

Badania techniki i technologii wykonania wybranych papierów dusznickich z lat 1630-1850

Wprowadzenie – cel i przedmiot badań

Przedmiotem badań było sześć papierowych podłoży rękopisów, które zostały wytworzone w papierni dusznickiej w różnych okresach historycznych. Obiekty te są obecnie własnością Muzeum Papiernictwa w Dusznikach-Zdroju i mają następujące numery inwentaryzacyjne: MD 1462 AH (1630 r.), MD 1607 AH (1753 r.), MD 1624 AH (1790 r.), MD 1659 AH (1796 r.), MD 1669 AH (1811 r.), MD 1682 AH (1850 r.).

Badania uwzględniały określenie fizycznych właściwości papierów, opis wizualny w świetle białym odbitym rozproszonym oraz w świetle przechodzącym, obserwacje mikroskopowe, badanie odczynu papieru, oznaczenie składu włóknistego, określenie długości włókien, obserwację absorpcji wody, badanie składu pierwiastkowego oraz badanie spektrofotometryczne. Prace badawcze były przeprowadzone na Akademii Sztuk Pięknych w Warszawie przez zespół Wydziału Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki pod kierunkiem dr hab. Weroniki Liszewskiej. Szczegółowy opis przebiegu badań zawiera niepublikowany raport w posiadaniu Muzeum Papiernictwa w Dusznikach-Zdroju¹.

Metodyka badań

1. Określenie fizycznych właściwości papierów

Ze względu na niszczący charakter standardowych badań stosowanych w papiernictwie do charakterystyki właściwości papierów pomiary i opis fizycznych właściwości zabytkowych papierów dusznickich ograniczono do określenia: masy, wymiarów, grubości, gramatury i ciężaru objętościowego². Masę określono z użyciem elektronicznej wagi laboratoryjnej Radwag WTC 3000 S/N: 603304 o dokładności 0,1 g. W przypadku obiektu o nr inw. MD 1607 AH obliczona masa obiektu nie odnosi się do samego papieru, ale do papieru z pieczęciami – nie jest to zatem

¹ W. Liszewska, *Raport z badań techniki i technologii wykonania zabytkowych papierów z papierni w Dusznikach-Zdroju*, mps, Warszawa 2022.

² Arkusze były klimatyzowane przed pomiarami przez 72 godziny w warunkach temperatury 18°C (±1) i wilgotności względnej 50% RH (±5). Pomiary przeprowadziła dr hab. Weronika Liszewska.

miarodajny parametr do dalszych obliczeń. Wymiary arkuszy określono z użyciem linii pomiarowej o podziałce 1 mm. W razie nierównych krawędzi (także w przypadku obecności czerpów) określano najmniejszy oraz największy pomiar. Grubość badano z użyciem grubościomierza VEB Feinmeßgerätewerk Freiberg DM 100 P, obliczając średnią arytmetyczną z 10 pomiarów każdej karty w różnych miejscach. Na podstawie wyników powyższych pomiarów określono także przybliżoną gramaturę (masę na jednostkę powierzchni w g/m^2) oraz ciężar objętościowy (g/cm^3) papierów. W przypadku obiektu o nr inw. MD 1607 AH obliczenie gramatury i ciężaru objętościowego nie było możliwe ze względu na obecność zintegrowanych z papierem pieczęci fałszujących masę papieru. W obiekcie nr inw. MD 1682 AH znajdują się pozostałości jednej pieczęci, które w niewielkim stopniu wpływają na masę obiektu, ponadto w papierze istnieje niewielki ubytek, co częściowo może rekompensować dodatkową masę pieczęci. Zdecydowano się więc na obliczenie przybliżonej, szacunkowej gramatury i ciężaru objętościowego papieru, niemniej błąd pomiarowy był w tym przypadku trudny do oszacowania, co zaznaczono przy wyniku.

2. Badanie odczynu papieru

Ze względu na to, że niemożliwe było pobranie odpowiedniej próbki do badań odczynu, badanie odczynu papierowych podłoży zostało wykonane za pomocą pH-metru „867 pH. Module” – z kontrolerem dotykowym 900 firmy Metrohm, z automatyczną funkcją ustalania końca pomiaru³. Pomiar wykonano metodą stykową⁴. Ze względu na niszczący charakter badania przeprowadzono tylko jeden pomiar w obrębie każdego papieru zabytkowego⁵. Badanie miało zatem charakter orientacyjny. Przed dokonaniem pomiarów urządzenie skalibrowano trzema roztworami wzorcowymi o pH równym: 4,0; 7,0; 9,0. Wyniki zostały zaokrąglone do jednej dziesiątej.

3. Oznaczenie składu włóknistego papieru

Z każdego obiektu pobrano na sucho próbkę papierowego podłoża⁶. Przed identyfikacją próbki gotowano w wodzie destylowanej w celu usunięcia zanieczyszczeń. Badanie przeprowadzono w oparciu o zabarwienie włókien w odczynniku Herzberga oraz ich cechy budowy morfologicznej⁷. Dla każdej próbki przygotowano dwa

³ Badanie przeprowadziła dr hab. Weronika Liszewska wraz z dr Katarzyną Królikowską-Patarają. Miejsca pomiaru oznaczono w: W. Liszewska, *Raport...* [1], s. 3.

⁴ W. Sobucki, E. Jeżewska, *Wiedza o papierze dla konserwatorów zbiorów*, Warszawa 2015, s. 51.

⁵ W wyniku koniecznego nałożenia kropli wody w miejscu pomiaru następuje migracja kolorowych produktów degradacji celulozy i utworzenie się niewielkiego zacieku, a także zmiany w strukturze papieru, możliwe także do zaobserwowania w świetle ultrafioletowym.

⁶ Badanie przeprowadziła dr Katarzyna Królikowska-Pataraja we współpracy z dr hab. Weroniką Liszewską. Oznaczenie miejsc pobrania mikropóbek podano w: W. Liszewska, *Raport...* [1], s. 4.

⁷ Zob. PN-92/P-50116/03 Papier, tektura i masy włókniste. Oznaczanie składu włóknistego, Część 3: Próba wybarwienia odczynnikiem Herzberga; W. Sobucki, E. Jeżewska, *Wiedza...* [4], s. 179-181. PN-76/P-50125 Produkty przemysłu papierniczego. Metody oznaczania składu włóknistego. D. Rams, D. Jarminińska, *Włókna papiernicze – historia i identyfikacja*, „Notes Konserwatorski” 1999, nr 2, s. 162-163.

porównawcze preparaty. W badaniach posługiwano się mikroskopem biologicznym do światła przechodzącego – Nikon Eclipse 50i (max. powiększenie 1000). Fotografie mikroskopowe wykonano za pomocą mikroskopu stereoskopowego Nikon oraz połączonego z nim aparatu cyfrowego Nikon Coolpix 8400.

4. Określenie długości włókien występujących w próbkach badanych papierów

Badanie przeprowadzono w trakcie identyfikacji składu włóknistego na tych samych próbkach⁸. Uzyskane pomiary długości włókien mogą być obarczone pewnym błędem. Na wyniki może mieć wpływ nie tylko ręczny pomiar, ale także pobranie próbek na sucho, co mogło spowodować skrócenie niektórych włókien⁹. Należy także uwzględnić skędzierzawienie włókien oraz brak krzywomierza podczas prowadzonych badań. Wyniki mogą mieć więc charakter przybliżony, ale powinny pozwolić na wstępną ocenę porównawczą między próbkami. Badanie przeprowadzono z wykorzystaniem mikroskopu do światła przechodzącego firmy Nikon Eclipse 50i i okularu z podziałką. Dla obiektywu 10 szerokość 1 podziałki wynosi 0,01 mm. W celu określenia długości włókien wykonano 3 preparaty, w każdym mierzono 15 włókien.

5. Obserwacja absorpcji wody przez papier

Jednym z głównych czynników wpływających na to, w jakiej mierze papier chłonie wodę, jest stopień jego zaklejenia¹⁰. Wyniki obserwacji przebiegu absorpcji wody można więc w ogromnym zakresie odnieść do zaklejenia papieru. Na powierzchnię papieru nanoszono kroplę wody destylowanej i mierzono czas całkowitego wsiąknięcia jej w papier od momentu zadania kropli¹¹. Badanie miało charakter porównawczy i szacunkowy. Przyjęto trzy stopnie absorpcji wody przez papier: słaby, średni i silny.

6. Obserwacja wizualna wraz z badaniem mikroskopowym

Obserwację wizualną przeprowadzono z użyciem światła naturalnego, kierunkowego i przechodzącego, co umożliwiło oszacowanie: obecności, liczby i rozmieszczenia kres, żeberk i filigranów, a także scharakteryzowanie faktury i innych cech powierzchni, stopnia przetworzenia i ułożenia włókien oraz ocenę ewentualnej obecności zanieczyszczeń. Pomiary dotyczyły odległości między kresami, liczby żeberk na 1 cm. Obserwację mikroskopową przeprowadzono z użyciem mikroskopu stereoskopowego Nikon SMZ-18, z dwustronnym mechanizmem ogniskowania mikro i makro, przy powiększeniach obrazu od $\times 20$ do $\times 135$. Wykonano fotografie specjalistyczne w świetle odbitym oraz przechodzącym¹².

⁸ Badanie przeprowadziła dr Katarzyna Królikowska-Pataraja.

⁹ Arkusze, zawierające zapisy rękopiśmienne, nie mogły być wilżone w trakcie badań.

¹⁰ Wpływ może mieć także wiele innych czynników, wynikających np. z procesu zmielenia włókien lub stopnia krystaliczności celulozy.

¹¹ Badania przeprowadziła dr hab. Weronika Liszewska.

¹² Badania przeprowadziła dr hab. Weronika Liszewska. Pełna dokumentacja w formie fotograficznej, rysunkowej i opisowej znajduje się w: W. Liszewska, *Raport...* [1].

7. Badanie składu pierwiastkowego papierów

Badanie przeprowadzono metodą fluorescencji promieniowania rentgenowskiego (XRF – X-Ray Fluorescence) z wykorzystaniem energodispersyjnego spektrometru rentgenowskiego (skaner XRF) M6 Jetstream firmy Bruker, którego zakres analityczny zawarty jest w granicach od siarki (S) do uranu (U)¹³. Badanie miało charakter jakościowy. Metoda fluorescencji promieniowania rentgenowskiego (XRF – X-Ray Fluorescence) jest nieinwazyjna i umożliwia szybką analizę składu pierwiastkowego badanych próbek na podstawie energii emisji promieniowania rentgenowskiego. W spektrometrii XRF ze źródła (lampy rentgenowskiej) emitowane jest pierwotne promieniowanie rentgenowskie w postaci fotonów o wysokiej energii, które uderzają w próbkę i wybijają elektrony z najbardziej wewnętrznych powłok elektronowych. Podczas powrotu elektronów na wewnętrzną powłokę emitowana jest energia w postaci fotonu wtórnego promieniowania rentgenowskiego, charakterystyczna dla każdego pierwiastka¹⁴. W każdym obiekcie wyznaczono obszar bez zabrudzeń i nawarstwień, który nie był pokryty atramentem z żadnej strony karty. W tym obszarze dokonano po 5 pomiarów każdego podłoża¹⁵, w różnych punktach, w celu określenia powtarzalności wyników, uzyskując widma XRF. Na podstawie oceny wszystkich widm otrzymanych dla danego podłoża wytypowano dla każdego najbardziej reprezentatywne widmo XRF, reprezentujące średnie wartości intensywności dla danych pomiarów. Następnie dokonano szacunkowego porównania intensywności reprezentatywnych widm sześciu podłoży. Na tej podstawie postawiono przybliżone wnioski jakościowe (skład pierwiastkowy), ale także względne, przybliżone wnioski ilościowe w porównaniach między pomiarami. Przyjęte warunki pomiarowe to: parametry lampy rentgenowskiej z anodą rodową (Rh): a) wartość napięcia: 50 kV, b) wartość natężenia: 600 mA; czas pomiaru: 20 sek.; wielkość punktu pomiarowego: 560 mm.

8. Badanie spektrofotometryczne

Pomiary barwy przeprowadzono spektrofotometrem Datacolor Elrepho 450 na przysłonie 9 mm (SAV)¹⁶. Dla każdego badanego papieru wykonano 5 pojedynczych

¹³ Badanie przeprowadziła dr hab. Weronika Liszewska we współpracy z mgr inż. Kamilą Załęską (pomiar XRF). Interpretacji, dokumentacji i zestawienia wyników pomiarów dokonała dr hab. Weronika Liszewska. Wykaz rozmieszczenia punktów pomiarowych znajduje się w: W. Liszewska, *Raport...* [1], s. 7.

¹⁴ R.E. Van Grieken, A.A. Markowicz, *Handbook of X-ray Spectrometry: Methods and Techniques*, Dekker, New York 1993; B. Beckhoff et al., *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, Springer, Berlin 2006; K. Załęska, *Interpretacyjne pułapki wyników analizy XRF*, w: *Między nauką a sztuką 1. Przestrzeń analityczna konserwacji*, Warszawa 2021, s. 141-151.

¹⁵ Pomiary wzorowano na: T. Barrett et al., *Analyses of 1,578 Historical Specimens*, w: *Paper through Time: Nondestructive Analysis of 14th-through 19th-Century Papers*. University of Iowa. Last modified May 30, 2022, <<http://paper.lib.uiowa.edu/1578.php>> [dostęp: 16.11.2022].

¹⁶ Badanie przeprowadził dr Bogdan Filip Zerek we współpracy z dr hab. Weroniką Liszewską w ramach badań statutowych ASP w Warszawie.

pomiarów z różnych miejsc nienoszących śladów zmian barwnych innych niż spowodowanych przez naturalne starzenie. Metodyka nie odnosi się bezpośrednio do normy PN-ISO 11475¹⁷, która jest niemożliwa do zastosowania na papierach zabytkowych, w dodatku gęsto pokrytych zapisem rękopiśmiennym, ale częściowo z niej korzysta. Jest to metodyka przyjęta w badaniach spektrofotometrycznych papierów zabytkowych zarówno w Akademii Sztuk Pięknych w Warszawie, jak i w Bibliotece Narodowej. Pomiary wykonano zgodnie z wymaganiami CIE dla iluminantu D65 i obserwatora CIE 1964 (10°). Oprogramowanie Datacolor Tools podało wartości L*, a* i b* oraz automatycznie wyliczyło ze składowych chromatycznych wartości białości¹⁸ i żółtości¹⁹ badanych miejsc.

Wyniki badań papierów duszniczkich

Podstawowe dane pomiarowe przedstawiono poniżej w tabelach (1-5).

Tab. 1. Określenie wybranych właściwości fizycznych papierów

Nr inw.	Datowanie	Wymiary (cm)	Masa (g)	Grubość (mm)	Gramatura (g/m ²)	Ciężar objętościowy (g/cm ³)	pH	Struktura papieru
MD 1462 AH	1630 r.	30,0 × 20,1	4,9	0,164	81,7	0,50	4,4	żeberkowa
MD 1607 AH	1753 r.	34,8 × 45,4	12,2*	0,142	—**	—**	4,4	żeberkowa
MD 1624 AH	1790 r.	32,0 × 20,0	3,7	0,146	57,8	0,40	4,6	żeberkowa
MD 1659 AH	1796 r.	36,0 × 22,5 (23,0)	6,5	0,166	80,2	0,48	4,3	żeberkowa
MD 1669 AH	1811 r.	36,3 × 44,3	20,4	0,196	127,5	0,65	5,0	żeberkowa
MD 1682 AH	1850 r.	34,4 × 41,2	13,1*	0,127	ok. 90**	ok. 0,70**	4,1	żeberkowa

* W przypadku obiektów o nr inw. MD 1607 AH oraz MD 1682 AH obliczenie dokładnej masy samego papieru nie było możliwe ze względu na obecność zintegrowanych z papierem pieczęci, które fałszują pomiar. Podana wartość masy dotyczy papieru razem z pieczęciami.

¹⁷ Opracowana metodyka została przygotowana w oparciu o polską normę: PN-ISO 11475:2002 – wersja polska Papier i tektura – Oznaczanie białości CIE, D65/10 stopni (światło dzienne zewnętrzne). Por.: ISO 11475:2017 Paper and board – Determination of CIE whiteness, D65/10 degrees (outdoor daylight).

¹⁸ Ibidem. Por. metodykę: H. Jung, T. Sato, *Comparison between the Color Properties of Whiteness Index and Yellowness Index on the CIELAB*, „Textile Coloration and Finishing” 2013, Vol. 25, No. 4, 2013, s. 241-246.

¹⁹ ASTM E313-00 Calculation Yellowness Indices from Instrumentally Measured Color Coordinates.

** W przypadku obiektu o nr inw. MD 1607 AH obliczenie gramatury i gęstości nie było możliwe ze względu na obecność wielu pieczęci, które fałszują masę papieru. W obiekcie nr inw. MD 1682 AH ze względu na niewielkie pozostałości jednej pieczęci zdecydowano się więc na obliczenie przybliżonej, szacunkowej gramatury i ciężaru objętościowego papieru, niemniej błąd pomiarowy jest w tym przypadku trudny do oszacowania.

Tab. 2. Wyniki badania składu włóknistego oraz długości włókien w poszczególnych papierach

Nr inw.	Datowanie	Średnia długość włókien (mm)	Długość włókien: min. – max. (mm)	Zidentyfikowane włókna
MD 1462 AH	1630 r.	1,13	0,68-1,75	len; śladowa zawartość bawełny
MD 1607 AH	1753 r.	0,81	0,48-1,62	len; śladowa zawartość bawełny
MD 1624 AH	1790 r.	1,87	1,2-3,45	len; śladowa zawartość bawełny i wełny
MD 1659 AH	1796 r.	1,58	0,66-3,8	len; śladowa zawartość bawełny i wełny
MD 1669 AH	1811 r.	0,903	0,50-1,60	len; śladowa zawartość bawełny
MD 1682 AH	1850 r.	0,93	0,54-1,97	len; śladowa zawartość bawełny

Tab. 3 Dane dotyczące struktury sit oraz poszczególnych papierów

Nr inw.	Datowanie	Określenie stopnia absorpcji wody	Odległość między kresami (cm)	Liczba żeberk na 1 cm	Filigran
MD 1462 AH	1630 r.	średni	2,7-3,0	8	tak
MD 1607 AH	1753 r.	słaby	2,5	8	tak
MD 1624 AH	1790 r.	średni	2,7	8	tak
MD 1659 AH	1796 r.	silny	2,5-2,7	7	tak
MD 1669 AH	1811 r.	słaby	3,0	6	tak
MD 1682 AH	1850 r.	słaby	2,8	8	tak

Tab. 4 Wyniki badań składu pierwiastkowego papierów. Pierwiastki o dominujących wartościach są pogrubione

Nr inw.	Datowanie	Skład pierwiastkowy
MD 1462 AH	1630 r.	Ca, Fe
MD 1607 AH	1753 r.	Ca, K, S, Fe
MD 1624 AH	1790 r.	Ca, Fe
MD 1659 AH	1796 r.	Ca, Fe
MD 1669 AH	1811 r.	Ca, Fe
MD 1682 AH	1850 r.	Ca, Fe, K

Przykłady wybranych, typowych widm XRF dla papierów o sygn. 1607, 1659 i 1682 przedstawiają ilustracje 1-3.

Tab. 5 Określenie białości i żółtości poszczególnych papierów – wartości średnie (pogrubione) z odchyleniami standardowymi w nawiasach

Nr inw.	Datowanie	Średnia białość	Średnia żółtość
MD 1462 AH	1630 r.	47,79 (1,04)	32,92 (1,04)
MD 1607 AH	1753 r.	50,02 (2,04)	30,72 (2,04)
MD 1624 AH	1790 r.	42,24 (0,15)	30,4 (0,66)
MD 1659 AH	1796 r.	34,05 (0,64)	37,67 (0,77)
MD 1669 AH	1811 r.	47,87 (0,29)	27,36 (0,76)
MD 1682 AH	1850 r.	41,03 (0,57)	27,95 (0,55)

Ogólny opis struktury papierów wraz z filigranami

W papierze o nr inw. MD 1462 AH znajduje się filigran przedstawiający św. Piotra z kluczem w prawej i księgą w lewej ręce, popiersie en face, wpisane w okrąg²⁰, wym. 3,3 × 3,1 cm (il. 4). W oglądzie mikroskopowym stwierdzono różnice w grubości masy, które nie stanowią późniejszych uszkodzeń, ale powstały na etapie czerpania papieru. Przezrocze jest nierównomierne. Widoczne są włókna o różnym stopniu przetworzenia i zróżnicowanej kolorystyce (także żółte i nieliczne niebieskie) (il. 5 i 6). W wielu miejscach w masie znajdują się również skupiska rdzawych opiłków metalu.

W papierze o nr inw. MD 1607 AH stwierdzono obecność filigranu i kontrmarki, umiejscowionych na środkach połówek karty. Po lewej: św. Piotr z kluczem w prawej ręce, popiersie profilem w lewo, w ozdobnym kartuszu z podpisem „Reinertz”²¹, wym. 16,0 × 9,8 cm (il. 7). Po prawej: orzeł (w koronie?) w ozdobnym kartuszu zwieńczonym koroną, z datą „1750” pod spodem, wym. 16,1 × 11,3 cm (il. 8). Rysunek ostatniego jest częściowo nieczytelny przez obecność pieczęci. Przezrocze papieru jest nierównomierne, widoczna miejscowa flokulacja włókien. Papier jest gładki, półmatowy, dobrej jakości (il. 9). Pieczęcie lakowe na papierze uniemożliwiają pomiar masy papieru oraz pełny odczyt jednego z filigranów. Badanie mikroskopowe ukazało dystrybucję zróżnicowanych kolorystycznie włókien w strukturze papieru (il. 10).

W obiekcie o nr inw. MD 1624 AH znajduje się filigran, umiejscowiony obecnie na środku karty (pierwotnie prawdopodobnie na środku jej lewej części), przedstawiający św. Piotra z kluczem w lewej ręce i księgą w prawej, popiersie profilem

²⁰ Filigran jest podobny do odnotowanego w papierze obiektu nr inw. MD 543/1 AH (Muzeum Papiernictwa w Dusznikach-Zdroju), przypisanego Gregorowi Kretschnerowi, zob. M. Szymczyk i in., *Monografia młyna papierniczego w Dusznikach-Zdroju*, Duszniki-Zdrój 2018, s. 213.

²¹ Filigran jest podobny do tego w papierze obiektu nr inw. MD 871/13 AH (Muzeum Papiernictwa w Dusznikach-Zdroju), zob. M. Szymczyk i in., *Monografia...* [20], s. 234. W publikacji nie odnotowano jednak kontrmarki.

w prawo, w ozdobnym kartuszu²², wym. $9,5 \times 6,5$ cm (il. 11). W świetle przechodzącym widoczne jest nierównomierne osadzenie masy papierowej na sicie, miejscowe zgrubienia i prześwity, widoczna flokulacja nierównomiernie rozmieszczonych włókien. Powierzchnia papieru jest lekko błyszcząca, o miejscami gruzelkowej strukturze (il. 12). Badanie mikroskopowe wykazało obecność zróżnicowanych włókien o różnym stopniu przetworzenia oraz różnej kolorystyce (il. 13).

W papierze o nr inw. MD 1659 AH widoczny jest filigran przedstawiający ukoronowanego orła na panoplii (il. 14). Wymiary filigranu: $14,0 \times 12,3$ cm. Jest to filigran charakterystyczny dla występujących w II połowie XVIII wieku filigranów duszniczkich²³, ale nie jest to żaden z dotychczas opisanych we wzmiankowanej monografii, na co wskazuje przede wszystkim inny montaż do żeber sita, ale także i proporcje rysunku. Niektóre elementy wyglądają na nieco zdeformowane, co może wskazywać na zużycie sita. Słaba czytelność w świetle przechodzącym utrudnia precyzyjny odczyt całego przedstawienia. Odległość między żebrami większymi (kresami) w niektórych miejscach nie jest równa na całej długości żeber. Może to także ewentualnie świadczyć o niewielkich odkształceniach sita na skutek długiego użytkowania, a co za tym idzie – o stopniu jego zużycia. Zewnętrzne żebro (ograniczające) przy prawej krawędzi karty zostało umieszczone w odległości 1,4-1,5 cm od kolejnego. W oglądzie mikroskopowym papieru nr inw. MD 1659 AH widoczne są różnokolorowe włókna o różnym stopniu przetworzenia, głównie czerwone i niebieskie (il. 15 i 16).

W papierze o inr inw. MD 1669 AH znajduje się filigran i kontrmarka, umiejscowione centralnie, nieco bardziej u dołu, po obydwu stronach karty, wym. całości $15,5 \times 37,7$ cm:

1) po lewej: św. Piotr z kluczem w lewej ręce i księgą w prawej, popiersie profilem w prawo, w ozdobnym kartuszu, z napisem u dołu „Reinerz” („z” odwrócone), wym. $11,8 \times 11,0$ cm (il. 17);

2) po prawej: ukoronowany orzeł na panoplii, wym. $15,5 \times 12,6$ cm (il. 18).

Zapis rękopiśmienny pokrywający papier utrudnia pełną czytelność filigranów i odrys. Papier ma gładką i błyszczącą powierzchnię, jest sztywny i sprawia wrażenie słabo chłonnego, co potwierdził test kroplowy (il.19). Badanie mikroskopowe wykazało obecność zróżnicowanych włókien o różnym stopniu przetworzenia, ślady filcu użytego w procesie technologicznym oraz mikroskopijne ślady rdzy (il. 20 i 21).

W centralnej części papieru o nr inw. MD 1682 AH, na zgięciu karty, znajduje się filigran: orzeł fryderycjański z regaliami, z literami „CW” (Carl Wiehr) u góry, z podpisem „Reinerz” u dołu²⁴, wym. $11,0 \times 10,6$ cm (il. 22). Czytelność filigranu

²² Nie znaleziono podobnego z tego okresu w publikowanych zbiorach Muzeum Papiernictwa w Dusznikach-Zdroju; zob. M. Szymczyk i in., *Monografia...* [20].

²³ Wykazuje podobieństwo do filigranu w podłożu obiektu nr MD 871/44 AH, zob. M. Szymczyk i in., *Monografia...* [20], s. 231.

²⁴ Jest to filigran w typie występującego w papierze obiektu nr inw. MD 1024/4 AH (Muzeum Papiernictwa w Dusznikach-Zdroju), zob. M. Szymczyk i in., *Monografia...* [20], s. 249. Jednak zasadniczo

jest zaburzona przez ubytek papieru w obrębie skrzydła orła. Powierzchnia papieru jest gładka, błyszcząca, papier jest silnie zaklejony, w kolorze lekko zielonkawym (il. 23). W przezroczu widoczna nierównomierna dystrybucja włókien, z miejscami nierównomiernego osadzenia się masy na sicie oraz skupiskami włókien. Papier jest stosunkowo krótkowłóknisty, podatny na uszkodzenia mechaniczne, podbarwiany lekko pigmentem na niebiesko, prawdopodobnie w masie. Widoczna obecność niewielkich ilości ziaren niebieskiego pigmentu między włóknami (il. 24 i 25). Badanie mikroskopowe wykazało także obecność włókien o różnorodnej kolorystyce. Ponadto, widoczna jest niewielka liczba włókien o nieznacznym stopniu fibrylacji.

Interpretacja wyników badań i wnioski

Interpretację wyników badań trzeba poprzedzić kilkoma słowami komentarza na temat efektów zastosowanej metodyki.

Metodyka μ -XRF, aczkolwiek nieinwazyjna, charakteryzuje się skomplikowaną problematyką w detekcji pierwiastków lekkich, stanowiących śladową zawartość badanego substratu. Ponadto, pierwiastki o niewielkiej zawartości w próbce mogą nie być możliwe do zbadania metodyką XRF ze względu na ograniczoną czułość aparatury. Na intensywność rejestrowanego sygnału może mieć wpływ także wiele czynników poza ilością pierwiastka w badanej próbce, jak: matryca, charakter fizyczny i chemiczny budowy papieru. Dlatego też nie zawsze możliwe jest bezdyskusyjne potwierdzenie metodą XRF obecności niektórych pierwiastków w analizowanych próbkach. Metoda ta jest jednak preferowana w analizach podłoża zabytkowych przede wszystkim ze względu na swój nieniszczący charakter. Sugerowana została możliwość obecności takich pierwiastków, jak chlor (nr inw. 1607), mangan (nr inw. 1462) oraz potas (nr inw. 1462, 1624, 1659, 1669), co może być ewentualnie przedmiotem dodatkowych badań z użyciem innej metodyki, wymagającej jednak pobrania reprezentatywnej próbki – na co się nie zdecydowano. Niemniej, uzyskane wyniki z badania μ -XRF pozwalają na postawienie pewnych wniosków odnośnie do metodyki wytwarzania badanych papierów.

W przypadku badań spektrofotometrycznych w większości pomiarów uzyskano dobrą powtarzalność wyników dla danego papieru. Jest to ważne, ponieważ skorzystano z niestandardowej metodyki, choć powszechnie stosowanej do badań papierów zabytkowych.

Z kolei określenie niektórych właściwości fizyko-chemicznych, wymagających określenia masy, nie było możliwe dla papierów zawierających pieczęcie.

różni się w szczegółach, jest to inne sito – przede wszystkim dolny napis jest zamontowany w innym miejscu, nieco przesunięty w prawo (litera „z” została zamontowana na osi żebra), co także zmienia wymiary filigranu.

Można sformułować następujące wnioski ogólne z całości badań:

1. Głównym składnikiem badanych papierów jest półmasa lniana ze szmat, ze śladowymi dodatkami innych włókien – zidentyfikowano także pojedyncze włókna bawełny i wełny²⁵.

2. Należy zwrócić uwagę na obecność śladów bawełny w papierach siedemnastowiecznych²⁶ (il. 26) oraz dodatkowo śladów wełny (il. 27) w papierach z lat 90. XVIII wieku. Obecność tego typu dodatków nie była dotychczas notowana w papierach duszniczkich²⁷. Jednocześnie ogląd mikroskopowy całej powierzchni wykazał obecność bardzo wielu różnokolorowych włókien w papierach z końca XVIII wieku. Papiery te mają zdecydowanie inny odcień od wcześniejszych i wykazują silniejszą absorpcję wody. Papiery różnią się między sobą także stopniem przetworzenia materiału włóknistego oraz długością włókien. Najdłuższe włókna zaobserwowano w papierach z lat 90. XVII wieku²⁸. Mogło być to związane z istotnymi zmianami w technologii wytwarzania papieru, jakie zachodziły już w tym okresie²⁹.

3. Nie stwierdzono obecności wypełniaczy w badanych papierach. Jest to normą, ponieważ w badanych okresach historycznych w europejskich papierach dla rękopiśmiennictwa generalnie nie stosowano wypełniaczy. Wykryto natomiast znaczne ilości wapnia, wprowadzonego w trakcie procesów technologicznych. Przy czym należy zwrócić uwagę na istotne różnice w składzie ilościowym tego pierwiastka między poszczególnymi papierami.

4. W papierze MD 1682 AH (1850 r.) stwierdzono obecność niebieskiego pigmentu barwiącego masę, najprawdopodobniej błękitu pruskiego, choć należałoby to jeszcze potwierdzić dodatkowym badaniem z użyciem spektroskopii ramanowskiej, sprzężonej z mikroskopem. Z biegiem lat kolorystyka papieru uległa znacznej zmianie w kierunku zieleni, na skutek zmian kolorystycznych wynikłych z procesów de-

²⁵ Obecność w tych papierach śladowych dodatków włókien konopnych nie może być całkowicie wykluczona, ale to badanie ich nie wykazało. Zawsze pozostaje margines błędu związany z reprezentatywnością pobranej próbki. Doświadczenia badawcze pozwalają na odróżnienie włókien konopnych w odczynniku Herzberga i takie włókna były wielokrotnie przez zespół zidentyfikowane z użyciem tej metodyki, chociaż norma PN-76/P-50125 nie przewiduje ich rozróżnienia. Por. D. Rams, D. Jarmańska, *Włókna papiernicze...* [7]; W. Sobucki, E. Jeżewska, *Wiedza o papierze...* [4], s. 179-181.

²⁶ Por. J.M. Bloom, *Papermaking: The Historical Diffusion of an Ancient Technique*, w: H. Jöns, P. Meusburger, M. Heffernan (red.), „Mobilities of Knowledge. Knowledge and Space” 2017, vol. 10, s. 58.

²⁷ Por. J. Sroka, D. Jutrzeńka-Supryn, *Atlas Silesiae ze zbiorów Pedagogicznej Biblioteki Wojewódzkiej w Opolu – dokument historyczny i dzieło sztuki kartograficznej. Pełna konserwacja i restauracja*, „Notes Konserwatorski” 2012, nr 15, s. 125-135; zob. także: T. Windyka, *Filigryny papierni duszniczkowej*, „Zeszyty Muzeum Ziemi Kłodzkiej” 1998, nr 6; idem, *Wenigbekannte Wasserzeichen der Reinerzer Papiermühle in den Archivsammlungen des Papiermuseums in Duszynki-Zdrój (ehemals Reinerz)*, „IPH Congressbook” 1994, vol. 10.

²⁸ Należy przy tym pamiętać, że badanie to miało charakter orientacyjny, a wyniki są przybliżone i uzyskane dane mogą być obciążone pewnym błędem.

²⁹ Zob. T. Barrett, *European Papermaking techniques 1300-1800*, w: *Paper through Time: Nondestructive Analysis of 14th-through 19th-Century Papers*. University of Iowa. Last modified September 02, 2022, <<http://paper.lib.uiowa.edu/european.php.s.10>> [dostęp: 16.11.2022].

gradacyjnych. Jednak papier ten ma relatywnie niską żółtość w stosunku do innych badanych papierów.

5. We wszystkich papierach stwierdzono obecność znacznych ilości równomier- nie rozłożonego żelaza, które najprawdopodobniej pochodzi z wody użytej do wy- twarzania papieru. Widoczne są jednak różnice w ilościowej zawartości Fe między papierami (il. 28). Woda w rejonie Dusznik mogła mieć, i ma także obecnie, bogaty skład pierwiastkowy. Nie pozostawało to bez wpływu na skład pierwiastkowy pa- pierów. W niektórych przypadkach ilościowa zawartość żelaza jest porównywalna z zawartością wapnia (wprowadzonego zapewne dodatkowo w procesach technolo- gicznych), którego jest jednak procentowo najwięcej.

6. W papierze obiektu MD 1462 AH (1630 r.) oraz MD 1669 AH (1811 r.) stwier- dzono ponadto obecność skupisk rdzy żelazowej, co może sugerować użycie narzę- dzi metalowych do wytwarzania tych papierów (w pierwszym przypadku prawdopo- dobnie stępy młotowej zbrojonej metalem). W innych papierach nie zaobserwowano osobnych skupisk metalu.

7. Odczyn wszystkich papierów jest wyraźnie kwasowy, a różnice między nimi w tym względzie nie są duże. Ten niski odczyn dotyczy także papierów siedem- nastowiecznych, wykonanych prawdopodobnie w najbardziej tradycyjnej tech- nologii. Wpływ na powstanie tak niskiego odczynu może mieć wiele czynników zewnętrznych i wewnętrznych, ale dodatkową przyczyną może być katalizujący wpływ związków żelaza na degradację celulozy. Wyniki badań sugerują, że general- nie zabytkowe papiery duszniczkowe mogą wymagać dodatkowych zabiegów konser- watorskich w celu neutralizacji potencjalnie degradacyjnego wpływu jonów żelaza na papier, ze względu na użycie miejscowej wody do ich wytwarzania. Należałoby jeszcze oczywiście potwierdzić tę konstatację na większej grupie obiektów przed dokonaniem ostatecznej generalizacji.

8. Stwierdzono prawdopodobną obecność ałunu glinowo-potasowego w papierze MD 1607 AH (1753 r.) i być może MD 1682 AH (1850 r.)³⁰ (il. 1 i 3). Ewentualna obecność znacznie mniejszych ilości ałunu w pozostałych papierach może zostać wykazana lub wykluczona w wyniku innego rodzaju badań (tutaj nie potwierdzono). Jednocześnie wysoka zawartość wapnia w papierze sygn. 1607 współlistnieje z re- latywnie niską zawartością żelaza. Papier ten wykazuje słabą absorpcję wody, ma bardzo równomierne przezrocze przy porównywalnie niedużej grubości, a także jest bardzo gładki. W przeciwieństwie do innych badanych papierów kropla wody nie pozostawia na nim żadnego widocznego śladu, co może być wynikiem hydrofobi- zacji. Należy także zwrócić uwagę na porównywalnie wysoką białość tego papieru. W ogólnej ocenie wizualnej jest to papier bardzo dobrej jakości technologicznej, dobrze zachowany, mimo że jego niski odczyn nie odbiega znacznie od pozostałych.

³⁰ Por. I. Brücke, *Aspects of the Use of Alum in Historical Papermaking*, w: *Conference Papers Manchester, 1992* (red. S. Fairbrass), Londyn 1992, s. 201-206.

Wydaje się reprezentować okres wysokiej jakości technologicznej wytworów papierni duszniczej ok. połowy XVIII wieku.

10. Badanie spektrofotometryczne wykazało, że najniższą białość mają papiery z lat 90. XVIII wieku (sygn. 1624, 1659) oraz papier z połowy XIX wieku (sygn. 1682). Na wyniki badań sygn. 1682 może mieć wpływ obecność niebieskiego pigmentu w masie. Badanie mikroskopowe pokazało, że w papierach z końca XVIII wieku widocznych jest dużo różnokolorowych włókien, głównie czerwonych i niebieskich. Obok lnu zawierają one także pewien dodatek włókien bawełny i wełny. Ten ostatni dodatek był prawdopodobnie związany z deficytem odpowiednich szmat, z jakim borykało się papiernictwo w tym okresie historycznym³¹ i jest to bez wątpienia dowód tego zjawiska. Papiery z lat 90. XVIII wieku wykazują także dość dużą chłonność wody. Warto zwrócić na to uwagę, ponieważ były one przygotowywane dla rękopiśmiennictwa i ich stopień absorpcji wody powinien być niski. Na papierach z tego okresu zaobserwowano zjawisko zwiększonej penetracji papieru przez atrament żelazowo-galusowy. Wysoka chłonność może przekładać się na zwiększoną możliwość katalizowania degradacji celulozy zarówno przez jony żelaza znajdujące się w papierze, jak i jony metali przejściowych zawarte w atramentach³². Całość wyników badań wskazuje, że ogólna jakość papierów duszniczych mogła się znacząco obniżyć najpóźniej od ostatniej dekady XVIII wieku.

Podsumowanie

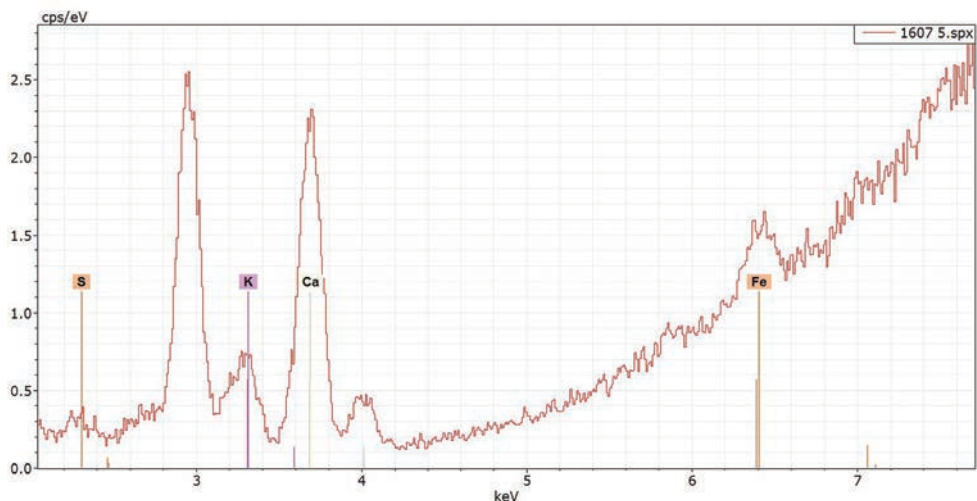
W całościowej ocenie wyniki badań wskazują na znaczące różnice w metodach wytwarzania papierów dla rękopiśmiennictwa w papierni duszniczej w poszczególnych okresach historycznych. Papiery różnią nie tylko grubością i innymi parametrami fizycznymi, ale także rodzajem śladowych dodatków włóknistych i charakterem przetworzenia włókien, zawartością związków wapnia, stopniem chłonności wody, stopniem jasności, kolorystyką, zawartością dodatkowych substancji lub pigmentów. Są to więc dość różne produkty papiernicze, których szczegóły technologicznego wytwarzania były zróżnicowane w zależności od okresu historycznego. Łączy je jednak znacząca obecność związków żelaza oraz niski obecny odczyn (pH = 4,1-5,0), które zidentyfikowano we wszystkich obiektach niezależnie od epoki i technologii. Jest to ważna informacja, ponieważ obecność w papierze stosunkowo dużej liczby jonów żelaza na II stopniu utlenienia może katalizować procesy degradacji celulozy³³. Badania papierów duszniczych powinny być kontynuowane. Wiele z obecnych ustaleń ma charakter wstępny przede wszystkim ze względu na ograniczony zakres materiału badawczego.

³¹ J. Dąbrowski, J. Siniarska-Czaplicka, *Rękodzieło papiernicze*, Warszawa 1991, s. 177.

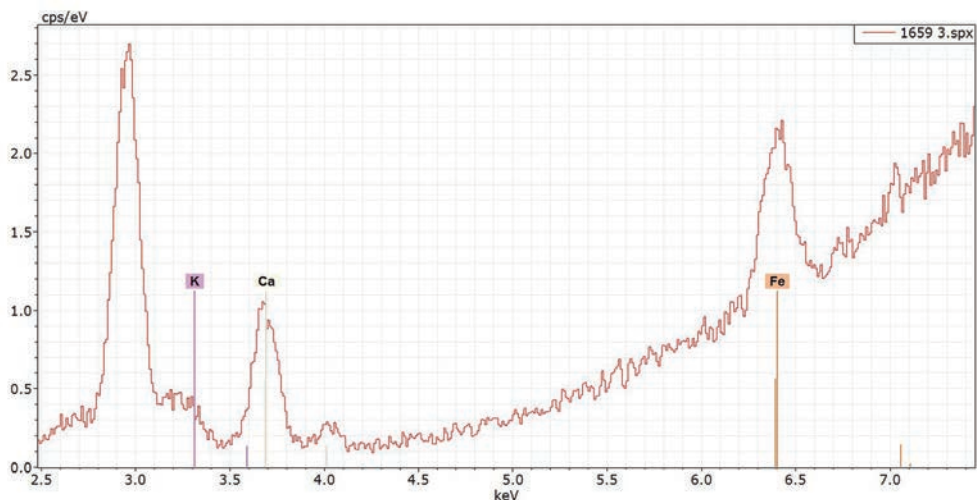
³² G. Kolbe, *Gelatin in Historical Paper Production and as an Inhibiting Agent of Iron-Gall Ink Corrosion on Paper*, „Restaurator” 2004, Vol. 25, No. 1, s. 26-39.

³³ L. Csefalvayová et al., *The Influence of Iron Gall Ink on Paper Ageing*, „Restaurator” 2007, nr 28, s. 129-139.

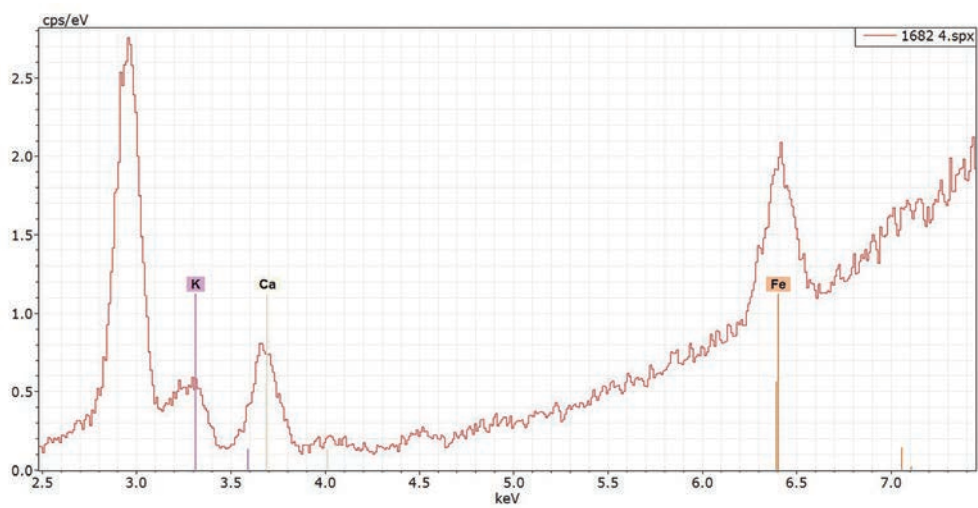
Badania wniosły jednak nową, znaczącą wiedzę nie tylko o technologii wytwarzania papierów duszniczkich na przestrzeni wieków, ale także na temat możliwych przyczyn ich degradacji. Prace badawcze rozszerzyły także wiedzę na temat filigranów oraz charakterystyki odcisków struktury sit papierniczych w papierach duszniczkich. Wyniki badań mają duże znaczenie dla planowania ochrony konserwatorskiej i powinny znaleźć odzwierciedlenie w podjęciu specjalnych metod konserwacji papierów duszniczkich z uwzględnieniem specyfiki każdego historycznego okresu wytwarzania.



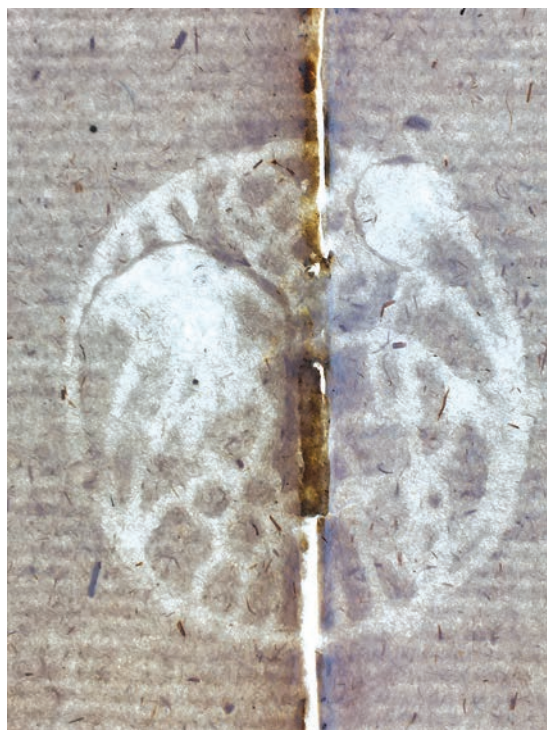
Il. 1 – Typowe widmo XRF papieru o sygn. 1607. Widoczna znaczna zawartość wapnia oraz zawartość żelaza, potasu i siarki



Il. 2 – Typowe widmo XRF papieru o sygn. 1659. Widoczna znaczna zawartość żelaza oraz zawartość wapnia (potas jest tutaj niepewny)



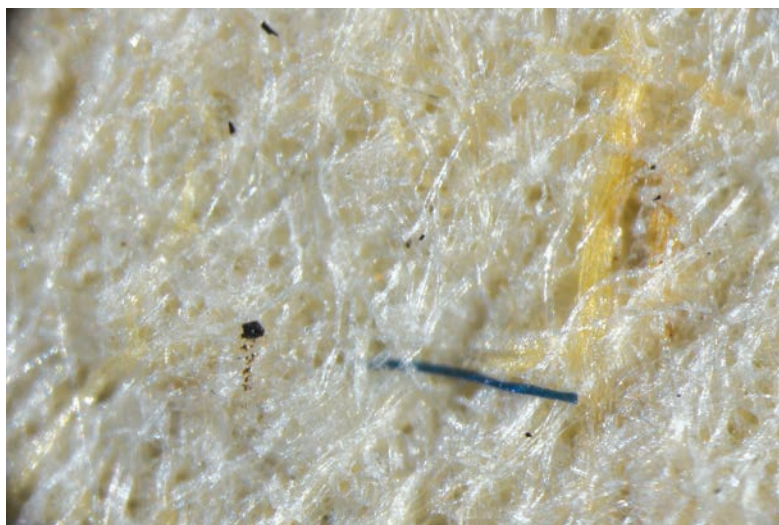
Il. 3 – Typowe widmo XRF papieru o sygn. 1682. Widoczna znaczna zawartość żelaza oraz zawartość wapnia i potasu



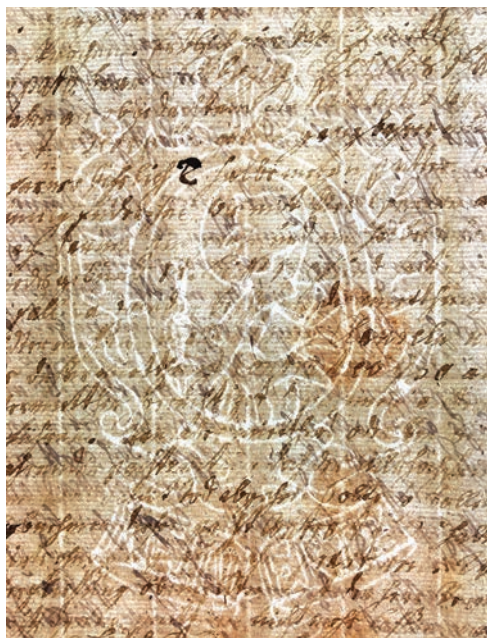
Il. 4 – Filigrán w papierze o sygn. 1462 w świetle przechodzącym. Fotografia makroskopowa.
Fot. W. Liszewska



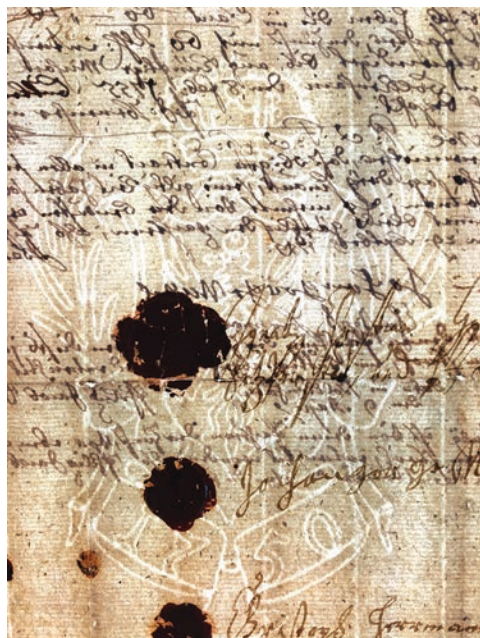
Il. 5 – Papier o sygn. 1462 w oświetleniu bocznym. Fotografia makroskopowa. Fot. W. Liszewska



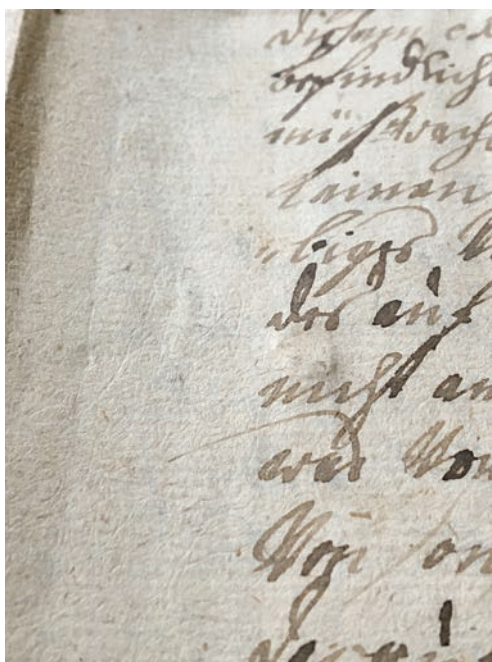
Il. 6 – Papier o sygn. 1462 w powiększeniu mikroskopowym $\times 130$. Widoczne nieliczne włókna o innej kolorystyce. Fot. W. Liszewska



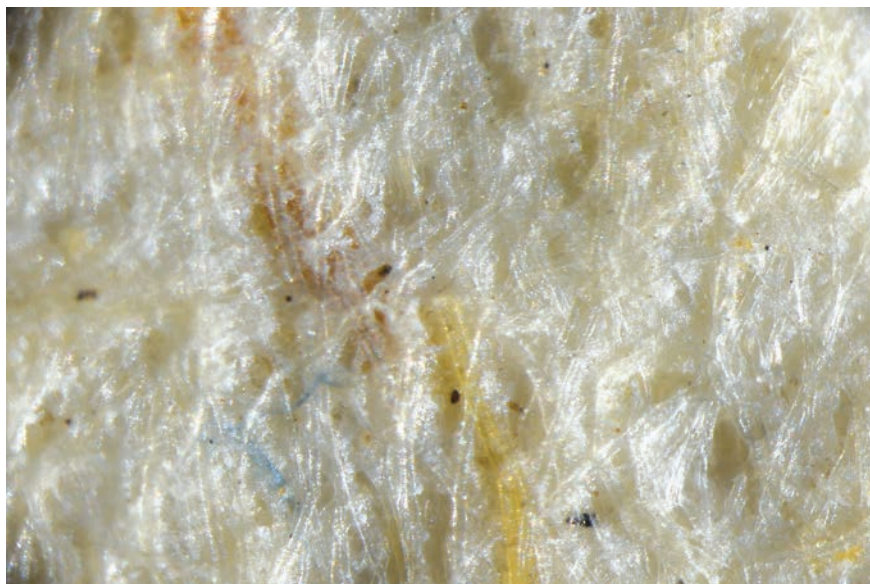
Il. 7 – Filigran w papierze o sygn. 1607 w świetle przechodzącym. Fotografia makroskopowa.
Fot. W. Liszewska



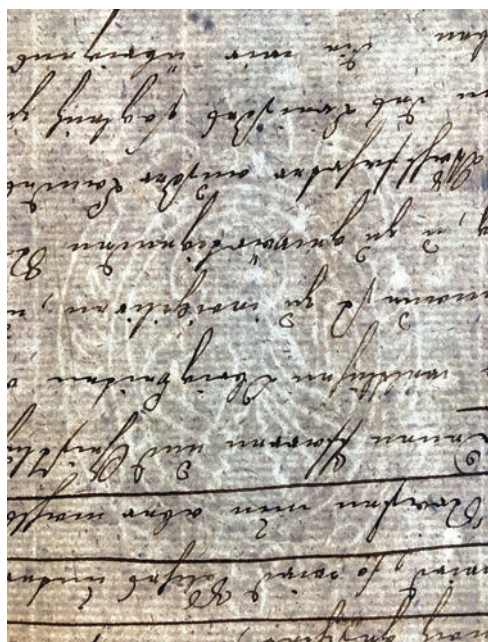
Il. 8 – Kontrmarka w papierze o sygn. 1607 w świetle przechodzącym. Fotografia makroskopowa. Fot. W. Liszewska



Il. 9 – Papier o sygn. 1607 w oświetleniu bocznym. Fotografia makroskopowa.
Fot. W. Liszewska



Il. 10 – Papier o sygn. 1607 w powiększeniu mikroskopowym $\times 130$. Widoczne nieliczne włókna o innej kolorystyce. Fot. W. Liszewska



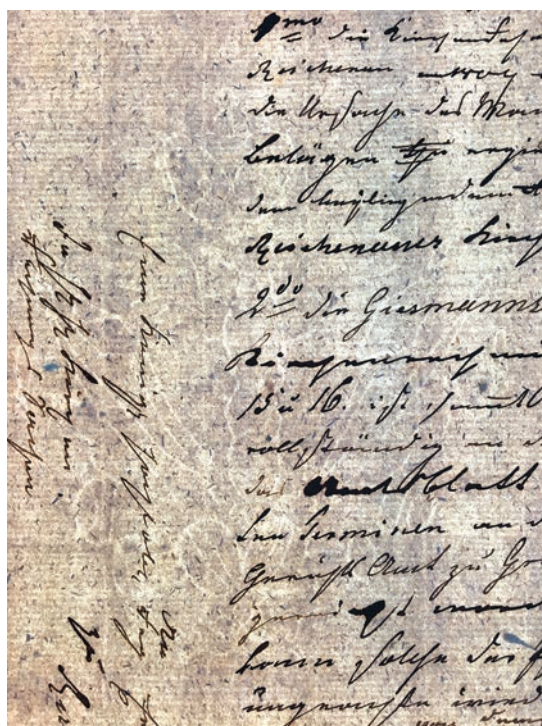
Il. 11 – Filigran w papierze o sygn. 1624 w świetle przechodzącym. Fotografia makroskopowa. Fot. W. Liszewska



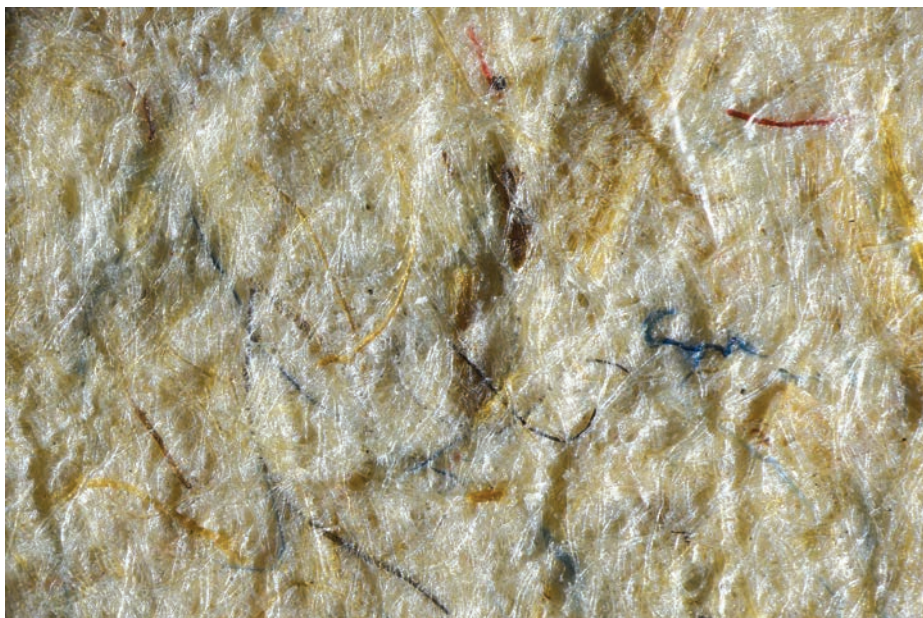
Il. 12 – Papier o sygn. 1624 w oświetleniu bocznym. Fotografia makroskopowa. Fot. W. Liszewska



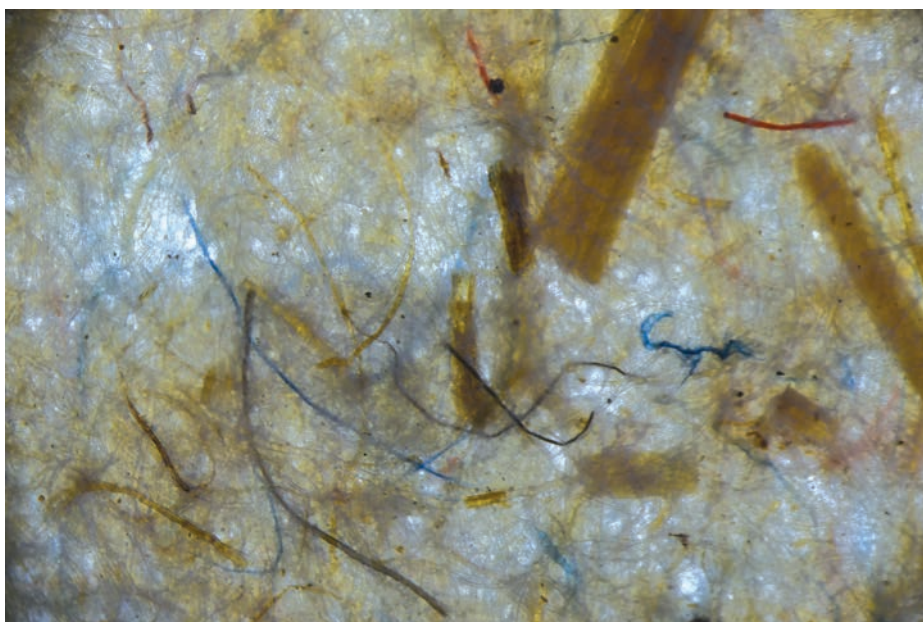
Il. 13 – Papier o sygn. 1624 w powiększeniu mikroskopowym $\times 130$. Widoczne włókna o zróżnicowanej kolorystyce. Fot. W. Liszewska



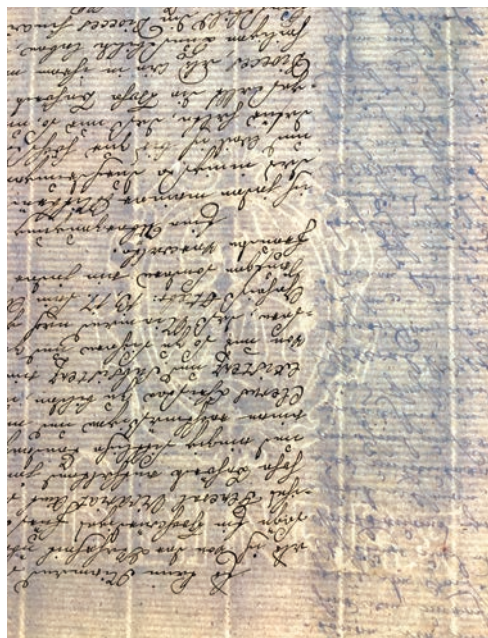
Il. 14 – Filigran w papierze o sygn. 1659 w świetle przechodzącym. Fotografia makroskopowa. Fot. W. Liszewska



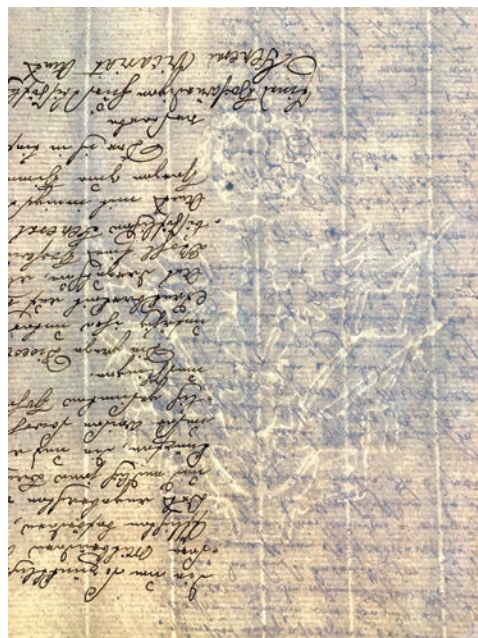
Il. 15 – Papier o sygn. 1659 w powiększeniu mikroskopowym $\times 130$. Widoczne włókna o zróżnicowanej kolorystyce. Fot. W. Liszewska



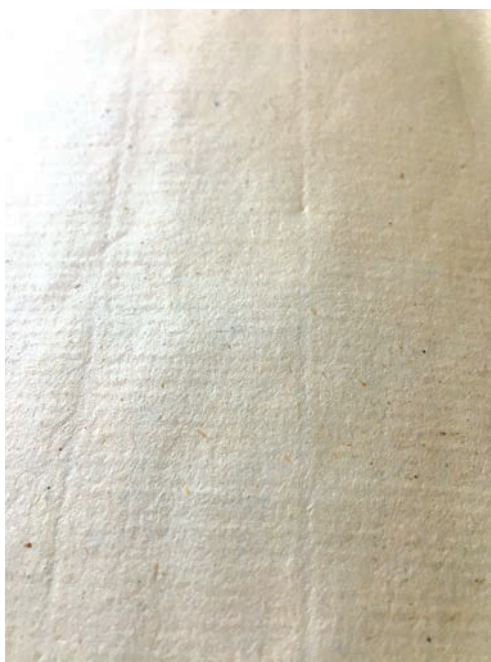
Il. 16 – Papier o sygn. 1659 w powiększeniu mikroskopowym $\times 130$ – światło przechodzące. Widoczny charakter struktury włóknistej. Fot. W. Liszewska



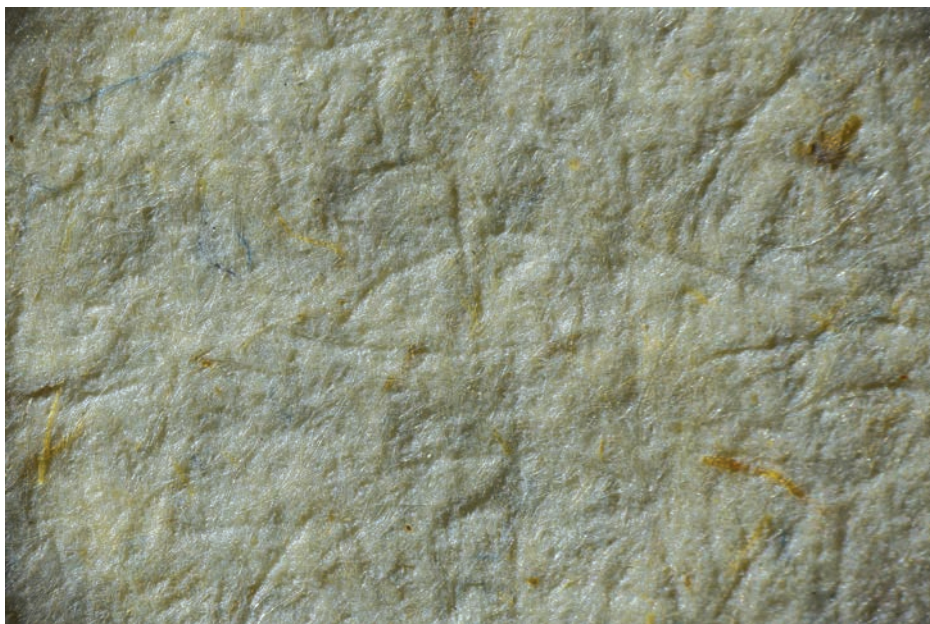
Il. 17 – Filigran w papierze o sygn. 1669 w świetle przechodzącym. Fotografia makroskopowa. Fot. W. Liszewska



Il. 18 – Kontrmarka w papierze o sygn. 1669 w świetle przechodzącym. Fotografia makroskopowa. Fot. W. Liszewska



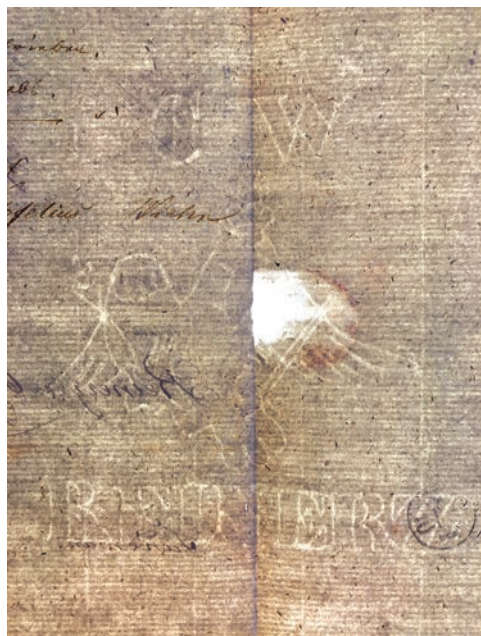
Il. 19 – Papier o sygn. 1669 w oświetleniu bocznym. Fotografia makroskopowa. Fot. W. Liszewska



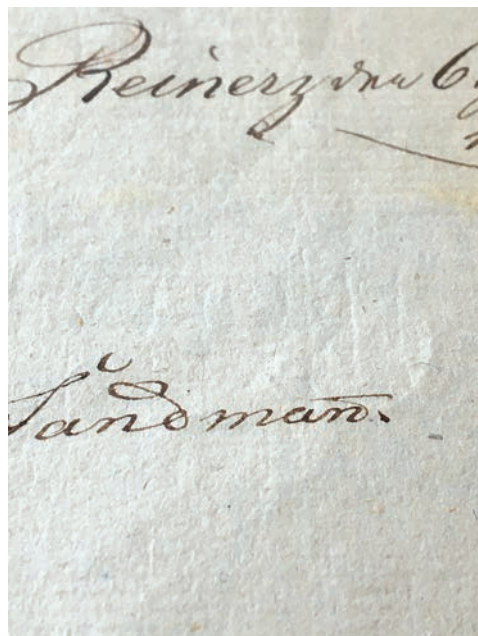
Il. 20 – Papier o sygn. 1669 w powiększeniu mikroskopowym $\times 60$. Widoczne nieliczne włókna o innej kolorystyce. Fot. W. Liszewska



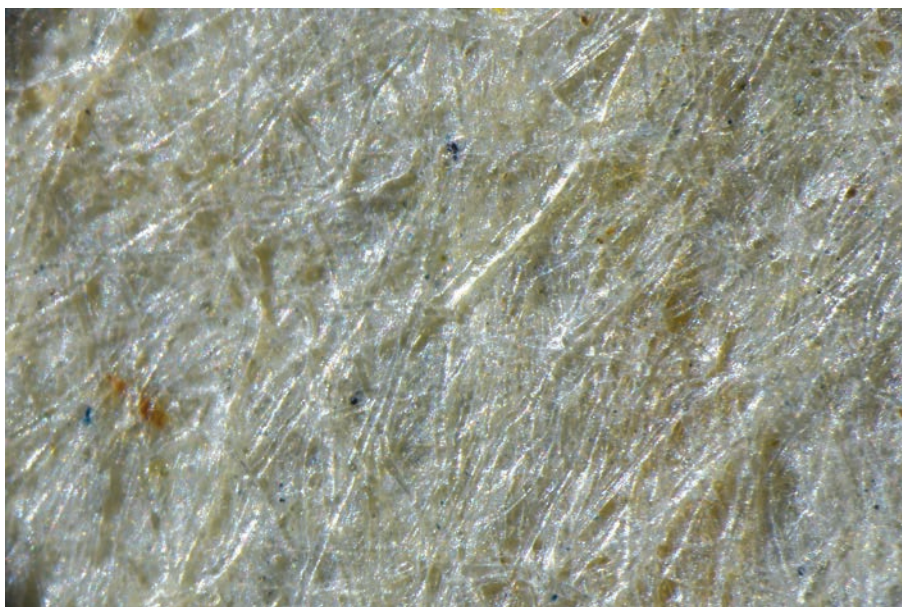
Il. 21 – Papier o sygn. 1669 w powiększeniu mikroskopowym $\times 130$. Widoczne małe fragmenty rdzy, niezauważalne gołym okiem. Fot. W. Liszewska



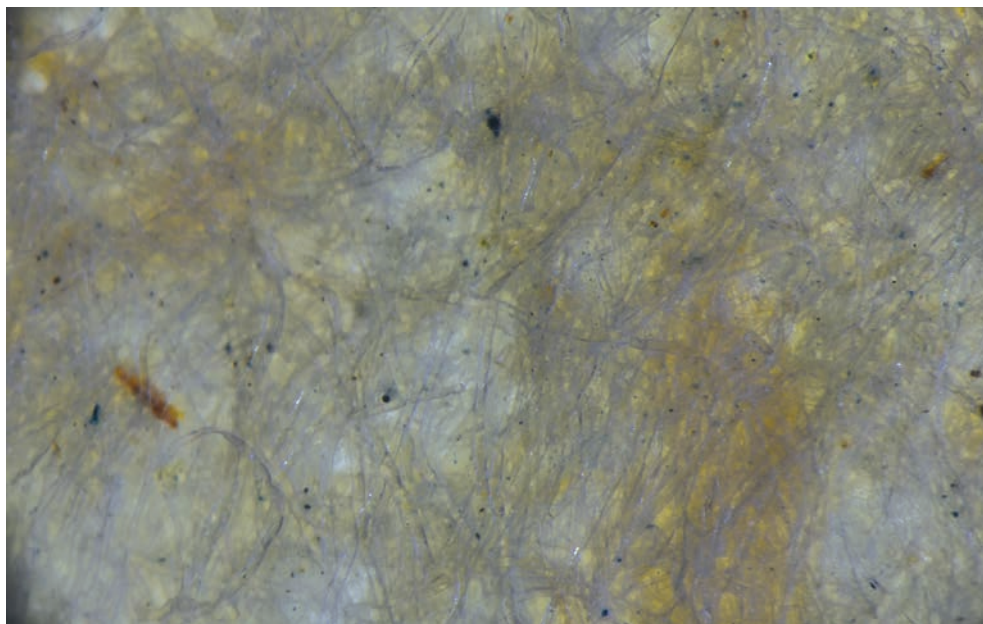
Il. 22 – Filigran w papierze o sygn. 1682 w świetle przechodzącym. Fotografia makroskopowa. Fot. W. Liszewska



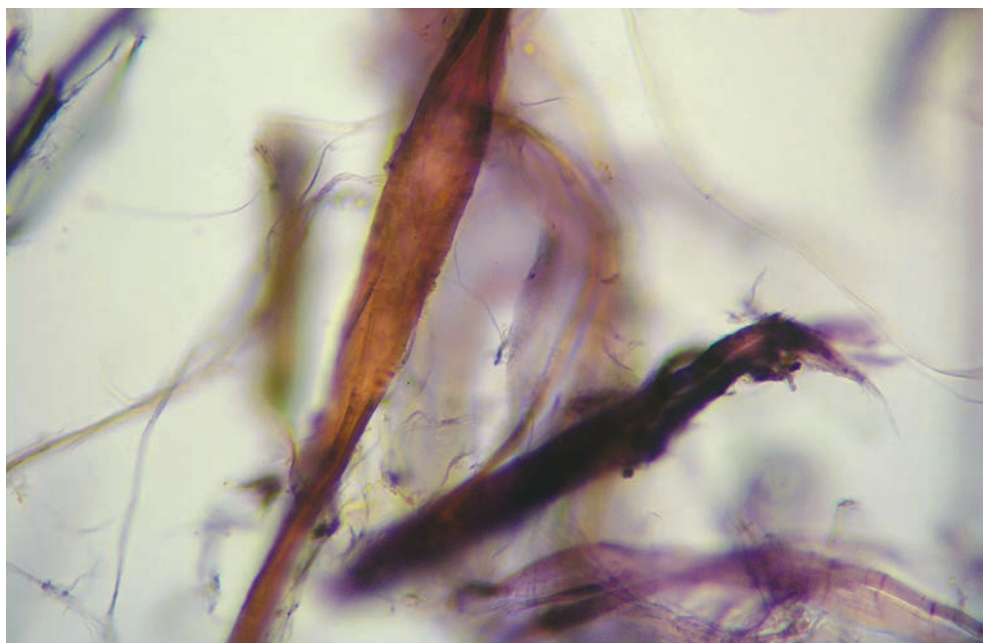
Il. 23 – Papier o sygn. 1682 w oświetleniu bocznym. Fotografia makroskopowa. Fot. W. Liszewska



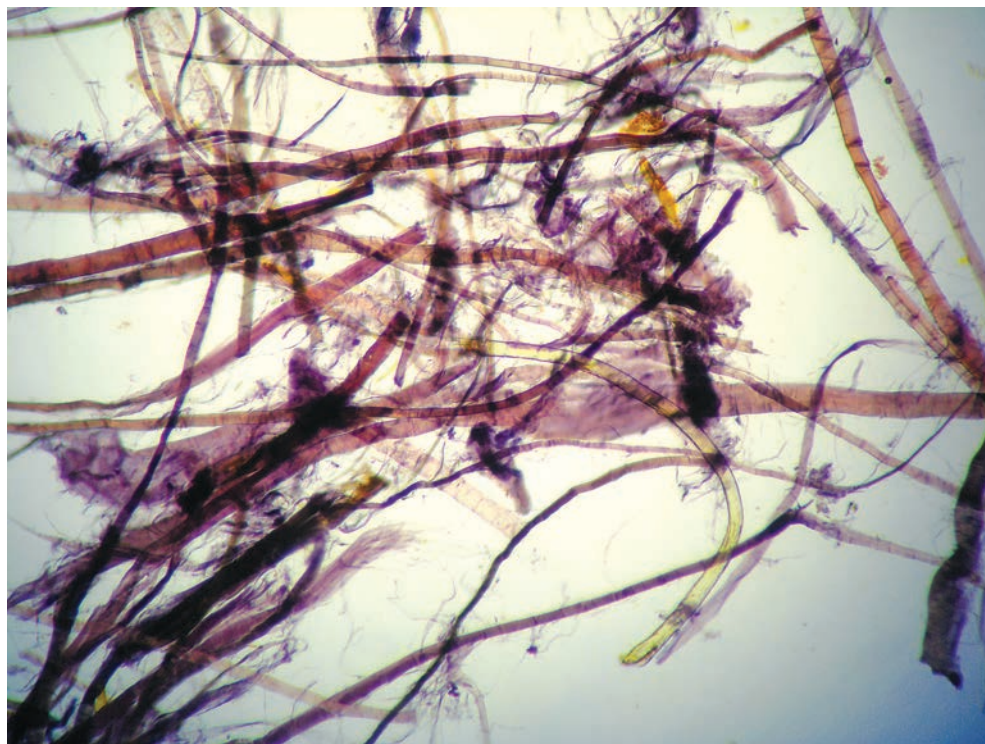
Il. 24 – Papier o sygn. 1682 w powiększeniu mikroskopowym $\times 130$. Widoczne drobne ziarna niebieskiego pigmentu. Fot. W. Liszewska



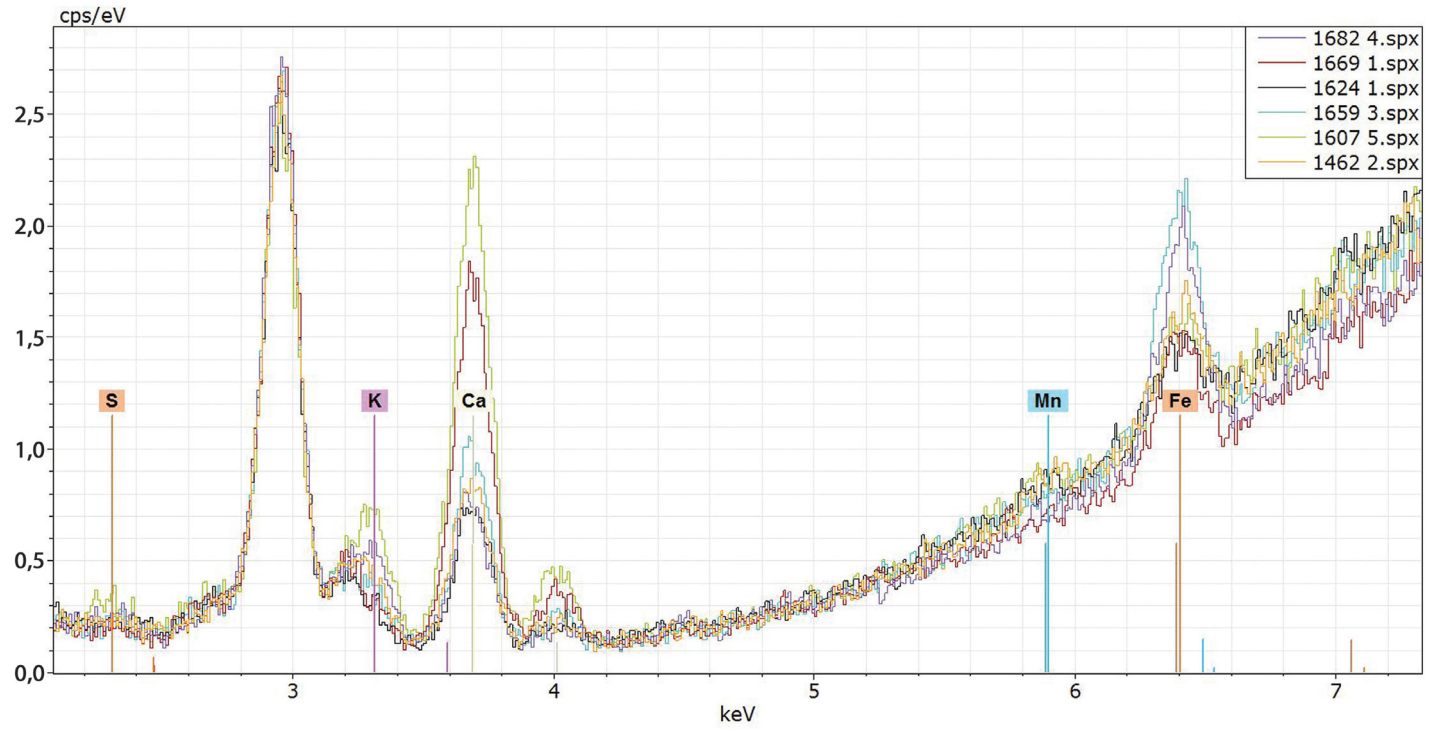
Il. 25 – Papier o sygn. 1682 w powiększeniu mikroskopowym $\times 130$. Widoczne drobne ziarna niebieskiego pigmentu. Fot. W. Liszewska



Il. 26 – Zdjęcie mikroskopowe włókna bawełny wybarwionych odczynnikiem Herzberga z obiektu o sygn. 1624. Powiększenie $\times 840$. Fot. K. Królikowska-Pataraja



Il. 27 – Zdjęcie mikroskopowe włókien lnu i wełny wybarwionych odczynnikiem Herzberga z obiektu o sygn. 1659. Powiększenie $\times 210$. Fot. K. Królikowska-Pataraja



II. 28 – Zestawienie widm XRF sześciu badanych papierów dusicznych. Widoczne różnice w zawartości głównych składników pierwiastkowych – wapnia oraz żelaza

**Weronika Liszewska, Katarzyna Królikowska-Pataraja,
Bogdan Filip Zerek, Kamila Załęska**

**Studies of the technique and technology of performance of selected papers
from Duszniki in the years 1630-1850**

Abstract

The object of the research has been constituted by six paper manuscript substrates manufactured in the Duszniki paper mill in the period from 1630 to 1850. All these artifacts currently constitute the property of the Museum of Papermaking in Duszniki-Zdrój. The studies were conducted at the Academy of Fine Arts (ASP) in Warsaw by the team representing the Faculty of Conservation and Restoration of Works of Art and were aimed at gathering the data in order to extend optimal conservator's protection over the papers from Duszniki. The research included the specification of physical properties of the papers, the description of filigrees, visual description in white reflected diffuse light and transmitted light, paper observations within the use of stereoscopic microscope, pH tests, specifying fibre content, determining fibre length, observation of water absorption, qualitative analysis of elemental content (with the use of XRF X-Ray Fluorescence) as well as determining the whiteness and yellowness of paper in spectrophotometric examination. The tests performed referred as well to the weight, dimensions, thickness, grammage and volumetric weight of papers. The number and arrangement of lines and ribs were estimated as well as the properties of the surface and structure of papers characterized.

The studies contributed to extending the knowledge on filigrees in the papers from Duszniki and the general physical and chemical properties of these papers. Research results point to significant differences in the methods of paper manufacturing in the Duszniki mill throughout subsequent historical periods. The papers differ not only when it comes to their thickness and physical parameters, but also in the addition of trace fibres, character of fibre processing, content of calcium compounds, level of water absorption, colour scheme as well as the content of auxiliary substances or pigments. All papers are characterized by significant presence of iron compounds and low pH (4,1-5,0). This constitutes a crucial piece of information as the presence of a relatively high number of iron ions at the II oxidation stage in paper may significantly catalyse cellulose degradation processes. The research represents initial character and shall be continued on a larger group of objects. However, at the current stage already, its results contribute to appropriate planning of the methods for conservation of papers from Duszniki, taking into consideration the specificity of each historical period of their manufacturing.

Key words: history of papermaking, filigrees, paper mill in Duszniki-Zdrój, paper conservation.

Translation Justin Nnorom

**Weronika Liszewska, Katarzyna Królikowska-Pataraja,
Bogdan Filip Zerek, Kamila Załęska**

**Untersuchungen zur Technik und Technologie der Herstellung ausgewählter
Papiersorten von Bad Reinerz zwischen 1630 und 1850**

Zusammenfassung

Gegenstand der Untersuchung waren sechs Manuskriptpapiere, die zwischen 1630 und 1850 in der Papiermühle von Bad Reinerz (Duszynki-Zdrój) hergestellt wurden und sich heute im Besitz des dortigen Museums für Papierherstellung befinden. Die Forschungsarbeiten wurden an der Akademie der Schönen Künste in Warschau von einem Team der Abteilung für Konservierung und Restaurierung von Kunstwerken durchgeführt und hatten zum Ziel, Daten für die optimale Konservierung des Papiers aus Bad Reinerz zu sammeln. Die Untersuchung umfasste die Bestimmung der physikalischen Eigenschaften des Papiers, die Beschreibung der Filigranität, die visuelle Beschreibung in weißem diffusem Auflicht und Durchlicht, die Betrachtung des Papiers mit dem Stereomikroskop, die Untersuchung der Reaktion des Papiers, die Bestimmung der Zusammensetzung der Fasern und der Faserlänge, die Beobachtung der Wasserabsorption, die qualitative Untersuchung der Zusammensetzung der Bestandteile (mittels Röntgenfluoreszenz - XRF) und die Bestimmung der Vergilbung und des Weißgrades durch spektrophotometrische Untersuchung. Gemessen wurden auch das Gewicht, die Abmessungen, die Dicke, das Flächen- und das Volumengewicht des Papiers. Die Anzahl und Verteilung von Strichen und Rippen auf dem Papier wurde geschätzt und die Oberflächen- und Struktureigenschaften charakterisiert.

Die Untersuchung konnte das Wissen über die Filigrane im Papier aus Bad Reinerz und dessen allgemeinen physikalischen und chemischen Eigenschaften erweitern. Die Forschungsergebnisse zeigen, dass es bei der Papierherstellung in der Papiermühle Bad Reinerz in den verschiedenen historischen Perioden erhebliche Unterschiede gab. Das Papier unterscheidet sich nicht nur in der Dicke und anderen physikalischen Parametern, sondern auch in der Art der Faserzusätze, der Art der Faserverarbeitung, dem Gehalt an Calciumverbindungen, dem Grad der Wasseraufnahme, der Färbung und dem Gehalt an Zusatzstoffen oder Pigmenten. Alle Papiere zeichnen sich durch einen hohen Anteil an Eisenverbindungen und einen niedrigen pH-Wert ($\text{pH} = 4,1-5,0$) aus. Dies ist eine wichtige Information, da das Vorhandensein einer relativ hohen Anzahl von Eisenionen im Papier in der zweiten Oxidationsstufe Zelluloseabbauprozesse erheblich katalysieren kann. Die Studie ist vorläufig und sollte an einer größeren Gruppe von Standorten fortgesetzt werden. Die Ergebnisse sind jedoch bereits für die Planung von Konservierungsmethoden für das Papier aus Bad Reinerz relevant, wobei die

Besonderheiten der einzelnen historischen Herstellungsperioden berücksichtigt werden müssen.

Stichworte: Geschichte der Papierherstellung, Filigranität, Papierfabrik in Dusz-niki-Zdrój, Papierkonservierung.

Übersetzt von Alexander Alischs

**Weronika Liszewska, Katarzyna Królikowska-Pataraja,
Bogdan Filip Zerek, Kamila Załęska**

Výzkum techniky a technologie výroby vybraných dusznických papírů z let 1630-1850

Souhrn

Předmětem výzkumu bylo šest papírových substrátů pro rukopisy, které byly vyrobeny v dusznické papírně v letech 1630 až 1850. Všechny tyto objekty jsou dnes majetkem Muzea papírenství v Duszniakach-Zdroji. Výzkumné práce provedl na Akademii výtvarných umění ve Varšavě kolektiv z katedry konzervace a restaurace uměleckých děl a byly zaměřeny na sběr dat pro optimální památkovou ochranu dusznických papírů. Výzkumy zahrnovaly stanovení fyzikálních vlastností papírů, popis filigránů, vizuální popis v bílém rozptýleném odraženém světle a v procházejícím světle, pozorování papírů pomocí stereoskopického mikroskopu, zkoušení pH papíru, stanovení složení vláken, stanovení délky vláken, pozorování absorpce vody, kvalitativní zkoušení složek prvků (metodou X-Ray Fluorescence – XRF) a stanovení žlutosti a bělosti ve spektrofotometrickém testu. Byla provedena měření hmotnosti, rozměrů, tloušťky, gramáže a objemové hmotnosti papírů. Byl odhadnut počet a uspořádání konců, žeber, a také byly charakterizovány povrchové vlastnosti a struktura papírů.

Výzkum rozšířil znalosti o filigránech v dusznických papírech a o obecných fyzikálních a chemických vlastnostech těchto papírů. Výsledky výzkumů ukazují výrazné rozdíly ve způsobech výroby papírů v dusznické papírně v jednotlivých historických obdobích. Papíry se liší nejen tloušťkou a dalšími fyzikálními parametry, ale také typem příměsí stopových vláken, charakterem zpracování vláken, obsahem vápenatých sloučenin, stupněm absorpce vody, barevností a obsahem přídavných látek nebo pigmentů. Všechny papíry se vyznačují značnou přítomností sloučenin železa a nízkým pH (pH = 4,1-5,0). Je to důležitá informace, protože přítomnost relativně velkého množství iontů železa ve druhém oxidačním stavu v papíru může významně katalyzovat procesy degradace celulózy. Výzkum je předběžný a měl by pokračovat na větší skupině objektů. Výsledky mají však již nyní význam pro pláno-

vání metod konzervace duszniczkých papírů, s přihlédnutím ke specifičnosti každého historického období výroby.

Klíčová slova: historie papírenství, filigrány, papírna v Dusznikach-Zdroji, konzervace papíru.

Překlad Otmar Robosz

Bibliografia

- Barrett T., *European Papermaking techniques 1300-1800*, w: *Paper through Time: Non-destructive Analysis of 14th-through 19th-Century Papers*. University of Iowa, 2022, <<http://paper.lib.uiowa.edu/european.php.s.10>> [dostęp: 16.11.2022].
- Barrett T. et al., *Analyses of 1,578 Historical Specimens*, w: *Paper through Time: Nondestructive Analysis of 14th-through 19th-Century Papers*. University of Iowa, 2022, <<http://paper.lib.uiowa.edu/1578.php>> [dostęp: 16.11.2022].
- Beckhoff B. et al., *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, Springer, Berlin 2006.
- Bloom J.M., *Papermaking: The Historical Diffusion of an Ancient Technique*, w: H. Jöns, P. Meusburger, M. Heffernan (red.), „Mobilities of Knowledge. Knowledge and Space” 2017, vol. 10, s. 51-66.
- Brückle I., *Aspects of the Use of Alum in Historical Papermaking*, w: S. Fairbrass (red.), *Conference Papers Manchester, 1992*, Londyn 1992, s. 201-206.
- Csefalvayová L. et al., *The Influence of Iron Gall Ink on Paper Ageing*, „Restaurator” 2007, nr 28, s. 129-139.
- Dąbrowski J., Siniarska-Czaplicka J., *Rękodzieło papiernicze*, Warszawa 1991, s. 177.
- Jung H., Sato T., *Comparison between the Color Properties of Whiteness Index and Yellowness Index on the CIELAB*, „Textile Coloration and Finishing” 2013, Vol. 25, No. 4, s. 241-246.
- Kolbe G., *Gelatin in Historical Paper Production and as an Inhibiting Agent of Iron-Gall Ink Corrosion on Paper*, „Restaurator” 2004, Vol. 25, No. 1, s. 26-39.
- Liszewska W., *Raport z badań techniki i technologii wykonania zabytkowych papierów z piarni w Dusznikach-Zdroju*, mps, Warszawa 2022.
- Rams D., Jarminska D., *Włókna papiernicze – historia i identyfikacja*, „Notes Konserwatorski” 1999, nr 2, s. 162-163.
- Szymczyk M. i in., *Monografia młyna papierniczego w Dusznikach-Zdroju*, Duszniki-Zdrój 2018.
- Sobucki W., Jeżewska E., *Wiedza o papierze dla konserwatorów zbiorów*, Warszawa 2015.
- Sroka J., Jutrzenka-Supryn D., *Atlas Silesiae ze zbiorów Pedagogicznej Biblioteki Wojewódzkiej w Opolu – dokument historyczny i dzieło sztuki kartograficznej. Pełna konserwacja i restauracja*, „Notes Konserwatorski” 2012, nr 15, s. 125-135.
- Van Grieken R.E., Markowicz A.A., *Handbook of X-ray Spectrometry: Methods and Techniques*, New York 1993.
- Windyka T., *Filigrany piarni duszniczkiej*, „Zeszyty Muzeum Ziemi Kłodzkiej” 1998, nr 6.

Windyka T., *Wenigbekannte Wasserzeichen der Reinerzer Papiermühle in den Archivalsammlungen des Papiermuseums in Duszniki-Zdrój (ehemals Reinerz)*, „IPH Congressbook” 1994, vol. 10.

Załęska K., *Interpretacyjne pułapki wyników analizy XRF*, w: *Między nauką a sztuką 1. Przestrzeń analityczna konserwacji*, red. J. Kurkowska, Warszawa 2021, s. 141-151.

Normy

ASTM E313-00 Calculation Yellowness Indices from Instrumentally Measured Color Coordinates.

PN-76/P-50125 Produkty przemysłu papierniczego. Metody oznaczania składu włóknistego.

PN-92/P-50116/03 Papier, tektura i masy włókniste. Oznaczanie składu włóknistego, Część 3: Próba wybarwienia odczynnikiem Herzberga.

PN-ISO 11475:2002 – wersja polska Papier i tektura – Oznaczanie białości CIE, D65/10 stopni (światło dzienne zewnętrzne).

ISO 11475:2017 Paper and board – Determination of CIE whiteness, D65/10 degrees (outdoor daylight).