

— Migracja związków magnezu w bibule Whatman po aplikacji preparatu Bookkeeper

Anna Nowicka

notes 18_2016
konserwatorski

Summary: Anna Nowicka, *Migration of Magnesium Compounds in Whatman Blotting Paper upon the Application of the Bookkeeper Chemical*

The article describes selected results obtained in the frame of the project *Research on applying the Bookkeeper chemical to deacidification of oil paintings on paper*. This project was carried out in the Faculty of Conservation and Restoration of Works of Art, Academy of Fine Arts in Warsaw, from December 2011 till November 2015, and financed by the National Science Centre. Its purpose was to verify if the deacidification of paper threatened the oil painting layers that cover it. The test samples were prepared using Whatman 3 blotting paper and paint based on linen oil and made by the researchers. The samples were deacidified with the Bookkeeper chemical, whose main ingredient is fine-crystalline MgO suspended in perfluoroheptane (C₇F₁₆). The deacidified samples together with the reference samples were subject to two types of ageing tests: part of the samples were aged with light in the CPS+Suntest chamber, while the others were placed in the Klimatest climatic chamber. Specimens extracted from the deacidified and aged test samples were examined with a scanning electron microscope. Images of their rectos and versos were taken, as well as of their cross-sections, and analyses of their elemental composition was performed for

different areas of the sample: its surfaces and cross-sections. The mapping of the cross-sections aimed to assess how deep the chemical had penetrated into the blotting paper structure and the painting layer. The experiments confirmed the relationship between the relative humidity of the environment with the efficiency of deacidification as the latter affects the regularity of the distribution of magnesium compounds in the structure of blotting paper.

— Artykuł stanowi relację z wybranych badań prowadzonych w ramach projektu badawczego *Badania nad zastosowaniem preparatu Bookkeeper do odkwaszania malarstwa olejnego na papierze*. Projekt – realizowany na Wydziale Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki Akademii Sztuk Pięknych w Warszawie od grudnia 2011 do listopada 2015 roku – był finansowany z funduszy Narodowego Centrum Nauki¹.

Założenia badawcze

Głównym celem projektu badawczego było sprawdzenie, czy istnieje realne zagrożenie dla olejnych warstw malarskich w sytuacji odkwaszania papieru będącego ich podłożem. Zajmowano się zarówno zmianami zachodzącymi w samym spoiwie, jak też w poszczególnych pigmentach wchodzących w skład farb. Wyniki i wnioski dotyczące tych zagadnień zostały przedstawione w innych publikacjach². W niniejszym artykule prezentowany jest wyłącznie fragment badań dotyczący migracji tlenu magnezu i jego pochodnych w głąb podłoża celulozowego.

¹ Projekt: *Badania nad zastosowaniem preparatu Bookkeeper do odkwaszania malarstwa olejnego na papierze*, nr wniosku 2011/01/N/ HS2/o2308, kierownik projektu: Anna Nowicka, opiekun naukowy: prof. ASP Władysław Sobucki.

² A. Nowicka, *The Influence of the Bookkeeper Preparation onto Oil Painting Layers Deposited on a Paper Support*, ERC Newsletter (przyjęte do druku); A. Nowicka, *Reaction of oil paint pigments and binder to deacidification of the support using the Bookkeeper system*, w: *Between Science and Art*, praca zbiorowa Wydziału Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki, Akademia Sztuk Pięknych w Warszawie (przyjęte do druku).

Czytelnikowi należy się przy tym pewne wyjaśnienie: porównanie głębokości migracji związków magnezu dla próbek starzonych w różnych warunkach nie było planowane od początku. Stąd pojawiający się w założeniach metodycznych pewien pozorny brak konsekwencji. Metoda starzenia w komorze klimatycznej została zestawiona z metodą starzenia w komorze świetlnej, w której brak jest możliwości dokonania pomiaru poziomu wilgotności względnej i można tylko domniemywać – z dużym prawdopodobieństwem, biorąc pod uwagę panujące w centralnej Polsce warunki klimatyczne – iż wilgotność ta była niższa. Zestawienie tych dwóch metod starzenia ma natomiast sens w odniesieniu do samych olejnych warstw malarskich, podczas badania których obie są od lat stosowane.

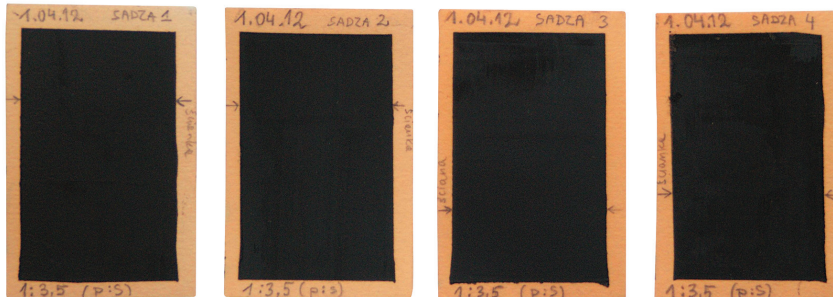
Pomysł zaprezentowania oceny migracji związków magnezu jako niezależnego tematu pojawił się po zakończeniu badań, wydaje się bowiem, że zebrany materiał – pomimo niedoskonałości metodycznych – może być interesujący zarówno dla konserwatorów papieru, jak i dla konserwatorów malarstwa.

Rodzaj pigmentu obecnego w farbie nie ma znaczenia dla procesu migracji jonów magnezu w obrębie celulozowego podłoża warstwy malarskiej. Istotna jest natomiast mikroporowatość tego podłoża, która maleje w wyniku nasycenia papieru (lub bibuły, jak w przypadku wykorzystanych próbek testowych) olejem lnianym, co zostało opisane poniżej.

Metodyka

Budowa próbek testowych

Ze względu na specyfikę zabiegu odkwaszania nie miało sensu zastosowanie sztywnego podłoża, jak np. szkła. Norma PN-ISO 11503:2001 zaleca zawsze dobieranie do testów starzeniowych takiego rodzaju podłoża nośnego, na jakim warstwy malarskie docelowo mają być eksponowane. Projekt dotyczył malarstwa olejnego na papierze, wskazane było zatem zastosowanie podłoża papierowego lub o charakterze bardzo zbliżonym do papieru. Ostatecznie zdecydowano się na bibułę Whatman. Wybór takiego podłoża podyktowany był jego czystością



Fot. 1.

Przykładowe wymalowania farbą utartą własnoręcznie z oleju lnianego i sadzy

chemiczną, tj. brakiem wypełniaczy, barwników, zaklejenia czy powleczenia, które mogłyby stanowić barierę dla migrujących jonów magnezu. Zakładano doprowadzenie do sytuacji, w której jony magnezu dotrą aż do warstwy malarskiej (preparat wprowadzano od strony przeciwnej, tj. od rewersu obrazu), ponieważ tylko wtedy można wnioskować na temat stopnia szkodliwości zabiegu odkwaszania podłoża dla olejnej warstwy malarskiej. W przypadku planowanych testów uproszczenie próbek było koniecznością, gdyż obniżało do minimum ryzyko błędu interpretacji wyników.

Do sporządzenia próbek testowych (wymalowań) wykorzystano bibułę Whatman 3, pociętą na prostokątne kawałki o wymiarach 4,5 × 7–9 cm. Każdy prostokąt bibuły pokryto warstwą własnoręcznie sporządzonej farby na bazie oleju lnianego (fot. 1). Zastosowano osiemnaście rodzajów pigmentów³, wymienionych pod wykresami 1 i 2, oraz czysty olej lniany.

Do zaprezentowanych poniżej badań z wykorzystaniem mikroskopu skaningowego wytypowano wyłącznie wymalowania farbą olejną zawierającą sadzę oraz – jako materiał porównawczy – czystą bibułę Whatman (nieprzeiąkniętą

³ Wykorzystano różne pigmenty w celu zbadania ich odporności na preparat odkwaszający. Szczegółowe wyniki badań pigmentów wraz z uzasadnieniem ich doboru przedstawione zostały w innych publikacjach, wymienionych w przypisie 2.

olejem). Wykresy ukazujące zmiany pH dla wszystkich rodzajów próbek zdecydowano się załączyć dlatego, aby lepiej zilustrować zjawisko zmiany odczynu podłoża w wyniku zastosowania dwóch różnych metod starzenia.

Odkwaszanie

Odkwaszanie ma na celu podniesienie poziomu pH papierowego obiektu, co prowadzi do zahamowania procesu kwaśnej hydrolizy celulozy – naturalnego polimeru stanowiącego podstawowy składnik papieru.

Warunki, jakie powinien spełniać ten zabieg, aby jego wynik można było uznać za satysfakcjonujący, klarownie podsumował Arthur David Baynes-Cope, będący wieloletnim pracownikiem British Museum⁴. W swoim artykule z 1980 roku wyliczył on następujące cele odkwaszania, aktualne do chwili obecnej:

- usunięcie z papierów wszystkich rozpuszczalnych substancji kwaśnych;
- zneutralizowanie substancji kwaśnych pozostałych w papierze, których nie udało się wypłukać;
- usunięcie w możliwie dużym stopniu niepożądanych produktów neutralizacji;
- wprowadzenie do papieru substancji chemicznych, które zapewnią utrzymanie poziomu pH pomiędzy 8 a 8,5.

Do przeprowadzenia doświadczeń w ramach projektu wybrano preparat Bookkeeper. Jego głównym składnikiem jest drobnokrystaliczny MgO zawieszony w perfluoroheptanie (C₇F₁₆). Przypuszczalnie środek zawiera też dodatek surfaktantów, będących związkami fluoru⁵. Perfluoroheptan jest cieczą całkowicie neutralną zarówno dla podłoży celulozowych, jak i dla warstw malarskich. Szybko odparowuje, pozostawiając na powierzchni odkwaszanej jedynie warstwę tlenku magnezu.

4 W. Sobucki, *Kilka aktualnych uwag o odkwaszaniu papierów*, „Notes Konserwatorski” 2000, nr 4, s. 107.

5 S. Zumbühl, S. Wülfert, *Chemical aspects of the Bookkeeper deacidification of cellulosic materials. The influence of surfactants*, „Studies in Conservation” 2001, vol. 46, nr 3, s. 169–180.

Preparat наносzono za pomocą urządzenia o nazwie „Bookkeeper Spray System”, od strony rewersu. Tlenek magnezu został naniesiony na każde wymalowanie dwukrotnie.

*Przyspieszone starzenie w komorze Suntest CPS+
i w komorze klimatycznej Klimatest*

Po odkwaszeniu podłoża wymalowania poddano dwóm rodzajom testów starzeniowych: część próbek starzona była światłem w komorze Suntest CPS+, a część w komorze klimatycznej Klimatest. Żadnej z próbek nie starzono w obu komorach. Każda odkwaszana próbka posiadała swój odpowiednik w postaci próbki referencyjnej, na którą nie naniesiono preparatu odkwaszającego.

Konstruując program badawczy, kierowano się normami dotyczącymi starzenia powłok malarskich, gdyż to one stanowiły zasadniczy przedmiot badań. Ze względu na powstały swoisty „konflikt interesów” (normy dotyczące powłok malarskich zawierają inne zalecenia niż normy dotyczące starzenia papieru) warunki starzenia trzeba było nieco zmodyfikować, co opisane zostanie w kolejnych akapitach.

Do przyspieszonego starzenia światłem użyto komory Suntest CPS+ (producent: firma Atlas). Zastosowano następujące warunki⁶:

- temperatura czarnego wzorca: 45 °C;
- filtr „słońce za szybą”;
- światło lampy ksenonowej o natężeniu 550 W/m²;
- czas starzenia: 21 dni.

Oddziaływanie światłem na stronę pokrytą warstwą malarską nie powinno mieć znaczącego wpływu na tempo przemian tlenku magnezu naniesionego od strony rewersu. Samo światło jednakże znacząco przyspiesza sieciowanie oleju schnącego, jednocześnie powodując zmianę barwy błony spoiwa, a niekiedy także pigmentów, w szczególności organicznych. W tym teście starzeniowym chodziło o sprawdzenie, czy obecność związków alkalicznych wpłynie dodatkowo

⁶ Zgodnie z normą EN ISO 11341:1997.

na zmianę właściwości optycznych farb olejnych. Właściwości te badano następnie za pomocą spektrofotometru, porównując różnice pomiędzy odkwaszonymi próbkami testowymi i referencyjnymi. Wykonano również dodatkowe badania instrumentalne powłok barwnych, których wyniki opisane zostały w innych publikacjach⁷.

Podjmując decyzję o zastosowaniu do testów starzeniowych komory klimatycznej, kierowano się wskazaniem wynikającym z wiedzy chemicznej na temat reaktywności tlenków zasadowych, które w kontakcie z wodą tworzą wodorotlenki. Zarówno podwyższona temperatura, jak i wysoka wilgotność mają związek z przyspieszeniem tego procesu.

Do przyspieszonego starzenia podwyższoną temperaturą i wilgotnością wykorzystano komorę klimatyczną (producent: CTS Clima Temperature System GmbH). Zastosowano następujące warunki przyspieszonego starzenia:

- temperatura stała, wynosząca 40 °C;
- wilgotność RH stała, wynosząca 85%;
- czas starzenia: 28 dni.

Warunki zastosowane w komorze klimatycznej nie odpowiadają normom stosowanym podczas starzenia papieru. Zgodnie z normą PN-P-50174-03:1993 przyjęta maksymalna wilgotność dla tego typu testów to 65%. Warunki zostały jednak ustalone pod kątem powłok malarskich, jako że to one stanowiły zasadniczy przedmiot badań. Norma PN-ISO 11503:2001 dopuszcza stosowanie podczas starzenia farb i lakierów wilgotności osiągającej 98–100%. W obawie o deformację podłoża z bibuły⁸ zastosowano jednak łagodniejsze warunki, poprzedzone próbnym starzeniem wybranych trzech próbek (niewłączonych do dalszych badań), trwającym 72 godziny. Należy zaznaczyć, że proces starzenia

⁷ A. Nowicka, *The Influence of the Bookkeeper Preparation...*, op. cit.; A. Nowicka, *Reaction of oil paint pigments and binder...*, op. cit.

⁸ Jednym z punktów programu badań warstw malarskich było wykonanie pomiarów zmian kolorystycznych. Ze względu na konstrukcję spektrofotometru wykorzystywanego podczas realizacji projektu, próbki nie mogły ulec pofalowaniu.

klimatycznego nie spowodował ostatecznie ani poważnych deformacji podłoża, ani ataku mikrobiologicznego na próbki testowe.

Komora Suntest CPS + nie została fabrycznie wyposażona w wilgotnościomierz, dlatego monitorowanie poziomu wilgotności względnej podczas starzenia nie było możliwe. Najprawdopodobniej jednak średnia wilgotność podczas starzenia światłem była niższa niż podczas starzenia w komorze klimatycznej, gdzie przez całą dobę utrzymywana była na wysokim poziomie 85%. Obserwując przekroje próbek pod mikroskopem skaningowym, zauważono wyraźne różnice w rozłożeniu związków magnezu pomiędzy próbkami starzonymi w dwóch rodzajach komór. Za przyczynę tego zjawiska uważa się rozbieżności między warunkami wilgotnościowymi panującymi w obu komorach.

Pomiary kontrolne pH

Na poszczególnych etapach badań przeprowadzono także kontrolne pomiary pH – metodą kontaktową, od strony rewersu, z wykorzystaniem wody odjonizowanej. Zastosowano pH-metr firmy Mettler-Toledo (model Seven Easy), a oznaczanie pH przeprowadzono z włączoną funkcją automatycznego ustalania końca pomiaru. Metoda kontaktowa jest mniej dokładna od ekstrakcyjnej, jednak ze względu na obecność w próbkach testowych warstwy malarskiej uznano ją za bardziej odpowiednią. Precyzyjne oczyszczenie porowatego podłoża z warstwy farby byłoby niemożliwe, a pozostałości pigmentów w porach fragmentów bi- były pobranych do ekstrakcji mogłyby wpłynąć na wynik pomiaru odczynu uzyskanego roztworu.

Dla każdej próbki odkwaszanej wykonano trzy pomiary pH:

- przed odkwaszaniem i sztucznym starzeniem;
- po odkwaszaniu, przed sztucznym starzeniem (po upływie ponad dwóch tygodni od zabiegu odkwaszania);
- po zakończeniu przyspieszonego starzenia.

Dla każdej próbki nieodkwaszanej (referencyjnej) wykonano dwa pomiary:

- przed sztucznym starzeniem;
- po zakończeniu przyspieszonego starzenia.

Badania pigmentów metodą XRD⁹

Za pomocą mikroanalizy XRD (ang. *x-ray diffraction*, czyli dyfraktometria rentgenowska) wykonano analizę próbki preparatu Bookkeeper (po odparowaniu perfluoroheptanu). Czas schnięcia wynosił około trzech tygodni, a proces odbywał się w warunkach naturalnych, tj. w temperaturze pokojowej, z dostępem powietrza, w tym pary wodnej.

Do badań wykorzystano refleksyjny dyfraktometr rentgenowski X'PERT PRO (producent PANalytical B.V., Holandia). Badanie przeprowadzono po utarciu próbki i umieszczeniu jej w kapilarze, metodą DSH (Debye'a-Scherrer-Hulla).

Badania metodą SEM i SEM-EDS¹⁰

Badania wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego JEOL JSM-6380LA sprzężonego z mikrosondą elektronową EDS (ang. *energy dispersive spectrometer*).

Badania za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (ang. *scanning electron microscope*, w skrócie SEM) przeprowadzono na wycinkach pobranych z próbek testowych. Wykonano obrazowanie ich powierzchni od strony awersu i rewersu, obrazowanie przekrojów poprzecznych, analizy składu pierwiastkowego z różnych obszarów próbki (powierzchni i przekrojów) oraz mapowanie (tylko na przekrojach). Celem mapowania była ocena głębokości penetracji preparatu w strukturę bibuły oraz warstwy malarskiej.

Przekroje sporządzano, wycinając skrawki próbek testowych za pomocą ostrego skalpela, prowadzonego prostopadle do płaszczyzny wymalowania. Skalpel wprowadzano zawsze od strony przeciwnej do odkwaszanej, tak aby nie rozprowadzać mechanicznie cząstek związków magnezu na powierzchni przekroju. Mimo iż do sporządzania każdego skrawka używano nowego, czystego

⁹ Analizy wykonał mgr Grzegorz Kaproń (Uniwersytet Warszawski).

¹⁰ Badania SEM-EDS przeprowadził mgr Marek Wróbel (Uniwersytet Warszawski, Instytut Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej).

skalpela, na niektórych przekrojach można zaobserwować ślady narzędzia tnącego. Uznano jednak tę metodę za najlepszą, ponieważ gwarantowała największą czystość warsztatu i nie deformowała rzeczywistego obrazu rozłożenia związków magnezu w próbkach.

Do badań topograficznych powierzchni posłużył detektor elektronów wtórnych – SE (ang. *secondary electrons*). Zastosowanie tego typu detektora wymagało poprzedniego napylenia próbki złotem w celu zwiększenia jej przewodnictwa elektrycznego¹¹. Detektor EDS wykorzystywany był do oznaczania składu pierwiastkowego. Za pomocą mikroskopu skaningowego analizowano wyłącznie wymalowania z sadzą.

Wyniki badań

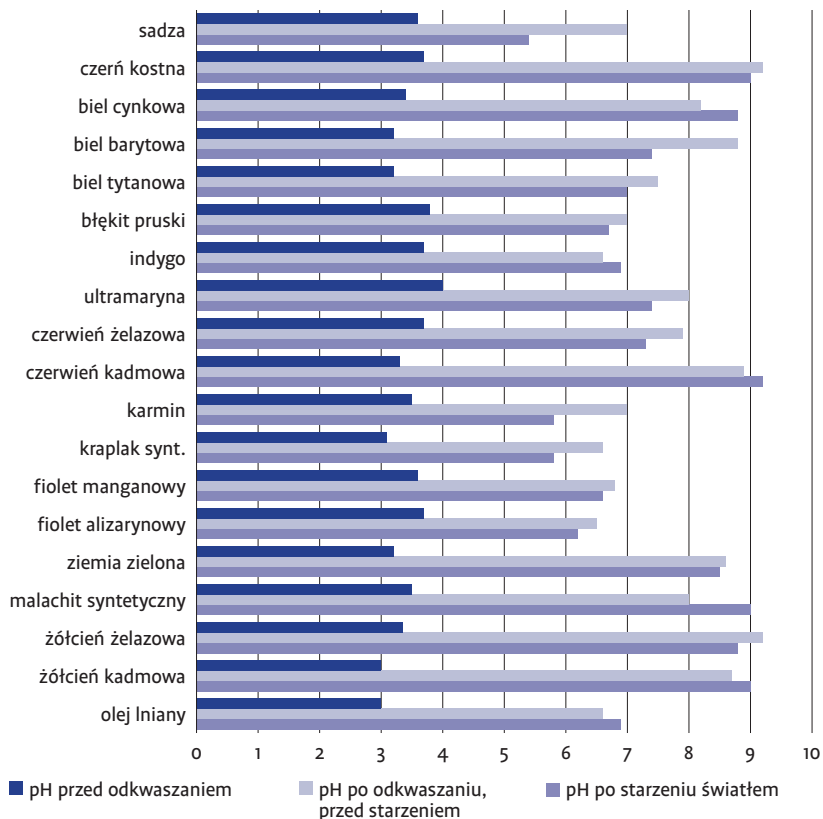
Pomiary pH

Po starzeniu światłem pH uległo zmianie w niewielkim stopniu (wyk. 1), natomiast starzenie w obecności dużej ilości pary wodnej, w komorze klimatycznej, spowodowało bardzo wyraźny spadek pH dla prawie wszystkich próbek (wyk. 2). Nadal jednak pozostało ono na poziomie dużo wyższym niż przed nałożeniem preparatu. Wyjątek stanowi wymalowanie z czerwieńią kadmową, gdzie pH podczas starzenia klimatycznego praktycznie się nie zmieniło.

Wyższe pH uzyskane podczas pomiaru na rewersach próbek starzonych światłem ma związek z warstewką tlenku metalu alkalicznego (w tym przypadku magnezu) zalegającego na powierzchni bibuły i nie odzwierciedla faktycznego odczynu podłoża. Niższe pH na powierzchni rewersów próbek starzonych w komorze klimatycznej ma związek z lepszą migracją jonów magnezu w środowisku wilgotnym, a zatem bardziej równomiernym ich rozłożeniem w całej grubości papieru.

¹¹ *Laboratorium analizy instrumentalnej*, red. Z. Brzózka, Warszawa 1998, s. 91–96.

Wyk. 1. Wyniki pomiarów pH podłoża wykonanych od strony rewersu, dla próbek starzonych światłem

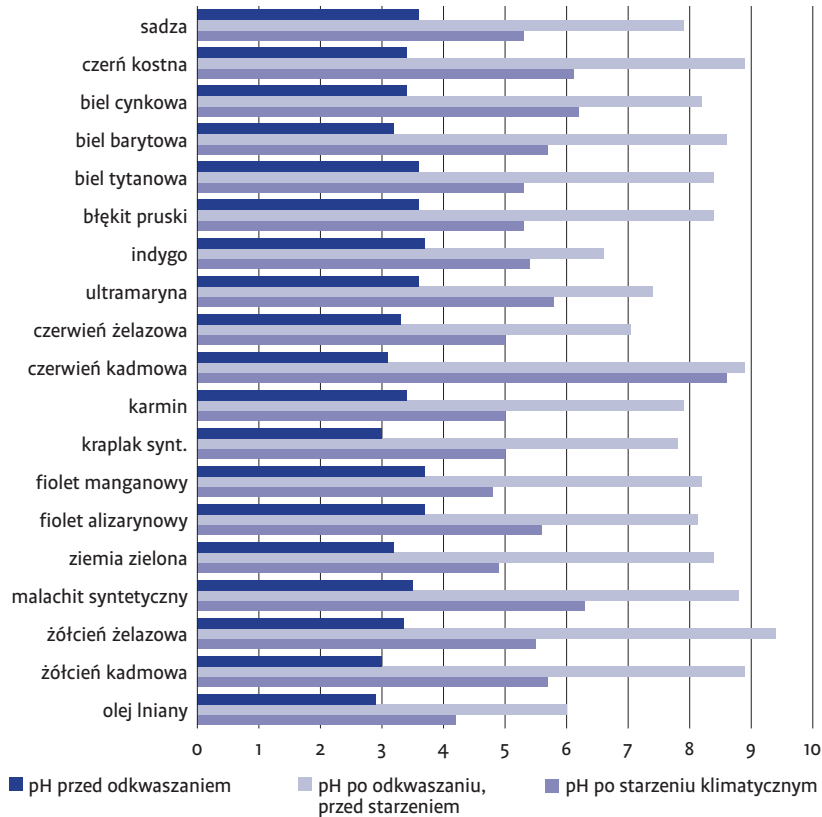


Badania SEM i EDS. Obserwacje powierzchni podłoża z bibuły Whatman i cząstek związków magnezu

Próbki przed starzeniem. Próbki po naniesieniu preparatu odkwaszającego zostały poddane obserwacji za pomocą mikroskopu skaningowego. Na ich powierzchni łatwo można dostrzec bardzo drobne kryształki i agregaty kryształków tlenku magnezu (MgO), dokładnie oblepiające włókna roślinne (fot. 2 i 3).

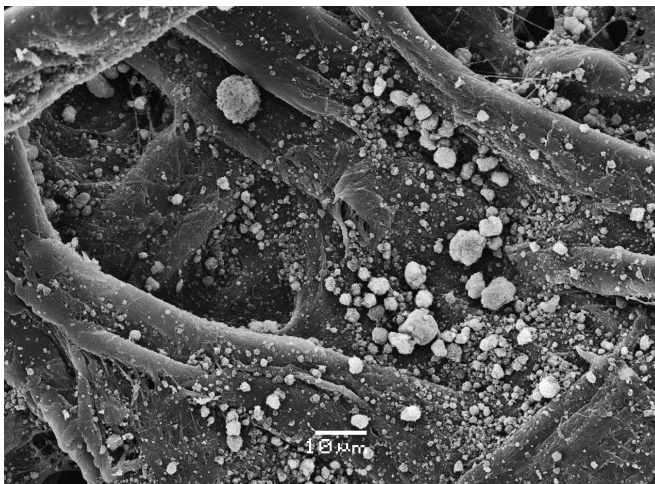
W przypadku czystej bibuły cząstki tlenku magnezu nie wydają się w żaden sposób związane z podłożem. Na odwróciu wymalowania wykonanego farbą

Wyk. 2. Wyniki pomiarów pH podłoża wykonanych od strony rewersu, dla próbek starzonych w komorze klimatycznej

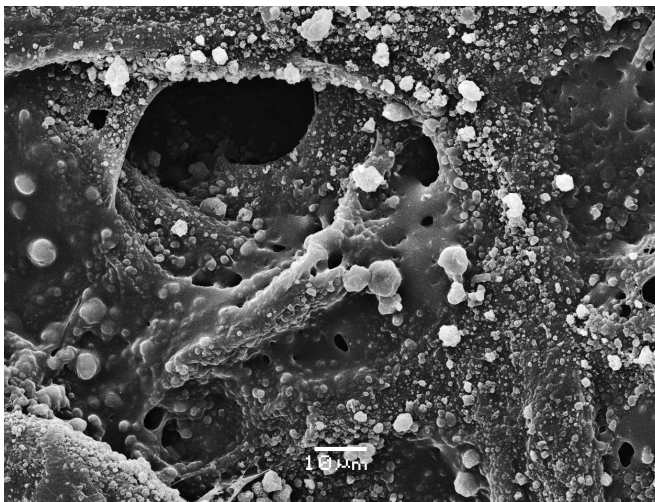


olejną, gdzie bibuła przesączona jest olejem, możemy obserwować w pewnym stopniu zaawansowany proces przechodzenia tlenku magnezu w inne związki. Najprawdopodobniej, w wyniku kontaktu z parą wodną obecną w powietrzu, tlenek magnezu przechodzi w wodorotlenek. Przejawia się to zmianą formy agregatów, ich „wtapianiem” się w powierzchnię podłoża (fot. 3).

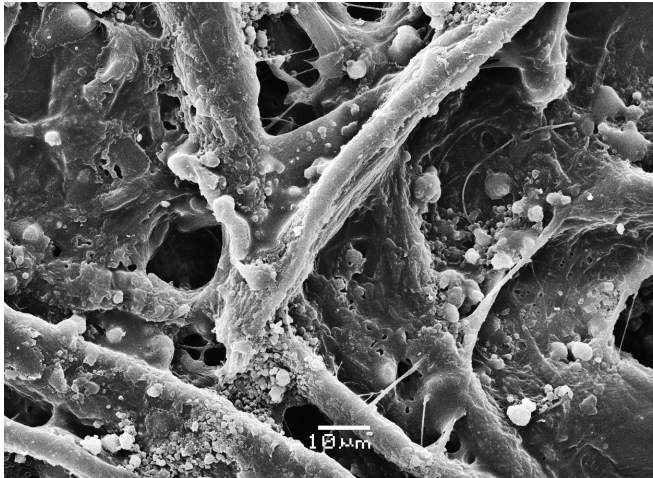
Próbki po przyspieszonym starzeniu światłem. Wiadomo, że MgO pod wpływem oddziaływania warunków atmosferycznych przechodzi m.in. w $Mg(OH)_2$, a następnie w $MgCO_3$, jednak na obrazach z mikroskopu elektronowego nie



Fot. 2.
Powierzchnia
czystej bibuły
Whatman po
naniesieniu
preparatu
odkwaszającego,
przed
przyspieszonym
starzeniem.
Obraz SEM-SE



Fot. 3.
Powierzchnia rewersu próbki testowej po naniesieniu preparatu
odkwaszającego, przed przyspieszonym starzeniem. Widoczne
zmniejszenie mikroporowatości bibuły w wyniku przesączenia olejem.
Po lewej stronie obrazu można zaobserwować zmiany w wyglądzie
agregatów tlenku magnezu, które wydają się „wtapiać” w powierzchnię
błony linoksydu. Świadczy to o zapoczątkowaniu przemian chemicznych
tego związku następujących pod wpływem pary wodnej. Obraz SEM-SE



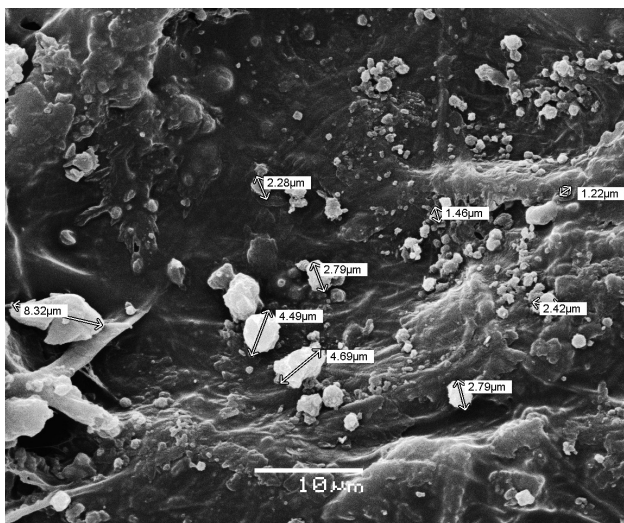
Fot. 4.
Rewers
wymalowania
po odkwaszaniu
i starzeniu
światłem. Można
zaobserwować
agregaty tlenku
magnezu i jego
pochodnych
zalegające
w mikroporach
bibuły.
Obraz SEM-SE

jesteśmy w stanie ocenić, w jakim stopniu mamy do czynienia z poszczególnymi związkami. Dlatego widoczne na zdjęciach kryształki nazwano ogólnie związkami magnezu.

Na powierzchni próbki starzonej tylko światłem nadal wyraźnie widoczne są liczne mikroskopijne agregaty MgO lub jego pochodnych (fot. 4). Podobnie jak w przypadku wymalowania niestarzonego, można zaobserwować, że część agregatów wydaje się wtapiać w podłoże, co przypuszczalnie wynika z zaawansowania stopnia procesów chemicznych prowadzących do przekształcenia tlenku magnezu w wodorotlenek i węglany.

Korzystając z możliwości, jakie daje mikroskop skaningowy, wykonano pomiary wybranych skupisk kryształków MgO (lub jego pochodnych). Jak widać na fotografii 5, mogą one osiągać rozmiary powyżej 8 mikronów, ale w zdecydowanej większości tworzą bardzo drobne cząstki, równe lub mniejsze od 1 mikrona. Tak małe kryształki nie tylko łatwiej wnikają w mikropory odkwaszanego materiału, ale też szybciej reagują z parą wodną oraz substancjami o charakterze kwasowym.

Niewielki rozmiar cząstek stałego składnika preparatu Bookkeeper ma również znaczenie dla równomiernego rozprowadzenia go za pomocą dyszy pistoletu

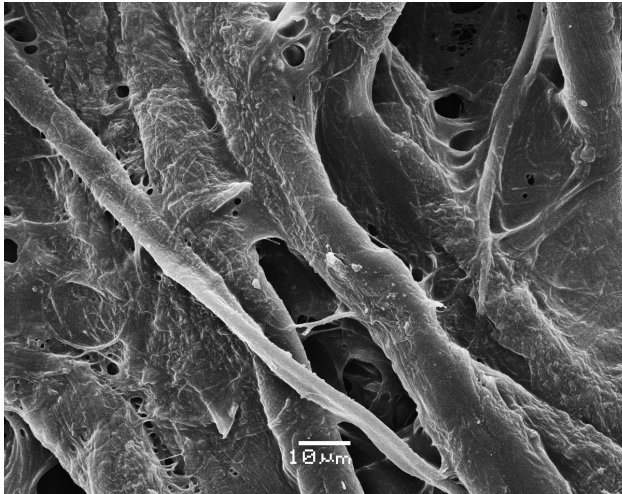


Fot. 5.
Rewers
wymalowania po
odkwaszaniu, przed
starzeniem. Pomiary
wybranych cząstek
tlenku magnezu.
Obraz SEM-SE

rozpylającego, która nie jest blokowana przez zbyt duże agregaty tlenku. Drobne, lekkie cząstki MgO tworzą bardziej stabilną zawiesinę w perfluoroheptanie, ponieważ wolniej opadają na dno mieszalnika.

Wykonano kontrolne pomiary składu pierwiastkowego mierzonych kryształków metodą SEM-EDS. Dla każdego z nich wynik był następujący: Mg, Au, O, C, Cl. Wyniki analiz potwierdzają w sposób jednoznaczny, że obserwujemy związki magnezu. W każdym miejscu pomiaru wykryto dużą ilość magnezu. Obecność złota wynika ze sposobu preparatyki próbki, tj. napylenia złotem w celu uzyskania dobrej jakości obrazów.

Obserwacja próbek po przyspieszonym starzeniu w komorze klimatycznej. Na powierzchni podłoża próbki starzonej w warunkach podwyższonej wilgotności (RH = 85%) nie zaobserwowano cząstek preparatu odkwaszającego (fot. 6). Zastosowane warunki spowodowały przereagowanie większości tlenku magnezu w czasie 28 dni i jednocześnie skuteczną migrację jonów, które rozłożyły się równomiernie w całej grubości bibuły. Potwierdziły to pomiary zawartości magnezu wykonane za pomocą mikroskopu elektronowego (mapowanie i analiza składu pierwiastkowego).



Fot. 6.
Rewers
wymalowania
po odkwaszeniu
i starzeniu
w komorze
klimatycznej.
Dokonując
obserwacji w różnych
miejscach próbek
testowych, nie
udało się znaleźć
pozostałości
agregatów związków
magnezu.
Obraz SEM-SE



Fot. 7.
Czysta bibuła
Whatman jest
materiałem o dużej
mikroporowatości.
Widoczne są włókna
roślinne poddane
procesowi fibrylacji
podczas produkcji.
Obraz SEM-SE

Różnice w mikroporowatości bibuły czystej i nasyconej olejem. Obserwacja powierzchni próbek za pomocą mikroskopu elektronowego dostarczyła również informacji o zmianie mikroporowatości bibuły Whatman w wyniku przesylenia olejem lnianym. Obrazy powierzchni suchej, czystej bibuły ukazują jej dużą mikroporowatość, dzięki czemu jest to materiał łatwo nasiąkliwy i bardzo

chłonny (fot. 7). Po przesyleniu olejem zdecydowana większość mikroporów została zalana i tym samym zamknięta. Nie pozostało to bez wpływu na skuteczność zabiegu odkwaszania - wnikanie cząstek tlenku magnezu w głąb bibuły było utrudnione.

*Mapowanie powierzchni przekrojów próbek modelowych
oraz badania wstępne metodą SEM-EDS*

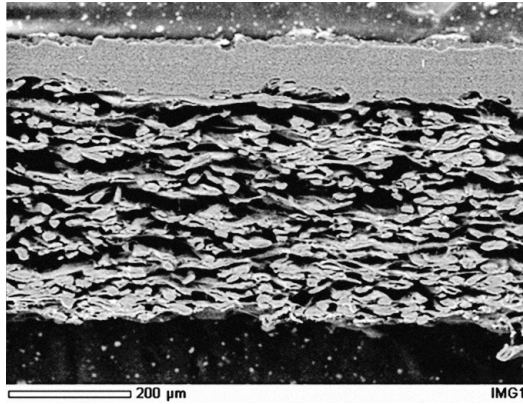
Aby stwierdzić, jak dalece w różnego rodzaju warunkach przebiega penetracja preparatu Bookkeeper oraz produktów jego reakcji, wykonano mapowanie na przekrojach próbek.

W próbce starzonej światłem związki magnezu koncentrują się przy powierzchni podłoża od strony, na którą nałożono preparat (fot. 8 i 9). Dla porównania zamieszczono także obraz SEM i mapping czystej bibuły Whatman (przed starzeniem), na którą z jednej strony naniesiono preparat odkwaszający (fot. 10 i 11). Widać, że już bezpośrednio po naniesieniu środka jego penetracja jest około dwukrotnie głębsza. Wynika to z różnic w mikroporowości próbek. Na obrazie SEM dołączonym do analiz składu pierwiastkowego wyraźnie widać białe punkty w górnej części próbki, które są właśnie cząstkami tlenku magnezu.

Po starzeniu w obecności pary wodnej rozłożenie związków magnezu jest bardzo równomierne i nie ogranicza się do warstwy przypowierzchniowej, ale sięga głęboko, aż do warstwy malarskiej, co doskonale obrazuje mapping (fot. 13).

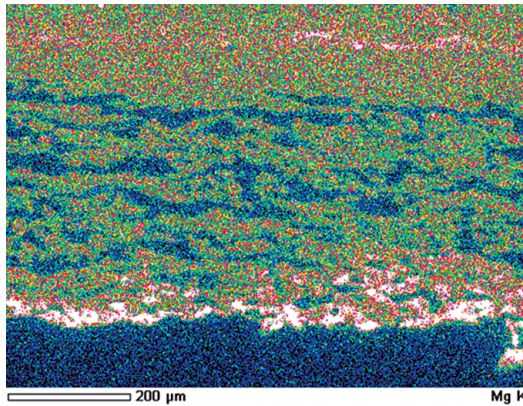
Obserwacje przeprowadzone za pomocą mikroskopu elektronowego potwierdzają fakt daleko lepszej migracji jonów magnezu w środowisku o podwyższonej wilgotności. Oznacza to, że obecność pary wodnej (stała wilgotność względna 85%) spowodowała stosunkowo szybkie przemiany chemiczne tlenku magnezu.

W trakcie wykonywania mapowania dla każdej próbki rejestrowane było widmo dokumentujące jej skład pierwiastkowy (fot. 14, 15 i 16). Zestawienie tych widm pokazuje, że zawartość magnezu jest dla wszystkich próbek porównywalna, niezależnie od tego, jaki jest wynik mapowania i odczyty pH podłoża.



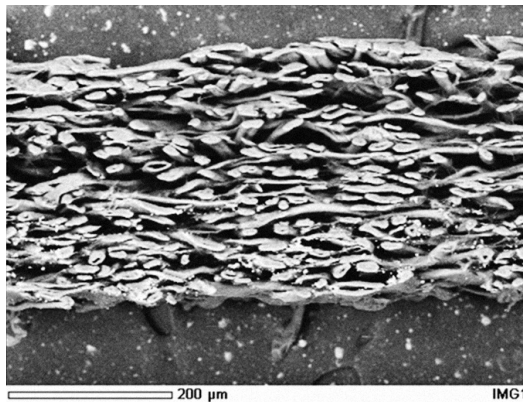
Fot. 8.

Przekrój próbki testowej z farbą olejną po odkwaszeniu, po przyspieszonym starzeniu światłem. Cząstki preparatu koncentrują się w dolnej części próbki (na obrazie SEM widoczne jako białe punkty). W odróżnieniu od czystej bibuły Whatman penetracja cząstek preparatu jest bardzo słaba, co wynika z mniejszej mikroporowatości bibuły przesiąkniętej olejem z farby. Obraz SEM-BSE



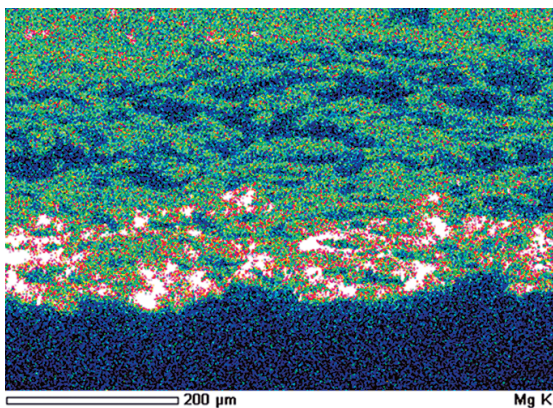
Fot. 9.

Mapowanie przeprowadzone na przekroju próbki testowej z farbą olejną po odkwaszeniu i starzeniu światłem (widoczny ten sam fragment próbki, co na fot. 8)

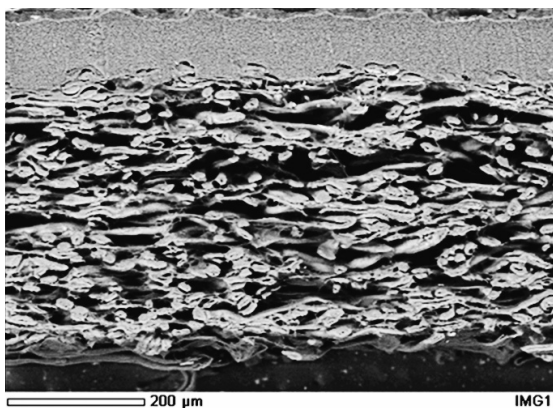


Fot. 10.

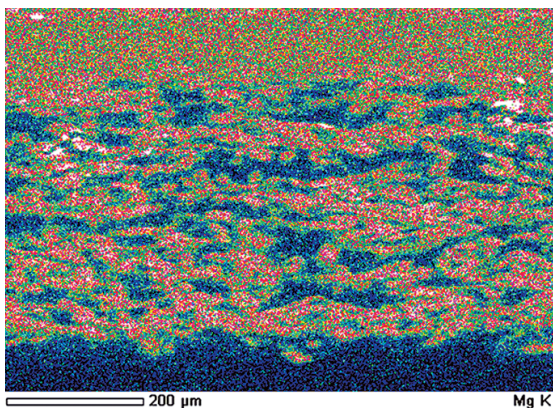
Przekrój czystej bibuły Whatman po odkwaszeniu, przed starzeniem. Cząstki preparatu koncentrują się w dolnej części próbki (na obrazie SEM widoczne jako liczne białe punkty). Ze względu na dużą porowatość bibuły drobne cząstki MgO wnikają dość głęboko już podczas aplikacji preparatu. Obraz SEM-BSE



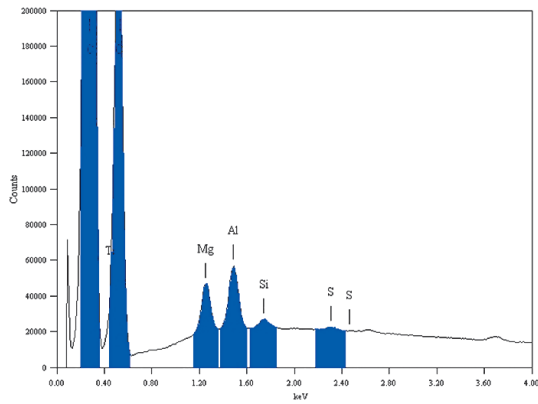
Fot. 11.
Mapowanie przeprowadzone na przekroju czystej bibuły Whatman, po odkwaszaniu, przed starzeniem (widoczny ten sam fragment próbki, co na fot. 10)



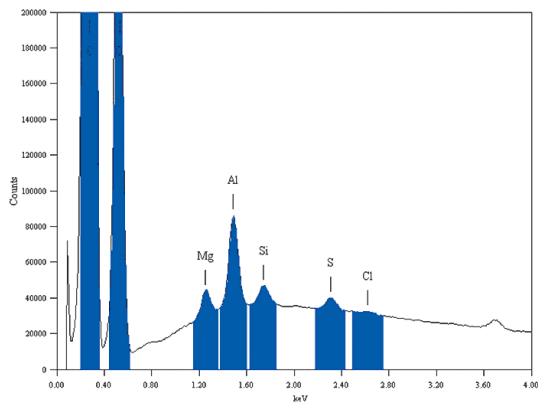
Fot. 12.
Przekrój próbki testowej z farbą olejną po odkwaszaniu i przyspieszonym starzeniu klimatycznym. Częstki preparatu w dolnej części próbki nie są zauważalne na obrazie SEM. Obraz SEM-BSE



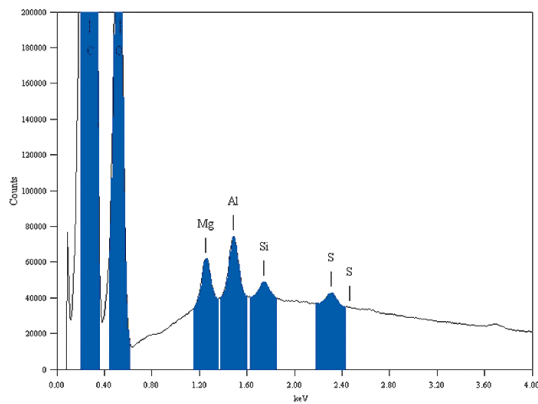
Fot. 13.
Mapowanie przeprowadzone na przekroju próbki testowej z farbą olejną po odkwaszaniu i przyspieszonym starzeniu klimatycznym (widoczny ten sam fragment próbki, co na fot. 12). Związki magnezu rozłożone są równomiernie. Niewielkie zwiększenie ich koncentracji można zaobserwować w pobliżu warstwy farby



Fot. 14.
Widmo składu pierwiastkowego dla całej powierzchni próbki odkwaszanej bibuły Whatman, zapisane podczas mapowania (obraz mapowania przedstawiony na fot. 11)



Fot. 15.
Widmo składu pierwiastkowego dla całej powierzchni przekroju odkwaszanej próbki starzonej światłem, zapisane podczas mapowania (obraz mapowania przedstawiony na fot. 9)



Fot. 16.
Widmo składu pierwiastkowego dla całej powierzchni przekroju odkwaszanej próbki starzonej klimatycznie, zapisane podczas mapowania (obraz mapowania przedstawiony na fot. 13)

Analiza preparatu Bookkeeper

Analizie SEM-EDS poddano również odparowaną próbkę preparatu Bookkeeper. Zgodnie z oczekiwaniami stwierdzono obecność następujących pierwiastków: Mg, O, C, F (fot. 18). Niewielki pik pochodzący od fluoru może mieć związek z obecnością fabrycznie dodanego do preparatu surfaktantu. Surfaktanty dodawane przez producenta do preparatu w formie sprayu są organicznymi związkami fluoru¹². Funkcję stabilizatora pełni tu kwas polioksyperfluoroalkanowy¹³. Przepuszczalnie do preparatu sprzedawanego w galonach (jak ten zastosowany dla potrzeb projektu) również dodawany jest taki środek.

Widmo XRD wskazuje na obecność w preparacie MgO oraz Mg(OH)₂. Ponieważ próbka nie była zabezpieczona przed parą wodną pochodzącą z powietrza, część tlenku magnezu przereagowała, przechodząc w wodorotlenek magnezu (fot. 17).

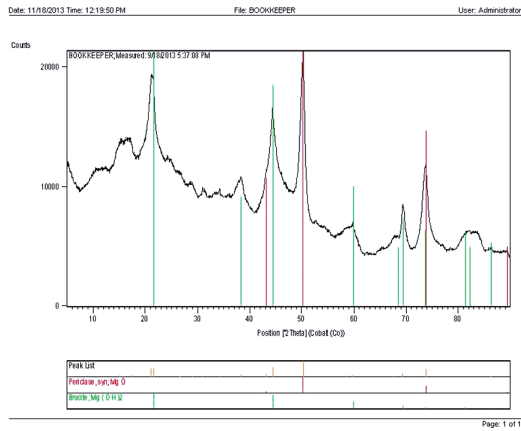
Podsumowanie

Zaobserwowano, że okres 28 dni przyspieszonego starzenia w warunkach podwyższonej temperatury i wilgotności jest wystarczający do całkowitego przereagowania drobnokrystalicznego MgO – głównego składnika preparatu Bookkeeper, aplikowanego na powierzchnię zakwaszonej bibuły. W obecności dużej ilości pary wodnej jony magnezu penetrują w tym czasie przez całą grubość podłoża (ok. 0,3 mm). W momencie aplikacji jednakże wypełnienie mikroporów przez olej utrudnia penetrację tlenku magnezu. W czystej bibule zachodzi ona wyraźnie efektywniej. Sprzyja temu fakt, że cząstki tlenku magnezu w zastosowanym preparacie mają najczęściej wielkość równą lub mniejszą niż 1 mikron.

Po upływie 21 dni starzenia światłem bez dodatkowego wprowadzania pary wodnej znacząca część preparatu pozostaje na powierzchni.

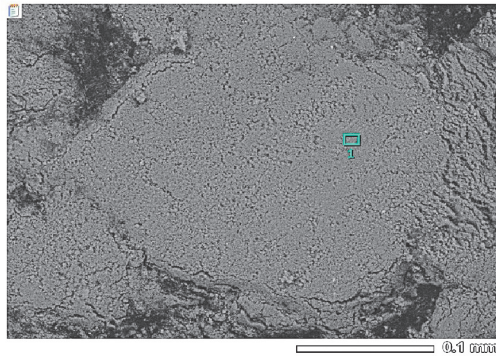
¹² S. Zumbühl, S. Wülfert, op. cit.

¹³ M. Ďurovič, H. Paulusová, J. Zelinger, *Masowe odkwaszanie zbiorów archiwalnych i bibliotecznych*, „Notes Konserwatorski” 2001, nr 5, s. 107–120.



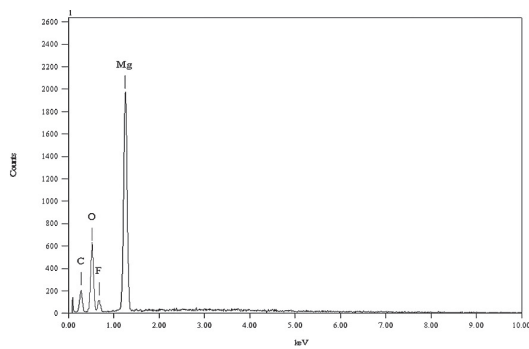
Fot. 17.

Analiza składu odparowanej próbki preparatu Bookkeeper metodą mikrodyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Stwierdzono obecność tlenku magnezu – MgO i wodorotlenku magnezu – Mg(OH)₂



Fot. 18.

Analiza składu pierwiastkowego odparowanej próbki preparatu Bookkeeper. Stwierdzono obecność następujących pierwiastków: Mg, O, C, F. Fluor pochodzi przypuszczalnie z surfaktantu stanowiącego jeden ze składników preparatu



Element	(keV)	Mass%	Error%
O K	0.525	35.55	0.20
F K	0.677	9.43	0.36
Mg K	1.253	55.02	0.17
Total		100.00	

Różnicę pomiędzy próbkami poddanymi różnym rodzajom testów starzeniowych potwierdzają pomiary pH, ukazujące wyraźny spadek zasadowości grupy próbek starzonych w komorze klimatycznej w stosunku do próbek naswietlanych.

Ewidentny jest związek pomiędzy wilgotnością względną otoczenia a efektywnością zabiegu odkwaszania, która wyraża się mniej lub bardziej równomiernym rozłożeniem związków magnezu w strukturze bibuły. W krótkim czasie na głębokość wnikania cząstek tlenku magnezu ma również wpływ mikroporowość podłoża i wielkość kryształków MgO – oczywiście im więcej mikroporów i im drobniejsze cząstki preparatu odkwaszającego, tym głębiej tlenek magnezu ma szansę penetrować już w fazie aplikacji. W dłuższej perspektywie to obecność pary wodnej ma decydujące znaczenie dla równomiernego rozłożenia związków magnezu w papierze (w tym wypadku w bibule).

Należy spodziewać się, że w przypadku różnego rodzaju wyrobów papierniczych procesy migracji jonów zachodzą będą w różnym tempie – w zależności od rodzaju warstw przeklejenia, powleczenia, czy po prostu grubości papieru. Zasadność odkwaszania papieru jest już jednak bezsporna, o czym świadczy kilkadziesiąt lat praktyki konserwatorskiej na tym polu oraz liczne publikacje poświęcone temu tematowi.

Bibliografia

- Baynes-Cope Arthur David, *Entsäuerung ohne Wasser*, „Zeitschrift für Bibliothekswesen und Bibliografie” 1980, nr 31, s. 55–67, http://iada-home.org/ta79_055.pdf.
- Dąbrowski Józef, *Jak długo papier może trwać?*, „Notes Konserwatorski” 2006, nr 10, s. 186–231.
- Dupont Anne-Laurence, Tétreault Jean, *Cellulose degradation in an acetic acid environment*, „Studies in Conservation” 2000, vol. 45, nr 3, s. 201–210.
- Đurovič Michal, Havlínová Bohuslava, Paulusová Hana, Straka Roman, *Masowe odkwaszanie w Archiwach. Porównanie metod Bookkeeper i CSC Book Saver*, w: *Przeszłość dla przyszłości. Masowe zabezpieczanie zasobów bibliotek i archiwów*, red. Tomasz Łojewski, Kraków 2010, s. 151–175.
- Đurovič Michal, Paulusová Hana, Zelinger Jiří, *Masowe odkwaszanie zbiorów archiwalnych i bibliotecznych*, „Notes Konserwatorski” 2001, nr 5, s. 107–120.
- Erhardt David, Tumosa Charles S., Mecklenburg Marion F., *Long-Term Chemical and Physical Processes in Oil Paint Films*, „Studies in Conservation” 2005, vol. 50, nr 2, s. 143–150.
- Feller Robert L., *Accelerated Aging: Photochemical and Thermal Aspects*, Los Angeles 1994, www.getty.edu/conservation/publications_resources/pdf_publications/pdf/aging.pdf.
- Hanus Jozef, Bajžíková Martina, Bukovský Vladimír, Hanusová Emília, *Ochrona dziedzictwa narodowego w archiwach i bibliotekach Republiki Słowackiej*, w: *Przeszłość dla przyszłości. Masowe zabezpieczanie zasobów bibliotek i archiwów*, red. Tomasz Łojewski, Kraków 2010, s. 55–74.
- Jabłońska Elżbieta, Strzelczyk Alicja B., *Czynniki niszczące zbiory biblioteczne i archiwalne*, „Notes Konserwatorski” 2007, nr 11, s. 46–71.
- Kozielec Tomasz, *Masowe odkwaszanie XIX- i XX-wiecznych papierów drukowych: ratunek czy niebezpieczeństwo?*, „Notes Konserwatorski” 2004, nr 8, s. 271.
- Kozielec Tomasz, *Ocena wpływu masowego odkwaszania metodami: Bookkeeper, Battelle, Libartec i DAE na wybrane właściwości papierów*, „Notes Konserwatorski” 2007, nr 11, s. 277–300.
- Kozielec Tomasz, *Dodatki stosowane do klejów introligatorskich w XIX i XX w. przyczyną zakwaszenia książek i materiałów archiwalnych*, „Notes Konserwatorski” 2008, nr 12, s. 146–154.

- Kozielec Tomasz, *Przed, w czasie i po odkwaszaniu. Co dalej? Kilka uwag na temat właściwości odkwaszonych materiałów archiwalnych i bibliotecznych na wybranych przykładach*, w: *Przeszłość dla przyszłości. Masowe zabezpieczanie bibliotek i archiwów*, red. Tomasz Łojewski, Kraków 2010, s. 179–195.
- Laboratorium analizy instrumentalnej*, red. Zbigniew Brzózka, Warszawa 1998.
- Łojewski Tomasz, *Trwałość odkwaszonego papieru w zanieczyszczonym środowisku*, w: *Przeszłość dla przyszłości. Masowe zabezpieczanie bibliotek i archiwów*, red. Tomasz Łojewski, Kraków 2010, s. 117–126.
- Peacock Elizabeth E., *Deacidification of degraded linen*, „*Studies in Conservation*” 1983, vol. 28, nr 1, s. 8–14.
- Porck Henk J., *Mass Deacidification – An Update of Possibilities and Limitations*, Amsterdam 1996.
- Ryder Nicole, *Acidity in canvas painting supports: deacidification of two 20th century paintings*, „*The Conservator*” 1986, vol. 10, nr 1, s. 31–37.
- Sandy Mark, Manning Andrew, Bollet Fabrice, *Changes in the Crystallinity of Cellulose in Response to Changes in Relative Humidity and Acid Treatment*, „*Restaurator*” 2010, vol. 31, s. 1–18.
- Sobucki Władysław, *Kilka aktualnych uwag o odkwaszaniu papierów*, „*Notes Konserwatorski*” 2000, nr 4, s. 106–114.
- Sobucki Władysław, *Czy odkwaszać papiery? – bezwzględnie tak!*, „*Notes Konserwatorski*” 2000, nr 4, s. 189–190.
- Sobucki Władysław, *Odkwaszanie papierów zabytkowych*, „*Ochrona Zabytków*” 2001, 54, s. 63–73.
- Sobucki Władysław, Macander-Majkowska Grażyna, Rams Donata, Jarmińska Danuta, *Badania nad odkwaszaniem akwarel*, „*Notes Konserwatorski*” 2012, nr 15, s. 77.
- Zumbühl Stefan, Scherrer Nadim C., *Aktive Passivierung der Degradation cellulotischer Strukturgefüge – Untersuchungen zur „Ensäuerung” textiler Gemäldebildträger*, „*Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung*” 2003, vol. 17, nr 2, s. 387–396.
- Zumbühl Stefan, Wulfert Stefan, *Chemical aspects of the Bookkeeper deacidification of cellulosic materials: the influence of surfactants*, „*Studies in Conservation*” 2001, vol. 46, nr 3, s. 169–180.

