Aleksandra Ćwikowska
Nice Letter Studio

Historyczne atramenty żelazowo-galusowe – problematyka konserwacji wżerów atramentowych

Niemal w każdej większej europejskiej kolekcji obejmującej zabytki piśmiennicze lub rysunkowe na podłożu papierowym czy pergaminowym znajdują się obiekty wykonane z użyciem atramentów żelazowo-galusowych. Atramenty te należały do najważniejszych mediów pisarskich i rysunkowych w Europie od średniowiecza do początku XX wieku[1]. Ze względu na skalę ich historycznego zastosowania istotne znaczenie mają zagadnienia związane z ich konserwacją.

W pracy konserwatora-restauratora starych druków i grafiki często pojawia się konieczność oceny obiektów zapisanych atramentem żelazowo-galusowym oraz zniszczeń, które może on powodować, w tym korozji atramentowej i powstawania wżerów. Temat ten od wielu lat podejmują badacze, a wnioski dotyczące mechanizmów degradacji i metod konserwacji są stale uzupełniane oraz weryfikowane. Niniejszy artykuł stanowi próbę uporządkowania wiedzy na temat składu i właściwości atramentów żelazowo-galusowych, metod ich badania oraz stosowanych zabiegów konserwatorsko-restauratorskich, ze szczególnym uwzględnieniem korozji atramentowej i wżerów atramentowych.

Stosowana terminologia

Etymologia słowa „atrament" (łac. *atramentum*) prawdopodobnie wiąże się z łacińskim przymiotnikiem *ater*, oznaczającym „czarny". Nazwa ta odnosiła się do cieczy pisarskich, które najczęściej miały barwę czarną lub zbliżoną do czarnej. W polszczyźnie historycznej funkcjonowało również określenie „inkaust", wywodzone z łacińskiego *encaustum* i wiązane z podgrzewaniem lub warzeniem cieczy podczas przygotowywania atramentu. Etymologię tę należy traktować ostrożnie, ponieważ historia terminu jest złożona i wymaga oparcia w źródłach leksykograficznych[2].

W języku potocznym określenia „tusz" i „atrament" bywają stosowane zamiennie, jednak w opisie technologicznym warto je rozróżniać. Tusze pigmentowe zawierają cząstki pigmentu rozproszone w ciekłym ośrodku i utrzymywane w nim dzięki spoiwu lub innym dodatkom. Atramenty barwnikowe zawierają natomiast barwnik rozpuszczony w rozpuszczalniku. Podział ten jest użytecznym uproszczeniem, ale nie obejmuje wszystkich historycznych receptur: dawne media mogły zawierać równocześnie barwniki, pigmenty, cząstki wytrąconych związków, spoiwa i dodatki. Dla-

[1] Pierwsze wzmianki o atramentach metalo-garbnikowych można znaleźć już w starożytności. H. G. M. Edwards, *Ancient Inks: A Forensic Art Historical Perspective*, Encyclopedia od Scientific Dating Methods, 2015, s. 48–52.

[2] W. Semkowicz, *Paleografia łacińska*, 2002, s. 65.

tego klasyfikację konkretnego medium należy opierać na jego składzie i właściwościach, a nie wyłącznie na nazwie[3].

Atramenty można klasyfikować według składu i sposobu przygotowania, choć nie istnieje jedna klasyfikacja, która bez zastrzeżeń obejmowałaby wszystkie historyczne receptury. Brązowe atramenty roślinne przygotowywano z ekstraktów materiałów bogatych w garbniki, m.in. z sumaka, tarniny, kory dębu, galasówek, skórek granatu i kasztanów[4]. Do tej grupy należą atramenty galusowe, których barwa wynika przede wszystkim z obecności związków fenolowych, w tym galotanin. Garbniki występują w dużych ilościach m.in. w galasach, czyli naroślach powstających na różnych częściach roślin w reakcji na działalność organizmów, w tym owadów z rodziny galasówkowatych (*Cynipidae*). W produkcji atramentów wykorzystywano zwłaszcza galasy dębowe. Skład ekstraktów zależy jednak od gatunku rośliny, miejsca pochodzenia i sposobu przygotowania[5]. Znane są także receptury mieszane, zawierające ekstrakty różnych roślin oraz dodatki sadzy lub barwnych pigmentów.

Kolejną grupę stanowią atramenty metalo-garbnikowe, w których związki garbnikowe reagują z solami metali. Źródłem garbników były najczęściej galasy, natomiast źródłem metali – witriol (nazwa historyczna obejmująca różne siarczany), skorodowane przedmioty żelazne lub meta-





lowe naczynia używane podczas przygotowywania atramentu. W historycznych recepturach występują określenia „witriol” lub „koperwas”, które nie zawsze precyzyjnie wskazuje konkretną sól[6]. Często stosowano siarczan żelaza, ale surowiec mógł zawierać domieszki innych metali, m.in. miedzi, cynku i manganu. Zanieczyszczenia te oraz zmienne proporcje składników wpływały na właściwości atramentu i jego późniejsze zachowanie[7].

---

[3] R. Fuchs, *Wżery historycznych atramentów i tuszy: problemy ich restauracji,* Ochrona Zabytków 52/2 (205), 1999, s. 163-177.

[4] C. Karnes, *How to make ink - Ingredients*, The Iron Gall Ink Website, https://irongallink.org/igi_indexd7ce-.html, [data dostępu:10.05.20].

[5] J. Janicki, *Garbniki roślinne*, 1951, s. 8-10.

[6] T. Prezbiter, *Diversarum Artium Schedula* i inne średniowieczne zbiory przepisów o sztukach rozmaitych, 2009, s. 27-28.

[7] R. Fuchs, *Wżery historycznych…*, s. 163-177.

Fot. 1. Dębianki z gatunku dębu *Quercus robur L.*

Fot. 2. Dębianki z gatunku dębu *Quercus infectoria,* Turcja.

Atramenty przygotowywane z ekstraktów garbnikowych i soli żelaza określa się jako atramenty żelazowo-galusowe, żelazowo-galasowe lub żelazowo-garbnikowe. Były one szeroko stosowane w Europie jako medium pisarskie i rysunkowe przez wiele stuleci, szczególnie od średniowiecza do początku XX wieku. Ich popularność wynikała m.in. z dostępności surowców, możliwości przygotowania atramentu według lokalnych receptur oraz z powstawania ciemnego, stosunkowo trwałego zapisu. Nie należy jednak zakładać, że atrament żelazowo-galusowy całkowicie i jednorazowo wyparł wszystkie wcześniejsze media. Zachowało się wiele receptur, różniących się składnikami, proporcjami i sposobem przygotowania.

W procesie przygotowania atramentu wykorzystywano rozpuszczalnik, najczęściej wodę, ale w niektórych recepturach również wino, piwo lub ocet. Rodzaj cieczy wpływał na ekstrakcję składników roślinnych i właściwości gotowego medium. Częstym dodatkiem było spoiwo, przede wszystkim guma arabska[8]. Zwiększała ona lepkość, poprawiała właściwości pisarskie i mogła ograniczać sedymentację cząstek oraz penetrację atramentu w podłoże[9]. Wpływ spoiwa na powstawanie i właściwości kompleksów barwnych zależał od składu receptury i warunków jej przygotowania, dlatego nie należy przedstawiać go jako jednakowego we wszystkich atramentach.

W recepturach pojawiają się również inne dodatki, m.in. ałun (siarczan glinowo-potasowy) oraz goździki. Mogły pełnić różne funkcje, w tym wpływać na właściwości cieczy lub ograniczać rozwój mikroorganizmów. Ich funkcję należy jednak interpretować w kontekście konkretnej receptury, a nie przypisywać jej automatycznie wszystkim atramentom.

Atramenty żelazowo-galusowe: **proces powstawania**

Wiele receptur opiera się na podobnym schemacie: zebrane i wysuszone galasy macerowano przez określony czas w wodzie lub innej cieczy, a otrzymany ekstrakt niekiedy gotowano. Następnie dodawano sól żelaza i spoiwo, choć kolejność czynności bywała różna. Zmienna była także proporcja składników, czas ekstrakcji oraz sposób przechowywania gotowego atramentu. Różnice te mają znaczenie dla składu chemicznego, barwy, właściwości pisarskich i trwałości medium.

Ciemna barwa atramentów żelazowo-galusowych wynika z powstawania złożonej mieszaniny kompleksów żelaza z polifenolami obecnymi w ekstrakcie roślinnym. W tradycyjnym modelu istotną rolę przypisywano kompleksom żelaza(III) z kwasem galusowym i innymi związkami fenolowymi. Współczesne badania wskazują jednak, że skład rzeczywistych atramentów jest bardziej złożony, a ważnymi składnikami ekstraktów mogą być również estry kwasu galusowego z cukrami, w tym galotaniny. Kwas galusowy może powstawać w wyniku hydrolizy galotanin, która zachodzi chemicznie lub z udziałem enzymów i mikroorganizmów. Nie należy więc opisywać barwy wszystkich atramentów wyłącznie jako skutku powstania jednego, ściśle określonego kompleksu.

Galotaniny należą do grupy garbników hydrolizujących. Są to związki, w których reszty kwasu galusowego są połączone z cukrem, najczęściej glukozą, wiązaniami estrowymi. Występują m.in. w galasach dębowych i innych tkankach roślinnych bogatych w garbniki. Skład ekstraktu za-

---

[8] V. Jančovicowa i in., *Interaction in Iron Gall Inks*, Chem. Pap. 61 (5), 2007, s. 391-397.

[9] V. Rouchon, S. Bernard, *Mapping Iron Gall Ink Penetration within Fibres Using ScanningTransmission X-ray Microscopy*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 30, 2015, s. 635-641.

leży od gatunku rośliny i warunków pozyskania surowca, dlatego określenia takie jak „galotanina turecka" czy „galotanina chińska" nie powinny być traktowane jako synonimy jednego, zawsze identycznego związku chemicznego[10].

W uproszczonym modelu przygotowania atramentu jony żelaza pochodzące z siarczanu żelaza(II) reagują ze związkami fenolowymi obecnymi w ekstrakcie galasowym. W obecności tlenu część żelaza(II) ulega utlenieniu do żelaza(III), a powstające kompleksy i produkty przemian polifenoli odpowiadają za ciemnienie cieczy. W rzeczywistych atramentach układ ten obejmuje wiele związków, a ich skład zależy od proporcji surowców, pH, kolejności dodawania składników i warunków przechowywania. Z tego względu schemat z udziałem kwasu galusowego i galusanu żelaza może służyć jako model poglądowy, lecz nie opisuje wyczerpująco wszystkich historycznych atramentów.

Opisany model reakcji należy zatem traktować jako uproszczenie. Historyczne surowce nie były chemicznie czyste, a ekstrakty galasowe zawierały mieszaniny związków fenolowych. Żelazo może tworzyć kompleksy z różnymi polifenolami, a badania rekonstrukcji historycznych receptur wykazały, że skład i struktura barwnych produktów mogą być bardziej zróżnicowane, niż zakładano w starszej literaturze (Melo i in., 2022).

Najczęstsze zniszczenia i problemy konserwatorskie

W obiektach wykonanych z użyciem atramentów żelazowo-galusowych obserwuje się różne zmiany barwy medium. Zapis może z czasem przechodzić od czerni lub granatu w odcienie brązu, a w niektórych przypadkach stawać się jaśniejszy. Zmiany te mogą wynikać z przemian chemicznych składników atramentu, zmian stanu utlenienia żelaza, oddziaływania światła oraz procesów zachodzących w podłożu. Nie należy jednak przypisywać każdego blaknięcia wyłącznie rozpadowi jednego rodzaju kompleksu; przyczyna powinna być oceniana w odniesieniu do konkretnego obiektu i wyników badań.

Zmiany wyglądu mogą być również związane z osadami lub produktami reakcji zachodzących na powierzchni medium. W obiektach pergaminowych opisywano m.in. osady zawierające siarczany wapnia, które mogą powstawać w wyniku oddziaływania jonów wapnia z podłoża ze składnikami zawierającymi siarczany[11]. Ciemne lub brunatne osady mogą mieć różne przyczyny, w tym zróżnicowany skład atramentu i nadmiar soli żelaza. Identyfikacji takich osadów nie należy dokonywać wyłącznie na podstawie ich barwy[12].

Do obserwowanych zniszczeń należą również spękania, odspajanie i pudrowanie warstwy medium. Mogą one wynikać z interakcji atramentu z podłożem, sposobu jego penetracji, składu i ilości spoiwa oraz późniejszych przemian materiałów. Jeżeli zniszczenia nie są skutkiem korozji atramentowej, jedną z możliwych przyczyn może być niewystarczająca ilość spoiwa lub jego degradacja. Guma arabska wpływa na lepkość atramentu i sposób jego wnikania w podłoże, jednak stopień związania medium z podłożem zależy od wielu czynników i nie można go oceniać wyłącznie na podstawie obecności tego spoiwa.

---

[10] M. Pleszczyńska, J. Szczodrak *Taniny i ich rozkład enzymatyczny*, BIOTECHNOLOGIA 1 (68) 2005, s. 152-165.

[11] W. Liszewska, *Konserwacja zabytkowych pergaminów. Nowe metody uzupełniania ubytków z użyciem włókien pergaminowych*, 2012, s. 53-56.

[12] W. Sobucki, *Konserwacja wżerów atramentowych*, *Biuletyn Informacyjny Konserwatorów Dzieł Sztuki*, 5, 1994, s. 16-19.

Stan zachowania obiektu może być również skutkiem dawnych napraw i zabiegów konserwatorskich, zwłaszcza jeśli wykonano je bez pełnej wiedzy o długoterminowym oddziaływaniu użytych materiałów. Degradację mogą przyspieszać także niewłaściwe warunki przechowywania, wahania wilgotności względnej i temperatury, ekspozycja na światło oraz nieodpowiednie materiały opakowaniowe.

Do szczególnie poważnych problemów należy korozja atramentowa, która może prowadzić do osłabienia podłoża, spękań i utraty jego fragmentów, a w konsekwencji do powstawania wżerów atramentowych[13].

Korozja atramentowa

Rozwój korozji atramentowej zależy od czynników wewnętrznych i zewnętrznych. Do zewnętrznych należą przede wszystkim warunki przechowywania i użytkowania, w tym temperatura, wilgotność względna, jej wahania oraz ekspozycja na światło i zanieczyszczenia. Istotne są również cechy samego obiektu: skład i proporcje atramentu, sposób jego naniesienia, użyte narzędzie, rodzaj i grubość podłoża, jego zaklejenie oraz obecność wypełniaczy i innych dodatków. Wzrost zapotrzebowania na materiały piśmiennicze sprzyjał rozpowszechnieniu gotowych atramentów, ale nie ma podstaw, by ogólnie zakładać, że ich składniki były z czasem coraz gorszej jakości; receptury i jakość surowców różniły się w zależności od miejsca i okresu.

Korozja atramentowa przyspiesza degradację podłoża, ale jej przebieg nie jest identyczny we wszystkich obiektach. Za główne mechanizmy uznaje się hydrolizę kwasową celulozy oraz reakcje utleniania katalizowane przez jony metali, zwłaszcza żelaza. Procesy te mogą zachodzić równolegle i wzajemnie na siebie oddziaływa. W pergaminie, którego podstawowym składnikiem strukturalnym jest kolagen, mechanizmy degradacji są odmienne od tych zachodzących w celulozie i wymagają osobnego uwzględnienia[14].

Kwaśny odczyn wielu atramentów żelazowo-galusowych wiąże się ze składem soli żelaza, ekstraktu garbnikowego oraz dodatków użytych w recepturze. Woda i podwyższona wilgotność względna mogą sprzyjać przemieszczaniu się rozpuszczalnych składników w obrębie podłoża. W środowisku kwaśnym hydroliza prowadzi do rozrywania wiązań w łańcuchach celulozy i obniżenia stopnia jej polimeryzacji. W konsekwencji papier traci wytrzymałość mechaniczną i może stawać się kruchy. Odkwaszanie może ograniczać katalizowaną kwasem hydrolizę, ale nie zatrzymuje samo w sobie wszystkich reakcji degradacyjnych, zwłaszcza utleniania katalizowanego przez metale.

Drugim ważnym mechanizmem jest utlenianie celulozy katalizowane przez dostępne jony metali przejściowych, w szczególności żelaza, a w niektórych atramentach również miedzi. Reakcje redoks mogą prowadzić do powstawania reaktywnych form tlenu, które uszkadzają łańcuchy celulozy. Procesy utleniania mogą powodować zmiany barwy i utratę wytrzymałości, a także sprzyjać dalszym przemianom chemicznym. W uproszczonych schematach mechanizmu Fentona jony Fe(II) reagują z nadtlenkiem wodoru, prowadząc do powstania rodników hydroksylowych. W przypadku historycznych atramentów rzeczywisty mechanizm jest złożony i zależy m.in. od dostępności tlenu i wody, pH oraz specjacji żelaza; przedstawione niżej równania należy zatem traktować jako sche-

---

[13] W. Sobucki, *Atramenty żelazowo-galusowe,* Ochrona Zabytków, 49/3 (194), 1996, s. 281-291.

[14] P. Targowski i in., *The application of macro-X-ray fluorescence and optical coherence tomography for examination of perchment manuscripts,* Studies in Conservation, vol. 60, sup. 1, 2015, s. 168.

mat reakcji rodnikowych, a nie pełny opis wszystkich etapów (Melo i in., 2022; Canadian Conservation Institute, b.d.)[15].

Utlenianie jonów żelaza i powstawanie anionorodnika ponadtlenkowego:

$Fe^{2+} + O_2 \rightarrow Fe^{3+} + O_2^{\bullet -}$

Reakcja rodnika z substratem organicznym:

$Fe^{3+} + O_2^{\bullet -} + RH \rightarrow Fe^{2+} + HOO^{\bullet} + R^{\bullet}$

Przyłączanie tlenu do rodnika organicznego:

$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet}$

Reakcja rodnika nadtlenkowego z substratem organicznym:

$ROO^{\bullet} + R'H \rightarrow ROOH + R'^{\bullet}$

Powstawanie nadtlenku wodoru:

$Fe^{2+} + HOO^{\bullet} + H^{+} \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$

Reakcja Fentona:

$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet} + OH^{-}$

Korozja atramentowa może zmieniać właściwości zwilżania papieru. Obszary silnie zdegradowane mogą reagować na wodę inaczej niż fragmenty zachowane lepiej, co komplikuje zabiegi prowadzone w środowisku wodnym. Nie należy jednak bez badań przyjmować, że wszystkie ciemnobrązowe obszary są hydrofobowe, a wszystkie jaśniejsze – hydrofilowe. Zachowanie konkretnego arkusza należy ocenić za pomocą odpowiednich testów, z uwzględnieniem ryzyka migracji składników atramentu[16].

Instytuut Collectie Nederland (ICN; wcześniej określany także skrótem ICR w części literatury) opracował model oceny rozwoju korozji atramentowej, opisujący kolejne stadia zmian wizualnych i strukturalnych. W artykule należy wskazać dokładne źródło modelu i zweryfikować nazewnictwo instytucji, liczbę stadiów oraz skalę oceny, ponieważ różne publikacje mogą posługiwać się odmiennymi schematami.

W opisywanych skalach oceny wczesne zmiany mogą obejmować przebarwienia wzdłuż linii pisma oraz zmiany widoczne w promieniowaniu UV. W miarę postępu degradacji przebarwienia mogą rozszerzać się na otaczające podłoże, stawać się widoczne po stronie verso, a następnie pojawiają się spękania i ubytki. Obraz fluorescencji zależy jednak od składu atramentu, podłoża,

---

15 M. Strlič, J. Kolar, V.-S. Šelih, D. Kočar, B. Pihlar, *A COMPARATIVE STUDY OF SEVERAL TRANSITION METALS IN*
FENTON-LIKE REACTION SYSTEMS AT CIRCUM-NEUTRAL, pH, Acta Chim. Slov. 50, 2003, s. 619–632.

16 G. Banik i in., *The Iron Gall Ink Website,* https://irongallink.org/igi_index5604.html, [data dostępu: 15.05.20].

wcześniejszych zabiegów i parametrów obserwacji, dlatego nie powinien być traktowany jako samodzielny, uniwersalny wskaźnik stadium korozji. Przed publikacją należy uzupełnić ten opis odwołaniem do konkretnej skali i jej dokumentacji[17].

Metody badawcze wykorzystywane przy zabytkach zawierających w swojej strukturze atramenty żelazowo-galusowe

Przed podjęciem zabiegów konserwatorskich należy przeprowadzić badania pozwalające dobrać postępowanie do konkretnego obiektu. Ważne jest nie tylko rozpoznanie aktualnego stanu zachowania, lecz także oszacowanie ryzyka związanego z planowanym zabiegiem, w tym możliwych zmian barwy, połysku, morfologii warstw oraz migracji składników medium. Dobór metod powinien wynikać z wartości i stanu obiektu, wyników badań oraz oceny potencjalnych skutków ubocznych.

Pierwszym etapem jest dokładna ocena wizualna awersu i rewersu, prowadzona w odpowiednio kontrolowanym oświetleniu. Dokumentuje się spękania, ubytki, przebarwienia, stopień osłabienia podłoża i ślady dawnych napraw lub zalania. Pomiary kolorymetryczne w przestrzeni CIE L*a*b* mogą ułatwić obiektywne porównywanie zmian w czasie. Obserwacja mikroskopowa pozwala ocenić morfologię powierzchni, spękania i relację medium z podłożem. Widoczne cząstki mineralne, np. piasek lub kreda, mogą być pozostałością dawnych środków osuszających, ale ich identyfikacja wymaga ostrożności i nie powinna opierać się wyłącznie na wyglądzie.

Jeśli budowa obiektu na to pozwala, warto wykonać obserwację w świetle przechodzącym. Może ona ujawnić spękania, ubytki, różnice grubości, ślady dawnych napraw i inne niejednorodności podłoża.

Obserwacja w promieniowaniu ultrafioletowym może ujawnić różnice niewidoczne w świetle widzialnym, w tym obszary podejrzewane o wczesne stadia degradacji. Obraz UV jest jednak zależny od wielu czynników i należy go interpretować łącznie z obserwacją w świetle widzialnym oraz innymi wynikami badań.

Przed wyborem metody konserwacji należy, w miarę możliwości, rozpoznać skład atramentu i ocenić stopień korozji. Właściwości atramentów żelazowo-galusowych różnią się od właściwości mediów zawierających inne metale lub dodatki. Do badań przesiewowych można stosować m.in. papierek wskaźnikowy z batofenantroliną, reagujący na obecność jonów Fe(II). Po odpowiedniej modyfikacji test może dostarczać informacji także o innych formach żelaza, ale wynik wymaga interpretacji zgodnej z procedurą[18]. W literaturze opisano również testy z 2,2′-bipirydylą. Takie badania są pomocne, lecz nie zastępują pełnej analizy i powinny być wykonywane z uwzględnieniem wymogów bezpieczeństwa oraz możliwej ingerencji w obiekt[19].

Przed zastosowaniem wody lub innego rozpuszczalnika należy przeprowadzić testy odporności medium i ocenić ryzyko jego rozpuszczania, rozmywania lub migracji. Przy planowaniu za-

---

[17] B. Reißland J. H. Graaff, *Condition rating for paper object with iron-gall ink,* ICN-Information, nr 1, 2001, https://www.cultureelerfgoed.nl/publicaties/publicaties/2001/01/01/condition-rating-for-paper-object-with-iron-gall-ink, [data dostępu: 12.05.20].

[18] J. G. Neevel, B. Reißland, *Bathophenanthroline Indicator Paper. Development fo a New Test for Iron Ions,* PapierRestaurierung Vol. 6, No. 1, 2005.

[19] B. Reißland, H. Neevel, K. Scheper, S.Fleischer, *BATHOPHENANTHROLINE INDICATOR PAPER FOR IRON(II) IONS, 2007,* https://irongallink.org/images/file/pdf%201%20_iron_ii_test__ok.pdf, [data dostępu: 25.05.20].

biegów wodnych pomocna może być także ocena zwilżalności w wybranych obszarach. Testy powinny być możliwie mało inwazyjne i wykonywane w miejscach wybranych przez konserwatora[20].

Pomiar pH, np. za pomocą elektrody stykowej lub odpowiednio dobranej metody mikroekstrakcyjnej, może dostarczyć informacji o kwasowości podłoża. Wynik zależy od metody, miejsca pomiaru i ilości wprowadzonej wilgoci, dlatego należy go dokumentować wraz z opisem zastosowanej procedury.

W badaniach historycznych atramentów wykorzystuje się różne metody instrumentalne. Ich dobór zależy od pytania badawczego, dostępności aparatury, wielkości próbki oraz tego, czy metoda jest nieniszcząca, czy wymaga pobrania materiału. Poniższe zestawienie ma charakter orientacyjny; nie każda technika pozwala samodzielnie zidentyfikować konkretny atrament.

XRF (X-ray fluorescence, fluorescencja rentgenowska) umożliwia analizę pierwiastkową, w tym wykrywanie żelaza i innych metali. Wynik nie identyfikuje samodzielnie konkretnych związków chemicznych, a oznaczenie ilościowe wymaga odpowiedniej kalibracji i uwzględnienia składu matrycy.

FTIR (Fourier-transform infrared spectroscopy, spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera) dostarcza informacji o grupach funkcyjnych i składnikach materiału. W przypadku złożonych mieszanin historycznych interpretacja widm może być utrudniona, a wynik powinien być porównywany z odpowiednimi materiałami referencyjnymi.

SEM-EDS (skaningowa mikroskopia elektronowa z mikroanalizą rentgenowską) pozwala obrazować morfologię próbki i określać jej lokalny skład pierwiastkowy. Zwykle wymaga pobrania próbki lub odpowiedniego przygotowania obiektu, a sam pomiar EDS nie pozwala jednoznacznie ustalić postaci chemicznej wykrytych pierwiastków.

STXM (scanning transmission X-ray microscopy, skaningowa transmisyjna mikroskopia rentgenowska) może, w połączeniu z odpowiednimi metodami spektroskopowymi, dostarczać informacji o rozmieszczeniu składników i stanie chemicznym żelaza w mikroskali. Zastosowanie tej techniki wymaga specjalistycznej aparatury i odpowiednio przygotowanych próbek.

XANES (X-ray absorption near-edge structure) pozwala badać lokalne otoczenie atomów oraz, przy odpowiednich warunkach pomiaru i analizie wzorców, określać stopień utlenienia wybranych pierwiastków, w tym żelaza. Nie należy ogólnie określać tej metody jako mniej precyzyjnej od STXM: są to techniki o odmiennych możliwościach, a ich przydatność zależy od pytania badawczego i konfiguracji pomiaru.

XAS/XAFS (X-ray absorption spectroscopy / X-ray absorption fine structure) to rodzina technik spektroskopii absorpcji promieniowania rentgenowskiego. Pozwalają badać lokalne otoczenie atomowe wybranego pierwiastka, także w materiałach niekrystalicznych, przy czym interpretacja wymaga odpowiednich wzorców i modelowania.

GFAAS (graphite furnace atomic absorption spectrometry, absorpcyjna spektrometria atomowa z atomizacją elektrotermiczną w piecu grafitowym) służy do oznaczania zawartości wybranych pierwiastków na niskich poziomach stężeń. Analiza wymaga pobrania i przygotowania próbki, dlatego w odniesieniu do obiektów zabytkowych ma charakter niszczący lub mikrodestrukcyjny.

Spektroskopia Ramana może wspierać identyfikację niektórych związków barwnych i produktów przemian. Przy badaniu historycznych atramentów należy uwzględnić ryzyko fluorescencji

---

[20] S. Guild, S.Tse, M. Trojan-Bedynski, *Technical Note on Treatment Options for Iron Gall Ink on Paper with Focus on Calcium Phytate,* J.ACCR, vol. 37, 2012, s. 17-21.

tła oraz możliwość lokalnego nagrzewania próbki przez laser; możliwość identyfikacji konkretnego składnika zależy od uzyskanego widma i jego interpretacji[21].

Spektroskopia Mössbauerowska jest wykorzystywana do badania związków zawierających żelazo i może dostarczać informacji o jego stanie chemicznym oraz otoczeniu. Zakres możliwych wniosków zależy od składu próbki, jakości widma i zastosowanego modelu interpretacyjnego[22].

LIBS (laser-induced breakdown spectroscopy, spektroskopia emisyjna z indukowanym laserowo rozpadem) umożliwia szybką analizę pierwiastkową. Jest techniką mikrodestrukcyjną, ponieważ pomiar powoduje ablację niewielkiej ilości materiału.

PIXE (particle-induced X-ray emission, emisja promieniowania rentgenowskiego wzbudzana cząstkami) pozwala określać skład pierwiastkowy próbki, często z wysoką czułością. Dostęp do tej metody wymaga specjalistycznej infrastruktury, a interpretacja wyników zależy od warunków pomiarowych[23].

SIMS (secondary ion mass spectrometry, spektrometria mas jonów wtórnych) analizuje jony uwalniane z powierzchni próbki podczas bombardowania jej wiązką jonów. Może dostarczać informacji o składzie i rozkładzie składników, ale jest metodą niszczącą w analizowanym obszarze.

GPC/SEC (chromatografia wykluczania, size-exclusion chromatography) służy do rozdzielania makrocząsteczek według ich rozmiaru hydrodynamicznego i może być stosowana do oceny rozkładu mas cząsteczkowych celulozy. Zastosowanie do obiektów zabytkowych zwykle wymaga pobrania próbki.

LA-ICP-MS (laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, spektrometria mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie po ablacji laserowej) umożliwia analizę pierwiastkową z rozdzielczością przestrzenną, w tym badanie rozmieszczenia metali w atramencie i podłożu. Metoda wymaga ablacji materiału i należy ją uznać za mikrodestrukcyjną[24].

Uzupełnieniem analiz obiektów są badania laboratoryjne prowadzone na próbkach wzorcowych. Atramenty rekonstruuje się na podstawie wybranych historycznych receptur, a następnie poddaje starzeniu przy kontrolowanych warunkach. Takie eksperymenty pomagają porównywać mechanizmy degradacji i skutki zabiegów, ale ich wyników nie można bezpośrednio przenosić na każdy obiekt zabytkowy.

Sposoby konserwacji

Konserwacja i restauracja obiektów zawierających atramenty żelazowo-galusowe stanowią poważne wyzwanie. Celem działań jest ograniczenie procesów degradacyjnych, rozpoznanie przyczyn zniszczeń, zabezpieczenie ich skutków oraz zmniejszenie ryzyka dalszych uszkodzeń. Trudność wynika m.in. ze zróżnicowania historycznych receptur, zmiennych proporcji składników i możliwych zanieczyszczeń surowców, w tym witriolu. Z tego powodu nie istnieje jedna metoda odpo-

---

[21] B. Brożek-Płuska, J. Surmacki, H. Abramczyk, *Zastosowanie spektroskopii Ramana w analizie i konserwacji dzieł sztuki*, Politechnika Łódzka, Międzyresortowy Instytut Techniki Radiacyjnej, Laboratorium Laserowej Spektroskopii Molekularnej, http://thermo.p.lodz.pl/kultura/referaty/5.pdf, [data dostępu: 18.05.2020].

[22] A. Lerf, F. E. Wagner, *Model compounds of iron gall inks – a Mössbauer study*, Hyperfine Interact 2016, 237:36.

[23] M Budnar, M. Uršič, J. Simčič, P. Pelicon, J. Kolar, V. Šelih, M. Strlič, *Analysis of iron gall inks by PIXE*, Nuclear Instrumants and Methods in Physcis Research B 243 (2006) 407-416.

[24] D. M. Goltz, *A rewiew of instrumental Approaches for Studying Historical Inks,* Analytical Letters, 45:4, 2012, s. 314-329.

wiednia dla wszystkich obiektów, a decyzje konserwatorskie powinny wynikać z badań i indywidualnej oceny ryzyka.

W literaturze zabiegi dotyczące korozji atramentowej opisuje się zwykle w odniesieniu do kilku celów: ograniczenia hydrolizy kwasowej, zmniejszenia udziału reakcji utleniania oraz wzmocnienia osłabionego podłoża. Nie zawsze można osiągnąć wszystkie te cele jedną metodą. Należy również uwzględnić wpływ zabiegu na barwę i rozpuszczalność atramentu, oryginalne zaklejenie papieru, pozostałe materiały oraz długoterminową stabilność obiektu.

Dawne metody konserwacji-restauracji

Znajomość dawnych metod konserwatorskich jest ważna zarówno z perspektywy historii praktyki, jak i podczas pracy z obiektami wcześniej poddanymi zabiegom. Część dawnych metod koncentrowała się przede wszystkim na mechanicznym wzmocnieniu podłoża lub poprawie wyglądu, a ich długoterminowe skutki nie zawsze były znane. Oceniając takie obiekty, należy rozpoznać użyte materiały i ich stan, nie zakładając z góry, że każdy historyczny zabieg jest szkodliwy.

Jedną z dawniej stosowanych metod była impregnacja preparatem Zapon, zawierającym azotan celulozy. Stosowano ją m.in. do zabezpieczania map i dokumentów, którym chciano zapewnić większą odporność na działanie wody. Z czasem materiały celulozowo-azotanowe mogą żółknąć, kruszeć i stanowić zagrożenie pożarowe. Uzupełnienia ubytków wykonywano także z żelatyny, niekiedy z dodatkiem innych substancji. Takie uzupełnienia mogą być kruche i wrażliwe na zmiany wilgotności; ich zachowanie zależy jednak od konkretnej technologii i warunków przechowywania.
Podejmowano również próby ograniczania reaktywności jonów żelaza za pomocą oparów amoniaku, po których podłoże wzmacniano materiałami takimi jak azotan celulozy. Skuteczność i bezpieczeństwo takich zabiegów należy oceniać w kontekście historycznej praktyki oraz późniejszych zmian materiałów; nie powinno się przedstawiać ich jako metody obecnie zalecanej[25].
Kolejnym zabiegiem stosowanym w tym samym czasie było wykonywanie uzupełnień ubytków za pomocą żelatyny fotograficznej, często z dodatkiem formaldehydu lub ałunu. Ubytki uzupełniano cienkimi warstwami żelatyny, aż do uzyskania odpowiedniej grubości. Uzupełnienia żelatynowe są jednak kruche i bardzo wrażliwe wilgotność. W przypadku tej metody zmiany wilgotności mogły nawet prowadzić do sklejania się sąsiadujących ze sobą stron.

W tym samym okresie przystąpiono do próby neutralizacji wolnych jonów Fe(II). Zabiegi przeprowadzono za pomocą oparów amoniaku, następnie obiekt wzmacniano strukturalnie wyżej wspomnianym azotanem celulozy. [26]

W latach 40 XX w. do rękopisów objętych atramentową korozją stosowano metodę laminowania. Zabytek osadzano pomiędzy przeźroczystymi arkuszami papieru prawdopodobnie sklejając całość za pomocą kleju skrobiowego. Już po 30 latach zaobserwowano bardzo duże zażółcenia całej struktury. Laminowanie stosowanego było również w latach ok. 1950-60 z użyciem folii octanowej. Zabieg ten jest nieodwracalny, a skutki uboczne widoczne w czasie to: silnie zażółcenie wywołane przez m.in. kwas octowy oraz przez migrację plastyfikatorów.

Od lat 20 do ok. 1960 r. stabilizację zdegradowanego podłoża wykonywano za pomocą dublażu z szyfonu jedwabnego. Obecnie widoczne są szkodliwe efekty uboczne: wilgoć wprowadzona

---

[25] S. Zervos, I. Alexopoulou, *Paper conservation methods: a literature review,* Cellulose, 2015.

[26] L. STIBER MORENUS, *In Search of a Remedy: History of Treating Iron-Gall Ink at the Library of Congress,* The Book and Paper Group Annual 22, 2003, s. 119-125.

w strukturę obiektu razem z nakładanym klejem podczas dublażu, przyspieszyła postępującą korozję atramentu, a rozpuszczalne jony Fe(II) wniknęły również w strukturę nici jedwabnych[27].

Współczesne metody konserwacji-restauracji

Współczesne podejście do konserwacji korozji atramentowej dąży do ograniczenia zarówno hydrolizy kwasowej, jak i reakcji utleniania, przy jednoczesnym zachowaniu oryginalnego materiału. Dobór zabiegu powinien być poprzedzony badaniami i próbami, ponieważ skuteczność oraz ryzyko zależą od składu atramentu, podłoża i stanu zachowania obiektu.

Odkwaszanie ma na celu neutralizację kwasowości podłoża; w niektórych procedurach wprowadza się również rezerwę alkaliczną, która może ograniczać ponowne zakwaszanie. Samo odkwaszanie nie usuwa jednak wszystkich czynników korozji, zwłaszcza reakcji utleniania katalizowanych przez metale. Stosuje się metody wodne i bezwodne, ale ich dobór wymaga oceny odporności atramentu, podłoża i pozostałych materiałów. Wśród metod wodnych wykorzystuje się m.in. odpowiednio dobrane roztwory wodorowęglanów lub wodorotlenku wapnia; systemy bezwodne obejmują różne preparaty komercyjne i formulacje, których nie należy sprowadzać do jednej listy uniwersalnych środków. Zabiegi wodne mogą powodować migrację składników lub zmianę wyglądu medium, natomiast metody bezwodne mogą mieć ograniczoną penetrację albo pozostawiać niejednorodny rozkład środka. Z tego względu nie należy traktować żadnej metody jako bezpiecznej dla wszystkich obiektów.[28]

W literaturze opisywano również intensywne płukanie lub ogrzewanie obiektów w wodzie w celu usunięcia części rozpuszczalnych jonów żelaza. Zabiegi te niosą jednak poważne ryzyko dla papieru i warstwy atramentowej, m.in. migracji składników, zmian wymiarowych, wypłukiwania dodatków oraz osłabienia podłoża. Nie należy przedstawiać „wygotowania" jako powszechnie stosowanej współczesnej metody; każda procedura wymaga oceny źródłowej i indywidualnych prób.
Szpaltowanie polega na rozwarstwieniu arkusza i wprowadzeniu pomiędzy jego warstwy materiału wzmacniającego. Jest to zabieg daleko idący, który może być trudny lub niemożliwy do odwrócenia i wiąże się z ryzykiem zmiany struktury oryginału. Jego zastosowanie wymaga szczególnie mocnego uzasadnienia konserwatorskiego[29].

Wśród metod ograniczania reakcji utleniania badano związki chelatujące, które wiążą jony metali, w tym fityniany, DTPA i EDTA. Najlepiej opisanym podejściem jest zastosowanie fitynianu wapnia w połączeniu z odpowiednio dobranym etapem odkwaszania. Kwas fitynowy i jego sole nie działają po prostu jak uniwersalne „zmiatacze wolnych rodników"; ich istotną rolą jest kompleksowanie jonów żelaza i ograniczanie ich udziału w reakcjach redoks[30]. Skuteczność i bezpieczeństwo zabiegu zależą od pH, składu atramentu, podłoża i sposobu aplikacji. DTPA oraz EDTA mają odmienne właściwości kompleksujące i nie należy zakładać, że są zamiennikami fitynianu. Każdy z tych związków może wpływać na składniki obiektu, dlatego wymagane są testy i ocena ryzyka[31].

W literaturze opisano także badania nad TBAB i innymi związkami mającymi ograniczać reakcje metali przejściowych. Wyniki wstępne nie wystarczają jednak, by uznać te środki za stan-

---

[27] S. Guild, S.Tse, M. Trojan-Bedynski, *Technical Note…,* s. 17-21.

[28] V. Bukowsky,, *Yellowing of Newspaper after Deacicification with Methyl Magnesium Carbonate*, Restaurator (18), 1997.

[29] S. Guild, S.Tse, M. Trojan-Bedynski, *Technical Note…,* s. 17-21.

[30] J. Kolar, *Stabilisation of corrosive iron gall inks,* „Acta Chim. Slov.", 50, 2003, s. 763-770.

[31] I. Brückle, J. Dambrogio, *Paper Splitting: History and Modern Technology,* Journal of the American Institute for Conservation, Vol. 39, No. 3 2000, pp. 295-325

dardową metodę konserwacji. Przed szerszym zastosowaniem konieczne są dalsze badania skuteczności, wpływu na barwę i podłoże, a także długoterminowego starzenia. Wzmiankę o TBAB należy uzupełnić pełną nazwą związku, źródłem oraz dokładnym opisem zakresu badań[32].
Badane są również poliamidoaminy i ich modyfikacje jako potencjalne środki stabilizujące lub wzmacniające papier. Wyniki laboratoryjne mogą wskazywać na ich przydatność w określonych warunkach, lecz nie są równoznaczne z potwierdzeniem bezpieczeństwa i skuteczności w odniesieniu do wszystkich oryginalnych obiektów. Przedstawiając tę metodę, należy podać konkretną publikację, rodzaj zastosowanego związku i ograniczenia przeprowadzonych badań[33].

W zaawansowanych stadiach korozji może być konieczne wzmocnienie strukturalne podłoża, podklejenie spękań i uzupełnienie ubytków. Często wykorzystuje się bibułę japońską o odpowiednio dobranej gramaturze, jednak klejenie wodne może wiązać się z ryzykiem migracji rozpuszczalnych składników. Alternatywą w wybranych przypadkach są bibuły z warstwą klejową aktywowaną ograniczoną ilością rozpuszczalnika lub temperaturą. Dobór kleju i metody aktywacji musi uwzględniać wrażliwość atramentu, podłoża i wcześniejszych napraw[34]. Po stabilizacji chemicznej i naprawie ubytków można rozważyć przeklejenie lub inne wzmocnienie, jeśli uzasadnia to stan obiektu[35].

Coraz większą wagę przywiązuje się do ograniczania niepotrzebnej ingerencji w obiekty zagrożone korozją atramentową. W zależności od stanu zachowania właściwym rozwiązaniem może być zabieg, ale może nim być również stabilne przechowywanie, kontrola warunków środowiskowych, bezpieczne opakowanie, ograniczenie ekspozycji i monitorowanie zmian. Nie należy przyjmować jednej wartości temperatury i wilgotności względnej jako optymalnej dla każdego obiektu; warunki powinny być stabilne i dobrane do całej kolekcji oraz materiałów, z których wykonano zabytek. Ograniczenie światła i promieniowania UV, właściwe obchodzenie się z obiektem oraz digitalizacja mogą zmniejszyć potrzebę częstego użytkowania i ułatwić porównywanie stanu zachowania. Decyzje należy podejmować na podstawie badań i udokumentowanej oceny ryzyka, zwłaszcza gdy skutki uboczne nowych metod nie są jeszcze dobrze poznane.

Podsumowanie

Skuteczna opieka konserwatorska nad obiektami wykonanymi z użyciem atramentów żelazowo-galusowych powinna rozpoczynać się od rozpoznania materiałów i oceny stanu zachowania. Dostępne metody analityczne i konserwatorskie pozwalają opracować postępowanie dostosowane do konkretnego obiektu, ale żadna z nich nie jest uniwersalnym rozwiązaniem. Korozja atramentowa wiąże się z nakładaniem się procesów hydrolizy kwasowej i reakcji utleniania, a w zaawansowanych przypadkach także z utratą integralności mechanicznej podłoża. Plan konserwacji powinien uwzględniać stabilizację chemiczną, ewentualne wzmocnienie strukturalne, ograniczenie czynników ryzyka oraz długofalowe monitorowanie stanu obiektu. Wybór metody wymaga krytycznej oceny aktualnej literatury, wyników badań i możliwych skutków ubocznych.

---

[32] J. Malešič i in., *Evaluation of a method of treatment of iron gall ink corrosion on paper,* Cellulose, 2014.

[33] C.Isca, i in., *The use of polyamidoamines for the conservation of iron gall inked paper,* Cellulose, 2018.

[34] E. Jacobi i in., *Rendering the Invisible…,* 2011.

[35] E. Jacobi i in., *Rendering the Invisible Visible. Preventing Solvent-Induced Migration During Local Repairs on Iron Gall Ink,* Journal of PaperConservation, Vol. 12, No. 2, 2011.

Bibliografia

1. Banik G. i in., *The Iron Gall Ink Website,* Cultural Heritage Agency, https://irongallink.org/, [data dostępu: 24.03.2020].
2. Budnar M. i in., *Analysis of iron gall inks by PIXE*, Nuclear Instrumants and Methods in Physcis Research B 243 (2006) 407-416.
3. Bukowsky V. *Yellowing of Newspaper after Deacicification with Methyl Magnesium Carbonate*, Restaurator (18), 1997.
4. Brückle I, J. Dambrogio, *Paper Splitting: History and Modern Technology,* Journal of the American Institute for Conservation, Vol. 39, No. 3 2000, pp. 295-325.
5. Brożek-Płuska B., Surmacki J., Abramczyk H., *Zastosowanie spektroskopii Ramana w analizie i konserwacji dzieł sztuki*, Politechnika Łódzka, Midzyresortowy Instytut Techniki Radiacyjnej, Laboratorium Laserowej Spektroskopii Molekularnej, http://thermo.p.lodz.pl/kultura/referaty/5.pdf, [dostęp online: 18.05.2020].
6. Clemens R., Graham T., *Introduction to Manuscript Studies,* 2007, 18-22.
7. Edwards H. G. M, *Ancient Inks: A Forensic Art Historical Perspective*, Encyclopedia od Scientific Dating Methods, 2015, pp. 48–52.
8. Fuchs R., *Wżery historycznych atramentów i tuszy: problemy ich restauracji*, Ochrona Zabytków, 52/2 (205), 1999, s.163-177.
9. Goltz D. M., *A rewie of instrumental Approaches for Studying Historical Inks,* Analytical Letters, 45:4, 314-329, 2012.
10. Guild S., *Technical Note on Treatment Options for Iron Gall Ink on Paper with a Focus on Calcium Phytate*, „Journal of the Canadian Association for Conservation (J. CAC)", 37, 2012.
11. Hidalgo R. J. D. i in., *New insights into iron-gall inks through the use of historically accurate reconstructions*, Herit Sci, 6, 2018**,** s. 63.
12. Isca C. i in., The use of polyamidoamines for the conservation of irongall inked paper, Cellulose, 2018.
13. Jacobi E. i in., *Rendering the Invisible Visible. Preventing Solvent-Induced Migration During Local Repairs on Iron Gall Ink,* Journal of PaperConservation, Vol. 12, No. 2, 2011.
14. Jančovicowa V. i in., *Interaction in Iron Gall Inks*, Chem. Pap. 61 (5), 2007, s. 391-397.
15. Janicki J., *Garbniki roślinne*, 1951, s. 8-10.
16. Kolar J., *Stabilisation of corrosive iron gall inks,* Acta Chim. Slov., 50, 2003, s. 763-770.
17. Karnes C., *How to make ink - Ingredients*, The Iron Gall Ink Website, https://irongallink.org/igi_indexd7ce.html, [data dostępu:10.05.20].
18. Kosek J., Barry C., *Investigating the condition of iron gall ink drawings: developing an assessment survey,* Journal of the Institute of Conservation, 42:3, 2019, s. 191-209.
19. Lerf A., Wagner F. E., *Model compounds of iron gall inks – a Mössbauer study*, Hyperfine Interact 2016, 237:36.
20. Malešič J. i in., *Evaluation of a method of treatment of iron gall ink corrosion on paper,* Cellulose, 2014.
21. Neevel J. G., *Development of a New Conservation Treatment for Ink Corrosion, Based on the Natural Anti-Oxidant Phytate,* „International Journal of Forensic Document Examiners", 5, 1999, s. 130-137.
22. Neevel J. G., Reißland B., *Bathophenanthroline Indicator Paper. Development of a New Test for Iron Ions,* PapierRestaurierung Vol. 6, No. 1, 2005.
23. Pleszczyńska M., Szczodrak J., *Taniny i ich rozkład enzymatyczny*, BIOTECHNOLOGIA 1 (68) 2005, s. 152-165.
24. Prezbiter Teofil, *Diversarum Artium Schedula* i inne średniowieczne zbiory przepisów o sztukach rozmaitych, 2009, s. 27-28.
25. Rouchon V., Bernard S., *Mapping Iron Gall Ink Penetration within Fibres Using ScanningTransmission X-ray Microscopy*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 30, 2015, s. 635-641.
26. Rudek L., *Technika i technologia średniowiecznych rysunków i pisma na pergaminie, „*Ochrona Zabytków", 33/4 (131), 1980, s. 299-304.
27. Semkowicz W., *Paleografia łacińska,* 2011, s. 65-66.
28. Sobucki W., *Atramenty żelazowo-galusowe, „*Ochrona Zabytków", 49/3 (194), 1996, s. 281-291.
29. Sobucki W., *Konserwacja wżerów atramentowych*, Biuletyn Informacyjny Konserwatorów Dzieł Sztuki, 5, 1994, s. 16-19.
30. Sobucki W., *Konserwacja papieru. Zagadnienia Chemiczne*, 2016, s. 150-156.
31. STIBER MORENUS L., *In Search of a Remedy: History of Treating Iron-Gall Ink at the Library of Congress,* The Book and Paper Group Annual 22, 2003, s. 119-125.
32. Zervos S., Alexopoulou I., *Paper conservation methods: a literature review,* Cellulose, 2015.

Konsultacja ustna ze specjalistami z dziedziny chemii: dr inż. Agnieszka Żurawska oraz z mgr inż. Konrad Żurawski.