

— Fyzykochemiczne badania
tybetańskiej kolekcji manuskryptów
Drangsong z Mustangu w Nepalu

DOI: 10.36155/NK.23.00002

Agata Szubartowska

a.szubartowska@student.uw.edu.pl

Alicja Święcicka

aa.chibowska@student.uw.edu.pl

Agnieszka Helman-Ważny

a.helman-wazny@uw.edu.pl

ORCID: 0000-0003-1525-767X

Grażyna Zofia Żukowska

zosia@ch.pw.edu.pl

ORCID: 0000-0001-5685-1494

Barbara Wagner

barbog@chem.uw.edu.pl

ORCID: 0000-0002-5398-6438

notes [23_2021](#)
konserwatorski

Summary: Agata Szubartowska, Alicja Święcicka, Agnieszka Helman-Ważny, Grażyna Zofia Żukowska, Barbara Wagner, *A Physicochemical Analysis of the Tibetan Drangsong Manuscript Collection from Mustang, Nepal*

This article presents the results of physico-chemical examination of the Drangsong Royal Manuscript Collection carried out within the project “Protecting the Kingdom with Tibetan Manuscripts: Codicological and Historical Analyses of the Royal Drangsong Collection From Mustang, Nepal”. Manuscripts originating from the Bön Tibetan religious tradition have been carefully studied. The reflectance Transformation Imaging (RTI) method was used, which allowed for preparing very detailed photographic

documentation, and facilitated the collection of data on the methods of making the paper and on its current state of preservation. X-ray fluorescence spectrometry (XRF) allowed for the determination of the major elemental composition of the paper. Based on the results obtained, it was possible to conclude that the manuscripts were characterized by a similar, high content of calcium, but different contents of other elements (Fe, Cu, Sr, Si, Ti, P, K). Further spectral data analysis confirmed the presence of aluminosilicates in the structure of the paper, and the analysis of strontium content allowed for the identification of two groups of the objects in question. The probable source of origin and the nature of the arsenic compound in the sample with a significant amount of this element were explained. Analysis of the fibrous composition of the paper identified the *Daphne* species as the its main component. In some samples, *Stellera* species fibers were also found. The above analyzes are an important step in creating a reference base for further physico-chemical research on paper from the area of Tibet.

— Badania materii zabytkowej w ujęciu interdyscyplinarnej współpracy naukowców reprezentujących różne dziedziny nauki pozwalają na szczegółowe poznawanie stanu zachowania takiej materii i wypracowanie skutecznych sposobów ochrony dziedzictwa kulturowego. Jednym z naukowo-badawczych projektów realizowanych w ramach takiej współpracy jest projekt „Jak ochronić królestwo przy pomocy tybetańskich manuskryptów: Analiza kodykologiczna i historyczna królewskiej kolekcji Drangsong z Mustangu w Nepalu” (Nr 2018/30/M/HS3/00372, finansowany przez Narodowe Centrum Nauki), kierowany przez Agnieszkę Helman-Ważny (Katedra Książki i Historii Mediów, Wydział Dziennikarstwa, Informacji i Bibliologii Uniwersytetu Warszawskiego) oraz Charles’a Ramble (Ecole Pratique des Hautes Etudes w Paryżu).

Celem projektu DRONG (www.mustang.uw.edu.pl) jest przeprowadzenie kodykologicznej i historycznej analizy unikatowej kolekcji manuskryptów będących częścią tybetańskiej tradycji religijnej Bön. Wykonanie fizykochemicznych

badan rękopisów zostało zaplanowane w celu dokonania identyfikacji użytych materiałów. Szczegółowe badania papieru manuskryptów obejmowały identyfikację składu włóknistego. Dodatkowo udokumentowano stan zachowania powierzchni fragmentów rękopisu przy pomocy techniki obrazowania z transformacją polysku i dokonano oceny głównego składu pierwiastkowego wybranych próbek na podstawie wyników badań przeprowadzonych metodą spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej.

Kolekcja Drangsong

Mustang to kraina niegdyś znajdująca się na terytorium Tybetu, obecnie stanowiąca jeden z dystryktów Nepalu. Znajduje się w strefie Dhaulagiri oraz części Gandaki Pradesh, w obszarze Himalajów, na skraju płaskowyżu tybetańskiego. Pomimo trudnego położenia historyczno-politycznego Tybetu, jak i wielu zmian zachodzących w Nepalu, dawne Królestwo Mustang pozostaje jednym z niewielu regionów w obszarze Himalajów, w którym po dziś dzień zachowały się charakterystyczne dla tradycyjnej kultury tybetańskiej: język, wytwarzanie papieru oraz rękopiśmiennictwo, religia (obrzędy i rytuały), a także relacje społeczne. Dlatego Mustang często bywa nazywany „ostatnim bastionem tybetańskiej kultury”.

Królewska kolekcja Drangsong składa się z 2900 kart pochodzących z 280 różnych obiektów. Jest zapisem rytuałów tybetańskiej tradycji religijnej Bön, kulturowanej przez królewskich kapłanów Mustangu. Nazwa kolekcji manuskryptów Drangsong pochodzi od linii kapłanów, w których domu zgromadzone są manuskrypty. Drangsong (*drang srong*) jest tybetańskim określeniem, które tłumaczy słowo *rishi*, czyli mędrzec. Obecnie nie istnieje żadna dokumentacja, która opisywałaby genezę kapłańskiej rodziny, jednak członkowie kolejnych pokoleń występują w literaturze z późniejszego okresu. Opierając się o ustną relację obecnego mieszkańca domu – Wangdü, budynek został zasiedlony w połowie XV wieku. Zgodnie z przekazem, przodkowie linii Drangsong w Lo Monthang to lamowie Bönpo z Jaragang, których to król Agön Zangpo zaprosił do osiedlenia

się w pobliżu pałacu i podjęcia funkcji jego osobistych kapelanów (*bla mchod*). Kolejne pokolenia rodu kapłańskiego podtrzymywały służbę dla rodziny królewskiej, aż do lat pięćdziesiątych XX wieku, kiedy ostatni kapłan, Pema Trinle, zmarł nie pozostawiając męskiego potomka.

Materiał badawczy i metodyka

Charakterystyka próbek

Pośród kolekcji Drangsong wybrano 52 niewielkie, luźne fragmenty papieru z najbardziej zniszczonych kart zidentyfikowanych w obrębie poszczególnych tomów¹. Dla wybranych próbek przeprowadzono analizę głównego składu pierwiastkowego metodą spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej (XRF), zarejestrowano wielomianowe mapy tekstury (RTI/PTM) oraz wykonano analizę składu włóknistego papieru. Trzy wyselekcjonowane fragmenty dodatkowo zbadano metodą spektrometrii mas z plazmą sprzężoną indukcyjną oraz mikropróbkowaniem laserowym (LA-ICP-MS).

Badanie próbek przy pomocy techniki RTI

Technika obrazowania z transformacją połysku RTI (*Reflectance Transformation Imaging*), znana jest również jako wielomianowe mapy tekstury PTM (*Polynomial Texture Mapping*). RTI/PTM wykorzystuje możliwości rejestrowania sekwencji cyfrowych zdjęć nieruchomego obiektu podczas migawkowego, wymuszanego w czasie punktowego oświetlenia. Zmianie ulega położenie źródła światła, które podczas każdej ekspozycji ułożone jest pod innym kątem. Obrazy RTI/PTM tworzone są z odblaskowych wzorów powierzchni – rozjaśnień i cieni, które są stosowane do obliczania normalnych powierzchni – urojonych

¹ Wyniki badań poszczególnych próbek dołączono do katalogu kolekcji manuskryptów z Drangsong zamieszczonych na stronie projektu: Mustang Manuscripts: Documentation and Preservation (http://mustang.uw.edu.pl/?page_id=9926&lang=pl). Szczegółowym badaniom materiałowym zostały poddane następujące manuskrypty: 5, 6, 8, 9, 10, 11, 17, 21, 32, 33, 36, 37, 38, 39, 41, 42, 53, 59, 60, 61, 62, 66, 72, 73, 79, 81, 112, 113, 121, 122, 123, 131, 143, 144, 194, 195, 229, 233, 234, 250, 251, 258.

wektorów prostopadłych do danego punktu, w którym światło dotyka powierzchni obiektu. Dzięki algorytmom obróbki uzyskanych obrazów, odpowiedniemu wyborowi kąta oświetlenia powierzchni badanego obiektu oraz zwiększaniu kontrastu, maskowaniu wyostrzającemu i poprawianiu cieniowania szczegółów, możliwe jest uwidocznienie detali tekstury². Odpowiednie oprogramowanie (*RTIProcessor*) identyfikuje normalne poprzez zestaw obliczeń matematycznych (funkcje modelu, wielomiany czwartego stopnia)³. Każda zakodowana normalna odpowiada danemu punktowi na obiekcie, zatem cały ich zestaw przedstawia pełny i dokładny „opis” jego topografii⁴. Cyfrowa mapa odtwarza piksel po pikselu teksturę powierzchni, jej kolor i właściwości odbłaskowe. Program *RTIViewer* umożliwia poruszanie wirtualnym światłem i pozwala na ekranie zobaczyć światło odbijające się od rzeczywistego obiektu, umożliwia również ujrzenie go w trójwymiarze⁵.

Technika RTI/PTM pozwala na obserwację stopnia zaklejenia powierzchni papieru, poszukiwanie obecności śladów narzędzi używanych do przygotowania powierzchni manuskryptów do pisania, a także rozpoznawanie warstw dekoracji lub tekstu. Obrazowanie z transformacją połysku wykorzystywane

2 G. Palma i in., *Dynamic Shading Enhancement for Reflectance Transformation Imaging*, „Journal on Computing and Cultural Heritage” 2010, Vol. 3, https://www.researchgate.net/publication/220451504_Dynamic_shading_enhancement_for_reflectance_transformation_imaging [dostęp: 14.10.2019].

3 M. Mudge i in., *Reflection Transformation Imaging and Virtual Representations of Coins from the Hospice of the Grand St. Bernard*, „The 6th International Symposium on Virtual Reality, Archaeology and Cultural Heritage, Pisa, Italy” 2005, s. 29–39, <https://dl.acm.org/doi/abs/10.5555/2384344.2384348> [dostęp: 14.10.2019].

4 M. Dellepiane i in., *High Quality PTM Acquisition: Reflection Transformation Imaging for Large Objects*, „The 7th International Symposium on Virtual Reality, Archaeology and Cultural Heritage, Pisa, Italy” 2006, https://www.researchgate.net/publication/220955267_High_Quality_PTMAcquisition_Reflection_Transformation_Imaging_for_Large_Objects [dostęp: 14.10.2019].

5 Cultural Heritage Imaging a nonprofit Corporation – Helping Humanity Save History: <http://culturalheritageimaging.org/Technologies/RTI/>.

było do oceny stopnia wnikania tuszu/atramentu w strukturę papieru, pośrednio dając informację o właściwościach papieru. Technika ta zapewnia również możliwość lepszej obserwacji zmian, jakim uległ zabytek pod wpływem procesów starzenia, śladów zniszczeń powstałych w wyniku użytkowania lub modyfikacji zaistniałych w obiekcie w wyniku przeprowadzonych zabiegów konserwatorskich.

Do stworzenia dokumentacji fotograficznej, składającej się z serii 50 zdjęć dla każdej próbki manuskryptu, wykorzystano aparat fotograficzny Panasonic Lumix DMC-G80 z zamontowanym obiektywem Olympus M. Zuika Digital ED 60 mm f./2.8 Macro. Aparat wraz z obiektywem został podłączony za pomocą pierścienia odwrotnego mocowania do oświetlacza multispektralnego w postaci czaszy. Oświetlacz multispektralny posiada dwa tryby pracy: RTI oraz PHOT, co pozwala na rejestrację obrazów w zakresie długości fal światła widzialnego (465, 520, 638 nm), UV (375 nm) i IR (840, 930 nm) oraz w szerokopasmowym świetle białym. Dokumentację fotograficzną stworzono w trybie RTI, w świetle widzialnym, ustawiając odstęp między zdjęciami na 1500 ms. Czas rejestracji serii 50 zdjęć wynosił około 1 minuty.

Badanie próbek metodą XRF

Metoda XRF jest jedną z najczęściej stosowanych metod w badaniach zabytków. Jej popularność wynika z ogólnie przyjętej akceptacji dla stosowania metod nieinwazyjnych, a dodatkową zaletą jest krótki czas rejestrowania widm oraz dostępność układów przenośnych, umożliwiających przebadanie obiektów bez konieczności ich transportowania do laboratorium.

Podczas pomiarów XRF rejestrowane są efekty wywołane w atomach i polegające na wymuszonych przejściach elektronów pomiędzy wewnętrznymi poziomami energetycznymi. Padające pierwotne promieniowanie rentgenowskie powoduje wybite elektronów z powłok znajdujących się najbliższej jądra atomowego. Puste miejsce po wybitym elektronie zostaje wypełnione przez elektron z wyższego poziomu energetycznego, a nadmiar energii w trakcie przejścia emitowany jest jako foton promieniowania rentgenowskiego – jest to zjawisko

fluorescencji rentgenowskiej⁶. Każdy z pierwiastków w trakcie wzbudzenia może emitować promieniowanie charakterystyczne w postaci sygnałów składających się z serii linii nazywanych kolejnymi literami alfabetu: K, L, M. Stosując spektrometr z dyspersją energii, analizy jakościowej dokonuje się na podstawie określenia umiejscowienia pików przy odpowiednich wartościach energii. Względne porównanie intensywności zarejestrowanych sygnałów pozwala na szacowanie zmienności składu pierwiastkowego analizowanych próbek⁷.

Podczas realizacji projektu wykorzystano przenośny spektrometr fluorescencji rentgenowskiej XRF Tracer III-SD firmy Bruker, pozwalający na wykrywanie pierwiastków od Mg do Pt. Źródłem wzbudzania jest lampa rentgenowska z anodą Rh (max wartość napięcia = 45 kV, robocze natężenie prądu od 2 do 25 μ A). Spektrometr wyposażony jest w krzemowy detektor dryfowy 10 mm² XFlash[®] SDD z chłodzeniem termoelektrycznym, pozwalający na uzyskanie rozdzielczości 145 eV dla 100,000 cps. Wszystkie pomiary przeprowadzono stosując napięcie robocze: 45 kV; natężenie prądu wiązki: 23,10 μ A; czas rejestracji widma: 60 s. Stosowano również dodatkowy system pompy próżniowej o pracy ciągłej, który utrzymywał stałe ciśnienie na poziomie < 2 Torr, pozwalając na uzyskanie wzrostu czułości pomiarów dla lekkich pierwiastków.

Badanie składu włóknistego papieru

Papier jest materiałem wytworzonym poprzez spłśnienie na sicie mas włóknistych pozyskanych z wodnej zawiesiny włókien roślinnych, poddanych uprzednio obróbce mechanicznej. Surowce, z których wykonuje się dany rodzaj papieru, określają jego charakter. Identyfikacja włókien ma duże znaczenie dla

6 A. Cygański, *Metody spektroskopowe w chemii analitycznej*, Wydawnictwo WNT, Warszawa 1993.

7 G. Stankiewicz, W. Stankiewicz, *Rentgenowska spektrometria fluorescencyjna*, [w:] *Metody analitycznej spektrometrii atomowej. Teoria i praktyka*, wyd. MALAMUT, Warszawa 2010; M. Mantler, M. Schreiner, *X-ray analysis of objects of art and archaeology*, „Journal of Radio-analytical and Nuclear Chemistry” 2001, Vol. 247, No. 3, s. 635–644.

wszelkich badań nad papierem i może dostarczyć cennych informacji na temat rzemiosła oraz historii manuskryptów⁸.

Analiza składu włóknistego jest metodą niszczącą, gdyż wymaga odpowiedniego przygotowania próbek. W przypadku papierów wykonanych z więcej niż jednego surowca pomocne jest również wybarwienie włókien odpowiednim odczynnikiem⁹. Obserwacje budowy morfologicznej włókien prowadzi się pod mikroskopem optycznym, w świetle przechodzącym spolaryzowanym. Oznaczenia mogą mieć charakter jakościowy, polegający na określeniu rodzaju występujących włókien w badanym obiekcie, oraz ilościowy (po dokonaniu analizy jakościowej), dostarczający informacji o ich procentowym udziale¹⁰. Rozmiary próbki poddawanej badaniom zazwyczaj są niewielkie – w szczególnych przypadkach wystarczy nawet kilka włókien.

Miarodajna analiza składu włóknistego wymaga właściwego przygotowania preparatu mikroskopowego. Do identyfikowania włókien można stosować różne odczynniki¹¹, które wybarwiają włókna na określony kolor zależnie od zawartości celulozy, hemicelulozy i ligniny oraz uwidaczniają ich budowę morfologiczną. Do właściwej identyfikacji niezbędna jest obserwacja budowy morfologicznej i porównanie do odpowiednich atlasów lub zidentyfikowanych jednoznacznie próbek wzorcowych¹². Włókna tego samego gatunku roślin w materiale zabytkowym często różnią się od włókien, które posłużyły do przygotowania wzorcowych opisów w atlasach (na skutek metodyki prepa-

8 W. Sobucki, E. Jeżewska, *Wiedza o papierze dla konserwatorów zbiorów*, Biblioteka Narodowa, Warszawa 2015.

9 A. Helman-Ważny, *Asian Paper in Works of Art: A Comparative Fiber Analysis*, „Hand Papermaking” 2006, Vol. 21.

10 Tamże.

11 Tamże.

12 Ilvessalo-Pfäffli, Marja-Sisko, *Fibre Atlas: Identification of Papermaking Fibres*, Springer, Berlin 1995; J. Wang, *Papermaking raw materials of China: an atlas of micrographs and the characteristics of fibres* (中国造纸原料纤维特性及显微图谱), China Light Industry Press (in Chinese), Beijing 1999.

racyjnej). Papiery historyczne rzadko zawierają włókna w całości. Najczęściej pojawiają się w ich strukturze zmiany wywołane wcześniejszą obróbką mechaniczną oraz degradacją wynikającą z upływu czasu (zmiany wizualne). Porównując materiał historyczny i materiał wzorcowy należy uwzględnić możliwe różnice długości pojawiające się pomiędzy fragmentami włókien zabytkowych i ich odpowiedników w pierwotnym materiale roślinnym. W trakcie prowadzonych obserwacji najczęściej długość i szerokość nie są mierzone, natomiast identyfikację wspiera wyznaczenie innych cech charakterystycznych, takich jak:

- regularność (lub jej brak) budowy włókien,
- barwa jaką włókna przyjmują w odczynnikach,
- kształt włókna i jego giętkość (ważna jest tutaj obserwacja całości włókna, a nie jedynie jego fragmentów),
- stosunek szerokości lumenu do ścian komórkowych włókien,
- charakterystyczne poprzeczne oznaczenia (ang. *cross-markings, dislocations*),
- kształt naturalnych zakończeń włókien¹³.

Próbki włókien zostały przygotowane do analizy poprzez wygotowanie w destylowanej wodzie przez 20 minut, co pozwoliło na pozbycie się substancji zaklejających i dokładniejsze obserwacje budowy morfologicznej włókien. Po wyjęciu z kąpieli, próbki zostały wysuszone w warunkach zapewniających brak kontaktu z innym materiałem zawierającym obce włókna. Dla każdej próbki sporządzono dwa preparaty: preparat stały w balsamie kanadyjskim oraz preparat nietrwały do analizy z odczynnikiem Herzberga.

W celu uzyskania preparatu stałego wygotowaną próbkę umieszczono na szkiełku mikroskopowym, następnie dodano do niej kilka kropli wody i precyzyjnie rozwłókniono przy pomocy igieł preparacyjnych. Następnie przykryto szkiełkiem nakrywkowym i sprawdzono pod mikroskopem czy stan rozwłóknienia i rozprowadzenia jest wystarczający. Przygotowane preparaty pozostawiano

¹³ T.-H. Tsien, *Paper and Printing*, [w:] *Sciences and Civilization in China*, ed. J. Needham, Vol. 5: *Chemistry and Chemical Technology*, Cambridge University Press, Cambridge 1985.

na minimum 7 dni do wyschnięcia. Kolejnym etapem było odchylenie szkiełka nakrywkowego i nałożenie kropli balsamu kanadyjskiego. Ponownie umieszczono szkiełko nakrywkowe, usuwając wszystkie pęcherzyki powietrza, i odstawiono preparat na 7 dni pod obciążeniem.

Preparat z odczynnikiem Herzberga przygotowywano zawsze bezpośrednio przed analizą. Najpierw na szkiełko mikroskopowe nanoszono wygotowaną uprzednio próbkę i dodawano kroplę odczynnika Herzberga. Próbkę starannie rozwłókniano i delikatnie nakładano szkiełko nakrywkowe, tak aby nie powstały pęcherzyki powietrza. Tak przygotowany preparat dokładnie obserwowano pod mikroskopem, dokumentując różne cechy morfologiczne włókien i powtarzając obserwacje dla preparatu z balsamem kanadyjskim tej samej próbki. Do badań wykorzystano mikroskop Olympus BX53 do pracy w jasnym polu i polaryzacji z kamerą cyfrową Olympus UC30 zintegrowaną z oprogramowaniem do analizy obrazu STREAM 2.4 PRO.

Wyniki badań i dyskusja

Badanie powierzchni papieru przy pomocy techniki RTI

Przykładowe zastosowanie techniki RTI/PTM do obrazowania zabytków rękopiśmiennych zilustrowane zostało zdjęciami próbki 9 f.1. Fotografia 1A przedstawia efekt zastosowania trybu *Specular Enhancement* do uwidocznienia tekstury napisów, natomiast fotografia 1B efekt zastosowania trybu *Static Multi Light* do uwidocznienia włókien papieru. Tryb przekształcania obrazu *Specular Enhancement*, poprzez operowanie zmiennymi parametrami pracy – rozpraszaniem koloru (*Diffuse color*), wyglądem odbić lustrzanych (*Specularity*) i wielkością rozjaśnień (*Highlight size*), poprawił postrzeganie kształtu powierzchni próbki, podkreślając fakturę papieru, a przede wszystkim teksturę znajdującego się na nim napisu. Dzięki zastosowaniu trybu *Static Multi Light* – który nie pozwala na interaktywną zmianę kierunku źródła światła, odtwarzając bieżący widok obiektu – uzyskano statyczny obraz, o wysokim kontraście i odpowiednim doświetleniu, uwydatniając tym samym widoczność papierowych włókien.

A)



B)



Fot. 1.

Zdjęcia ilustrujące teksturę próbek w różnych trybach programu RTI Viewer. Fot. – autorki

Szczegółowym badaniom tekstury zostały poddane 52 niewielkie fragmenty papieru¹⁴ z manuskryptów Drangsong wymienionych w przypisie 1. Przeprowadzone badania pozwoliły na opracowanie metod dokumentacji z wykorzystaniem techniki RTI/PTM. Niestety na niniejszym etapie nie było możliwe jej zastosowanie *in situ* na całej powierzchni kart, co ograniczyło możliwość zbadania śladów narzędzi lub innych cech struktury, możliwych do zaobserwowania jedynie na większej powierzchni.

Badania składu pierwiastkowego papieru metodą fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej

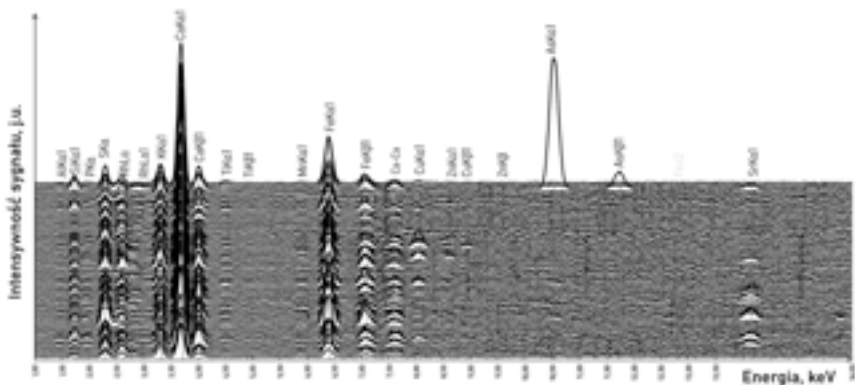
Przebadane próbki są podobne do siebie pod względem zawartości Si, S, K, Ca i Fe (rys. 1), w większości z nich zaobserwowano również sygnały Al, P, Ti, Mn, Zn i Sr o bardzo zróżnicowanej intensywności. Na pierwszy rzut oka widać natomiast, że widmo zarejestrowane dla jednej z próbek (oznaczonej jako 258a f.2)

¹⁴ Próbki skatalogowano według następującej konwencji – na początku podając numer manuskryptu, a następnie numer karty (folio), na przykład 5 f.1. Pełna dokumentacja fotograficzna badanych obiektów w postaci wysokorozdzielczych zdjęć – migawek wykonanych dla wyselekcjonowanych próbek tybetańskich manuskryptów z kolekcji Drangsong – znajduje się na stronie internetowej projektu: www.mustang.uw.edu.pl.

charakteryzuje się wyjątkowo wysokimi sygnałami AsK_{α1} i AsK_{β1} i wyróżnia ten fragment spośród wszystkich przebadanych.

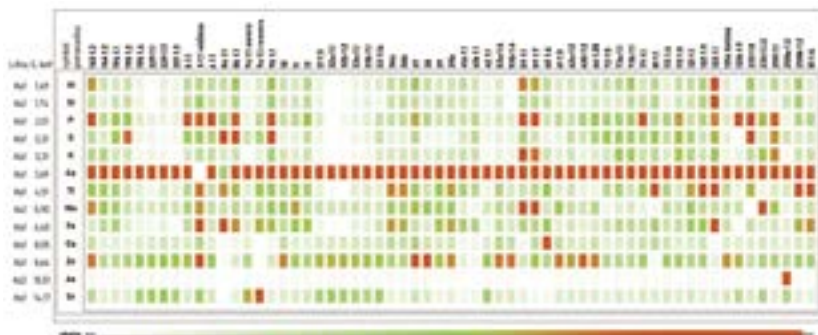
Na podstawie zarejestrowanych widm XRF (rys. 1) dokonano wyboru 13 pierwiastków: Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, As i Sr charakteryzujących badany zbiór obiektów. Zastosowanie różnych sposobów wizualizacji danych pozwala na płynne oglądanie relacji zachodzących pomiędzy intensywnościami poszczególnych pierwiastków i pokazanie ich względnych zawartości w przebadanych próbkach (rys. 2). Intensywności przeliczone zostały dla każdego pierwiastka osobno względem najwyższego zarejestrowanego sygnału danej serii dla wszystkich próbek. Ich zróżnicowana zawartość widoczna jest dzięki zastosowaniu skali kolorystycznej zmieniającej się liniowo w układzie trzech kolorów: - BIAŁY: najniższy sygnał serii; - ZIELONY: sygnały na poziomie 50% najwyższej intensywności zarejestrowanej dla danego pierwiastka; - CZERWONY: sygnały na poziomie 90% i ponad tę wartość przeliczoną względem najwyższej intensywności dla danego pierwiastka.

Rysunek 2 zawiera kilka istotnych informacji, które pozwalają na odczytanie zawartych w nim danych: kolumny podpisane zostały nagłówkami, które odnoszą się do poszczególnych numerów próbek. Z kolei wiersze zawierają odniesienia do pierwiastków oznaczonych symbolami chemicznymi i dla każdego



Rys. 1.
Wykres przedstawiający wszystkie zarejestrowane widma XRF. Rys. – autorki

A)



B)



Rys. 2.

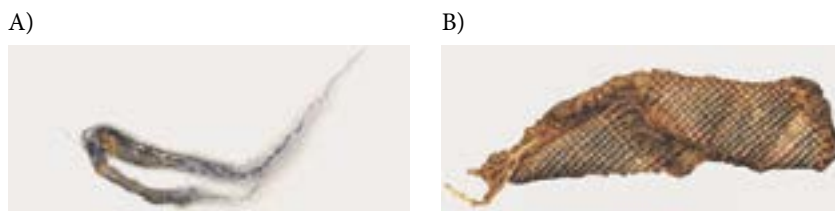
Zestawienie względnych intensywności zarejestrowanych sygnałów dla wybranych 13 pierwiastków: Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, As i Sr. (A) dla całego zespołu próbek kolekcji oraz (B) po usunięciu ze zbioru porównywanych obiektów dwóch próbek oznaczonych jako: 5 f.1 włókno i 8a f.1. oraz sygnału As dla próbki 258a f.2. Rys. – autorki

pierwiastka podane zostało także położenie sygnału (E, keV) uwzględnionego na prezentowanym wykresie. Jest to wykres stworzony w programie Excel, jako efekt wymuszenia względnego formatowania komórek zawierających obliczone wartości średnich intensywności dla trzech odczytów widma w sąsiedztwie maksimum danego piksu. Taki prosty zabieg pozwala zauważyć, że intensywność sygnału dla przejścia Ca-K α 1 w większości próbek jest porównywalna, natomiast wyjątek stanowią dwie próbki – 5 f.1 włókno oraz 8a f.1. Oczywiście jest

także (rys. 2A), że wspomniana wcześniej wysoka zawartość arsenu (As-Ka2) wyróżnia próbkę 258a f.2. Wybiórcze usunięcie wyników otrzymanych dla tych próbek (rys. 2B) automatycznie zmienia skalowanie zakresów kolorystycznych, przybliżając dalsze szczegóły porównania składu pierwiastkowego pomiędzy przebadanymi fragmentami rękopisów.

Próbki – 5 f.1 włókno oraz 8a f.1 są fragmentami włókien prawdopodobnie pochodzącymi z szycia – łączenia kart woluminów i fragmentu tekstylnej okładki (fot. 2). Ich widma XRF zawierały sygnały Fe-Ka1 o najwyższej intensywności. Zostały opisane tutaj, gdyż w kontekście badań nad tybetańskimi książkami zasługują na szczególną uwagę. Najbardziej typowym formatem ksiąg jest pecha (*dpe cha*), składająca się z prostokątnych, luźnych, niezwiązanych arkuszy papieru. Jej pierwowzorem była forma indyjskich manuskryptów buddyjskich spisywanych na liściach palmowych¹⁵.

Rysunek 2B pokazuje dane po usunięciu wyników uzyskanych dla włókien widocznych na fotografii 2 i jednego, nieproporcjonalnie wysokiego, sygnału arsenu zarejestrowanego dla próbki 258a f.2. Taki kolejny prosty zabieg pozwala na obserwację jednorodności składu pierwiastkowego dla pozostałych fragmentów kart manuskryptów. Na prezentowanych wykresach (rys. 2 A-B) widoczna jest jedynie zmiana relacji zawartości wapnia (Ca) wynikająca z usunięcia dwóch



Fot. 2.

Zdjęcia próbek: A) włókna – 5 f.1 włókno oraz B) fragmentu tekstylnej okładki – 8a f.1. Fot. – autorki

¹⁵ A. Helman-Ważny, *Tybetańskie manuskrypty tradycji Bön w Nepalu na przykładzie kolekcji z jaskiń Mardzong w Górnym Mustangu*, „Z Badań nad Książką i Księgozbiorami Historycznymi” 2018, T. 12, s. 21–38.

próbek o odmiennej charakterystyce. Pozostałe relacje nie uległy zmianie, gdy w grupie porównywanej pozostały jedynie próbki papieru rękopisu (rys. 2B). Tusze, które wykorzystywano do pisania tybetańskich ksiąg i dokumentów, były wytwarzane na podstawie różnorodnych przepisów, opisy sposobów ich przygotowywania oraz stosowanych surowców można odnaleźć w literaturze¹⁶. Tybetański czarny tusz (*snag tsha*) jest najczęściej otrzymywany z sadzy, uzyskiwanej ze spalonych sosen (*merang* lub *thangshing*, *Pinus wallichiana*), wymieszanej z klejem zwierzęcym¹⁷. Dodatek innych składników (takich jak: cukier, laka, pieprz czy kakola) może powodować zmianę koloru lub właściwości tuszu¹⁸.

Napisy znajdujące się na fragmentach częściowo zapisanych jednostronnie wykonano tuszem sporządzonym na bazie sadzy – co udało się potwierdzić metodą spektroskopii Ramanowskiej. Obecność sygnału fosforu (P) mogłaby zostać uznana wówczas za potwierdzenie zastosowania kleju zwierzęcego jako spoiwa.

Spśród fragmentów zapisanych wyróżnia się wspomniana próbka 258 f.2 o wysokiej zawartości arsenu. W obszarze Himalajów i Tybecie uważano, że pokrycie aury pigmentem (As_2S_3) powierzchni papieru lub też brzegów księgi chroni manuskrypty przed niszczącym działaniem insektów¹⁹. Ponadto, substancja ta nadaje papierowi charakterystyczny żółty kolor.

¹⁶ Ch. Cüppers, *On the manufacture of ink*, „Ancient Nepal” 1989, No. 113, s. 8–9.

¹⁷ P. Ricciardi and A. Pallipurath, *Colours*, [w:] M. Elliott, H. Diemberger, M. Clemente (ed.), *Buddha's Word The Life of Books in Tibet and Beyond*, Museum of Archaeology and Anthropology University of Cambridge, Cambridge, UK 2014, s. 105.

¹⁸ Tamże.

¹⁹ Aury pigment to związek arsenu i siarki (od łacińskiego terminu: *Auripigmentum*), przypominający swoim intensywnym zabarwieniem złoto. Z mineralogicznego punktu widzenia aury pigment stanowi żółty trisiarczki diarsenu o wzorze chemicznym As_2S_3 . Był on już znany w Chinach od II wieku p.n.e. i powszechnie stosowany w malarstwie, jak również wykorzystywany przy produkcji ksiąg rękopiśmiennych jako środek odstraszający owady i podnoszący trwałość papieru. Autorki dziękują recenzentom za zwrócenie uwagi na informacje o zastosowaniu aury pigmentu w Chinach, m.in. zamieszczone w chińskiej rozprawie, datowanej na

A)



B)



Fot. 3.

Zdjęcia ilustrujące próbki częściowo zapisane jednostronnie – A) obiekt 9 f.1, B) obiekt 258 f.2.

Fot. – autorki

W tybetańskich manuskryptach niekiedy wykorzystywano związki mineralne do sporządzania warstwy podłoża pod tekst. Papier gruntowano i polerowano kamieniem w celu zmniejszenia właściwości absorpcyjnych oraz uzyskania pożądanej twardości i połysku, a także jasnej i gładkiej powierzchni podłoża²⁰. Tradycyjnie do procesu polerowania wykorzystywano kamień półszlachetny, częściej wyłowiony z dna rzeki lub muszlę. Do gruntowania stosowano klej zwierzęcy – aby umożliwić pisanie ostro zakończonym narzędziem²¹ – lub skrobię uzyskaną z mąki jęczmiennej bądź pszennej w postaci odstanej w wodzie tsampa (*rtsam pa*), nakładanej powierzchniowo lub dodawanej do włókien zmieszanych z wodą – aby zmniejszyć ich splątanie²².

Spektroskopia FTIR pozwoliła na wykrycie obecności związku o długim łańcuchu alifatycznym, skrobi i węgla wapnia, tworzących powłokę na powierzchni

V wiek Qimin yaoshu 齐民要术 (ang. *Essential Methods of the Common People*) autorstwa Jia Sixie. Dalsze informacje o przygotowaniu papieru do pisania przy użyciu m.in. aury pigmentu w Tybecie można znaleźć tutaj: A. Helman-Ważny, *The Archeology of Tibetan Books*, „Brill's Tibetan Studies Library” 2014.

²⁰ Tamże.

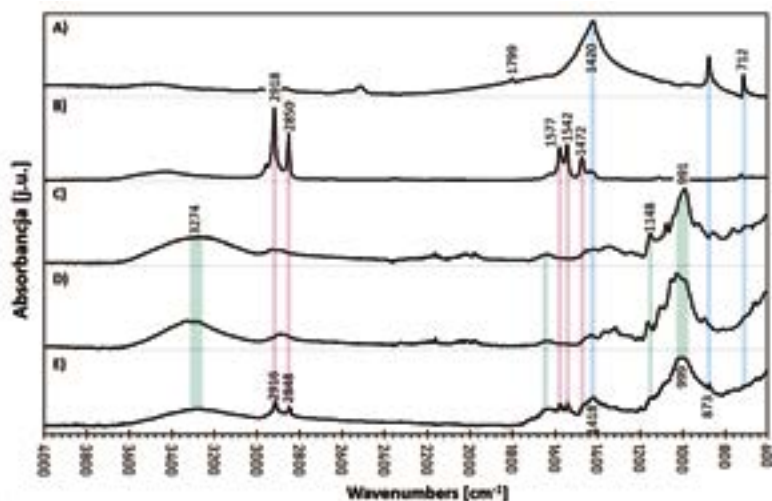
²¹ Tamże.

²² Tamże.

papieru. Porównanie widm FTIR zarejestrowanych w trakcie badania powierzchni rękopisu oraz wzorców przedstawiono na rysunku 3. Charakterystyczne dla anionu węglańca pasma przy 1418, 873 i 712 cm^{-1} wskazują na obecność węglańca wapnia, natomiast pasma ~ 925 , 1076 i 1168 cm^{-1} potwierdzają obecność skrobi.

Układ pasm w zakresie drgań rozciągających CH wskazuje na obecność związków organicznych o dłuższym łańcuchu, natomiast dwa pasma o maksimach przy 1577 i 1539 cm^{-1} są charakterystyczne dla soli kwasów karboksylowych. Prawdopodobnie zastosowano jako dodatek sól wyższego nasyconego kwasu tłuszczowego.

Związki mineralne używane były także jako wypełniacze papieru. Wśród spotykanych mineralnych wypełniaczy można wymienić glinokrzemiany²³, którym nadawano odpowiedni stopień rozdrobnienia, a ich niewielka rozpuszczalność w wodzie, bierność chemiczna oraz jasne zabarwienie stanowiły

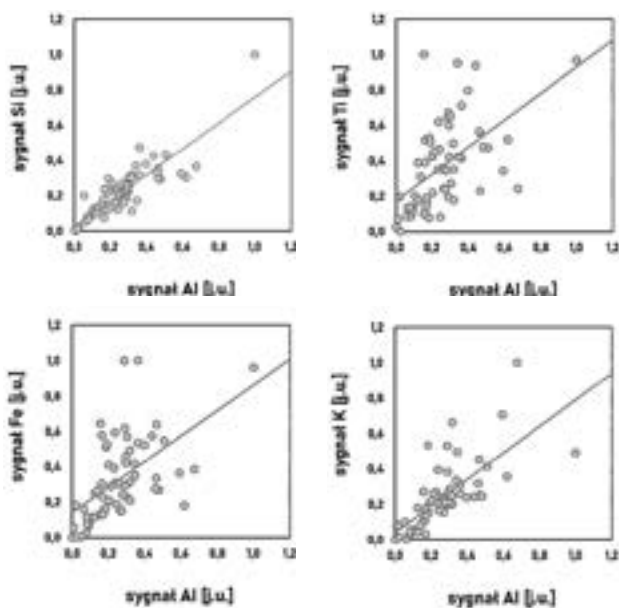


Rys. 3.

Widma FTIR: wzorców A) węglańca wapnia, B) stearynianu wapnia, C) skrobi oraz D) celulozy i E) próbki rękopisu 258.F2. Rys. – autorki

²³ W. Sobucki, E. Jeżewska, *Wiedza o papierze dla konserwatorów zbiorów*, Biblioteka Narodowa, Warszawa 2015.

dotatkowe zalety. Przykładem takiego często stosowanego wypełniacza jest kaolin ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) – minerał pochodzący ze złóż naturalnych, zawierający znaczne domieszki związków żelaza²⁴. W sieci krystalicznej glinokrzemianów mogą znaleźć się również takie pierwiastki jak: Na, K, Ti, P, Si, Mn, Li, Ni, Zn czy Zr²⁵. Minerale ilaste, czyli minerale zbudowane między innymi z uwodnionych glinokrzemianów glinu (oraz magnezu i żelaza) mogą wchodzić w skład skał osadowych, do których zaliczana jest także kreda (CaCO_3) zidentyfikowana w badanych fragmentach rękopisów. Współwystępowanie glinu (I-Al) z innymi pierwiastkami (Si, Fe, Ti, K...) w zbiorze próbek niezapisanych zostało udokumentowane na kolejnych wykresach (rys. 4), wskazując na wysokie prawdopodobieństwo obecności glinokrzemianów w badanych próbkach papieru tybetańskiego.



Rys. 4
Wykresy ilustrujące
współwystępowanie
(A) Al i Si, (B) Al
i Fe, (C) Al i Ti, (D)
Al i K w zbiorze
próbek dwustronnie
niezapisanych.
Rys. – autorki

²⁴ Tamże.

²⁵ Strona internetowa: <https://www.pgi.gov.pl/muzeum/kopalnia-wiedzy-1/10596-krzemiany.html>.

Związki mineralne stosowano w celu uszlachetnienia warstwy podłoża pod tekst lub jako wypełniacze papieru dodawane na etapie formowania masy papierniczej²⁶. Jako izomorficzna domieszka glinokrzemianów, najczęściej skaleniu, może pojawiać się stront²⁷. Zawartość Sr była zauważalna nawet w tych próbkach, które charakteryzowały się stosunkowo niewielką zawartością tego pierwiastka. Przykładem jednego z manuskryptów, w których warstwa gruntu jest wyraźnie widoczna w centralnej części karty, może być obiekt oznaczony numerem 229, przedstawiony na poniższej fotografii (fot. 4).



Fot. 4.

Obiekt 229 – przykład manuskryptu z królewskiej kolekcji Drangsong, na którym widoczna jest warstwa białego gruntu, umieszczonego pod tekstem. Fot. – autorki

²⁶ Nie udało nam się ostatecznie ustalić, czy związki mineralne były używane jedynie jako grunt do uszlachetnienia i wyrównania powierzchni papieru przed jej zapisaniem, czy także jako wypełniacze dodawane na etapie formowania masy papierniczej w środowisku wodnym. Fakt, że badania wskazują na obecność glinokrzemianów lub kredy także w manuskryptach, gdzie obecność gruntu nie jest widoczna, może sugerować, że związki te mogą znajdować się również w strukturze papieru, a nie jedynie na jego powierzchni. Także w trakcie wywiadów prowadzonych przez A. Helman-Ważny w 2013 roku w Tybecie (wioska Karki w rejonie Tingri), Tenzin Wangmo z rodziny papierników opowiedziała, że dorzuca do masy papierniczej białą substancję mineralną pozyskiwaną z dna pobliskiego jeziora. Nie wiemy jednak, czy był to jednostkowy przypadek, czy lokalna tradycja, której niestety nikt więcej nie był w stanie potwierdzić.

²⁷ Strona internetowa: <https://www.pgi.gov.pl/muzeum/kopalnia-wiedzy-1/10596-krzemiany.html>.

Badania składu włóknistego

W analizowanych próbkach stwierdzono najpowszechniejsze występowanie włókien rodzaju *Daphne* oraz *Stellera chamaejasme*, dlatego w tabeli 1 przedstawione zostały główne cechy morfologiczne pozwalające na skuteczne rozróżnienie właśnie tych gatunków. Mimo iż wiele cech, które zazwyczaj pozwalają na identyfikację włókien, w wypadku tych gatunków jest podobnych, różnicujące pozostają kształt i giętkość włókien, a także szerokość lumenu w stosunku do ścian komórkowych włókien.

Tabela 1.²⁸

Nazwa	<i>Stellera chamaejasme</i>	<i>Daphne</i>
Kształt włókna	wiotkie	szytywne
Kolor (Herzberg)	szaroniebieski	szaroniebieski
Lumen	nieregularny, szeroki	nieregularny, wąski z rozszerzeniami
Ściany komórkowe	wąskie, nieregularne	przeważają grubsze
Kształt zakończenia włókien	zaokrąglone, z częstymi rozwidleniami i nieregularnościami	zaokrąglone z rozwidleniami i nieregularnościami
Oznaczenia poprzeczne	występują	występują
Długość włókien	0,5–4 mm	1,5–5 mm
Szerokość włókien	4–20 μm	7–30 μm
Inne	Liczne zgrubienia, zrogowacenia i rozgałęzienia	Liczne zgrubienia, zrogowacenia i rozgałęzienia

Wyniki analiz składu włóknistego pozwoliły na wyodrębnienie dwóch grup papieru. Wszystkie próbki zawierały głównie włókna rodzaju *Daphne* (nie było możliwe ustalenie konkretnego gatunku), przy czym w większości obiektów nie zidentyfikowano domieszek innych roślin. W drugiej grupie obiektów

²⁸ Strona internetowa: www.khartasia-crcc.mnhn.fr [dostęp: 28.12.2020].

potwierdzono obecność nie tylko *Daphne*, ale również *Stellera*. W kilku próbkach znalazły się też pojedyncze inne włókna wymagające dalszej identyfikacji.

Potwierdzono, że Tybetańczycy produkowali papier z włókien grupy roślin z rodziny wawrzynkowatych (Thymelaeaceae) przynajmniej od IX wieku. Przede wszystkim stosowano włókna kilku gatunków *Daphne*, występujących powszechnie w dolinach Himalajów (poniżej 3600 m n.p.m.). Rośliną, którą wykorzystywano do tych samych celów na terenach położonych wyżej, były korzenie rośliny *Stellera chamaejasme*. Najstarsze manuskrypty, w których zidentyfikowano włókna gatunku *Stellera*, są datowane na X wiek²⁹. Po XV wieku przy produkcji papieru często mieszano oba te gatunki roślin ze względu na lepsze właściwości papieru, który powstawał. Było to związane z rozwojem drukarstwa³⁰. W stosowanych odczynnikach włókna tych dwóch roślin barwią się na ten sam kolor, powodując, że ich rozróżnienie jest problematyczne, choć – co należy podkreślić – nie niemożliwe. Szereg specyficznych cech, takich jak stosunek szerokości lumenu do ścianek włókna i giętkość włókien, pozwala poprawnie je zidentyfikować. Spośród włókien roślin należących do rodziny wawrzynkowatych najtrudniejsze wydaje się rozróżnienie rodzajów *Daphne*, *Edgeworthia* i *Wikstroemia*.

Podsumowanie

Przedstawione powyżej badania wskazują na wyjątkowy charakter królewskiej kolekcji Drangsong. Potwierdzono możliwość zdobycia szczegółowych danych na temat badanych próbek przy zastosowaniu różnych technik badawczych, wliczając stosunkowo jeszcze mało popularną metodę obrazowania z transformacją połysku (RTI) – wielomianowych map tekstury. Możliwości tej techniki

29 A. Helman-Ważny, *Overview of Tibetan Paper and Papermaking. History, Raw Materials, Techniques and Fibre Analysis*, [w:] *Tibetan Manuscript and Xylograph Traditions. The Written Word and Its Media within the Tibetan Culture Sphere*, red. O. Almogi, Hamburg 2016, s. 180.

30 Tamże.

pozwalają na przeprowadzenie bardzo szczegółowej dokumentacji fotograficznej, ułatwiając gromadzenie danych na temat sposobów wytwarzania papieru oraz jego aktualnego stanu zachowania. Spektrometria fluorescencji rentgenowskiej (XRF) należy obecnie do grupy metod instrumentalnych o dużej popularności ze względu na swój uniwersalny charakter i możliwość prowadzenia badań *in situ*. W opisanych badaniach pozwoliła na stosunkowo szybkie, nieinwazyjne wyznaczenie głównego składu pierwiastkowego papieru. Okazało się, że wszystkie obiekty papierowe z królewskiej kolekcji Drangsong charakteryzują się podobną, wysoką zawartością wapnia, ale zróżnicowanymi zawartościami pozostałych pierwiastków (Fe, Cu, Sr, Si, Ti, P, K). Najprawdopodobniej jako wypełniacz papieru stosowano glinokrzemiany. Interesujące i warte dalszych badań wydaje się wyodrębnienie dwóch grup obiektów ze względu na zawartość strontu, a także wyjaśnienie źródła pochodzenia oraz natury związku arsenu w próbce wyróżniającej się znaczną zawartością tego pierwiastka. Analiza składu włóknistego papieru pozwoliła na zidentyfikowanie gatunku *Daphne* jako głównego składnika papieru. W części próbek zaobserwowano również włókna gatunku *Stellera*.

Powyższe analizy są istotnym krokiem w tworzeniu bazy referencyjnej do dalszych badań fizykochemicznych papieru z obszarów Tybetu. W dalszej części projektu analizowane będą użyte pigmenty oraz tusze, a także porównanie analizy kodykologicznej z opisaną w powyższym artykule analizą fizykochemiczną. Wszystkie wyniki przeprowadzonych badań oraz szczegółowe informacje na temat królewskiej kolekcji Drangsong znajdują się na stronie internetowej projektu: www.mustang.uw.edu.pl.

Bibliografia

- Cultural Heritage Imaging a non-profit Corporation – Helping Humanity Save History:
<http://culturalheritageimaging.org/Technologies/RTI/>.
- Cüppers, Ch., *On the manufacture of ink*, „Ancient Nepal” 1989, No. 113, s. 8–9.
- Cygański A., *Metody spektroskopowe w chemii analitycznej*, Wydawnictwo WNT, Warszawa 1993.
- Dellepiane M., Corsini M., Callieri M., Scopigno R., *High Quality PTM Acquisition: Reflection Transformation Imaging for Large Objects*, „The 7th International Symposium on Virtual Reality, Archaeology and Cultural Heritage, Pisa, Italy” 2006, https://www.researchgate.net/publication/220955267_High_Quality_PTMAcquisition_Reflection_Transformation_Imaging_for_Large_Objects [dostęp 14.10.2019].
- Helman-Ważny A., *Asian Paper in Works of Art: A Comparative Fiber Analysis*, „Hand Papermaking” 2006, Vol. 21.
- Helman-Ważny A., *The Archaeology of Tibetan Books*, „Brill’s Tibetan Studies Library” 2014.
- Helman-Ważny A., *Overview of Tibetan Paper and Papermaking. History, Raw Materials, Techniques and Fibre Analysis*, [w:] *Tibetan Manuscript and Xylograph Traditions. The Written Word and Its Media within the Tibetan Culture Sphere*, red. O. Almogi, Hamburg 2016, s. 171–196.
- Helman-Ważny A., *Tybetańskie manuskrypty tradycji Bön w Nepalu na przykładzie kolekcji z jaskiń Mardzong w Górnym Mustangu*, „Z Badań nad Książką i Księgozbiorami Historycznymi” 2018, T. 12, s. 21–38.
- Ilvessalo-Pfäffli, M.-S., *Fibre Atlas: Identification of Papermaking Fibres*, Springer, Berlin 1995.
- Mantler M., Schreiner M., *X-ray analysis of objects of art and archaeology*, „Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry” 2001, Vol. 247, No.3, s. 635–644.
- Mudge M, Vouta J., Schroer C., Lum M., *Reflection Transformation Imaging and Virtual Representations of Coins from the Hospice of the Grand St. Bernard*, „The 6th International Symposium on Virtual Reality, Archaeology and Cultural Heritage, Pisa, Italy” 2005, s. 29–39, <https://dl.acm.org/doi/abs/10.5555/2384344.2384348> [dostęp: 14.10.2019].

- Palma G., Corsini M., Scopigno R., Mudge M., *Dynamic Shading Enhancement for Reflectance Transformation Imaging*, „Journal on Computing and Cultural Heritage” 2010, Vol. 3, https://www.researchgate.net/publication/220451504_Dynamic_shading_enhancement_for_reflectance_transformation_imaging [dostęp 14.10.2019].
- Ricciardi P., Pallipurath A., *Colours*, [w:] M. Elliott, H. Diemberger, M. Clemente (ed.), *Buddha's Word The Life of Books in Tibet and Beyond*, Museum of Archaeology and Anthropology University of Cambridge, Cambridge, UK 2014, s. 99–102.
- Sobucki W., Jeżewska E., *Wiedza o papierze dla konserwatorów zbiorów*, Biblioteka Narodowa, Warszawa 2015.
- Stankiewicz G., Stankiewicz W., *Rentgenowska spektrometria fluorescencyjna*, [w:] *Metody analitycznej spektrometrii atomowej. Teoria i praktyka*, red. W. Żyrnicki i in., wyd. MALAMUT, Warszawa 2010.
- Tsien T.-H., *Paper and Printing, Sciences and Civilization in China*, ed. J. Needham, Vol. 5: *Chemistry and Chemical Technology*, Cambridge University Press, Cambridge 1985.
- Wang J., *Papermaking raw materials of China: and atlas of micrographs and the characteristics of fibres* (中国造纸原料纤维特性及显微图谱), China Light Industry Press (in Chinese), Beijing 1999.

Netografia

- <https://www.pgi.gov.pl/muzeum/kopalnia-wiedzy-1/10596-krzemiany.html> [data dostępu 28.12.2020].
- www.khartasia-crcc.mnhn.fr [data dostępu 28.12.2020].