
Szczegółowe badanie składu pierwiastkowego wskaźników Neevela: nowa propozycja wzbogacenia diagnostyki stanu rękopisów archiwalnych

DOI: 10.36155/NK.23.00004

Barbara Wagner

barbog@chem.uw.edu.pl

ORCID: 0000-0002-5398-6438

Anna Czajka

aczajka@agad.gov.pl

ORCID: 0000-0001-9115-9081

notes 23_2021
konserwatorski

Summary: B. Wagner, A. Czajka, *Detailed study of the elemental composition of Neevel indices: a new proposal to enrich the determination of the condition of archival manuscripts*

In 2005, J. G. Neevel, Dutch chemist, proposed a new way to determine the condition of manuscripts based on the detection of excess iron ions in the ink. The concept of this method was based on the ability to detect only the free ions that can accelerate ink corrosion. The method proposed by Neevel uses a colour reaction occurring in paper indicators soaked with bathophenanthroline. The presence of free iron ions with an oxidation number of 2 (Fe^{2+}) leads to the appearance of characteristic pink colouration, which brings clear visual information to the conservators about possible threats to the durability of the manuscripts. Until now, the lack of color change in the indicator has been interpreted as a symptom of the long-term stability of the object.

However, over the last several years, many different colour reactions of the indicators have been observed. In our work, we show that by examining the total

elemental composition of the Neevel indices used, one can gain information about the chemical composition of inks, which helps the assessment of the condition of archival manuscripts. The advantage of the presented research concept is the complete avoidance of the need for mechanical sampling and transport of documents to the laboratory. A certain limitation to this approach may be the need to use an instrumental method, characterized by low detection limits and high sensitivity of multi-element measurements. In our work, we describe the application of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) method and laser micro-sampling. On selected examples, we show the possibilities of detecting if iron is accompanied with elements such as: copper, manganese, sulphur, zinc, lead, aluminium, as well as potassium, sodium and magnesium, and discussed the differences in their proportions in Neevel indicators.

Wstęp

Badania składu chemicznego a bezpieczeństwo obiektów

Obiekty zabytkowe najczęściej poddawane są badaniom chemicznym w celu identyfikacji użytych materiałów, oceny autentyczności lub datowania. Coraz bardziej popularne badania instrumentalne bywają pomocne przy diagnozowaniu stanu zachowania obiektów i podejmowaniu decyzji o wyborze metod konserwacji¹. Wśród dostępnych nowoczesnych metod można wyróżnić zarówno takie, które wymagają pobrania próbki w celu dokonania pomiarów, jak i metody pozwalające na przeprowadzenie pomiarów bezpośrednio z powierzchni obiektu. Najmniej kontrowersyjne wydają się właśnie te, które nie

¹ A. Rousaki, L. Moens, P. Vandenabeele, *Archaeological investigations (archaeometry)*, „Physical Science Review” 2018, Vol. 3, No. 9; L. Hendriks i in., *Combined ¹⁴C Analysis of Canvas and Organic Binder for Dating a Painting*, „Radiocarbon” 2017, Vol. 60, No. 1, s. 207–218; I. Degano i in., *Recent Advances in Analytical Pyrolysis to Investigate Organic Materials in Heritage Science*, „Angewandte Chemie International Edition” 2018, Vol. 57, Issue 25, s. 7313–7323.

wymagają mechanicznego pobierania próbek i nazywane są powszechnie metodami nieinwazyjnymi². Brak oczywiście, zauważalnej gołym okiem zmiany w wyglądzie zabytku wskutek przeprowadzonych pomiarów traktowany jest wówczas jako dowód zapewnienia bezpieczeństwa i zachowania fizycznej integralności obiektu badań.

Sprawa wpływu stosowanych metod badawczych na ogólny stan cennych zabytków jest jednak dużo bardziej skomplikowana i nie może być traktowana wyłącznie zero-jedynkowo w kontekście badań wymagających lub niewymagających pobrania próbek materiałowych³. Przykład procesów wzbudzenia, np. promieniowaniem Roentgena, sygnałów rejestrowanych bezpośrednio z powierzchni badanych obiektów został wybrany przez Jana Woutersa⁴ jako ilustracja szeroko stosowanych uproszeń przyjmowanych dla ułatwienia klasyfikacji metod pod względem ich bezpieczeństwa dla trwałości zabytków. Autor zauważa, że długotrwała ekspozycja materiału zabytkowego na wysokoenergetyczne promieniowanie elektromagnetyczne może mieć w dalszej perspektywie negatywne skutki dla trwałości niektórych zabytków, pomimo tego, że wykorzystująca je metoda analityczna nie wymaga pobrania próbek materiałowych i nie powoduje natychmiastowych, widocznych zmian. Woutersa

² C. Lahanier, *Scientific methods applied to the study of ART objects*, „Mikrochimica Acta” 1991, Vol. 104, s. 245–254; P. Vandenabeele, J. Tate, L. Moens, *Non-destructive analysis of museum objects by fibre-optic Raman spectroscopy*, „Analytical and Bioanalytical Chemistry” 2007, Vol. 387, s. 813–819; S. Legrand i in., *MA-XRF imaging as a tool to characterize the 16th century heraldic stained-glass panels in Ghent Saint Bavo Cathedral*, „Journal of Cultural Heritage” 2016, Vol. 40, s. 163–168.

³ J. Wouters, N. Rosario-Chirinos, *Dyestuff Analysis of Precolumbian Peruvian Textiles by High Performance Liquid Chromatography and Diode-Array Detection*, „Journal of the American Institute for Conservation” 1992, Vol. 31, No. 2, s. 237–255; W. Faubel i in., *Non-destructive Analysis for the Investigation of Decomposition Phenomena of Historical Manuscripts and Prints*, „Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy” 2007, Vol. 62, s. 669–676.

⁴ J. Wouters, *Reflections on the Position of Science in Multidisciplinary Approaches*, „Chemistry International” 2008, Vol. 30, No. 1, https://old.iupac.org/publications/ci/2008/3001/1_wouters.html [dostęp: 10.12.2021].

interesuje „cena” jaką trzeba zapłacić za uzyskanie reprezentatywnych wyników badań analitycznych oraz kwestia szacowania zagrożeń, jakie dla zabytku mogą pojawić się w wyniku podjęcia decyzji o zastosowaniu tej lub innej techniki badawczej. Analizując możliwe konsekwencje stosowanych metod dla materii zabytkowej, Wouters ostatecznie zaproponował wprowadzenie terminu „stopień ingerencji” w miejsce dotychczasowego terminu „inwazyjności”, rozumianej jako konieczność pobierania próbek z obiektu badań. W nowej nomenklaturze podkreślono, że „stopień ingerencji” w stan obiektu powinien być oceniany zgodnie z efektami wywoływanymi bezpośrednio w badanym obiekcie na trzech poziomach:

1. Na poziomie molekularnym (czego przykładem może być zastosowanie takich technik, jak np. XRF, FTIR, spektroskopia Ramana) – wzbudzenie możliwych do zaobserwowania odpowiedzi cząsteczek/atomów obecnych w badanej materii wymaga przekroczenia progowych wartości energii oddziaływania zewnętrznego promieniowania doprowadzonego do obiektu;
2. Na poziomie mikroskopowym – pobieranie mikroskopijnych próbek w celu wykonania szlifów lub innych preparatów oraz efekty działania mikropróbkowania laserowego w metodach takich jak LA-ICP-MS lub LIBS zostały ocenione jako przynoszące podobne efekty dla stanu zachowania obiektu zabytkowego, gdyż ich efektem jest pojawienie się widocznych pod mikroskopem zmian w obiekcie;
3. Niektóre metody badawcze mogą skutkować spowodowaniem oczywistych zmian, zauważalnych w skali makro nawet nieuzbrojonym okiem (np. badanie pH papieru elektrodą zespoloną, metody wymagające pobrania większych próbek materiałowych, np. dawniejsze metody datowania radiowęglowego).

Wouters⁵ stwierdził, że w zależności od celu i zasadności samych badań, najczęściej można uznać za dopuszczalne stosowanie metod analitycznych

⁵ Tamże.

zaliczonych do dwóch pierwszych grup. Jednocześnie opowiedział się zdecydowanie przeciw nadużywaniu pomiarów, których skutkiem może być wysoki stopień fizycznych zmian w obiekcie.

Do grupy obiektów zabytkowych wymagających wyjątkowo ostrożnego podejścia należą rękopisy, rysunki, akwarele oraz inne dzieła na podłożach papierowych i pergaminowych. W przypadku tych obiektów rzadko dopuszcza się jakiegokolwiek pobieranie, choćby najmniejszych próbek. Najczęściej są one dostępne w sytuacji zaawansowanej degradacji materiału, pozwalając na szczegółowe laboratoryjne badania pobranych fragmentów⁶. Natomiast ryzyko uszkodzenia podczas transportu obiektów wrażliwych na zmiany warunków środowiskowych istnieje zawsze, gdy bezpośrednie badania mają być prowadzone poza miejscem przechowywania i wymagają przewiezienia do laboratorium.

Problematyka badań nad zjawiskiem korozji atramentów

Zjawisko powstawania wżerów atramentowych jest przykładem zagadnienia konserwatorskiego, które podlega intensywnym badaniom. Dotyczy ono rękopisów i dzieł sztuki na papierze lub pergaminie. Jako powszechny światowy problem zachowania dziedzictwa pisanego dla przyszłych pokoleń było wskazywane już w 1898 roku, podczas konferencji w St. Gallen⁷. Mimo wieloletnich badań, nadal pojawia się wiele pytań o czynniki, które należy wziąć pod uwagę

6 K. Janssens i in., *Non-Invasive and Non-Destructive Examination of Artistic Pigments, Paints, and Paintings by Means of X-Ray Method*, „Analytical Chemistry for Cultural Heritage” 2017, ed. R. Mazzeo, s. 77–128; M. Kostadinovska, *Non-destructive Characterization of Paper Artefacts in Conservation Treatments: A critical minireview*, „The 3rd Virtual Multidisciplinary Conference (QUAESTI 2015) Slovakia, History and Archaeology” 2015, Vol. 3, s. 184–189; V. Corregidor i in., *Study of Iron Gall Inks, Ingredients and Paper Composition Using Non-Destructive Techniques*, „Heritage” 2019, Vol. 2, s. 2691–2703.

7 O. Posse, *Handschriften Konservierung nach der St. Gallener Konferenz 1899 und der Dresdener Konferenz 1899*, Verlag des Apollo, Dresden 1899.

podczas diagnozowania stanu zachowania obiektów i oceny ryzyka związanego z obecnością niestabilnych atramentów⁸.

W ubiegłym dwudziestolecu wiedzę o zjawisku korozji atramentowej znacznie poszerzyły naukowe programy badawcze, takie jak np. międzynarodowy projekt InkCorr⁹. Efekty tego programu prezentowane są na stronie internetowej The Iron Gall Ink Website¹⁰. Wciąż jednak prowadzenie badań nad historycznymi rękopisami jest ograniczone koniecznością pobierania próbek¹¹ lub przenoszenia obiektów z miejsca przechowywania do laboratorium¹². Wobec wspomnianych ograniczeń podejście badawcze zaproponowane przez J. G. Neevela¹³, polegające na kontaktowym wykorzystaniu reakcji chemicznej papierka wskaźnikowego, wydaje się wyjątkowo praktyczne i bezpieczne dla badanych obiektów. Gotowe do użycia wskaźniki reagujące na obecność jonów Fe²⁺ w atramentach zostały wprowadzone do praktyki konserwatorskiej dzięki współpracy Neevela z Birgit Reissland, holenderską

8 M. A. P. C. de Feber, J. B. G. A. Havermans, P. Defize, *Iron-Gall Ink Corrosion: A Compound-Effect Study*, „Restaurator” 2007, Vol. 21, No. 4, s. 204–212; V. Rouchon i in., *The water sensitivity of iron gall ink and its risk assessment*, „Studies in Conservation” 2009, Vol. 54, s. 236–254.

9 Międzynarodowy projekt realizowany w latach 2002–2005, finansowany z funduszy Unii Europejskiej: <https://cordis.europa.eu/project/id/EVK4-CT-2001-00049/results/pl> [dostęp: 10.12.2021].

10 The Iron Gall Ink Website: <https://irongallink.org/> [dostęp: luty 2021].

11 B. Wagner i in., *Analysis of Fe valence states in iron-gallinks from XVIth century manuscripts by 57Fe Mössbauer spectroscopy*, „Analytica Chimica Acta” 2004, Vol. 527, No. 2, s. 195–202; C. Burgaud i in., *Determination of the Fe(II)/Fe(III) ratio in iron gallinks by potentiometry: A preliminary study*, „Journal of Electroanalytical Chemistry” 2006, Vol. 650, s. 16–23; C. A. da Costa i in., *Scanning electron microscopic characterization of iron-gall inks from different tannin sources-Applications for cultural heritage*, „Chemistry & Chemical Technology” 2014, Vol. 8, s. 423–430.

12 V. Rouchon i in., *Combining XANES, ICP-AES and SEM/EDS for the study of phytate chelating treatments used on iron gall inks damaged manuscripts*, „Journal of Analytical Atomic Spectrometry” 2011, Vol. 26, s. 2434–2441.

13 Tamże.

konserwatorką związaną z Cultural Heritage Agency of Netherlands¹⁴, i są obecnie dostępne pod nazwą „Iron Gall Ink Test Paper” u wyspecjalizowanego dostawcy materiałów i sprzętu konserwatorskiego Preservation Equipment Ltd. (PEL). Ich rosnącą popularność można powiązać z opublikowaniem dopracowanej i uporządkowanej procedury stosowania¹⁵.

Skuteczność wskaźników wynika z efektywności barwnej i specyficznej reakcji jonów Fe^{2+} z batofenantroliną (BPhen, 4,7-difenylo-1, 10-fenantrolina). Proces ten zachodzi również wówczas, gdy w atramentach obecne są inne formy żelaza (w tym Fe^{3+}), gdyż charakter odczynników specyficznych zapewnia reagowanie z danym jonem i jego wykrycie bez względu na obecność innych pierwiastków bądź związków chemicznych. W przypadku wskaźników Neevela reakcja zachodzi poza strukturą badanego obiektu, a jej barwne produkty powstają bez względu na aktualnie widoczny stan badanego dokumentu. Produkty reakcji z batofenantroliną nie pozostawiają żadnego śladu w badanym obiekcie ze względu na niską rozpuszczalność tego związku w wodzie.

Ten sposób badania atramentów daje zatem możliwość bezpiecznego testowania stanu nawet najcenniejszych dokumentów i rysunków w miejscu ich przechowywania¹⁶. Podczas kontaktu powierzchnia zwilżonego papierka wskaźnikowego dotyka atramentu i wówczas następuje migracja pierwiastków poza powierzchnię karty badanego dokumentu, umożliwiając zdeponowanie informacji o chemicznym składzie obiektu w zużytych wskaźniku.

Celem stosowania wskaźników jest badanie dokumentów zapisanych atramentami żelazowo-garbnikowymi, które można znaleźć we wszystkich bibliotekach i archiwach. Były to najpowszechniej wykorzystywane atramenty w historii

¹⁴ Tamże.

¹⁵ J. G. Neevel, B. Reissland, *Bathophenanthroline indicator paper – Development of a New Test for Iron Ions*, „Papier Restaurierung” 2005, Vol. 6, No. 1, s. 28–36;

¹⁶ W. Sobucki i in., *Wżery atramentowe w kolekcjach archiwalnych – badanie zasobu Archiwum Głównego Akt Dawnych w Warszawie*, „Notes Konserwatorski” 2008, nr 12, s. 171–184; E. Jacobi i in., *Rendering the Invisible Visible. Preventing Solvent-Induced Migration During Local Repairs on Iron Gall Ink*, „Journal for Paper Conservation” 2011, Vol. 12, No. 2, s. 25–34.

Europy, najczęściej powstawały przez zmieszanie soli metali przejściowych (głównie Fe, ale czasami także Cu) z wodnymi ekstraktami garbników¹⁷ używanych z galasówek, kory lub innych części lokalnie rosnących roślin, np. sumaka. W roli spoiwa stosowano dodatki takie jak guma arabska, a do ekstraktów garbnikowych dolewano wino, piwo, a czasem mocz¹⁸. Subtelności ostatecznego składu chemicznego zależą nie tylko od głównych składników, ale również od metody ich obróbki w trakcie przygotowania atramentów. Stosowane różne sposoby ekstrakcji garbników z roślin wpływały na skład chemiczny roztworów, a tym samym odmienności powstających później produktów reakcji z żelazem¹⁹. Użycie wotriolu pochodzącego z różnych źródeł mogło także powodować zmianę zawartości śladowych pierwiastków w atramentach, czego dobrym przykładem może być zastosowanie zielonego wotriolu pozyskiwanego wtórnie z procesów produkcji alunu. Obecnie w takich atramentach obserwuje się podwyższone zawartości glinu (Al)²⁰, podczas gdy Christoph Krekel wspominał z kolei o możliwym zanieczyszczeniu historycznego wotriolu miedzią (Cu) i cynkiem (Zn)²¹.

Skład chemiczny każdego z pojedynczych składników mógł być zróżnicowany w zależności od miejsca pozyskania, zwiększając tym samym liczbę możliwych kombinacji używanych surowców wpływających na ostateczny produkt.

17 E. Bulska, B. Wagner, *Zastosowanie nowoczesnych metod instrumentalnych w badaniach zabytków rękopiśmiennych*, „Notes Konserwatorski” 2001, nr 5, s. 68–77.

18 J. Senvaitiene, A. Beganskiene, A. Kareiva, *Spectroscopic evaluation and characterization of different historical writing inks*, „Vibrational Spectroscopy” 2005, Vol. 37, No. 1, s. 61–67; R. J. Díaz Hidalgo i in., *New insights into iron gall inks through the use of historically accurate reconstructions*, „Heritage Science Journal” 2018, Vol. 6, article No. 63.

19 A. C. A. da Costa i in., *Archaeometric investigations on naturally and thermally-aged iron-gall inks using different tannin sources*, „Central European Journal of Chemistry” 2013, Vol. 11, No. 11, s. 1729–1739.

20 The Iron Gall Ink Website: <https://irongallink.org/> [dostęp: luty 2021].

21 C. Krekel, *The chemistry of historical iron gall inks*, „International Journal of Forensic Document Examiners” 1999, Vol. 5, s. 54–58.

Rozmaitość historycznych atramentów znajduje odzwierciedlenie w zróżnicowanym składzie pierwiastkowym rękopisów lub wykonanych tymi atramentami rysunków²². Różnorodność chemiczna, na którą chcemy zwrócić uwagę, obejmuje również skład podłoża nasiąkającego atramentem po nałożeniu na papier lub pergamin, które zawierają środki klejące oraz wypełniacze, zmieniając chemizm zachodzących reakcji. Rola związków o charakterze kwasowym²³ oraz obecność żelaza²⁴ i miedzi²⁵ w procesach prowadzących do korozji papieru zostały już wielokrotnie omówione w literaturze. Wielokrotnie podkreślano także, że historyczne receptury nie zawsze były prawidłowo zbilansowane pod



Fot. 1.
Zdjęcia wybranych dokumentów zniszczonych w wyniku zaawansowanej korozji atramentowej.
Fot. AGAD/CLKA

²² S. K. Gibbons i in., *Elucidation of the Fe(III) Gallate Structure in Historical Iron Gall Ink*, „Analytical Chemistry” 2016, Vol. 88, No. 10, s. 5152–5158.

²³ J. Kolar i in., *Historical iron gall ink containing documents – Properties affecting their condition*, „Analytica Chimica Acta” 2006, Vol. 555, No. 1, s. 167–174; V. Rouchon-Quillet i in., *The impact of gallic acid on iron gall ink corrosion*, „Appl. Phys. A” 2004, Vol. 79, s. 389–392.

²⁴ Tamże.

²⁵ S. Zaccaron i in., *The disastrous copper. Comparing extraction and chelation treatments to face the threat of copper-containing inks on cellulose*, „Carbohydrate Polymers” 2019, t. 206, s. 198–209.; K. L. Haas, K. J. Franz, *Application of Metal Coordination Chemistry to Explore and Manipulate Cell Biology*, „Chemistry Review” 2009, Vol. 109, No. 10, s. 4921–4960.



Fot. 2.
Fotografia wskaźnika
wybarwionego podczas
badania stanu zachowania
rękopisu w Centralnym
Laboratorium Konserwacji
Archiwaliów.
Fot. AGAD/CLKA

względem chemicznym, czego efektem było powstawanie atramentów niszczących podłoże dokumentów. W konsekwencji kwasowa hydroliza celulozy oraz, przebiegająca równoległe, degradacja celulozy katalizowana aktywnością metali przejściowych mogą prowadzić do pojawienia się korozji atramentowej i zagrożenia całkowitą destrukcją podłoża pod wpływem takich agresywnych atramentów (fot. 1).

Obecne w atramentach jony metali przejściowych mogą katalizować procesy prowadzące do depolimeryzacji celulozy, nawet wówczas, gdy są obecne jedynie na poziomie stężeń śladowych, dlatego też wykrycie ich obecności w danym rękopisie stanowiłoby ważną informację na temat rzeczywistego stanu obiektu. Dostęp do takich danych byłby istotny dla ustalania priorytetów strategii konserwatorskich w archiwach i muzeach, a szczególnie dla długoterminowej diagnozy dokumentów poddanych badaniom uprzedzającym pojawienie się pierwszych oznak niestabilności. Wcześniejsza wiedza o zagrożeniu korozją atramentową pozwoliłaby wówczas zastosować działania prewencyjne, chroniące zbiory przed postępującym zniszczeniem.

Pełne zrozumienie zachodzących procesów korozyjnych wymaga szczegółowych badań atramentów żelazowo-galusowych, a zatem również poszukiwania nowatorskich narzędzi diagnostycznych²⁶. Pod tym względem wprowadzenie wskaźników nasączonych batofenantroliną należy uznać za moment przełomowy w indywidualnej diagnostyce rękopisów. Autorzy metody zalecają lekko nawilżone, gotowe do użycia paski pozostawić przez pewien czas (ok. 30 sek.) w kontakcie z zapisanym obszarem dokumentu. Ten czas kontaktu pozwala na migrację jonów żelaza do wskaźnika i utworzenie barwnego kompleksu Fe^{2+} z batofenantroliną.

W ostatnich latach wskaźniki weszły na stałe do praktyki konserwatorskiej, służąc nie tylko do badania stanu zachowania pojedynczych obiektów, lecz również jako jedno z podstawowych narzędzi badania stanu zasobów archiwalnych i szacowania zagrożeń w skali całych archiwów lub zespołów archiwalnych. Jednym z takich działań diagnostycznych był projekt realizowany w latach 2006–2007 w Archiwum Głównym Akt Dawnych (AGAD) w Warszawie, podczas którego przeprowadzono ocenę zasobu pod kątem występowania zagrożeń związanych z korozją obiektów pod wpływem atramentów żelazowo galusowych²⁷. Wskaźniki stosowano w AGAD również w trakcie trwania innych projektów konserwatorskich²⁸, zawsze łącząc ich wykorzystanie z analizą i opisem stanu

²⁶ J. G. Neevel, *Application Issues of the Bathophenanthroline Test for Iron(II) Ions*, „Restaurator” 2009, Vol. 30, No. 1–2, s. 3–15.

²⁷ Badanie zostało wykonane w ramach pracy naukowej, finansowanej ze środków na naukę w latach 2005–2008, jako projekt badawczy pt. „Ocena skuteczności konserwacji obiektów rękopiśmiennych dotkniętych korozją atramentową przy użyciu DTPA” (1 Ho1E 018 29). Grant realizowany był w Bibliotece Narodowej, Archiwum Głównym Akt Dawnych w Warszawie i na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

²⁸ Między innymi: konserwacja zespołu Izby Obrachunkowej Powstania Styczniowego z Biblioteki Polskiej w Paryżu (2012) oraz rękopisów Adama Mickiewicza i Cypriana Kamila Norwida z archiwum Zakonu Zmartwychwstańców w Rzymie (2018); <https://www.archiwa.gov.pl/pl/aktualnosc/4956-listy-polskich-wieszcz%C3%B3w-narodowych-zabezpieczone-w-clka-agad> [dostęp: luty 2021].

zachowania obiektów. Zużyte wskaźniki dołączane były do dokumentacji prac konserwatorskich. W kolejnych latach to one same stały się obiektami szczegółowych badań chemicznych. Przekazując materiał do laboratorium, przyjęto zasadę pozostawiania co najmniej połowy użytego wskaźnika w dokumentacji konserwatorskiej.

Do opisu stanu zachowania rękopisów, a zwłaszcza do oceny stopnia zaawansowania procesu korozyjnego w Centralnym Laboratorium Konserwacji Archiwaliów (CLKA) przyjęto schemat opracowany w Netherlands Institute for Cultural Heritage (ICN), obecnie noszącym nazwę Cultural Heritage Agency of Netherlands²⁹. Zaszeregowanie obiektów do jednej z 4 grup o zdefiniowanej charakterystyce jest pochodną wnikliwej makroskopowej obserwacji stanu zachowania atramentów oraz papieru:

- ocena stanu zachowania na poziomie 1 oznacza brak lub bardzo niewielkie przebicie atramentu, widoczne po stronie verso rękopisu;
- ocena stanu zachowania na poziomie 2 oznacza wyraźne, ciemne przebicie atramentu po stronie verso rękopisu lub lustrzane odbicie tekstu na stronie sąsiadującej, przy jednoczesnym braku uszkodzeń mechanicznych;
- ocena stanu zachowania na poziomie 3 oznacza uszkodzenia mechaniczne (pęknięcia) w partiach tekstu, często połączone z niewielkimi ubytkami w obrębie liter;
- ocena stanu zachowania na poziomie 4 oznacza wyraźne, obszerne ubytki papieru w partiach tekstu, obejmujące całe fragmenty rękopisu.

Ocena stanu zachowania pozwala na podanie konkretnej informacji o widocznym zaawansowaniu procesu korozyjnego w danym momencie, nie pozwala jednak na prognozowanie stopnia zagrożenia szybkim postępowaniem korozji w przyszłości. Tymczasem taka ocena ryzyka byłaby istotna zwłaszcza

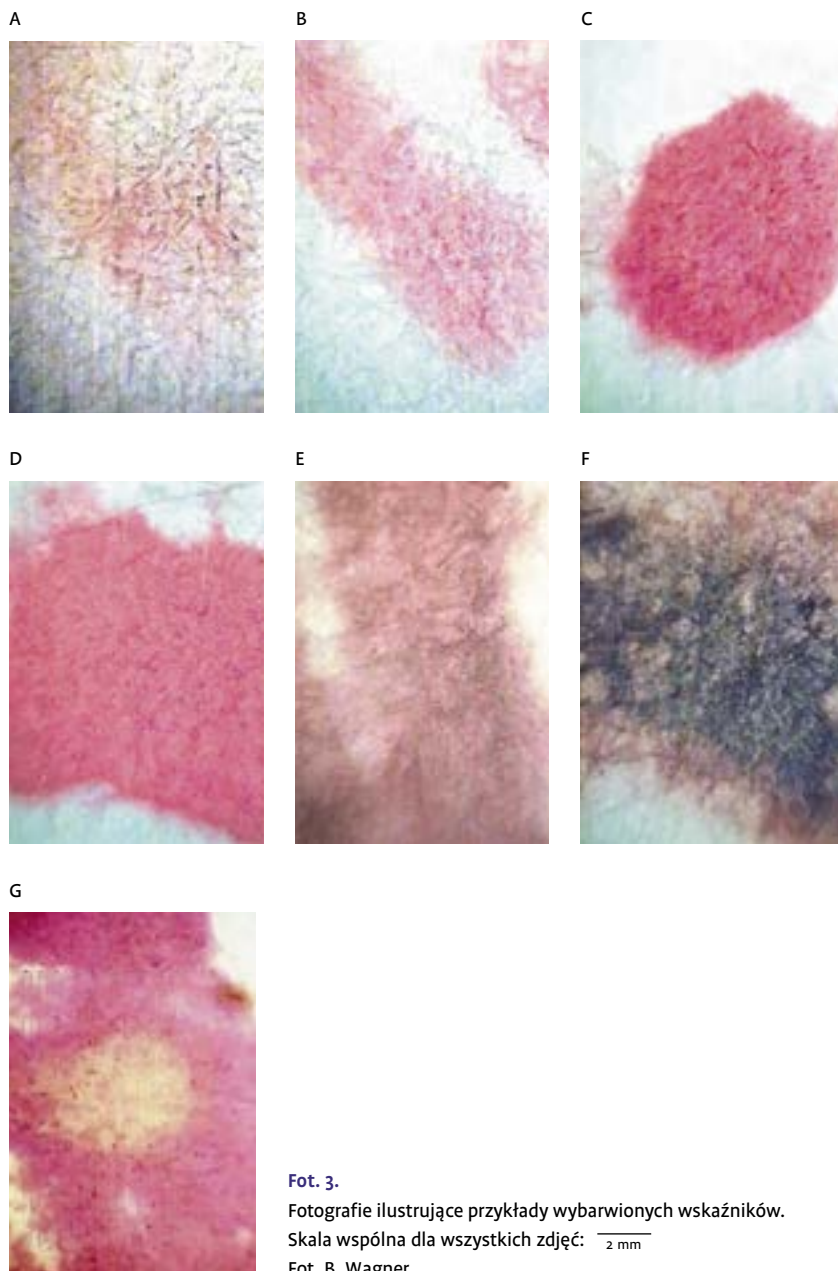
²⁹ B. Reissland, J. Hofenk de Graaf, *Condition rating for paper objects with iron-gall ink*, „ICN-Information” 2001, No. 1; <https://english.cultureelerfgoed.nl/publications/publications/2001/01/01/condition-rating-for-paper-object-with-iron-gall-ink> [dostęp: luty 2021].

dla obiektów zaliczonych do grupy pierwszej lub drugiej, aktualnie znajdujących się jeszcze w dobrej kondycji, ale zapisanych atramentami o niezbalansowanym odpowiednio składzie chemicznym. Celem opisywanych badań była ocena możliwości uzyskania dodatkowych informacji o atramentach poprzez wyznaczenie szczegółowego składu pierwiastkowego zużytych wskaźników.

Badania całkowitego składu pierwiastkowego wskaźników Neevela

Badaniami objęto 300 obiektów z zasobu AGAD, w tym 153 obiekty oprawne oraz 147 obiektów luźnych. Podczas prowadzonych prac stosowano wskaźniki Neevela w celu uzyskania informacji o obecności jonów Fe^{2+} w atramentach, każdorazowo dokonywano także oceny stanu zachowania badanych rękopisów. Poza najbardziej typowymi sytuacjami, w których obecność widocznych wizerów skutkowałą zmianą barwną wskaźników, na podstawie zgromadzonych danych wyodrębniono dwie skrajne sytuacje: w pierwszej grupie obiektów wżery atramentowe były widoczne w dokumentach pomimo braku reakcji barwnej wskaźnika, natomiast w drugiej grupie zaobserwowano intensywne zabarwienie wskaźnika przy braku widocznych śladów wizerów atramentowych. Pierwsza sytuacja została oceniona jako stosunkowo powszechna, podczas gdy sytuacja druga miała miejsce jedynie w przypadku kilku obiektów.

Autorzy metody, określając zasady interpretacji wyglądu wskaźników, zawsze podkreślali, że intensywność wybarwienia paska nie zależy liniowo od poziomu zawartości żelaza w danym atramencie. Faktycznie, nawilżone wodą destylowaną papierki wskaźnikowe w kontakcie z atramentem mogą zmieniać zabarwienie od ledwie dostrzegalnego śladu różu do intensywnie amarantowego. Z tego powodu zalecana interpretacja wyników pozwalała jedynie na potwierdzenie obecności jonów Fe^{2+} w badanym atramencie. Batofenantrolina tworzy kolorowy produkt reakcji z jonami Fe^{2+} , ale posiada wysokie powinowactwo także do innych jonów (w tym: stosunkowo powszechnie identyfikowanej



Fot. 3.

Fotografie ilustrujące przykłady wybarwionych wskaźników.

Skala wspólna dla wszystkich zdjęć: $\frac{\quad}{2 \text{ mm}}$

Fot. B. Wagner

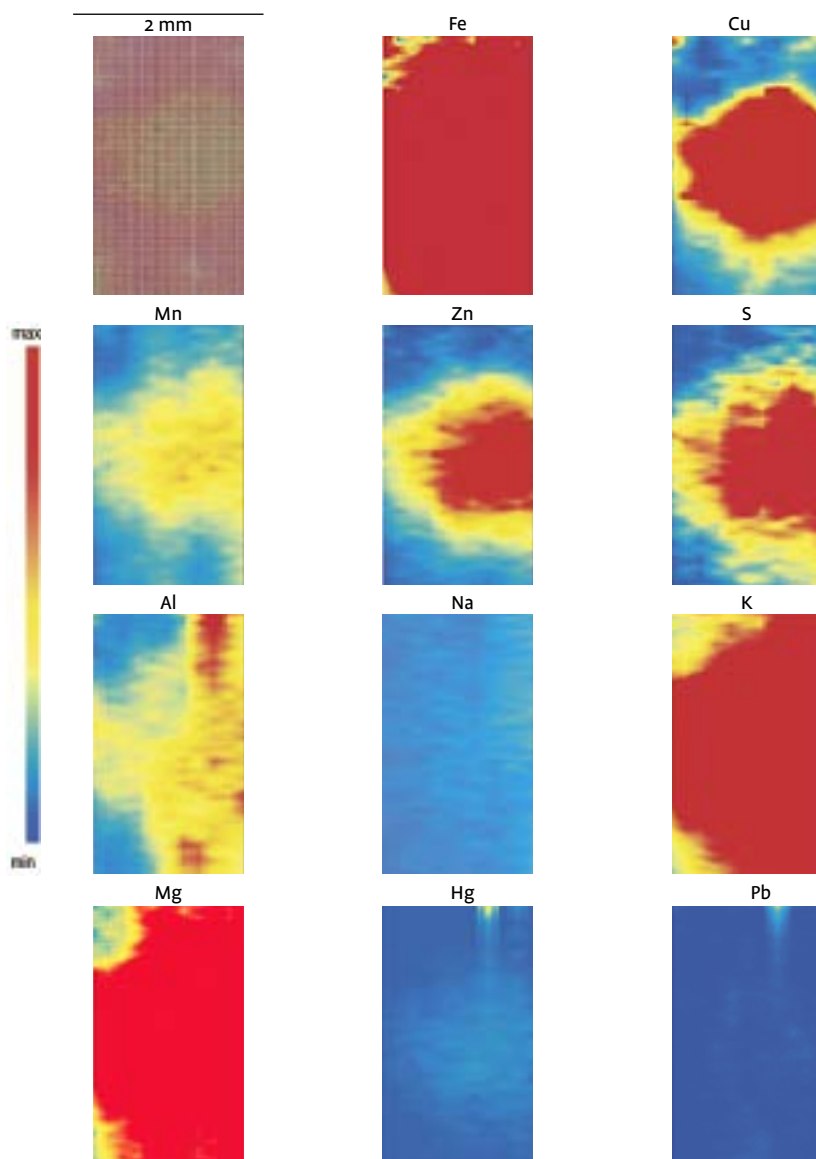
w atramentach miedzi³⁰). Zaobserwowanie zauważalnych rozbieżności między barwą użytych wskaźników a stanem zachowania rękopisów może zatem wynikać z różnych proporcji metali przejściowych w badanych atramentach, np. podczas kontaktu z atramentem bogatym w Cu, miedź utworzy produkty o żółtym zabarwieniu i tym samym osłabi typową reakcję barwną wskaźnika.

Obserwowane zabarwienie zużytych wskaźników, które zachowano w dokumentacjach wspomnianych projektów, obejmowało stosunkowo szeroki wachlarz barw i nasycenia (fot. 3). Za najbardziej typowe wskazania można uznać barwną reakcję wskaźników 1A–1D, pokazanych na fotografii 3, podczas gdy wskaźniki 1E–1F są przykładami zmienności zabarwienia spotykanymi znacznie rzadziej. Wskaźnik 1G, w którym na tle charakterystycznego różowego zabarwienia pojawił się żółtawy obszar o obniżonej intensywności koloru, został wybrany jako przykład szczególnie interesujący.

Badanie jednorodności rozmieszczenia wybranych pierwiastków we wskaźniku 1G

Analizę chemicznej niejednorodności wskaźnika 1G przeprowadzono metodą spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej oraz mikropróbkowaniem laserowym (ang. *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*). Metoda LA-ICP-MS pozwala na wykrycie niemal wszystkich pierwiastków układu okresowego, nawet wówczas, gdy występują na poziomie zawartości śladowych. W wyniku oddziaływania wiązki lasera z powierzchnią próbki badany obiekt ulega mikropróbkowaniu – ten etap można porównać do czyszczenia laserowego, wykorzystywanego podczas prac konserwatorskich. Różnica polega na tym, że podczas czyszczenia usuwany z powierzchni materiał jest zbędny, natomiast w procesie analizy LA-ICP-MS to właśnie etap

³⁰ K. L. Haas, K. J. Franz, *Application of Metal Coordination Chemistry...*, wyd. cyt.; A. N. Pham i in., *Fenton-like copper redox chemistry revisited: Hydrogen peroxide and superoxide mediation of copper-catalyzed oxidant production*, „Journal of Catalysis” 2013, Vol. 301, s. 54–64.



Rys. 1.

Zdjęcie mikroprobkowanego wskaźnika oznaczonego jako wskaźnik 1G oraz wyniki pomiarów LA-ICP-MS pokazujące względne proporcje pomiędzy zawartością żelaza i innych pierwiastków w postaci map rozmieszczenia pierwiastków. Fot. B. Wagner

mikropróbkowania pozwala na uzyskanie materiału do badań. Zmiany zachodzące podczas pomiaru w badanym obiekcie są znikome, gdyż energia wiązki lasera skupiona jest na powierzchni o średnicy rzędu 10–100 mikrometrów. Podczas pomiaru LA-ICP-MS rejestrowane są zmienności sygnałów wybranych izotopów, a zastosowanie odpowiednich algorytmów matematycznych pozwala na wizualizację danych w postaci map rozmieszczenia poszczególnych pierwiastków.

Na rysunku 1 widoczne jest zdjęcie wskaźnika oznaczonego wcześniej jako 1G, obok znajduje się mapa rozmieszczenia żelaza (Fe), która pokazuje wysoką zawartość tego pierwiastka zarówno w obszarze o różowym zabarwieniu, jak i w miejscach, w których brak jest charakterystycznej reakcji barwnej kompleksu z batofenantroliną. Na kolejnych mapach uzyskanych dla innych pierwiastków widoczne jest podwyższenie zawartości m.in.: miedzi (Cu), siarki (S), manganu (Mn) i cynku (Zn) w obszarze żółtawego zabarwienia znajdującym się w centralnej części badanego papierka wskaźnikowego. Porównując mapy rozmieszczenia wszystkich oznaczonych pierwiastków możemy stwierdzić, że inny, od oczekiwanego, kolor reakcji wskaźnika jest efektem ich współwystępowania. Wniosek ten wydaje się oczywisty, natomiast należy zwrócić uwagę na to, że dopiero oznaczenie składu pierwiastkowego zużytych wskaźników okazało się pomocne dla poprawnego odczytania tej informacji chemicznej.

Badania stanu zachowania wybranych rękopisów z zasobu AGAD

Zużyte wskaźniki, które wcześniej wykorzystano do diagnozy stanu wybranych zabytkowych rękopisów pochodzących z zasobu AGAD, zostały poddane pomiarom LA-ICP-MS dwukrotnie: pierwszy raz w 2008 roku i kolejny raz w 2020 roku. W trakcie obu serii pomiarowych wykorzystano kwadrupolowy spektrometr mas (Perkin Elmer). W 2008 roku zastosowano laser emitujący promieniowanie o długości fali $\lambda=266$ nm (Cetac), a w 2020 roku układ laserowy pozwalający na emisję wiązki promieniowania o długości fali $\lambda=213$ nm (Cetac). Pomimo upływu kilkunastu lat, uzyskane informacje o obecności głównych pierwiastków (S, Mg,

Mn, Fe, Cu oraz Pb) we wskaźnikach były ze sobą spójne, co pozwoliło potwierdzić chemiczną stabilność zużytych wskaźników.

Głównym celem badań przeprowadzonych w 2020 roku było porównanie składu pierwiastkowego atramentów w dokumentach źródłowych reprezentujących każdą z czterech grup stanu zachowania na podstawie badań pośrednich z wykorzystaniem zużytych pasków Neevela. Podczas badań rejestrowano sygnały dla poszczególnych izotopów 63 wybranych pierwiastków: Li, B, C, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, W, Ir, Pt, Au, Hg, Pb, Bi, Th, U. Zastosowana metoda pozwala na wykrycie obecności pierwiastków na poziomie ng/kg, co umożliwiłoby potwierdzenie obecności któregośkolwiek z wymienionych pierwiastków nawet na poziomie stężeń śladowych³¹. Ostatecznie we wskaźnikach udało się zaobserwować zróżnicowanie zawartości dla 11 pierwiastków (Na, Mg, Al, S, K, Mn, Fe, Cu, Zn, Sn i Pb), które zostały uwzględnione w dalszym opisie.

Analizowane próbki zostały oznaczone jako PEL_x, gdzie PEL oznacza akronim pochodzący od nazwy brytyjskiego dystrybutora (Preservation Equipment Ltd.), natomiast „x” to kolejny numer identyfikujący badany wskaźnik. Przebadało 68 zużytych wskaźników, spośród wszystkich, które zostały wykorzystane podczas zrealizowanych w CLKA konserwacji dokumentów zapisanych atramentami żelazowo-galusowymi. Poprawność zaproponowanego scenariusza analitycznego, zastosowanego sposobu wzorcowania i algorytmów poddano walidacji, wykorzystując do tego celu próbki modelowe. Przygotowano dwie serie próbek modelowych rękopisów, dla których można było wykonać pomiary LA-ICP-MS z powierzchni próbek i na tej podstawie poznać skład pierwiastkowy atramentów. Następnie odtworzono dla nich sposób wykorzystania papierków wskaźnikowych, które zostały wysuszone i również poddane badaniom LA-ICP-MS. Szczegóły techniczne wykorzystanej w tych badaniach koncepcji

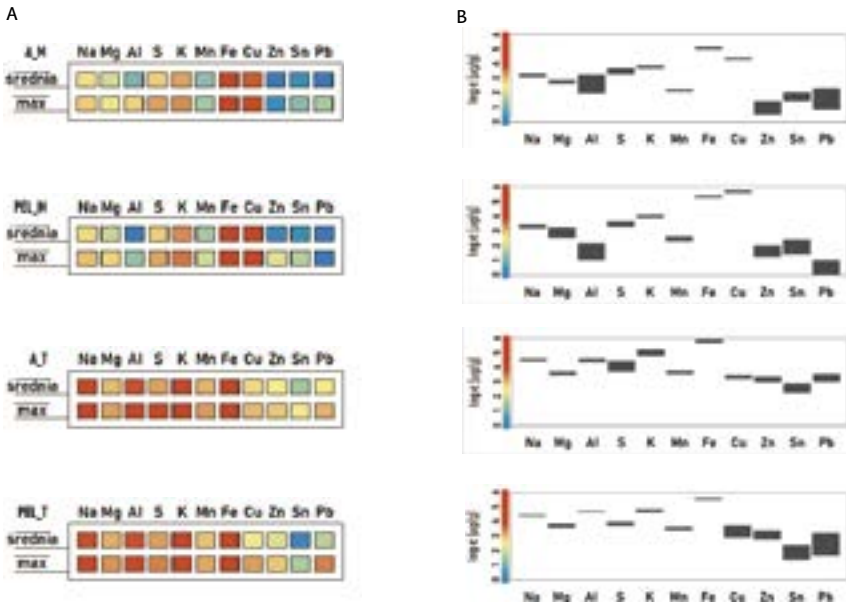
³¹ B. Wagner, A. Czajka, *Non-invasive approximation of elemental composition of historic inks by LA-ICP-MS measurements of bathophenanthroline indicators*, „Talanta” 2021, Vol. 222.

analitycznej znajdują się w publikacji Wagner i Czajki⁴⁷ opisującej zastosowanie odpowiedniego sposobu przeliczenia danych cząstkowych oraz kalibracji układu pomiarowego i możliwość pośredniego odtworzenia składu pierwiastkowego atramentu na podstawie analizy zużytych wskaźników Neevela. Stopień zgodności informacji źródłowej dla próbek modelowych (A_M i A_T, czyli dla atramentów modelowych oznaczonych jako: M i T) oraz wyników uzyskanych na podstawie badania wskaźników (oznaczonych jako: PEL_M i PEL_T) można prześledzić porównując parami (A_M vs PEL_M oraz A_T vs PEL_T) wykresy znajdujące się na rysunku 2. Wykresy pokazują wartości średnie policzone dla wyników towarzyszących 500 danym cząstkowym charakteryzującym obszary o najwyższej zawartości Fe dla danej próbki oraz wartości maksymalne wykryte dla poszczególnych pierwiastków podczas pomiarów LA-ICP-MS.

Na rysunku 2 pokazano dwa sposoby wizualizacji danych:

- wykresy ułożone w kolumnie (A) ukazują wyniki w postaci matrycy barwnej, pozwalając na intuicyjne odczytanie skali kolorów, w której ostrzeżenie o wysokiej zawartości poszczególnych pierwiastków zakodowane zostało kolorem czerwonym;
- wykresy znajdujące się w kolumnie (B) pokazują postać klasyczną dla wykresów min-max, ale wzbogaconą o skalę barwną zastosowaną w matrycy barw wykresu pierwszego. W tym przypadku zachowujemy dostęp do informacji ilościowych. Wizualizując wyniki zdecydowałyśmy, że poza wartością średnią uzyskaną w czasie obliczeń powinna zostać zachowana informacja o najwyższej (nawet lokalnie) oznaczonej zawartości pierwiastków, gdyż wówczas można pokazać rozpiętość składu pierwiastkowego dla danej próbki. Identyczna skala barwna została zachowana dla wszystkich wykresów, ułatwiając ich porównanie.

Patrząc na wykresy zaprezentowane na rysunku 2, należy zwrócić uwagę na zastosowanie skali logarytmicznej, która pozwala na jednym wykresie pokazać jednocześnie pierwiastki główne (Fe, Cu) oraz pierwiastki znajdujące się na niższym poziomie zawartości (Zn, Sn lub Pb). Widać, że przebadane próbki modelowe (A_M i A_T) charakteryzowały się wysokim poziomem zawartości

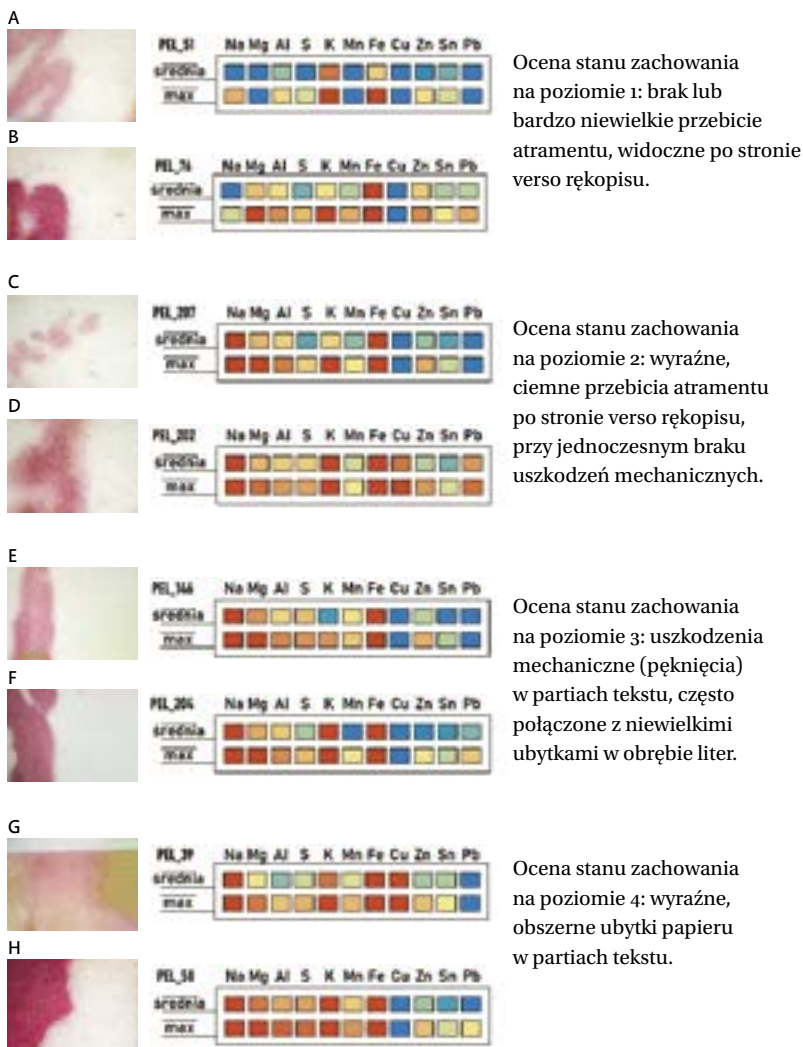


Rys. 2.

Wykresy ilustrujące dwa sposoby wizualizacji tych samych danych: (A) matryca barwna; (B) wykres giełdowy (min–max–zamknięcie) dla próbek modelowych (A_M i A_T) oraz dla użytych wskaźników (PEL_M i PEL_T)

żelaza i zmiennością pozostałych pierwiastków. Informacja przeniesiona do wskaźników (PEL_M i PEL_T) została odkodowana, z dużym podobieństwem odwzorowując proporcje pomiędzy pierwiastkami obecnymi w modelowych atramentach. Do pokazania indywidualnego charakteru atramentów bardziej intuicyjna wydaje się wizualizacja danych w postaci matrycy barw i to ona została później wybrana do zaprezentowania wyników dalszych badań dokumentów z zasobu AGAD. Dokumenty zostały celowo dobrane w taki sposób, aby reprezentowały zarówno różny stopień zniszczenia, jak i różną reakcją barwną użytych wskaźników.

Wszystkie wskaźniki wykazały wysoką zawartość żelaza, przy zróżnicowanej zawartości pozostałych wykrytych pierwiastków. Dokumenty, które podczas obserwacji zostały makroskopowo ocenione jako zachowane w najlepszym



Rys. 3.

Przybliżenie składu pierwiastkowego zużytych wskaźników wykorzystanych podczas testowania dokumentów archiwalnych na różnych etapach korozji atramentowej: (A) PEL_51; (B) PEL_76 – dokumenty bez widocznych efektów; przez etapy pośrednie: (C) PEL_207; (D) PEL_202; (E) PEL_146; (F) PEL_204 aż do poważnej degradacji dokumentów: (G) PEL_39; (H) PEL_58. Logarytmiczna skala barw:

Fot. B. Wagner



stanie (PEL_51; PEL_76 i PEL_207) były źródłem najniższych wskazań zawartości siarki. Dokumenty o najdalej zaawansowanej destrukcji podłoża przekazały do wskaźników (PEL_39 i PEL_58) najwięcej miedzi (PEL_39) albo najwięcej, spośród przebadanych obiektów, manganu i siarki (PEL_58). Ponownie zaobserwowano, że obecność miedzi wyraźnie obniżyła w tym przypadku intensywność przebarwienia wskaźnika. Gdyby, w takim przypadku, ocena stanu rękopisu oparta była jedynie na reakcji barwnej z batofenantroliną, wówczas łatwo o niedoszacowanie korozyjności atramentów, zanim efekt jego działania będzie z łatwością dostrzegalny w postaci wyraźnych zniszczeń.

Jednocześnie intensywność koloru wybarwienia wskaźników wydaje się wzmocniona w każdym wskaźniku (PEL_202; PEL_204; PEL_58), w którym potwierdzono obecność ołowiu i to niezależnie od udokumentowanego stanu zachowania oryginalnych rękopisów. Analizując odpowiedzi barwne wskaźników można stwierdzić, że znacznie bardziej niebezpieczne jest niedoszacowanie korozyjności atramentów przy umiarkowanej reakcji barwnej dla dokumentów, które jeszcze znajdują się w dobrym stanie i wykazują jedynie znikome efekty korozyjne. Tymczasem wykrycie w nich jednoczesnej obecności miedzi, siarki i manganu (PEL_202) wskazuje na konieczność podjęcia kroków prewencyjnych związanych np. z poprawą warunków przechowywania w celu ograniczenia parametrów mających wpływ na szybkość postępowania korozji, takich jak podwyższona wilgotność powietrza, zbyt wysoka temperatura czy chemiczne zanieczyszczenie powietrza w magazynie.

Podsumowanie

Obserwacje makroskopowe pozwalają na wizualną ocenę stanu zachowania obiektu. Obecny stan rękopisu może jednak znacznie odbiegać od rzeczywistej korozyjności atramentów, zwłaszcza rozpatrywanej w dalszej perspektywie czasowej. Proponowane przez nas badania składu chemicznego wskaźników poszerzają listę pierwiastków, które można wykryć za pomocą popularnych testów i w ten sposób lepiej oszacować zagrożenie trwałości zabytków piśmiennictwa

w przyszłości. Na podstawie pozyskanych dodatkowo informacji można podejmować świadome decyzje w dziedzinie konserwacji i zabezpieczania dziedzictwa kulturowego.

Popularność wskaźników Neevela daje szansę na stosunkowo łatwy dostęp do informacji chemicznej zdeponowanej w zużytych paskach wskaźnikowych i może pozwolić na identyfikację składu pierwiastkowego wielu historycznych dokumentów zgodnie ze wspomnianymi już wcześniej wymogami współczesnych zasad konserwatorskich. Wykorzystanie w badaniach zużytych, lecz zachowanych w dokumentacji wskaźników, pokazuje wyraźnie, jak istotne jest prowadzenie wyczerpującej dokumentacji projektów konserwatorskich oraz zabezpieczenie użytych podczas badań materiałów. Należy w tym miejscu podkreślić, że w przeciwieństwie do braku możliwości stosowania metod niszczących bezpośrednio do analizy oryginalnych zabytków, wspomniane metody można bez ograniczeń stosować do badania wskaźników.

Badanie wskaźników powinno być prowadzone z zastosowaniem odpowiedniej metody analitycznej i wydaje się, że LA-ICP-MS została dobrze dobrana do tego celu. Pozwala ona na jednoczesne wykrycie składników głównych i śladowych, które mogą być obecne w badanych próbkach na poziomie 10-, 100-, a dla niektórych pierwiastków nawet 1000-krotnie niższym od wartości wykrywalnych metodą SEM-EDS (*Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy*). Podjęte przez nas próby zastosowania tej popularnej metody wykazały, że pomimo wielu zalet jakie oferuje, jej przydatność do oznaczania składu pierwiastkowego wskaźników PEL ogranicza się do obserwacji morfologicznych i wykrycia obecności żelaza.

Bibliografia

- Bulska E., Wagner B., *Zastosowanie nowoczesnych metod instrumentalnych w badaniach zabytków rękopiśmiennych*, „Notes Konserwatorski” 2001, nr 5, s. 68–77.
- Burgaud C., Rouchon V., Wattiaux A., Bleton J., Sabot R., Refait P., *Determination of the Fe(II)/Fe(III) ratio in iron gallinks by potentiometry: A preliminary study*, „Journal of Electroanalytical Chemistry” 2006, Vol. 650, s. 16–23. DOI:10.1016/j.jelechem.2010.09.015.
- Corregidor V., Viegas R., Ferreira L. M., Alves L. C., *Study of Iron Gall Inks, Ingredients and Paper Composition Using Non-Destructive Techniques*, „Heritage” 2019, Vol. 2, s. 2691–2703. DOI: 10.3390/heritage2040166
- Costa da A. C. A., Correça F., Sant’Anna G., de Carvalho S., dos Santos F., Lutterbach M., *Scanning electron microscopic characterization of iron-gall inks from different tannin sources – Applications for cultural heritage*, „Chemistry & Chemical Technology” 2014, Vol. 8, s. 423–430. DOI: 10.23939/chcto8.04.423
- Costa da A. C. A., da Fonseca N. F., de Carvalho S. S., dos Santos F. C. S. C., Barki L., de Freitas D. S., Herbst M. H., Lutterbach M. T. S., *Archaeometric investigations on naturally and thermally-aged iron-gall inks using different tannin sources*, „Central European Journal of Chemistry” 2013, Vol. 11, No. 11, s. 1729–1739. DOI:10.2478/s11532-013-0303-7
- Degano I., Modugno F., Bonaduce I., Ribechini E., Colombini M. P., *Recent Advances in Analytical Pyrolysis to Investigate Organic Materials in Heritage Science*, „Angewandte Chemie International Edition” 2018, Vol. 57, Issue 25, s. 7313–7323. DOI: 10.1002/anie.201713404.
- Díaz Hidalgo R. J., Córdoba R., Nabais P., Silva V., Melo M. J., Pina F., Teixeira N., Freitas V., *New insights into iron gall inks through the use of historically accurate reconstructions*, „Heritage Science Journal” 2018, Vol. 6, article No. 63. DOI: 10.1186/s40494-018-0228-8
- Faubel W., Staub S., Simon R., Heißler S., Nüesch R., Pataki-Hundt A., Banik G. *Non-destructive Analysis for the Investigation of Decomposition Phenomena of Historical Manuscripts and Prints*, „Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy” 2007, Vol. 62, s. 669–676. DOI:10.1016/j.sab.2007.03.029

- Feber de M. A. P. C., Havermans J. B. G. A., Defize P., *Iron-Gall Ink Corrosion: A Compound-Effect Study*, „Restaurator” 2007, Vol. 21, No. 4, s. 204–212. DOI: 10.1515/REST.2000.204
- Gibbons S. K., Zavalij P., Viragh C., Hooper J., Alnemrat S., Gaskell K. J., Eichhorn B., *Elucidation of the Fe(III) Gallate Structure in Historical Iron Gall Ink*, „Analytical Chemistry” 2016, Vol. 88, No. 10, s. 5152–5158. DOI: 10.1021/acs.analchem.6b00088
- Haas K. L., Franz K. J., *Application of Metal Coordination Chemistry to Explore and Manipulate Cell Biology*, „Chemistry Review” 2009, Vol. 109, No. 10, s. 4921–4960.
- Hendriks L., Hajdas I., Ferreira E. S., Scherrer N. C., Zumbühl S., Küffner M., Wacker L., Snyal H., Guenther D., *Combined ¹⁴C Analysis of Canvas and Organic Binder for Dating a Painting*, „Radiocarbon” 2017, Vol. 60, No. 1, s. 207–218. DOI:10.1017/RDC.2017.107
- Jacobi E., Reissland B., Phan Tan Luu C., van Velzen B., Ligterink F., *Rendering the Invisible Visible. Preventing Solvent-Induced Migration During Local Repairs on Iron Gall Ink*, „Journal for Paper Conservation” 2011, Vol. 12, No. 2, s. 25–34.
- Janssens K., Van der Snikt G., Vanmeert F., Legrand S., Nuysts G., Alfeld A., Monico L., Anaf W., De Nolf W., Vermeulen M., Verbeeck J., De Wael K. *Non-Invasive and Non-Destructive Examination of Artistic Pigments, Paints, and Paintings by Means of X-Ray Method*, „Analytical Chemistry for Cultural Heritage” 2017, ed. R. Mazzeo, s. 77–128. DOI: 10.1007/978-3-319-52804-5_3
- Kolar J., Stofla A., Strlic M., Pompe M., Pihlar B., Budnar M., Simcic J., Reissland B., *Historical iron gall ink containing documents — Properties affecting their condition*, „Analytica Chimica Acta” 2006, Vol. 555, No. 1, s. 167–174. DOI: 10.1016/j.aca.2005.08.073
- Kostadinovska M., *Non-destructive Characterization of Paper Artefacts in Conservation Treatments: A critical minireview*, „The 3rd Virtual Multidisciplinary Conference (QUAESTI 2015) Slovakia, History and Archaeology” 2015, Vol. 3, s. 184–189. DOI: 10.18638/quaesti.2015.3.1.215
- Krekel C., *The chemistry of historical iron gall inks*, „International Journal of Forensic Document Examiners” 1999, Vol. 5, s. 54–58.
- Lahanier C., *Scientific methods applied to the study of ART objects*, „Mikrochimica Acta” 1991, Vol. 104, s. 245–254. DOI: 10.1007/BF01245512

- Legrand S., Van der Snickt G., Cagno S., Caen J. M. A., Janssens K., *MA-XRF imaging as a tool to characterize the 16th century heraldic stained-glass panels in Ghent Saint Bavo Cathedral*, „Journal of Cultural Heritage” 2016, Vol. 40, s. 163–168. DOI: 10.1016/j.culher.2019.06.003
- Neevel J. G., *Application Issues of the Bathophenanthroline Test for Iron(II) Ions*, „Restaurator” 2009, Vol. 30, No. 1–2, s. 3–15. DOI: 10.1515/rest.002
- Neevel J. G., Reissland B., *Bathophenanthroline indicator paper – Development of an New Test for Iron Ions*, „Papier Restaurierung” 2005, Vol. 6, No. 1, s. 28–36.
- Pham A. N., Xing G., Miller C. J., Waite T. D., *Fenton-like copper redox chemistry revisited: Hydrogen peroxide and superoxide mediation of copper catalyzed oxidant production*, „Journal of Catalysis” 2013, Vol. 301, s. 54–64. DOI: 10.1016/j.jcat.2013.01.025
- Ponce A., Brostoff L., Gibbons S. K., Zavalij P., Viragh C., Hooper J., Sufian A., Gaskell Karen J., Eichhorn B., *Elucidation of the Fe(III) Gallate Structure in Historical Iron Gall Ink*, „Analytical Chemistry” 2016, Vol. 88, No. 10, s. 5152–5158 DOI: 10.1021/acs.analchem.6b00088
- Posse O., *Handschriften Konservierung nach der St. Gallener Konferenz 1899 und der Dresdener Konferenz 1899*, Verlag des Apollo, Dresden 1899.
- Reissland B., Hofenk de Graaf J., *Condition rating for paper objects with iron-gall ink*, „ICN-Information” 2001, No. 1, <https://english.cultureelerfgoed.nl/publications/publications/2001/01/01/condition-rating-for-paper-object-with-iron-gall-ink> [dostęp: luty 2021].
- Rouchon V., Durocher B., Pellizzi E., Stordiau-Pallot J., *The water sensitivity of iron gall ink and its risk assessment*, „Studies in Conservation” 2009, Vol. 54, s. 236–254. DOI:10.1179/sic.2009.54.4.236 hal-01435091
- Rouchon V., Pellizzi E., Durantou M., Vanmeert F., Janssens K., *Combining XANES, ICP-AES and SEM/EDS for the study of phytate chelating treatments used on iron gall inks damaged manuscripts*, „Journal of Analytical Atomic Spectrometry” 2011, Vol. 26, s. 2434–2441.
- Rouchon-Quillet V., Remazeilles C., Bernard J., Wattiaux A., Fournes L., *The impact of gallic acid on iron gall ink corrosion*. „Applied Physics A” 2004, Vol. 79, s. 389–392. DOI:10.1007/s00339-004-2541-1.

- Rousaki A., Moens L., Vandenaabeele P., *Archaeological investigations (archaeometry)*, „Physical Science Review” 2018, Vol. 3, No. 9. DOI: 10.1515/psr-2017-0048
- Senvaitiene J., Beganskiene A., Kareiva A., *Spectroscopic evaluation and characterization of different historical writing inks*, „Vibrational Spectroscopy” 2005, Vol. 37, No. 1, s. 61–67. DOI:10.1016/j.vibspec.2004.06.004
- Sobucki W., Czajka A., Kotala I., Machaj H., Wagner B., *Wzery atramentowe w kolekcjach archiwalnych – badanie zasobu Archiwum Głównego Akt Dawnych w Warszawie*, „Notes Konserwatorski” 2008, nr 12, s. 171–184.
- Vandenaabeele P., Tate J., Moens L., *Non-destructive analysis of museum objects by fibre-optic Raman spectroscopy*, „Analytical and Bioanalytical Chemistry” 2007, Vol. 387, s. 813–819. DOI:10.1007/s00216-006-0758-x
- Wagner B., Bulska E., Stahl B., Heck M., Ortner H. M., *Analysis of Fe valence states in iron-gallinks from XVIIth century manuscripts by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy*, „Analytica Chimica Acta” 2004, Vol. 527, No. 2, s. 195–202.
- Wagner B., Czajka A., *Non-invasive approximation of elemental composition of historic inks by LA-ICP-MS measurements of bathophenanthroline indicators*, „Talanta” 2021, Vol. 222. DOI: 10.1016/j.talanta.2020.121520
- Wouters J., *Reflections on the Position of Science in Multidisciplinary Approaches*, „Chemistry International” 2008, Vol. 30, No. 1. https://old.iupac.org/publications/ci/2008/3001/1_wouters.html [dostęp: 10.12.2021].
- Wouters J., Rosario-Chirinos N., *Dyestuff Analysis of Precolumbian Peruvian Textiles by High Performance Liquid Chromatography and Diode-Array Detection*, „Journal of the American Institute for Conservation” 1992, Vol. 31, No. 2, s. 237–255. DOI: 10.1179/019713692806066637
- Zaccaron S., Potthast A., Henniges U., Draxler J., Prohaska T., McGuiggan P., *The Disastrous Copper. Comparing Extraction and Chelation Treatments to Face the Threat of Copper-containing inks on Cellulose*, „Carbohydrate Polymers” 2019, Vol. 206, s. 198–209. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.10.075