

УДК 54.061; 543.42; 75; 76

## ДОСЛІДЖЕННЯ ПАПЕРУ СУЧАСНИМИ МЕТОДАМИ НЕДЕСТРУКТИВНОГО АНАЛІЗУ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ЧАСУ ЙОГО ВИРОБНИЦТВА

**О. Андріанова, С. Біскулова, О. Фесенко**

*Бюро науково-технічної експертизи “Арт-Лаб”,  
Київський пров., 3–7, оф. 203, 04053 Київ, Україна  
e-mail: artchemistry@gmail.com*

Досліджено близько 200 зразків паперу XVIII–XXI ст. сучасними недеструктивними методами аналізу. Визначено волокнистий склад зразків, тип наповнювачів та клейких матеріалів. З’ясовано залежності елементного складу паперу від часу його виробництва. Доведено можливість датування паперу.

*Ключові слова:* папір, елементний склад, визначення часу виробництва.

Необхідність атрибуції графічних робіт, творів мистецтва та друкованих видань на паперовій основі спонукає до розробки нових комплексних методик аналізу й ідентифікації паперу.

Традиційно папір європейського виробництва датують за філігранями, типом відливу і характером органічної основи. Визначено [1], що до XV–XVII ст. належить приблизно 300 тис. різних водяних знаків, з розвитком паперової промисловості ця кількість значно збільшилась. Учені складають альбоми філіграней [2–4], які об’єднують водяні знаки, знайдені в точно датованих документах, рукописних і друкованих книгах. Ці довідники слугують основними посібниками для датування паперу. Нам вдалося провести датування за філігранями декількох книг.

Незважаючи на значну кількість виконаних досліджень, складність точного датування паперу класичними методами очевидна: філігрань не завжди є, точність датування багатьох філіграней невисока. До того ж, у середині XVIII ст. відбулися значні зміни в технології виробництва паперу. Наприклад, у 1757 р. [5] англієць Д. Баскервіль винайшов принципово нову паперовідливальну сітку без понтюзо, що стало початком нової епохи у виробництві паперу. У 1799 р. [6] француз Н. Л. Робер запропонував метод безперервного розливання паперової маси з використанням нескінченної сітки, сконструйованої за принципом конвеєра. З другої чверті XIX ст. почали широко використовувати папір без водяних знаків, що унеможливило його датування за філігранями.

Ми довели можливість датування паперу європейського (у тому числі українського) і російського виробництва з використанням сучасних недеструктивних методів аналізу. Досліджено близько 200 зразків датованого паперу, виготовленого протягом 400 років, – з початку XVII до початку XXI ст.

У ході мікроскопічного дослідження паперу використовували мікроскоп стереоскопічний МБС-10 з можливістю збільшення зображення до 100 разів та USB-мікроскоп DigiMicro 1.3MPix з можливістю збільшення зображення до 200 разів (роздільна здатність – 1280 на 1024 пікселів).

Папір досліджували методом інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії з Фур'є перетворенням (FTIR) на спектрометрі Vertex 70 з приставкою на відбиття (метод неповного внутрішнього відбиття, алмазне скло), фірма Bruker (Німеччина). Аналіз паперу методом ІЧ спектроскопії засвідчив наявність у складі паперу органічних матеріалів (целюлоза рослинного походження, лігнін, клей, наповнювачі тощо) та деяких неорганічних речовин (крейда, гіпс, каолін). Зазначений метод є недеструктивним і не пошкоджує досліджувані об'єкти.

Найбільш інформативним методом дослідження паперу XVIII–XXI ст. є рентгенофлуоресцентний спектральний аналіз (РФА), який за елементним складом паперу дає змогу виділити певні хронологічні періоди та з'ясувати вік його виробництва. До того ж, РФА – неруйнівний метод аналізу, що є значною перевагою в разі дослідження об'єктів культурної спадщини, у тому числі документів, графічних робіт, творів мистецтва та друківаних видань на паперовій основі.

Неорганічний склад паперу вивчали за допомогою методу РФА на енергодисперсійному рентгено-флуоресцентному спектрометрі ElvaX-ART (Україна), діапазон вимірюваних енергій рентгенівського випромінювання – 2,0–30,0 кеВ (визначають елементи від S(16) до U(92)), джерело випромінювання – молібденова трубка (50 Вт). Для реєстрації випромінювання використано напівпровідниковий кремнієвий дрейфовий (SDD) детектор із термоелектричним охолодженням з роздільною здатністю <math><165\text{ eV}</math>. Знімання зразків виконували за напруги генератора 35,0 кВ та струму трубки 50 мкА, час набору спектра становив 300 с.

Використання зазначеного методу дає змогу без попередньої пробопідготовки визначати елементний склад паперу. Аналіз та опрацювання результатів вимірювань відбуваються автоматично з подальшим визначенням відсоткового елементного складу досліджуваних зразків, нормованого до 100 % визначених в зразку елементів. Межі виявлення домішок важких металів у легкій матриці не менше 0,0001 %. Спектрометр занесений до Державного реєстру засобів вимірювальної техніки, допущених до застосування в Україні, за номером У1411-01. Сертифікат затвердження типу засобів вимірювальної техніки № UA-MI / 1-971-2001.

До середини XIX ст. сировиною для паперу слугувало ганчір'я [7]. До складу ганчіркової напівмаси можуть входити волокна бавовни, льону і коноплі. З середини XIX ст. [8] для масового виробництва паперу почали використовувати деревну целюлозу з хвойних і листяних порід. Структура волокон целюлози зберігає характерні особливості породи деревини, з якої вона виготовлена, що дає змогу ідентифікувати природу волокон в складі паперу мікроскопічним дослідженням [9]. Підтверджують використання деревини в ході виготовлення паперу методом ІЧ спектроскопії з Фур'є перетворенням за наявністю лігніну – органічної речовини, яка є складовою частиною здерев'янілих тканин вищих рослин. Наявність лігніну в папері з'ясовують за піком у ділянці 1 505–1 510  $\text{cm}^{-1}$ .

На підставі проведених нами досліджень виявлено, що в складі паперу XVII–першої половини XIX ст. лігніну нема, тобто матеріалом у виробництві паперу було вийнятно ганчір'я. У 70–80-х роках XIX ст. в складі газетного та канцелярського паперу поряд з ганчір'ям з'явилася деревна целюлоза (наявна незначна кількість лігніну), а з початку XX ст. використання деревної целюлози спостерігаємо й в окремих зразках паперу для малювання. З другої половини XX ст. у виробництві паперу деревну целюлозу почали активно використовувати.

Основним джерелом мікроелементів у папері є речовини, які використовують під час виготовлення паперу. Сліди сполук металів можуть міститись у целюлозі, технічній воді або технологічному обладнанні. Наповнювачі та відбілювальні агенти також можуть бути забруднені різними домішками.

Кальцій та Ферум у більшості випадків є переважними елементами в усіх зразках паперу. Це макроелементи, що містяться в рослинах у порівняно великих кількостях (до 0,2 % сухої речовини). Наявність сполук Fe і домішок інших металів – Cu, Mn, Pb та Zn – у папері може бути пов'язана з технологіями водопостачання та папероробним обладнанням, яке використовували [10].

Наявність сполук кальцію в папері можна пояснити низкою причин: складом води, домішками желатинової проклейки, застосуванням вапна  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  для подрібнення ганчір'я або наявністю наповнювачів. Вміст кальцію в зразках досліджуваного паперу XVII–першої половини XIX ст. становить від 30 до 60 %. У деяких сучасних паперах Кальцій є переважним елементом (до 100 %) за низького вмісту інших домішок.

Характерним елементом у складі паперу, виготовленого до останньої третини XIX ст., є Mn, наявність якого пов'язують з якістю очищення сировини і води. Зміна вмісту Мангану в складі досліджуваних зразків залежно від часу виробництва паперу показана на рис. 1. Вміст Мангану зменшується від 9–13 % у паперах XVII–XVIII ст. до 1–5 % у паперах першої половини XIX ст. З 1860-х років Манган міститься в поодиноких зразках у малих кількостях (близько 1 %). У паперах, виготовлених після 1920-х років, Мангану нема. Отримані результати відповідають літературним даним [12].

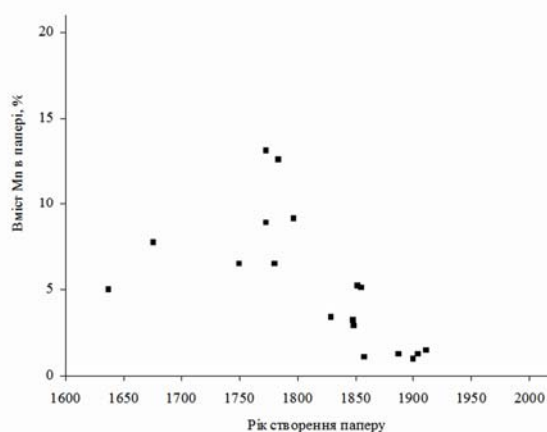


Рис. 1. Зміна вмісту Mn в складі досліджуваних зразків залежно від часу виробництва паперу.

Вміст Cu у паперах XVII та до початку XX ст. є невисоким і становить 1–7 %. Виняток – російські папери другої третини XVIII ст., у яких вміст Купруму досягає 15 %. Автори [13] схильні пояснювати це специфікою використовуваних матеріалів – відливних форм, виготовлених із застосуванням міді, або оббитих міддю ємностей для сировини (черпальних чанів та ін.). Мідь не характерна для паперів, вироблених після середини XX ст., однак трапляється в зразках низької якості.

Наявність Калію може бути пов'язана з додаванням КОН під час виробництва паперу. Цікаво, що в складі деяких історичних та більшості сучасних зразків паперу Калію нема. У першому випадку, вірогідно, як луг використовували NaOH, а не КОН, тоді як сучасний папір переважно виробляють з деревинної целюлози з використанням розчину гідроксиду та сульфиду натрію. З'ясовано, що більшість паперів XVII ст. має невеликі домішки Калію (до 10 %), у паперах XVIII–XIX ст. кількість Калію більша і досягає 20–30 % в окремих зразках. Сполуки K трапляються в складі паперу до середини XX ст. Для паперів другої половини XX ст. цей елемент не характерний і наявний, згідно з літературними даними [11], лише в зразках, які мають наповнювачем каолін.

Плюмбум і Цинк у складі паперу можна пояснити технологіями водопостачання та папероробним обладнанням і використанням свинцевих й цинкових білил як відбілювальних агентів [14]. Залежність вмісту цих елементів у складі паперу від часу його виробництва відображена на рис. 2. За винятком окремих зразків, у паперах, вироблених до першої половини XIX ст., наявні невеликі концентрації Pb та Zn (до 10 %). У паперах другої половини XIX ст. вміст Pb збільшений до 30 %, а на початку XX ст. зафіксовано зменшення вмісту Pb до 1–2 %. У паперах другої половини XX ст. сполук свинцю нема. У зразках кінця XIX–першої половини XX ст. вміст Zn в папері також збільшений і досягає 30–45 % в окремих зразках. У паперах останньої третини XX ст. домішок Zn не п.

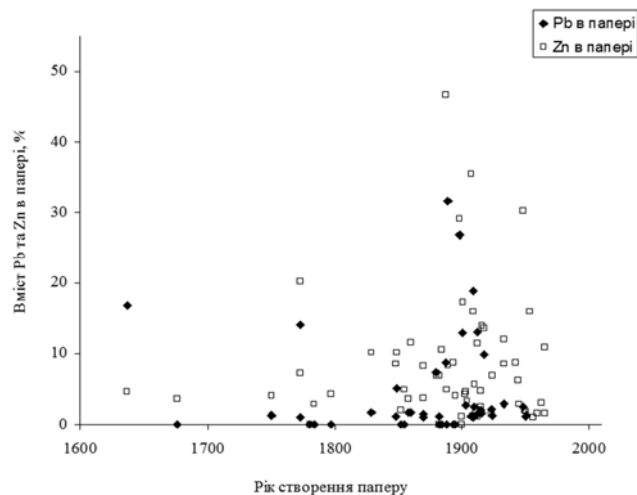


Рис. 2. Залежність вмісту Pb та Zn у складі папері від часу його виробництва.

Отримані результати засвідчили невеликі кількості наповнювачів в історичному папері, що є ознакою високої якості паперу і пояснене незначною потребою заповнити простір між волокнами.

З другої третини XX ст. для зменшення вартості паперу кількість вмісту целюлози зменшили, тоді як вміст дешевших неорганічних наповнювачів збільшили. Для останнього десятиліття XIX ст. характерне поширення баритових білил ( $\text{BaSO}_4$ ) як наповнювача або мінерального покриття паперу [15]. Перший випадок застосування  $\text{BaSO}_4$ , зафіксований нами, – 1888 р. Залежність вмісту таких наповнювачів, на основі Ва та Ті білила, у папері від часу його виробництва показана на рис. 3. Застосування титанових білил (діоксид титану  $\text{TiO}_2$ ) у паперовій промисловості пов'язане з початком промислового виробництва діоксиду титану на початку 1920-х років [16]. Перші зафіксовані нами зразки паперу з домішками титанових білил датовані 1926 (папір для друку) та 1933 р. (папір для малювання). Папір другої половини XX ст. має значний вміст наповнювачів, Са, Ті та Ва стали переважними елементами і становлять 60–90 % в окремих зразках.

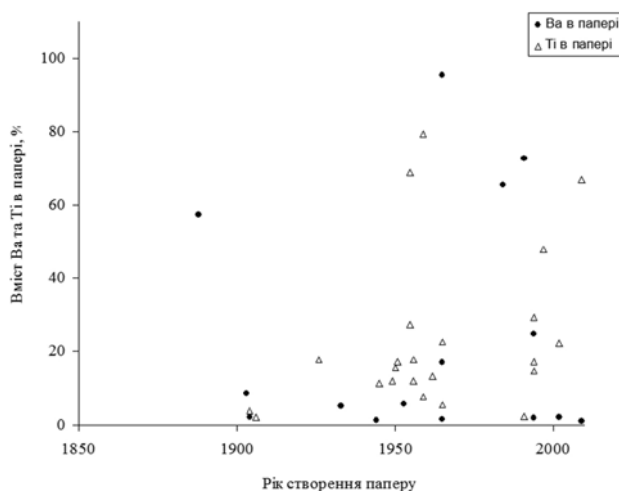


Рис. 3. Залежність вмісту Ва та Ті у папері від часу його виробництва.

Вивчення паперу в ультрафіолетовому світлі дає додаткову змогу відрізнити сучасний папір від історичного і зробити висновки про вік паперу за ступенем його флуоресценції, а також виявити ознаки природного старіння паперу (наявність слідів замочання і цвілі, нерівномірного впливу світла) чи зовнішнього втручання / ознак фальсифікації. Сучасний папір в УФ діапазоні має яскраве світіння молочно-блакитного відтінку, для паперу середнього ступеня старіння (порівняльний вік – 30–80 років) характерна невиражена фіолетова флуоресценція. Папір, порівняльний вік якого понад 80–100 років, в УФ світлі тьмяно-жовтуватий.

Отже, комплексне дослідження графіки, живопису на папері та друкованих видань неструктивними методами аналізу дає змогу визначити вік виробництва паперу в межах 25–50 років. Ми датували низку друкованих видань і творів мистецтва на паперовій основі. Результати проведених досліджень є важливими як для реставраторів і мистецтвознавців, так і для зберігачів музейних або приватних колекцій.

1. *Дадыкин А. В.* Методические указания по определению и датировке бумаги русских кириллических книг XV–XX вв. Ростов Великий, 2006.
2. *Лихачев Н. П.* Бумага и древнейшія бумажныя мельницы въ Московскомъ государствѣ // СПб., 1891.
3. *Мацюк О. Я.* Папір та філіграні на українських землях (XVI–початок XX ст.). К.: Наук. думка, 1974.
4. *Клепиков С. А.* Филиграни и штемпели на бумаге русского и иностранного производства XVII–XX вв. М.: Изд-во Всесоюзной Книжной палаты, 1959.
5. *Есипова В. А.* Бумага как исторический источник (по материалам Западной Сибири XVII–XVIII вв.). Томск: Изд-во Том. ун-та, 2003.
6. *Finkelstein D., McCleery A.* (ed.). The Edinburgh History of the Book in Scotland, Vol. 4: Professionalism and Diversity 1880-2000. Oxford University Press, 2007. Vol. 3. 542 p.
7. *Ion R. M., Ion M. L., Niculescu V. I. R.* et al. Spectral analysis of original and restored ancient paper from romanian gospel // Rom. J. Phys. 2008. Vol. 53. N 5–6. P. 781–791.
8. *Вураско А. В., Агеев А. Я., Агеев М. А.* Технология получения, обработки и переработки бумаги и картона. Екатеринбург: УГЛТУ, 2011.
9. Атлас древесины и волокон для бумаги / под ред. *Е. С. Чавчавадзе*. М.: Ключ, 1992.
10. *Pitarch A., Álvarez-Pérez A., Castro K.*, et al. Raman analysis assessed by Fourier-transformed infrared and X-ray fluorescence spectroscopies: a multi-analytical approach of ancient chromolithographs from the 19th century // J. Raman Spectrosc. 2012. Vol. 43. N. 3. P. 411–418.
11. *Сурро С. В.* Новые данные об исследовании бумаг XX века // Экспертиза и атрибуция произведений изобразительного искусства: III Науч. конф. М.: Гос. Третьяковская Галерея, “Магnum Арс”. 1998. С.199–201.
12. *Сурро С. В.* Перспективы применения рентгенофлуоресцентного анализа для экспертизы бумаги // Экспертиза и атрибуция произведений изобразительного искусства: II Науч. конф. М.: Гос.Третьяковская Галерея, “Магnum Арс”. 1997. С. 214-217.
13. *Сурро С. В.* Рентгенофлуоресцентный анализ бумаги в экспертном исследовании русского рисунка (на примере изучения “Петровских малышей” из собрания ГРМ) // Фотография. Изображение. Документ. СПб.: Росфото. 2011. Вып. 2 (2). С. 72–75.
14. *Manso M., Carvalho M. L., Queralt I.* et al. Investigation of the Composition of Historical and Modern Italian Papers by Energy Dispersive X-ray Fluorescence (EDXRF), X-ray Diffraction (XRD), and Scanning Electron Microscopy Energy Dispersive Spectrometry (SEM-EDS) // Applied spectroscopy. 2011. Vol. 65. N. 1. P. 52–59.

15. *van der Reyden D., Mosier E., Baker M.* History, Technology and Treatment of Specialty Papers Found in Archives, Libraries, and Museums: Tracing and Pigment-Coated Papers. Pigment-coated papers 1: history and technology // ICOM Committee for Conservation. 1993. P. 491–498.
16. *Feller R. L., FitzHugh E. W., Roy A.* Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics. National Gallery of Art, Washington. New York; Oxford: Oxford University Press. 1997. Vol. 3. 364 p.

### INVESTIGATION OF PAPER BY MODERN NON-DESTRUCTIVE METHODS OF ANALYSIS AND DETERMINATION OF PAPER MANUFACTURING TIME

**O. Andrianova, S. Biskulova, O. Fesenko**

*Bureau of the scientific and technical expertise "Art Lab",  
Kyuanivskyi prov., 3–7, of. 203, 04053 Kyiv, Ukraine  
e-mail: artchemistry@gmail.com*

Modern non-destructive methods are proposed as an efficient analytical tool in the study of about 200 samples of paper dated from the 18th to the early 21st century. The fibre composition of the paper, the type of filler and adhesive materials used were determined by methods of optical microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy. It was established that paper samples from the 17th to the first half of the 19th century were manufactured mainly from rags. By the second half of the 19th century woodpulp began being added to rags and beginning from the second half of the 20th century woodpulp becomes the main raw component of the paper. Based on the degree of its fluorescence, preliminary conclusions regarding the age of paper samples can be facilitated by analysis under UV light.

Analysis of the paper samples by X-ray fluorescence established the time of manufacture and allowed the determination of discrete chronological periods based on the identification of the elemental composition of the paper. It was shown that the composition of inorganic additives (such as Ca, Fe, Mn, Cu, K, Pb, Zn, Ba and Ti) depended on the time of paper manufacture. Ca and Fe, in most cases, were the predominant elements in all samples of paper. Mn was abundant in paper used for historical documents. However, the content of Mn dropped over time. It was reduced to 9–13 % in paper from the 17–18th centuries and down to 1–5 % in paper from the first half of the 19th century. Mn is absent in paper that was manufactured after 1920. The content of K, Pb and Zn in historical documents was less than 10 % and increased to 20–40 % in paper from the second half of the 19th century to the first half of the 20th century. Paper from the second half of the 20th century was characterized by a high content of fillers. Ca, Ti and Ba were dominant elements and their content could be 60–90 % in some samples.

Thus, the comprehensive study of graphics, paintings on paper and printed edition by modern non-destructive methods of analysis allows dating the manufacture of the paper within 25–50 years.

*Key words:* paper, elemental composition, time of paper manufacture.

Стаття надійшла до редколегії 24.05.2015  
Прийнята до друку 12.01.2016