

UDK (UDC):930.253:7.023.1

Tipologija: 1.09 Objavljeni strokovni prispevek na konferenci  
Category: 1.09 Published Professional Conference Contribution

Ališa Trobec<sup>\*</sup>, Jedert Vodopivec<sup>\*\*</sup>

## GRAFIČNE PREISKOVALNE METODE PRI ANALIZI ARHIVSKEGA GRADIVA

### Izvleček:

Grafične preiskovalne metode, s katerimi določamo lastnosti papirja, se že vrsto let uporabljajo tudi pri raziskavah na področju konserviranja-restavriranja papirja, predvsem za ugotavljanje primernosti in učinkovitosti konservatorskih postopkov in materialov. Z raziskavo smo se želeli seznaniti z možnostjo uporabe preiskovalnih metod za določanje lastnosti in karakteristik arhivskih gradiv. Na ta način bi se lahko pridobile informacije o stanju določenega gradiva, informacije o spremembah, ki na gradivu nastanejo po izvedbi konservatorsko-restavratorskih posegov, in druge informacije, ki jih želimo pridobiti v okviru raziskav (npr. informacije o uporabljenih barvah, črnilih). Za analizo arhivskih gradiv pridejo v poštev le neporušne (nedestruktivne) preiskovalne metode, pri katerih se vzorec papirja ne uniči, poškoduje oziroma kako drugače spremeni svoje lastnosti. S tem pa se nabor metod precej zmanjša, odpadejo tudi vse metode za določanje mehanskih lastnosti papirja, ki pa so eden glavnih pokazateljev stanja papirja.

### Ključne besede:

arhivsko papirno gradivo, konserviranje, restavriranje, preiskovalne metode.

### Abstract:

#### Graphical Testing Methods in Analyzing Archives

Graphical testing methods, by which we determine the characteristics of paper, have also been used in research in the field of conservation - restoration of paper, mainly for assessing the adequacy and efficiency of conservation techniques and materials. This research was meant to show the possibilities of using research methods for determining characteristics of archives. This way we would gain information on the condition of a certain material, information about the changes, which occur after applying conservation - restoration processes and other information, which we would like to find in this framework (e.g. information about the colors, inks used etc...) For the analysis of archives we can only use indestructible research methods, where paper is not destroyed, damaged or in any other way changed. This considerably reduces the choice of methods, eliminating all methods for defining the mechanical characteristics of paper, which are, however, one of the main indicators of its condition.

### Key words:

paper archives, conservation, restoration, research methods.

---

<sup>\*</sup> Ališa Trobec, univ. dipl. ing. grafične tehnologije, 1000 Ljubljana, Slovenija.

<sup>\*\*</sup> Izr. prof. dr. Jedert Vodopivec, vodja Centra za konserviranje in restavriranje ARS, Arhiv Republike Slovenije, Zvezdarska 1, 1000 Ljubljana.

## UVOD

Preiskovalne metode, s katerimi določamo lastnosti papirja, se že vrsto let uporabljajo v raziskavah na področju konserviranja-restavriranja papirja, predvsem za ugotavljanje primernosti in učinkovitosti konservatorskih postopkov.

V ta namen se preiskovalne metode uporabljajo v povezavi z umetnim staranjem papirja, ki je glavna metoda za predvidevanje dolgoročnih vplivov konservatorskih in restavratorskih posegov. Umetno staranje poskuša zajeti in pospešiti procese staranja ter tako napovedati, kakšno bo stanje papirja čez vrsto let. Ustreznost konservatorskega posega se določa s primerjavo lastnosti staranih tretiranih in staranih netretiranih vzorcev.

Običajno se določa kemijske, mehanske in optične lastnosti papirja, saj se spremembe, nastale kot posledica staranja, kažejo predvsem v spremembi teh lastnosti. Seveda se umetnega staranja in meritev ne izvaja na starem arhivskem gradivu, ki bi se s tem uničilo, temveč na novih papirjih, izdelanih tako, da se čimbolj približajo lastnostim arhivskega gradiva.

Z raziskavo<sup>1</sup> smo se želeli seznaniti z možnostjo uporabe preiskovalnih metod za določanje lastnosti in karakteristik arhivskih gradiv. Na ta način bi se lahko pridobile informacije o stanju določenega gradiva, informacije o spremembah, ki na gradivu nastanejo po izvedbi konservatorsko-restavratorskih posegov, in druge informacije, ki jih želimo pridobiti v okviru raziskav (npr. informacije o uporabljenih barvah, črnilih).

Za analizo arhivskih gradiv so dovoljene le neporušne (nedestruktivne) preiskovalne metode, pri katerih se vzorec papirja ne uniči, poškoduje oziroma kako drugače spremeni svoje lastnosti. S tem pa se nabor metod precej zmanjša, odpadejo tudi vse metode za določanje mehanskih lastnosti papirja, ki pa so eden glavnih pokazateljev stanja papirja.

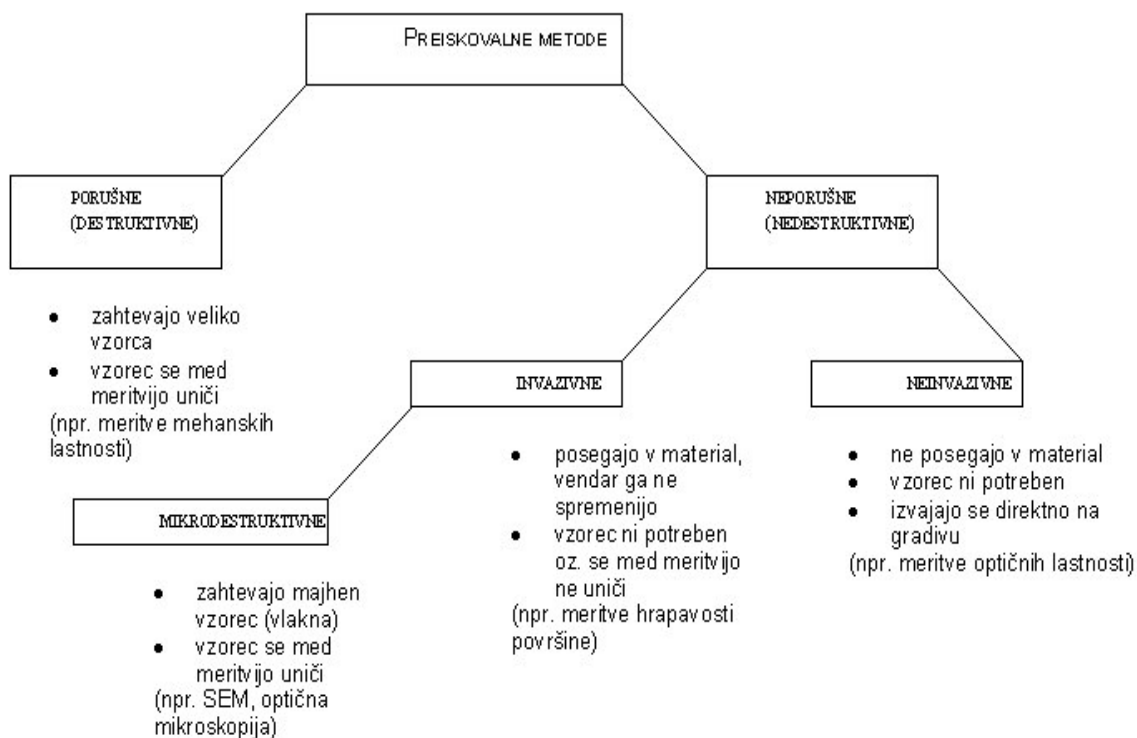
Prvi niz meritev smo izvedli z namenom, da se ugotovi, v kolikšni meri se pri določeni meritvi posega v papir in s kakšnimi problemi bi se lahko srečali pri uporabi metode na arhivskih gradivih.

Pri določanju vrste metode glede na poseg v gradivo nam je bila v pomoč naslednja razdelitev:

---

<sup>1</sup> Raziskava je nastala kot diplomsko delo Ališe Trobec na Naravoslovnotehnični fakulteti Univerze v Ljubljani - NTF - UL, pod mentorstvom izr. prof. dr. Diane Gregor Svetec, izr. prof. dr. Jedert Vodopivec in doc. dr. Andreja Demšarja, ki je bilo decembra leta 2009 nagrajeno tudi s študentsko fakultetno Prešernovo nagrado.

Graf 1: Shematski pregled možnih preiskovalnih metod



Glede na poseg v preiskovano gradivo smo metode razdelili v porušne in neporušne (Tabela 1).

PORUŠNE METODE	NEPORUŠNE METODE		
	INVAZIVNE METODE		NEINVAZIVNE METODE
	MIKRODESTRUKTIVNE METODE		
Mehanske lastnosti	Optična mikroskopija	Osnovne lastnosti	Optične lastnosti
Kemijska analiza	pH površine papirja	Površinske lastnosti	Optična stereomikroskopija
/	SEM mikroskopija	FT-IR infrardeča spektroskopija	/

Tabela 1: Pregled uporabljenih preiskovalnih metod.

Porušne (destruktivne) metode se uporabljajo predvsem za določanje mehanskih, nekaterih kemijskih in površinskih lastnosti. Vzorec se pripravi tako, da se ga izreže na določeno velikost (mehanske lastnosti), zmelje (pH vodnega ekstrakta, viskoznost CED) ali omoči (kapilarna vpojnost). Ker se vzorec s tem uniči oziroma poškoduje, destruktivne metode niso primerne za določanje lastnosti arhivskega gradiva. Na starem gradivu se izvajajo le izjemoma, ko je na voljo nepopisan oz. neporisan fragment gradiva.

Neporušne metode ne zahtevajo vzorca oz. ga zahtevajo malo. Delijo se na invazivne, pri katerih prihaja do posega v papir, vendar se pri tem njegove lastnosti ne spremenijo. Primer invazivne neporušne metode je meritev hrapavosti Bentsen - pri merjenju lahko pride do mikroskopskih sprememb strukture papirja zaradi zračnega pretoka skozi papir. Vendar pa ta metoda papirja ne poškoduje.

Pod invazivne spadajo tudi mikrodestruktivne metode, pri katerih potrebujemo izjemno majhen vzorec (nekaj vlaken), ki se med meritvijo uniči (npr. SEM mikroskopija, optična mikroskopija). Sem spada tudi merjenje pH površine, saj z omočenjem papirja prihaja do spremembe strukture površine papirja, zaradi omočenja pa lahko pride do nastanka »cekina« na mestih merjenja.

Pri neinvazivnih metodah ne prihaja do posegov v papir, pa tudi vzorca ne potrebujemo. Primeri neinvazivnih metod so meritve optičnih lastnosti in pregled površine papirja z optičnim stereomikroskopom.

Izbira metod je bila omejena tudi glede na vrsto informacij, ki jih dobimo s preiskovalnimi metodami. Izbrane so bile metode, ki dajejo informacije, katere so za konservatorje-restavratorje uporabne:

- stanje, v katerem je gradivo (krhkost, okuženost s plesnimi ...),
- struktura površine papirja,
- sestava papirja (vlakna, polnila, klejiva),
- orientacija vlaken v papirju,
- kislost papirja (pH).

Večina preiskovalnih metod izhaja iz grafične industrije, kjer večja količina vzorca ne predstavlja problema. Nasprotno pa smo pri izbiri vzorca pri arhivskem gradivu precej omejeni, zato je pri izvajanju metod težko slediti standardom, predvsem pri količini in dimenzijah vzorcev. Drug problem predstavlja nehomogenost arhivskega gradiva. Že pri ročno izdelanem papirju istega papirničarja so razlike v lastnostih precejšnje.

Poleg tega se lahko v isti knjigi ali zbirki spisovnega gradiva pojavijo papirji iz različnih papirnic (papirnih mlinov) in različnih kvalitet. Različna je tudi ohranjenost in poškodovanost gradiva. Tako imamo lahko v isti knjigi del papirja, ki je močno poškodovan, preperel in krhek, drugi del pa dobro ohranjen in skoraj nepoškodovan. Zaradi nehomogenosti (istega) gradiva, je težko določiti vzorec, ki naj bi predstavljal lastnosti celotnega gradiva.

Medtem ko lahko dobljeni rezultati v papirni industriji predstavljajo lastnosti velike količine papirja, rezultati pri analizah arhivskega gradiva običajno veljajo le za manjšo količino gradiva (knjiga, spisovno gradivo) ali celo samo za posamezen dokument (risba, načrt, zemljevid).

Metoda	Merjene lastnosti	Informacije o	Standard	
Osnovne lastnosti	Gramatura	masa 1 m <sup>2</sup> papirja	strukturne lastnosti	ISO 536
	Debelina	razdalja med vzporednima stranema papirja	strukturne lastnosti	ISO 534
	Gostota - prostorninska masa	določena z maso z določeno prostornino (G/d)	strukturne lastnosti	ISO 534
	Specifična prostornina	določena z razmerjem med prostornino in maso (d/G)	strukturne lastnosti	ISO 534
Površinske lastnosti	Hrapavost, gladkost Bendsen	količina zraka, ki preteče skozi merilni obroč	zgornja, spodnja stran papirja	ISO 5636
	pH površine	določena s koncentracijo vodikovih H <sup>+</sup> ionov v izlužku iz papirja	kislost - bazičnost papirja, kislost papirja vpliva na obstojnost papirja	TAPPI 529
Optične lastnosti	(ISO) Belina - faktor refleksije	določanje refleksijskega faktorja	spremembe v barvi, obarvanost papirja	ISO 2470
	Opaciteta	stopnja prosojnosti	formacija papirja	ISO 2471
	Barvnometrične meritve	določanje barve papirja v CIELab barvnem prostoru	spremembe v barvi	ISO 5631
Infrardeča spektroskopija FT-IR	meri absorpcijo različnih infrardečih valovnih dolžin svetlobe na preizkušancu (določitev molekularne sestave)	kvalitativna in kvantitativna identifikacija kemijske strukture - identifikacija snovi, aditivov in nečistoč; kemične spremembe na celulozi	/	
Optična mikroskopija	pregled sestave papirja, pregled vlaken	sestava papirja - identifikacija vlaken, določanje sestave papirja	ISO 9184 - od 1 do 7	
Optična stereomikroskopija	pregled površine papirja	pregled topografije površine papirja, homogenost papirja	/	
SEM elektronska mikroskopija	pregled vlaken, topografija površin	sestava papirja, vezi med vlakni, pregled površine papirja	/	

■ mikrodestruktivne metode

Tabela 2: Uporabljene neporušne in porušne preiskovalne metode

## OSNOVNE LASTNOSTI

Osnovne lastnosti papirja (masa in dimenzije) nam dajejo prvo informacijo o preiskovanih papirjih in glede na gramaturo omogočajo razločevanje papirja. Dodatne informacije o strukturi papirja nam dajeta gostota (gramatura v razmerju z debelino) in specifična prostornina papirja (debelina v razmerju z gramaturo).

Osnovne lastnosti, ki jih določimo arhivskim gradivom, nam omogočajo kvantitativni opis gradiva. Ker pa je arhivsko gradivo večinoma nehomogeno, predstavljajo osnovne lastnosti le okvirne vrednosti, katerih odstopanja so lahko velika.

Problemi:

- velika odstopanja v gramaturi (ročno izdelani papirji),
- upoštevanje standardov (po standardu se meritve izvajajo na vzorcu določenih dimenzij),
- pri vezanih gradivih (knjigah) je določanje osnovnih lastnosti težje.

## POVRŠINSKE LASTNOSTI

Kot neporušni površinski lastnosti papirja smo opredelili:

- določanje hrapavosti papirja,
- določanje pH površine papirja.

Hrapavost površine nam daje informacije o strukturi površine papirja. Določanje hrapavosti papirja pride v poštev pri določanju sprememb strukture površine gradiva. Z določanjem hrapavosti papirja pred in po omočenju lahko na primer zaznamo, v kolikšni meri je prišlo do sprememb v strukturi površine papirja.

pH papirja je pomemben indikator stanja papirja, saj nam daje informacijo o kislosti papirja, na podlagi katere lahko sklepamo, kako hitro potekajo procesi razgradnje papirja (celuloze). Kislo gradivo je namreč v veliko večji meri podvrženo staranju kot gradivo z bazičnim pH.

Vendar pa je pH površine omejen le na površino papirja, katere stopnja kislosti je običajno višja kot kislost celotnega papirja, ki ga dobimo z določanjem pH vrednosti vodnega ekstrakta papirja.

Pri papirjih, kjer smo določali pH površine in pH vodnega ekstrakta, se je izkazalo, da so vrednosti pH površine za dve enoti nižje (bolj kisle) od pH vodnega ekstrakta. Vendar pa je kislost površine papirja odvisna predvsem od nečistoč na površini, zato ne moremo trditi, da ta korelacija vedno drži.

Problemi:

- v kolikšni meri je mogoče z določanjem hrapavosti površine zaznati spremembe v strukturi,
- nastanek cekina na vpojnih papirjih pri določanju pH površine.

## OPTIČNE LASTNOSTI

Z optičnimi lastnostmi lahko opredelimo barvo oz. svetlost papirja kot tudi zapisa oz. slike na papirju, zato je določanje optičnih lastnosti konservatorjem lahko v precejšnjo pomoč pri odločitvah, kateri papir oz. katero barvo uporabiti pri restavriranju gradiva. Prednost meritev optičnih lastnosti je njihova hitrost, neporušnost in enostavna analiza dobljenih rezultatov. Meritve potekajo s pomočjo spektrofotometra, dobljene rezultate pa hitro računalniško obdelamo.

Določali smo naslednje optične lastnosti:

- ISO belino - faktor refleksije,
- opaciteto ali stopnjo neprosojnosti,
- barvnometrične lastnosti.

Z barvnometričnimi lastnostmi (barva papirja) lahko opredelimo, kakšna je svetlost papirja in kakšen barvni ton imajo. S tem lahko ovrednotimo barvo papirja (rdeče-zeleni toni, rumeno-modri toni). Barvnometrične lastnosti ocenjujemo na podlagi sistema vrednotenja barvnih vrednosti CIELab, kjer so barve opredeljene kot vrednosti kartezijskega koordinatnega sistema.

Določanje optičnih lastnosti (beline, barvnometričnih lastnosti) omogoča tudi zaznavanje stopnje degradacije papirja. V procesu staranja papirja nastajajo kromoforne skupine, ki zmanjšujejo svetlost in povečujejo rumenost papirja. Z določitvijo optičnih lastnosti pred in po čiščenju papirja oz. pred in po izvedenem konservatorskem postopku lahko spremljamo, za koliko se je papir posvetlil ter kakšen vpliv je čiščenje imelo na zapis.

Problemi pri izvajanju meritev:

- barvo papirja določamo le na mestih, kjer na merjeni (zgornji) kot tudi na spodnji strani papirja ni zapisa oz. risbe,
- pri določanju optičnih lastnosti pred in po čiščenju papirja se meritve izvajajo na istih točkah.

## OPTIČNA MIKROSKOPIJA

Identifikacija vlaken v papirju je ena najpomembnejših metod pri določanju lastnosti papirja. Ker so vlakna najpomembnejša komponenta papirja, ta metoda daje številne informacije o samem papirju in o stanju, v katerem je papir.

Pri prepoznavanju vlaken si pomagamo z barvili, ki reagirajo na snovi v vlaknih (na primer lignin) in jih različno obarvajo. Tako lahko dobimo informacije o vlaknih, prisotnih v papirju, vrsti postopka priprave vlaken, poškodovanosti vlaken ter prisotnosti polnil in nečistoč v papirju. Optična mikroskopija je lahko torej vir mnogih informacij, vendar zahteva precejšnje znanje in izkušnje, da se identifikacija snovi v papirju pravilno izvede. Osnova za poznavanje in identifikacijo vlaken je dobro poznavanje morfoloških značilnosti vlaken različnih vrst lesa, enoletnih rastlin in žitaric, ki se uporabljajo v papirništvu.

Problemi:

- s staranjem papirja prihaja do sprememb na vlaknih, zato je identifikacija vlaken v nekaterih primerih težje izvedljiva,
- identifikacija vlaken je težja tudi v primerih, ko je papir izdelan iz močno mlete vlaknine.

### **OPTIČNA STEREO MIKROSKOPIJA**

Optični stereomikroskop omogoča pregled površine papirja s povečavo do 100-krat, omogoča pregled površine s presevno svetlobo (svetlobo od spodaj) ter svetlobo od strani. Pri pregledu površine s presevno svetlobo lahko opazujemo formacijo (homogenost papirja), pri osvetlitvi s svetlobo od strani pa hrapavost površine papirja. Omogoča tudi natančen pregled madežev, raztrganin ter drugih poškodb na papirju. Stereomikroskop je preko digitalne barvne kamere povezan z računalnikom, na katerem je nameščen program za zajem in analizo slike. Prednost metode je, da priprava vzorca ni potrebna, papir pa se pri pregledu ne poškoduje.

### **FT-IR INFRARDEČA SPEKTROSKOPIJA**

FT-IR spektroskopija se v papirni industriji lahko uporablja za identifikacijo različnih tipov celuloze, hemiceluloze, lignina in dodatkov v papirju. Kot analitska tehnika se vse bolj uveljavlja tudi v konservatorstvu-restavratorstvu, saj omogoča identifikacijo komponent, prisotnih v papirju.

Z identifikacijo kemijske strukture (prisotnost ali odsotnost kemijskih vezi v kemijski strukturi) lahko s FT-IR spektroskopijo identificiramo prisotne snovi v papirju. FT-IR spektroskopijo uporabljamo za identifikacijo različnih organskih (deloma tudi anorganskih) materialov, kot so na primer klejiva, pigmenti in drugi dodatki. FT-IR spektroskopijo uporabljajo tudi za preučevanje mehanizmov degradacije celuloze na molekularni ravni, za preučevanje vpliva železotaninskih črnil na papir (celulozo), za analizo (foxing) madežev ...

S FT-IR spektroskopijo lahko pridobimo informacije o snoveh, prisotnih v papirju, ki jih z drugimi metodami ne bi mogli zaznati. Priprava vzorca in samo snemanje ne zahtevata veliko časa, vendar pa analiza posnetih spektrov zahteva znanje in izkušnje.

Problemi:

- Pri fiksnih glavah aparata je večje preiskovano gradivo potrebno upogniti, da se meritev izvede na želeni točki (meritev ni primerna za zelo krhka gradiva oz. se lahko izvede na koščkih, ki so odpadli od takega gradiva).



## SEM OPTIČNA MIKROSKOPIJA

SEM optična mikroskopija omogoča pregled strukture papirja in vlaken na nekaj mikrometrov natančno. S pomočjo mikroskopa SEM lahko pridobimo informacije o poškodovanosti vlaken, fibriliranju vlaken in medvlakenskih povezavah, prisotnosti spor plesni in okuženosti papirja, omogoča tudi identifikacijo in pregled razporeditve polnil v papirju. Metoda je primerna tako za ovrednotenje stanja gradiva kot tudi za pregled sprememb, ki nastanejo na površini papirja po konservatorskih-restavratorskih posegih, vendar zahteva znanje in izkušnje, da je lahko pravilno izvedena.

Problemi:

- Za analizo je potrebna manjša količina (košček) preiskovanega gradiva.

## ZAKLJUČEK

Za določanje sprememb, ki nastanejo na gradivu z izvedbo konservatorsko-restavratorskih postopkov, so primerne metode za določanje površinskih lastnosti papirja (sprememba hrapavosti po izvedenem postopku), optične lastnosti (sprememba optičnih lastnosti po izvedenem konservatorskem-restavratorskem postopku), optična stereomikroskopija (spremembe na površini ali v strukturi po izvedenem postopku), FT-IR infrardeča spektroskopija (spremembe v kemični sestavi papirja po opravljenem posegu), pri določenih raziskavah pa tudi SEM elektronska mikroskopija (na primer vpliv čiščenja na vlakna).

Največ informacij o sestavi papirjev smo pridobili z optično mikroskopijo, o strukturi papirja pa s SEM elektronsko mikroskopijo. Glede na izgled in preplet vlaken v papirjih, opazovanih pod elektronskim mikroskopom SEM, bi lahko sklepali na lastnosti papirja. Scefrana in poškodovana vlakna kažejo na hitro propadanje in izgubo jakosti papirja. Vendar je pri tem odvisno tudi, iz katerega dela strani papirja je bil vzorec odvzet. Razumljivo je, da bodo vlakna na robovih strani bolj poškodovana kot tista v notranjosti strani, saj so podvržena večjim obremenitvam. Vzorca iz notranjosti papirja pa (največkrat) ni mogoče dobiti, saj bi preveč posegli v samo gradivo.

## LITERATURA

- NOVAK, G., *Papir, karton, lepenka*. Ljubljana : Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo, 1998, str. 20-48, 57-85, 98-121.
- ROBERTS, J.C., *The Chemistry of Paper*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1996, str. 6-30.
- *Non-destructive analysis and testing of museum objects [online]*. COST G8, 2006, obnovljeno 22. 9. 2006 [citirano 23. 9. 2008]. Dostopno na svetovnem spletu: <http://www.srs.dl.ac.uk/arch/cost-g8/>.
- ZERVOS, S., MOROPOULOU, A. *Methodology and Criteria for the Evaluation of Paper Conservation Interventions*. Restaurator, 2006, vol. 27, no. 4, str. 219-247.
- FLORIAN, M.L.E., MANNING, L. *SEM analysis of irregular fungal fox spots in an 1854 book ; population dynamics and species identification*. International Biodeterioration and Biodegradation, 2000, vol. 46, str. 205-220.
- PORCK, H. J. *Rate of paper Degradation. The Predictive Value of Artificial Aging Tests*. European Commission on Preservation and Access. Editor H. J. Porck. Amsterdam: European Commission on Preservation and Access, 2000, str. 9-40.
- LEVRIN, J. E., SODERHJELM, L. *Pulp and Paper Testing*. Papermaking Science and Tehnology; book 17. Helsinki: Fapet Oy, 1999.

- STUART, B., *Modern Infrared Spectroscopy*. Chichester: ACOL, University of Greenwich, 1996.
- REMAZEILLES, C., QUILLET, V. *FTIR techniques applied to iron gall inked damaged paper*. 15th World Conference on Non-Destructive Testing [online] obnovljeno 31. 9. 2000 [citirano 18. 12. 2008]. Dostopno na svetovnem spletu: <<http://www.ndt.net/article/wcndt00/papers/idn323/idn323.htm>>.
- CARMÉ SISTACH, M., FERRER, N., ROMERO, M., *Fourier Transform Infrared Spectroscopy Applied to the Analysis of Ancient Manuscripts*. *Restaurator*, 1998, vol. 19, no. 4, str. 173-223.
- MICHAELS, J., BOYD, J., *Damage and Conservation: a book conservator borrows an SEM*. *The Paper Conservator*, 1991, vol. 15, str. 73-93.