

# Władysław Sobucki

---

## Odkwaszanie papierów zabytkowych

---

Ochrona Zabytków 54/1 (212), 63-73

---

2001

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej [bazhum.muzhp.pl](http://bazhum.muzhp.pl), gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

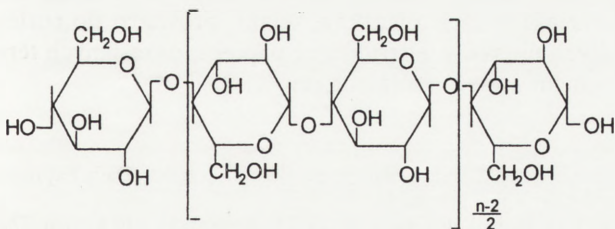
## ODKwaszanie PAPIERÓW ZABYTKOWYCH

### Szkodliwość substancji kwaśnych dla papieru

Obecność substancji kwaśnych jest najpoważniejszym czynnikiem przyspieszającym degradację papierów, która wyraża się głównie szybką utratą właściwości mechanicznych. W miarę upływu czasu zakwaszone papiery stają się co raz słabsze, kruche, łatwo ulegają pękaniu, a ostatecznym efektem procesu jest ich całkowita destrukcja: zanik spójności i stopniowe przekształcanie się w papierowy proszek.

Drastyczne zmiany w papierach wywoływane działaniem kwasów zaobserwowano już dość dawno. Dowodzi tego choćby klasyczny już przypadek oprawionego rocznika „Daily Express” z 1900 r., który przebywał w pomieszczeniu ogrzewanym i oświetlanym gazem. Produkty spalania gazu tak wydatnie zakwasiły papier, że po 20 latach w partiach brzegowych kart odnotowano zawartość kwasów aż 1,2% (w przeliczeniu na kwas siarkowy). Jest zrozumiałe, że papier w tych miejscach rozpadał się przy najdelikatniejszej próbie dotyku<sup>1</sup>.

Wprawdzie moc papieru zależy w głównej mierze od sposobu i stopnia wzajemnego powiązania się włókien ze sobą, ale osłabienie papierów następuje także w wyniku depolimeryzacji celulozy, która jest głównym składnikiem włókien roślinnych, a więc i papierów. W obecności substancji zakwaszających dochodzi do hydrolizy wiązań glikozydowych, czyli mostków tlenowych, którymi połączone są ze sobą poszczególne reszty d-glukozy w długich łańcuchach celulozy. Ich liczba (n) stanowi stopień polimeryzacji celulozy, a pękanie wiązań glikozydowych powoduje skracanie łańcuchów i jest ową depolimeryzacją (il. 1).



1. Budowa cząsteczki celulozy

1. The construction of a cellulose molecule

Skala zmian zachodzących w papierach pod wpływem kwasów uwarunkowana jest wieloma czynnikami i nawet przy niewielkim stopniu depolimeryzacji celulozy może następować znaczne osłabienia wytrzymałości włókien.

Przyjmuje się, że zmiana stopnia polimeryzacji celulozy w zakresie powyżej 1000 nie wywiera istotnego wpływu na wytrzymałość papierów. Dopiero gdy spada on poniżej 1000 obniża się także wytrzymałość mechaniczna materiałów celulozowych, a proces ulega wydatnemu przyspieszeniu w miarę postępującego skracania łańcuchów. Gdy średni stopień polimeryzacji celulozy osiągnie wartość poniżej 100, materiały celulozowe praktycznie nie wykazują już żadnej wytrzymałości i dają się łatwo rozcierać na proszek<sup>2</sup>.

Wprawdzie zmiany powodowane działaniem kwasów są najszybciej dostrzegalne w papierach niskiej jakości, a szczególnie wtedy, gdy zawierają one ścier, ale wpływowi kwasów podlegają również papiery najlepsze, w tym także ręcznie czerpane, wykonane z włókien pozyskiwanych ze szmat. Co prawda degradacja papieru przebiega wtedy znacznie wolniej, ale po wielu latach skutki działania kwasów stają się i tak zauważalne.

Hydroliza kwasowa w papierze zachodzi także w obecności słabych kwasów i nawet przy mało znaczącej ich zawartości. Tyle tylko, że szybkość reakcji jest wtedy mniejsza i do dokonania dzieła zniszczenia potrzeba więcej czasu. Tę okoliczność należy mieć na uwadze w przypadku zabytków o podłożu z papieru, których czas przechowywania jest liczony przecież często setkami lat.

W bardzo obrazowym ujęciu można przyjmować, że im mocniejsze kwasy obecne są w papierze, tym pękanie wiązań glikozydowych będzie następowało szybciej i szybszy będzie stopień depolimeryzacji celulozy oraz ubytek właściwości mechanicznych w papierze. Im natomiast substancji kwaśnych w papierze będzie więcej, tym zniszczeniu ulegnie większa liczba owych wiązań i w konsekwencji wytrzymałość papieru zostanie obniżona w bardziej znaczącym stopniu.

Zakwaszone papiery tracą sukcesywnie nie tylko swoje właściwości wytrzymałościowe, ale zmieniają także wiele ich innych cech: obniża się ich jasność,

1. O. Wächter, *Die Neutralisierung Sauerhäftiger Papiere*, (w:) *Ta- gungsbericht 2. Internationaler Graphischer Restauratoren- tag*, Wien-Budapeszt 1971, s. 53-63.

2. Dla porównania: przeciętny stopień polimeryzacji celulozy w ba- welnie wynosi 2500-11000, w lnie 3500-9000, w drewnie 4000- 5500, a w masie celulozowej siarczynowej tylko 1000-3000. Por. E. Szwarcsztajn, *Technologia papieru*, cz. 1, Warszawa 1968, s. 51 oraz W. Surewicz, *Podstawy technologii mas włóknistych*, Warszawa 1971, s. 36.



zółkną, stają się bardziej podatne na uszkodzenia mechaniczne. Łatwiej również ulegają wpływowi czynników biologicznych, gdyż obecność zdegradowanych produktów hydrolizy ułatwia rozwój mikroorganizmów, które wykorzystują je do swojego rozwoju. Wpływ substancji kwaśnych na papier jest szczególnie dotkliwy przy współdziałaniu innych czynników, takich jak: podwyższona temperatura, zmienna wilgotność, działanie naturalnego oraz sztucznego światła i innych.

Trzeba również mieć świadomość, że wpływowi kwasów, podlega nie tylko papier i jego składniki, ale także niektóre pigmenty, spoiwa farb itp.

Jedyną możliwością powstrzymania destrukcji zakwaszonych papierów jest zneutralizowanie zawartych w nich substancji kwaśnych. Z tych względów odkwaszanie zabytkowych papierów należy uznawać za najważniejszy zabieg, wykonywany w trakcie ich konserwacji. Prowadzi ono do obniżenia tempa dalszej utraty właściwości, co automatycznie oznacza także poprawę ich trwałości.

Papiery w obiektach zabytkowych, trafiających do pracowni konserwatorskich, są na ogół zakwaszone. Potwierdzają to sukcesywne pomiary, prowadzone od wielu lat w obydwu pracowniach konserwatorskich, z którymi autor ma przyjemność współpracować, tzn. w Katedrze Konserwacji i Restauracji Starych Druków i Grafiki w warszawskiej ASP oraz w Zakładzie Konserwacji Zbiorów Biblioteki Narodowej w Warszawie. Ich pH mieści się najczęściej w granicach 5,5–6,5. W rzadkich tylko przypadkach jest niższe niż 5 i zupełnie sporadycznie przekracza 7<sup>3</sup>.

### Źródła zakwaszenia materiałów bibliotecznych i archiwalnych

Za najważniejszą przyczynę sukcesywnego wzrostu kwasowości papierów w bibliotekach i w archiwach należy uznawać duże i ciągle wzrastające zanieczyszczenie powietrza, a głównie obecność w nim kwasotwórczych gazów przemysłowych: dwutlenku siarki i tlenków azotu. Wpływ ten dotyczy wszystkich, bez wyjątku, materiałów bibliotecznych i archiwalnych i jest szczególnie dotkliwy w rejonach silnie uprzemysłowionych oraz w wielkich aglomeracjach miejskich. Biblioteki, na dodatek, by dobrze mogły wypełniać swoją

funkcję i zapewniać łatwy dostęp do zbiorów, muszą być lokalizowane w centralnych obszarach miast, gdzie stężenie zanieczyszczeń powietrza jest największe.

Dwutlenek siarki i tlenki azotu, rozpuszczając się w wilgoci, wprawdzie w niewielkich ilościach, ale zawsze obecnej w papierze, tworzą kwaśne środowisko, sprzyjające degradacji włókien. Dodatkowo, obecne bardzo często w papierach jony metali ciężkich: żelaza, miedzi i innych, katalizują proces utleniania siarki i azotu do maksymalnych wartościowości, a procesowi towarzyszy powstawanie mocniejszych kwasów, które szybciej i silniej zakwaszają papier<sup>4</sup>.

Przechowywanych w bibliotekach książek i czasopism na razie nie potrafimy, niestety, w pełni obronić przed wpływem kwasotwórczych gazów. W ograniczeniu tempa wzrostu ich stopnia zakwaszenia duża rola przypada opakowaniom ochronnym, które powinny być wykonane z papierów i tektur o wyraźnym zasadowym odczynu. Są one wtedy w stanie zatrzymywać znaczną ilość przenikających do magazynów bibliotecznych szkodliwych gazów i ograniczać ich dostęp do chronionych książek i akt<sup>5</sup>.

Innym istotnym źródłem substancji kwaśnych w papierach jest siarczan glinu, czyli tzw. alun papierniczy, wprowadzony do technologii papieru pod koniec XVII w.<sup>6</sup> Jak wiadomo, używanie siarczanu glinu w papierniach sukcesywnie wzrastało w XIX w., w miarę upowszechniania się wprowadzonego w 1807 r. zaklejania papierów przy użyciu klejów żywicznych.

Zdaniem M. Hey (1979) przyczyną spadku pH papierów są także kwasy organiczne (grupy karboksylowe), powstające jako produkty naturalnego procesu degradacji celulozy, katalizowanego w dużym stopniu również przez jony metali ciężkich, a także pozostające w papierach wraz z produktami ubocznymi, towarzyszącymi każdemu bieleniu utleniającemu<sup>7</sup>.

Szczególną i specyficzną przyczyną zakwaszenia papierów są niektóre odmiany atramentów żelazowo-galusowych, których używano do pisania od wczesnego średniowiecza po czasy nam współczesne. Ich nadmierna kwasowość, a niekiedy także nadmierna zawartość w nich związków żelaza, prowadzi do rozległych ubytków w strukturze papieru, określanych terminem „wżery atramentowe”<sup>8</sup>.

3. Prezentowany materiał, porządkujący wiedzę z zakresu odkwaszania papierów zabytkowych, został opracowany na podstawie wykładów i ćwiczeń prowadzonych dla studentów specjalności konserwacja i restauracja starych druków i grafiki na Wydziale Restauracji i Konserwacji Dzieł Sztuki ASP w Warszawie. Z tego samego cyklu wcześniej na łamach „Ochrony Zabytków” zostały opublikowane: *Atramenty żelazowo-galusowe*, t. 49, 1996, nr 3, s. 281–291; *Kleje stosowane do konserwacji papieru*, t. 50, 1997, nr 3, s. 300–307 oraz *Konserwatorskie bielenie papieru*, t. 52, 1999, nr 2, s. 153–162.  
4. W ten sposób z SO<sub>2</sub> powstaje SO<sub>3</sub>, który rozpuszczając się lepiej niż dwutlenek siarki w wodzie, tworzy mocniejszy kwas siarkowy H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Analogicznie powstaje tlenek azotu NO<sub>2</sub>, który rozpuszczając się w wodzie tworzy mocny kwas azotowy HNO<sub>3</sub>. Powstawanie na tej drodze kwasów było właśnie przyczyną silnego zakwa-

zenia wcześniej przywołanego przykładu rocznika „Daily Express” z 1900 r., por. przypis 1.

5. J. H. Hofenk de Graaff, W. G. Th. Roelofs, H. van Keulen, *The Effect of Alkaline Boxes and File Folders on the Accelerated Ageing of Paper by Air Pollution*, (w:) 8. Internationalen Kongress der IADA, Tübingen, 19–23 September 1995, IADA Preprints, s. 103–108.

6. B. Zyska, *Nad trwałością papierów drukowych*, Katowice 1993, s. 30–39.

7. M. Hey, *The Washing and Aqueous Deacidification of Paper*, „The Paper Conservator”, t. 4, 1979, s. 66–79.

8. Rozwijanie tego tematu nie jest przedmiotem tego artykułu. Szerzej o wżerach atramentowych m.in.: W. Sobucki, *Atramenty żelazowo-galusowe...*



## Pomiar pH w papierach zabytkowych

Do identyfikacji i oceny właściwości materiałów w zabytkach, jak wiadomo, można stosować jedynie metody nieniszczące, lub w najgorszym razie takie, które wymagają pobrania tylko niewielkiej próbki.

Oznaczenie pH papierów zabytkowych należy więc wykonać metodą kontaktową, w której używając specjalnie skonstruowanej elektrody, mierzy się pH umieszczonych na powierzchni papieru kilku kropeł odjonizowanej wody i na tej podstawie wnioskuje o odczynie papieru<sup>9</sup>.

Wartość pH wody umieszczonej na powierzchni papieru zależy od ilości substancji kwaśnych bądź zasadowych, jakie zdołają przeniknąć do niej z papieru. Dokładność oznaczenia uwarunkowana jest kilkoma czynnikami, wśród których jednym z najważniejszych jest tzw. czas ekstrakcji czyli czas, jaki upłynie od momentu umieszczenia wody na powierzchni papieru do chwili dokonania odczytu. Czas ten z kolei zależy przede wszystkim od szybkości wnikania wody w papier, czyli innymi słowy, od stopnia zaklejenia papieru.

A zatem im dłuższy będzie czas oczekiwania, tym uzyskany wynik będzie bardziej miarodajny. Ze względów praktycznych czasu ekstrakcji nie powinno się jednak wydłużać ponad 10 minut. Wskazania pH-metru stabilizują się zwykle po upływie 3 do 5 minut i wtedy można dokonać odczytu pH.

Należy zauważyć, że pH papierów kwaśnych zmierzone metodą kontaktową **zawsze** będzie nieznacznie zawyżone, a papierów zasadowych — zaniżone, gdyż nigdy nie jest tak, by wszystkie substancje wpływające na odczyn papieru zostały wyekstrahowane przez umieszczoną na jego powierzchni wodę. Ocenia się, że różnica ta może dochodzić do ok. 0,6 jednostki<sup>10</sup>.

Zupełnie niemiarodajne są natomiast próby oznaczenia w ten sposób pH w papierach niezaklejonych (w bibułach), względnie w papierach dobrze wypłukanych. W takich przypadkach należy raczej zakładać, że papier jest zakwaszony, przeprowadzić odkwaszenie, a ostateczne oznaczenie pH wykonać po strukturalnym wzmocnieniu papieru, kończącym mokre zabiegi konserwatorskie.

Jak wybierać miejsca do oznaczania pH? Zawsze należy kierować się zasadą, by wykonać pomiary w miejscach najbardziej zagrożonych, a więc w miejscach występowania zabarwień i plam, tam gdzie są widoczne objawy rozwijania się grzybów, w miejscach wyraźnego osłabienia podłoża itp. Przy pomiarach w książkach

zaleca się zbadanie pH dwu pierwszych i dwu ostatnich kart, z reguły bardziej narażonych na wpływy zewnętrzne oraz ze względu na ich bliski kontakt z materiałami oprawy.

W laboratorium Wydziału Konserwacji i Restauracji Dziel Sztuki ASP w Warszawie oraz w laboratorium Zakładu Konserwacji Zbiorów Biblioteki Narodowej w Warszawie przyjmuje się zasadę, że w przypadku książki pomiaru pH dokonuje się przynajmniej na 10 kartach, a w przypadku grafiki przynajmniej w 3 miejscach, w 2 miejscach lica i w 1 miejscu odwrocia. Przy ocenie wyników zaleca się unikanie posługiwania się wartością średnią. Raczej należy przyjmować, że jeden niewłaściwy wynik, choćby z owych dziesięciu wykonywanych w trakcie konserwacji książki, wymaga odkwaszenia wszystkich pozostałych kart, których pH nie było ustalane.

Wyniki pomiarów wygodnie jest dokumentować w tabeli, przewidując, że zwykle zachodzi konieczność kilkakrotnego ich wykonania w tych samych punktach. Położenie punktów można zaś rejestrować przez podanie współrzędnych, wyrażających odległość (w cm) od lewego (x) i od dolnego (y) brzegu karty. Przykładowe wyniki pomiarów pH w obiekcie zabytkowym przytoczono w poniższej tabeli:

**Tabela 1. Dokumentowanie pomiarów pH w konserwowanej książce<sup>11</sup>**

Numer karty	Miejsce pomiaru	Przed konserwacją		Po konserwacji	
		pH	czas ekstrakcji (minuty)	pH	czas ekstrakcji (minuty)
1	(2,45)	7,0	3	8,4	5
10	(17,9)	7,0	1	8,5	5
13	(19,4)	6,0	1	8,9	5
17	(8,48)	6,2	2	8,1	5
23	(1,48)	6,0	2	8,9	5
VII	(35,50)	5,0	2	8,0	10
VIII	(51,50)	5,4	2	7,7	8
XIX	(50,51)	5,4	2	8,0	8
XLVIII	(15,51)	5,2	2	7,5	10
XLIX	(14,61)	5,7	2	8,0	10

9. W literaturze papierniczej znane jest pojęcie „solnego pH”, oznaczenie którego przeprowadza się w środowisku 0,1 N NaCl. Uważa się, że tak oznaczone pH jest najbardziej obiektywne i w przypadku papierów zakwaszonych jednak znacznie niższe od wyników uzyskiwanych w konwencjonalnym oznaczeniu. Por.: J. Dąbrowski, *Uwagi o kanadyjskiej metodzie odkwaszania papierów oraz książek*, „Przegląd Papierniczy”, t. 53, 1997, s. 768–770. Jest zrozumiałe, że tego sposobu nie można jednak zalecać do oznaczenia pH w papierach zabytkowych. Wprowadzanie do nich chlorku sodu jest ze wszech miar niewskazane.

10. J. Krauze, *Badania nad oznaczaniem pH papieru w materiałach archiwalnych i bibliotecznych*, „Acta Universitatis Nicolai Copernici”, t. 5, 1974, s. 147.

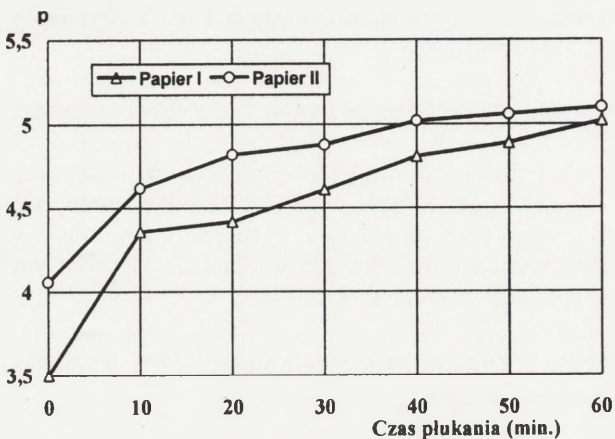
11. Dokumentacja konserwatorska atlasu: *Atlas novus Terrarum Orbis Imperia Regna* z XVIII w., praca dyplomowa K. Kukuczki, wykonana pod kierunkiem mgr. G. Macander-Melak, ASP Warszawa, Wydział Konserwacji i Restauracji Dziel Sztuki, Warszawa 2000.



## Rola płukania w wodzie

Dla usuwania kwasowości zabytkowych papierów niebywałe wręcz znaczenie związane jest z płukaniem w wodzie. Przede wszystkim jest to najprostszy i najlepszy sposób usunięcia z papieru tych substancji kwasowych, które są w niej rozpuszczalne.

Usuwanie substancji zakwaszających poprzez wypłukanie papierów w wodzie dobrze ilustrują badania rosyjskie, w trakcie których płukanie wykonywano poprzez umieszczenie konserwowanych kart na okres 10 minut w wodzie destylowanej. Po każdym 10 minutach oznaczano pH papieru, po czym kartę przenoszono do nowej kąpielii (il. 2).



2. Zmiana odczynu papierów w trakcie płukania<sup>12</sup>

2. A change in the reaction of paper during rinsing<sup>12</sup>

W trakcie płukania dochodzi także do znacznego usunięcia z zabytkowych papierów starych klejów. Często w ten sposób przywracana jest im w dużym stopniu pierwotna elastyczność. Dla procesu odkwaszenia wszak ważniejsze jest to, że usunięcie kleju czyni papier bardziej dostępnym dla innych substancji, w tym także dla substancji odkwaszających. Należy powiedzieć wyraźnie i jednoznacznie, że bez dostatecznego wypłukania, prawidłowe i pełne odkwaszenie papieru nie będzie możliwe. Gdy papier jest niedokładnie wypłukany, a więc słabo chłonny, substancje odkwaszające nie mając możliwości wnikania głęboko w strukturę, pozostaną tylko na powierzchni papieru lub w jego warstwach przypowierzchniowych. W rezultacie znajdzie się ich w papierze znacznie mniej, niż gdyby papier był dobrze wypłukany. Wszystko to sprawi, że odkwaszenie nie będzie w pełni satysfakcjonujące, a na dodatek pH w takich papierach w miarę upływu czasu będzie dość szybko spadać, gdyż substancje zasadowe będą sukcesywnie zużywane do zneutralizowania kwasów, pozostających w środku papieru.

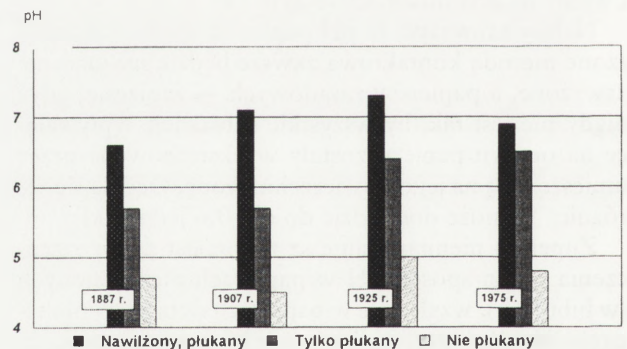
12. T. W. Istrubcina, T. A. Prawilowa, *Konsierwacja bumażnych dokumentów metodami zabufierowania*, (w:) *Problema długowieczności dokumentów i bumagi*, Moskwa-Leningrad 1964, s. 71-81.

W przypadku gdy papiery nie dają się łatwo płukać w wodzie, są mocno zaklejone i zwilżają się wodą z trudnością, zaleca się właściwe płukanie poprzedzić kąpielą w alkoholu zmieszanej z wodą w stosunku 1:1. Gdy papier wyjątkowo trudno ulega nawilżaniu, należy zwiększyć udział alkoholu w roztworze. Do tej czynności może być użyty zarówno alkohol etylowy, jak i izopropylowy. Ze względu na powszechnie znaną szkodliwość dla człowieka, wyklucza się jedynie używanie metanolu.

Nawilżenie w alkoholu powinno bezpośrednio poprzedzać właściwe płukanie, tak by nie dochodziło do wysychania obiektu. M. Hey (1979) proponuje sprawdzanie stopnia nawilżenia papieru poprzez rozpylenie na jego powierzchni niewielkiej ilości alkoholu. Jeżeli ujawni się jakokolwiek różnica w wyglądzie miejsca potraktowanego alkoholem i resztą karty, będzie to świadczyło o niedostatecznym nawilżeniu papieru i czynność należy powtórzyć<sup>13</sup>.

Jest zrozumiałe, że opisana procedura płukania papieru jest możliwa do przeprowadzenia w warunkach, gdy użyte barwniki, tusze i inne elementy szaty graficznej takie traktowanie umożliwiają.

Na poniższym wykresie (il. 3), zilustrowano pozytywny wpływ na pH papieru płukania w wodzie i płukania poprzedzonego alkoholowym nawilżeniem.



3. Wpływ nawilżenia w alkoholu i płukania w wodzie na pH różnych papierów<sup>14</sup>

3. The impact of moistening in alcohol and rinsing in water upon the pH of different types of paper<sup>14</sup>

Innym ważnym efektem płukania papierów w wodzie jest uzyskanie na ogół znacznego rozjaśnienia pociemniałego i często poplamionego w miarę upływu lat podłoża. Wiele substancji zakwaszających, które usuwa się w trakcie płukania wpływa zwykle także niekorzystnie na barwę papieru. Wraz z nimi usuwa się znaczną część produktów destrukcji papierów, które wraz z innymi substancjami barwnymi nadawały papierom niekorzystny wygląd.

13. M. Hey, op. cit.

14. Tamże.



Uzyskiwany w wyniku płukania stopień usunięcia plam i rozjaśnienie papieru mogą być niekiedy na tyle znaczące, że można zrezygnować z prób osiągnięcia tych celów poprzez użycie środków bielących.

Do płukania papierów należy używać wody uzdatnionej. Woda używana w pracowniach konserwacji papieru powinna być przede wszystkim pozbawiona metali ciężkich: żelaza, manganu i innych, które są bardzo łatwo absorbowane przez papier, a następnie katalizują w nim wiele procesów destrukcji. Woda nie może także zawierać chloru i jego związków a także związków organicznych.

Nie pożądane jest natomiast zmiękczenie wody, czyli usuwanie z niej jonów wapnia i magnezu. Raczej przeciwnie, korzystna jest pewna alkalizacja wody w celu uzyskania neutralnego lub nawet lekko zasadowego odczynu. Najrozsądniej jest to uczynić przy użyciu wodorowęglanów wapnia lub magnezu, których obecność sprawia, że, oprócz zasadniczego celu, w trakcie płukania osiąga się także zapoczątkowanie proces odkwaszania papieru. Używając do wstępnego płukania starych papierów alkalizowanej wody uzyskuje się na ogół lepsze usunięcie substancji zabarwiających niekorzystnie papier, a więc i jeszcze bardziej znaczące jego rozjaśnienie.

### Rezerwa zasadowa

Odkwaszania papieru zostało opisane po raz pierwszy przez O. J. Schierholtza (1936) w jego patencie dotyczącym konserwacji tapet. Użył do tego celu wodorowęglanu wapnia<sup>15</sup>.

W pełni naukowe badania nad skutecznym zwalczaniem kwasowości w papierach podjęto jednak dopiero w latach czterdziestych i pięćdziesiątych naszego stulecia w Stanach Zjednoczonych i są one związane z nazwiskiem W. J. Barrowa. Stosując metody statystyczne wykazał on ponad wszelką wątpliwość, że to właśnie kwasy są główną przyczyną zniszczeń w papierach przechowywanych w bibliotekach i wskazał na węglany metali ziem alkalicznych, czyli węglany wapnia, magnezu i baru jako związki, których obecność w papierach jest niezbędna do przedłużenia ich żywotności. Wnioski wysnuwane przez Barrowa obowiązują do dziś z niewielkimi tylko zmianami.

Pytanie, kiedy papier w poddawanych konserwacji obiektach zabytkowych należy odkwaszać i jakie pH papieru należy uznawać za optymalne jest zasadniczym pytaniem dla konserwatora. Jednocześnie jest to jedy-

ny punkt teorii odkwaszania, który uległ modyfikacji od czasów Barrowa. Barrow uważał, że wystarczy, gdy odczyn papieru będzie zbliżony do obojętnego (pH bliskie 7), zaś za papiery zagrożone, a więc te, które powinny podlegać odkwaszaniu uznawał dopiero takie, których pH było niższe o 1,0 do 1,5 jednostki. Krytyczny poziom pH określał więc na 5,5–6,0<sup>16</sup>.

Jeszcze przed Barrowem, bo w 1939 r. Hanson stwierdził występowanie w pewnej książce z 1576 roku kart w dobrym i w złym stanie. Przy dokładniejszym badaniu okazało się, że białe karty, które zachowały się w dobrym stanie, nie tylko miały lepszy odczyn, ale także zawierały znaczną ilość, bo ok. 2,5% węglanu, podczas gdy karty pożółkłe i słabe nie zawierały go prawie wcale<sup>17</sup>.

Zdaniem H. Bansa zawartość węglanów ziem alkalicznych w starych, dobrze zachowanych papierach może osiągać w przeliczeniu na CaCO<sub>3</sub> poziom nawet 7%<sup>18</sup>.

Warto zwrócić uwagę, że obserwacje te dotyczą papierów wyprodukowanych jeszcze przed wprowadzeniem do technologii papieru procesu wypełniania (1830). Zawartość węglanu wapnia w starych papierach jest przede wszystkim wynikiem stosowania zasadowego środowiska mechanicznej obróbki szmat, powodowanego obecnością mleczka wapiennego<sup>19</sup>.

W oparciu o takie obserwacje powstała koncepcja rezerwy zasadowej. Uznano, że nie wystarczy zneutralizować kwasy obecne w papierach. Trzeba jeszcze wprowadzić do nich pewien nadmiar substancji zasadowych. Sformułowano tezę, iż zawartość węglanu wapnia w granicach 2–3%, lub równoważna zawartość węglanów innych metali ziem alkalicznych, zapewnia trwałość papieru przez 300 do 500 lat<sup>20</sup>. Rola nadmiaru substancji zasadowych (rezerwy zasadowej) w papierze sprowadza się do możliwości neutralizowania substancji kwaśnych, które mogą pojawić się w nim w przyszłości.

Podobny poziom rezerwy zasadowej, 2% CaCO<sub>3</sub>, przyjmuje się aktualnie w normach dotyczących trwałego papieru: ISO 9706 — dla papieru przeznaczonego na dokumenty i ISO 11108 — dla papieru archiwalnego.

Współcześnie pojmowane cele zabiegu konserwatorskiego, nazywanego umownie odkwaszaniem, są co najmniej trzy<sup>21</sup>:

— usunięcie z papieru w możliwie dużym stopniu substancji zakwaszających,

15. U. S. Patent nr 2 033 452, Washington, 10 March 1936, *Process for the Chemical Stabilization of Paper and Paper Products*.

16. H. Bansa, *Alterungsbeständigkeit alter und moderner Papiere*, „Maltechnik–Restauro”, t. 83, 1977, s. 218–222.

17. F. S. Hanson, *Resistance of Paper to Natural Aging*, „The Paper Industry and Paper World”, 1939, s. 1157–1163.

18. H. Bansa, *Wäßrige Methoden der Entsäuerung*, „Zeitschrift für Bibliothekswesen und Bibliographie”, Sonderheft 31: *Dauerhaftigkeit von Papier*, Frankfurt am Main 1980, s. 34–45.

19. J. Dąbrowski, J. Siniarska–Czaplicka, *Rękodzieło papiernicze*, Warszawa 1991, s. 119–120; J. Dąbrowski, *Papier drukowy i jego trwałość*, (w:) *Ratowanie i ochrona zbiorów*, „Notes Konserwatorski”, t. 1, 1998, s. 103–138.

20. G. B. Kelly, *Practical Aspects of Deacidification*, „Bulletin of the American Institut for Conservation”, t. 13, 1972, s. 16.

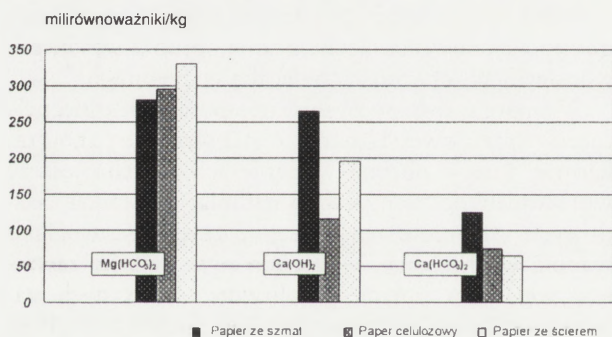
21. A. D. Baynes–Cope, *Entsäuerung ohne Wasser*, „Zeitschrift für Bibliothekswesen und Bibliographie”, Sonderheft 31: *Dauerhaftigkeit von Papier*, Frankfurt am Main 1980, s. 55–67.



- zneutralizowanie tych z nich, których usunąć się nie da,
- wprowadzenie do papieru węglanów metali ziem alkalicznych w takiej ilości, by uzyskać pH w granicach 8–8,5.

Jednak taki poziom rezerwy zasadowej w zabytkowych papierach jest trudny do osiągnięcia. G. B. Kelly (1972), porównując efekty odkwaszania papierów różnymi metodami, z dość dużą łatwością uzyskiwał pH w założonych granicach, natomiast poziom rezerwy zasadowej w jego eksperymentach był raczej nie satysfakcjonujący, bo w granicach 60–120 milirównoważników na kilogram papieru, co odpowiada zaledwie zawartości 0,3–0,6%  $\text{CaCO}_3$ <sup>22</sup>.

Nieco lepsze rezultaty uzyskali w swoich badaniach A. Lienardy i Ph. van Damme (1990)<sup>23</sup>. W zależności od rodzaju papieru i metody odkwaszania, badacze ci uzyskali rezerwę zasadową w granicach 65 do 330 milirównoważników na kilogram papieru, czyli w najlepszym razie, po przeliczeniu na  $\text{CaCO}_3$ , do 1,15%. Niektóre wyniki tych badań zilustrowano na wykresie (il. 4).



4. Rezerwa zasadowa po odkwaszeniu różnymi metodami i po starzeniu<sup>24</sup>

4. The alkali reserve after deacidification with assorted methods and aging<sup>24</sup>

Osiągnięcie w starych papierach rezerwy zasadowej odpowiadającej zawartości 2%  $\text{CaCO}_3$ , wydaje się być bardzo trudne, jeżeli w ogóle możliwe.

Jak wiadomo, nie dysponujemy nie niszczącymi metodami oznaczania rezerwy zasadowej, których można by użyć do oceny skuteczności odkwaszania papierów. Z konieczności w konserwacji zabytkowych papierów musimy się więc posługiwać oznaczeniem pH, czyli wskaźnikiem kwasowości, wyrażającym tylko aktywność jonów wodorowych, a nie zawartość substancji kwaśnych bądź alkalicznych.

Biorąc pod uwagę przytoczone rozważania, trzeba wyrazić pogląd, że proponowany poziom pH po od-

kwazaniu papierów zabytkowych 8–8,5 należy traktować jako niezbędny, albo wręcz minimalny, na pewno nie jest za wysoki. Należy przy tym podkreślić, że raczej nie zachodzi obawa, by w starych, zabytkowych papierach uzyskać zbyt wysoką rezerwę alkaliczną. Taki problem, wydaje się, nie istnieje.

## Węglany ziem alkalicznych

Pytanie, dlaczego akurat węglany wapnia, magnezu i baru są uważane za najkorzystniejsze dla papieru jest pytaniem bardzo zasadniczym. K. Trobas (1980) udowadnia przecież, że użycie węglanu, wodorowęglanu lub innych, łatwo rozpuszczających się w wodzie związków sodu, neutralizuje kwasy w papierach szybciej, a poza tym uzyskiwana w wyniku ich użycia rezerwa zasadowa byłaby efektywniejsza<sup>25</sup>.

O tym, że związki sodu nie znalazły jednak zastosowania do odkwaszania papierów zdecydowały względy również bardzo istotne. W przypadku użycia związków sodu, w papierze powstawałby, w analogiczny sposób jak w przypadku związków wapnia, magnezu i baru — szczegółowe reakcje w dalszej części tekstu — węglan sodu. Gdyby papiery w książkach, grafikach i w aktach gromadzonych w bibliotekach i w archiwach były absolutnie suche, tzn. gdyby nie zawierały wilgoci nawet w śladowych ilościach, to niewątpliwie w odniesieniu do odkwaszania związkami sodu (lub związkami innych metali alkalicznych) nie można byłoby formułować poważniejszych zastrzeżeń. Niemniej, jak wiadomo, woda w papierze zawsze jest obecna, w zależności od warunków otoczenia, w ilości od kilku do kilkunastu procent. Węglan sodu rozpuszcza się dobrze w wilgoci zawartej w papierze, a jako sól słabego kwasu i mocnej zasady, ulega hydrolizie z utworzeniem wodorotlenku sodu ( $\text{NaOH}$ ). To potencjalna obecność tego związku w papierach potraktowanych związkami sodu jest przeszkodą używania ich do odkwaszania. Obecność w papierach silnych zasad, do których należy wodorotlenek sodu, jest prawie tak samo niepożądana jak obecność kwasów, gdyż, obok innych zmian, powodują one alkaliczną hydrolizę celulozy, podobną w skutkach do hydrolizy kwasowej.

Tymczasem rozpuszczalność w wodzie węglanów: wapnia, magnezu i baru jest znikoma. W przypadku węglanu wapnia zaledwie 14 mg/l w temp. 20°C. Węglany te w obecności wody, naturalnie, także pozostają w równowadze z odpowiednimi wodorotlenkami, ale oprócz tego, że są one słabszymi zasadami w porównaniu z zasadą sodową, to ze względu na niewielkie ilości, skutki takiego procesu można pomijać<sup>26</sup>.

Trzeba również zwrócić uwagę, że są podzielone zdania, czy lepsze dla papieru jest użycie związków

22. G. B. Kelly, op. cit.

23. A. Lienardy, Ph. van Damme, *Practical deacidification*, „Restaurator”, t. 11, 1990, s. 1–21.

24. Tamże.

25. K. Trobas, *Papierrestaurierung in Archiven, Bibliotheken und Sammlungen*, Graz 1980, s. 141–215.

26. M. Hey, op. cit.



wapnia, czy magnezu. Według aktualnego stanu wiedzy trudno w tej kwestii wypowiadać się w sposób rozstrzygający. Niedawno H. Bansa (1999) na podstawie bardzo szczegółowych badań nad wpływem wodorowęglanów wapnia i magnezu na różne papiery doszedł do wniosku, że żaden z tych związków nie wykazuje jednoznacznej przewagi nad drugim<sup>27</sup>.

Za związkami wapnia, w wyniku użycia których w papierze powstaje węglan wapnia, na razie, wydaje się, przemawiają głównie względy historyczne, gdyż ich stosowanie pod postacią choćby wody lub mleczka wapiennego praktykowane było już w dawnych technologiach produkcji papieru.

Warto jeszcze dodać, że wprowadzenie w strukturę papieru związków wapnia i magnezu — a najczęściej to jest efektem odkwaszania — powoduje zmniejszenie szybkości utleniania celulozy, najważniejszego obok hydrolizy procesu niszczącego papier.

Niekiedy, niestety, używaniu związków wapnia, magnezu i baru towarzyszy nieznaczne zwiększenie żółtości papieru. Trzeba jednak podkreślić, że w trakcie późniejszego przechowywania żółtość ta będzie się już znacznie wolniej pogłębiać, niż w przypadku papierów nie odkwaszanych. Zatem ewentualne pogorszenie tej właściwości optycznej w trakcie odkwaszania papierów również należy uważać za mało istotne, szczególnie w porównaniu z ograniczeniem tempa tracenia przez nie właściwości mechanicznych.

### **Wiodące sposoby odkwaszania papierów zabytkowych**

Dla końcowego efektu odkwaszania najlepiej jest, gdy zabieg można wykonać przez wykąpanie poszczególnych kart w roztworze odkwaszającym. W trakcie kąpieli istnieją najkorzystniejsze warunki do równomiernego wnikania substancji odkwaszających w strukturę papieru. Jeżeli przed właściwym odkwaszeniem papier został dobrze wypłukany i jest dostatecznie chłonny, to do wysycenia papieru wystarczy praktycznie krótkotrwały kontakt z roztworem odkwaszającym. Jeżeli jednak tego stanu w papierze nie udało się wcześniej osiągnąć, bądź nie można było tego uczynić, wydaje się, że czasu kąpieli nie powinno się przedłużać ponad 20 minut. Należy raczej przewidywać, że w takiej sytuacji nie uzyska się dostatecznego odkwaszenia obiektu i niezbędne będzie powtórzenie zabiegu.

Próby odkwaszenia papierów bez uprzedniego dobrego wypłukania w wodzie zawsze skończą się niepowodzeniem. Zwracała na to uwagę już ponad dwadzieścia lat temu M. Hey<sup>28</sup>. Po prostu wtedy możliwe jest tylko odkwaszenie powierzchniowych warstw papieru, natomiast środek pozostanie zakwaszony. Po takim „odkwaszeniu” pH powierzchni będzie zresztą szybko

spadać, wskutek zużywania się chemikaliów w reakcji z pozostałymi w papierze substancjami kwaśnymi.

Jeżeli nie można przeprowadzić odkwaszania metodą kąpieli, roztwór odkwaszający trzeba nanosić powierzchniowo, przez rozpylenie, albo też przy użyciu pędzla. Jeżeli istnieje możliwość aplikowania go tylko jednostronnie, a takie przypadki w pracowniach konserwatorskich są częste, to należy pamiętać, by obiekt suszony był w pozycji leżącej, stroną suchą do góry. Umożliwia to, jak to już wyjaśniano, odparowanie wody lub innego rozpuszczalnika poprzez cały papier i w konsekwencji lepsze rozprowadzenie substancji odkwaszającej w strukturze papieru.

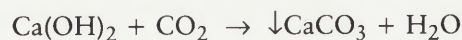
Przy nanoszeniu środków odkwaszających na powierzchnię papierów, które nie zostały, bądź nie mogły być dobrze wypłukane, duże znacznie dla skuteczności odkwaszania związane jest z możliwością wykonania zabiegu na stole próżniowym. Wywoływane wtedy znaczne ssanie poprawia penetrację głębszych warstw papieru i umożliwia bardziej równomierne rozmieszczenie w nim substancji odkwaszających.

Inną czynnością, wspomagającą proces odkwaszania jest możliwość nanoszenia środka odkwaszającego w metylocelulozie, użytej jako klej, albo też jako środek do strukturalnego wzmocnienia papieru pod koniec zabiegów mokrych. Do przygotowania metylocelulozy należy wtedy użyć nie czystej wody, lecz np. wody wapiennej, czyli wody zawierającej rozpuszczonego wodorotlenek wapnia.

Wodorotlenek wapnia  $\text{Ca(OH)}_2$ . Wodorotlenek wapnia należy uznawać za najważniejszy środek odkwaszający, mimo iż charakteryzuje się on niewielką rozpuszczalnością w wodzie i w związku z tym odkwaszanie przy jego użyciu wymaga na ogół powtarzania zabiegu. W temperaturze pokojowej można rozpuścić go zaledwie w ilości około 1,6 g w 1 litrze wody. Należy przy tym do tej nielicznej grupy związków chemicznych, których rozpuszczalność w wodzie maleje ze wzrostem temperatury.

Do odkwaszania można użyć roztworu nasyconego lub prawie nasyconego. Można też wodę wapienną rozcieńczyć, np. w stosunku 1:1. Ten ostatni wariant należy zalecać w przypadku, gdy odkwaszaniu poddaje się papiery niedostatecznie wypłukane.

Zawarte w papierze substancje kwaśne w kontakcie z wodorotlenkiem wapnia ulegają naturalizacji. Prawidłowo przeprowadzony zabieg odkwaszania, jak wiadomo, powinien doprowadzić do wprowadzenia do papieru pewnego nadmiaru wodorotlenku wapnia. Ten nadmiar w ciągu kilku dni pod wpływem  $\text{CO}_2$  z powietrza przekształci się w węglan, w myśl reakcji:



27. H. Bansa, *Aqueous Deacidification with Calcium or with Magnesium?*, „Restaurator”, t. 19, 1999, s. 1–40.

28. M. Hey, op. cit.



Powstający węglan wapnia krystalizuje wewnątrz papieru w postaci dobrze zatrzymywanego kalcytu, tworząc rezerwę zasadową.

Szacuje się, że w ciągu pierwszej doby w węglan zamienia się około 90% wodorotlenku. Jeżeli zachodzi potrzeba ponowienia zabiegu, zaleca się dokonać tego nie wcześniej niż następnego dnia, gdy znaczna część wodorotlenku wapnia zdąży się już przemienić w węglan i trwale osadzić w strukturze papieru. Zmniejsza się wtedy możliwość wtórnego wypłukania związków wapnia uprzednio wprowadzonych do papieru. Ponaowienie kąpeli bezpośrednio jedna po drugiej ma niewielki sens. Do pełnej przemiany wodorotlenku wapnia w węglan potrzeba około 7 dni i po upływie takiego czasu wykonuje się dopiero pomiar pH, sprawdzający skuteczność odkwaszenia.

Do przygotowania wody wapiennej można użyć albo wodorotlenku wapnia, albo tlenku wapnia (wapna palonego). W obydwu wypadkach muszą to być czyste chemikalia, najlepiej klasy cz. d. a. (czysty do analizy). W przypadku używania wodorotlenku wapnia, po umieszczeniu w naczyniu wraz z wodą odważonej ilości związku (1,6 g/l), należy zawartość dokładnie wymieszać przez kilkanaście minut (mieszadło!). Po zakończeniu mieszania należy odczekać pewien czas (ok. 2 godz.) i pozwolić, by nierozpuszczone drobiny osiadły na dnie naczynia, a następnie zdekantować sklarowany roztwór z nad osadu.

W przypadku używania tlenku wapnia, po zmieszaniu z wodą w ilości ok. 1,5 g/litr, uzyskaną zawiesinę należy ogrzać do momentu widocznego zapoczątkowania reakcji z wodą (temp. 60–70°C). Po schłodzeniu do temperatury pokojowej ewentualne drobiny, które nie weszły w reakcję opadną na dno naczynia, a uzyskana woda wapienna będzie bardziej klarowna, niż gdy przygotowuje się ją z wodorotlenku.

Wodne roztwory wodorotlenku wapnia należą do roztworów nietrwałych i powinny być przygotowywane bezpośrednio przed użyciem. W trakcie dłuższego przechowywania, szczególnie w nie zamkniętym szczelnie naczyniu, dochodzi do zmętnienia roztworu, na skutek pochłaniania CO<sub>2</sub> z powietrza i przekształcenia się wodorotlenku w nierozpuszczalny w wodzie węglan, zgodnie z wcześniej przytoczoną reakcją.

Wadą wodorotlenku wapnia jako substancji odkwaszającej jest stosunkowo wysoki odczyn jego roztworów wodnych, osiągające poziom pH ponad 12. Ten wyraźnie alkaliczny odczyn może już być pewnym zagrożeniem dla niektórych elementów szaty graficznej, może np. w krańcowych przypadkach prowadzić do uszkodzenia farb graficznych. Naturalnie, konserwator każdorazowo musi przeprowadzić stosowną próbę i przekonać się, czy użycie roztworu Ca(OH)<sub>2</sub> jest bezpieczne.

Trzeba bardzo wyraźnie podkreślić, że ewentualne niekorzystne zmiany w konserwowanym obiekcie mogą być powodowane przez wodorotlenek wapnia wyłącznie w chwili wykonywania zabiegu. Papier zresztą tak wysokiego pH nie osiąga, a na dodatek spada ono szybko w miarę upływu czasu, jak to powyżej starano się wykazać.

**Wodorotlenek baru Ba(OH)<sub>2</sub>.** Mechanizm odkwaszania i tworzenia rezerwy zasadowej w przypadku użycia do odkwaszania wodorotlenku baru jest identyczny jak w przypadku wodorotlenku wapnia:



Również i tego środka dotyczy uwaga o niskiej trwałości i stosunkowo szybkim mętnieniu jego roztworów, pod wpływem CO<sub>2</sub> z powietrza, a także uwaga o wysokim pH.

Pewną zaletą wodorotlenku baru jest jego lepsza rozpuszczalność w wodzie w porównaniu z wodorotlenkiem wapnia. Umożliwia to stosowanie roztworów o wyższym stężeniu i w sumie szybsze odkwaszenie papieru. Niemniej jednak wykorzystanie tej możliwości można brać pod uwagę jedynie wtedy, gdy odkwaszeniu poddaje się obiekty bardzo dobrze wypłukane. W przeciwnym wypadku pojawienie się białych nalotów na powierzchni papieru po odparowaniu roztworu jest bardzo realne.

Inną zaletą wodorotlenku baru jest możliwość użycia go w postaci roztworu w metanolu, a więc bez użycia wody<sup>29</sup>.

Należy jednak pamiętać, że metanol jest środkiem bardzo toksycznym dla człowieka, a jego duża lotność potęguje zagrożenie. Pary metanolu oddziałują przede wszystkim na nerw wzrokowy. Wykonywanie zabiegów z użyciem metanolu wymaga więc dużej ostrożności, a przede wszystkim dobrze wentylowanego digestorium.

Toksyczny dla człowieka jest również wodorotlenek baru, ale tylko w sytuacji, gdy dostanie się do organizmu drogą poprzez przewód pokarmowy. A zatem praca z wodorotlenkiem baru w rękawicach ochronnych i elementarne zasady higieny ochronią nas dostatecznie przed szkodliwością ze strony tego środka.

Po zneutralizowaniu zawartych w papierze substancji kwaśnych, nadmiar wprowadzonego w trakcie odkwaszania wodorotlenku baru, jak wykazano to powyżej, zamienia się w węglan, związek całkowicie bezpieczny dla człowieka.

Wodorotlenek baru wchodzi w reakcję z dwutlenkiem węgla z powietrza jeszcze łatwiej niż wodorotlenek wapnia. Nawet przy przechowywaniu w zamkniętym słoju połyskliwe kryształki Ba(OH)<sub>2</sub> z biegiem czasu ulegają zmatowieniu na skutek pokrywania się ich powierzchni drobinami węglanu wapnia. Z tych względów, do przygotowania roztworu Ba(OH)<sub>2</sub> należy uży-

29. A. D. Baynes-Cope, *The Non-aqueous Deacidification of Documents*, „Restaurator”, t. 1, 1969, s. 2–9.



wać kryształków bez nalotów. W przypadku używania wodorotlenku baru z domieszką węgłanu, po sporządzeniu roztworu w metanolu najczęściej potrzebne jest sączenie.

**Wodorowęglan magnezu  $Mg(HCO_3)_2$ .** Użycie do odkwaszania wodorowęglanu magnezu ma istotną zaletę w stosunku do wodorotlenków — pozwala uniknąć wysokiego pH w trakcie odkwaszania. Nasycony roztwór wodny  $Mg(HCO_3)_2$  bezpośrednio po przygotowaniu wykazuje odczyn lekko kwaśny. Użycie tego środka jest więc szczególnie wskazane w tych przypadkach, gdy obiekt dobrze znosi choćby ostrożne traktowanie wodą, ale zachodzi obawa, że może być wrażliwy na środowisko alkaliczne.

Roztwór  $Mg(HCO_3)_2$  musi być przygotowany bezpośrednio przed użyciem przez wysycenie dwutlenkiem węgla zawiesiny węgłanu magnezu ( $MgCO_3$ ) w wodzie. Można wykonać to sposobem proponowanym przez H. Bansę (1977)<sup>30</sup>: w butli automatycznego syfonu umieszcza wraz z jednym litrem wody ok. 1,7 g węgłanu magnezu. Po „nabiciu” syfonu ładunkiem  $CO_2$ , węglan przekształca się w lepiej rozpuszczający się w wodzie wodorowęglan, zgodnie z reakcją:



Roztwór pozostaje stabilny dopóki jest w nim obecny rozpuszczony  $CO_2$  (kwas węglowy). Po wprowadzeniu do papieru dochodzi do związania substancji kwaśnych, a pozostający po zabiegu nadmiar wodorowęglanu rozkłada się z wydzielaniem  $CO_2$  i z powstaniem węgłanu magnezu, który tworzy rezerwę zasadową:



### Odkwaszanie rękopisów, akwrel i pasteli

Odkwaszanie prac wykonanych w technikach wrażliwych na wodę, a więc: rękopisów, ręcznie kolorowanych map, akwrel, pasteli i innych podobnych obiektów, jest sporym wyzwaniem dla konserwatora. Wymaga dużych umiejętności i wyjątkowej rozwagi. Jest wielce prawdopodobne, że w trakcie konserwacji takich obiektów osiągnięcie pełnego odkwaszenia, z powstaniem właściwej rezerwy zasadowej, nie zawsze zakończy się powodzeniem.

Przy konserwacji obiektów wykonanych w technikach wrażliwych na wodę, a przy ich odkwaszaniu w szczególności, jak to już wspomniano wcześniej, trudne do przecenienia znaczenie związane jest z możliwością użycia stołu próżniowego. Przy jego pomocy

nawet w takiej sytuacji zostaje niejednokrotnie umożliwione ostrożne przemycie podłoża, choćby miejscowo. Ułatwione zostaje także wprowadzenie do papieru środków odkwaszających.

Do odkwaszania akwrel i pasteli w najczęściej spotykanej sytuacji, tzn. gdy użycie wodnych roztworów jest zupełnie niemożliwe, z omówionych dotychczas środków nadaje się jedynie roztwór  $Ba(OH)_2$  w metanolu. Gdy papier jest słabo wypłukany należy zalecać raczej użycie roztworu o niższym stężeniu, pamiętając o zasygnalizowanym już zagrożeniu ze strony tego preparatu dla osób wykonujących zabieg. Uwaga ta jest szczególnie zasadna, jeżeli zabieg będzie wykonywany z pominięciem stołu próżniowego.

Trzeba także zauważyć, że nanoszenie roztworu wodorotlenku baru na powierzchnię nie wypłukanego w dostatecznym stopniu papieru zwiększa prawdopodobieństwo pojawienia się tzw. wykwitów, o których również była mowa już wcześniej.

Odkwaszanie można wykonać także przy użyciu patentowego środka Wei T'o, który dostępny jest albo w postaci płynnej, albo jako aerozol<sup>31</sup>. Substancją odkwaszającą jest w tym przypadku węglan metylomagnezu, rozpuszczalnikiem zaś mieszanina metanolu z freonami: tetrafluoroetanem i 1,1-dichloro-1-fluoroetanem. W wyniku odkwaszania metodą Wei T'o rezerwę zasadową w papierze tworzy powstający w końcowym efekcie węglan magnezu.

Bardzo interesująca okoliczność występuje niekiedy przy konserwacji rękopisów napisanych atramentami żelazowo-galusowymi, gdyż niektóre z nich dobrze znoszą ostrożne traktowanie wodą i często możliwe jest ich — choćby częściowe — wypłukanie w wodzie.

Oczywiście są rękopisy, przy których użycie wody nie jest możliwe. Naturalnie konserwator musi to każdorazowo rozstrzygnąć w trakcie wstępnych prób. Musi również zadecydować na podstawie ich wyników, czy do odkwaszania może być użyty któryś z omówionych już wodorotlenków, istnieje bowiem poważne niebezpieczeństwo rozjaśnienia atramentów pod ich wpływem. Należy jeszcze raz podkreślić, że wszystkie ewentualne, niekorzystne zmiany, jakie pod wpływem  $Ca(OH)_2$  lub  $Ba(OH)_2$  mogą wystąpić w konserwowanym obiekcie, uwidocznia się natychmiast, w momencie wykonywania zabiegu. Jest to ważne, ponieważ wstępne próby w sposób pewny rozstrzegają o możliwości bądź niemożliwości użycia któregoś z tych środków.

W przypadku, gdy zachodzi obawa, że użycie wodorotlenków będzie szkodliwe dla warstwy barwnej bądź atramentu, do dyspozycji pozostaje w zasadzie

30. H. Bansa, *Alterungsbeständigkeit...*

31. Produkowany przez spółkę Wei T'o Associates Ltd. preparat jest także podstawą jednej z ważnych metod masowego odkwaszania, znanej również pod nazwą metody Wei T'o. Odkwaszanie masowe dotyczy książek i czasopism powstających od początku XIX w. na papierze niskiej jakości. Należy je wyraźnie odróżniać od przedstawionego tutaj odkwaszania papierów zabytkowych. Wprawdzie

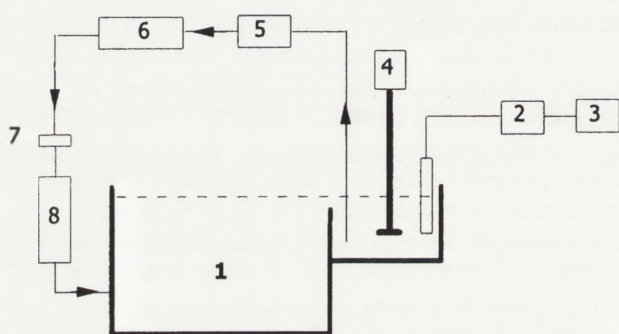
w odkwaszaniu masowym również chodzi o zneutralizowanie w papierach kwasów i wytworzenie rezerwy zasadowej, ale uzyskuje się to zupełnie innymi metodami. O podobieństwach i różnicach w obydwu typach odkwaszania por. W. Sobucki, *Odkwaszanie zabytkowych i niezabytkowych papierów*, „Przegląd Papierniczy”, t. 55, 1999, s. 749–752.



wyłącznie roztwór wodorowęglanu magnezu, który w momencie wykonywania zabiegu, jak to powyżej wykazano, wykazuje odczyn nieznacznie kwaśny.

## Inne sposoby odkwaszania

**Odkwaszanie w obiegu zamkniętym.** W pracowniach konserwatorskich, w których wykonuje się jednocześnie konserwację dużej liczby różnorodnych obiektów, dąży się do znacznego uproszczenia wielu czynności. Można także zaobserwować próby mechanizowania niektórych prac, szczególnie przygotowawczych. Dobrym przykładem potwierdzającym ten sposób organizowania pracy jest stosowane w niektórych pracowniach przygotowywanie roztworu odkwaszającego w sposób ciągły. Schemat ilustrujący zasadę takiego postępowania przedstawiono na poniższym rysunku<sup>32</sup>:



5. Odkwaszanie w obiegu zamkniętym: 1 — kąpiel odkwaszająca; 2 — pH-metr; 3 — konduktometr; 4 — mieszadło z termostatem; 5 — pompa; 6 — wymiennik jonów; 7 — filtr; 8 — pojemnik z węglanem wapnia

5. Deacidification in a closed cycle: 1 — deacidification bath; 2 — pH-meter; 3 — conductometer; 4 — mixer with thermostat; 5 — pump; 6 — ion exchanger; 7 — filter; 8 — container with calcium carbonate

Istotą metody jest to, że nasycona dwutlenkiem węgla woda jest w ciągłym obiegu, przechodząc po kolei przez szereg urządzeń. Roboczą część urządzenia stanowią dwie połączone ze sobą wanny. W większej z nich odbywa się odkwaszanie obiektów, w mniejszej zaś, połączonej z większą na zasadzie przelewu, zainstalowane jest mieszadło oraz elektrody mierników podstawowych parametrów procesu: pH i przewodności elektrycznej roztworu. Woda opuszczająca wanny odkwaszające trafia do wymiennika jonów, w którym zostają z niej usunięte jony, które przeniknęły do niej w trakcie odkwaszania papieru. Przechodząc z kolei przez pojemnik z węglanem wapnia woda zostaje wzbogacona w jony wapnia, potrzebne do odkwaszenia papieru oraz do wytworzenia w nim rezerwy zasa-

dowej. W rezultacie proces odkwaszania odbywa się w prawie nasyconym roztworze wodorowęglanu wapnia, który powstaje z węglanu wapnia, dwutlenku węgla i wody w wyniku reakcji analogicznych do już przedstawionych.

Stosuje się rozwiązania, w których, zamiast czystego węglanu wapnia, w pojemniku umieszcza się dolomit, zawierający mieszaninę węglanów wapnia i magnezu. Odkwaszanie odbywa się więc wtedy mieszaniną wodorowęglanów wapnia i magnezu, a w końcowym efekcie w papierze na rezerwę zasadową składa się również mieszanina węglanów tych dwu metali.

**Kanadyjska metoda odkwaszania.** Odkwaszanie tą metodą polega na przekładaniu odkwaszanych arkuszy papierem zasadowym o dużej zawartości węglanu wapnia. W warunkach dużego docisku (350 kPa) i wysokiej wilgotności (do 97% RH) dochodzi do wymiany jonów pomiędzy arkuszami. Jony wodorowe z zakwaszonego papieru migrują do zasadowych arkuszy, jony wapniowe zaś w kierunku przeciwnym. Dochodzi do usuwania substancji kwaśnych z papieru oraz do zneutralizowania tych z nich, które w zakwaszonym papierze pozostaną<sup>33</sup>.

Ten sposób odkwaszania został zaproponowany całkiem niedawno, wymaga więc komentarza, tym bardziej że wydaje się, iż perspektywy jego wykorzystania są ograniczone. Pod dużym znakiem zapytania stoi możliwość zastosowania sporego docisku i bardzo dużej wilgotności w stosunku do papierów zabytkowych, z bogatą często szatą graficzną. Istnieje poważna obawa powodowania ich uszkodzeń. Według autorów metody uzyskuje się w niej rezerwę zasadową około 55 milirównoważników na kg papieru, czyli w przeliczeniu na  $\text{CaCO}_3$  niespełna 0,3%, jest to więc niewiele. Naturalnie nie można wykluczać, że postępowanie drogą wskazaną przez autorów tej metody będzie dla niektórych obiektów postępowaniem uzasadnionym. Do pełnej jej oceny należałoby więc dysponować informacjami o praktycznym wykorzystaniu metody oraz badaniami porównawczymi z innymi sposobami odkwaszania, a tych na razie brak.

## Starsze sposoby odkwaszania

**Dwukąpielowa metoda Barrowa.** W. J. Barrow pierwsze próby odkwaszania, przeprowadzał już w latach czterdziestych. Z tego okresu wywodzi się zaproponowany przez niego sposób postępowania, zwany dziś metodą dwukąpielową. Przeznaczone do odkwaszania obiekty umieszczano się najpierw na okres 20 minut w nasyconej wodzie wapiennej  $\text{Ca(OH)}_2$ , po czym przenosiło na dalsze 20 minut do roztworu wodorowęglanu wapniowego  $\text{Ca(HCO}_3)_2$ <sup>34</sup>.

32. H. E. Usdowski, *Zur entsäuerung von Papier mit Carbonaten*, „Zeitschrift für Bibliothekswesen und Bibliographie”, Sonderheft 31: *Dauerhaftigkeit von Papier*, Frankfurt am Main 1980, s. 46–54.

33. S. E. Middleton, A. M. Scallan, X. Zou, D. Page, *A Method for the Deacidification of Paper and Books*, „Tappi J.”, t. 79, 1996, s. 187–195; J. Dąbrowski, op. cit.

34. G. B. Kelly, op. cit.

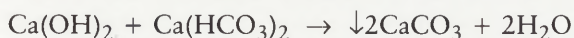


Roztwór wodorowęglanu wapnia uzyskiwało się przez wysycenie zawiesiny węglanu wapnia w wodzie dwutlenkiem węgla:



Roztwór wodorowęglanu wapnia, podobnie jak roztwór wodorowęglanu magnezu jest nietrwały w warunkach pokojowych i musi być przygotowywany bezpośrednio przed użyciem.

W trakcie pierwszej kąpeli, w reakcji z wodą wapienną zachodziła właściwa neutralizacja substancji kwaśnych w papierze, a pozostający w papierze nadmiar wodorotlenku wapnia w trakcie drugiej kąpeli przekształcał się w węglan, zgodnie z reakcją:



Po drugiej kąpeli prawidłowo wykonywanego zabiegu, w papierze pozostawał nadmiar  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , który dość szybko rozkłada się z powstaniem dalszych ilości węglanu wapnia:



Należy zauważyć, że dwukąpielowa metoda Barrowa jest dość kłopotliwa w stosowaniu, a wpływa na to przede wszystkim jej duża pracochłonność. Problem komplikuje dodatkowo ograniczona trwałość roztworu wodorowęglanu wapnia.

Dwukąpielowa metoda Barrowa była przez pewien okres wykorzystywana w polskich pracowniach konserwacji papieru. Z czasem została zastąpiona przez odkwaszanie przy użyciu roztworów buforowych.

**Odkwaszanie roztworami buforowymi.** Polegało ono na umieszczeniu kart na okres kilkudziesięciu minut w roztworze buforowym o pH zbliżonym do 7<sup>35</sup>.

Stosowano następujące roztwory buforowe:

— bufor boraksowy, który stanowią 0,05M roztwór boraksu ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) i 0,2M roztwór kwasu borowego ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), zmieszane w stosunku 1:1;

— bufor fosforanowy I jest mieszaną 1:1 dwu roztworów fosforanów: 1/15M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  i 1/15M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ;

— bufor fosforanowy II, mieszanina 1:1 innych roztworów fosforanów: 1/15M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  i 1/15M  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ;

— bufor fosforanowo-boraksowy, mieszanina 0,05M roztworu boraksu ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) i 0,1M fosforanu  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

Odkwaszanie roztworami buforowymi zostało już zarzucone. Przy ich stosowaniu można było co najwyżej poprawić odczyn papieru przez wyrównanie pH roztworem buforowym. Wytworzenie w papierze rezerwy zasadowej było jednak, naturalnie, niemożliwe. Można wyrazić przypuszczenie, że popularność używania roztworów buforowych w Polsce, jak się wydaje, przeniesiona z rosyjskich pracowni konserwatorskich, była prawdopodobnie również echem wczesnych prac Barrowa, według których odkwaszaniu powinny podlegać tylko papiery o wyraźnie kwaśnym odczynie. Odkwaszanie prowadzące do powstania rezerwy zasadowej nie było wtedy jeszcze wyraźnie artykułowane.

W bogatej literaturze dotyczącej odkwaszania papierów zabytkowych wymieniane są i inne chemikalia z przeznaczeniem do tego celu. Wydaje się, że według współczesnej wiedzy, nie wszystkie z nich można nadal polecać do tego celu. Między innymi dotyczy to:

— amoniaku, zarówno w postaci gazowej jak i roztworów wodnych (wody amoniakalnej); przy ich działaniu uzyskuje się bardzo nietrwałe odkwaszenie, a właściwie chwilową poprawę pH; sole amonowe powstające w trakcie odkwaszania są mało stabilne i szybko rozkładają się z odtworzeniem form kwasowych;

— octanu magnezu, który w papierze ulega powolnej hydrolizie, w wyniku której powstaje kwas octowy.

35. Roztwory buforowe to roztwory mieszaniny słabych kwasów lub słabych zasad i ich soli. W laboratoriach używane są przede wszystkim do sporządzania roztworów o określonym stężeniu jo-

nów wodorowych, które nie zmienia się przy rozcieńczaniu i zęzaniu ich w pewnych granicach.

## The Deacidification of Old Paper

The exceptional harmfulness of acid substances is the reason why deacidification should be perceived as the most important operation performed in the course of the conservation of historical objects with a paper base.

The presented article is a review of the current state of knowledge on the subject. The author discusses the reasons for the deacidification of library and archival material and the assessment of the degree of their acidity by pH measurements using harmless methods. The reader is offered a presentation of the concept of the alkali reserve and its significance for the improvement of the durability of paper. A pH oscillating from 8 to 8,5, obtained in the course of the deacidification of old papers, is regarded as a minimum level

to be sought during this operation. Emphasis is placed on the significance of rinsing in water and the importance of the carbonates of alkaline earths obtained in the paper as a result of deacidification. The author considers the most essential deacidification substances: calcium hydroxide, magnesium bicarbonate and barium hydroxide. Attention is drawn to problems accompanying the treatment of manuscripts, water colours and pastels. Article was written upon the basis of lectures and courses conducted by the author for students specialising in the conservation and restoration of old prints and graphic works in the Department of the Restoration and Conservation of Works of Art at the Academy of Fine Arts in Warsaw.