

УДК 025.171:676.2:621.375.826

АНАЛІЗ ВПЛИВУ Nd:YAG-ЛАЗЕРА НА ОЧИЩЕННЯ «ЛИСЯЧИХ ПЛЯМ» НА СТОРІНКАХ СТАРОДРУКІВ ІЗ ГАНЧІРКОВОГО ПАПЕРУ

М. В. Якимець, І. З. Миклушка

*Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. Під Голоском, 19, Львів, 79020, Україна*

У статті досліджено можливість застосування твердотілого Nd:YAG-лазера для очищення сторінок стародруків із ганчіркового паперу від лисячих плям (foxing), які є одними з найпоширеніших і водночас найстійкіших дефектів, що вражають бібліотечні та архівні фонди. Ці плями мають складне походження, пов'язане з окисненням металевих домішок, дією вологи та мікробіологічними процесами. Традиційні методи очищення часто не дають бажаного результату, особливо в роботі з папером, чутливим до вологи та хімічних реагентів. У дослідженні використано Nd:YAG-лазер MED-810, що працює на довжинах хвиль 1064 нм та 532 нм. Очищення здійснювали поетапно з варіацією потужності імпульсу до 1200 мДж. Для оцінки результатів застосовано колориметрію (параметр ΔE) та мікроскопічний аналіз. Незважаючи на відсутність візуального ефекту видалення плям, пошкоджень у структурі паперу виявлено не було. Отже, метод виявився безпечним, проте неефективним щодо видалення foxing-плям.

Ключові слова: Nd:YAG-лазер, ганчірковий папір, лисячі плями, стародруки, лазерне очищення, збереження культурної спадщини, колориметрія, мікроскопічний аналіз, реставрація паперу.

Постановка проблеми. Збереження стародруків є одним із ключових завдань сучасної реставраційної науки. Ці видання, виготовлені на основі високоякісного ганчіркового паперу, мають не лише історико-культурну, а й високу матеріальну цінність. З роками вони зазнають фізико-хімічного старіння, наслідком чого є поява численних пошкоджень, серед яких особливо поширеними є так звані лисячі плями (англ. foxing) [2]. Ці буро-жовті плями мають складну природу походження, ідентифікація якої й досі залишається предметом наукових дискусій. Найчастіше їх виникнення пов'язують із окисненням металевих домішок, підвищеною вологістю та грибковими ураженнями.

Сучасні методи очищення паперу — механічні, хімічні, ферментативні — не завжди дозволяють ефективно видалити такі забруднення без пошкодження волокнистої структури паперової основи. Зокрема, хімічні методи можуть призвести до деградації волокон, а механічні — до втрати поверхневої текстури. У цьому контексті застосування лазерних технологій, зокрема твердотілого Nd:YAG-лазера, привертає все більше уваги як потенційно делікатного, контрольованого і безконтактного методу впливу [5].

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Застосування лазерних технологій у сфері збереження культурної спадщини не є новим явищем — перші приклади їх використання у реставрації датуються ще 1960-ми роками. Проте, попри доведену ефективність, цей науково-технічний напрям розвивається повільно через високу вартість обладнання, обмежену доступність технічних ресурсів та складність адаптації лазерного випромінювання до чутливих поверхонь [3,7,8]. Одним з найперспективніших напрямів є лазерне очищення — метод, який дозволяє вибірково видаляти природні нашарування, пил, сажу, грибок і плями з поверхні об'єктів культурної цінності без контакту з матеріалом основи [4].

Хоча лазери ефективно використовуються в архітектурній реставрації, очищення каменю, металу та кераміки, застосування лазерного випромінювання до органічних матеріалів — зокрема паперу — залишається значно менш дослідженим. Це пов'язано з високим ризиком термічних або фотохімічних ушкоджень, які можуть порушити структурну цілісність волокон паперу, спричинити пожовтіння або пересушування матеріалу. [1].

Упродовж останнього десятиліття результати низки експериментальних досліджень, опублікованих у профільних міжнародних виданнях, підтвердили ефективність і безпечність застосування Nd:YAG лазера (на довжинах хвиль 1064 нм і 532 нм) для очищення історичних паперових документів [10]. Зокрема, у роботах, опублікованих у Quantum Beam Science (2022), зазначено, що після лазерної обробки з довжиною хвилі 1064 нм не було виявлено жодних змін у кислотності, механічній міцності або оптичних характеристиках паперу, навіть після моделювання прискореного старіння [4, 8]. Інші дослідження свідчать, що Nd:YAG-лазерне очищення не погіршує стан паперу, але й зменшує його кислотність, що є важливим чинником уповільнення деградації матеріалу [6, 7].

Окрему увагу приділено встановленню безпечного діапазону густини енергії (fluence), у межах якого лазер ефективно видаляє забруднення, не пошкоджуючи волокнисту структуру паперу. Було експериментально визначено два порогових значення fluence: нижній, достатній для усунення забруднень, та верхній, перевищення якого призводить до термічної або фотохімічної деградації матеріалу [3].

Узагальнюючи результати, можна стверджувати, що лазерне очищення є однією з перспективних альтернатив традиційним методам видалення забруднень зі сторінок стародруків. На відміну від механічного очищення (яке може спричинити стирання поверхні) або вологого очищення (що призводить до деформації чи вимивання чорнил), Nd:YAG-лазер забезпечує контрольований, селективний та безконтактний вплив. Це особливо важливо у випадках роботи з рідкісними, чутливими або вже частково пошкодженими документами [4].

Мета статті полягає у вдосконаленні методики очищення поверхні раритетних друкованих видань з ганчіркового паперу від органічних забруднень із використанням Nd:YAG лазера, а також у визначенні безпечних та ефективних параметрів лазерного впливу, що дозволяють зберегти структурну цілісність волокон та фізико-хімічні властивості паперової основи.

Виклад основного матеріалу дослідження. Збереження стародруків і рідкісних книжкових пам'яток є стратегічним завданням сучасної реставраційної практики, оскільки вони становлять важливу складову історико-культурної та наукової спадщини. Проте з часом паперові носії зазнають складних процесів деградації під впливом зовнішніх чинників, таких як підвищена вологість, температурні коливання, біологічні ушкодження та механічне зношення. Серед найпоширеніших форм пошкодження поверхні паперу виділяють органічні забруднення, що виникають унаслідок контакту з руками, впливу пліснявих грибків, біологічних залишків або потрапляння рідких речовин. Такі нашарування мають складну фізико-хімічну природу, проникають у глибокі шари паперової структури та суттєво ускладнюють очищення без ризику пошкодження волокон. Особливе занепокоєння викликають так звані «лисячі плями» (*foxing stains*) — буро-коричневі включення, які поширені на значному відсотку аркушів стародруків. Їх походження залишається дискусійним, однак більшість дослідників схилиються до гіпотези про складне окисно-металеве чи гідролітичне походження, що робить їх особливо стійкими до традиційних методів очищення. Традиційно для очищення паперових аркушів застосовуються механічні або хімічні методи. Проте жоден із них не забезпечує достатнього рівня безпеки: механічні методи можуть спричинити стирання поверхні та пошкодження структури волокон, хімічні — призводять до деградації паперу. Особливо складною є ситуація у випадку з ганчірковим папером, який, попри свою підвищену міцність порівняно з деревинно-целюлозними аналогами, потребує делікатного та контрольованого впливу при очищенні.

Експериментальне обладнання та об'єкти дослідження. Одним із ключових чинників успішного застосування лазерної технології очищення є правильний вибір типу лазера та оптимальних параметрів його випромінювання. При роботі з історичними паперовими носіями, зокрема виготовленими з ганчіркового паперу, особливо важливо досягти балансу між ефективним видаленням забруднень та збереженням фізико-хімічних властивостей матеріалу [9].

Ганчірковий папір, на відміну від деревинно-целюлозного, має щільнішу та гнучкішу волокнисту матрицю, утворену переважно бавовняними або лляними волокнами. Його структура є більш стійкою до вологи та окиснення, однак може бути чутливою до теплового навантаження або фототермічного впливу через неоднорідність щільності волокон. Саме тому лазерне очищення таких матеріалів потребує надзвичайно точного підбору параметрів.

У дослідженні було використано Nd:YAG-лазерну систему MED-810 [10], (рис. 1.) яка зазвичай застосовується в косметологічній практиці. Вперше цей апарат був адаптований для реставраційних цілей — зокрема, для очищення поверхні історичних документів з ганчіркового паперу. Обладнання має сертифікацію як медичний пристрій та оснащено змінними насадками, що дозволяють працювати на довжинах хвиль 1064 нм та 532 нм.



Рис.1 Лазерна установка MED-810

Основні технічні характеристики лазера MED-810:

- Довжини хвиль: 1064 нм (інфрачервоний спектр) та 532 нм (видиме зелене світло);
- Енергія імпульсу: до 1600 мДж;
- Частота імпульсів: 1–6 Гц;
- Тривалість імпульсів: 5–20 мс;
- Ресурс лампи: до 1 000 000 імпульсів.

Дослідження проводилося на фрагментах аркушів із раритетного друкованого видання, виготовленого з ганчіркового паперу, датованого 1834р. До початку лазерної обробки зразки попередньо піддавалися очищенню за допомогою класичних реставраційних методів, зокрема механічного (гумки, пензлі) та хімічного (водні й спиртові розчини). Однак ці методи виявилися недостатньо ефективними для видалення «лисячих плям» (*foxing*), що залишилися на поверхні.

Етапи експерименту включали:

1. **Підготовка зразків** — вибір аркушів із наявними забрудненнями для аналізу;
2. **Визначення параметрів очищення** за основу взято попереднє дослідження [10] із параметрами 200 до 800 мДж. для 1064 та 532 нм довжини хвилі;
3. **Лазерна обробка** — застосування імпульсного лазерного випромінювання на забруднених ділянках;
4. **Оцінка ефективності** — аналіз візуальних та колориметричних змін, а також мікроскопічне вивчення структури поверхні до та після очищення.

У проведеному дослідженні оцінювалася ефективність Nd:YAG-лазера для видалення лисячих плям (*foxing*) зі сторінок раритетного видання, виготовленого на ганчірковому папері. (рис.2) Для оцінки впливу лазера застосовано два методи: колориметричний аналіз та оптичну мікроскопію. Параметр ΔE , розрахований для зон опромінення енергіями від 200 до 1200 мДж, не виявив суттєвого зменшення інтенсивності плям у жодному з режимів випромінювання (532 нм і 1064 нм). Дані вимірювання представлені в табл. 1

$$\Delta E = \sqrt{((L_2 - L_1)^2 + (a_2 - a_1)^2 + (b_2 - b_1)^2)},$$

де: L_1, L_2 — оптична яскравість паперу до та після обробки; a_1, a_2 — координата кольору у зеленого-червоному діапазоні; b_1, b_2 — координата кольору у синьо-жовтому діапазоні.

Мікроскопічне дослідження за допомогою цифрового мікроскопа SIGETAExpert дозволило оцінити стан структури волокон до та після впливу. З метою верифікації безпечності лазерного впливу було додатково проведено мікроскопічний аналіз структури паперу до та після обробки. Дослідження виконувалося у два етапи:

1. Перед обробкою — здійснено візуальну фіксацію мікроструктури волокон, зафіксовано стан поверхні, наявність тріщин або інших дефектів.

2. Після обробки — повторна мікроскопія дала змогу порівняти зміни в текстурі поверхні, виявити можливі мікротріщини, розшарування або інші механічні пошкодження.

Таблиця 1

Дані колориметрії отримані в результаті експерименту

Потужність випромінювання (мілджоулі)	Колірна модель			Довжина хвилі			
	L	A	B	532 н.м		1064 н.м.	
				ΔE (еталон)	ΔE (До лазерної обробки)	ΔE (еталон)	ΔE (До лазерної обробки)
200	75	2	56	56.47	0.85	55.81	0.83
300	76.0	3.0	57.0	57.39	1.13	57.17	1.22
400	79.0	1.0	58.0	58.08	1.02	57.45	1.07
500	85.0	1.0	58.0	58.08	0.97	58.59	0.94
600	83.0	0.0	54.0	54.01	0.85	53.85	0.86
700	79.0	3.0	55.0	55.11	0.92	54.57	0.92
800	78	2	57	57.17	0.92	57.31	1.01
900	80	1	56	56.04	1.05	55.10	1.12
1000	81	0	55	55.0	1.03	55.69	1.08
1200	79	1	57	57.08	1.1	56.98	1.11

Виявлено, що в усіх досліджених випадках жодних мікроскопічних змін, таких як тріщини, розшарування або деформації поверхні, не спостерігалось (рис.3). Таким чином, Nd:YAG-лазер із параметрами до 1200 мДж, не спричиняє пошкоджень ганчіркового паперу, але також виявляється неефективним для видалення лісячих плям, навіть після попереднього очищення традиційними методами. Це свідчить про специфічну природу таких плям, ймовірно, пов'язану з внутрішньофібрильною зміною паперової маси або мікроокисненням металевих домішок, які слабо поглинають лазерне випромінювання у видимому та ближньому інфрачервоному діапазонах.

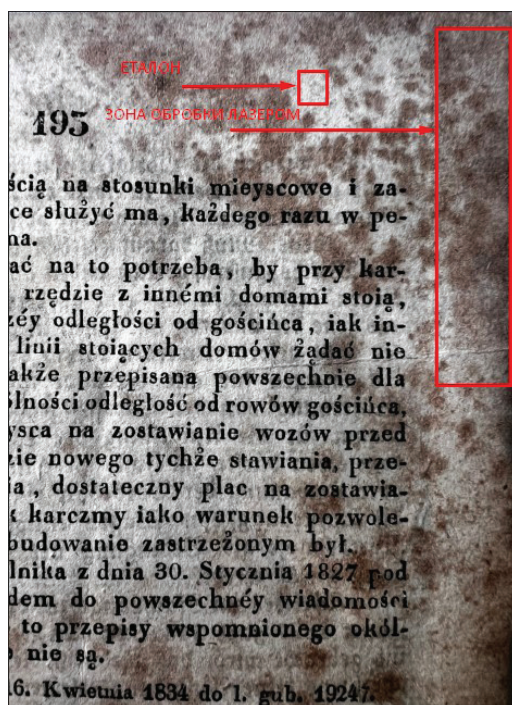


Рис. 2. Результати лазерної обробки



Рис. 3. Результати мікроскопії до та після обробки лазером

Висновки. У результаті проведеного дослідження встановлено, що використання Nd:YAG-лазера з довжинами хвиль 1064 нм та 532 нм у режимах енергії імпульсу до 1200 мДж не дозволяє ефективно видалити лисячі плями (foxing) зі сторінок стародруків, виготовлених на ганчірковому папері. Незважаючи на те, що попереднє очищення класичними механічними та хімічними методами не дало очікуваного результату, лазерна обробка також виявилася малоефективною саме щодо цього типу забруднень.

Разом із тим, результати колориметричного аналізу та оптичної мікроскопії показали відсутність структурних пошкоджень волокон паперу після дії лазерного випромінювання у зазначених режимах, що свідчить про безпечність технології для ганчіркової основи. Це дає підстави вважати, що Nd:YAG-лазер у заданих параметрах може бути придатним для обробки інших типів органічних забруднень, однак не є ефективним засобом видалення лисячих-плям.

Подальші дослідження доцільно зосередити на глибокому вивченні природи лисячих плям, підборі альтернативних довжин хвиль або лазерних систем із вищою вибірковістю до компонентів забруднення, а також на аналізі комбінованих методик очищення із залученням плазмової, фотокаталітичної або ферментативної дії.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Fotakis, C., Anglos, D., Zafropoulos, V., Georgiou, S., Tornari, V. Lasers in the preservation of cultural heritage: principles and applications. Boca Raton: CRC Press, 2006. 394 p.
2. Cooper, M. Laser Cleaning in Conservation: An Introduction. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998. 160 p.
3. Friberg, T. R., Mathiassen, K., Poulsen, A. Removal of fungi and stains from paper substrates using laser cleaning strategies. In: Lacona I: lasers in the conservation of artworks, workshop, 4–6 October 1995, Heraklion, Crete, Greece. Wien: Mayer & Comp, 1997. P. 79–82.
4. Balakhnina, I. A., Parfenov, V. A., Korableva, S. L. Single-pulse two-threshold laser ablation of historical paper. Laser Physics Letters, 2018, vol. 15, no. 6, article 065605. <https://doi.org/10.1088/1612-202X/aac1b3>.
5. Atanassova, V., Koleva, D., Atanassov, A. Laser treatment of contaminations on paper: a preliminary study. In: APLAR 6. Applicazioni laser nel restauro. Atti del convegno. Firenze, 14–16 settembre 2017. Firenze: Nardini Editore, 2019. P. 433–445.
6. Kolar, J., Strlič, M., Novak, G., Pihlar, B. Near-UV, visible and IR pulsed laser light interaction with cellulose. Applied Physics A, 2000, vol. 71, no. 1, pp. 87–90. <https://doi.org/10.1007/s003390000615>.
7. Kolar, J., Strlič, M., Novak, G., Pihlar, B. Laser cleaning of paper using Nd:YAG laser running at 532 nm. Journal of Cultural Heritage, 2003, vol. 4, pp. 185–187. [https://doi.org/10.1016/S1296-2074\(03\)00051-2](https://doi.org/10.1016/S1296-2074(03)00051-2).
8. Ciofini, D., Picollo, M., Poggi, G., Lotti, F., Romani, A. Laser removal of mold and foxing stains from paper artifacts: preliminary investigation. In: Fundamentals of Laser-Assisted Micro-and Nanotechnologies 2013: Proceedings SPIE. 24–28 June 2013, St. Petersburg–Pushkin, Russian Federation. Vol. 9065 / Ed. V. P. Veiko. Bellingham, Washington: SPIE, 2013. P. 306–316. <https://doi.org/10.1117/12.2041403>.
9. Parfenov, V., Balakhnina, I., Korableva, S., Bulatov, D. Laser Cleaning as Novel Approach to Preservation of Historical Books and Documents on a Paper Basis. Quantum Beam Science, 2022, vol. 6, no. 3, p. 23. <https://doi.org/10.3390/qubs6030023>.
10. Якимець М. В., Миклушка І. З. Очищення сторінок раритетних друкованих видань від органічних забруднень за допомогою Nd:YAG лазера // Поліграфія і видавнича справа. — 2024. — № 2 (88). — С. 123–132.

REFERENCES

1. Fotakis, C., Angelos, D., Zafiropoulos, V., Georgiou, S., Tornari, V. Lasers in the preservation of cultural heritage: principles and applications. Boca Raton: CRC Press, 2006. 394 p.
2. Cooper, M. Laser Cleaning in Conservation: An Introduction. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998. 160 p.
3. Friberg, T. R., Mathiassen, K., Poulsen, A. Removal of fungi and stains from paper substrates using laser cleaning strategies. In: Lacona I: lasers in the conservation of artworks, workshop, 4–6 October 1995, Heraklion, Crete, Greece. Wien: Mayer & Comp, 1997. P. 79–82.
4. Balakhnina, I. A., Parfenov, V. A., Korableva, S. L. Single-pulse two-threshold laser ablation of historical paper. Laser Physics Letters, 2018, vol. 15, no. 6, article 065605. <https://doi.org/10.1088/1612-202X/aac1b3>.
5. Atanassova, V., Koleva, D., Atanassov, A. Laser treatment of contaminations on paper: a preliminary study. In: APLAR 6. Applicazioni laser nel restauro. Atti del convegno. Firenze, 14–16 settembre 2017. Firenze: Nardini Editore, 2019. P. 433–445.
6. Kolar, J., Strlič, M., Novak, G., Pihlar, B. Near-UV, visible and IR pulsed laser light interaction with cellulose. Applied Physics A, 2000, vol. 71, no. 1, pp. 87–90. <https://doi.org/10.1007/s003390000615>.
7. Kolar, J., Strlič, M., Novak, G., Pihlar, B. Laser cleaning of paper using Nd:YAG laser running at 532 nm. Journal of Cultural Heritage, 2003, vol. 4, pp. 185–187. [https://doi.org/10.1016/S1296-2074\(03\)00051-2](https://doi.org/10.1016/S1296-2074(03)00051-2).
8. Ciofini, D., Picollo, M., Poggi, G., Lotti, F., Romani, A. Laser removal of mold and foxing stains from paper artifacts: preliminary investigation. In: Fundamentals of Laser-Assisted Micro-and Nanotechnologies 2013: Proceedings SPIE. 24–28 June 2013, St. Petersburg–Pushkin, Russian Federation. Vol. 9065 / Ed. V. P. Veiko. Bellingham, Washington: SPIE, 2013. P. 306–316. <https://doi.org/10.1117/12.2041403>.
9. Parfenov, V., Balakhnina, I., Korableva, S., Bulatov, D. Laser Cleaning as Novel Approach to Preservation of Historical Books and Documents on a Paper Basis. Quantum Beam Science, 2022, vol. 6, no. 3, p. 23. <https://doi.org/10.3390/qubs6030023>.
10. Yakymets M. V., Myklushka I. Z. Cleaning of rare printed book pages from organic contaminants using an Nd:YAG laser // Printing and Publishing Industry. — 2024. — No. 2 (88). — P. 123–132.

doi: 10.32403/0554-4866-2025-1-89-129-137

ASSESSMENT OF THE EFFICIENCY AND SAFETY OF ND:YAG LASER CLEANING OF FOXING STAINS ON RAG PAPER IN HISTORICAL PRINTED EDITIONS

M. V. Yakymets, I. Z. Myklushka

*Lviv Polytechnic National University
19, Pid Holoskom, St., Lviv, 79020, Ukraine
marian.v.yakymets@lpnu.ua*

This article investigates the applicability of solid-state Nd:YAG laser technology for cleaning “foxing” stains from historical printed books made from rag paper. Foxing, characterized by yellow-brown discolorations, remains among the most common and persistent forms of degradation observed on archival and library paper materials. Despite decades of research, the exact origin of foxing is still debated; however, it is widely associated with oxidative reactions involving metal ions, high humidity, and microbiological contamination. Traditional restoration techniques—including mechanical, chemical, and enzymatic methods—often fail to fully eliminate these stains without risking damage to the cellulose-based paper matrix.

In this research, we utilized the MED-810 Nd:YAG laser system, typically used in dermatological procedures, and adapted it for heritage conservation purposes. The laser operates at wavelengths of 1064 nm (infrared) and 532 nm (visible green) with pulse energies ranging from 200 to 1200 mJ. Experimental samples consisted of pages from a rare 1834 publication printed on rag-based paper. All specimens underwent preliminary mechanical and chemical cleaning using conventional restoration protocols, yet residual foxing stains persisted, making them suitable candidates for laser-based treatment.

Colorimetric analysis was conducted to assess visual changes, using the ΔE parameter in the CIE Lab color space. In addition, microscopic evaluation via a SIGETA Expert digital microscope was employed to determine whether any structural damage occurred at the fiber level. The results showed that despite the use of varying energy regimes and both laser wavelengths, there was no significant reduction in foxing stain intensity. However, no microstructural damage to the paper fibers was observed under any tested laser regime, confirming the technique’s safety for historical rag paper.

The study concludes that while Nd:YAG laser irradiation under the tested conditions is safe for use on rag-based paper, it is ineffective for removing foxing stains. The findings suggest that the foxing phenomenon may originate from deep, chemically bonded inclusions within the fiber matrix or from metal-based oxidation that does not absorb the applied laser energy effectively. Future research should focus on exploring alternative laser wavelengths with higher specificity, as well as combined cleaning techniques involving photothermal or plasma-based methods.

Keywords: Nd:YAG laser, rag paper, foxing stains, early printed books, laser cleaning, cultural heritage preservation, colorimetry, microscopic analysis, paper restoration.

Стаття надійшла до редакції 26.05.2025.

Received 26.05.2025.