

Ptujski izvod *Gratae posteritati*: poškodbe in analiza barvnih snovi z metodo PIXE

**Jedert Vodopivec Tomažič,
Žiga Šmit, Helena Fajfar***

1.01 Izvirni znanstveni članek
UDK 7.025:543.2

Jedert Vodopivec Tomažič, Žiga Šmit, Helena Fajfar: Ptujski izvod *Gratae posteritati*: poškodbe in analiza barvnih snovi z metodo PIXE. Časopis za zgodovino in narodopisje, Maribor 86=51(2015), 2–3, str. 87–104

Ptujski izvod *Gratae posteritati* predstavlja enega od dveh znanih ohranjenih koloriranih izvodov latinske izdaje, tiskane na Dunaju leta 1560. Listi knjižnega bloka so, zaradi uporabe korozivnih barvil, na nekaterih mestih močno poškodovani. V prispevku so podani pregled barvnih snovi, ki so jih v 16. stoletju uporabljali za tisk in ročno koloriranje grafičnih upodobitev, kratek materialni opis, vzroki poškodb in analiza barvnih snovi, s katerimi so bile grafične upodobitve ptujskega izvoda kolorirane.

Ključne besede: Herberstein, Ptuj, knjiga, grafike, poškodbe, železotaninsko barvilo, pigmenti, barvila, PIXE, analiza, metoda

* Red. prof. dr. Jedert Vodopivec Tomažič, univ. dipl. ing. kem., Univerza v Ljubljani, Arhiv Republike Slovenije, Vodja Centra za konserviranje in restavriranje pisne in grafične dediščine, Zvezdarska 1, SI – 1000 Ljubljana, Jedert.Vodopivec@gov.si

Red. prof. dr. Žiga Šmit, univ. dipl. ing. fizike, Fakulteta za matematiko in fiziko, Univerza v Ljubljani, Jadranska 19, SI – 1000 Ljubljana, znanstveni svetnik, Institut Jožef Stefan v Ljubljani, ziga.smit@fmf.uni-lj.si

Helena Fajfar, univ. dipl. ing. kem. ing., absolventka doktorskega študija, Institut Jožef Stefan v Ljubljani, mlada raziskovalka v skupini za arheometrijo – preiskave premične kulturne dediščine, Jamova 39, SI – 1000 Ljubljana, helena.fajfar@gmail.com

1.01 Original Scientific Article
UDC 7.025:543.2

Jedert Vodopivec Tomažič, Žiga Šmit, Helena Fajfar: The Ptuj Copy of *Gratae Posteritati*: Damages and the Analysis of Colouring Materials with the Use of the PIXE Method.
Review for History and Ethnography, Maribor 86=51(2015), 2-3, pp. 87-104

The Ptuj copy of *Gratae posteritati* represents one of the two known coloured copies of the Latin edition, which was printed in Vienna in 1560. The textblock paper leaves are partially heavily damaged due to the use of corrosive colourants. The paper presents an overview of pigments that were in the 16th century used for print and hand-coloured graphic depictions, a short material description, causes for damages and the analysis of pigments used for colouring the graphic depictions of the Ptuj copy.

Key words: Herberstein, Ptuj, book, prints, damages, iron gall, pigments, dyes, PIXE, analysis, method

UVOD

Izvod *Gratae posteritati*, ki ga danes hrani Knjižnica Ivana Potrča Ptuj, izhaja iz zapuščine rodbine Herberstein.¹ Po nam znanih podatkih je poleg ptujskega ohranjenih še sedem izvodov te latinske izdaje, vendar sta med njimi samo dva izvoda kolorirana.²

Knjiga predstavlja pomemben prispevek k diplomatski in politični zgodovini 16. stoletja. Prinaša življenjepis Žige (Sigmunda) Herbersteina, v katerem so navedene njegove glavne državniške in diplomatske službe, dopolnjene s koloriranimi grafičnimi upodobitvami rodbinskega grba, portreti Žige Herbersteina in evropskih vladarjev njegovega časa.

Knjiga je bila, sodeč po poškodbah, veliko v rabi in dalj časa neustrezno hranjena v vlažnih prostorih. Prav tako je bil papir pod koloriranimi grafikami in okoli njih ponekod močno razgrajen (slika 2a). To so bili razlogi, da je bila knjiga predana v konserviranje in restavriranje.

Ptujski izvod je barvit, to mu daje estetsko privlačnost, s konservatorsko-restavratorskega (K-R) vidika strokovni izziv, s stališča uporabe pa stroge omejitve.

V nadaljevanju je podan pregled barvnih snovi,³ ki so jih v 16. stoletju uporabljali za tisk in ročno koloriranje grafičnih upodobitev. Izpostavljeni so vzroki poškodb, predvsem tistih, ki so posledica korozivnega delovanja

¹ Knjiga je bila izdana na Dunaju leta 1560 in je druga izdaja (prva izdaja 1558) tega dela v latinščini. Inv. št. 0624241.

² Kolorirana izvoda Hoffhalterjeve latinske izdaje iz leta 1560 hranita še muzej Viktorije in Alberta (sign.: 86.B.67) ter Britanski muzej v Londonu (Grenville Library, G. 7215).

³ Barvne snovi je skupen termin za barvila in pigmente.

kovinskih ionov v uporabljenih črnih in zelenih barvnih snoveh, in rezultati analize uporabljenih barvnih snovi z metodo protonsko vzbujenih rentgenskih žarkov (angl. Proton Induced X-ray Emission – PIXE).⁴ Materialna podoba knjige in konservatorsko-restavratorski poseg sta podrobneje predstavljena drugje.⁵

Barvne snovi v tiskanih knjigah 16. stoletja

Šestnajsto stoletje je bogato s tiskano knjižno produkcijo. Za tiskanje, zapisovanje in koloriranje so bile poleg pisne podlage potrebne barvne snovi. Tiskarske barve 16. stoletja so na splošno zelo stabilne in s konservatorsko-restavratorskega vidika ne predstavljajo težav.

Tiskane knjige so bile pogosto ilustrirane z grafičnimi upodobitvami (npr.: lesorezi, jedkanice, bakrorezi) in mnoge so tudi ročno kolorirane. Čeprav večina tedanjih barvil⁶ in pigmentov⁷ ne povzroča poškodb na pisni podlagi, so med njimi tudi izjeme. Tovrstne barvne snovi so železotaninski in zeleni bakrovi pigmenti, ki povzročajo kemijsko razgradnjo nosilca zapisa (pergamenta ali papirja).

Temne barvne snovi za ročno zapisovanje in barvanje (koloriranje)

Za pripravo temnih črnih⁸ za zapisovanje in črno barvanje srečamo tri osnovne skupine barvnih snovi: saje, rastlinske in živalske izvlečke ter železotaninski pigment.

Saje so najstarejši, najobstojnejši in univerzalno uporabljen črn pigment za slikanje in zapisovanje od prvih znanih upodobitev pa vse do danes.

⁴ V organskih materialih je z metodo PIXE mogoče ugotavljanje anorganskih komponent (npr. črnih, pigmentov, polnil in drugih primesi oz. nečistoč).

⁵ Jedert Vodopivec: *Ptujski Gratae*, str. 256–278.

⁶ Barvila so obarvane snovi, ki so v vezivnih sredstvih in/ali tekočinah raztopljene. Lahko so naravna (rastlinskega, živalskega ali anorganskega izvora) ali umetno sintetizirana.

⁷ Pigmenti so obarvane snovi, ki v vezivnih sredstvih in/ali tekočinah tvorijo suspenzijo. Pigmenti so večinoma anorganski, poznamo pa tudi pigmente iz vrst organskih snovi. Pigmenti so po kemijski sestavi najpogosteje kovinski oksidi, sulfidi, kromati, karbonati, fosfati, silikati, redkeje pa tudi organske spojine. Lahko so naravni ali umetno sintetizirani.

⁸ Črnila so kompleksen medij, sestavljen iz barvnih snovi (pigment ali barvilo), topila in različnih dodatkov, ki dajo črnilu želene lastnosti, kot so: gostota, mazivnost, homogenost, videz (ko se posuši) in podobno.

Pridobljene so iz pooglenjenih⁹ organskih snovi (npr. kosti, krvi, lesa, plute, olj, semen in podobno). Sestavljene so iz čistega ogljika,¹⁰ ki je kemijsko izjemno stabilna snov, zato so tudi zapisi, ki vsebujejo ta pigment, izjemno obstojni. Črn pigment na osnovi saj da intenzivno in zelo obstojno črno barvo, ki pa je – žal – na podlago vezana le fizikalno in se ob mehanskem drgnjenju lahko izbriše.

Temna barvila iz rastlinskih¹¹ in živalskih¹² izvlečkov se močneje vežejo s podlago, ne dajo pa vedno želenega kontrasta in prekrivnosti, zato so jim pogosto za izboljšanje kontrasta in prekrivnosti dodajali saje.

Obe želeni lastnosti, intenzivnost in dobro povezanost s podlago, daje **železotaninsko črnilo**, ki so ga uporabljali tudi za barvanje. Kot sestavni del črnila za zapisovanje besedilnih in vizualnih sporočil se je uporabljalo v evropskem kulturnem prostoru od zgodnjega srednjega veka vse do vključno 20. stoletja, ko so ga postopoma izpodrinila črnila na osnovi sintetičnih barvil. Osnova za pripravo tovrstnega črnila sta železov sulfat (vitriol) in taninska komponenta (galotaninska kislina), pridobljena iz s tanini bogatega lubja ali šiška.¹³

Za pripravo železotaninskega črnila ni bilo poenotene standardne recepture, ampak je imel skoraj vsak izdelovalec svojo, ki jo je hranil kot skrivnost, in se je prenašala iz roda v rod. Prav zato imamo zelo veliko različic starih zapisov, ki se med seboj razlikujejo glede na ton, stabilnost in korozivnost do podlage.¹⁴

Železotaninska barvila so bila v rabi od antike do 20. stoletja, ker je bila njihova priprava razmeroma preprosta in poceni, ker so dala izrazito temno (modro-vijolično, črno) žametno barvo in ker jih s podlage ni bilo mogoče mehansko in kemijsko odstraniti. Poleg teh pozitivnih lastnosti pa imajo tudi veliko slabost, saj kemijsko razgrajujejo podlago. Ta črnila so bila v splošni rabi za vse vrste grafičnih zapisov v najrazličnejših vrstah dokumentov: listinah, knjigah, risbah, načrtih in zemljevidih.

⁹ Pooglenitev ali suha destilacija je kemijski proces v odsotnosti kisika.

¹⁰ Čisti ogljik je kemijsko izjemno obstojen element. V naravi ga najdemo v obliki saj, grafita in diamanta.

¹¹ Npr. črnilo, imenovano bister (angl. Bistre).

¹² Npr. sepia, pridobljena iz sipinega barvila.

¹³ Dostopno: http://irongallink.org/igi_indexee73.html

¹⁴ Stijnman: *Iron Gall Inks*, str. 50.

Barvanje in zapisovanje v drugih barvah

Za barvanje in zapisovanje v drugih barvah so uporabljali različne pigmente in barvila. Razen nekaterih zelenih pigmentov so bile vse druge barvne snovi razmeroma dobro obstojne in niso povzročale poškodb na pisni podlagi.

Najpomembnejši med zelenimi pigmenti tistega časa so zelene zemlje ter bakrove spojine, kot sta zeleni volk oziroma verdigris in malahit. Zelene zemlje so stabilni naravni pigmenti, uporabljali so jih v najstarejših obdobjih, kasneje so za zeleno barvo raje uporabljali pigmente bolj izrazite zelene barve, npr. malahit¹⁵ ali verdigris – zelen nevtralni¹⁶ ali bazični bakrov acetat, ki vsebuje vezano vodo. Bakrovi ioni imajo namreč podoben katalitski razgradni vpliv na papir kakor železovi ioni.¹⁷ Zeleni bakrovi pigmenti so barvne snovi, ki povzročajo razgradnjo nosilca zapisa na podoben način kot železotaninsko črnilo.¹⁸

Poškodbe kot posledica korozivnega delovanja kovinskih ionov

Kjer so za črno obarvanje uporabili železotaninsko črnilo, za zeleno in modro pa bakrove pigmente, so obarvana področja pogosto poškodovana.

Tovrstne poškodbe so že v preteklosti vznemirjale strokovno javnost. Nanje so opozarjali že ob koncu 19. stoletja.¹⁹ Odtlej je problematika izziv številnih konservatorjev in restavratorjev, ki se raziskovalno in aplikativno spoprijemajo z raziskavami na področju pisne in grafične dediščine. Razvoj naravoslovnih znanosti v 20. stoletju je omogočil razumevanje kemijskega procesa. V zadnjih treh desetletjih je bilo na področju konserviranja in restavriranja dediščine veliko raziskovalnega dela usmerjenega v raziskovanje mehanizmov razgradnje tovrstnih zapisov²⁰ in v iskanje ustreznih konservatorsko-restavratorskih postopkov za zaustavitev poškodb,²¹ nastalih kot posledica korozivnega delovanja kovinskih ionov. Vendar

¹⁵ Malahit je bakrov hidroksikarbonat in je travnato do temno zelene barve.

¹⁶ Zeleni bakrov acetat, zeleni volk, je izrazito zelene barve, zelo toksičen, uporabljen tudi kot fungicid.

¹⁷ Banik: Ponahlo: Some Aspects, str. 6.

¹⁸ Banik: Discoloration, str. 61.

¹⁹ Mednarodna konferenca bibliotekarjev v St. Gallnu leta 1899 in mednarodna arhivska konferenca v Dresdnu leta 1899.

²⁰ Kolar idr.: Stabilisation of corrosive, str. 763–770.

²¹ Malešič, Kočar, Balazič: Stabilization of copper, str. 122.

problematika reševanja tako nastalih poškodb zaradi kompleksnosti kemijskih procesov še vedno ni povsem enoznačno dorečena. Sestavine v starih receptih se namreč nekoliko razlikujejo od današnjih, večinoma industrijsko pridobljenih substanc, poleg tega pa na kompleksnost vplivajo tudi dolgotrajne medsebojne spremembe vseh komponent, in sicer: barvila, papirja, primesi, nečistoč in razmer hrambe ter uporabe.²²

OPIS OBJEKTA IN METODA DELA

Materiali, struktura in poškodbe ptujskega izvoda *Gratae posteritati*

Knjiga, prekrita z rdečim žametom, nima izvirne vezave.²³ Knjižni blok, ki ga sestavlja 60 potiskanih papirnih listov (281 mm × 179 mm), je združenih v 15 leg²⁴ (binijev).²⁵ Papir je ročno izdelan, razmeroma tanek, klejen in gladek. V vseh papirnih listih je lepo viden odtis sita, ki kaže na foliopostavitev ob tiskanju.²⁶ Vodni znaki na vseh listih niso prisotni. Pri vizualnem pregledu knjige (20. junija 2013) sta bila vidna dva različna vodna znaka.²⁷ Najbolj viden je vodni znak na listu 58 (sliki 1a in 1b). Na osnovi pregleda papirja ugotavljamo, da vsi listi verjetno ne izhajajo iz iste šarže. Sprednji in zadnji spojni list nista izvirna, dodana sta bila ob prevezavi.²⁸ Knjižni blok je bil v preteklosti (najverjetneje ob prevezavi) močno obrezan. Stanje pred posegom je najbolje vidno s črno-belih mikrofilmskih posnetkov, ki jih hrani Knjižnica Ivana Potrča na Ptujju (sliki 2a in 2b).²⁹ Knjiga je leta 1987 doživela prvi konservatorsko-restavratorski poseg, ki je bil izveden na poškodovanih listih knjižnega bloka in na vezavi.³⁰ Drugi,

²² Banik: Discoloration, str. 61.

²³ Knjiga je bila pred konservatorsko-restavratorskim posegom, najverjetneje konec 19. ali na začetku 20. stoletja, obrezana in prevezana.

²⁴ Lega (snopič) prepognjenih listov, združeni in zašiti tvorijo knjižni blok.

²⁵ Binij: lega, sestavljena iz dveh prepognjenih pergamentnih folij oz. papirnih listov.

²⁶ Gaskel: A New Introduction, str. 88.

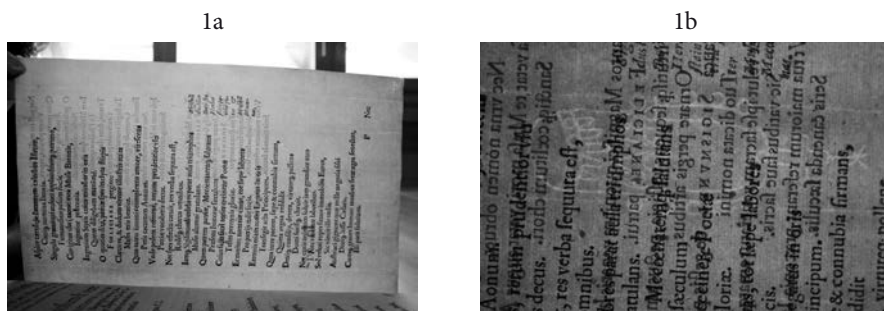
²⁷ V prispevku je vodni znak samo naveden. Za ugotovitev provenience papirja oz. vodnega znaka bi bila potrebna dodatna raziskava.

²⁸ Prevezava je nastala verjetno konec 19. ali na začetku 20. stoletja.

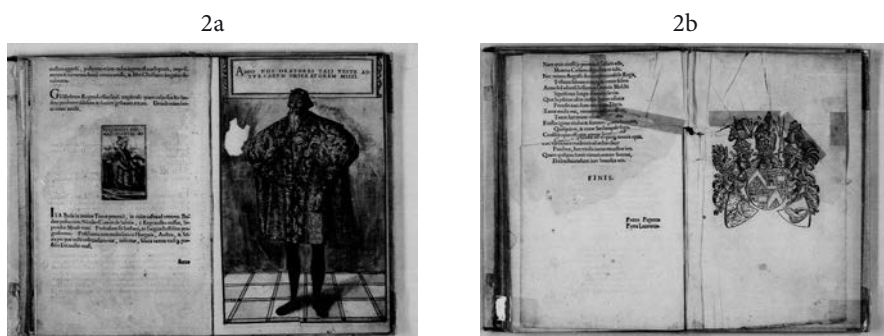
²⁹ Stanje knjige pred konservatorsko-restavratorskim posegom je zelo dobro vidno na mikrofilmskih posnetkih osmih knjig iz zbirke Domoznanskega oddelka, št. 3–12/86, Knjižnica Ivana Potrča Ptuj, Mf 16 mm, NF2, Fotokemika Zagreb. EMUL.BR. 6046, razviti do: APR88, posneto 12/86, škatla 003.

³⁰ Vodopivec: Ptujski Gratae, str. 263–269.

manjši konservatorsko-restavratorski poseg je bil omejen le na poškodbe na najbolj poškodovanih listih knjižnega bloka, opravljen je bil leta 2013.³¹



Sliki 1a in 1b: Umestitev vodnega znaka v listu papirja in detalj lista z bolj vidnim vodnim znakom. (Foto: Jedert Vodopivec Tomažič, CKR ARS)



Sliki 2a in 2b: Stanje knjige, razprte na straneh 17v in 18r ter 60v in 61r, kot je razvidno z mikrofilmskega posnetka iz leta 1986. (Foto: Meta Hauptman, INZ)

Besedilni zapis ne predstavlja problema (slika 1a), zato so v nadaljevanju podrobneje predstavljene le grafične upodobitve. Teh je več tipov: grba, portreti v medaljonih, celostranske upodobitve in manjše upodobitve.

Grb rodbine Herberstein je natisnjen dvakrat, na naslovnici, kjer je tudi koloriran, in na zadnjem listu (list z oznako 61), kjer je samo črno-bel odtis. Na koloriranem grbu ni znakov preperelosti (slika 3). Zadnji list knjižnega bloka (z oznako 61) s črno-belim odtisom je bil ob zgornjem robu mehansko poškodovan in preperel zaradi dolgotrajne izpostavljenosti vlagi (slika 2b).

³¹ Vodopivec: *Ptujski Gratae*, str. 269–273.



Slika 3: Koloriran grb rodbine Herberstein na naslovnici, stanje po konservatorsko-restavratorskem posegu, točke meritev 1–3. (Foto: Mateja Kotar, CKR ARS)



Slika 4: Meritve z metodo PIXE, izvedene na straneh 7v (točke 4–6) in 8r (točke 7–11), stanje po konservatorsko-restavratorskem posegu. (Foto: Mateja Kotar, CKR ARS)

Portreti v medaljonih se pojavijo sedemkrat (stran 6v, 7r, 7v, 10r, 10v, 11v in 19 r). Vsi so ročno kolorirani in kažejo manjše znake preperelosti papirja, ki se odraža tudi na hrbtnih straneh (sliki 4 in 8). Najbolj izrazito sled je pustilo črno barvilo, uporabljeno za klobuk in plašč madžarsko-češkega kralja Ludvika, upodobljenega na strani 10r, in Ferdinanda I. na strani 11v.

Celostranskih upodobitev je šest in so natisnjene na straneh: 8r, 9v, 12v, 14v, 18r in 18v. Vse so ročno kolorirane in kažejo izrazite znake razjedeno-sti papirja zaradi uporabljenih barvnih snovi, ki so pustile večje sledi tudi na sosednjih listih (slike 4, 6, 7 in 8). Najbolj so poškodovani listi z oznako 8, 12 in 18, nekoliko manj 9 in 14. Barvne snovi, s katerimi je bil koloriran plašč na strani 8r in 9v, so pustile močne sledi na strani 8v (slika 5).



Slika 5: Meritve z metodo PIXE, izvedene na strani 8v (točke 12–17), stanje po konservatorsko-restavratorskem posegu. (Foto: Mateja Kotar, CKR ARS)



Slika 6: Meritve z metodo PIXE, izvedene na strani 12v (točke 18–20), stanje po konservatorsko-restavratorskem posegu. (Foto: Mateja Kotar, CKR ARS)



Slika 7: Meritve z metodo PIXE, izvedene na straneh 17v (točke 21–24) in 18r (točke 25–29), stanje po konservatorsko-restavratorskem posegu. (Foto: Mateja Kotar, CKR ARS)



Slika 8: Meritve z metodo PIXE, izvedene na straneh 18v (točke 30–33) in 19r 34–36), stanje po konservatorsko-restavratorskem posegu. (Foto: Mateja Kotar, CKR ARS)

Manjši upodobitvi sta dve in se nahajata na straneh 8v in 17v (sliki 5 in 7). Poškodba je zelo izrazita na listu št. 8 in ne izvira iz upodobitve na strani 8v, ampak je posledica korozivnega delovanja zelenega in črnega pigmenta na upodobitvi plašča na strani 8r (sliki 4 in 5). Na hrbtni strani lista 8 (stran 8v) je v velikosti natisnjene koloriranega plašča dobro viden rjav madež. Tudi manjša upodobitev na listu 17v kaže zeleno sled bakrovega pigmenta na hrbtni strani papirnega lista (stran 17v), vendar papirni nosilec ne kaže izrazitih znakov preperelosti (slika 7).

ANALIZA BARVNIH SNOVI Z METODO PIXE

Za analizo smo izbrali devet knjižnih strani z ročno obarvanimi ilustracijami (slike 3–8). Meritve z metodo PIXE smo izvedli 26. avgusta 2014.³² Pri tem smo uporabili merilno postajo s protonskim žarkom v zraku, ki je del tandemskega pospeševalnika na Institutu Jožefa Stefana v Ljubljani. Vpadna energija protonov je bila 3 MeV, protonski tok pa je bil nekaj desetink nA. Protoni so izstopili na prosto skozi okence iz 2 μm debele tantalove folije in so do tarče prepotovali še 1,08 mm debelo zračno režo, tako da so tarčo zadeli z vpadno energijo 2,77 MeV. Meritev v posamezni točki je trajala 100–200 sekund. Rentgenske žarke iz argona v zraku, ki so ga protoni vzbujali pri preletu zračne reže, smo uporabili kot merilo za število vpadlih protonov.³³ Izmerjene jakosti rentgenskih črt smo preračunali

³² Vodopivec, Budnar: Analiza tint, str. 263–264.

³³ Šmit idr.: Concentration profile, str. 2047–2059.

v elementarne ploskovne gostote (v $\mu\text{g}/\text{cm}^2$), pri čemer smo privzeli, da so imeli protoni dovolj energije za preboj celotne barvne plasti. Pri računu smo upoštevali matrične učinke, ki so zajemali ustavljanje protonov v tarči in atenuacijo izsevanih rentgenskih žarkov. Pri tem smo si predstavljali, da so barvila vpita v celulozno okolje. Vpojno razmerje barvila v celulozi smo ocenili tako, da smo nekaj modernih vrst papirja namočili z vodo, jih steh-tali suhe in mokre ter iz obeh vrednosti določili deleža celuloze in vode. Celulozni delež v mokrem papirju je nihal med 0,37 in 0,5. Za nadaljnje račune smo izbrali vrednost 0,6. S to, nekoliko večjo vrednostjo, smo delno upoštevali tudi lahke elemente, ki so kemijsko vezani v molekule pigmen-ta, vendar jih pri računu nismo upoštevali v pravih kemijskih razmerjih. Matrični popravki pri naših meritvah so bili znatni le za lahke elemente, in sicer so dosegli približno 100 % pri siliciju, vendar so se zmanjšali na 5 % pri kalciju in 3 % pri železu.

Izsevani rentgenski žarki so prešli 5,9 cm široko zračno režo med tarčo in detektorjem. Zaradi atenuacije rentgenskih žarkov v zraku smo lahko zaznali le elemente, težje od aluminija. Med lahkimi elementi pa nismo mogli meriti žvepla v točkah, v katerih je koncentracija svinca preseгла 100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, ker rentgenske črte K v žveplu sovpadajo s črtami M v svincu.

Elementarne ploskovne gostote v $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ so podane v tabeli 1. Vrednosti so negotove za približno 10 %, v glavnem zaradi negotovosti pri merjenju števila protonov. Negotovosti pa so lahko večje pri lahkih elementih, in sicer zaradi nepredvidenega spreminjanja matričnih učinkov.

REZULTATI

V tabeli 1 lahko prepoznamo različne vrste pigmentov. Za **beli pigment** (v točkah 12, 20, 21, 25) je značilna velika koncentracija svinca ($> 300 \mu\text{g}/\text{cm}^2$), to kaže na rabo svinčeve bele,³⁴ ki spada med najstarejše bele pigmen-te in so jo široko uporabljali na sočasnih oljnih slikarijah. Pojavlja se tudi v kombinaciji z drugimi pigmenti, s čimer so dosegli svetlejši odtenek, na primer v blede vijolični (v točki 18) in v inkarnatu (točke 27, 30 in 36).

³⁴ Svinčeva bela, bazični svinčev karbonat: $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$

Tabela 1: Ploskovne gostote izmerjenih elementov (v $\mu\text{g}/\text{cm}^2$). Elementi, ki jih pri meritvi nismo zaznali, so označeni z n.

	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Au	Hg	Pb	Bi
Naslovnica, T1 (rjava)	n.	n.	31	n.	32	14	n.	0,93	37	n.	n.	12	4,5	n.	n.	n.	n.	n.
T2 (rdeča)	n.	n.	n.	n.	14	24	n.	n.	2,7	n.	n.	3,7	n.	n.	n.	763	n.	n.
T3 (modra)	n.	n.	17	1,8	8,3	22	n.	n.	3,6	n.	n.	n.	n.	n.	n.	n.	n.	n.
Stran 7v, T4 (zelena)	n.	n.	39	19	33	28	n.	n.	4,7	n.	n.	581	n.	n.	n.	n.	n.	n.
T5 (rumena)	n.	n.	14	1,0	17	8,5	n.	0,60	2,5	n.	n.	1,8	n.	n.	n.	n.	n.	n.
T6 (rjava)	n.	n.	23	n.	27	13	0,20	0,55	2,9	n.	n.	15	n.	n.	n.	n.	13	n.
Stran 8r, T7 (zelena)	n.	10	24	15	29	20	n.	0,27	2,8	0,8	0,8	254	n.	n.	n.	n.	20	n.
T8 (rdeča)	n.	n.	n.	n.	17	13	n.	n.	4,1	n.	n.	5,1	n.	n.	n.	784	175	n.
T9 (rjava)	n.	n.	25	2,6	43	12	n.	n.	3,8	n.	n.	31	n.	n.	n.	n.	n.	n.
T10 (rjava)	n.	n.	23	1,7	27	11	n.	0,68	25	n.	n.	11	n.	n.	n.	n.	n.	n.
T11 (zelena)	n.	n.	33	3,6	20	13	n.	n.	2,8	n.	n.	74	n.	n.	n.	n.	22	n.
Stran 8v, T12 (bela)	n.	n.	n.	n.	74	17	n.	n.	3,5	n.	n.	84	n.	n.	n.	252	973	n.
T13 (modra)	98	n.	14	n.	22	52	n.	n.	18	11	n.	326	n.	38	n.	n.	n.	n.
T14 (rjava)	n.	n.	30	2,8	27	29	n.	0,57	5,3	n.	n.	59	n.	n.	n.	n.	53	n.
T15 (packa)	n.	n.	14	1,2	26	9,4	n.	0,49	2,2	n.	n.	22	n.	6,6	n.	n.	n.	n.
T16 (rdečkasta)	n.	n.	127	7,0	77	8,6	n.	n.	2,4	n.	n.	4,8	n.	n.	n.	n.	214	n.
T17 (zelena)	n.	n.	n.	6,0	28	11	n.	0,42	2,1	n.	n.	66	n.	n.	n.	n.	187	n.
Stran 12v, T18 (vijolična)	n.	n.	n.	8,4	18	7,5	n.	0,46	2,4	n.	n.	2,0	n.	n.	n.	n.	328	n.
T19 (temno rjava)	n.	n.	25	1,4	31	8,8	n.	n.	21	n.	n.	6,5	2,4	n.	n.	n.	n.	n.
T20 (bela brada)	n.	n.	n.	7,7	57	11	n.	n.	2,9	n.	n.	8,7	n.	n.	n.	n.	325	n.
Stran 17v, T21 (bela)	n.	n.	n.	8,6	32	12	n.	n.	4,0	n.	n.	5,7	n.	n.	n.	n.	370	n.
T22 (rjava)	47	n.	29	n.	23	32	1,6	n.	85	n.	n.	n.	n.	n.	n.	n.	n.	n.
T23 (zelena)	n.	n.	15	12	23	16	n.	n.	5,4	n.	1	204	n.	n.	n.	n.	8,7	n.
T24 (rdeča)	n.	n.	n.	n.	50	55	n.	n.	6,9	n.	n.	26	n.	n.	n.	496	17	n.
Stran 18r, T25 (bela brada)	n.	n.	n.	20	36	22	n.	n.	5,1	3	n.	13	n.	n.	n.	n.	629	n.
T26 (modra)	969	n.	30	11	247	15	3,4	n.	76	153	21	n.	n.	314	n.	n.	n.	49
T27 (inkarnat)	n.	n.	n.	9,4	25	16	n.	n.	6,1	n.	n.	n.	n.	n.	n.	26	246	n.
T28 (rumena)	n.	n.	n.	3,1	21	19	0,42	0,61	11	n.	n.	4,7	n.	n.	85	n.	42	n.
T29 (rjava)	n.	n.	62	4,3	114	17	n.	n.	56	n.	n.	45	n.	n.	n.	n.	n.	n.
Stran 18v, T30 (inkarnat)	n.	n.	n.	14	34	9,0	n.	n.	6,3	n.	n.	30	n.	n.	n.	n.	396	n.
T31 (rdeča)	n.	n.	56	7,1	83	47	0,41	n.	7,8	8,9	1,3	14	n.	28	n.	n.	21	n.
T32 (modra)	643	n.	n.	n.	173	14	1,90	n.	54	99	17	n.	n.	227	n.	n.	15	n.
T33 (zelena)	n.	n.	10	7,7	55	38	6,6	n.	14	24	n.	150	n.	42	n.	n.	n.	n.
Stran 19r, T34 (rumena)	n.	n.	13	2,3	23	7,9	n.	n.	3,5	n.	n.	2,0	n.	n.	n.	n.	n.	n.
T35 (rjava)	n.	n.	36	n.	55	10	n.	0,93	37	n.	n.	12	5,1	n.	n.	n.	10	n.
T36 (inkarnat)	n.	n.	n.	10	16	11	0,32	n.	4,2	n.	n.	3,7	n.	n.	n.	50	270	n.

Močno **rdečo** barvo so dosegli s cinobrom³⁵ (v točkah 2, 8 in 24), medtem ko so minij³⁶ uporabljali za mehkejše odtenke (točka 16). Manjše količine minija so tudi mešali z močno cinobrovo rdečo (točki 8 in 24). Temnordečo v točki 31 so dosegli z mešanico pigmentov: prisotnost žvepla in arzena kaže na realgar³⁷ ali avripigment,³⁸ drugi dve močni barvili pa temeljita na kobaltu in železu. Železo je tudi močno zastopano v **rjavih** tonih. V točkah 2, 6, 9, 10, 14, 19, 29 in 35 se pojavlja skupaj z bakrom in kalijem, v točki 22 pa le s kalijem. To nesporno kaže na prisotnost železotaninskega barvila. **Zelene** točke (4, 7, 11, 17, 23 in 33) so obarvane s pigmenti na osnovi bakra. Gostota bakra v teh točkah znatno presega gostote vseh drugih elementov, zato so kot pigment verjetno uporabili malahit³⁹ ali verdigris⁴⁰.

V štirih **modro** obarvanih točkah opazimo tri različne modre pigmente. Velika gostota bakra v točki 13 kaže na azurit.⁴¹ V točkah 26 in 32 pa se pojavljajo večje gostote silicija, železa, kobalta in arzena. Razmerje ploskovnih gostot v obeh točkah je približno 1,4, iz česar sklepamo, da je v obeh točkah uporabljen isti pigment. Kot sledni element se pojavlja nikelj. Pigment je verjetno mešanica smalte (kalijevega in kobaltovega silikata) in nekega drugega minerala, ki vsebuje baker, na primer eritrita ali – zaradi niklja – skuterudita ali asbolana, lahko pa tudi kake druge železokobaltove spojine. Opaženi modri pigment pa je v vsakem primeru najbolj specifičen v celotnem naboru pigmentov in ga lahko uporabimo za razlikovanje posameznih knjižnih izdaj ali njihovih poslikav. Pigmente na osnovi naravnih kobalto-arzenovih mineralov so uporabljali od 16. stoletja dalje,⁴² medtem ko se je proizvodnja umetnega kobaltovega arzenata v kobaltno vijolični začela šele 1859. Modri pigment v točki 3 ne kaže značilne elementne sestave, tako da je verjetno organskega izvora.

Med **rumeno** obarvanimi točkami pri dveh (6 in 24) ne opazimo značilnih elementov, tako da imamo verjetno opraviti s pigmentom organskega izvora, v eni (28) pa izmerimo jasen signal zlata, to pomeni, da je pigment narejen iz finega zlatega prahu v organskem vezivu. Površinska gostota

³⁵ Cinober, živosrebrov sulfid: HgS.

³⁶ Minij, svinčev oksid: Pb₃O₄, PbO.

³⁷ Realgar, rdečkast arzenov sulfidni mineral: α-As₄S₄.

³⁸ Avripigment, rumen arzenov sulfid: As₂S₃.

³⁹ Malahit, zelen bakrov karbonat: Cu₂CO₃·Cu(OH)₂.

⁴⁰ Verdigris, zelen bakrov acetat: Cu(CH₃COO)₂.

⁴¹ Azurit, moder bakrov karbonat: 2CuCO₃·Cu(OH)₂.

⁴² Pérez-Arantegui idr.: Characterisation of cobalt pigments, 1271–1280.

zlata je majhna, tako da so potrebovali le 10 mg zlata za prekritje ploskve s površino 100 cm².

Inkarnat smo izmerili v dveh točkah na rokah (27 in 30) in eni na obrazu (36). Prevladujoči element je svinec; barvo kože so tako dobili z mešanico svinčeve bele in minija, rdeči odtenek kože pa so okrepili z majhno primesjo cinobra (v točkah 27 in 36).

RAZPRAVA

Knjiga je, kot že omenjeno, doživela dva konservatorsko-restavratorska posega. Prvi (večji) poseg se je dogodil v letu 1987, drugi (manjši) pa leta 2013. Dokumentacija o prvem posegu ni ohranjena, zato so za ugotovitev vzrokov poškodb ključni mikrofilmski posnetki iz leta 1986. S posnetkov je jasno vidno, da je bila knjiga zelo veliko v rabi, saj so na listih vidni znaki mehanskih poškodb, značilni za pogosto uporabo. Poleg že omenjenih poškodb zaradi korozivnega delovanja črnega in zelenega barvila so ob zgornji polovici listov vidni tudi izraziti vodni madeži in preperelost, to pa so nesporne posledice (vsaj) nekajletne izpostavljenosti knjige neustreznim klimatskim pogojem, zlasti veliki vlagi.

Na tekstovnem delu ni poškodb, ki bi bile posledica uporabljenih tiskarskih barv. Prav tako ni poškodb na koloriranem grbu na naslovnici. Poškodbe, ki so posledica delovanja korozivnih barvnih snovi, so prisotne na drugih koloriranih upodobitvah in okoli njih. Najbolj izrazite so na listih št. 8, 12, 13 in 18 (slike 3–8).

Sodeč po dosedanjih konservatorsko-restavratorskih izkušnjah in podatkih iz razmeroma obsežne literature, so podobne poškodbe posledica korozivnega delovanja črnih železotaninskih in zelenih bakrovih pigmentov.⁴³

Analiza barvnih snovi z metodo PIXE v ptujskem izvodu *Gratae posteritati* je podala elementno sestavo uporabljenih barvnih snovi in potrdila prisotnost železovih in bakrovih ionov. Meritve so pokazale nekaj znanih kovinskih pigmentov, kot sta cinober in minij za rdečo ter malahit ali verdigris za zeleno. Kot posebnost smo odkrili zlato, narejeno iz zlatega prahu, in tri vrste modre: azurit, organski pigment in barvno snov, ki vsebuje arzen, kobalt, železo in kalij. Zdi se, da ta barvna snov temelji na železotaninskem črnilu z dodatkom kobaltovih mineralov. Na podlagi

⁴³ Poškodbe so nazorno prikazane v Archives Damage Atlas, str. 46–57.

izkušenj s tako poškodovanim gradivom in raziskav, objavljenih v strokovni literaturi, ugotavljamo, da obstaja povezanost med koncentracijo nanosa barvila in stopnjo poškodbe. Zapisi so najbolj poškodovani na tistih mestih, kjer je bila koncentracija tovrstnih nanosov največja. Korozivne lastnosti črnih in pigmentov, ki vsebujejo ione železa in bakra, so rezultat kompleksnih medsebojnih procesov posameznih komponent. Razgradnjo papirja povzročajo kisle komponente oziroma razgradni produkti, ki pospešujejo proces kislinke razgradnje v celuloznih molekulah, medtem ko kovinski ioni pospešujejo oksidativno razgradnjo. Oboje ima za posledico krajšanje celuloznih molekul, to pa se kaže kot slabšanje mehanskih lastnosti pisne podlage oziroma krhkost in lomljivost papirja na koloriranih mestih in v njihovi neposredni okolici. Na izrazitost preperelosti koloriranih predelov sta zagotovo vplivali tudi pogosta uporaba in dolgotrajna izpostavljenost neustreznim mikroklimatskim pogojem hranjenja, predvsem visoki vlagi.

ZAKLJUČEK

Pri ptujskem izvodu tiskane in ročno kolorirane knjige *Gratae posteritati* iz leta 1560 ugotavljamo, da imamo na danem izvodu mehanske poškodbe, ki so posledica pogoste uporabe, izpostavljenosti vlagi, obrezanost knjižnega bloka ob prevezavi ter mestoma zelo izrazito preperelost papirja zaradi korozivnega delovanja železovih in bakrovih barvnih snovi, uporabljenih za ročno koloriranje grafik. Analize z metodo PIXE so pokazale nekaj znanih kovinskih pigmentov, kot sta cinober in minij za rdečo ter malahit ali verdigris za zeleno. Kot posebnost smo odkrili zlato, narejeno iz zlatega prahu, in tri vrste modre: azurit, organski pigment in železotansko barvilo, ki vsebuje kobaltov mineral.

KRATICE

ARS: Arhiv Republike Slovenije; K-R: konserviranje-restavriranje; PIXE: Proton Induced X-ray Emission; CKR: Center za konserviranje in restavriranje; INZ: Inštitut za novejšo zgodovino; r: recto; v: verso; ČB: črno-belo

LITERATURA

- Archives Damage Atlas: *A tool for assessing damage, Ink corrosion, Copper corrosion, Metamorfose*. The Hague 2010, str. 46–57.
- Gerhard Banik, Johann Ponahlo, Some Aspects of Degradation Phenomena of Paper Caused By Green Copper-Containing Pigments. *The Paper Conservator*, Vol. 7, 1982/83, str. 3–7.
- Gerhard Banik, Discoloration of Green Copper Pigments in Manuscripts and Works of Graphic Art. *Restaurator*, Vol. 10, 2, 1989, str. 61–73.
- Miloš Budnar et al, Distribution of Chemical Elements of Iron-Gall Ink Writing Studied by the PIXE Method. *Restaurator*, Vol. 44, No. 4 (2001), str. 228–241.
- Caroline Corrigan, Drawing Techniques. *Old master Prints and Drawings: A Guide to Preservation and Conservation*. Amsterdam University Press, Amsterdam, 1997, str. 61–85.
- Eusman Elmer, *Iron Gall Ink – History*. Dostopno: http://irongallink.org/igi_index8a92.html (Prezeto 18. marca 2014.)
- Froncois Delamare, Bernard Guineau, *Colors*. Harry N. Abrams, New York, 2000, str. 159.
- Philip Gaskell, *A New Introduction to Bibliography, Book production: The Hand-Press Period 1500–1800*. Oxford University Press, str. 1–185.
- Handschriften-Konservierung Nach der St. Galler Konferenz 1898 sowie der Dresdener Konferenz 1899. *Restaurator*, supplement No. 1, Kopenhagen, 1969.
- Judith Hofenik de Graff, *The Colourful Past: Origins, Chemistry and Identification of Natural Dyestuffs*. Abegg-Stiftung and Archetype Publication Ltd, Riggisberg, London, 2004, str. 285–308.
- Metka Hozo Kraigher, Crtež, Pastel, Gvaš, Tempera. *Slikarstvo – Metode slikanja, Materiali, Svijatlost*. Sarajevo 1991, str. 45–137.
- Carlo James, Printing Techniques. *Old master Prints and Drawings: A Guide to Preservation and Conservation*. Amsterdam University Press, Amsterdam, 1997, 86–115.
- Jana Kolar et al., Stabilisation of corrosive iron gall inks = Stabilizacija papirja z železo-taninskim črnilom. *Acta chimica slovenica*. [Tiskana izd.], december 2003, letn. 50, št. 4, str. 763–770.
- Jasna Malešič, Drago Kočar, Aneta Balažič, Stabilization of copper- and iron-containing papers in mildly alkaline environment. *Polymer degradation and stability*, jan. 2012, vol. 97, no. 1, str. 118–123.
- Andrej Nared, Katalog razstavljenih dokumentov, ki jih je zbral Arhiv Republike Slovenije. *Žiga Herberstein, odkritelj Rusije: XVI stoletje v Rusiji in slovenskih deželah* (ur. Vladimir Kološa, Andrej Nared, Drago Trpin). Katalogi, zv. 17. Arhiv Republike Slovenije, Ljubljana, 1999, str. 95–115.
- Han Neevel, Phytate: a Potential Conservation Agent for the Treatment of Iron Corrosion Caused by Iron-gall Inks. *Restaurator* 16, str. 143–160, 1995.

Han Neevel, The Development of in Situ Methods for Identification of Iron Gall Inks. *Iron Gall Inks: on Manufacture Characterisation Degradation and Stabilisation* (ur. Kolar Jana, Strlič, Matija). Narodna in univerzitetna knjižnica, Ljubljana, 2006, str. 147–172.

J. Pérez-Arantegui, M. Resano, E. García-Ruiz, F. Vanhaecke, C. Roldán, J. Ferreira, J. Coll, Characterization of cobalt pigments found in traditional Valencian ceramics by means of laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry and portable X-ray fluorescence spectrometry, *Talanta* 74 (2008) 1271–1280.

Ad Stijman, Iron Gall Inks in History: Ingredients and Production. *Iron Gall Inks: on Manufacture Characterisation Degradation and Stabilisation* (ur. Jana Kolar, Matija Strlič). Narodna in univerzitetna knjižnica, Ljubljana, 2006, str. 25–68.

Miroslav Široky, Zaznamove prostredky – Recording media. *Restaurovani a konservovani aechivalii a knih* (ur. Michal Ďurovič). Praga 2002, str. 317–344.

Žiga Šmit et al., Concentration profiles in paint layers studied by differential PIXE, *Nucl. Instr. and Meth. B* 266 (2008) 2047–2059.

Tintenfrassschäden und ihre Behandlung 8 (ur. Banik G., Weber H.). Landesarchivdirektion Baden-Württemberg, Stuttgart, 1999.

R. Van Gulik, N. E. Kerten-Pampiglione, A Closer Look at Iron Gall Ink Burn. *Restaurator* 15, str. 173–187, 1994.

Jedert Vodopivec, Conservation of a Manuscript Written with Iron Gall Ink. *Book and Paper Conservation*. Budapest, 1992, str. 331–337.

Jedert Vodopivec, Materialna podoba Piranskega kodeksa Pietra Coppia »De summa totius orbis«. *Petrus Cippus Fecit: De summa totius orbi*. Piran 2001, str. 23–33.

Jedert Vodopivec, Coppov Piranski kodeks – Struktura in stanje. *Knjižnica*, (2002), 46, 1–2, str. 7–27.

Jedert Vodopivec, Ptujski Gratae posteritati, 1560: struktura, materiali, poškodbe in posegi. V: Petrovič, Mira (ur.), et al. *Gratae posteritati: študijska izdaja*. Ptuj: Knjižnica Ivana Potrča; Maribor: Umetniški kabinet Primož Premzl, 2014, str. 256–278.

Jedert Vodopivec, Miloš Budnar, Analysis of Iron Gall Ink by PIXE. *The Iron Gall Ink Meeting*. University of Northumbria, Newcastle upon Tyne 2001, str. 47–52.

Jedert Vodopivec, Miloš Budnar, Analiza tint z metodo PIXE. *Arhivi XXXV* (2002), št. 1, str. 263–264.

Jedert Vodopivec, Miloš Budnar, Primož Pelicon, Application of the PIXE method to organic objects. *Nucl. instrum. methods phys. res., B Beam interact. mater. atoms*. [Print ed.], 2005, vol. 239, str. 85–93.

Jedert Vodopivec, Vilma Krapež, Način konzerviranja rokopisa Cathastico de scrittura de S. Niccolò d'Oltra iz leta 1568, pisanega z železozalnim črnilom. *Varstvo spomenikov*, 1988, 30, str. 45–50.

THE PTUJ COPY OF GRATAE POSTERITATI: DAMAGES AND THE ANALYSIS OF COLOURING MATERIALS WITH THE USE OF THE PIXE METHOD

Summary

The sixteenth-century Europe was rich in printed book production. Books were often illustrated with prints, woodcuts, engravings and etchings, many of which were hand-coloured. Although the vast majority of dyes and pigments used to colour these illustrations do not cause damage to the writing or printing support, there are some exceptions such as the iron-gall and green copper pigments that cause chemical degradation (corrosion) of the support.

The paper presents the condition of a copy of Herberstein's *Gratae Posteritati*, (Vienna, 1560) currently held at the Ivan Potrč Library in Ptuj, and discusses the results of PIXE analysis of the colouring materials used on this copy.

The textblock consists of printed text and illustrations. The illustrations comprise two prints of the Herberstein family coat of arms, six etchings and one woodcut depicting the profiles of important European leaders of his time, six full-page woodcut portrait of Sigismund von Herberstein in ceremonial garments and two smaller woodcuts.

The textblock paper leaves show signs of mechanical damage typical of frequent use and at the upper margin of the whole text block, paper degradation due to its long exposure to high humidity. The majority of the hand-coloured prints show distinctive signs of paper corrosion due to iron-gall and copper pigments. The pigments and dyes used in these prints were analysed using the PIXE method which revealed the elemental composition of the colouring materials and confirmed the presence of iron and copper ions. The results also show some known pigments, i.e. cinnabar and minium for red, malachite or verdigris for green, gold dust for yellow and three sources of blue: azurite, an organic blue and a complex compound containing arsenic, cobalt iron and potassium. It seems that this last blue was made from iron-gall ink in combination with cobalt-bearing minerals. Iron-gall ink was also a component of the black and brown colour. While the Ptuj *Gratae Posteritati* is colourful and visually very appealing, from the conservation viewpoint, it presents a challenge and it is necessary to restrict access to this copy.

DAS PTUJ/PETTAU EXEMPLAR VON GRATAE POSTERITATI: SCHÄDEN UND ANALYSE DER FARBSTOFFE MIT DER PIXE METHODE

Zusammenfassung

Das 16. Jahrhundert war reich an gedruckter Buchproduktion. Die gedruckten Bücher waren oft mit graphischen Darstellungen illustriert, z.B. mit Holzschnitt, Ätzungen, Kupferstichen. Zahlreiche graphische Darstellungen sind auch handkoloriert mit Farbstoffen und Pigmenten. Obwohl die meisten von den damaligen Farbstoffen keine Schäden auf dem Schreibgrund verursachen, gibt es trotzdem Ausnahmen. Solche Farbstoffe, die den Zerfall vom Schreibgrund (Pergament oder Papier) verursachen, sind Eisentannin und grüne Kupferpigmente.

Im Artikel ist die Farbstoffanalyse des Exemplars von Herbersteins *Gratae Posteritati*, das 1560 in Wien gedruckt wurde und ist jetzt in der Ivan Potrč Bibliothek in Ptuj/Pettau aufbewahrt, vorgestellt.

Der Buchblock des Ptujer/Pettauer Exemplars ist aus zusammengesetzt aus gedrucktem Text und graphischen Darstellungen: zwei Abdrücke des Wappens der Familie Herberstein, sieben kolorierte Portraits in Medaillons, die wichtige europäische Herrscher jener Zeit darstellen, sechs kolorierte ganzseitliche Holschnitte mit der Abbildung von Siegmund Freiherr von Herberstein in zeremoniellen Bekleidung und zwei kleinere kolorierte Holschnitte.

Das Papier des Buchblocks zeigt starke mechanische Schäden auf, die das Resultat der häufigen Benutzung und des Papierzerfalls sind, sowie Flecken, die aufgrund der ständigen Feuchtigkeitsaussetzung entstanden sind. Die meisten kolorierten Graphiken zeigen auch den Papierzerfall wegen der korrosiven Wirkung der Farbstoffe aus Eisentannin und Kupfer. Die Farbstoffe, die in diesem Exemplar benutzt wurden, waren mit der Methode der Proton-induzierte Röntgenemission (Proton Induced X-ray Emission - PIXE) untersucht. Die Resultate ergaben den Elementenaufbau der Pigmente und bestätigten die Anwesenheit der Eisen- und Kupferione. Die Resultate zeigten auch die Anwesenheit anderer, in der Zeit bekannten Pigmente, z.B. Cinnabarit (Zinnober) und Minium für rot bemalte Flächen, Malachit und Verdigris für grüne Flächen, Gold für gelbe Färbungen und drei Arten von blau: Azurit, blauer Farbstoff organischer Herkunft und blauer Substanz, die Arsen, Kobalt, Eisen und Kalium enthält. Die Ergebnisse der Analyse zeigen darauf hin, dass die dritte Substanz sehr wahrscheinlich ein Gemisch aus Eisentannin-Farbstoff und Kobaltmineral ist. Das Ptujer/Pettauer Exemplar von Gratae Posteritati ist sehr farbig und deswegen visuell attraktiv, es verlangt aber aus konservatorischen und Restaurierungsgründen eine strengere Aufbewahrungsbedingungen und Benutzungseinschränkungen.