitriol In The History Of Chemistry. In *Chem. Listy* 96, 2002. s. 997–1005.

KOLAR, Jana – STRLIČ, Matija. *Iron Gall Inks: On Manufacture, Characterisation, Degradation and Stabilisation*. Narodna in Univerzitetna Knjižnica, Ljubljana 2006. ISBN: 9616551191 9789616551199

KOLAR, Jana – STRLIČ, Matija et al. Stabilisation of Corrosive Iron Gall Inks. In *Chimica Acta* 50. 2003. s. 763–770.

KOLAR, Jana – STOLFA, Andrej – STRLIČ, Matija et al. Historical iron gall ink containing documents — Properties affecting their condition. In *Chimica Acta* 555, 2006. s. 167–174.

KOTLÍK, Petr. Možnosti využití nanomateriálů v památkové péči. In *Sborník přednášek z odborného semináře, Společnost pro technologie ochrany památek, Nanomateriály v památkové péči*, 2012, str. 4–9.

MINÁRIKOVÁ, J. – HAVLÍNOVÁ B. – MAKOVÁ A.. Konzervovanie historických dokumentov so železodubienkovými atramentami pomocou antioxidantov. In *XIII. seminář restaurátorů a historiků, Třeboň 2006*. Praha, Národní archiv, 2007. s. 156–168.

NEEVEL, J. G.. Phytate a potential conservation agent for the treatment of ink corrosion caused by iron gall ink. In *Restaurator* 16 (1995). s. 143–160.

PAULUSOVÁ, Hana. Železogatlové inkousty a koroze. In *XII. seminář restaurátorů a historiků Praha 2003*. sborník, Praha, Národní archiv, 2005. s. 273–279.

PAULUSOVÁ, Hana – TROJEK, Tomáš – WEBEROVÁ Lucie. Analýza železogatlových inkoustů a barevné vrstvy fondu desek zemských a dvorských pomocí rentgenfluorescence. In *XIII. seminář restaurátorů a historiků Třeboň 2006, sborník referátů*. Praha, Národní archiv v Praze, 2007. s. 131–137.

PAULUSOVÁ, Hana – NOVOTNÁ, Miroslava. Vliv odkyselení metoxymagnesiummethylkarbonátem na stabilitu železodubienkových inkoustů. In *X. Seminář restaurátorů a historiků, Litomyšl 1997*, s. 222–241.

PETROVIČOVÁ, Miroslava – PAULUSOVÁ, Hana et al. Neutralization of Models of Historical Documents with MMMK. In *Chem. Listy*. - Roč. 102, spec. č. 15, 2008. s. 1170–1171.

PILÁTOVÁ, Jana. *Duběnkový inkoust*. In časopis *Vesmír*, ročník 91, březen 2012. s. 156 - 158.

dostupný též na URL:<<http://vesmir.cz/clanek/dubenkovy-inkoust>>.

POGGI, Giovanna – GIORGI, Rodorico – TOCCAFONDI, Nicola et al. *Hydroxide Nanoparticles for Deacidification and Concomitant Inhibition of Iron-Gall Ink Corrosion of Paper*. Department of Chemistry and CSGI, University of Florence, *Langmuir* 2010. s. 19084–19090.

REISLAND, Birgit – NEEVEL, J. G. et al. Bathophenanthroline Indicator Paper: Development of a New Test for Iron Ions. In *PapierRestaurierung*. Vol. 6, Nr. 1, 2005. s. 28-36.

SEQUEIRA, S. – CASANOVA, C. – CABRITA, E.J.. Deacidification of paper using dispersions of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles in isopropanol. Study of efficiency. *Journal of Cultural Heritage* 7, 2006. s. 264–272.

STEFANIS, Emmanuel – PANAYIOTOU, Costas. Deacidification of Documents Containing Iron Gall Ink with Dispersion of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ Nanoparticles, *Restaurator*, Vol. 31, s. 19–40.

STRLIČ, Matija – MENAR, Eva et al: Emission of reactive oxygen species during degradation of iron gall ink. In *Polymer Degradation and Stability* 95, 2010, s. 66–71.

ŠALA, Martin – KOLAR, Jana et al. Synthesis of myo-inositol 1,2,3-tris- and 1,2,3,5-tetrakis(dihydrogenphosphate)s as a tool for the inhibition of iron-gall-ink corrosion. In *Carbohydrate Research* 341, 2006. s. 897–902.

VOIT, Petr. *Encyklopedie knihy: starší knihtisk a příbuzné obory mezi polovinou 15. a počátkem 19. století*. Praha: Libri ve spolupráci s Královskou kanonií premonstrátů na Strahově, 2006. 1350 s., 160 s. obr. příl. ISBN 80-7277-312-7.

ZEMANOVÁ, Hana. *Bakalářská práce, Duběnkový inkoust*, Karlova univerzita v Praze, Pedagogická fakulta, Katedra chemie a didaktiky chemie, 2010.

6.2 Prameny – internetové zdroje

CARVALHO, D. N. *Forty Centuries of Ink*. 1904. dostupná na:

URL:<<http://www.worldwideschool.org/library/books/tech/printing/FortyCenturiesofInk/toc.html>>; [cit. 2012. 05. 04].

EUSMAN, E. – KARNES, C.. *The ink corrosion website*.

URL:<<http://www.knaw.nl/ecpa/ink/index.html>> [cit. 2012. 03. 12].

HORČIČKO P. – LYSONĚK, I.. *Atlas rostlin a živočichů*, 2004. dostupná na:

URL:<http://www.guh.cz/edu/bi/biologie_bezobratli/html09/foto_134.html>; [cit. 2012. 03. 12].

FARUSI, G.. *Klášterní inkoust-propojení chemie a historie*.

URL:<<http://www.scienceinschool.org/2007/issue6/gals>>. [cit. 2012. 06. 28].

Wikipedia.org-*Duběnkový inkoust*

URL:<http://cs.wikipedia.org/wiki/Dub%C4%9Bnkov%C3%BD_inkoust>; [cit. 2012. 04. 07].

Kolektiv autorů. *The Iron Gall Ink Website*.

URL:<<http://ink-corrosion.org/>>; [cit. 2012. 04. 07].

Kolektiv autorů: *National Geographic*

URL:<http://www.nationalgeographic.com/lostgospel/auth_ink.html>; [cit. 2012. 06. 27].

HAGERMAN, Ann E.. *The Tannin Handbook*. 2011.

URL:<<http://chemistry.muohio.edu/hagerman>>; [cit. 2012. 06. 27].

7 Textová příloha

7.1 Seznam textových příloh

- 9.2 Mikrobiologické zkoušky Urbář Sv. Vavřince 1611
- 9.3 Mikrobiologické zkoušky Urbář panství Mělník 1625
- 9.4 Chemicko-technologický průzkum
 - 9.4.1 Vzorek č. 1 Stanovení vlákninového složení papíru
 - 9.4.2 Vzorek č. 2 Stanovení vlákninového složení papíru
 - 9.4.3 Stanovení druhu činění usně a koherence vláken
 - 9.4.4 Vzorek č. 3 - Test železnatými solemi
 - 9.4.5 Vzorek č. 3 Test koherence vláken
 - 9.4.6 Vzorek č. 4 Test železnatými solemi
 - 9.4.7 Vzorek č. 4 Test koherence vláken
 - 9.4.8 Vzorek č. 5 Stanovení vlákninového složení textilie
 - 9.4.9 Vzorek č. 6 - Stanovení vlákninového složení textilie
 - 9.4.10 Stanovení druhu činění usně a koherence vláken
 - 9.4.11 Vzorek č. 7 - Test železnatými solemi
 - 9.4.12 Vzorek č. 7 - Test koherence vláken
 - 9.4.13 Vzorek č. 8 - Stanovení vlákninového složení papíru
 - 9.4.14 Vzorek č. 9 - Stanovení vlákninového složení textilie
 - 9.4.15 Vzorek č. 10 - Stanovení vlákninového složení textilie
 - 9.4.16 Vzorek č. 11 - Stanovení vlákninového složení textilie
 - 9.4.17 Závěr
- 9.5 Chemický rozbor tzv. "posýpátek"
- 9.6 Měření PH
- 9.7 Zkoušky rozpustnosti
- 9.8 Doporučené klimatické podmínky

7.2 Mikrobiologické zkoušky

Urbář klášterního panství Pšovka, 1611

NÁRODNÍ ARCHIV
ODDĚLENÍ PÉČE O FYZICKÝ STAV ARCHIVÁLIÍ
BIOLOGICKÁ LABORATOŘ
ARCHIVNÍ 4/2257, 149 01 PRAHA 4

MIKROBIOLOGICKÉ ZKOUŠKY

MÍSTO ODBĚRU:
Fakulta restaurování Univerzity Pardubice

MATERIÁL:
Urbář z kláštera sv. Vavřince 1611
stěry

DATUM PROVEDENÍ: 7. 5. 2012

PROVEDENÉ ZKOUŠKY:

Pomocí sterilních vatových tampónů byly provedeny stěry. Takto získané pevné částice byly přeneseny na povrch sladidového a Czapek-Doxova živného agaru. Inkubace probíhala při 24 ± 4 °C po dobu 7 a 14 dní.

VÝSLEDKY:

číslo vzorku	popis vzorku	počet živých zárodků plísni	identifikované druhy plísni
1		5	<i>Penicillium sp.</i>

ZÁVĚR:

Nález živých zárodků plísni byl jen nepatrně zvýšený – není tedy třeba provádět žádná zvláštní dezinfekční opatření (v případě potřeby postačí mechanická očista).

DATUM: 7. 6. 2012

PODPIS: PhMr. Bronislava Bacílková



NÁRODNÍ ARCHIV
149 01 Praha 4, Archivní 4/2257
IČO: 70979821

7.3 Mikrobiologické zkoušky

Urbář panství Mělník, 1625

NÁRODNÍ ARCHIV
ODDĚLENÍ PÉČE O FYZICKÝ STAV ARCHIVÁLIÍ
BIOLOGICKÁ LABORATOŘ
ARCHIVNÍ 4/2257, 149 01 PRAHA 4

MIKROBIOLOGICKÉ ZKOUŠKY

MÍSTO ODBĚRU:
Fakulta restaurování Univerzity Pardubice

MATERIÁL:
Urbář z roku 1625, Mělník
stěry

DATUM PROVEDENÍ: 7. 5. 2012

PROVEDENÉ ZKOUŠKY:

Pomocí sterilních vatových tampónů byly provedeny stěry. Takto získané pevné částice byly přeneseny na povrch sladidového a Czapek-Doxova živného agaru. Inkubace probíhala při 24 ± 4 °C po dobu 7 a 14 dní.

VÝSLEDKY:

číslo vzorku	popis vzorku	počet živých zárodků plísní	identifikované druhy plísní
1		1	<i>Penicillium sp.</i>

ZÁVĚR:

Nález živých zárodků plísní byl zanedbatelný, není tedy třeba provádět žádná zvláštní dezinfekční opatření.

DATUM: 7. 6. 2012

PODPIS: PhMr. Bronislava Bacílková



NÁRODNÍ ARCHIV
149 01 Praha 4, Archivní 4/2257
IČO: 70979821

7.4 Chemicko-technologický průzkum: *Urbáře klášterního panství Pšovka z roku 1611 a Urbáře panství Mělník z roku 1625, z fondů Státního oblastního archívu v Litoměřicích*

Zadavatel průzkumu:

Pavla Bártová

Zadání průzkumu:

Identifikace vlákninového složení papíru

Identifikace vlákninového složení vázacího motouzu

Stanovení druhu činění svrchní usně

Stanovení stupně koherence vláken

Metody průzkumu:

Optická mikroskopie v dopadajícím a procházejícím světle – provedeno na optickém mikroskopu OPTIPHOT-2 Pol (Nikon, Japan)

Mikrochemické zkoušky (test železnatými solemi)

Popis metodiky:

Vlákninové složení papíroviny a textilií – Herzbergova vybarvovací zkouška.

Vzorky byly rozvlákněny v destilované vodě. Po vysušení byly vzorky zakápnuty Herzbergovým činidlem, zakryty krycím sklíčkem a pozorovány v mikroskopu v procházejícím světle.

Identifikace typu činění vazební usně – důkaz přírodních tříslovin – test železnatými solemi. Několik vláken odebraných ze vzorku bylo na podložním sklíčku rozděleno na dvě části, zakápnuto destilovanou vodou, zakryto krycím sklíčkem a k jedné části byl pod sklíčko přikápnut 1% roztok FeCl₃.

Zjištění stavu koherence vláken – ze vzorku bylo odebráno tupou stranou skalpelu několik vláken z rubové strany usně, vlákna byla vložena na podložní sklíčko s kapkou demineralizované vody a pozorována v dopadajícím světle. Vyhodnocení bylo provedeno podle stupnice R. Larsena pomocí ČR zkrácené stupnice (používané v konzervátorské praxi).

Počet vzorků k analýze: 11

Vzorky byly odebrány zadavatelem

Urbář z roku 1611

Vz. č. 1 Vlákna papíru – blok

Vz. č. 2 Vlákna papíru – lepenka

Vz. č. 3 Useň – pokryv

Vz. č. 4 Useň – řemínek

Vz. č. 5 Šicí nit' – blok

Vz. č. 6 Motouz

Urbář z roku 1625

Vz. č. 7 Useň – pokryv

Vz. č. 8 Vlákna papíru – blok

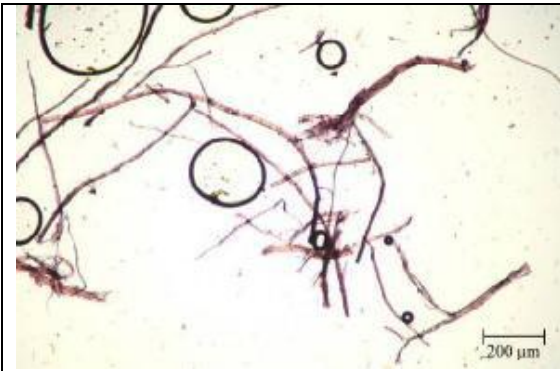
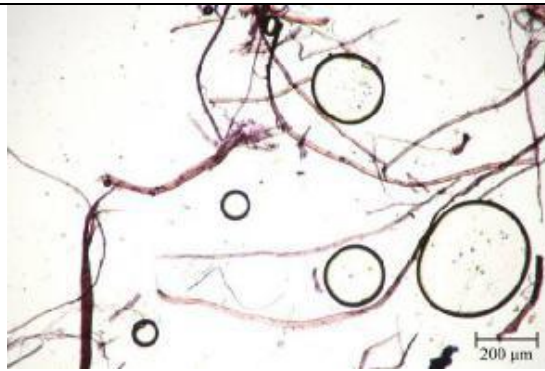


Vz. č. 9 Motouz – vazy

Vz. č. 10 Šicí nit' – blok

Vz. č. 11 Nit' – kapitálek



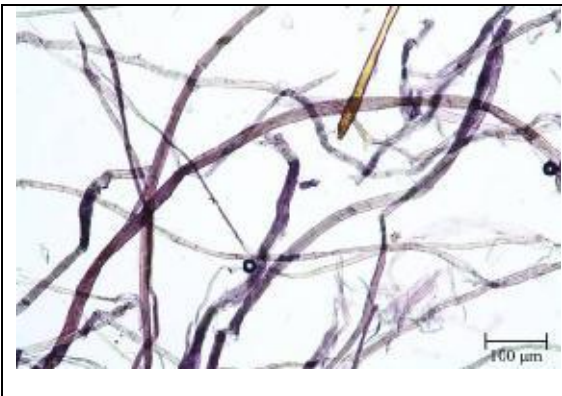

Výsledky chemicko-technologického průzkumu: Urbář z roku 1611

7.4.1 Vzorek č. 1 Stanovení vlákninového složení papíru

	
Bílé procházející světlo, foceno při zvětšení mikroskopu 50x	Bílé procházející světlo, foceno při zvětšení mikroskopu 50x
	
Bílé procházející světlo, foceno při zvětšení mikroskopu 100x	Bílé procházející světlo, foceno při zvětšení mikroskopu 200x

Vláknina se po kontaktu s Herzbergovým činidlem zbarvila do vínově červená, což je typické chování pro hadrovinu. Na vláknech lze pozorovat znaky charakteristické pro rostlinná lýková vlákna (kolénka, rýhování).

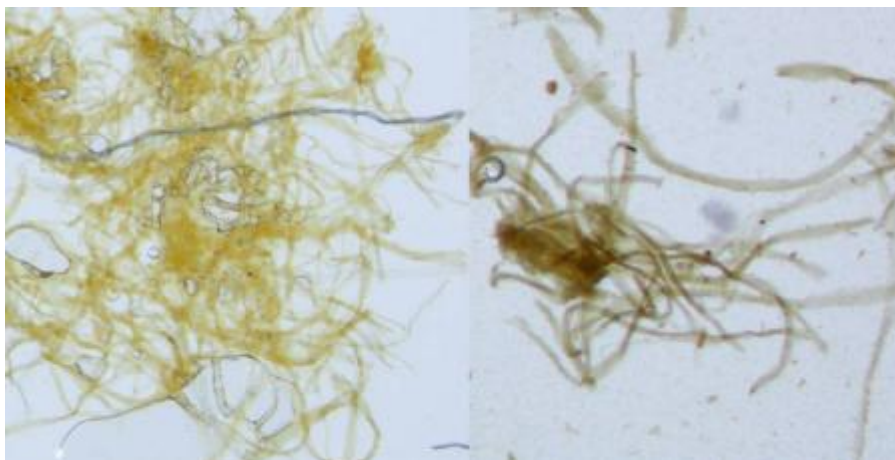
7.4.2 Vzorek č. 2 Stanovení vlákninového složení papíru

	
<p>Bílé procházející světlo, foceno při zvětšení mikroskopu 50x</p>	<p>Bílé procházející světlo, foceno při zvětšení mikroskopu 100x</p>
	
<p>Bílé procházející světlo, foceno při zvětšení mikroskopu 100x</p>	<p>Bílé procházející světlo, foceno při zvětšení mikroskopu 200x</p>

Většina vláken se po kontaktu s Herzbergovým činidlem zbarvila do vínově červená, což je typické pro hadrovinu. Na některých vlákních lze pozorovat charakteristické znaky rostlinných lýkových vláken (kolénka, rýhování). Některá vlákna vykazují znaky charakteristické pro vlákna bavlněná (zkrut).

7.4.3 Stanovení druhu činění usně a koherence vláken

7.4.4 Vzorek č. 3 - Test železnatými solemi



Fotografováno v bílém dopadajícím světle, vlevo referenční vzorek, vpravo vzorek po kontaktu s činidlem.

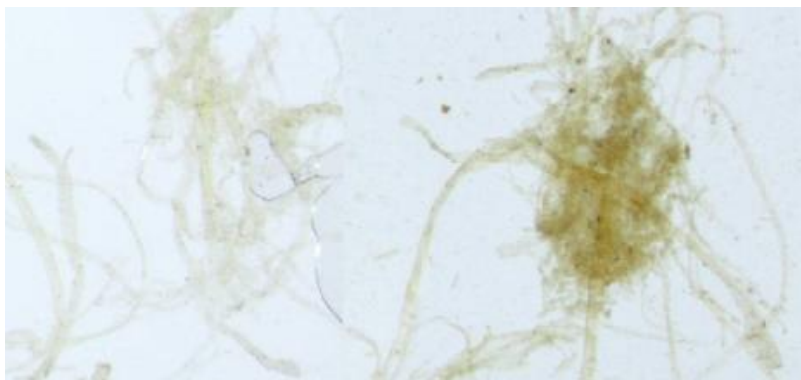
Po kontaktu s 1% roztokem chloridu železitého došlo k výraznému ztmavnutí vláken usně. Vzorek byl ošetřen přírodními tříslovinami.

7.4.5 Vzorek č. 3 Test koherence vláken



Test soudržnosti vláken provedený na vzorku usně č. 3 odpovídá podle stupnice R. Larsena stupni 2 – vlákna jsou zachovalá, snadno se při oděru oddělují, část vláken je zlomená. Prachové částice nebyly pozorovány. Podle české stupnice, ve které se spojuje stupeň 1 a 2 a stupeň 4 a 5 dle stupnice R. Larsena, odpovídá koherence stupni 1 – vlákna jsou dlouhá, soudržná, jejich zastoupení je relativně větší než zastoupení prachových částic. Materiál je v dobrém stavu.

7.4.6 Vzorek č. 4 Test železnatými solemi



Fotografováno v bílém dopadajícím světle, vlevo referenční vzorek, vpravo vzorek po kontaktu s činidlem.





U vzorku č. 4 došlo po kontaktu s činidlem k mírnému ztmavnutí vláken usně. Studený nádech zbarvení napovídá, že by se mohlo jednat o činění přírodními tříslovinami, vzhledem k velmi světlému zbarvení původních vláken je však pravděpodobné jen velmi slabé ošetření.

7.4.7 Vzorek č. 4 Test koherence vláken







Test soudržnosti vláken provedený na vzorku usně č. 4 odpovídá podle stupnice R. Larsena stupni 2 – vlákna jsou zachovalá, snadno se při oděru oddělují, část vláken je zlomená. Prachové částice nebyly pozorovány. Podle české stupnice, ve které se spojuje stupeň 1 a 2 a stupeň 4 a 5 dle stupnice R. Larsena, odpovídá koherence stupni 1 – vlákna jsou dlouhá, soudržná, jejich zastoupení je relativně větší než zastoupení prachových částic. Materiál je v dobrém stavu.

7.4.8 Vzorek č. 5 Stanovení vlákninového složení textílie

	
Bílé procházející světlo, foceno při zvětšení mikroskopu 50x	Bílé procházející světlo, foceno při zvětšení mikroskopu 100x
	
Bílé procházející světlo, foceno při zvětšení mikroskopu 200x	Bílé procházející světlo, foceno při zvětšení mikroskopu 200x

Po kontaktu s činidlem se vlákna vzorku zbarvila do vínově červená, což je charakteristické pro rostlinná vlákna. Na vláknech vzorku lze v bílém procházejícím světle pozorovat znaky charakteristické pro rostlinná vlákna lýková (len/konopí). Na vláknech lze pozorovat zejména příčné rýhování a kolénka.

7.4.9 Vzorek č. 6 - Stanovení vlákninového složení textilie

	
Bílé procházející světlo, foceno při zvětšení mikroskopu 50x	Bílé procházející světlo, foceno při zvětšení mikroskopu 100x
	
Bílé procházející světlo, foceno při zvětšení mikroskopu 100x	Bílé procházející světlo, foceno při zvětšení mikroskopu 200x

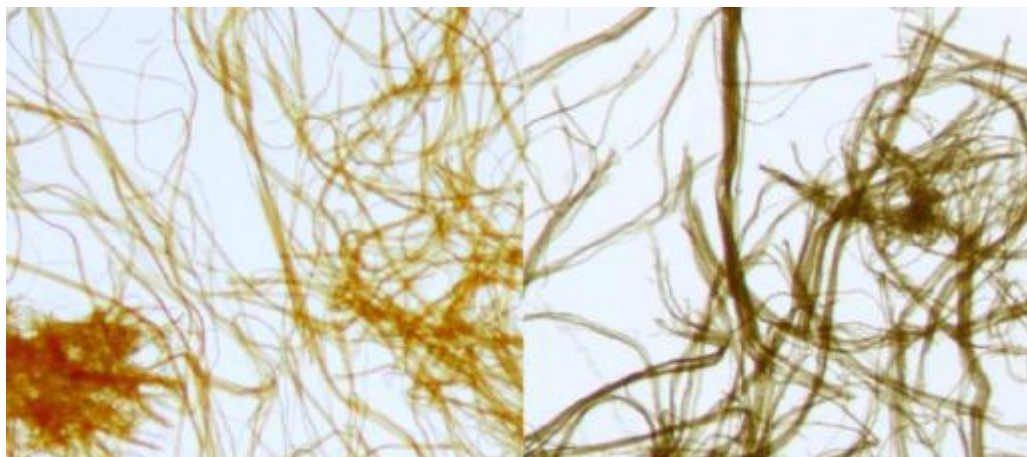
Po kontaktu s činidlem se vlákna vzorku zbarvila do vínově červena, což je charakteristické pro rostlinná vlákna. Na vláknech vzorku lze v bílém procházejícím světle pozorovat znaky charakteristické pro rostlinná vlákna lýková (len/konopí), zejména příčné rýhování, kolénka a rozvětvení vlákných svazků.

Výsledky chemicko-technologického průzkumu

Urbář z roku 1625

7.4.10 Stanovení druhu činění usně a koherence vláken

7.4.11 Vzorek č. 7 - Test železnatými solemi



Fotografováno v bílém dopadajícím světle, vlevo referenční vzorek, vpravo vzorek po kontaktus činidlem.

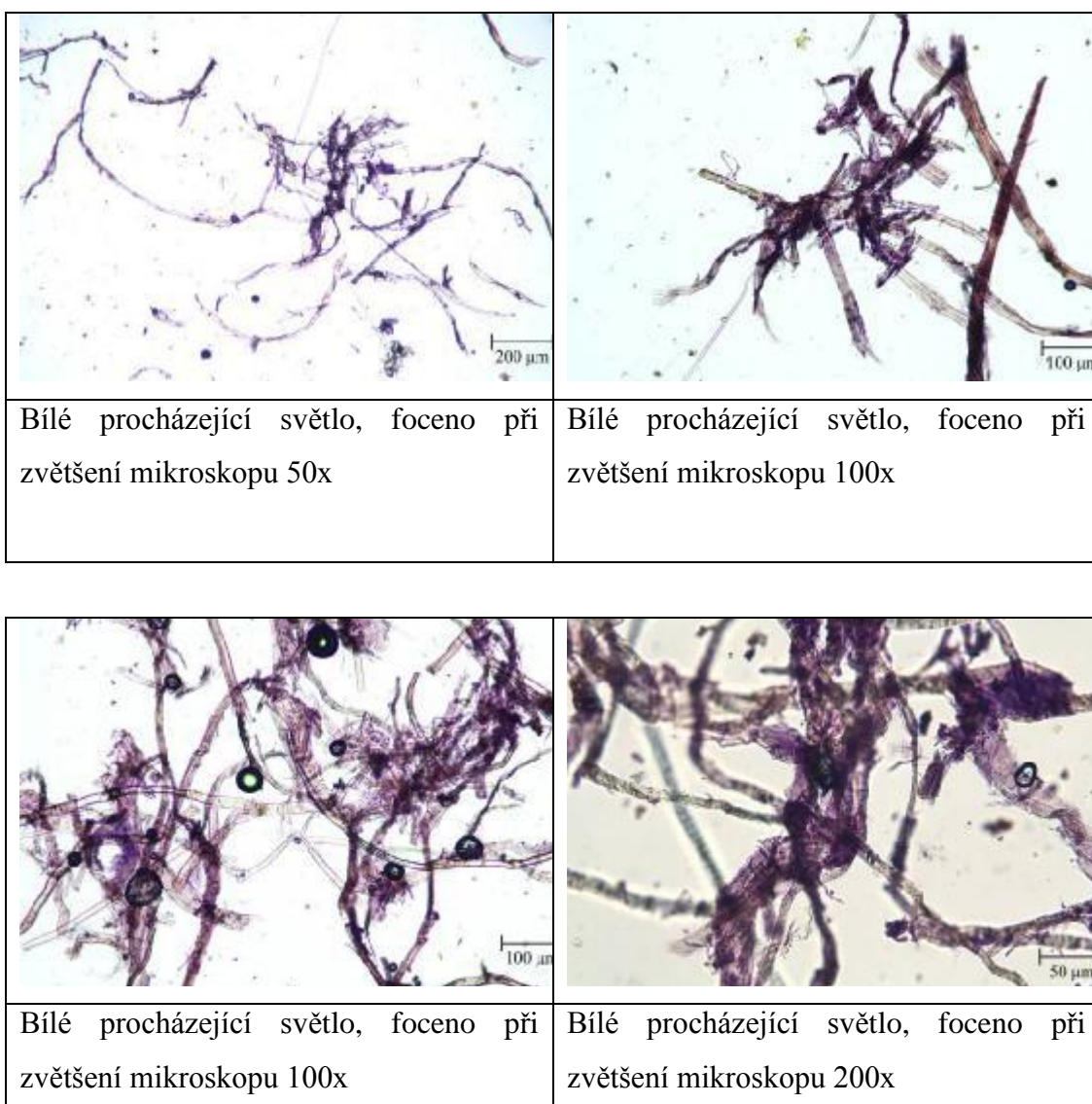
Po kontaktu s 1% roztokem chloridu železitého došlo k výraznému ztmavnutí vláken usně. Vzorek byl ošetřen přírodními tříslovinami.

7.4.12 Vzorek č. 7 - Test koherence vláken



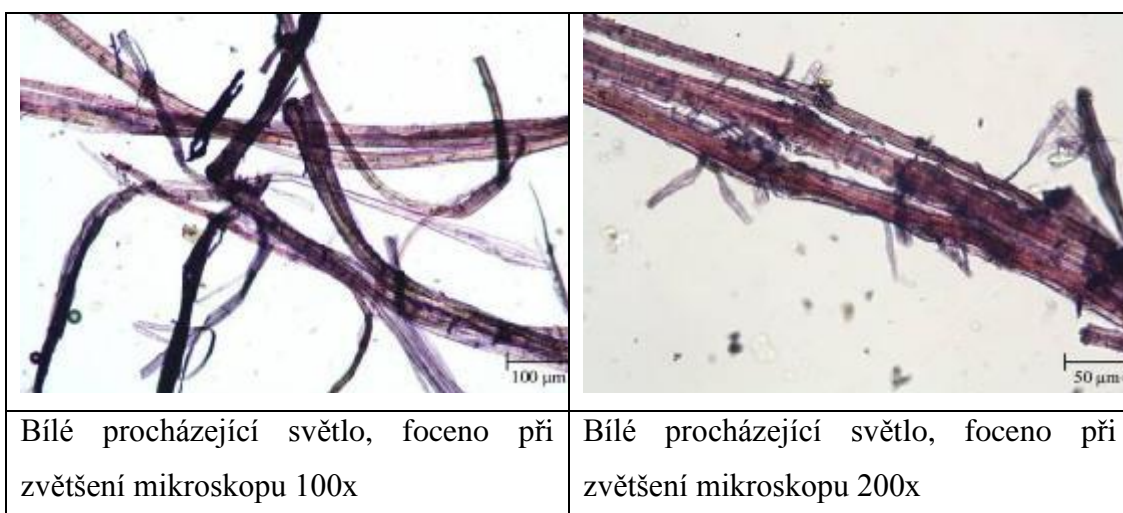
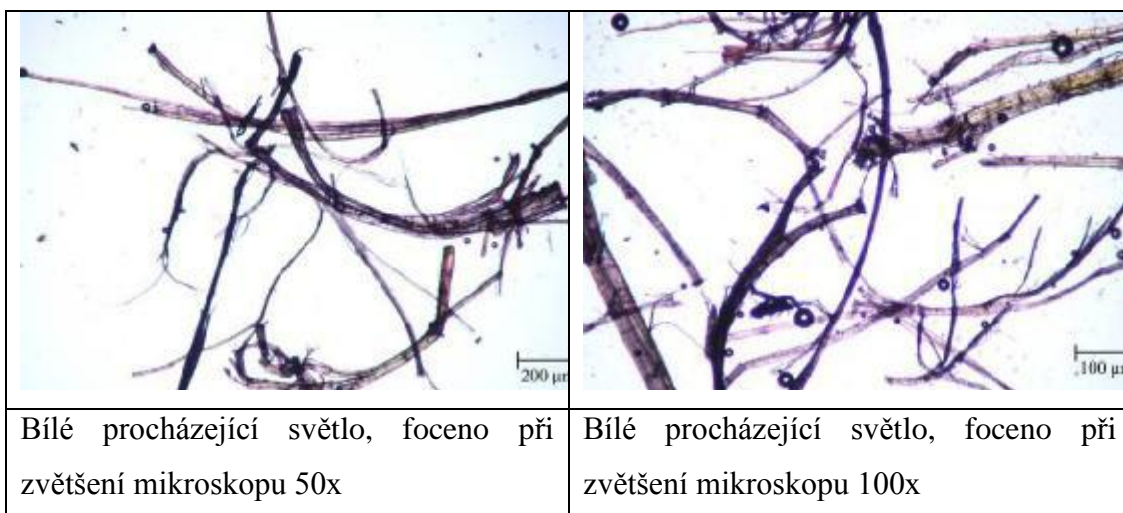
Test soudržnosti vláken provedený na vzorku usně č. 5 odpovídá podle stupnice R. Larsena stupni 2 – vlákna jsou zachovalá, snadno se při oděru oddělují, část vláken je zlomená. Prachové částice nebyly pozorovány. Podle české stupnice, ve které se spojuje stupeň 1 a 2 a stupeň 4 a 5 dle stupnice R. Larsena, odpovídá koherence stupni 1. Vlákna jsou dlouhá, soudržná, jejich zastoupení je relativně větší než zastoupení prachových částic. Materiál je v dobrém stavu.

7.4.13 Vzorek č. 8 - Stanovení vlákninového složení papíru:



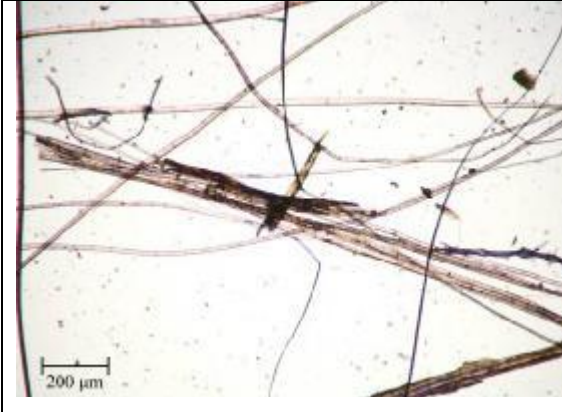



Většina vláken se po kontaktu s Herzbergovým činidlem zbarvila do vínově červena, což je typické pro hadrovinu. Na některých vláčkách lze pozorovat charakteristické znaky rostlinných lýkových vláken (kolénka, rýhování).

7.4.14 Vzorek č. 9 - Stanovení vlákninového složení textilie



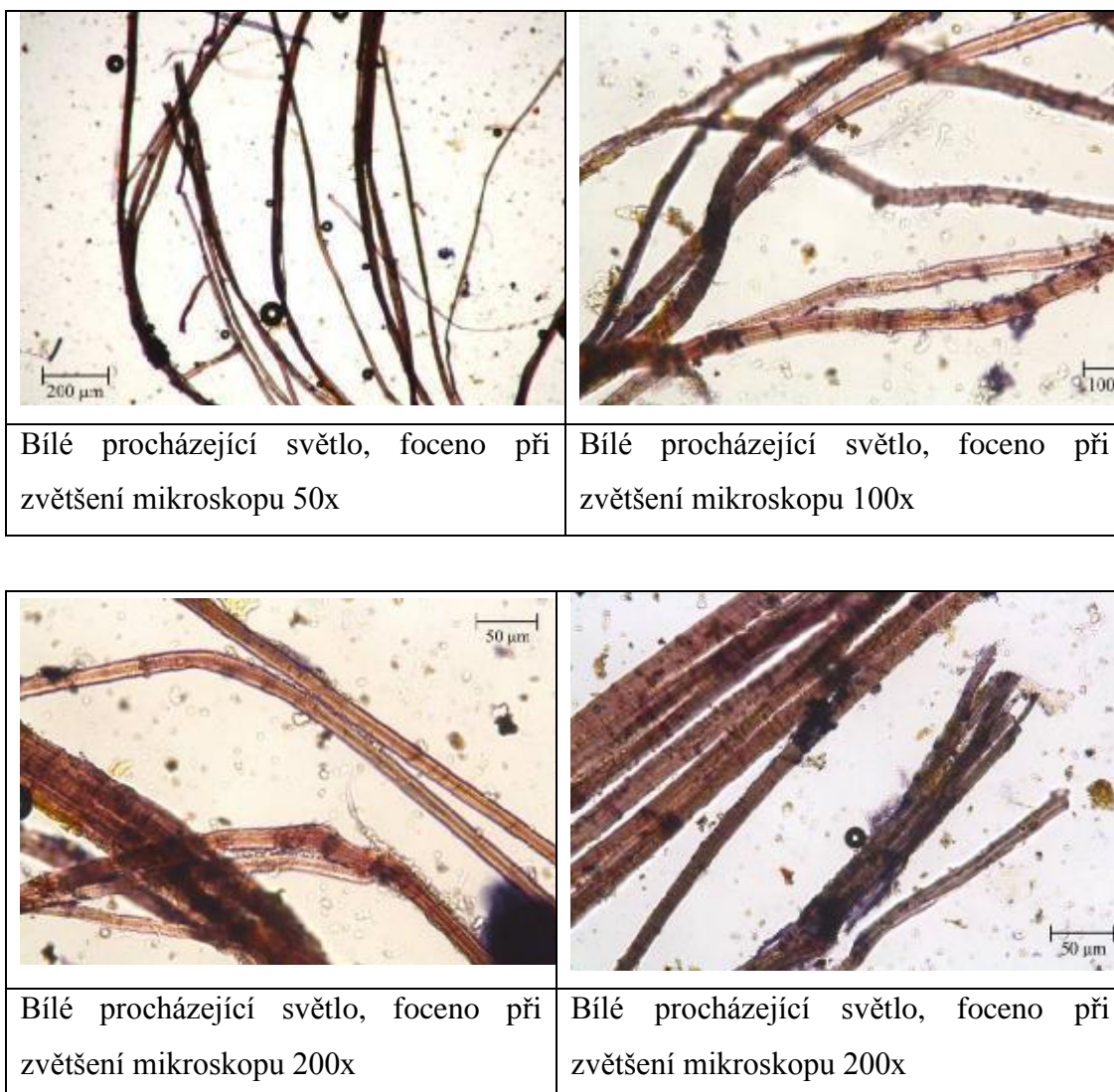
Většina vláken se po kontaktu s Herzbergovým činidlem zbarvila do vínově červena. Což je typické pro rostlinná vlákna. Na některých vláknech lze pozorovat charakteristické znaky rostlinných lýkových vláken (kolénka, rýhování).

7.4.15 Vzorek č. 10 - Stanovení vlákninového složení textílie

	
<p>Bílé procházející světlo, foceno při zvětšení mikroskopu 50x</p>	<p>Bílé procházející světlo, foceno při zvětšení mikroskopu 100x</p>
	
<p>Bílé procházející světlo, foceno při zvětšení mikroskopu 200x</p>	<p>Bílé procházející světlo, foceno při zvětšení mikroskopu 200x</p>

Po kontaktu s Herzbergovým činidlem se vlákna zbarvila do vínově červena, což je charakteristické pro rostlinná vlákna. Na většině vláken lze pozorovat znaky typické pro rostlinná vlákna lýková (kolénka, rýhování). Na části vláken lze pozorovat charakteristické znaky pro vlákna bavlněná (zkrut).

7.4.16 Vzorek č. 11 - Stanovení vlákninového složení textílie



Většina vláken se po kontaktu s Herzbergovým činidlem zbarvila do vínově červena. Což je typické pro rostlinná vlákna. Na některých vláknech lze pozorovat charakteristické znaky rostlinných lýkových vláken (kolénka, rýhování).

7.4.17 Závěr

V případě Urbáře z roku 1611 se u obou analyzovaných vzorků papíru jedná o papír z přírodních materiálů – u vzorku č. 1 z knižního bloku převážně o rostlinná lýková vlákna (len/konopí), u vzorku č. 2 o směs rostlinných lýkových vláken a bavlny. Ve vzorcích nebyla pozorována syntetická vlákna. Obě testované usně vykazují podle zkoušky koherence vláken dobré vlastnosti, vlákna jsou dlouhá a soudržná, vláken polámaných a prachových částic je méně než polovina. Vzorek č. 3 byl činěn přírodními tříslovinami, vzorek č. 4 má velmi světlé zbarvení vláken, ošetření přírodními tříslovinami bylo pravděpodobně velmi slabé. Analyzované vzorky papíru náležící k Urbáři z roku 1625 jsou oba tvořeny rostlinnými vlákny lýkovými (len/konopí). Ve vzorcích nebyly pozorovány stopy syntetických materiálů. Analyzované vzorky tkanin – obsahovaly rostlinná vlákna lýková, s výjimkou vzorku č. 10, který kromě rostlinných lýkových vláken obsahoval ještě vlákna bavlny. Vzorek usně vykazuje dobrou soudržnost vláken a byl ošetřen přírodními tříslovinami.

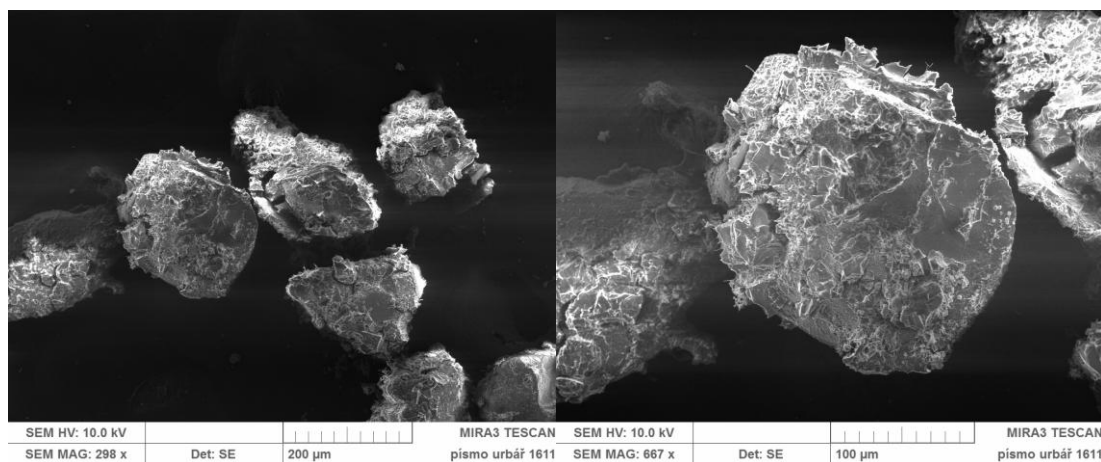
Zpracovala:

Ing. Eva Štemberová,

Fakulta restaurování Univerzita Pardubice

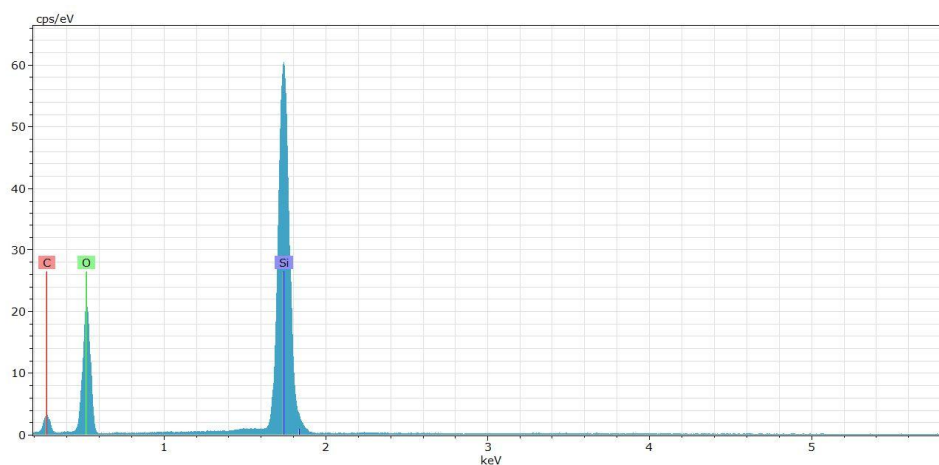
V Litomyšli 14. 2. 2012

7.5 Chemický rozbor tzv. "posypátek" z urbáře z roku 1611

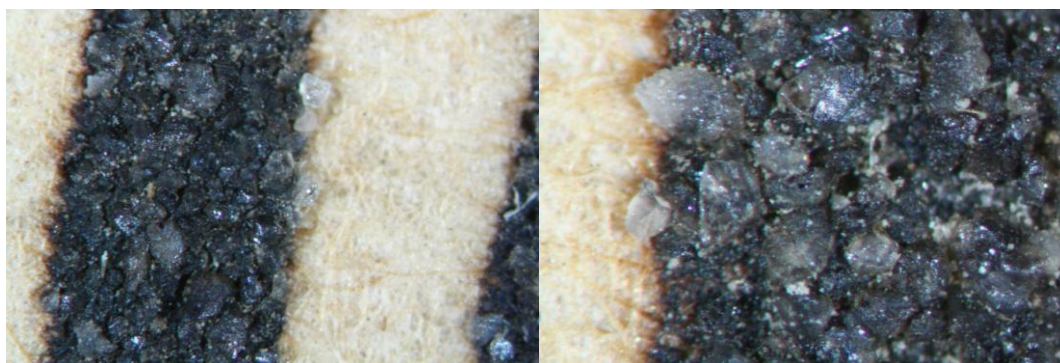


Snímky "posypátek" z elektronového mikroskopu.

Vzorky "posypátek" byly odebrány na straně 705.



Dle výsledků elektronové mikroskopie obsahují posypátka ve velké míře křemík (Si)



Fotografie při zvětšení 3x

Fotografie při zvětšení 6,5x

7.6 Měření PH

Urbář Sv. Vavřince 1611

K odkyselení došlo dne 14. 2. 2012

Strana	Místo	Před zásahem měření 18. 1.	Po zásahu měření 7. 3.	měření 23.5	měření 4.7
Přední lítačka	Dolní pravý roh	5,48		6,22	6,12
772	Horní pravý roh	4,60	6,45	6,21	5,1
	Dolní pravý roh	5,96		6,31	5,3
774	Střed listu	5,40	6,73	7,00	6,1
749	Střed listu	5,02	6,60	6,40	5,7
	Dolní pravý roh	5,05	6,23	6,02	5,98
709	Horní pravý roh	5,50		6,94	5,7
	Dolní část střed	4,88		6,11	5,6
731	Horní část střed	5,51		7,05	6,16
786	Horní pravý roh	5,65		5,51	5,1
	Dolní část střed	5,61		5,55	5,47
Průměr		5,33	6,52	6,3	5,66

Urbář 1625

K odkyselení došlo ve dnech 16. - 17. 2. 2012

Folio	místo	Před zásahem měření 18. 1.	Po zásahu měření 8. 5.	měření 24.7.
lítačka	Horní levá část	5,07	6,57	6,63
fol. 57	Horní část střed	5,15	6,87	6,8
fol. 59	Horní pravý roh	5,93	6,60	6,28
	Dolní část střed	6,27	7,11	6,43
fol. 65	Horní pravý roh	4,84	6,30	7,16
Fol. 88	Horní pravý roh	5,81	6,35	6,77
	Dolní část střed	6,35	7,10	7,08
Fol. 119	střed	4,45	5,50	-
	Dolní pravý roh	5,43	6,13	6,2
Fol. 123	Horní část střed	5,00	5,94	5,7
Fol. 126	Horní část střed	4,46	6,02	6,15
	Dolní pravý roh	5,63	7,40	6,75
Fol. 125	střed	5,98	6,28	7,2
Fol. 158	Horní část střed	5,28	6,10	5,75
	Dolní část střed	5,34	6,97	5,85
Fol. 198	Horní část střed	5,50	5,74	6,72
	Střední část pravá strana	6,25	6,99	6,97
	Dolní levý roh	4,95	6,25	7,14
Fol. 215	střed	6,71	7,30	7,2
Průměr		5,49	6,5	6,51

7.7 Zkoušky rozpustnosti

urbář z roku 1611

Místo	H ₂ O	etanol	50 : 50 etanol: voda	30 : 70 etanol: voda	0,5% MMMK v metanolu
Inkoust - text v bloku na str: 709, 774, 786	ne	ne	-	-	ne

Urbář 1625

Místo	H ₂ O	etanol	50 : 50 etanol: voda	30 : 70 etanol: voda	0,5% MMMK v metanolu
Inkoust - text v bloku na fol.:4, 28, 117	ne	ne	ne	ne	ne
Inkoust na doplňcích, fol.: 2, 3	ano	ne	ne	ne	ne
Přední deska: horní štítek - inkoust	ne	ne	-	-	ne
Přední deska: horní štítek - červené písmo	ne	ne	-	-	ne
Přední deska: dolní štítek	ne	ne	-	-	ne
Přední deska: prostřední štítek	ne	ne	-	-	ne

7.8 Doporučené klimatické podmínky

Kniha by měla být uložena v těchto podmínkách:

Relativní vlhkost	40 – 50% (min. 30%, max. 55%)
Teplota	16 – 18°C (min. 14°C, max. 20°C)
Intenzita osvětlení	max. 50 lx

Objekt je třeba chránit před přímým slunečním světlem, prachem a nadměrnou vlhkostí. Současně je nutné zabránit výkyvům teploty a relativní vlhkosti.

Uložení v horizontální poloze ve vyhotoveném ochranném obalu z lepenky s alkalicou rezervou. Při manipulaci s knihou je vhodné používat bílé bavlněné rukavice a klíny, aby nedocházelo k poškození knihy.

8 Seznam vyobrazení

8.1 Seznam grafických příloh

Urbář z roku 1611

Obr. č. 1: Frotáž slepotisku z přední desky,

Obr. 2: Frotáž slepotisku ze zadní desky,

Obr. 3: Frotáž slepotisku ze zadní desky, detail,

Obr. č. 4: Schéma šití,

Obr. č. 5: Upevnění knižního bloku k deskám,

Obr. č. 6: Průsvitka, neboli filigrán z listů v bloku, str. 705,

Obr. č. 7: Průsvitka, neboli filigrán z listů v bloku, str. 788,

Obr. č. 8: Poškození usňového pokryvu,

Obr. č. 9: Uspořádání dvoulistů ve složkách se zakreslením chybějících listů,

Urbář z roku 1625

Obr. č. 10: Schéma šití,

Obr. č. 11: Schéma upevnění vazů,

Obr. č. 12: Schéma předsádek,

Obr. č. 13: Uspořádání dvoulistů ve složkách se zakreslením chybějících listů,

Obr. č. 14 a 15: Filigrány z listů v bloku, fol. 211 a 112,

Obr. č. 16: Filigrán z listů v bloku, fol. 215

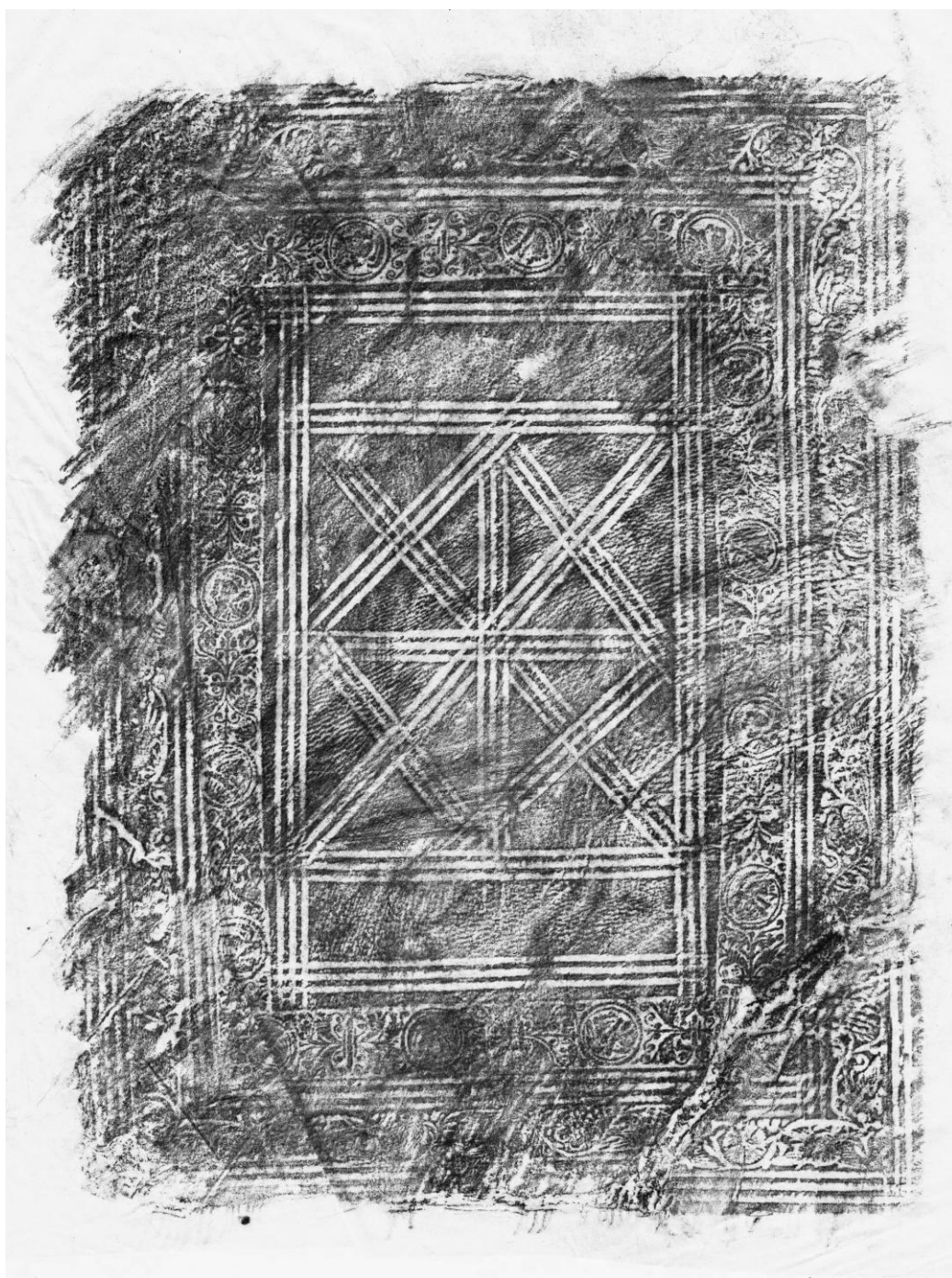
Obr. č. 17 a 18: Filigrán z listů předsádky, Urbář z roku 1625

Obr. č. 19 a 20: Filigrán z listů v bloku, vložený dvoulist (str. 545),

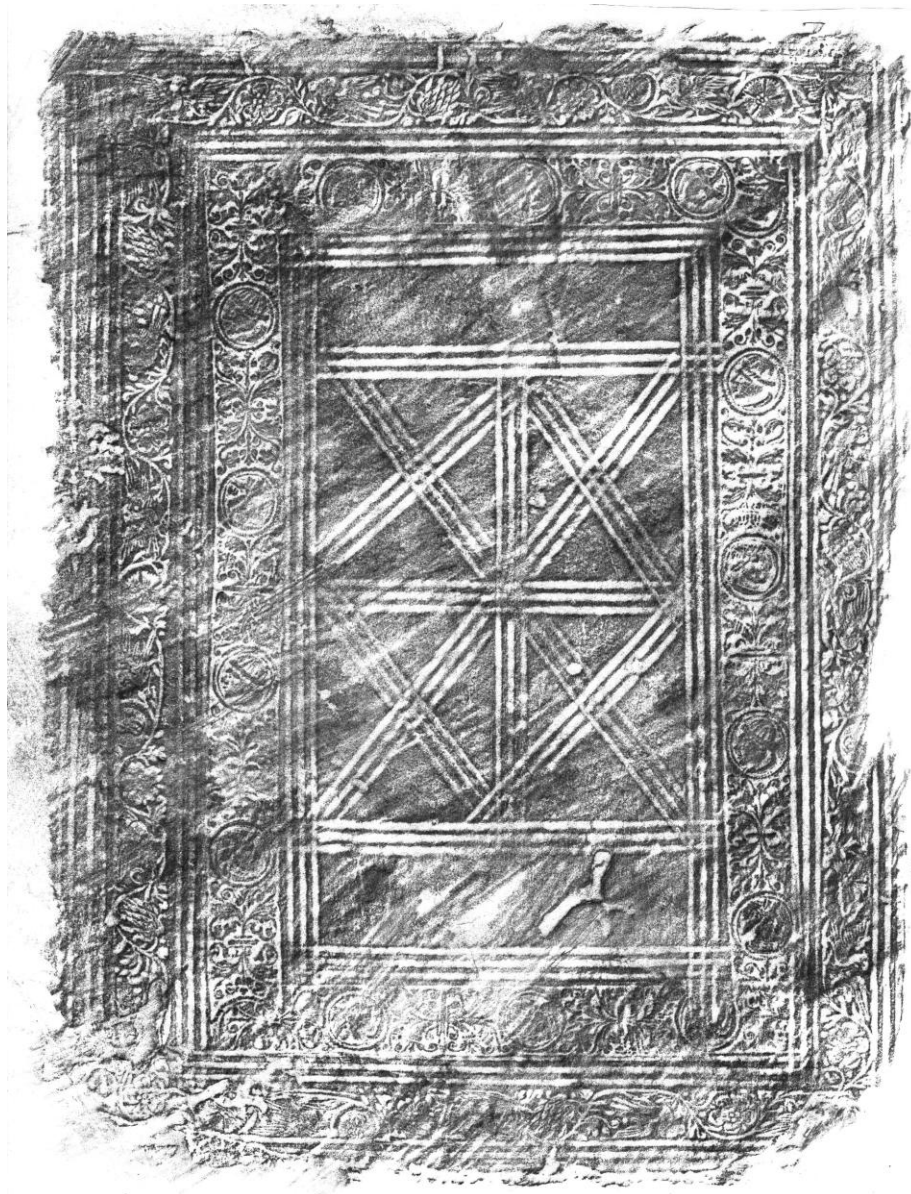
Obr. č. 201 Poškození usňového pokryvu se zakreslením sejmutých štítků z přední desky,

Obr. č. 22. Přední deska knihy, poškození

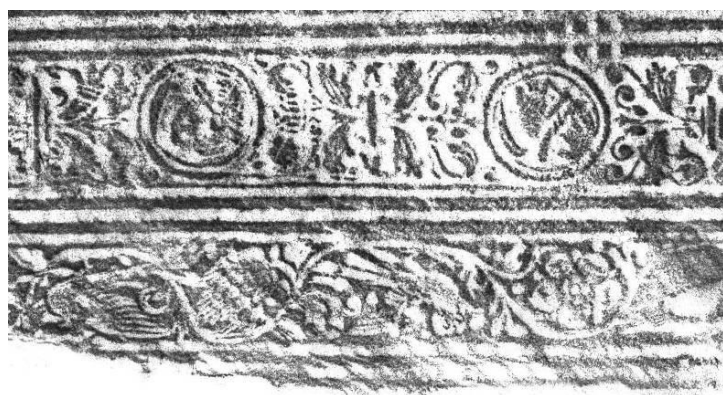
8.2 Grafická příloha, Urbář z roku 1611



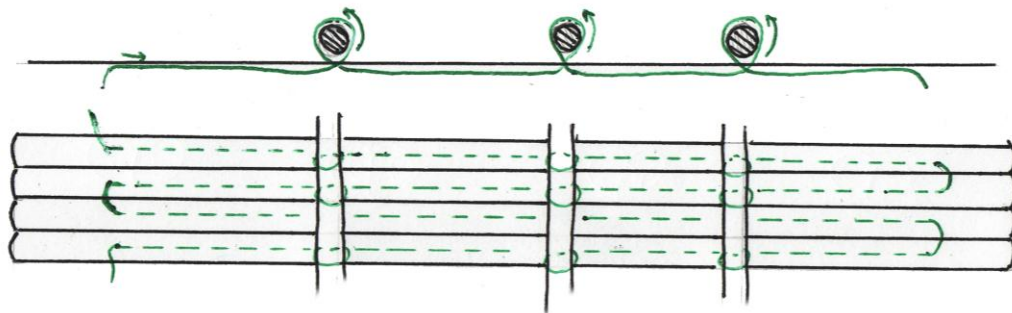
Obr. č. 1: Frotáž slepotisku z přední desky, Urbář z roku 1611



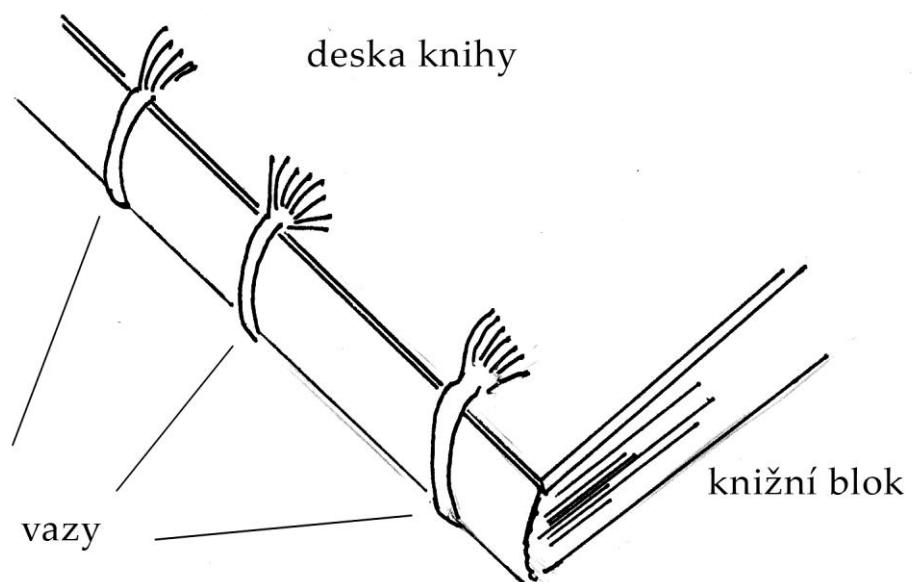
Obr. 2: Frotáž slepotisku ze zadní desky, Urbář z roku 1611



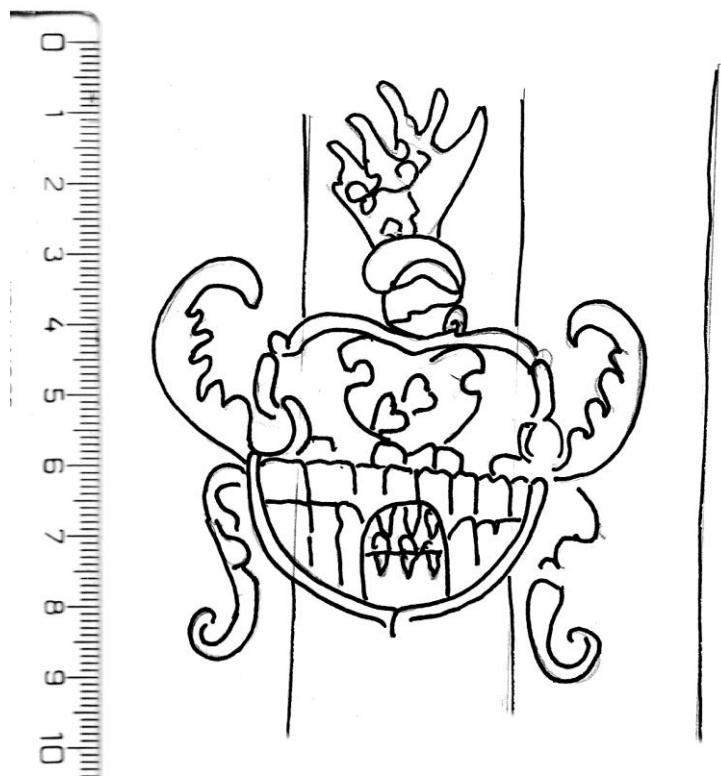
Obr. 3: Frotáž slepotisku ze zadní desky, detail, Urbář z roku 1611



Obr. č. 4: Schéma šití, Urbář z roku 1611



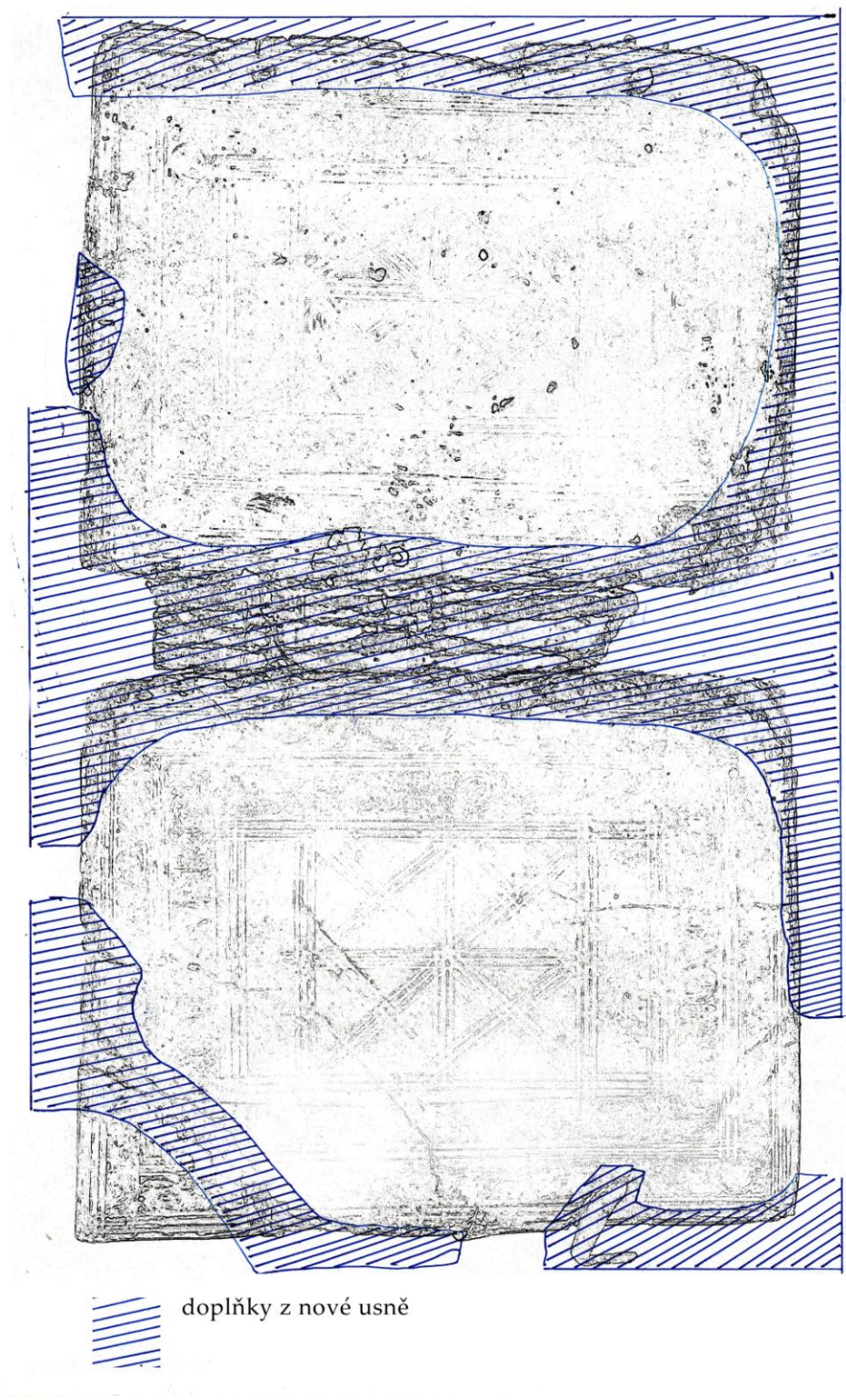
Obr. č. 5: Upevnění knižního bloku k deskám, Urbář z roku 1611



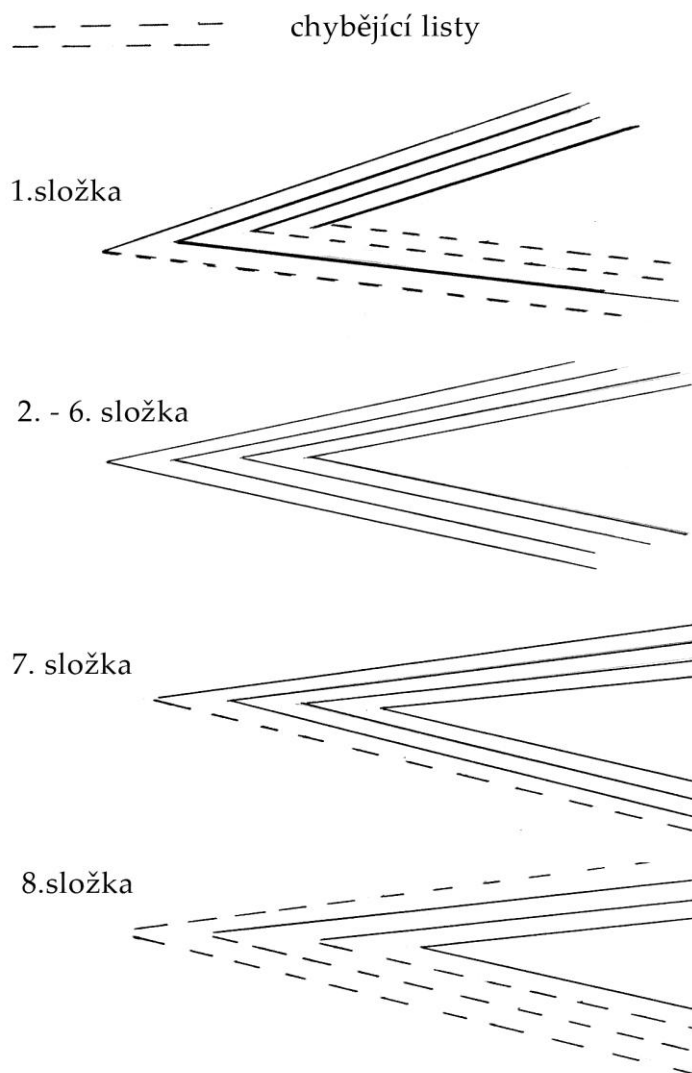
Obr. č. 6: Průsvitka, neboli filigrán z listů v bloku, str. 705, Urbář z roku 1611



Obr. č. 7: Průsvitka, neboli filigrán z listů v bloku, str. 788, Urbář z roku 1611

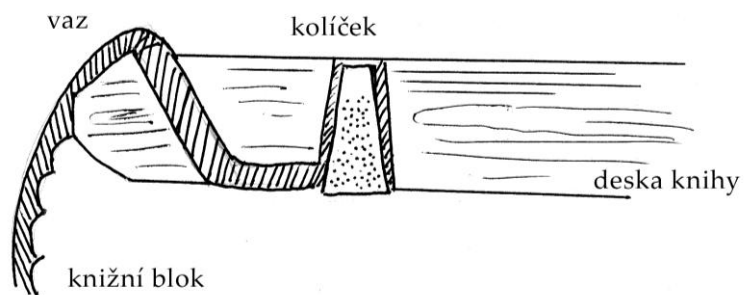


Obr. č. 8: Poškození usňového pokryvu, Urbář z roku 1611

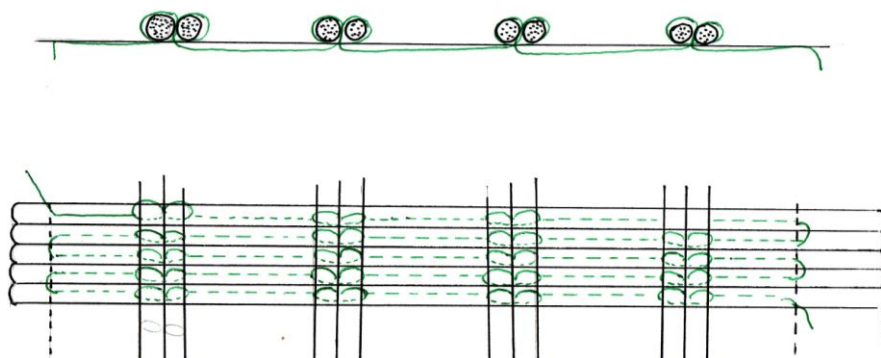


Obr. č. 9: Uspořádání dvoulistů ve složkách se zakreslením chybějících listů,
Urbář z roku 1611

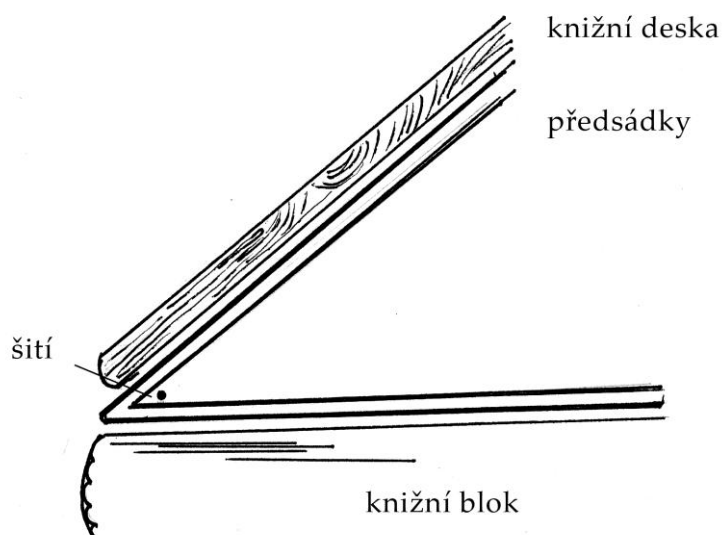
8.3 Grafická příloha, Urbář z roku 1625



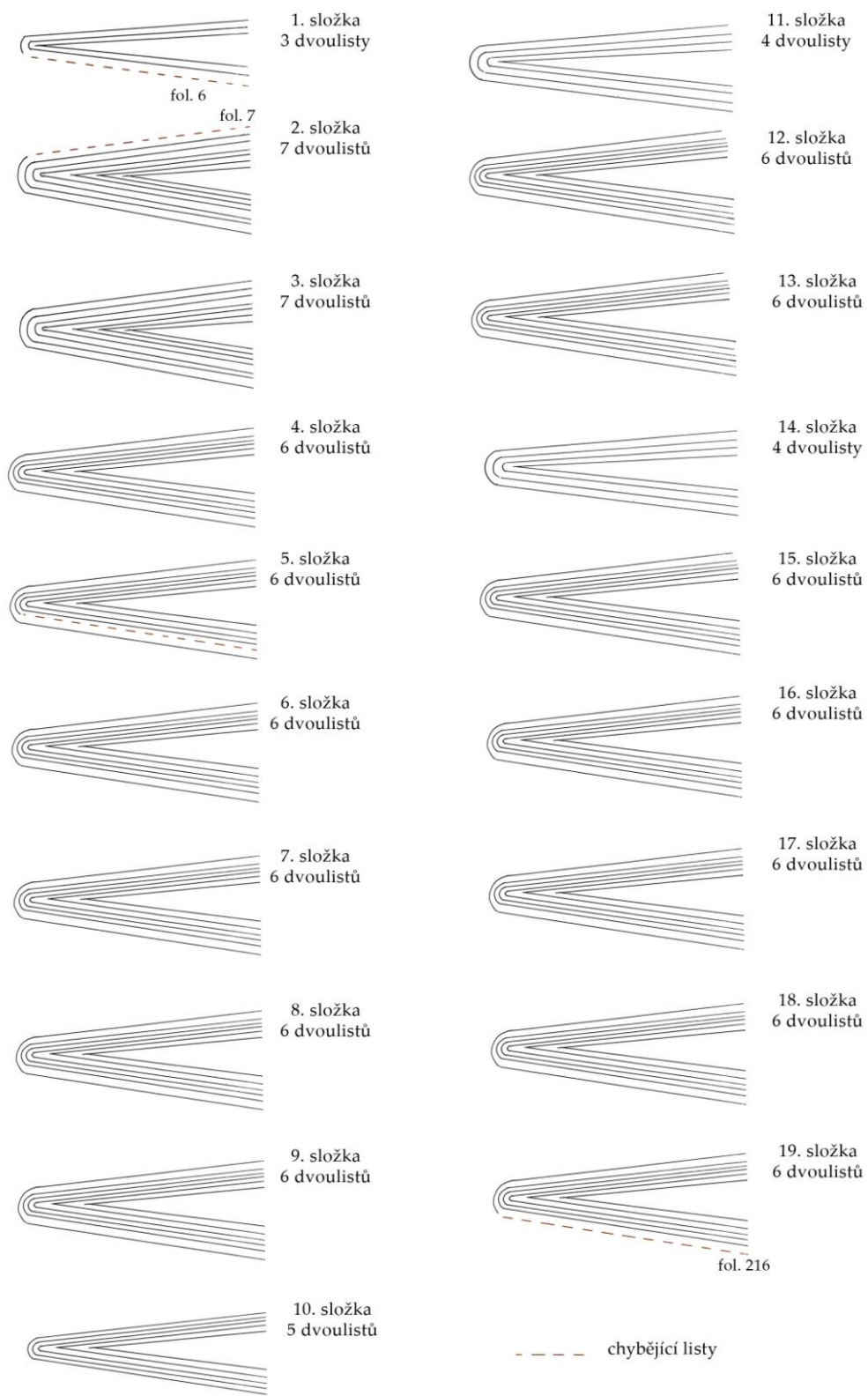
Obr. č. 10: Schéma upevnění vazů, Urbář z roku 1625



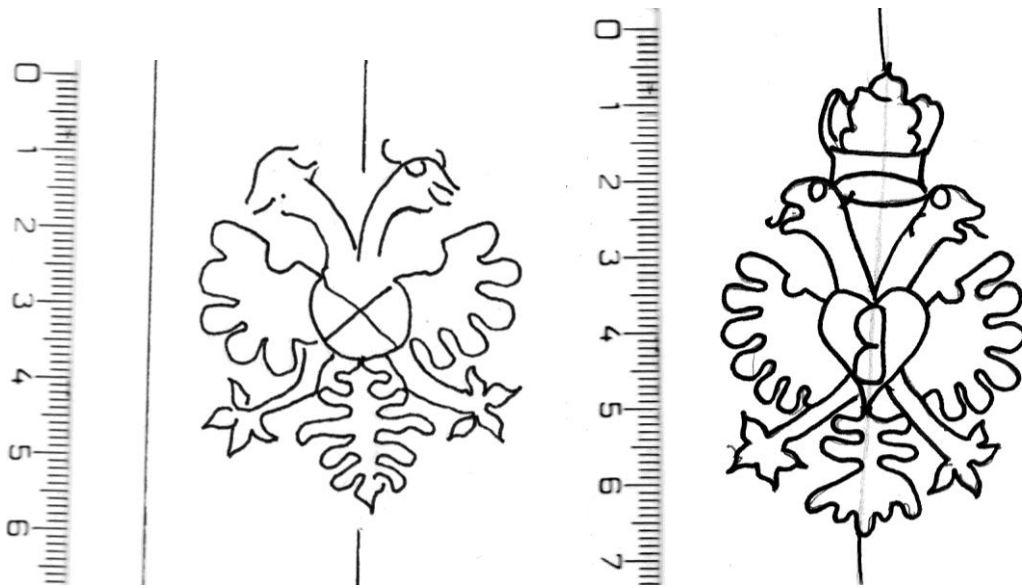
Obr. č. 11: Schéma šití, Urbář z roku 1625



Obr. č. 12: Schéma předsádek, Urbář z roku 1625



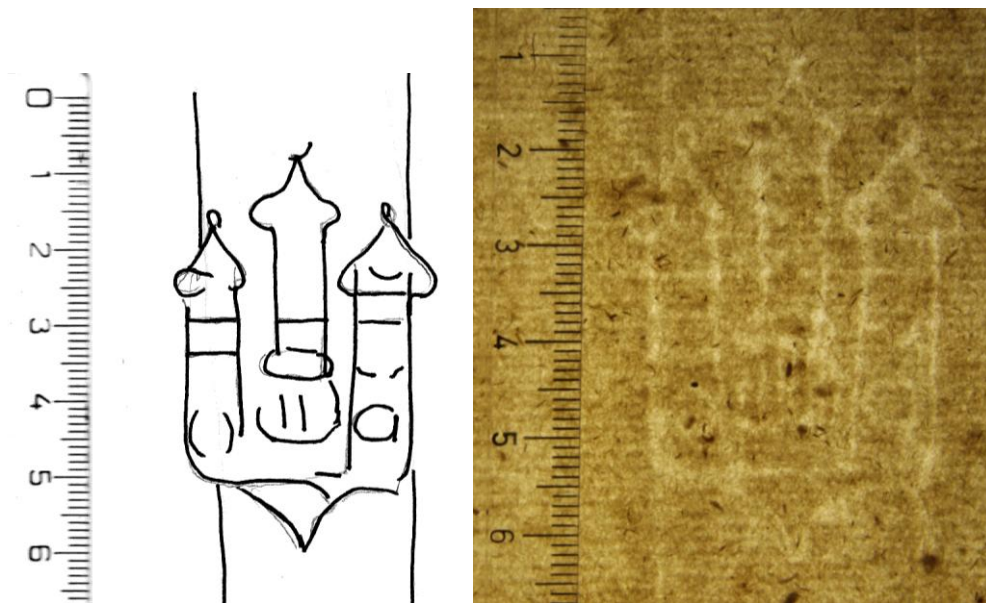
Obr. č. 13: Uspořádání dvoulistů ve složkách se zakreslením chybějících listů,



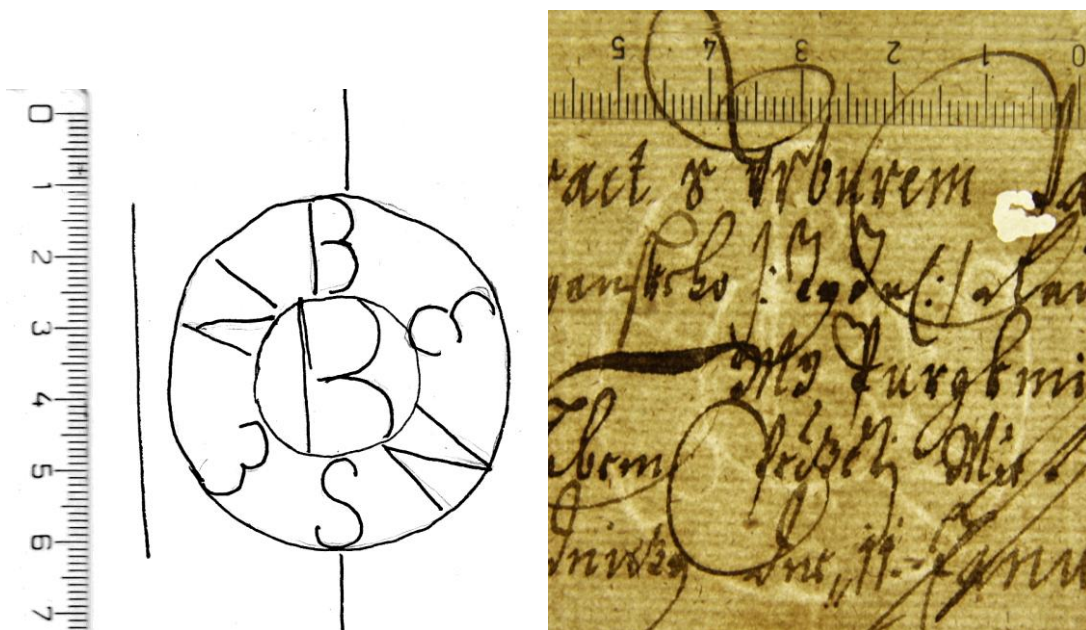
Obr. č. 14 a 15: Filigrány z listů v bloku, fol. 211 a 112, Urbář z roku 1625



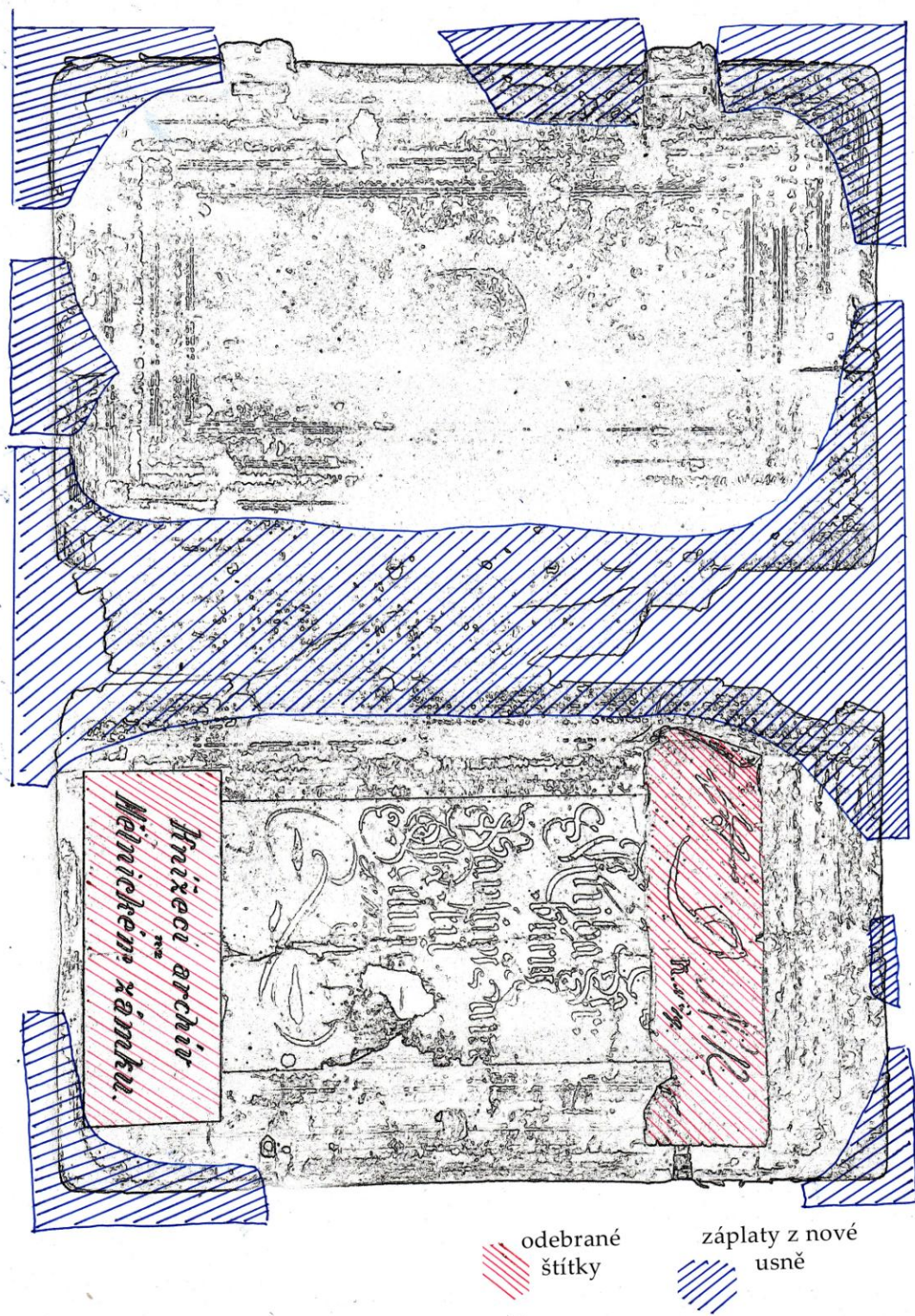
Obr. č. 16: Filigrán z listů v bloku, fol. 215



Obr. č. 17 a 18: Filigrán z listů předsádky, Urbář z roku 1625



Obr. č. 19 a 20: Filigrán z listů v bloku, vložený dvoulist (str. 545),
Urbář z roku 1625



Obr. č. 21: Poškození usňového pokryvu se zakreslením sejmutých štítků z přední desky, Urbář z roku 1625



doplnění dřevěné desky



Obr. č. 22. Přední deska knihy, poškození, Urbář z roku 1625

8.4 Seznam obrazových příloh

8.5 Obrazová příloha, Urbář z roku 1611

Obr. č. 1: Urbář z r. 1611, pohled na přední desku, stav před restaurováním

Obr. č. 2: Urbář z r. 1611, pohled na přední desku, stav po restaurování

Obr. č. 3: Urbář z r. 1611, pohled na zadní desku, stav před restaurováním

Obr. č. 4: Urbář z r. 1611, pohled na zadní desku, stav po restaurování

Obr. č. 5: Urbář z r. 1611, Celkový pohled na knihu, stav před restaurováním

Obr. č. 6: Urbář z r. 1611, Celkový pohled na knihu, stav po restaurování

Obr. č. 7: Urbář z r. 1611, Celkový pohled na knihu, hřbet a zadní deska, stav před restaurováním

Obr. č. 8: Urbář z r. 1611, Celkový pohled na knihu, hřbet a zadní deska, stav po restaurování

Obr. č. 9: Urbář z r. 1611, přední ořízka, stav před restaurováním

Obr. č. 10: Urbář z r. 1611, přední ořízka, stav po restaurování

Obr. č. 11: Urbář z r. 1611, spodní ořízka, stav před restaurováním

Obr. č. 12: Urbář z r. 1611, spodní ořízka, stav po restaurování

Obr. č. 13: Urbář z r. 1611, hřbet, stav před restaurováním

Obr. č. 14: Urbář z r. 1611, hřbet, stav po restaurování

Obr. č. 15: Urbář z r. 1611, detail rohu přední desky, stav před restaurováním

Obr. č. 16: Urbář z r. 1611, detail rohu přední desky, stav po restaurování

Obr. č. 17: Urbář z r. 1611, přední přideštit, stav před restaurováním

Obr. č. 18: Urbář z r. 1611, přední přideštit, stav po restaurování

Obr. č. 19: Urbář z r. 1611, pohled do bloku, stav před restaurováním

Obr. č. 20: Urbář z r. 1611, pohled do bloku, stav po restaurování

Obr. č. 21: Urbář z r. 1611, pohled na knižní blok, stav před restaurováním

Obr. č. 22: Urbář z r. 1611, pohled na knižní blok, stav po restaurování

- Obr. č. 23: Urbář z r. 1611, doplnění ztrát japonským papírem, zkouška barevnosti
- Obr. č. 24: Urbář z r. 1611, složky po spravení japonským papírem
- Obr. č. 25: Urbář z r. 1611, opětovné sešití knižního bloku
- Obr. č. 26: Urbář z r. 1611, zaklížení knižního bloku po ušití
- Obr. č. 27: Urbář z r. 1611, desky knihy, stav před restaurováním
- Obr. č. 28: Urbář z r. 1611, doplnění ztrát v lepence papírovou suspenzí
- Obr. č. 29: Urbář z r. 1611, přední deska, stav před restaurováním
- Obr. č. 30: Urbář z r. 1611, přední deska, stav po doplnění lepenky
- Obr. č. 31: Urbář z r. 1611, čištění pokryvu pěnou 1 % roztoku Alvolu OMK
- Obr. č. 32: Urbář z r. 1611, přilepení oddělených míst usňového pokryvu
- Obr. č. 33: Urbář z r. 1611, aplikace usňových záplat
- Obr. č. 34: Urbář z r. 1611, kniha ve vyvazovacím lisu po aplikaci usňových záplat
- Obr. č. 35: Urbář z r. 1611, celkový pohled, stav po aplikaci usňového pokryvu
- Obr. č. 36: Urbář z r. 1611, stav po restaurování, ochranná krabice s fragmenty

8.6 Obrazová příloha, Urbář z roku 1625

- Obr. č. 37: Urbář z r. 1625, pohled na přední desku, stav před restaurováním
- Obr. č. 38: Urbář z r. 1625, pohled na přední desku, stav po restaurování
- Obr. č. 39: Urbář z r. 1625, pohled na zadní desku, stav před restaurováním
- Obr. č. 40: Urbář z r. 1625, pohled na zadní desku, stav po restaurování
- Obr. č. 41: Urbář z r. 1625, celkový pohled na knihu, stav před restaurováním
- Obr. č. 42: Urbář z r. 1625, celkový pohled na knihu, stav po restaurování
- Obr. č. 43: Urbář z r. 1625, celkový pohled na knihu, hřbet a zadní deska, stav před restaurováním
- Obr. č. 44: Urbář z r. 1625, celkový pohled na knihu, hřbet a zadní deska, stav po restaurování
- Obr. č. 45: Urbář z r. 1625, horní ořízka, stav před restaurováním

- Obr. č. 46: Urbář z r. 1625, horní ořízka, stav po restaurování
- Obr. č. 47: Urbář z r. 1625, přední ořízka, stav před restaurováním
- Obr. č. 48: Urbář z r. 1625, přední ořízka, stav po restaurování
- Obr. č. 49: Urbář z r. 1625, přední přideštití, stav před restaurováním
- Obr. č. 50: Urbář z r. 1625, přední přideštití, stav po restaurování
- Obr. č. 51: Urbář z r. 1625, pohled do bloku, stav před restaurováním
- Obr. č. 52: Urbář z r. 1625, pohled do bloku, stav po restaurování
- Obr. č. 53: Urbář z r. 1625, deformace knižního bloku
- Obr. č. 54: Urbář z r. 1625, knižní desky oddělené od bloku, stav před restaurováním
- Obr. č. 55: Urbář z r. 1625, skeletizace poškozených listů japonským papírem
- Obr. č. 56: Urbář z r. 1625, skeletizace poškozených listů japonským papírem
- Obr. č. 57: Urbář z r. 1625, poškození v bloku
- Obr. č. 58: Urbář z r. 1625, vyspravení ztrát japonským papírem
- Obr. č. 59: Urbář z r. 1625, knižní blok po rozešití
- Obr. č. 60: Urbář z r. 1625, knižní blok po vyspravení a zkompletování složek
- Obr. č. 61: Urbář z r. 1625, opětovné sešití bloku
- Obr. č. 62: Urbář z r. 1625, zaklížený a zkulacený knižní blok
- Obr. č. 63: Urbář z r. 1625, kapitálky před restaurátorským zásahem
- Obr. č. 64: Urbář z r. 1625, kapitálky po restaurátorském zásahu
- Obr. č. 65: Urbář z r. 1625, knižní blok před restaurováním
- Obr. č. 66: Urbář z r. 1625, knižní blok po nalepení mezivazních přelepů a kapitálků
- Obr. č. 67: Urbář z r. 1625, desky knihy po sejmutí přideštití
- Obr. č. 68: Urbář z r. 1625, detail původního upevnění vazů
- Obr. č. 69: Urbář z r. 1625, vyspravení přední desky, aplikace nové bukové desky, spojení doplňku kolíčky
- Obr. č. 70: Urbář z r. 1625, lepení zlomu v přední desce

Obr. č. 71: Urbář z r. 1625, čištění usně 80 % izopropylalkoholem

Obr. č. 72: Urbář z r. 1625, připevnění knižního vloku k deskám, přední deska před vylepením přideští

Obr. č. 73: Urbář z r. 1625, štítky sejmuté z přední desky

Obr. č. 74: Urbář z r. 1625, zrestaurovaná kniha v ochranné krabici s fragmenty

8.7 Obrazová příloha. Urbář z roku 1611



Obr. č. 1: Urbář z r. 1611, pohled na přední desku, stav před restaurováním



Obr. č. 2: Urbář z r. 1611, pohled na přední desku, stav po restaurování



Obr. č. 3: Urbář z r. 1611, pohled na zadní desku, stav před restaurováním



Obr. č. 4: Urbář z r. 1611, pohled na zadní desku, stav po restaurování



Obr. č. 5: Urbář z r. 1611, Celkový pohled na knihu, stav před restaurováním



Obr. č. 6: Urbář z r. 1611, Celkový pohled na knihu, stav po restaurování



Obr. č. 7: Urbář z r. 1611, Celkový pohled na knihu, hřbet a zadní deska, stav před restaurováním



Obr. č. 8: Urbář z r. 1611, Celkový pohled na knihu, hřbet a zadní deska, stav po restaurování



Obr. č. 9: Urbář z r. 1611, přední ořízka, stav před restaurováním



Obr. č. 10: Urbář z r. 1611, přední ořízka, stav po restaurování



Obr. č. 11: Urbář z r. 1611, spodní ořízka, stav před restaurováním



Obr. č. 12: Urbář z r. 1611, spodní ořízka, stav po restaurování



Obr. č. 13: Urbář z r. 1611, hřbet, stav před restaurováním



Obr. č. 14: Urbář z r. 1611, hřbet, stav po restaurování



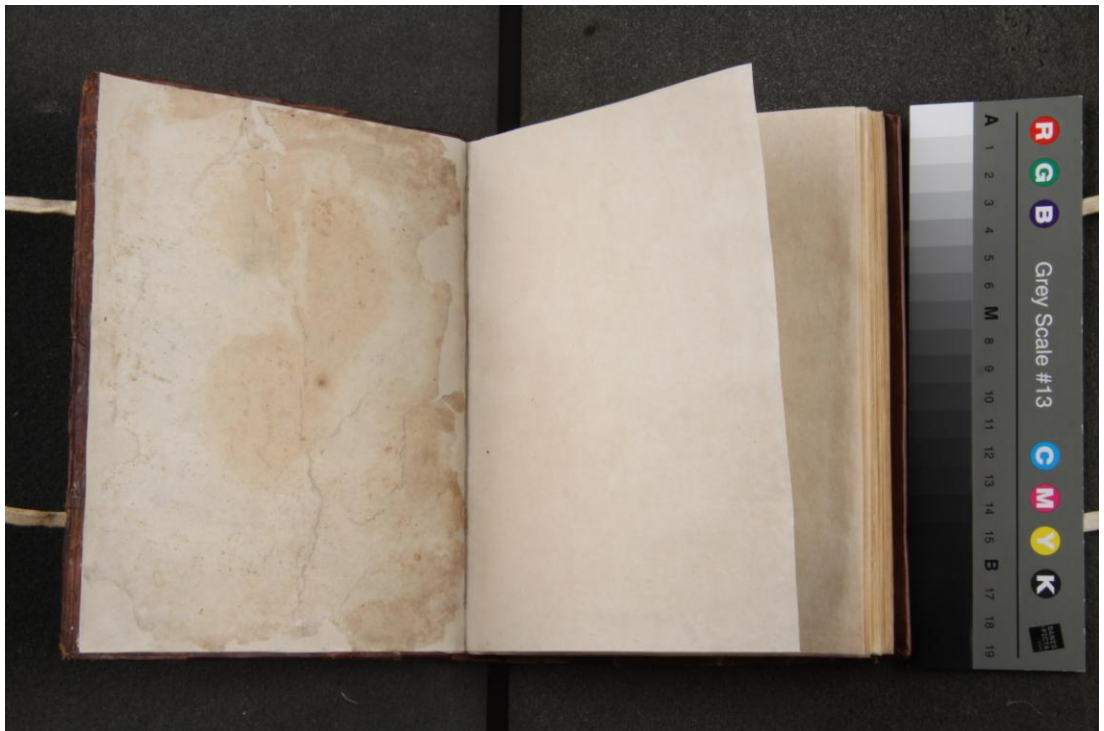
Obr. č. 15: Urbář z r. 1611, detail rohu přední desky, stav před restaurováním



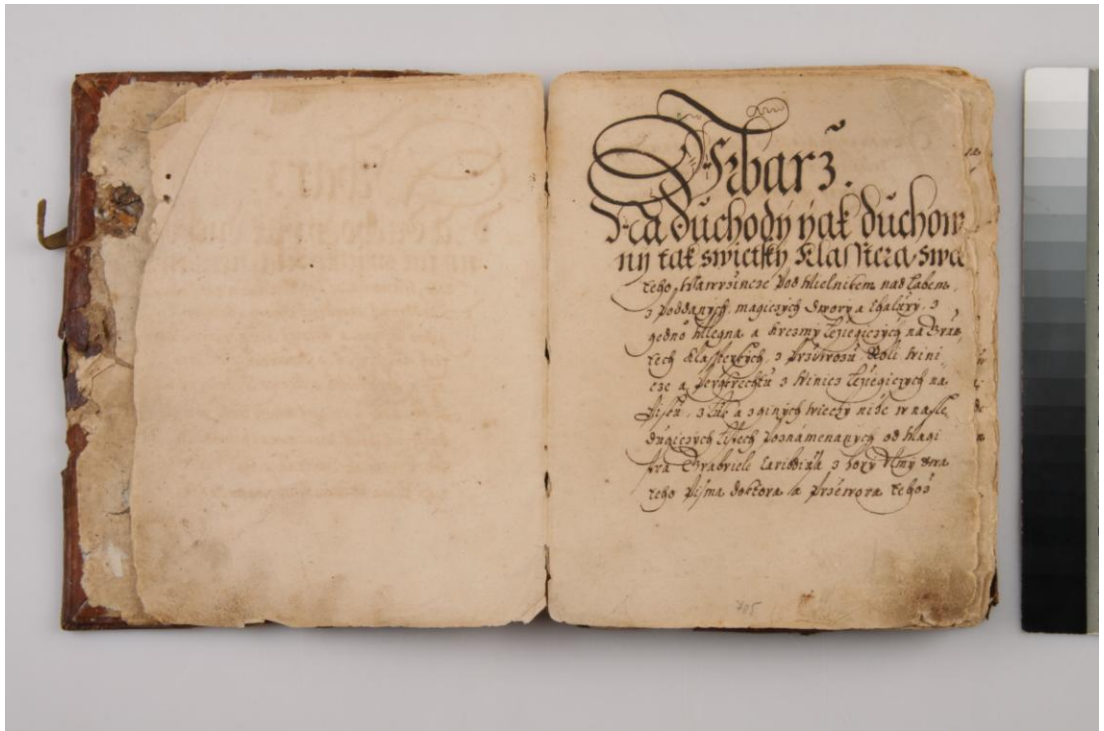
Obr. č. 16: Urbář z r. 1611, detail rohu přední desky, stav po restaurování



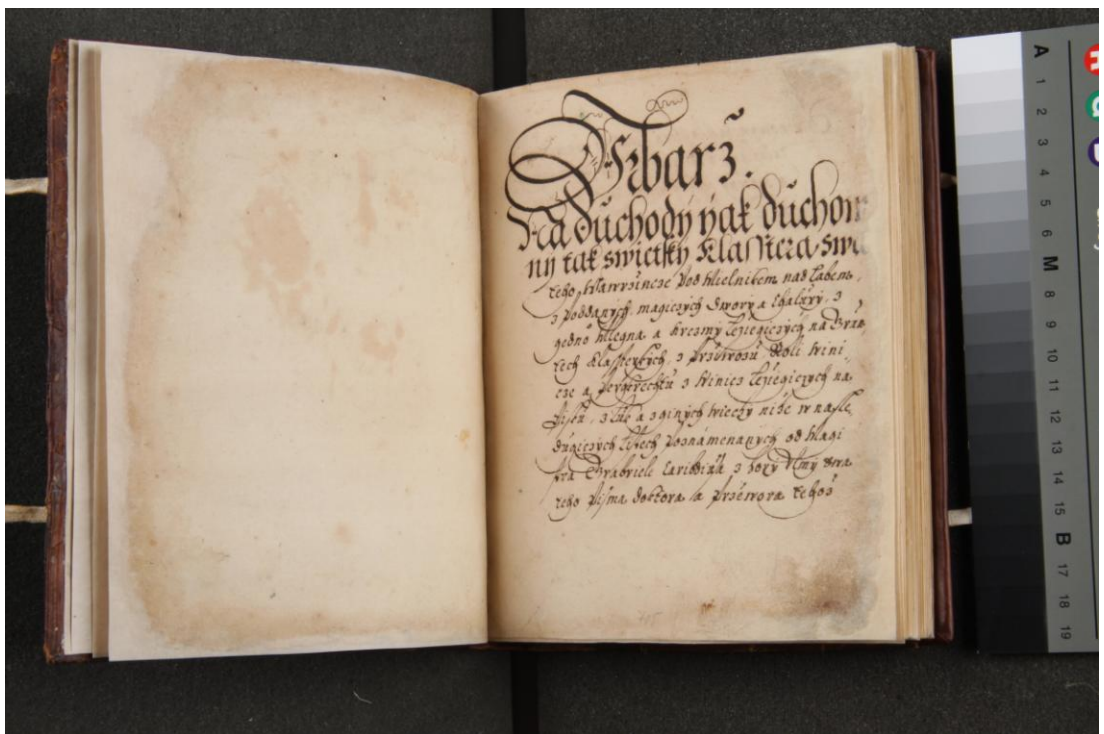
Obr. č. 17: Urbář z r. 1611, přední přideštit, stav před restaurováním



Obr. č. 18: Urbář z r. 1611, přední přideštit, stav po restaurování



Obr. č. 19: Urbář z r. 1611, pohled do bloku, stav před restaurováním



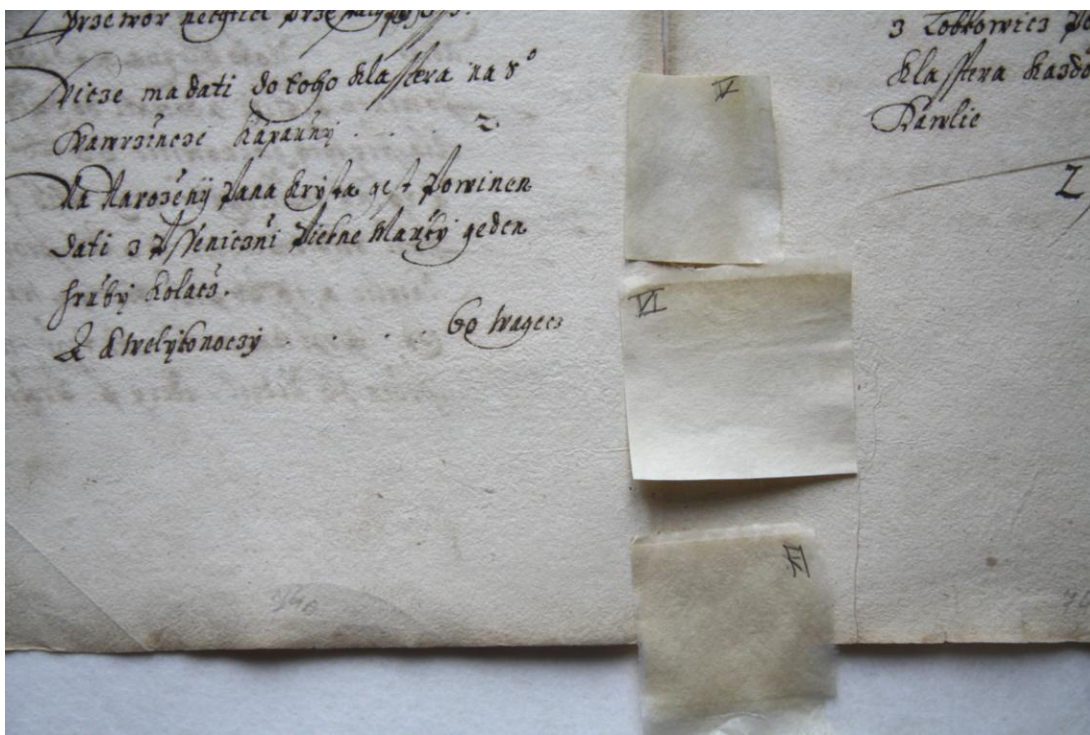
Obr. č. 20: Urbář z r. 1611, pohled do bloku, stav po restaurování



Obr. č. 21: Urbář z r. 1611, pohled na knižní blok, stav před restaurováním



Obr. č. 22: Urbář z r. 1611, pohled na knižní blok, stav po restaurování



Obr. č. 23: Urbář z r. 1611, doplnění ztrát japonským papírem, zkouška barevnosti



Obr. č. 24: Urbář z r. 1611, složky po spravení japonským papírem



Obr. č. 25: Urbář z r. 1611, opětovné sešití knižního bloku



Obr. č. 26: Urbář z r. 1611, zaklížení knižního bloku po ušití



Obr. č. 27: Urbář z r. 1611, desky knihy, stav před restaurováním



Obr. č. 28: Urbář z r. 1611, doplnění ztrát v lepence papírovou suspenzí



Obr. č. 29: Urbář z r. 1611, přední deska, stav před restaurováním



Obr. č. 30: Urbář z r. 1611, přední deska, stav po doplnění lepenky



Obr. č. 31: Urbář z r. 1611, čištění pokryvu pěnou 1 % roztoku Alvolu OMK



Obr. č. 32: Urbář z r. 1611, přilepení oddělených míst usňového pokryvu



Obr. č. 33: Urbář z r. 1611, aplikace usňových záplat



Obr. č. 34: Urbář z r. 1611, kniha ve vyvazovacím lisu po aplikaci usňových záplat



Obr. č. 35: Urbář z r. 1611, celkový pohled, stav po aplikaci usňového pokryvu



Obr. č. 36: Urbář z r. 1611, stav po restaurování, ochranná krabice s fragmenty

8.8 Obrazová příloha, Urbář z roku 1625



Obr. č. 37: Urbář z r. 1625, pohled na přední desku, stav před restaurováním



Obr. č. 38: Urbář z r. 1625, pohled na přední desku, stav po restaurování



Obr. č. 39: Urbář z r. 1625, pohled na zadní desku, stav před restaurováním



Obr. č. 40: Urbář z r. 1625, pohled na zadní desku, stav po restaurování



Obr. č. 41: Urbář z r. 1625, celkový pohled na knihu, stav před restaurováním



Obr. č. 42: Urbář z r. 1625, celkový pohled na knihu, stav po restaurování



Obr. č. 43: Urbář z r. 1625, celkový pohled na knihu, hřbet a zadní deska, stav před restaurováním



Obr. č. 44: Urbář z r. 1625, celkový pohled na knihu, hřbet a zadní deska, stav po restaurování



Obr. č. 45: Urbář z r. 1625, horní ořízka, stav před restaurováním



Obr. č. 46: Urbář z r. 1625, horní ořízka, stav po restaurování



Obr. č. 47: Urbář z r. 1625, přední ořízka, stav před restaurováním



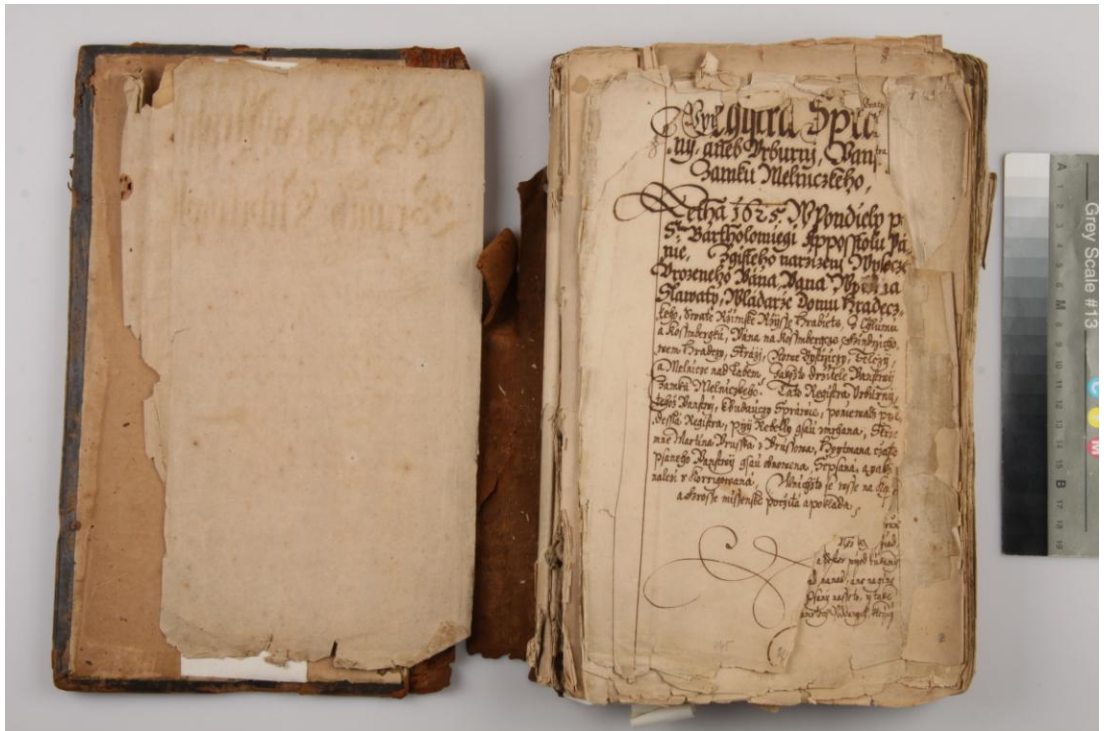
Obr. č. 48: Urbář z r. 1625, přední ořízka, stav po restaurování



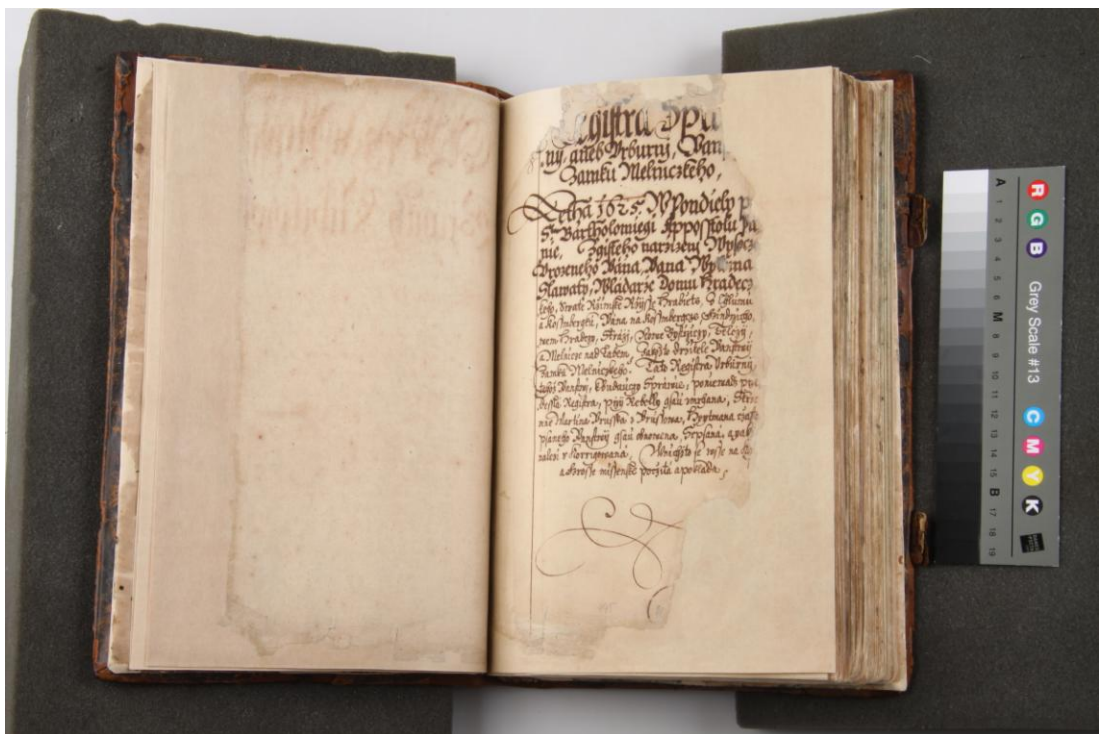
Obr. č. 49: Urbář z r. 1625, přední přideštit, stav před restaurováním



Obr. č. 50: Urbář z r. 1625, přední přideštit, stav po restaurování



Obr. č. 51: Urbář z r. 1625, pohled do bloku, stav před restaurováním



Obr. č. 52: Urbář z r. 1625, pohled do bloku, stav po restaurování



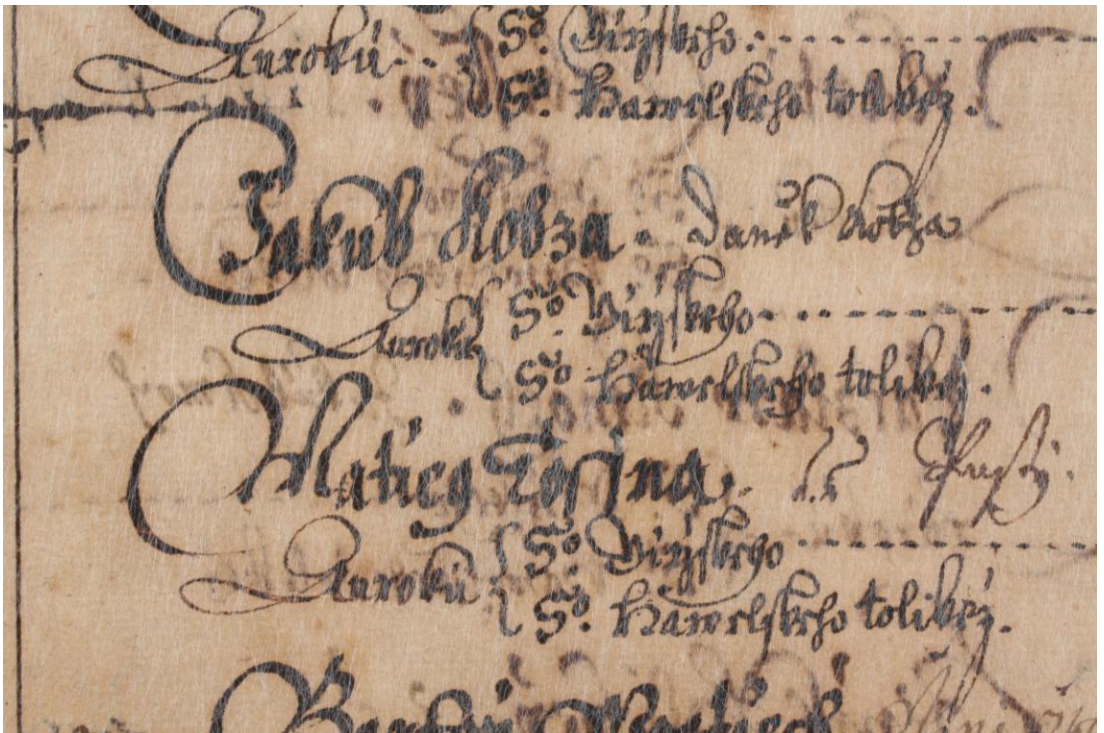
Obr. č. 53: Urbář z r. 1625, deformace knižního bloku



Obr. č. 54: Urbář z r. 1625, knižní desky oddělené od bloku, stav před restaurováním



Obr. č. 55: Urbář z r. 1625, skeletizace poškozených listů japonským papírem



Obr. č. 56: Urbář z r. 1625, skeletizace poškozených listů japonským papírem



Obr. č. 57: Urbář z r. 1625, poškození v bloku



Obr. č. 58: Urbář z r. 1625, vyspravení ztrát japonským papírem



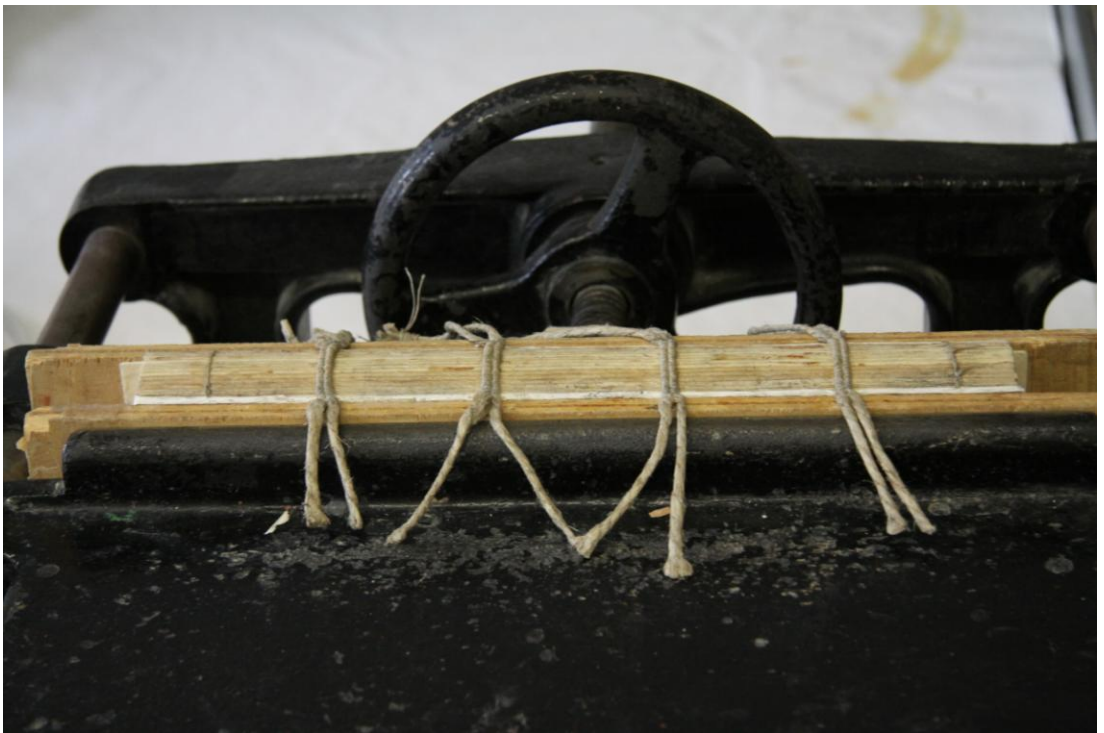
Obr. č. 59: Urbář z r. 1625, knížní blok po rozešití



Obr. č. 60: Urbář z r. 1625, knížní blok po vyspravení a zkompletování složek



Obr. č. 61: Urbář z r. 1625, opětovné sešití bloku



Obr. č. 62: Urbář z r. 1625, zaklížený a zkulacený knižní blok



Obr. č. 63: Urbář z r. 1625, kapitálky před restaurátorským zásahem



Obr. č. 64: Urbář z r. 1625, kapitálky po restaurátorském zásahu



Obr. č. 65: Urbář z r. 1625, knižní blok před restaurováním



Obr. č. 66: Urbář z r. 1625, knižní blok po nalepení mezivazních přelepů a kapitálků



Obr. č. 67: Urbář z r. 1625, desky knihy po sejmutí přideští



Obr. č. 68: Urbář z r. 1625, detail původního upevnění vazů



Obr. č. 69: Urbář z r. 1625, vyspravení přední desky, aplikace nové bukové desky, spojení doplňku kolíčky



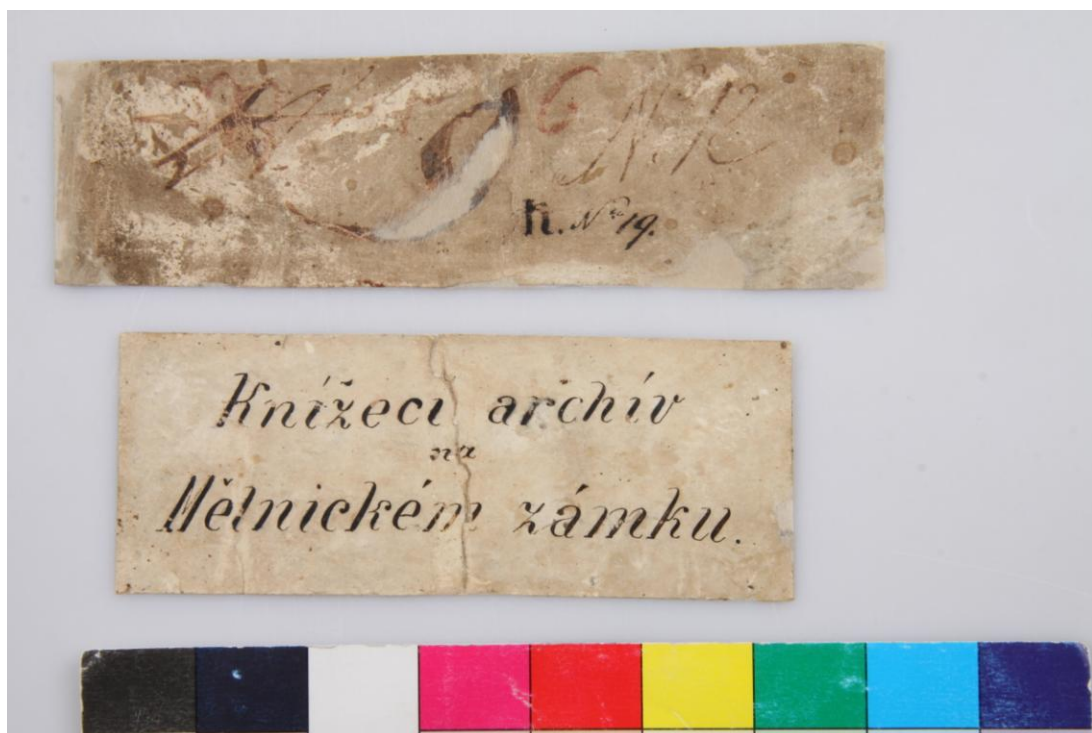
Obr. č. 70: Urbář z r. 1625, lepení zlomu v přední desce



Obr. č. 71: Urbář z r. 1625, čištění usně 80 % izopropylalkoholem



Obr. č. 72: Urbář z r. 1625, připevnění knižního vloku k deskám, přední deska před vylepením přideští



Obr. č. 73: Urbář z r. 1625, štítky sejmuté z přední desky



Obr. č. 74: Urbář z r. 1625, zrestaurovaná kniha v ochranné krabici s fragmenty