



ISSN 2080-1807

TORUŃSKIE STUDIA BIBLIOLOGICZNE

2016, nr 1 (16)

**Tomasz Kozielec, Elżbieta Jabłońska,  
Małgorzata Pronobis-Gajdzis, Jarosław Rogóż**

Instytut Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa

Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

e-mail: tk@umk.pl; jabela@umk.pl; pronoma@umk.pl; jrogaz@umk.pl

# Przegląd metod badań technologicznych zabytkowych kodeksów na przykładzie Codex Aureus Gnesnensis

DOI: <http://dx.doi.org/10.12775/TSB.2016.007>

**ABSTRAKT:** W 2012 r. Codex Aureus Gnesnensis, nazywany *Złotym kodeksem*, pochodzący z Archiwum Archidiecezjalnego w Gnieźnie (obiekt z syg. „BK Ms 1a”), został zbadany przez grupę pracowników naukowych z Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu. Kodeks został wykonany na pergaminie, bogato iluminowany, blok oprawiono w drewniane deski i skórę, a dekoracyjne elementy metalowe zostały dosztukowane do oprawy. Wszystkie główne rodzaje materiałów / substancji poddano badaniom: elementy metalowe, deski drewniane, skórę, pigmenty i spoiwa, pergamin, wytwory papiernicze, materiały tekstylne, materiały użyte do napraw. Nacisk położono również na badanie zniszczonych miejsc i produktów degradacji materiałów. Zastosowano różne metody badań w celu scharakteryzowania materiałów, z których składa się obiekt. Były to: A) metody nieinwazyjne: obserwacje w świetle VIS, rentgenografia (RTG), reflektografia w świetle UV, fluorescencja wzbudzona promieniami UV, reflektografia w bliskiej podczerwieni, fluorescencja rentgenowska (XRF), fourierowska spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni (FTIR-ATR), kolorowa podczerwień, pH wytworów papierniczych; B) mikroniszczące badania próbek: fluorescencja rentgenowska, badania obrazu próbek w mikroskopach optycznych (VIS, PL, UV), badania z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego ze spektrometrem rentgenowskim (SEM/EDX), fourierowska spektroskopia

absorpcyjna w podczerwieni, kolorowa podczerwień, chromatografia gazowa (GC), badanie temperatury skurczu włókien kolagenowych (MHT), identyfikacja włókien wytworów papierniczych i tekstylnych (obserwacja cech morfologicznych, odczynniki – Hezrzberga i Schweizera), wykrywanie ligniny w produktach papierniczych (floroglucyna), identyfikacja substancji organicznych (zmydlenie, test na hydroksyprolinę, ninhydryna, czerń sudanowa, zieleń malachitowa, czerń amidowa). Przeprowadzono także badania mikrobiologiczne (nieniszczące: ATP, identyfikacja owadów; mikroniszczące: obserwacje próbek mikroorganizmów pod mikroskopem optycznym). Badania pozwoliły na określenie czasu powstania wszystkich elementów kodeksu oraz przygotowanie programu prac konserwatorsko-restauratorskich i ich realizację.

**SŁOWA KLUCZOWE:** badania inwazyjne, badania nieinwazyjne, Codex Aureus Gnesnensis, Gniezno, iluminacje, pergamin, rękopis średniowieczny, Złoty kodeks.

## Wprowadzenie

Obecny szybki rozwój metod badawczych pozwala na prowadzenie coraz dokładniejszych analiz materiałów, z których wytworzone zostały zabytkowe kodeksy. W zależności od rodzaju obiektu i jego stanu zachowania wytyczane są różne cele badawcze. Przede wszystkim badania mogą pozwolić na określenie daty powstania obiektu lub jego poszczególnych elementów, jak również mogą być bardzo pomocne w określeniu proveniencji zabytku. Materiały używane do pisania, podłoża piśmienne, techniki introligatorskie i technologie miniatorskie zmieniały się w ciągu wieków<sup>1</sup>. W każdym materiale/substancji tworzącej zabytek ukryte są ważne informacje, które mogą stanowić cenny materiał w pracach badawczych historyka, chemika, fizyka, konserwatora dzieł sztuki oraz wielu innych specjalistów badających wyroby rąk ludzkich. Badania zabytków mają charakter interdyscyplinarny, łączą naukowców z bardzo wielu dziedzin. Współpraca naukowców pracujących w ramach różnych wydziałów UMK umożliwiła stworzenie takiego wielodyscyplinarnego

---

<sup>1</sup> Miało na to wpływ szereg czynników, takich jak np. cena materiałów oraz ich dostępność, łatwość użycia, zmieniające się tendencje w zdobnictwie, zamożność zleceńodawcy, mecenat oraz wiele innych.

zespołu badawczego. Badania konserwatorskie, a w tym identyfikacja materiałów, określenie techniki i badania stanu zachowania wszystkich elementów zabytku, wraz z analizą wartościującą, są podstawą realizacji projektów konserwatorskich o różnym obszarze działań; jest to już obecnie standard postępowania.

Cenny manuskrypt – *Evangelistarium, Codex Aureus Gnesnensis*, zwany także *Złotym kodeksem gnieźnieńskim*, datowany na XI w., przechowywany w zbiorach Archiwum Archidiecezjalnym w Gnieźnie (syg. BK Ms 1a), stał się w 2012 r. obiektem poddanym kompleksowym badaniom, których celem było rozpoznanie obiektu w zakresie techniki wykonania i stanu zachowania elementów, co warunkowało podjęcie właściwych decyzji podczas prac konserwatorskich. Od marca do października 2012 r. konserwatorzy z Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu w składzie: prof. Elżbieta Jabłońska i dr Małgorzata Pronobis-Gajdzis<sup>2</sup> oraz dr Alina Tomaszewska-Szewczyk<sup>3</sup> przeprowadzili prace konserwatorsko-restauratorskie *Złotego kodeksu*. Zanim jednak do nich przystąpiono, został powołany zespół badawczy. W jego skład wchodziłi specjaliści z różnych dziedzin. Za realizację poszczególnych zadań odpowiedzialne były następujące osoby:

- badania z zakresu historii sztuki: dr hab. Monika Jakubek-Raczkowska;
- badania liturgioznawcze: ks. dr Michał Sołomieniuk, dyrektor Archiwum Archidiecezjalnego w Gnieźnie;
- badania konstrukcji kodeksu i analiza wartościująca: dr Małgorzata Pronobis-Gajdzis;
- badania nieniszczące i fizykochemiczne warstw malarskich: dr hab. Jarosław Rogóż, dr Teresa Kurkiewicz, dr Paweł Szroeder, dr Katarzyna Krynicka-Szroeder, mgr Adam Cupa;
- badania elementów metalowych oprawy: dr Alina Tomaszewska-Szewczyk;
- badania fizykochemiczne pergaminu i materiałów introligatorских oprawy: dr Tomasz Kozielec, dr Grażyna Szczepańska, dr Grzegorz Trykowski;

---

<sup>2</sup> Przedmiotem prac był blok kodeksu oraz oprawa.

<sup>3</sup> Przedmiotem prac były elementy metalowe oprawy.



- badania mikrobiologiczne i etymologiczne: dr Joanna Karbowska-Berent, mgr Joanna Jarmiłko. Rzeczoznawcami byli dr Dorota Jutrzenka-Supryn oraz mgr Anna Czajka.

Większą część badań przeprowadzono *in situ*, ponieważ zabytek nie mógł być wywożony poza miejsce stałego przechowywania. Pobrano również próbki<sup>4</sup> do badań *ex situ*, które poddano analizom w laboratoriach badawczych w różnych zakładach na terenie Uniwersytetu Mikołaja Kopernika.

### **Krótką charakterystyka technologiczna tzw. *Złotego kodeksu gnieźnieńskiego***

Kodeks (il. 1–4) składa się z materiałów pierwotnych – tj. użytych do jego wykonania w XI w., do nich należą pergaminowe karty wraz ze znajdującą się na nich warstwą malarską i tekstową oraz materiałów wtórnych, które aplikowane były w ciągu wieków, należą do nich oprawa i jej elementy, a także materiały użyte do napraw kart bloku oraz oprawy.

Zarówno blok, wyklejka, jak i oprawa składają się z wielu elementów. Blok jest złożony z 111 kart pergaminowych<sup>5</sup> o wymiarach 32,6 x x 23,5 cm. Na końcu bloku dodano jedną kartę papierową z papieru dwudziestowiecznego, odgrywającą rolę tzw. *karty ochronnej*. Pergamin stanowi podłoże, na które naniesiono warstwę malarską licznych miniatur obramowanych bordiurami (il. 5a) oraz na którym napisano tekst perykop. Zawiera też dopiski, elementy napraw w postaci pergaminowych łątek i wzmocnień w miejscu łamania kart (wzmocnienia wykonano z jasnej skóry garbowanej w XX w.). Do malowania miniatur użyto różnych rodzajów pigmentów, takich jak: cynober, minia, żywiczian miedzi, zieleń malachitowa, ultramaryna, czerwień żelazowa, biel ołowiowa, kreda, czerń węglowa, biel cynkowa<sup>6</sup> oraz – niestety – grynszpan<sup>7</sup>. Jest

---

<sup>4</sup> Próbki pobierano z miejsc naturalnych wad materiałów oraz z miejsc zniszczonych.

<sup>5</sup> Świadczy to o użyciu skór pochodzących z bardzo wielu zwierząt. Najkorzystniej było pozyskiwać skóry ze starszych cieląt ze względu na większą powierzchnię skór.

<sup>6</sup> Biel cynkowa jest typowym XIX-wiecznym pigmentem – zaczęto go wytwarzać od 1845 r.

<sup>7</sup> Alternatywne nazwy to: „zieleń hiszpańska”, „miedzianka”, „śniedź”.

to pigment dobrze znany konserwatorom z powodu pięknej, specyficznej barwy oraz ...destruktywnego wpływu na materiały. W tym przypadku pigment ten przyczynił się do powstania lokalnie występujących, ale znacznych zniszczeń podłoża pergaminowego na wielu kartach. Na szczególną uwagę zasługuje użycie do złocen sproszonego mosiądzu (tj. stopu miedzi i mosiądzu), a nie złota. To duże odkrycie dokonane w ramach niniejszych badań nie umniejsza jednak wielkiej wartości kodeksu określanego mianem *złoty*, ponieważ mosiądz był traktowany również jako szlachetna substancja iluminatorska<sup>8</sup>. Do zdobień użyto także innego metalu – sproszonego srebra. W opracowaniu kodeksu zidentyfikowano spoiwa uzyskane z gumy arabskiej, białka jajka oraz żółtka jajka. Składki zszyto nicią lniano-konopną na cztery sznurkowe zwięzy, oprócz nich zastosowano siedem tzw. *związków fałszywych*, które dokleiono od wewnątrz do skórzanego obleczenia grzbietu oprawy (skóra może pochodzić z XVII/XVIII w.). Do grzbietu dokleiono także biało-niebieskie kapitałki (wytwarzane maszynowo – XX w.). Grzbiet bloku został nieznacznie wyokrąglony. Oprawa pierwotna się nie zachowała. Obecna powstała w XVI w. (1552–1575? r.), najprawdopodobniej w warsztacie Erazma Kamyna (ok. 1526–1585 r.) – znakomitego poznańskiego złotnika<sup>9</sup>. Metalowe aplikacje wykonano ze stopu srebra z miedzią w różnych technikach zdobniczych. Niektóre srebrne elementy pokryto złoceniami wykonanymi z amalgamatu złota. Tłem dla elementów złotych oprawy jest czerwony maroquin, w kompartymencie zdobiony złocnymi tłoczeniami. Obleczenie księgi pochodzi z XVIII w., kiedy to doszło do kolejnej ingerencji w kodeks, polegającej na jego przeoprawieniu i wykonaniu napraw. Z całą pewnością obcięto wówczas także krawędzie bloku i pozłociono je. XVI-wieczne ozdobne elementy metalowe oprawy wówczas restytuowano. Zamontowano je jednak niestarannie, z powodu zmniejszenia powstałego w wyniku obciążenia wymiarów księgi nachodzą one na siebie, powodując wzajemne uszkodzenia, zostały także w trakcie przybijania mocno rozklepane. Działania naprawcze w bloku polegały na wzmocnieniu osłabionych przez miedziankę miejsc poprzez naklejenie na

---

<sup>8</sup> Mosiądzu użyto również do zdobienia tzw. Kodeksu wyszehradzkiego, pochodzącego również z XI w., przechowywanego obecnie w Bibliotece Narodowej w Pradze.

<sup>9</sup> J. Kłysz-Hackbarth, *Wzory ornamentalne Erazma Kamyna – złotnika poznańskiego z XVI wieku*, Warszawa 2014, s. 149.

pęknięcia i ubytki pergaminowego podłoża, pasków pergaminu. Oprawa kodeksu pod względem konstrukcyjnym należy do typu opraw tzw. *nieorganicznych*, ze zwartym grzbietem i przegubem. Końcówki sznurkowych zwieżów przyklejono do dębowych okładzin.

Kodeks zawiera ponadto elementy dodane jeszcze w późniejszych wiekach, są to m.in.: wyklejki z czerwonej bawełnianej tkaniny aksamitnej (XIX w.), arkusz papieru czerpanego produkowanego na sicie żeberkowym<sup>10</sup>, XX-wieczne wytwory papiernicze oraz łatki naprawcze ze skóry garbowanej solami chromu, a także falce z tkaniny wiskozowej.

## Badania struktury kodeksu

Analiza struktury konstrukcji kodeksu była pierwszym i podstawowym rodzajem przeprowadzonego badania technologicznego. Wnikliwy ogląd pozwolił na rozeznanie budowy bloku (liczba i układ składek), techniki montażu, struktury oprawy. Oczywiście nie wszystkie elementy konstrukcyjne dawały się rozpoznać od razu. Luki w wiedzy mogły być uzupełnione dopiero podczas prowadzonych prac konserwatorsko-restauratorskich, gdy rozpoczęto demontaż oprawy od bloku kodeksu.

## Badania pergaminu

Pergamin – podstawowe podłoże pisarskie stosowane w średniowieczu, wykorzystane na potrzeby powstania kodeksu – został zbadany pod kątem określenia właściwości strukturalno-wymiarowych, chemicznych oraz stopnia degradacji miejsc zniszczonych. Badania rozpoczęto od metod najprostszych – oceny organoleptycznej oraz obserwacji pod mikroskopem stereoskopowym przy różnym kącie oświetlenia. Strukturę tego materiału scharakteryzowano, dokonując obserwacji wyglądu jego powierzchni (światło odbite) oraz przezrocza kart (światło przechodzące). Zwrócono uwagę na występowanie naturalnych wad materiału, na ślady nadane pergaminowemu podłożu podczas opracowania powierzchni

---

<sup>10</sup> Datowanie trudne do ustalenia. Sita żeberkowe stosowano przez wiele wieków w papiernictwie od XIII w. do 1. poł. XX w.



w czasie jego wyprawy, a także powstałe na etapie przygotowania go jako podłoża malarskiego i pisarskiego. Zmierzono grubość i wymiary kart. Pewien problem stworzyło określenie rodzaju zwierzęcia, z którego pozyskano skórę do wyprawy. Analizy tej dokonuje się na podstawie obserwacji charakterystycznego układu mieszków włosowych na powierzchni pergaminu. Ponieważ pergamin był szlifowany obustronnie (jest to jeden z elementów wyprawy – etap wykańczania), tylko w kilku miejscach zachowały się ślady mogące wskazywać na ich rozmieszczenie. Miejsca te sfotografowano w niewielkich powiększeniach oraz przy użyciu oświetlenia bocznego, a następnie poddano analizom<sup>11</sup>. Miejsca zniszczone<sup>12</sup> porównano z miejscami niezniszczonymi pod mikroskopem optycznym (powiększenia do 1000 x) w świetle widzialnym (VIS) oraz spolaryzowanym (PL). Do badań użyto również skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM), który umożliwił bardzo dokładną obserwację struktury próbek. Stan zachowania włókien kolagenowych zbadano na podstawie analizy mikropróbek tzw. metodą MHT (ang. Micro Hot Table). Metoda ta polega na oznaczeniu temperatury skurczu włókien, które są stopniowo podgrzewane aż do momentu zaobserwowania charakterystycznych zmian strukturalnych<sup>13</sup>. Mikroskopowy wygląd włókien kolagenowych porównano z wzorcami różnych typów zniszczeń włókien według klasyfikacji René Larsena<sup>14</sup>. Badanie to jest niezwykle istotne dla oceny stanu zachowania pergaminu i skóry, wskazuje jednoznacznie na stopień ich degradacji. W badanym obiekcie włókna pobrane z miejsc pokrytych grynszpanem w wodzie znacznie pęczniały, temperatura skurczu była niska i wynosiła ok. 32°C, w wyniku dalszego ogrzewania zaczynały się rozpuszczać, aż do całkowitego rozpuszczenia. Taki wynik reakcji ma bezpośrednie przełożenie na wybór metody konserwacji. W tym przypadku wprowadzany środek wzmacniający/impregnujący nie

---

<sup>11</sup> Wyniki analiz wskazały, że jest to najprawdopodobniej skóra cielęca. Ten rodzaj skóry był najczęściej używany w do wyrobu kart pergaminowych.

<sup>12</sup> Głównym rodzajem zniszczeń jest osłabienie pergaminu oraz wżery spowodowane obecnością miedzianki.

<sup>13</sup> Notowano pojawienie tzw. interwału „C” – czyli głównego skurczu włókien kolagenowych.

<sup>14</sup> R. Larsen, *Introduction to damage and damage assessment of parchment*, [w:] *Improved damage assesment of parchment. IDAP. Assesment, data collection and sharing of knowledge*, ed. by R. Larsen, Luxemburg 2007, s. 19.

mógł mieć temperatury równej lub wyższej niż oznaczona temperatura skurczu.

Skład chemiczny podłoża zbadano pod mikroskopem optycznym na mikropróbkach, na których przeprowadzono reakcje chemiczne. Do badań składu pierwiastkowego próbek bardzo pomocny okazał się mikroskop elektronowy sprzężony z detektorami pierwiastków (SEM/EDX<sup>15</sup>). Metoda ta jest traktowana jako metoda półilościowa i pozwala nie tylko na wykrycie pierwiastków, ale także na stworzenie mapy ich rozmieszczenia w próbce. Migracja grynszpanu w głąb struktury pergaminu została udokumentowana na przekrojach z wykorzystaniem detektora EDX, ale również obserwacji przekrojów w świetle UV w mikroskopie fluorescencyjnym (CETI).

## Badania warstw malarskich

Badania przeprowadzono w dwóch etapach. W pierwszej kolejności wykonano badania nieniszczące – nieinwazyjne. Pozwoliły one na uzyskanie wstępnych informacji o zastosowanych materiałach i technice wykonania okładzin oraz kart kodeksu bez ingerowania w ich substancję zabytkową.

Badania nieniszczące polegały na rejestrowaniu i analizie obrazów uzyskanych w różnych pasmach promieniowania elektromagnetycznego. Począwszy od fal najkrótszych, były to: obrazy rentgenowskie (fale o długości do kilku Å), obrazy reflektografii w ultrafiolecie (fale elektromagnetyczne o długościach od 300 do 400 nm), fotografia w świetle widzialnym (od 400 do 700 nm) oraz obrazy reflektografii w podczerwieni (od 700 do 1500 nm).

Obrazowanie rentgenograficzne zastosowano do badania struktury drewna okładziny w celu określenia intensywności pęknięcia drewnianej okładziny. Na obrazach reflektografii w ultrafiolecie (il. 5b) uwidoczniły się zewnętrzne warstwy badanych kart, ponieważ promieniowanie ultrafioletowe wnika na mniejszą głębokość niż światło widzialne. Dzięki

---

<sup>15</sup> G. Trykowski, G. Szczepańska, *Skaningowy mikroskop elektronowy – SEM/EDX* [online]. Wydział Chemii UMK [dostęp 31 maja 2016], Dostępny w World Wide Web: <http://www.chem.umk.pl/pages-pl/files/PAI/sem-fib.html>.



temu bardziej wyraźne były detale kompozycji w partiach gorzej zachowanych warstw malarskich miniatur.

Oprócz reflektografii w ultrafiolecie rejestrowano również obrazy fluorescencji powierzchni kart wywoływanej promieniowaniem ultrafioletowym (fluorescencja wzbudzana promieniami UV – il. 5c). Kolor i natężenie wywołanej fluorescencji zależą od składu chemicznego wierzchnich warstw badanych kart. Zarówno na obrazach reflektografii, jak też fluorescencji uwidoczniły się retusze warstwy malarskiej. Wykonano również standardowe fotografie w świetle widzialnym (VIS). Stanowiły one odniesienie dla wszystkich obrazów uzyskanych w różnych pasmach promieniowania elektromagnetycznego. Wykonane makro- i mikrofotografie były pomocne w określeniu techniki wykonania detali, określenia kolejności nakładanych warstw, struktury pigmentów wyglądu badanych materiałów. Analizy obrazów reflektografii w podczerwieni wykorzystywane były do określenia miejsc, w których zastosowane były farby zawierające pigmenty silnie absorbujące podczerwień. Zastosowano również technikę obrazowania w tzw. *kolorowej podczerwieni* (il. 5d), która stanowi kombinację barwnej fotografii w świetle widzialnym z reflektografią w podczerwieni. W technice tej obraz rejestrowany jest w trzech składowych: zieleni (kanał „G” – Green), czerwieni (kanał „R” – Red) i podczerwieni (kanał „IR” – Infrared). Za pomocą obróbki cyfrowej kanał „G” zamieniany jest na niebieski, kanał „R” na zieleń, a kanał „IR” na czerwień i otrzymujemy składową kanałów IRRG. Dwa pigmenty o tej samej barwie, z których jeden absorbuje, a drugi odbija światło podczerwone, w technice kolorowej podczerwieni mają różne zabarwienie. Dlatego technikę tę często określa się jako technikę tzw. *fałszywych kolorów*<sup>16</sup>. W wykonywanych badaniach pozwoliła ona na wyciągnięcie wstępnych wniosków z identyfikacji pigmentów. Za pomocą tej techniki rejestrowano obrazy z całych kart kodeksu, makrofotografie fragmentów powierzchni oraz mikrofotografie przekrojów poprzecznych pobranych próbek zatopionych w żywicy akrylowej. Dużą zaletą powyżej opisanych technik nieniszczących była możliwość uzyskania obrazów z całych kart.

Drugi etap badań miał na celu potwierdzenie metodami inwazyjnymi wyników badań w promieniowaniu rentgenowskim, UV i podczerwieni.

---

<sup>16</sup> J. Rogóż, *Zastosowanie technik nieniszczących w badaniach konserwatorskich malowideł ściennych*, Toruń 2009, s. 37–41.

Na podstawie analiz badań nieniszczących wybrano miejsca pobrania próbek. Próbki pobierano zarówno z obszarów, co do których składu chemicznego nie było wątpliwości, jak również z takich miejsc, w których wyniki badań nieniszczących były niejednoznaczne. Z pobranych próbek wykonywano przekroje stratygraficzne (próbki zalano w żywicy akrylowej), z których wykonywano mikrofotografie w świetle VIS oraz kolorowej podczerwieni. Związki organiczne występujące w przekrojach poprzecznych badano za pomocą testów mikrochemicznych (reakcje zmydlania, wybarwienie: w czerni amidowej, zieleni malachitowej oraz czerni sudanowej). Z kolei na innych próbkach pobranych z warstw malarskich i złocień wykonywano rozmaży wodne oraz, w dalszej kolejności, reakcje mikrochemiczne. Analizy obrazów przekrojów oraz reakcje mikrochemiczne zostały uzupełnione o wyniki analiz obrazów powierzchni uzyskanych spod mikroskopu spektroskopowego.

Skład pierwiastkowy badanych warstw ustalany był na podstawie otrzymanych widm fluorescencji rentgenowskiej (XRF). Natomiast do określenia składu chemicznego pobranych próbek wykorzystywano fourierowską spektroskopię absorpcyjną w podczerwieni (FTIR z przystawką ATR) oraz chromatografię gazową (GC – urządzenie z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym FID). Te dwie ostatnie analizy były bardzo przydatnymi narzędziami w badaniach spoiw.

W badaniach pierwiastków wykorzystano również metodę SEM/EDX. Znalazła ona szczególne zastosowanie w badaniach przekrojów próbek.

## **Badania materiałów introligatorskich oprawy i bloku książki**

Przeprowadzono także badania materiałów introligatorskich użytych do wykonania bloku i oprawy oraz materiałów zastosowanych do naprawy kart pergaminowych i oprawy kodeksu. Celem badań była identyfikacja materiałów, a także wykonanie pomiarów umożliwiających ich stan zachowania.

Garbniki roślinne w skórze oprawy wykryto w reakcji mikroskopowej z chlorkiem żelaza. Skład pierwiastkowy próbek skór określono metodą SEM/EDX. Identyfikację rodzaju drewna przeprowadzono na pod-

stawie mikroskopowych badań anatomii cienkich przekrojów próbek<sup>17</sup>. W zdemontowanej drewnianej tylnej okładzinie od strony wewnętrznej znajdowały się korytarze po żerowaniu owadów, które wypełnione były czarnym kitem. Przeprowadzono badania organoleptyczne pobranych próbek kitu oraz badania FTIR<sup>18</sup>.

Identyfikacji rodzajów włókien w tkaninach, niciach oraz wytworach papierniczych dokonano na podstawie obserwacji budowy morfologicznej<sup>19</sup> pod mikroskopem, w świetle VIS oraz w świetle spolaryzowanym (PL). W badaniach zastosowano odczynnik Herzberga (służący do wybarwiania próbek w zależności od rodzaju włókna i stopnia przetworzenia chemicznego)<sup>20</sup> oraz odczynnik Schweizera (rozpuszczający włókna w zależności od zawartości celulozy). Na próbce pobranej z tektury oraz tylnej wyklejki wykonano reakcje z floroglucyną na obecność ligniny<sup>21</sup>. Przy użyciu elektrody stykowej zbadano pH tektur oraz bibuły przekładkowej<sup>22</sup>.

W grupie badanych materiałów włóknistych znalazł się m.in. jedwab wiskozowy. Dla jego identyfikacji wykorzystano test palności oraz badania mikroskopowe<sup>23</sup>. Przy identyfikacji zwrócono szczególną uwagę na wygląd włókien, w tym ich specyficzny kształt w przekroju<sup>24</sup>.

---

<sup>17</sup> W. Kokociński, *Anatomia drewna*, Poznań 2005, s. 114.

<sup>18</sup> Spektrometr FT-IR Spectrum 2000 firmy Perkin-Elmer. Badania w zakresie średniej podczerwieni (MIR), zakres: 4000–200 cm, próbki badano w pastylkach z KBr.

<sup>19</sup> Korzystano ze wzorca: M. Sisko, I. Pfäffli, *Fiber Atlas. Identification of Papermaking Fibers*, Berlin–Heidelberg–New York 1995.

<sup>20</sup> Tabela wybarwień wg: *PN-P-50116-03 Papier, tektura i masy włókniste – Oznaczenie składu włóknistego – Część 3: Próba wybarwiania odczynnikami Herzberga*, Warszawa 1992.

<sup>21</sup> S. Jakucewicz, H. Czichon, H. Dudziak, *Ćwiczenia laboratoryjne z materiałoznawstwa poligraficznego*, Warszawa 2001, s. 39–40.

<sup>22</sup> Na badany wytwór papierniczy наносzono 1 kroplę wody dejonizowaną o przewodności właściwej <0,1 mS/m. Pod miejsce badane podkładano plastikową podkładkę wykonaną z HDPE. Pomiaru pH dokonano po upływie min. 4 minut od momentu zadania wody, w temp. 25°C.

<sup>23</sup> Jedwab wiskozowy (sztuczny jedwab) otrzymywany jest z celulozy drzewnej drogą chemiczną. Wiskozę zaczęto wytwarzać komercyjnie z początkiem XX w. Zob. T. Shaikh, S. Chaudhari, A. Varma, *Viscose Rayon: A Legendary Development in the Man-made Textile*, „International Journal of Engineering Research and Applications” 2012, Vol. 2, No. 5, s. 675.

<sup>24</sup> H. M. Fletcher, *Synthetic Fibers and Textiles*, Topeka 1942, s. 13, fig. 8.

Kleje introligatorskie zbadano, wykonując na próbkach reakcje mikrochemiczne z odczynnikami:  $J_2$  w KJ – tzw. *płyn Lugola* (reakcja na wykrycie klejów skrobiowych), z ninhydryną (reakcja ogólna na wykrycie klejów pochodzenia białkowego), test na hydroksyprolinę (reakcja na identyfikację klejów glutynowych)<sup>25</sup> oraz reakcje na wykrycie poliocytanu winylu (wybarwianie mikroskopowe płynem Lugola, obserwacje mikroskopowe w świetle spolaryzowanym, badanie rozpuszczalności z acetonem i wodą)<sup>26</sup>.

## Badania elementów metalowych oprawy

Wykonano badania metalowych elementów oprawy w technice nieniszczącej, stosując rentgenowską analizę fluorescencyjną (XRF)<sup>27</sup>. Dzięki tym badaniom określono procentowy skład ilościowy i jakościowy stopów. Bardzo pomocne były zdjęcia wykonane pod mikroskopem stereoskopowym. Pozwoliły one na zidentyfikowanie poszczególnych rodzajów technik zdobniczych, zaobserwowanie wykonanych wcześniej napraw, różnego rodzaju zniszczeń, w tym m.in. korozję chemiczną elementów. Również obserwacje we fluorescencji wzbudzonej promieniami UV znacząco poszerzyły wiedzę na temat zniszczeń.

## Badania mikrobiologiczne

Kodeks zbadano pod kątem występowania drobnoustrojów oraz owadów. Na podstawie wyglądu struktury otworów wylotowych i korytarzy powstałych w wyniku żerowania larw owadów (zniszczenia te występowały tylko w kilku miejscach) określono rodzaje żerujących w przeszłości owadów. Obecność mikroorganizmów zbadano, wykonując pomiary

---

<sup>25</sup> Zastosowano metodykę wg: E. Mirowska, M. Poksińska, I. Wiśniewska, *Identyfikacja podobraz i spoiw malarskich w zabytkowych dziełach sztuki*, Toruń 1992, s. 203–204.

<sup>26</sup> N. Petronella, *A preliminary investigation into the identification of adhesives on archaeological pottery*, „AICCM Bulletin” 2006, Vol. 30, No. 1, s. 30.

<sup>27</sup> Do badań użyto przenośnego urządzenia przygotowanego specjalnie do badań metali i ich stopów serii Delta DS-2000 Innov-X System.

ATP<sup>28</sup> w 13 wybranych miejscach, które uznano za kluczowe dla stanu zachowania kodeksu lub wskazujące na możliwość występowania mikroorganizmów. Poziom ATP w próbkach zbadano bioluminometrem HY-LiTE firmy Merck. Pobrano również niewielkie próbki z powierzchni do badań mikroskopowych. Materiał badawczy pozyskiwano na niewielkie kawałki transparentnej taśmy scotch. Pod mikroskopem optycznym dokonano orientacyjnej oceny liczebności mikroorganizmów obecnych w próbkach oraz próby ich identyfikacji.

## Podsumowanie

Wykonanie kompleksowych badań *Codex Aureus Gnesnensis* było możliwe jedynie w wielodyscyplinarnym zespole. Zastosowane różnorodne techniki badawcze umożliwiły przeprowadzenie badań komplementarnych, wzajemnie się uzupełniających i zapewniających o prawidłowości wyciągniętych wniosków. Efektem badań są wyniki zawarte w dokumentacji przechowywanej w Archiwum Archidiecezjalnym w Gnieźnie<sup>29</sup>. Badania pozwoliły na szczegółową charakterystykę technologiczną obiektu, określenie materiałów powstałych pierwotnie oraz materiałów dodanych w późniejszych wiekach. Na podstawie uzyskanych rezultatów badań możliwe było przygotowanie szczegółowego programu prac konserwatorsko-restauratorskich oraz rekomendowanie bezpiecznej formy przechowywania oraz ustalenie właściwych warunków przechowywania i korzystania z kodeksu.

Metody badań zabytkowych kodeksów ciągle są udoskonalane, ciągle powstają nowe techniki badawcze. W 2012 r. niestety nie udało się zespołowi badawczemu skorzystać z unikatowego narzędzia, jakim jest skaner XRF umożliwiający uzyskanie map rozmieszczenia pierwiastków

---

<sup>28</sup> ATP (adenozyno-5-trifosforan) – związek magazynujący i dostarczający energię do większości procesów życiowych zachodzących w organizmach. ATP występuje we wszystkich żywych komórkach roślinnych, zwierzęcych oraz w mikroorganizmach. Po ich zamarcu szybko ulega autolizie. Wysokość uzyskanego wyniku świadczy o żywotności i pośrednio o ilości drobnoustrojów na zbadanej powierzchni.

<sup>29</sup> J. Rogóż i in., *Dokumentacja badań konserwatorskich Ewangelistara Gnieźnieńskiego Codex Aureus Gnesnensis (sygn. BK MS1a)*, Toruń 2012 [komputeropis]. Wyniki prac będą przedmiotem obszernej monografii na ten temat.

w obiektach dużego formatu. Dopiero rok po zakończeniu badań kodeksu urządzenie to wzbogaciło grupę sprzętów badawczych dostępnych na terenie Uniwersytetu Mikołaja Kopernika. Od kilku lat prowadzimy na nim badania zabytków sztuki na podłożach papierowych i pergaminowych we współpracy z prof. dr. hab. P. Targowskim. Skanerem były badane także zabytkowe księgi i rękopisy<sup>30</sup>. Wyniki prac ciągle poszerzają naszą wiedzę w zakresie ich techniki i technologii oraz w zakresie oceny i charakterystyki zniszczeń zabytków.

Należy zaznaczyć, że rozwój w ostatnim czasie technik badawczych niezwykle ułatwia konserwatorom dotarcie do „prawdy obiektu”, nie jest jednak jedynym gwarantem pozyskania o nim pełnej wiedzy. Interpretacja otrzymanych wyników w ogromnej mierze zależy bowiem od doświadczenia i wiedzy specjalisty oraz jego otwarcia na współpracę z pozostałymi członkami interdyscyplinarnego zespołu. Dla wyników badań decydujące są również miejsca pobrania próbek. Każda z technik ma ponadto ograniczenia, o czym należy wiedzieć i umieć wykorzystać owo szerokie spektrum technik badawczych dla zdobycia wiedzy o technice, technologii i stanie zachowania badanego artefaktu.



Ilustracja 1. Oprawa *Złotego kodeksu* od strony krawędzi przedniej bloku

Źródło: fot. Małgorzata Pronobis-Gajdzis.

---

<sup>30</sup> P. Targowski, M. Pronobis-Gajdzis, A. Surmak, M. Iwanicka, E. A. Kaszewska, M. Sylwestrzak, *The application of macro-X-ray fluorescence and optical coherence tomography for examination of parchment manuscripts*, "Studies in Conservation" [online] 2015, Vol. 60, Issue S1, pp. S167–S177 [dostęp 31 maja 2016]. Dostępny w World Wide Web: <http://www.maneyonline.com/doi/full/10.1179/0039363015Z.000000000221>.





Ilustracja 2. Oprawa *Złotego kodeksu* od strony grzbietu

Źródło: fot. Małgorzata Pronobis-Gajdzis.



Ilustracja 3.  
Oprawa *Złotego kodeksu* –  
przód oprawy

Źródło:  
fot. Małgorzata  
Pronobis-  
Gajdzis.



Ilustracja 4. Oprawa *Złotego kodeksu* – tył oprawy

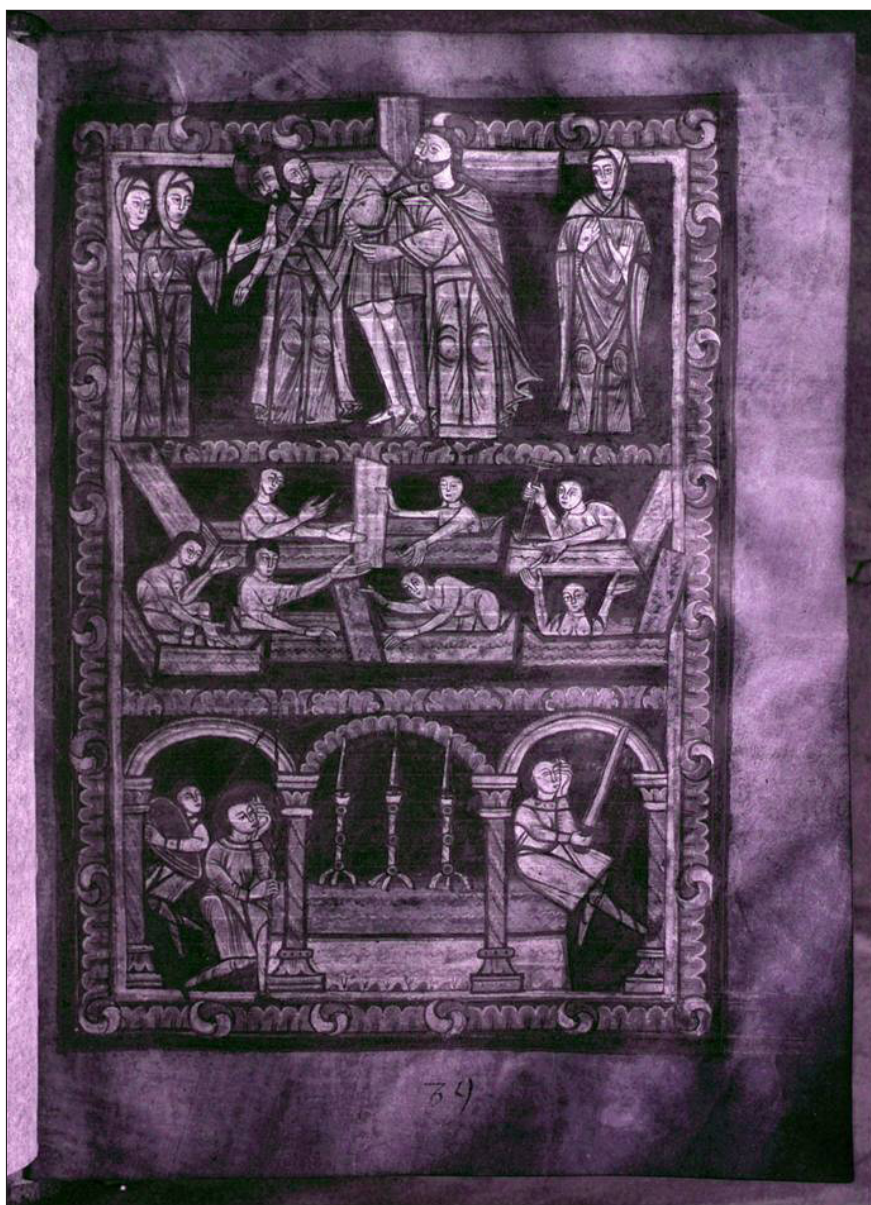
Źródło: fot. Małgorzata Pronobis-Gajdzis.





Ilustracja 5a. Jedna z kart *Złotego kodeksu* – obraz uzyskany w świetle widzialnym (VIS)

Źródło: fot. Adam Cupa.



Ilustracja 5b. Jedna z kart *Złotego kodeksu* – obraz uzyskany techniką refleksjografii w świetle ultrafioletowym.

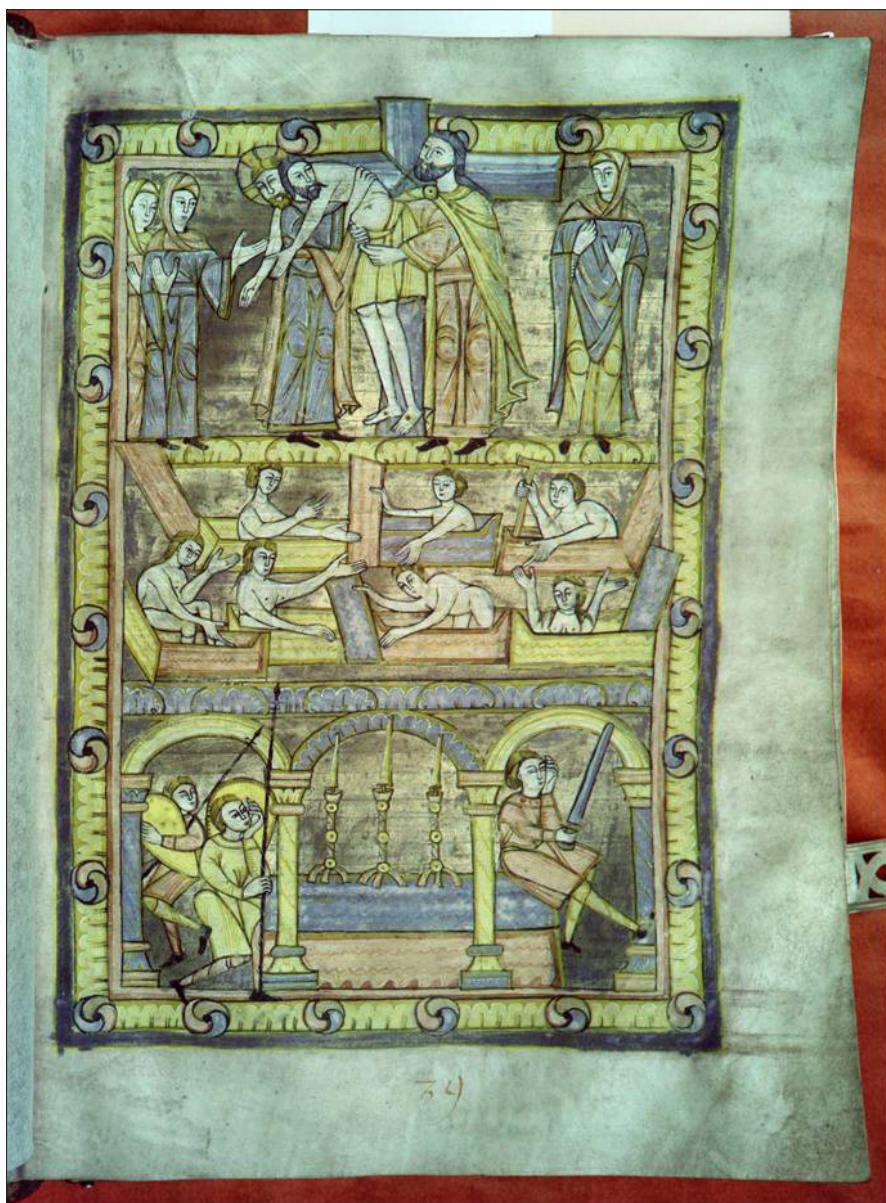
Źródło: fot. Adam Cupa.





Ilustracja 5c. Jedna z kart *Złotego kodeksu* – obraz uzyskany w technice fluorescencji wzbudzonej promieniami UV

Źródło: fot. Adam Cupa.



Ilustracja 5d. Jedna z kart *Złotego kodeksu* – obraz uzyskany w technice kolorowej podczerwieni

Źródło: fot. Adam Cupa.

## Bibliografia

- Fletcher Hazel M., *Synthetic Fibers and Textiles*, Topeka 1942.
- Jakucewicz Stefan, Czichon Herbert, Dudziak Henryk, *Ćwiczenia laboratoryjne z materiałoznawstwa poligraficznego*, Warszawa 2001.
- Kłysz-Hackbarth Joanna, *Wzory ornamentalne Erazma Kamyna – złotnika polskiego z XVI wieku*, Warszawa 2014.
- Kokociński Wojciech, *Anatomia drewna*, Poznań 2005.
- Larsen René, *Introduction to damage and damage assessment of parchment*, [w:] *Improved damage assesment of parchment. IDAP. Assesment, data collection and sharing of knowledge*, ed. by René Larsena, Luxemburg 2007 (Research Report No. 18), s. 17–22.
- Petronella Nel, *A preliminary investigation into the identification of adhesives on archaeological pottery*, „AICCM Bulletin” 2006, Vol. 30, No. 1, s. 27–37.
- Mirowska Elżbieta, Poksińska Maria, Wiśniewska Irena, *Identyfikacja podobraz i spoiw malarskich w zabytkowych dziełach sztuki*, Toruń 1992.
- PN-P-50116-03. *Papier, tektura i masy włókniste – Oznaczanie składu włóknistego – Część 3: Próba wybarwiania odczynnikami Herzberga*, Warszawa 1992.
- Rogóż Jarosław, Karbowska-Berent Joanna, Kozielec Tomasz, Szewczyk Alina, Kurkiewicz Teresa, Szroeder Paweł, Cupa Adam, Jarmiłko Joanna, Krynicka-Szroeder Katarzyna, Trykowski Grzegorz, Szczepańska Grażyna, *Dokumentacja badań konserwatorskich Ewangeliarza Gnieźnieńskiego Codex Aureus Gnesnensis (sygn. BK MS1a)*, Toruń 2012 [komputeropis].
- Sisko Marija, Pfäffli Ilvessalo, *Fiber Atlas. Identification of Papermaking Fibers*, Berlin–Heidelberg–New York 1995.
- Shaikh Tasnim, Chaudhari Satyajeet, Varma Alpa, *Viscose Rayon: A Legendary Development in the Manmade Textile*, „International Journal of Engineering Research and Applications” 2012, Vol. 2, No. 5, s. 675–680.
- Trykowski Grzegorz, Szczepańska Grażyna, *Skaningowy mikroskop elektronowy – SEM/EDX* [online]. Wydział Chemii UMK [dostęp 31 maja 2016], Dostępny w World Wide Web: <http://www.chem.umk.pl/pages-pl/files/PAI/sem-fib.html>.

## **A Review of Investigation Methods of Ancient Codices by the Example of the Codex Aureus Gnesnensis**

**ABSTRACT:** In 2012 Codex Aureus Gnesnensis called the „Gold codex” from the Archdiocesan Archive of Gniezno (item „BK Ms 1a”) was investigated by scientific workers from the Nicolaus Copernicus University in Toruń. The codex was made on parchment, richly illuminated, block covered with wooden boards and leather, and decorative silver elements were set to the cover. All basic elements and substances of the object were investigated: metal elements, wooden boards, leather, pigments and binders, parchment, paper products, textile materials, materials used for reparation. Attempts were also put on investigation of degradation products of materials and decayed areas. Several methods applied to characterise materials the object consists of. They were as follows: A) non-invasive methods: observation in Vis light, radiography (RTG), reflectography in the UV light, UV induced fluorescence, NIR reflectography, X-ray fluorescence, FTIR spectroscopy, False IR analysis, pH measure of paper products, B) microdestructive analyses on samples: X-ray fluorescence, observation of morphological features under optical microscopes (VIS, PL, UV), SEM with energy dispersive X-ray spectrometer (EDX), FTIR spectroscopy, False IR analysis, gas chromatography, collagen shrinkage temperature (MHT), fiber identification of paper products and textiles (morphological features, Herzberg stain, Schweizer reagent), lignin detection in paper products (phloroglucin), microchemical identification of organic substances (saponification test, hydroxyroline test, ninhydrin, sudan black, malachite green, amido black). Also the microbiological investigations were performed (nondestructive: ATP, insects identification; microdestructive: observation of sampled microorganisms under optical microscope). Results of investigations allowed dating of parts of the codex as well as realisation of the conservation-restoration project.

**KEYWORDS:** Codex Aureus Gnesnensis, Gold codex, illuminations, investigation methods, medieval manuscript, noninvasive and invasive methods, parchment.

