

RAPORTY IChTJ. SERIA B nr 3/2018

**SZKŁO NACZYNIOWE
Z HUTY KRYSZTAŁOWEJ POD LUBACZOWEM
NA TLE SZKŁA OKRESU BAROKU
W EUROPIE ŚRODKOWEJ:
TECHNOLOGIA, ATRYBUCJA, DATOWANIE**

Warszawa 2018

AUTORZY

Jerzy J. Kunicki-Goldfinger, Joachim Kierzek, Bożena Małóżewska-Bućko

Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Laboratorium Badań Materiałowych

Piotr Dzierżanowski

*Uniwersytet Warszawski, Wydział Geologii, Międzyinstytutowe Laboratorium Mikroanalizy
Minerałów i Substancji Syntetycznych*

© Copyright by Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa 2018

WYDAWCA

Instytut Chemii i Techniki Jądrowej

ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa

tel.: 22 811 06 56, fax: 22 811 15 32, e-mail: sekdyrn@ichtj.waw.pl

www.ichtj.waw.pl

Raport został wydany w postaci otrzymanej od Autorów

Szkło naczyniowe z Huty Kryształowej pod Lubaczowem na tle szkła okresu baroku w Europie Środkowej: technologia, atrybucja, datowanie

Bezbarwne szkło wytwarzane w XVIII wieku w Hucie Kryształowej pod Lubaczowem, w południowo-wschodniej Polsce, było wysoko cenione. Produkowano tam jedne z najznakomitszych polskich wyrobów szklanych wytwarzanych w tym czasie. W niniejszym raporcie omówiono ewolucję tego szkła oraz jego podobieństwa i różnice w porównaniu ze szkłem wytwarzanym w innych ośrodkach środkowoeuropejskich w okresie od XVI do XVIII wieku. Podstawą stawianych i dyskutowanych hipotez są wyniki ponad tysiąca pomiarów EDXRF i prawie dwustu nowych analiz chemicznych przeprowadzonych przez autorów. Ten unikatowy zestaw danych pozwala zrozumieć charakter głębokich zmian technologicznych, jakie zaszły pod koniec XVII i na początku XVIII wieku w produkcji szkła, a także skutki, jakie miały one dla produkcji w Hucie Kryształowej.

Glass from the glasshouse ‘Huta Kryształowa’ near Lubaczów in context: technology, attribution and dating of baroque glass from Central Europe

During the 18th century the high quality colourless glass produced by the glasshouse ‘Huta Kryształowa’ near Lubaczów in south east Poland was highly valued. The glasshouse produced some of the most outstanding tablewares and other products made in Poland at the time. This study examines the development and affinities of ‘Huta Kryształowa’ glass. Its situation within the evolution of the distinctive potassium-rich Central European glass technology between the 16th-18th centuries, and its relationship to the products of other Central European glasshouses, is made possible through over a thousand EDXRF measurements and almost 200 new chemical analyses conducted by the authors. This unique dataset allows us to understand the profound technological changes in glassmaking that occurred in the late 17th and early 18th centuries and the effects they had upon production at ‘Huta Kryształowa’.

SPIS TREŚCI

1. WPROWADZENIE	7
2. METODYKA BADAŃ	9
2.1. Badania nieniszczące	9
2.2. Analiza próbek szkła	11
2.3. Statystyczna analiza wyników pomiarowych	23
3. WYNIKI I DYSKUSJA	23
3.1. Szkło potasowe wytwarzane w krajach Europy Środkowej od XVI do połowy XVIII wieku. Technologia i skład chemiczny	24
4. BEZBARWNE SZKŁO NACZYNIOWE Z HUTY KRYSZTAŁOWEJ POD LUBACZOWEM W XVIII WIEKU	40
4.1. Wprowadzenie	40
4.2. Omówienie wyników badań szkła z Huty Kryształowej pod Lubaczowem	45
4.3. Uwagi końcowe dotyczące szkła lubaczowskiego	51
5. PODSUMOWANIE METODYKI BADAŃ	54
6. LITERATURA	55

1. WPROWADZENIE

W niniejszym raporcie przedstawiono charakterystykę bezbarwnego szkła wytwarzanego w osiemnastowiecznej Hucie Kryształowej pod Lubaczowem. Na podstawie wyników analiz składu chemicznego omówiono wybrane zagadnienia dotyczące technologii wytwarzania tego szkła, a także weryfikacji pochodzenia i datowania wykonanych z niego naczyń i ewentualnie innych obiektów¹.

Szkło z Huty Kryształowej, zwane w dalszej części raportu szkłem lubaczowskim, porównano z masami szklarskimi z innych wybranych środkowoeuropejskich ośrodków produkcyjnych, zarówno współczesnych mu, jak i wcześniejszych. Żeby je scharakteryzować i odpowiednio osadzić w rozwoju szklarstwa tego rejonu, w wielkim skrócie omówiono zachodzące od XVI wieku zmiany składu chemicznego środkowoeuropejskiego szkła potasowego. Z punktu widzenia charakterystyki szkła osiemnastowiecznego okres wcześniejszy nie wydaje się szczególnie istotny, natomiast pewne zmiany, przede wszystkim surowcowe, obserwowane w szkłe szesnastowiecznym mogą być rozważane jako wczesna zapowiedź ważnych zmian technologicznych, które zaszły w następnym stuleciu i bezpośrednio uwarunkowały rozwój szklarstwa okresu baroku.

Autorzy raportu koncentrują się na interpretacji wyników własnych badań, jednak konfrontują je również z wybranymi rezultatami badań szkła zawartymi w literaturze przedmiotu. Wiele wyników oraz hipotez sformułowanych w tym raporcie zostało już opublikowanych w latach poprzednich w różnych artykułach i doniesieniach konferencyjnych (m.in. [1-10]). Niemniej jednak zebrany i opracowany materiał jest na tyle obszerny i wszechstronny, że może być wykorzystywany do dalszych prac porównawczych i analitycznych dotyczących na przykład rozważanych tu szkieł lubaczowskich.

Badania pochodzenia naczyń szklanych opierają się przede wszystkim na ich analizie formalnej i stylistycznej oraz na analizie zróżnicowanych typów i form dekoracji. Badania historyczne i archiwalne także mogą dostarczać wielu cennych informacji. Wszakże często, ze względu na brak wyraźnych charakterystycznych cech stylistycznych i przekazów historycznych, pochodzenie wielu, jeśli nie większości, obiektów pozostaje do dziś nieokreślone lub co najmniej niepewne. Historyk sztuki rozpatruje te przedmioty jako pewnego rodzaju „świadectwa”, interesuje go głównie ich forma i funkcja oraz szeroko pojęta sfera znaczeniowa. Zagadnienia warsztatowe, a szczególnie materiałoznawcze i technologiczne, nie zawsze są w wystarczający sposób doceniane. Ustalenie proveniencji dodatkowo utrudniają podejrzenia o falsyfikat, którego rozróżnienie wyłącznie za pomocą narzędzi, jakimi dysponuje historyk, jest często bardzo trudne.

Wyniki analizy składu chemicznego szkła poszerzają wiedzę o wykonanym z niego przedmiocie, dostarczając nowych wartościowych informacji. Dotyczą one jednak charakterystyki szkła, a więc materiału, z którego przedmiot jest wykonany. Dlatego w przypadku badań

¹ W raporcie wykorzystano wyniki badań fizykochemicznych przeprowadzonych w ramach realizacji kilku projektów w ostatnich parunastu latach w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej (IChTJ) w Warszawie, które dotyczyły środkowoeuropejskiego szkła czasów nowożytnych. Ze względu na omawiane tu zagadnienia, trzy projekty są szczególnie istotne: „Projekt badań fizykochemicznych XVIII-wiecznych naczyń szklanych z hut nalibocko-urzeckich ze zbiorów muzeów polskich, ukraińskich, białoruskich, rosyjskich i litewskich”, zrealizowany w 1998 roku, na podstawie trójstronnego porozumienia zawartego pomiędzy panem Ferdynandem B. Ruszczycem, dyrektorem Muzeum Narodowego w Warszawie, doc. dr. Lechem Walisem, dyrektorem IChTJ oraz mgr. Jerzym J. Kunickim-Goldfingerem, koordynatorem i autorem projektu (wówczas niezależnym badaczem szkła historycznego), przez zespół w składzie: mgr Jerzy J. Kunicki-Goldfinger, dr Joachim Kierzek, mgr Aleksandra J. Kasprzak, mgr Bożena Małozewska-Bućko; projekt badawczy Komitetu Badań Naukowych nr H01E 028 18 „Z problematyki atrybucji dzieł sztuki, na przykładzie środkowoeuropejskich szkieł artystycznych w XVIII wieku”, zrealizowany w IChTJ w latach 2000-2001 przez zespół w składzie: dr Joachim Kierzek, mgr Aleksandra J. Kasprzak i mgr Bożena Małozewska-Bućko, pod kierunkiem dr. Jerzego J. Kunickiego-Goldfingera; projekt badawczy Komitetu Badań Naukowych nr 2 H01E 008 25 „Szkła barokowe w polskich zbiorach (weryfikacja pochodzenia)”, zrealizowany w IChTJ w latach 2003-2005 przez zespół w składzie: dr Joachim Kierzek, dr Piotr Dzierżanowski i mgr Aleksandra J. Kasprzak, również pod kierunkiem dr. Jerzego J. Kunickiego-Goldfingera.

technologicznych, także w odniesieniu do szkieł lubaczowskich, mówimy o charakterystyce „szkła naczyniowego” w odróżnieniu od charakterystyki „naczyni szklanych”, która stanowi przedmiot zainteresowania historyków sztuki. W przypadku tej pierwszej mamy na myśli masę szklaną/materiał i wszelkie związane z nią aspekty technologiczne (surowce i ich pochodzenie, metody ich przygotowania, recepta/zestaw szklarski, technologia produkcji itd.), zaś w przypadku tej drugiej – przedmiot, a więc między innymi formę, dekorację, stylistykę, funkcję czy znaczenie. Często dopiero zestawienie tych równorzędnych i uzupełniających się informacji pozwala na pełną charakterystykę obiektu szklanego.

Analiza pierwiastkowa jest jedną z podstawowych metod badania zabytkowego szkła [11]. Dostarcza informacji, jakie pierwiastki wchodzi w jego skład i w jakich stężeniach występują – dzięki czemu odzwierciedla do pewnego stopnia zastosowany do wyrobu badanego szkła zestaw szklarski i warunki technologiczne procesu jego topienia. Współcześnie dostępnych jest wiele opublikowanych wyników analiz szkieł pochodzących z różnych okresów i ośrodków (np. [12-19]). Niestety, w pracach tych, poza pojedynczymi przypadkami, na ogół brakuje analiz szkła luksusowych wyrobów wytworzonych w XVIII wieku.

Generalnie, najlepiej opracowane jest szkło pozostające w sferze zainteresowań archeologów. Wynika to między innymi z łatwiejszego dostępu do obiektów, a także z faktu, że przy niemal całkowitym braku przekazów historycznych analiza technologiczna często pozostaje jednym z nielicznych dostępnych narzędzi służących do ich badania. W przypadku obiektów archeologicznych z reguły możliwe jest też pobranie próbki analitycznej lub wykonanie badania, które jedynie w niewielkim stopniu je uszkadza. Luksusowe szklane obiekty z XVIII wieku lub nawet ich fragmenty stanowią wśród tych znalezisk znikomą część. Z reguły zachowane w pojedynczych egzemplarzach, bogato dekorowane i często o dużej wartości artystycznej, historycznej, wystawienniczej, a także materialnej, naczynia te znajdują się w kolekcjach historycznych. Nie można ich badać metodami powszechnie stosowanymi w archeometrii szkła. Tylko w bardzo szczególnych okolicznościach możliwe jest pobranie próbki. Najczęściej w przypadku takich obiektów stosuje się tak zwane metody powierzchniowe, czyli metody nieniszczące, niewymagające pobierania próbek. Jednym z najwcześniejszych i najważniejszych projektów badawczych wykorzystujących tego rodzaju pomiary w odniesieniu do szkieł nowożytnych był projekt dotyczący amerykańskich osiemnastowiecznych naczyń szklanych przypisywanych Johnowi F. Amelungowi. Do badań tych wykorzystano rentgenowską analizę fluorescencyjną [20]. Tego typu pomiary z reguły nie pozwalają na otrzymanie dokładnych wyników ilościowych odzwierciedlających skład szkła; z pewnymi ograniczeniami mogą być jednak stosowane do analizy jakościowej, a nawet – w określonych warunkach – półilościowej. Ponadto wykorzystywane do analizy grupy obiektów, także przy zachowaniu pewnych warunków, pozwalają na porównywanie poszczególnych jej reprezentantów ze sobą i grupowanie ich pod kątem występowania określonych cech/zmiennych. Niemniej jednak interpretacja wyników tego typu badań jest trudna. To powoduje, że nie są powszechnie wykonywane, mimo dużej przydatności. Z powodzeniem zostały jednak zastosowane do badania środkowoeuropejskich osiemnastowiecznych naczyń pochodzących z kolekcji historycznych (przypis 1 oraz [1-10]). Prac, w których prezentowane i dyskutowane są wyniki analizy ilościowej szkła, z którego wykonano te naczynia, jest niewiele (np. [8, 10, 13, 21-23]). Naczyniowe szkło osiemnastowieczne, nawet w kontekście innych regionów kontynentu, jest opracowane w bardzo ograniczonym zakresie. Do wyjątków należą opublikowane w ostatnich latach artykuły poświęcone, między innymi, szklanym naczyniom wydobytym w trakcie prac archeologicznych prowadzonych w Lizbonie (Portugalia) [24] i w Clairefontaine (teren obecnej Belgii) [25].

Podstawowe pytania badaczy szkła historycznego dotyczą jego typu chemicznego oraz możliwych odmienności w składzie chemicznym odzwierciedlających zróżnicowania technologiczne, terytorialne i chronologiczne.

Celem niniejszego raportu jest próba odpowiedzi na te właśnie pytania w odniesieniu do środkowoeuropejskiego szkła epoki baroku, a w szczególności do szkła lubaczowskiego.

2. METODYKA BADAŃ

Ze względu na charakter obiektów pozostających w większości w zbiorach historycznych muzeów i często stanowiących elementy ekspozycyjne w galeriach, do charakterystyki szkła jako podstawową metodą badawczą zastosowano rentgenowską analizę fluorescencyjną z dyspersją energii (energy dispersive X-ray fluorescence – EDXRF). Użyto jej jako metody nieniszczącej, powierzchniowej, niewymagającej pobierania próbek. Takie podejście pozwoliło na przebadanie i wstępne scharakteryzowanie dużej grupy obiektów, a w konsekwencji pogrupowanie ich pod kątem występowania określonych cech i wyodrębnienie pojedynczych obiektów niepasujących do żadnej z utworzonych grup. Następnie starano się wytypować przedstawicieli tych grup w taki sposób, żeby szkła były charakterystyczne dla tych grup, a także żeby było możliwe pobranie próbki szkła do analizy ilościowej składu chemicznego. W praktyce okazało się to możliwe jedynie w kilku przypadkach (z powodów, o których wcześniej wspomniano). W związku z tym pobrano próbki także z innych obiektów, w tym takich, które nie były wcześniej badane przy użyciu EDXRF. Do analizy ilościowej próbek szkła zastosowano mikroanalizę rentgenowską (electron probe microanalysis – EPMA).

Wyniki uzyskane za pomocą obu metod uzupełniają się i pozwalają na weryfikację wielu danych. Zastosowanie EPMA pozwoliło na analizę większościowych składników szkła, także lekkich pierwiastków, których nie można było analizować przy użyciu EDXRF w przyjętym układzie pomiarowym. Z drugiej strony EDXRF, dzięki dużo lepszym granicom wykrywalności analizowanych pierwiastków, pozwalał, między innymi, na analizę pewnych składników stanowiących charakterystyczne zanieczyszczenia surowców stosowanych do produkcji szkła.

Analiza wyników uzyskanych za pomocą EDXRF i EPMA, w połączeniu z analizą statystyczną badanego zbioru, pozwoliła na poszerzoną i pewniejszą interpretację technologiczną badanych szkieł.

2.1. Badania nieniszczące

Przez ostatnie kilkanaście lat autorzy raportu tworzyli bazę danych dotyczącą obiektów szklanych poddanych badaniom metodami nieniszczącymi, przede wszystkim EDXRF. Baza ta, ciągle rozbudowywana, obejmuje głównie siedemnasto- i osiemnastowieczne naczynia z terenów Europy Środkowej oraz, w celach porównawczych, mniejsze grupy lub pojedyncze okazy z innych regionów Europy, a także obiekty z okresów wcześniejszych i późniejszych. Zawiera ona wyniki badań fizykochemicznych szkła oraz podstawowe informacje zaczerpnięte z kart inwentarzowych, katalogów i ewentualnie innych źródeł.

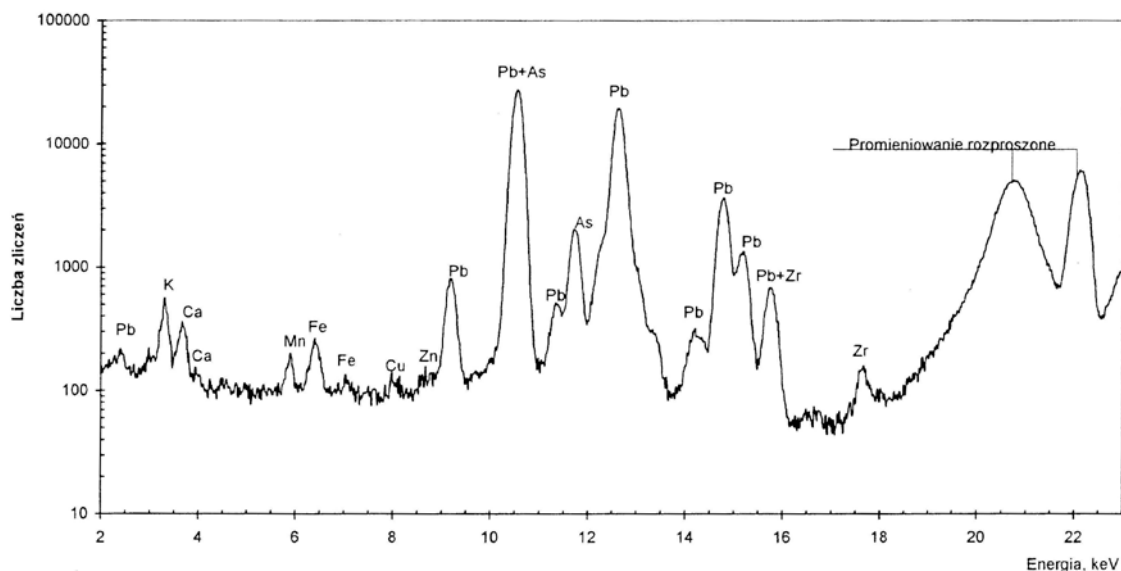
Baza ta posłużyła autorom raportu pomocniczo do charakterystyki szkła osiemnastowiecznego, a szczególnie szkła lubaczowskiego. Wykorzystane wyniki uzyskano przy użyciu EDXRF [26-28]. Pomiary przeprowadzono w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej (IChTJ) oraz w laboratorium specjalnie przeniesionym w tym celu z IChTJ i czasowo zainstalowanym w gmachu Muzeum Narodowego w Warszawie, w ramach dwóch projektów badawczych (zob. dwa pierwsze projekty wymienione w przypisie 1). W 1998 roku przebadano 247 obiektów, a w 2000 roku – 1030².

² Badane obiekty pochodziły z następujących kolekcji: Muzeum Narodowego w Gdańsku, Muzeum Narodowego w Krakowie, Muzeum Narodowego w Poznaniu, Muzeum Narodowego w Warszawie, Muzeum Narodowego we Wrocławiu, Zamku Królewskiego w Warszawie, Państwowych Zbiorów Sztuki na Wawelu, Fundacji Książąt Czartoryskich w Krakowie, Muzeum Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie, Muzeum Historycznego m.st. Warszawy, Muzeum Okręgowego w Jeleniej Górze, Muzeum Okręgowego w Rzeszowie, Muzeum Okręgowego w Tarnowie, Muzeum-Zamku w Łańcucie, Muzeum w Nieborowie i Arkadii oraz Muzeum-Pałacu w Wilanowie.

Do wzbudzenia charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego badanych szkieł użyto źródeł radioizotopowych Cd-109 i Am-241³. Źródło Cd-109 emituje promieniowanie o energii 22,10 keV (linia Ag K_α) i promieniowanie gamma o energii 88,04 keV (wydajność emisji ~4%). Zastosowanie tego źródła pozwala na analizę pierwiastków w zakresie od siarki (S) do molibdenu (Mo) (pomiar linii K) oraz w zakresie od palladu (Pd) do uranu (U) (pomiar linii L). Do wzbudzenia promieniowania charakterystycznego takich pierwiastków, jak Ag, Sb, Sn, Ba lub cięższych zastosowano źródło Am-241 emitujące promieniowanie gamma o energii 26 keV i 60 keV. Osłona źródła Cd-109 była wykonana ze srebra, natomiast Am-241 – z miedzi. Wymiary obu osłon były takie same. Pomiary wykonywano w atmosferze powietrza.

Rejestrację widma promieniowania charakterystycznego pierwiastków przeprowadzono za pomocą dwóch zestawów spektrometrycznych z detektorami półprzewodnikowymi. Widma promieniowania rentgenowskiego wzbudzone źródłem Cd-109 rejestrowano detektorem Si(Li) o powierzchni czynnej 80 mm², grubości 5 mm i zdolności rozdzielczej 180 eV dla linii Mn K_α. Natomiast promieniowanie rentgenowskie wzbudzone źródłem Am-241 rejestrowano planarnym detektorem HPGe o powierzchni czynnej 200 mm², grubości 10 mm, zdolności rozdzielczej 195 eV dla linii Mn K_α i 500 eV dla promieniowania gamma o energii 122 keV.

Oprócz promieniowania charakterystycznego pierwiastków rejestrowano promieniowanie źródła radioizotopowego rozproszone w analizowanym obiekcie. Przykładowe widmo promieniowania przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Przykładowe widmo promieniowania wzbudzonego w szkle uzyskane przy użyciu EDXRF (wg [3]).

Natężenie promieniowania rozproszonego zależy od składu chemicznego i stanu powierzchni badanego obiektu oraz geometrii pomiaru. W związku z tym zarejestrowane promieniowanie rozproszone koherentnie i niekoherentnie (rozproszenie Comptonowskie) wykorzystano do korekcji efektów matrycy (zmienny skład chemiczny badanych naczyń), efektów stanu powierzchni oraz zmian natężenia promieniowania charakterystycznego spowodowanych nieustaloną geometrią układu: źródło promieniowania wzbudzającego (pierwotnego)–analizowany obiekt–detektor. W zastosowanym układzie geometria układu źródło wzbudzające–detektor była ustalona, zmieniał się natomiast kształt analizowanej powierzchni obiektu. Czas trwania pojedynczego pomiaru wynosił 600 s. Analizowana powierzchnia szkła wynosiła około 2 cm².

³ Ponieważ aktywności źródeł radioizotopowych stosowanych w 1998 i 2000 roku były różne, specjalny zestaw materiałów referencyjnych oraz grupę 70 obiektów historycznych badano zarówno w 1998 roku, jak i w 2000 roku, w celu wyliczenia współczynnika przeliczeniowego dla analizowanych pierwiastków.

Do analizy zarejestrowanych za pomocą wielokanałowego analizatora amplitudy widm (rozkładów energetycznych) promieniowania rentgenowskiego użyto programów AXIL-QXAS, opracowanych i rozpowszechnionych przez Międzynarodową Agencję Energii Atomowej (MAEA) w Wiedniu. W jej wyniku otrzymano liczby zliczeń w pikach linii promieniowania charakterystycznego analizowanych pierwiastków i promieniowania rozproszonego niekoherentnie i koherentnie (natężenia linii). Następnie obliczono dla każdego obiektu, j , stosunek, S_{ij} , natężenia linii poszczególnych pierwiastków, i , do sumy natężenia promieniowania rozproszonego koherentnie i niekoherentnie dla obiektu j [29]:

$$S_{ij} = \frac{N_{ij}}{N_{j(koh)} + N_{j(niecoh)}}$$

gdzie: N_{ij} – natężenie linii promieniowania charakterystycznego pierwiastka i dla obiektu j ; $N_{j(koh)}$, $N_{j(niecoh)}$ – odpowiednio natężenie promieniowania rozproszonego koherentnie i niekoherentnie dla obiektu j .

Tę ostatnią operację wykonano w celu korekcji efektów matrycy, zmiennej geometrii pomiarów i stanu powierzchni.

Do badań wykorzystano szereg szkieł porównawczych oraz odpowiednie wzorce analityczne. Nie oznaczono ilościowych zawartości poszczególnych pierwiastków. Jedynie zawartości PbO oznaczono półilościowo. Granice wykrywalności mieściły się między 1 a 10 mg/kg.

W rentgenowskiej analizie fluorescencyjnej, przy danej energii promieniowania pierwotnego, informacja o stężeniu poszczególnych pierwiastków w danej matrycy odnosi się, w zależności od wartości Z pierwiastka analizowanego, do różnej grubości warstwy powierzchniowej. Im wyższe Z , tym grubsza warstwa analizowana i większa rola koncentracji w głębszych warstwach. Im lżejszy pierwiastek, tym większa rola przypada jego stężeniu w warstwie powierzchniowej.

Przed wykonaniem pomiarów nie usuwano wyługowanych warstw powierzchniowych szkła. Stąd wyniki dotyczące lżejszych pierwiastków mogą być w stosunku do ich stężenia w szkłe niewyługowanym zaniżone. Pewne ograniczenia interpretacyjne mogą występować głównie w przypadku oceny zawartości potasu i wapnia. Uzyskane wyniki wskazują, że pewne istotne różnice mogą występować w przypadku analizy potasu, przede wszystkim w tak zwanych szklech niestabilnych chemicznie (nazywanych też „chorymi” i często pokrytych crizzlingiem), dla których warstwa wyługowana jest odpowiednio grubsza. Niemniej jednak wyniki uzyskane przez Stanisława Ulitzkę [30] wskazują, że w warstwach wyługowanych osiemnastowiecznych szkieł omawianego typu istotnie zmniejsza się zawartość alkaliów w warstwach powierzchniowych, podczas gdy różnice w koncentracji wapnia pozostają na poziomie błędów analitycznych dla tej metody.

W omawianych warunkach pomiarowych dla uproszczonego składu szkła (70% SiO₂, 20% K₂O, 10% CaO), dla którego gęstość wynosi w przybliżeniu 2,473 g/cm³, informacja o zawartości potasu dotyczy warstwy o grubości około 80 μm. W szkłe zawierającym około 5% PbO analiza potasu dotyczy warstwy o grubości już tylko 65 μm. Jeśli przyjmiemy za Ulitzkę [30], że w omawianym typie szkieł, które nie uległy zaawansowanemu, widocznemu procesowi korozyjnemu, grubość warstwy wyługowanej waha się w granicach 20-30 μm, to uzyskana informacja o zawartości potasu będzie wypadkową jego pierwotnej koncentracji w szkłe i koncentracji w warstwie wyługowanej. Dlatego wyniki stężenia potasu w szkłe w omawianych badaniach mogą być obarczone względnie dużym błędem. W przypadku silnie skorodowanych szkieł potas może w ogóle nie zostać zarejestrowany. Natomiast w stosunku do oznaczeń zawartości ołowiu (Pb), a więc pierwiastka ciężkiego, wpływ grubości warstw wyługowanych, jest dużo mniejszy.

2.2. Analiza próbek szkła

Próbki szkła pobrano w celu wykonania ich ilościowej analizy chemicznej. Pobierano je wyłącznie z obiektów zniszczonych lub fragmentów pozostałych po przyklepiakach (tzw. śladów

po przyklepiakach). W raporcie omówiono wyniki 183 analiz chemicznych przeprowadzonych w ramach dwóch projektów badawczych (projekty drugi i trzeci wymienione w przypisie 1) w latach 2000-2005⁴. Badane obiekty pochodziły w większości z kolekcji historycznych i w przypadku szkielez terenów Rzeczypospolitej reprezentowały głównie wyroby tak zwanych hut magnackich. Natomiast 44 szkła uzyskano w wyniku prac wykopaliskowych przeprowadzonych na terenie Elbląga, Poznania i Wrocławia; jedynie 6 obiektów pochodziło z wraków statków, które zatoniły w XVIII wieku na Morzu Bałtyckim (kolekcja Centralnego Muzeum Morskiego w Gdańsku). Katalog obiektów, z których pobrano próbki, zamieszczono w tabeli 1. W kolumnie 1 i 2 znajdują się odpowiednio numer próbki oraz numer(y) pomiarowy(e) EDXRF. W kolejnych kolumnach zamieszczono wybrane dane identyfikacyjne obiektów. Informacje dotyczące atrybucji i datowania podano na podstawie danych zaczerpniętych z kart inwentaryzacyjnych w momencie prowadzenia badań, z wniesionymi ewentualnymi korektami proponowanymi przez kustoszy zbiorów. W przedostatniej kolumnie zamieszczono odnośniki do wybranych katalogów, w których znajdują się informacje o badanym szkiele, począwszy od 1998 roku, kiedy wydany został katalog szkielez hut radziwiłłowskich, oraz do prac, w których znajdują się opublikowane już wyniki składu chemicznego szkielez, także uzyskane przy użyciu innych metod, jak i w ramach innych projektów. W ostatniej kolumnie podano numery tabel, w których zamieszczono wyniki EPMA. W sumie spośród 183 obiektów, z których pobrano próbki, 96 analizowanych było wcześniej za pomocą EDXRF. Oprócz jednego obiektu ze szkielez rubinowego (nr 59), pozostałe były wykonane z masy bezbarwnej (niebarwionej intencjonalnie). W jednym przypadku (nr 61) stan zachowania szkielez nie pozwalał na jednoznaczną ocenę, czy było ono bezbarwne czy nie. Dekoracje badanych obiektów reprezentowały szeroką gamę spotykanych w omawianym okresie form i technik, takich jak: szlifowanie, rytowanie, polerowanie, rysowanie diamentem, złocenie, malowanie emaliami, pokrywanie laką, a także dekoracja filigranowa, kształtowanie powierzchni szkielez poprzez dmuchanie w formie czy kształtowanie dekoracji metodami hutniczymi.

Małe próbki pobrano przy użyciu ostrza diamentowego, zatopiono je w tworzywie sztucznym, a następnie zeszlifowano w celu usunięcia warstw wylugowanych i polerowano do gradacji 0,25 μm . Tak przygotowane pokryto warstwą węgla. Do analizy zastosowano mikroanalizator rentgenowski Cameca SX-100 wyposażony w 3 równocześnie pracujące spektrometry z dyspersją falową (kryształy: PET, LIF, TAP i PC2 do analizy boru). Analizy wykonano w Międzyinstytutowym Laboratorium Mikroanalizy Mineralów i Substancji Syntetycznych w Instytucie Geochemii, Mineralogii i Petrologii na Wydziale Geologii Uniwersytetu Warszawskiego. Warunki pomiarowe były następujące:

- do analizy głównych składników: 15 kV, 6 nA, 20 μm średnica wiązki (80 μm do analizy sodu), czas zliczeń 40 s (20 s w piku) dla każdego pierwiastka;
- do analizy składników mniejszościowych i śladowych: 20 kV, 100 nA, 80 μm średnica wiązki, czas zliczeń 20-60 s dla każdego pierwiastka;
- do analizy boru: 5 kV, 100 nA, 20 μm średnica wiązki, czas zliczeń 20 s.

Do kalibracji zastosowano głównie wzorce geologiczne. Jako materiały odniesienia wykorzystano szereg szkielez referencyjnych i certyfikowanych szkielez referencyjnych: Corning B, C, D; NIST CRM 610, 612, 93a, 89; SU CRM 4001, 4002, 4003 oraz Sheffield (Society of Glass Technology) 1 i 3. Próbki analizowano w 5 punktach dla każdego zestawu składników. W tabelach 2-8 podano wartości średnie uzyskane z pomiarów tych punktów.

Granice wykrywalności poszczególnych składników zależały od składu matrycy próbki, jednak w większości przypadków dla szkielez potasowych wynosiły około 0,4% dla P_2O_5 i SO_3 ;

⁴ Badane obiekty pochodziły z następujących kolekcji (w nawiasach podano liczbę obiektów z danej kolekcji): Muzeum Narodowego we Wrocławiu (32, tym 2 depozyty Instytutu Archeologii Uniwersytetu Wrocławskiego); Muzeum Narodowego w Krakowie (31); Muzeum Okręgowego w Tarnowie (30); Muzeum Archeologiczno-Historycznego w Elblągu (28); Muzeum Narodowego w Warszawie (15); Fundacji Książąt Czartoryskich w Krakowie (10); Zamku Królewskiego w Warszawie (9); Muzeum Narodowego w Poznaniu (7); Muzeum Historii Miasta Poznania, Oddziału Muzeum Narodowego w Poznaniu (7); Muzeum-Pałacu w Wilanowie (6); Centralnego Muzeum Morskiego w Gdańsku (6); Muzeum Historycznego m.st. Warszawy (2).

Tabela 1. Katalog obiektów szklanych badanych przy użyciu mikroanalizy rentgenowskiej. Wyniki analiz zamieszczono w tabelach o numerach podanych w kolumnie 9.

Numer próbki	Numer pomiarowy EDXRF ¹⁾	Numer inwentarzowy ²⁾	Kolekcja ³⁾	Obiekt	Atrybucja ²⁾	Datowanie ²⁾	Uwagi ⁴⁾	Tabela ⁵⁾
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	219, 305	23.222	MNW	kielich	Saksonia	lata 40. XVIII w.	Analizy: [3] tab. 6 i 7, poz. 219; [8] tab. 1: Drezno, ok. 1740 r.; [10] tab. 1: Drezno, ok. 1740 r.; [31] tab. 1: Drezno, ok. 1740 r.	7
2	101, 306	211599	MNW	kielich	Naliboki	ok. poł. XVIII w.	Katalogi: [32] poz. 10, Naliboki-Urzecze, ok. poł. XVIII w. Analizy: [3] tab. 6 i 7, poz. 101; [8] tab. 1: Naliboki, ok. 1740 r.; [10] tab. 1: Naliboki, ok. 1740 r.	7
3	115, 1027	34066/3	MNW	kieliszek	Naliboki-Urzecze	kon. XVIII w.	Katalogi: [32] poz. 56, Naliboki-Urzecze (?), kon. XVIII w. Analizy: [3] tab. 6 i 7, poz. 115; [8] tab. 1: Naliboki, ok. 1790 r.; [31] tab. 1: Naliboki, ok. 1790 r.	6
4	1000	Wil 49	MP Wil	pucharek	Zechlin	1738-1747	Analizy: [8] tab. 1: Zechlin, ok. 1738-1747; [10] tab. 1: Zechlin, ok. 1738-1747; [31] tab. 1: Zechlin, ok. 1738-1747	7
5	1309	188203	MNW	kielich	Śląsk	ok. 1750-1760		6
6	349	18386	MNW	flet	Naliboki-Urzecze	ok. poł. XVIII w.	Katalogi: [32] poz. 16, Naliboki-Urzecze (?), ok. poł. XVIII w.	6
7	1005	Wil 25	MP Wil	kielich	Naliboki-Urzecze	ok. 1725 r.	Katalogi: [33] poz. 39, Huta Kryształowa, lata 20. XVIII w.	9
8	688	SZS mag 82	MNW	kieliszek	Lauenstein	2. poł. XVIII w.	Analizy: [8] tab. 1: Lauenstein, 2. poł. XVIII w.; [31] tab. 1: Lauenstein, 2. poł. XVIII w.	6
9	574	SZS 89	MNW	kielich	Lauenstein	ok. poł. XVIII w.		5
10	224, 310	188271	MNW	kielich	Czechy	1. ćw. XVIII w.	Analizy: [3] tab. 6 i 7, poz. 224	6
11	611	19815	MNW	kielich	Rosja	3. ćw. XVIII w.		6
12	831	MHW 449/a	MHW	flet	Polska, huta z okolic Warszawy(?)	ok. 1758 r.		6

Tabela 1. cd.

Numer próbki	Numer pomiarowy EDXRF ¹⁾	Numer inwentarzowy ²⁾	Kolekcja ³⁾	Obiekt	Atrybucja ²⁾	Datowanie ²⁾	Uwagi ⁴⁾	Tabela ⁵⁾
1	2	3	4	5	6	7	8	9
13	1002	Wil 70	MP Wil	kieliszek	Urzecze-Naliboki	ok. 1770-1780(?)		6
14	826	MHW 4431	MHW	kieliszek	Saksonia	1. poł. XVIII w.		6
18	1214	MNP Rz 1541	MNP	kielich	Niemcy	ok. 1800 r.	Katalogi: [34] poz. 149, Polska, 1. ćw. XIX w.	6
19	197, 364	23233	MNW	kielich	Lubaczów	ok. 1725 r.	Katalogi: [33] poz. 72, Huta Kryształowa, przełom lat 20. i 30. XVIII w. Analizy: [3] tab. 6 i 7, poz. 197	9
20	480	157442	MNW	flet	Saksonia(?) (fals?)	lata 20. i 30. XVIII w. lub XIX w.		6
21	530	19816	MNW	kielich	Anglia	ok. 1730 r.		2
22	823	19198	MNW	kielich	Rosja(?)	2. poł. XVIII w. (kon.)		6
23	545	18192	MNW	kieliszek	Saksonia	2. poł. XVIII w.		6
25	990	Wil 71	MP Wil	flet	Lubaczów	2. ćw. XVIII w.	Katalogi: [33] poz. 136, Huta Kryształowa, lata 40.-50. XVIII w.	9
26	994	Wil 74/a	MP Wil	pucharek	Zechlin	ok. 1740-1750	Analizy: [8] tab. 1: Zechlin, ok. 1740 r.; [10] tab. 1: Zechlin, ok. 1740 r.	7
27	802	Wil 3540	MP Wil	flet	Polska	XVIII w.(?)	Analizy: [8] tab. 1: Naliboki, ok. 1740 r.; [10] tab. 1: Naliboki, ok. 1740 r.	7
29	1372	187642/b	MNW	nakrywa	nieokreślona	XVII-XIX w.(?)	Analizy: [10] tab. 1: pochodzenie i datowanie nieokreślone; [31] tab. 1: pochodzenie i datowanie nieokreślone	7
30	1253	ZKW 935	ZKW	flet	Lubaczów(?), Saksonia(?)	1. poł. XVIII w.	Katalogi: [33] poz. 71, Huta Kryształowa, przełom lat 20. i 30. XVIII w.; [35] poz. 7, Huta Kryształowa w starostwie lubaczowskim, przełom lat 20. i 30. XVIII w.	9
31	748	ZKW 212	ZKW	szklanica	Drezno(?)	pocz. XVIII w.	Katalogi: [35] poz. 196, Saksonia, Drezno(?), ok. 1720-1730	6
32	749	ZKW 2288	ZKW	flet	Polska	2. lub 3. ćw. XVIII w.	Katalogi: [33] poz. 82, Huta Kryształowa, przełom lat 20. i 30. XVIII w.; [35] poz. 5, Huta Kryształowa w starostwie lubaczowskim, przełom lat 20. i 30. XVIII w.	9

Tabela 1. cd.

Numer próbki	Numer pomiarowy EDXRF ¹⁾	Numer inwentarzowy ²⁾	Kolekcja ³⁾	Obiekt	Atrybucja ²⁾	Datowanie ²⁾	Uwagi ⁴⁾	Tabela ⁵⁾
1	2	3	4	5	6	7	8	9
33	1244	ZKW 267	ZKW	szklanica	Bielany	ok. 1722 r.	Katalogi: [35] poz. 1, Polska, huta królewska na Bielanych pod Warszawą(?), ok. 1722 r.	6
34	1473	II.1530	MNWr	kielich	Niemcy, Poczdam	XIX w.(?)	Analizy ⁶⁾ : [8] tab. 1: Zechlin, ok. 1740 r.; [10] tab. 1: Zechlin, ok. 1740 r.	7
35	1474	II.608	MNWr	kielich	Czechy	XVII w.(?)		6
37	1475	II.426	MNWr	talerz	Niemcy(?)	XVII w.(?)		6
38	1469	II.340	MNWr	plakietka kolistą	Niemcy pld. (Norymberga-Praga)	kon. XVI w.(?) [lub Poczdam kon. XVII w.]	Analizy: [8] tab. 1: Niemcy, 1700-1750; [10] tab. 1: Niemcy, 1700-1750; [31] tab. 1: Niemcy, 1700-1750	7
39	154	II.249	MNWr	kielich	Naliboki	ok. 1730-1740	Katalogi: [36] poz. 26, Naliboki, ok. 1730-1740 Analizy: [3] tab. 6 i 7, poz. 154; [8] tab. 1: Naliboki, ok. 1740 r.; [10] tab. 1: Naliboki, ok. 1740 r.; [31] tab. 1: Naliboki, ok. 1740 r.	7
40	1466	II.791	MNWr	kielich	Polska(?)	1. poł. XVIII w.		6
41	X	II.811	MNWr	kielich	Poczdam	ok. 1730 r.	Analizy: [8] tab. 1: Poczdam, ok. 1730 r.; [10] tab. 1: Altmünden, ok. 1710 r.; [31] tab. 1: Altmünden, ok. 1710 r.	7
45	1492	MNP Rz 1245/2	MNP	nakrywa	Karkonosze	XVIII w.	Katalogi: [34] poz. 125, północne Czechy (Karkonosze?), ok. 1730 r. Analizy: [8] tab. 1: Czechy, 1. poł. XVIII w.; [31] tab. 1: Czechy, 1. poł. XVIII w.	6
46	X	MNP Rz 1287/a	MNP	kieliszek	Śląsk	1752-1757	Katalogi: [34] poz. 76, Śląsk, ok. 1725-1757(?)	6
47	X	MNP Rz 1405	MNP	kufel	Śląsk (Kłodzko?)	XVIII w. (1. poł.?)	Katalogi: [34] poz. 81, Śląsk (hrabstwo kłodzkie) XVIII w. (1. poł.?)	6
48	X	MNP Rz 1275	MNP	flaszka	Polska, huta nalibocka lub huta w dobrach kartuskich	przed 1787 r.	Katalogi: [34] poz. 116, Polska, huta nalibocka lub huta w dobrach kartuskich, przed 1787 r.	6
49	1206	MNP Rz 1524/a	MNP	kieliszek	Saksonia(?)	1780-1800	Katalogi: [34] poz. 143, Księstwo Calenberg, Lauenstein lub Hesja, ok. 1780-1790	6

Tabela 1. cd.

Numer próbki	Numer pomiarowy EDXRF ¹⁾	Numer inwentarzowy ²⁾	Kolekcja ³⁾	Obiekt	Atrybucja ²⁾	Datowanie ²⁾	Uwagi ⁴⁾	Tabela ⁵⁾
1	2	3	4	5	6	7	8	9
50	X	XIII 2028	FKC	kielich	Polska	ok. 1700 r.		6
51	X	XIII 2010	FKC	kieliszek	Polska/Naliboki	2. poł. XVIII w.		6
52	X	XIII 3216/1	FKC	kielich	Naliboki	1739 r.		7
53	X	XIII 2396	FKC	kielich	Lubaczów	XVIII w.	Katalogi: [33] poz. 73, Huta Kryształowa, przełom lat 20. i 30. XVIII w.	9
54	X	XIII 2392	FKC	kielich	Lubaczów	XVIII w.	Katalogi: [33] poz. 83, Huta Kryształowa(?), lata 30. XVIII w.	9
55	X	XIII 2401	FKC	flet	Lubaczów(?)	1720-1730		6
56	X	XIII 2027	FKC	puchar	Saksonia, Drezno	po 1733 r.		6
57	X	XIII 2004	FKC	flet	Saksonia	1. poł. XVIII w.		6
58	X	XIII 2008	FKC	kieliszek	Saksonia, Lubaczów	poł. XVIII w.	Katalogi: [33] poz. 103, Huta Kryształowa lub huta warszawska Brauna, po 1731 r.	9
59	X	XIII 2343/6	FKC	czarka	południowe Niemcy	kon. XVII w.		7
60	X	MNK-IV-Sz-2119a	MNK	szklanica	Norymberga	ok. 1690 r.		4
61	X	MNK-IV-Sz-461	MNK	szklanka	Wenecja(?)	XVII w.		7
63	X	MNK-IV-Sz-1259	MNK	flet	Saksonia	1738 r.		7
64	1162	MNK-IV-Sz-1349	MNK	flet	Barcząca	kon. XVIII w.		6
65	X	MNK-IV-Sz-1774/a	MNK	kielich	Lubaczów	przed 1744 r.	Katalogi: [33] poz. 45, Huta Kryształowa, lata 20.-30. XVIII w. (przed 1733 r.)	9
66	1141	MNK-IV-Sz-1148	MNK	kielich	Polska	kon. XVIII w.		6
67	1135	MNK-IV-Sz-1761	MNK	kieliszek	Polska	4. ćw. XVIII w.		6
68	1154	MNK-IV-Sz-1689	MNK	kielich	Naliboki-Urzecze	ok. 1791 r.		6
69	1164	MNK-IV-Sz-2129/3	MNK	kieliszek	Polska	3. ćw. XVIII w.		5
70	X	MNK-IV-Sz-1644	MNK	flet	Polska	poł. XVIII w.		6
71	X	MNK-IV-Sz-1687	MNK	flet	Naliboki-Urzecze(?)	3. ćw. XVIII w.		6
72	X	MNK-IV-Sz-1688	MNK	flet	Polska	2. poł. XVIII w.		6
73	X	MNK-IV-Sz-1331	MNK	kielich	Polska	ok. 1700 r.		2

Tabela 1. cd.

Numer próbki	Numer pomiarowy EDXRF ¹⁾	Numer inwentarzowy ²⁾	Kolekcja ³⁾	Obiekt	Atrybucja ²⁾	Datowanie ²⁾	Uwagi ⁴⁾	Tabela ⁵⁾
1	2	3	4	5	6	7	8	9
74	X	MNK-IV-Sz-1639	MNK	flet	Polska	3. ćw. XVIII w.		6
75	1163	MNK-IV-Sz-874	MNK	kielich	Lubaczów	2. ćw. XVIII w.	Katalogi: [33] poz. 26, Huta Kryształowa, lata 20. XVIII w.	9
76	X	MNK-IV-Sz-877a	MNK	kielich	Naliboki	ok. poł. XVIII w.		6
77	X	MNK-IV-Sz-875/1	MNK	kielich	Naliboki-Urzecze	ok. 1760 r.	Katalogi: [36] poz. 81, Naliboki-Urzecze, ok. 1760 r. Analizy: [3] tab. 6 i 7, poz. 105, dot. bliźniaczego kielicha o nr. inw. MNK-IV-875/2	6
78	X	MNK-IV-Sz-182	MNK	czarka	Śląsk	ok. poł. XVIII w.		6
79	1101	MNK-IV-Sz-1335	MNK	karafinka	Polska	4. ćw. XVIII w.		6
80	X	MNK-IV-Sz-36	MNK	kielich (stopa)	Saksonia	2. ćw. XVIII w.		6
81	113	MNK-IV-Sz-7	MNK	kielich	Naliboki	4. ćw. XVIII w.	Katalogi: [36] poz. 137, Naliboki, 4. ćw. XVIII w. Analizy: [3] tab. 6 i 7, poz. 113	6
82	X	MNK-IV-Sz-1221a	MNK	kielich	Zechlin	1. poł. XVIII w.		7
83	X	MNK-IV-Sz-1776	MNK	kielich	Saksonia	2. ćw. XVIII w.		6
84	X	MNK-IV-Sz-1641	MNK	kieliszek	Naliboki-Urzecze(?)	4. ćw. XVIII w.		5
85	X	MNK-IV-Sz-1134	MNK	kieliszek	Czechy	XVIII/XIX w.		5
86	1161	MNK-IV-Sz-1126	MNK	kieliszek	Czechy lub Polska (w typie Międzyrzecza)	ok. poł. XVIII w.		6
87	1229	MNK-IV-Sz-1334	MNK	karafka	Polska	2. poł. XVIII w.	Katalogi: [33] poz. 116, Huta Kryształowa(?), lata 30.-40. XVIII w.	9
88	1126	MNK-IV-Sz-1208	MNK	kielich	Polska	XVIII/XIX w.		6
89	1146	MNK-IV-Sz-1336	MNK	flet	Polska(?)	2. ćw. XVIII w.		6
90	1150	MNK-IV-Sz-1636	MNK	flet	Polska	ok. poł. XVIII w.		6
91	1119	MNK-IV-Sz-2120	MNK	flet	Wołyń, Cudnów(?)	poł. XVIII w.		6

Tabela 1. cd.

Numer próbki	Numer pomiarowy EDXRF ¹⁾	Numer inwentarzowy ²⁾	Kolekcja ³⁾	Obiekt	Atrybucja ²⁾	Datowanie ²⁾	Uwagi ⁴⁾	Tabela ⁵⁾
1	2	3	4	5	6	7	8	9
93	1441	II.196	MOT	kielich	Cudnów(?)	XVIII w.	Katalogi: [33] poz. 93, Huta Kryształowa, przełom lat 20. i 30. XVIII w. lub po 1731 r.(?)	9
94	1447	II.993	MOT	kielich	nieokreślona	XVIII w.	Katalogi: [33] poz. 37, Huta Kryształowa, lata 20. XVIII w.	9
95	X	II.923	MOT	flet	Lubaczów	lata 20. XVIII w.	Katalogi: [33] poz. 78, Huta Kryształowa, lata 20. XVIII w.	9
96	1459	II.733	MOT	flet	Saksonia(?)	1. poł. XVIII w.	Katalogi: [33] poz. 59, Huta Kryształowa, lata 20. XVIII w.	9
97	1457	II.911	MOT	kielich	Lubaczów	XVIII w.	Katalogi: [33] poz. 105, Huta Kryształowa, lata 20. XVIII w.	9
98	1462	II.805	MOT	kielich	Lubaczów	XVIII w.	Katalogi: [33] poz. 28, Huta Kryształowa, lata 20. XVIII w.	9
99	162	II.1000	MOT	Kielich	Naliboki(?)	lata 50. XVIII w.	Katalogi: [36] poz. 76, nieznana huta szkła (Naliboki?), ok. 1750-1760 Analizy: [3] tab. 6 i 7, poz. 162	7
100	1403	II.789	MOT	kielich	Cudnów	XVIII w.		6
101	85	II.952	MOT	kielich	Naliboki	ok. poł. XVIII w.	Katalogi: [36] poz. 128, Naliboki, ok. poł. XVIII w. Analizy: [3] tab. 6 i 7, poz. 85	6
102	97	II.913	MOT	kielich	Naliboki	lata 40. XVIII w.	Katalogi: [36] poz. 41, Naliboki, lata 40. XVIII w. Analizy: [3] tab. 6 i 7, poz. 97	7
103	1396	II.957	MOT	kielich	Saksonia	XVIII w.		6
104	80	II.963	MOT	kielich	Naliboki	3. ćw. XVIII w.	Katalogi: [36] poz. 86, Naliboki, 3. ćw. XVIII w. Analizy: [3] tab. 6 i 7, poz. 80	5
105	1454	II.801	MOT	flet	Polska(?)	XVIII w.		6
106	1452	II.981	MOT	flet	nieokreślona	XVIII w.		6
107	1405	II.965/1	MOT	kielich	Cudnów	ok. poł. XVIII w.		6
108	1394	II.799	MOT	kielich	Czechy(?)	ok. poł. XVIII w.		6

Tabela 1. cd.

Numer próbki	Numer pomiarowy EDXRF ¹⁾	Numer inwentarzowy ²⁾	Kolekcja ³⁾	Obiekt	Atrybucja ²⁾	Datowanie ²⁾	Uwagi ⁴⁾	Tabela ⁵⁾
1	2	3	4	5	6	7	8	9
109	170	II.971	MOT	kielich	Naliboki	lata 30. XVIII w.	Katalogi: [36] poz. 30, Naliboki, lata 30. XVIII w. Analizy: [3] tab. 6 i 7, poz. 170	7
110	96	II.787	MOT	kielich	Naliboki	1730-1740	Katalogi: [36] poz. 31, Naliboki, 1730-1740 Analizy: [3] tab. 6 i 7, poz. 96	7
111	X	II.842	MOT	kielich	Czechy(?)	ok. 1700 r.		7
112	X	II.1011	MOT	kielich	Czechy(?)	ok. 1700 r.		7
113	X	II.902	MOT	kielich	Polska, Suchodoły(?)	3. ćw. XVIII w.		6
114	X	II.881/5	MOT	karafinka	Cudnów	XVIII w.		7
115	X	II.973	MOT	kielich	Czechy/Śląsk	XVII w.		6
116	X	II.829/13	MOT	kieliszek	Saksonia(?)	XVIII w.		6
117	X	II.1469	MOT	kielich	Hesja	lata 50. i 60. XVIII w.		5
118	X	II.907	MOT	nakrywa do kielicha	Karkonosze	lata 30. i 40. XVIII w.		7
119	1461	II.1003	MOT	kielich	nieokreślona	XVIII w.(?)		6
120	1421	II.793	MOT	kielich	Cudnów	ok. poł. XVIII w.		6
121	1463	II.783	MOT	kielich	Polska(?)	XVIII w.		6
122	X	II.832	MOT	trzon kielicha	Saksonia	lata 20. 30. XVIII w.		6
123	X	II.302	MNWr	patera	Wenecja lub Tyrol	2. poł. XVI w.		3
124	X	II.232	MNWr	dzbanek	Śląsk	XVII w.		6
125	X	II.351	MNWr	kielich	Śląsk	2. ćw. XVIII w.		6
126	X	II.244	MNWr	kieliszek	Czechy	2. poł. XVII w.		7
127	X	II.501	MNWr	roemer	Północne Niemcy lub Niderlandy	XVII/XVIII w.		6
128	X	II.200	MNWr	dzbanek	Niemcy	1603 r.		4
129	X	II.314	MNWr	kielich	Niemcy, Norymberga, Georg Friedrich Kilinger	1. ćw. XVIII w.		6
130	X	II.868	MNWr	kielich	Śląsk-Czechy	pocz. XVIII w.		6

Tabela 1. cd.

Numer próbki	Numer pomiarowy EDXRF ¹⁾	Numer inwentarzowy ²⁾	Kolekcja ³⁾	Obiekt	Atrybucja ²⁾	Datowanie ²⁾	Uwagi ⁴⁾	Tabela ⁵⁾
1	2	3	4	5	6	7	8	9
131	X	II.347	MNWr	czarka (maigelein)	Niderlandy-Niemcy	XVII w.		6
132	X	II.560	MNWr	kieliszek	Niemcy, krąg Lauenstein-Hesja	kon. XVIII w.-pocz. XIX w.		6
133	X	II.238a	MNWr	szklanka	Niemcy-Śląsk(?)	XVII w.		6
134	X	II.182	MNWr	kieliszek	Niemcy lub Czechy	kon. XVII w.		6
135	1490	II.333	MNWr	kielich	Rosja, Petersburg	ok. 1750 r.		6
136	X	II.217	MNWr	igel	Śląsk	XVII w.		4
137	1476	II.383	MNWr	kielich	Czechy	XVIII w.(?)		6
138	X	II.239	MNWr	kuttrolf	Niemcy(?)	XVII w.		3
139	X	II.224	MNWr	puchar	Niemcy	XVII w.		4
140	X	II.748	MNWr	nakrywa	Niemcy(?), Śląsk(?)	2. poł. XVII w.		4
141	X	II.337	MNWr	kielich	Saksonia, Drezno	1. ćw. XVIII w.		6
142	X	brak danych	MNWr x	kieliszek	Niemcy(?), pld. Niderlandy(?)	1. poł. XVII w.		4
143	X	brak danych	MNWr x	szklanica(?)	Śląsk(?)/Czechy(?)	pocz. XVII w.		4
144	X	II.1635	MNWr	kielich	Zechlin	1763 r.		7
146	X	II.1852	MNWr	kielich	Niemcy, Hesja lub Saksonia(?)	poł. XVIII w.		7
148	X	II.831	MNWr	kieliszek	Śląsk	ok. 1760 r.		6
149	X	II.187	MNWr	szklanka	Śląsk	ok. 1740 r.		6
154	X	MNP Rz 1359	MNP	kieliszek	Nadrenia	ok. poł. XVIII w.	Katalogi: [34] poz. 100, Nadrenia, ok. poł. XVIII w.	6
158	X	brak danych	MHMP	szklanka	brak danych	warstwy nowożytne		6
159	1515	brak danych	MHMP	szklanka	brak danych	warstwy nowożytne	Analizy: [37-40]	7
160	X	W32/452/95/3	CMM	kieliszek	brak danych	XVIII w.		7
161	X	W32/452/95/2	CMM	szklanka	brak danych	XVIII w.		6
162	X	W32/452/95/1	CMM	szklanka	brak danych	XVIII w.		6
163	X	W32/452/95/4	CMM	kieliszek	brak danych	XVIII w.		5
168	X	W27/A	CMM	szklanka(?)	brak danych	XVIII w.		6

Tabela 1. cd.

Numer próbki	Numer pomiarowy EDXRF ¹⁾	Numer inwentarzowy ²⁾	Kolekcja ³⁾	Obiekt	Atrybucja ²⁾	Datowanie ²⁾	Uwagi ⁴⁾	Tabela ⁵⁾
1	2	3	4	5	6	7	8	9
169	X	W27/1260/90	CMM	kieliszek	w stylu weneckim lub Czechy	XVIII w.		5
172	X	EM/IIIIG/6336	MAH EI	szklanica	Czechy(?)	XVI-XVII w.; XVIII w.(?)		6
174	1502	EM/XXXI/3661	MAH EI	szklanka	brak danych	brak danych	Analizy: [37-41]	3
175	X	EM/XXV/2988	MAH EI	kieliszek	brak danych	XVIII-XIX w.		2
176	1495	EM/XXXI/1900	MAH EI	kieliszek	brak danych	XVII-XIX w.	Analizy: [37-41]	4
177	X	EM/XXVIII/188	MAH EI	kieliszek	brak danych	warstwy nowożytne		2
178	X	IIIIG 6872	MAH EI	kieliszek	brak danych	XVI-XVII w.; XVIII w.(?)		6
179	1503	IIIIG 6894	MAH EI	kieliszek	brak danych	XVI-XVII w.; XVIII w.(?)	Analizy: [37-41]	6
180	X	I3/XXIV	MAH EI	kieliszek	brak danych	XVIII-XIX w.		6
181	1504	EM/XXII/10377	MAH EI	kieliszek	brak danych	XVIII-XIX w.	Analizy: [37-41]	3
182	1505	EM/XXV/1730	MAH EI	kieliszek	brak danych	XVII-XVIII w.	Analizy: [37-41]	5
183	1506	EM/XXV/2432	MAH EI	kieliszek	brak danych	XVIII w.	Analizy: [37-41]	6
184	1500	EM/XXV/2758	MAH EI	kieliszek/szklanka(?)	brak danych	XVIII w.	Analizy: [37-41]	6
185	1498	EM/XXV/1988	MAH EI	kielich/szklanica(?)	brak danych	XVII-XVIII w.		6
186	1499	EM/XXV/2017	MAH EI	kielich/szklanica(?)	brak danych	XVIII-XIX w.	Analizy: [37-41]	5
187	1508	EM/XXIV/359	MAH EI	roemer	brak danych	XVIII-XIX w.	Analizy: [37-41]	4
188	X	EM/XXIII/5262	MAH EI	roemer	brak danych	XVII-XVIII w.		5
189	1497	EM/XXV/2866	MAH EI	kieliszek	brak danych	XVI-XVII w.	Analizy: [37-41]	4
190	1501	EM/XXIII/5176	MAH EI	kieliszek	brak danych	XVIII-XIX w.	Analizy: [37-41]	4
191	1513	EM/XXII/476	MAH EI	kieliszek	brak danych	XVII w.	Analizy: [37-41]	4
192	X	EM/XXII/602	MAH EI	kieliszek	brak danych	XVII-XVIII w.		4
193	X	EM/XXII/9051	MAH EI	kieliszek	brak danych	XVII-XVIII w.		4
194	X	EM/XXII/12001	MAH EI	fragment	brak danych	XVII-XIX w.		4
195	X	EM/XXII/8362	MAH EI	fragment	brak danych	XVII w.(?)		4
196	1510	EM/5301	MAH EI	kielich/szklanica(?)	brak danych	XVI-XVII w.	Analizy: [37-41]	4
197	1511	EM/XV/4833	MAH EI	kielich/szklanica(?)	brak danych	XVII-XVIII w.	Analizy: [37-41]	4

Tabela 1. cd.

Numer próbki	Numer pomiarowy EDXRF ¹⁾	Numer inwentarzowy ²⁾	Kolekcja ³⁾	Obiekt	Atrybucja ²⁾	Datowanie ²⁾	Uwagi ⁴⁾	Tabela ⁵⁾
1	2	3	4	5	6	7	8	9
198	1496	EM/XXII/590	MAH EI	kieliszek	brak danych	XVII-XVIII w.	Analizy: [37-40]	4
200	1507	EM/XXII/250	MAH EI	kieliszek	brak danych	XVII-XVIII w.	Analizy: [37-41]	5
201	1512	EM/XXII/9986	MAH EI	kieliszek	brak danych	XVII-XVIII w.	Analizy: [37-41]	4
203	X	brak danych	MHMP	butelecza	brak danych	warstwy nowożytne		2
204	X	brak danych	MHMP	szklanka	brak danych	warstwy nowożytne		4
205	X	brak danych	MHMP	kieliszek	brak danych	warstwy nowożytne		4
206	X	brak danych	MHMP	kieliszek	brak danych	warstwy nowożytne		6
207	X	brak danych	MHMP	kieliszek	brak danych	warstwy nowożytne		6
210	701	ZKW 180	ZKW	kielich	Polska	4. ćw. XVIII w.	Katalogi: [35] poz. 45, Polska, kon. XVIII w.-pocz. XIX w.	6
211	764	ZKW 200	ZKW	kielich	Naliboki-Urzecze	kon. XVIII w.	Katalogi: [35] poz. 41, Polska, kon. XVIII w.-pocz. XIX w.	6
212	707	ZKW 202	ZKW	kielich	Czechy	kon. XVII w.-pocz. XVIII w.	Katalogi: [35] poz. 159, Czechy (Karkonosze), przełom XVII i XVIII w.	6
213	728	ZKW 427	ZKW	szklanica	Polska	XIX w. [imitacja szkła XVIII w.]	Katalogi: [35] poz. 260, Polska, kon. XIX w.-pocz. XX w.	3
214	1254	ZKW 938	ZKW	kufel	Czechy	2. ćw. XVIII w.	Katalogi: [35] poz. 172, Czechy, kon. XVIII w.	6

¹⁾ Dwa numery pomiarowe występują w przypadku przeprowadzenia pomiarów dwukrotnie – w 1998 roku i 2000 roku; x oznacza, że pomiar EDXRF nie został wykonany.

²⁾ Dane na podstawie kart inwentarzowych z okresu prowadzenia badań, z wniesionymi ewentualnymi uwagami poszczególnych kustoszy zbiorów.

³⁾ CMM – Centralne Muzeum Morskie w Gdańsku; FKC – Fundacja Książąt Czartoryskich przy Muzeum Narodowym w Krakowie; MAH EI – Muzeum Archeologiczno-Historyczne w Elblągu; MHMP – Muzeum Historii Miasta Poznania, Oddział Muzeum Narodowego w Poznaniu; MNK – Muzeum Narodowe w Krakowie; MNP – Muzeum Narodowe w Poznaniu; MNW – Muzeum Narodowe w Warszawie; MNWr – Muzeum Narodowe we Wrocławiu; MNWr x – Muzeum Narodowe we Wrocławiu, depozyt Instytutu Archeologii Uniwersytetu Wrocławskiego; MOP – Muzeum Okręgowe w Tarnowie; MP Wil – Muzeum-Pałac w Wilanowie; ZKW – Zamek Królewski w Warszawie.

⁴⁾ Odniesienia do wybranych katalogów, w których zawarte są informacje o poszczególnych obiektach, począwszy od katalogu szkieł z hut radiwiłłowskich wydanego w 1998 roku, kiedy rozpoczęto badania w ramach omawianych projektów. W kolumnie podano też informacje dotyczące publikacji wyników analiz szkieł, także przeprowadzonych innymi metodami i/lub w ramach innych, późniejszych projektów.

⁵⁾ Numery tabel zawierających wyniki analiz szkieł.

⁶⁾ Publikowane wyniki analiz dotyczące tego obiektu opatrzone są mylnym numerem inwentarzowym 1473, powinno być II.1530.

około 0,1% dla K_2O , Na_2O , CaO , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , Rb_2O i Cl ; około 0,04% dla PbO ; około 0,03% dla SrO , ZnO i Sb_2O_3 ; około 0,02% dla Fe_2O_3 i CuO oraz około 0,01% dla tlenków As , Mn , Ti , Ba i Zr . Dla B_2O_3 granica ta wahała się w zakresie od około 0,6% do około 1%.

2.3. Statystyczna analiza wyników pomiarowych

Pomiary szkła metodami rentgenowskimi dostarczają informacji dotyczących natężenia linii promieniowania charakterystycznego badanych pierwiastków, względnego natężenia tych linii (np. stosunek natężenia linii do natężenia promieniowania rozproszonego) lub zawartości pierwiastków. Liczba analizowanych pierwiastków wynosi zazwyczaj kilkanaście lub więcej. W badaniach historycznego szkła mamy najczęściej do czynienia z zagadnieniami wielowymiarowymi i w celu uzyskania użytecznej informacji konieczne jest łączne przetwarzanie wielu zmiennych, to znaczy posługiwanie się metodami statystyki wielowymiarowej [42]. Analiza zbioru przypadków opisanych wieloma zmiennymi pozwala na ocenę związków między tymi zmiennymi.

Ważnym zagadnieniem jest klasyfikacja obiektów, to znaczy ustalenie na podstawie zbioru wartości zmiennych uzyskanych z pomiarów, do której rozłącznej klasy (grupy) należy zaliczyć badane przypadki. Grupy mogą tworzyć obiekty wytworzone w określonej hucie, w określonym czasie, z tych samych surowców, według podobnych receptur itd.

W praktyce rozpoznawanie struktury nieznanego zbioru szkieł historycznych polega na wykorzystaniu wiedzy uzyskanej na podstawie analizy składu chemicznego, badań technologicznych i historycznych oraz zastosowaniu analizy skupień lub/i analizy składowych głównych. Następnie na podstawie otrzymanych wyników możliwe jest wyodrębnienie pewnej liczby dobrze rozpoznanych klas i za pomocą analizy dyskryminacyjnej lub/i odpowiednich testów obserwacji odstających kolejne szkła zalicza się do odpowiednich grup.

W trakcie realizacji omawianych projektów w zależności od charakteru rozwiązywanego zagadnienia wykorzystano analizę skupień, analizę głównych składowych lub analizę dyskryminacyjną [1]. Do tych analiz użyto programu komputerowego STATISTICA.

3. WYNIKI I DYSKUSJA

W tabelach 2-8 zamieszczono uproszczone wyniki analiz 183 próbek szkła wykonanych za pomocą EPMA. Nie podano w nich wyników odnoszących się do tych składników, których stężenie oznaczono jedynie w przypadku kilku szkieł. I tak w próbkach 110, 139, 140, 142, 191, 197 i 198 stężenie ZnO wynosiło około 0,03% (granica wykrywalności), w próbkach 60, 143 i 204 sięgało 0,04%, w próbce 196 – 0,05%, w próbce 25 – 0,08%, a w próbce 195 – 0,09%. Zawartość CuO znajdowała się na granicy wykrywalności (0,02%) w przypadku próbek 104, 128, 175, 197 i 186, w próbce 196 wynosiła 0,03%, a w próbce 176 – 0,05%. Na granicy wykrywalności była zawartość Sb_2O_3 (0,03%) w próbkach 89 i 126, natomiast w próbce 177 oznaczono 0,13% tego tlenku. Obecność 0,1% Rb_2O stwierdzono w próbce 125, natomiast w próbkach 46, 122, 133, 149 i 180 stężenie tego tlenku znajdowało się na granicy wykrywalności (0,07%). Ponadto we wszystkich próbkach zawartości Y_2O_3 i SnO_2 znajdowały się poniżej granicy ich wykrywalności (odpowiednio $< 0,03\%$ i $< 0,4\%$).

Poszczególne tabele obejmują wstępnie wyodrębnione grupy wyróżnione na podstawie różnic w składzie chemicznym szkła odzwierciedlających zastosowanie odmiennych surowców i/lub różnych zestawów szklarskich do ich produkcji.

Pięć spośród analizowanych szkieł zawierało ponad 20% PbO i reprezentowało technologię tak zwanego kryształu ołowiowego (tabela 2). Dwa pierwsze obiekty wymienione w tabeli pochodzą z kolekcji historycznych, pozostałe 3 z wykopalisk. Tego typu szkła bezbarwne mogą być datowane na późny XVII wiek lub okres późniejszy. Niemniej, ani w XVII ani w XVIII

wieku, szkła takie nie były wytwarzane w Europie Środkowej. Kolejnych 5 szkieł zawierało ponad 10% Na₂O i zawartość tego tlenku była w nich znacząco wyższa od stężenia K₂O (tabela 3). Z wyjątkiem szkieł nr 213 i nr 181 reprezentują one technologię sodowych szkieł popiołowych. Ich skład chemiczny przypomina skład *vitrum blanchum* [43], ale też skład wielu innych szkieł sodowych naśladowujących technologię *vitrum blanchum* wytwarzanych poza Wenecją, w tym w niektórych południowych regionach Europy Środkowej, mniej więcej do przełomu XVII i XVIII wieku. Cechą charakterystyczną dwóch szkieł odstających jest obecność As₂O₃ w ich składzie oraz względnie niskie stężenie MgO, Cl, Al₂O₃ i Fe₂O₃. Szkła te najprawdopodobniej zostały wytworzone nie wcześniej niż pod koniec XVIII wieku, a najpewniej w XIX wieku. Szkła uwzględnione w tabelach 2 i 3 nie reprezentują więc tradycji środkowoeuropejskiego barokowego szkła używanego do produkcji wyrobów luksusowych – te wytwarzane były ze szkła potasowego.

3.1. Szkło potasowe wytwarzane w krajach Europy Środkowej od XVI do połowy XVIII wieku. Technologia i skład chemiczny⁵

Koniec pierwszej połowy XVI wieku przynosi pierwsze drukowane dzieła traktujące o szkle, które stanowią jednocześnie pierwsze znane źródła o wytwórczości szklarskiej w Europie Północnej od czasów traktatu mnicha Teofila, najczęściej datowanego na wczesne lata XII wieku [45]. W 1540 roku w Wenecji ukazuje się *Pirotechnica* Vannoccio Biringuccia, traktat o rudach i metalurgii, w którym jeden rozdział poświęcony jest szkłu [46]. W 1556 roku w Bazylei zostaje wydana *De Re Metallica* Georgiusa Agricoli [47], której dwunasta księga częściowo dotyczy też szkła. W latach 1552-1562 Johann Mathesius publikuje w Norymberdze zbiór kazań dla górników z Joachimowa w Czechach pod tytułem *Sarepta oder Bergpostill*, w którym piętnaste kazanie zatytułowane jest *O produkcji szkła* [48]. Natomiast pierwszą drukowaną pracą w całości poświęconą szklarstwu była *L'arte Vetraria* Antonio Neriego, książka opublikowana w 1612 roku we Florencji [49]. W 1662 roku Christopher Merrett wydaje w Londynie *The Art Of Glass*, angielskie tłumaczenie dzieła Neriego, dodając komentarze i uzupełnienia [50]. W 1679 roku w Amsterdamie i Gdańsku oraz we Frankfurcie i Lipsku Johannes Kunckel publikuje *Ars Vitraria Experimentalis* – tłumaczenie dzieła Merretta, z dodanymi komentarzami i uzupełnieniami [51, 52]. Drugie, zmienione wydanie tej pracy ukazuje się w 1689 roku we Frankfurcie i Lipsku [53]. W 1679 roku Jakub K. Haur zamieszcza w swojej *Ekonomice ziemiańskiej* [54] kilka krótkich informacji o szklarstwie, które są zapewne najstarszymi zachowanymi w języku polskim. W XVIII wieku pojawiają się kolejne przekłady i wznowienia przywoływanych prac, jak również kilka nowych tekstów niemieckojęzycznych, głównie o charakterze leksykonów⁶. W 1785 roku w Berdyczowie Józef Torzewski wydaje *Rozmowę o sztukach robienia szkła*, która jest pierwszym podręcznikiem szklarskim w języku polskim [55]. Nasza wiedza o technologii szkła w omawianym okresie opiera się też na fragmentarycznych na ogół informacjach na temat stosowanych surowców i receptur szklarskich zawartych w rozmaitych materiałach archiwalnych dotyczących konkretnych hut lub związanych z handlem surowcami. Badanie źródeł, zarówno drukowanych, jak i archiwalnych, stwarza wiele problemów interpretacyjnych. Niemniej jednak znajomość ich jest wielce pomocna w procesie interpretacji wyników analizy składu chemicznego szkła.

W omawianym okresie w Europie Środkowej wytwarzane są dwa podstawowe typy szkieł niebarwionych: potasowo-wapniowo-krzemowe (K₂O-CaO-SiO₂) oraz, między innymi na terenach Austrii, Węgier, Bawarii i Badenu-Wirtembergii, sodowo-wapniowo-krzemowe (Na₂O-CaO-SiO₂). W dalszej części raportu omówiono jedynie pierwszy typ szkła – jako bezpośrednio związany z technologią wytwarzania szkła lubaczowskiego.

⁵ Podrozdział stanowi skróconą i uproszczoną wersję odpowiadającego mu fragmentu monografii Jerzego J. Kunickiego-Goldfingera [44]. Tam też znajduje się bardziej wyczerpujący przegląd literatury przedmiotu.

⁶ Pominięte są w tym skrótowym wykazie drukowane prace dotyczące szkła wydane w XVII i XVIII wieku w innych regionach Europy, na przykład we Francji, Włoszech czy Hiszpanii.

Tabela 2. Skład chemiczny szkiele z dużą zawartością PbO. Mikroanaliza rentgenowska (EPMA).

Numer próbki	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	PbO	As ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	BaO	SrO	ZrO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	B ₂ O ₃	
	[% wag.]																		
21	12,9	<	<	<	59,7	<	24,4	0,27	0,04	0,09	<	<	<	<	<	<	<	<	<
73	14,1	0,5	0,4	0,1	55,1	0,7	26,6	<	0,07	0,15	0,15	<	<	<	<	<	<	<	<
175	8,8	0,2	<	<	54,5	0,1	33,9	0,13	0,04	0,05	0,03	0,15	0,05	<	<	<	<	0,1	<
177	8,5	4,6	3,0	<	57,6	0,1	22,9	0,73	0,05	0,04	0,01	<	<	<	<	<	<	<	<
203	8,6	0,2	0,0	<	50,7	0,3	38,0	0,02	0,19	0,24	<	0,05	<	<	<	<	<	0,1	<

< – Poniżej granicy wykrywalności.

Tabela 3. Skład chemiczny szkiele z dużą zawartością Na₂O. Mikroanaliza rentgenowska (EPMA).

Numer próbki	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	PbO	As ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	BaO	SrO	ZrO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	B ₂ O ₃	
	[% wag.]																		
123	2,4	14,1	9,9	4,0	67,3	0,6	<	<	0,30	0,32	0,04	0,01	0,10	<	<	<	1,0	<	<
138	2,5	13,8	10,5	3,8	66,0	0,8	0,08	<	0,45	0,38	0,04	0,05	0,10	<	<	<	0,9	<	<
174	5,0	13,3	8,6	3,3	65,2	1,5	<	<	0,84	0,68	0,12	0,02	0,07	<	<	<	0,9	<	<
181	0,4	15,1	7,1	0,1	76,9	0,1	0,50	0,29	0,15	0,04	0,05	0,01	<	<	<	<	0,1	<	<
213	7,5	10,4	5,8	<	75,5	0,2	<	0,10	<	0,04	0,04	<	<	<	<	<	0,3	<	<

< – Poniżej granicy wykrywalności.

Tabela 4. Skład chemiczny potasowych szkieł popiołowych. Szklą wymienione są w kolejności od zawierających najwięcej K₂O do tych o najmniejszym stężeniu tego składnika. Na samym dole wyróżniono szkło odstające od tej grupy. Mikroanaliza rentgenowska (EPMA).

Numer próbki	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	PbO	As ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	BaO	SrO	ZrO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	B ₂ O ₃	CaO/K ₂ O	
	[% wag.]																			
195	21,8	0,3	12,0	3,4	54,1	3,9	<	<	2,04	0,36	0,16	0,21	0,05	<	1,3	<	<	<	0,5	
190	20,7	4,0	8,3	1,4	61,8	0,6	<	<	0,37	0,26	0,17	0,04	0,03	<	0,9	<	0,2	<	0,4	
193	20,6	0,2	12,9	2,3	59,2	0,9	<	<	0,92	0,33	0,08	0,20	0,07	0,02	1,7	<	<	<	0,6	
189	18,5	0,6	13,1	2,6	61,8	0,7	<	<	0,76	0,15	0,05	0,27	0,05	<	1,0	<	0,1	<	0,7	
201	17,9	3,1	13,2	2,0	60,8	0,9	<	<	0,30	0,33	<	0,06	0,05	0,01	1,3	0,4	0,1	<	0,7	
60	17,0	0,5	13,6	2,4	63,1	0,5	<	<	0,72	0,17	0,02	0,19	0,09	<	0,5	<	0,2	<	0,8	
198	16,0	1,2	12,8	2,5	64,4	0,6	<	<	0,57	0,13	0,05	0,28	0,06	0,01	1,2	<	0,2	<	0,8	
196	15,2	1,5	13,5	2,3	63,3	1,2	0,06	<	0,58	0,22	0,05	0,18	0,05	<	1,5	<	0,3	<	0,9	
142	13,6	0,4	13,5	2,2	66,2	0,8	<	<	1,04	0,17	0,09	0,12	0,06	<	0,7	<	0,1	<	1,0	
128	13,6	0,5	14,9	2,5	63,2	1,7	0,13	<	0,65	0,37	0,09	0,28	0,07	<	1,0	<	0,1	<	1,1	
197	13,5	1,4	15,4	2,3	63,3	1,3	<	<	0,68	0,25	0,06	0,19	0,08	0,01	1,4	<	0,3	<	1,1	
192	12,4	0,1	16,0	2,8	64,5	0,5	<	<	0,66	0,16	0,05	0,38	0,04	0,02	1,9	<	<	<	1,3	
139	10,7	1,5	16,2	2,2	64,0	1,2	0,09	<	0,89	0,30	0,07	0,35	0,06	<	1,2	<	0,3	<	1,5	
191	9,9	0,2	16,7	2,4	61,7	1,2	<	<	0,97	0,28	0,07	3,66	0,09	0,01	2,6	0,4	<	<	1,7	
194	9,1	2,3	17,0	1,9	64,4	1,7	<	<	0,63	0,39	0,15	0,24	0,05	<	1,9	<	0,6	<	1,9	
205	8,9	2,2	18,6	2,9	63,9	0,7	<	<	0,54	0,17	0,06	0,18	0,04	<	1,1	<	0,4	<	2,1	
143	8,2	0,1	17,9	2,3	66,9	0,7	<	<	0,64	0,22	0,04	0,15	0,03	0,01	1,5	<	<	<	2,2	
204	6,5	0,3	20,5	2,5	64,4	1,6	<	<	0,50	0,37	0,08	0,11	0,04	0,01	2,2	<	0,1	<	3,1	
136	5,1	0,2	21,5	2,4	65,3	1,8	<	<	0,63	0,43	0,10	0,15	0,10	0,01	1,9	<	<	<	4,2	
187	5,0	1,9	21,7	2,7	62,8	1,9	<	<	0,33	0,41	0,10	0,17	0,06	0,03	2,7	<	0,3	<	4,3	
140	4,9	0,4	24,1	2,5	62,2	2,2	<	<	0,24	0,44	0,09	0,10	0,10	0,01	2,1	<	<	<	4,9	
176	18,5	4,7	3,1	1,1	69,0	0,8	<	<	0,87	0,28	0,05	0,06	<	<	0,7	<	0,3	<	0,2	

< – Poniżej granicy wykrywalności.

Tabela 5. Skład chemiczny potasowego szkła prostego (zwanego też ordynaryjnym, zwykłym). Szklą wymieniono w kolejności od zawierających najwięcej K₂O do tych o najmniejszym stężeniu tego składnika. Mikroanaliza rentgenowska (EPMA).

Numer próbki	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	PbO	As ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	BaO	SrO	ZrO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	B ₂ O ₃	CaO/K ₂ O
	[% wag.]																		
85	21,1	0,7	9,9	0,1	66,2	0,2	<	0,01	0,22	0,05	0,03	0,01	0,03	0,01	<	0,4	0,1	<	0,5
169	20,5	1,0	7,8	0,1	68,0	0,3	<	<	0,30	0,08	0,03	0,02	0,04	<	<	0,4	0,2	<	0,4
188	19,0	0,8	10,7	0,1	66,9	0,6	<	<	0,19	0,07	0,02	0,03	0,03	<	<	0,4	0,1	<	0,6
9	18,8	0,9	9,0	<	69,6	0,5	<	<	0,28	0,08	0,02	0,04	0,04	<	<	<	<	<	0,5
69	18,8	0,9	11,0	0,1	67,0	0,5	<	<	0,31	0,07	0,04	0,03	0,05	<	<	<	0,2	<	0,6
163	17,8	1,1	11,7	0,1	66,1	0,3	<	0,01	0,63	0,10	0,03	0,05	<	<	<	<	0,2	<	0,7
182	17,6	0,7	10,9	<	68,8	0,4	<	0,02	0,17	0,05	0,03	0,01	0,04	<	<	0,4	0,1	<	0,6
104	17,5	0,3	10,1	0,1	69,1	0,3	<	0,03	0,28	0,07	0,04	0,02	0,03	<	<	<	0,1	<	0,6
117	17,0	0,8	10,0	0,1	70,2	0,1	<	0,01	0,03	0,04	0,03	<	0,04	<	<	<	<	<	0,6
186	16,5	0,4	9,1	0,1	71,1	0,3	<	0,01	0,47	0,19	0,02	0,04	<	<	<	<	<	<	0,6
200	15,4	0,5	8,8	0,1	73,9	0,2	<	<	0,29	0,14	<	0,02	0,05	<	<	<	0,1	<	0,6
84	14,1	1,5	7,7	0,1	72,6	1,9	<	0,04	0,72	0,21	0,06	0,05	0,03	<	<	<	0,2	<	0,5

< – Poniżej granicy wykrywalności.

Tabela 6. Skład chemiczny szkieł białych. Nie uwzględniono szkieł z Huty Kryształowej pod Lubaczowem (zob. tabela 8). Na dole wyodrębniono szkło odstające od tej grupy. Mikroanaliza rentgenowska (EPMA).

Numer próbki	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	PbO	As ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	BaO	SrO	ZrO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	B ₂ O ₃
	[% wag.]																	
3	18,1	1,0	9,3	0,2	67,5	0,9	0,44	0,86	0,48	0,13	0,06	0,03	0,03	<	<	<	<	<
5	16,1	0,7	9,1	0,3	71,3	0,4	<	0,97	0,20	0,11	0,04	<	<	<	<	0,4	<	<
6	17,1	0,6	8,9	<	71,3	0,4	<	0,52	0,28	0,19	0,13	0,02	0,04	<	<	<	<	<
8	12,3	1,9	7,5	<	75,6	0,2	0,99	0,77	0,06	0,07	0,03	<	<	<	<	<	0,2	<
10	16,7	0,6	11,2	0,3	68,5	0,1	<	1,43	0,10	0,06	<	<	<	<	<	0,4	<	<
11	13,6	0,4	8,4	<	75,8	0,1	<	0,48	0,11	0,08	<	<	<	<	<	<	<	<
12	18,0	0,2	8,0	<	71,4	0,8	<	0,61	0,23	0,13	0,06	<	<	<	<	0,4	<	<
13	14,9	0,3	8,2	0,2	73,1	1,3	<	0,27	0,50	0,29	0,07	0,05	<	<	<	<	<	<
14	13,2	0,9	9,7	0,2	74,7	0,2	<	0,72	0,02	0,04	0,04	<	<	<	<	<	<	<
18	12,8	0,6	8,6	<	76,8	0,2	<	0,17	<	0,06	0,02	<	0,03	<	<	<	<	<
22	13,1	0,6	7,7	0,2	77,0	0,2	<	0,49	0,03	0,07	0,01	<	<	<	<	<	<	<
23	12,6	0,6	8,8	<	77,0	0,1	<	0,30	<	0,08	0,01	<	<	<	<	<	<	<
31	16,6	0,5	11,6	<	68,5	0,3	<	1,19	0,33	0,11	0,04	<	0,03	<	<	0,4	<	<
33	13,2	0,5	7,6	0,6	76,2	0,3	<	0,58	0,13	0,10	<	<	<	<	<	<	<	<
35	15,8	0,6	8,0	0,8	71,7	0,4	<	1,58	0,10	0,07	0,05	<	0,03	<	<	<	<	<
37	14,0	0,8	12,9	0,2	69,0	0,3	<	1,10	0,11	0,12	0,02	<	0,04	<	<	0,4	<	<
40	15,7	0,3	9,7	<	71,0	0,3	<	1,77	0,06	0,08	0,06	<	<	<	<	0,4	<	<
45	14,2	0,5	9,5	<	73,2	0,3	0,36	1,21	0,05	0,04	0,04	<	0,04	<	<	<	<	<
46	17,2	0,5	8,8	0,3	70,1	0,5	<	0,87	0,16	0,09	0,04	0,03	<	<	<	0,4	0,1	<
47	12,8	0,7	7,5	0,1	77,7	0,2	<	0,10	0,01	0,10	0,01	<	<	<	<	<	0,1	<
48	13,8	0,7	8,4	0,2	75,2	0,3	<	0,50	0,09	0,08	0,01	0,01	<	<	<	<	0,1	<
49	11,8	0,7	9,9	0,5	74,3	0,6	<	0,51	0,24	0,09	0,05	0,06	<	<	<	<	0,1	<
50	15,9	0,4	11,9	0,5	67,4	0,2	<	0,84	0,09	0,06	0,01	0,01	<	<	<	<	0,1	<
51	14,8	0,1	11,8	0,2	71,5	0,5	<	0,23	0,29	0,09	0,07	0,02	0,04	0,01	<	<	<	<
55	14,1	0,7	12,0	0,1	69,2	0,5	<	0,92	0,17	0,18	0,21	0,02	0,03	0,03	<	<	0,2	<

Tabela 6. cd.

Numer próbki	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	PbO	As ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	BaO	SrO	ZrO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	B ₂ O ₃
	[% wag.]																	
56	14,2	0,4	9,3	0,5	72,8	0,2	<	0,91	0,18	0,07	<	<	<	<	<	0,4	0,1	<
57	13,1	0,4	10,0	0,1	74,4	0,1	<	0,65	0,07	0,04	0,01	<	0,03	<	<	<	0,1	<
64	16,7	0,8	8,0	0,1	70,4	1,6	<	0,53	0,48	0,17	0,08	0,04	0,03	0,01	<	<	0,1	<
66	15,7	0,6	8,9	0,1	72,1	0,3	0,16	0,09	0,34	0,13	0,19	0,01	<	0,03	<	<	0,1	<
67	14,9	0,4	9,3	0,1	72,6	0,4	<	0,45	0,34	0,08	0,04	0,05	<	<	<	<	<	<
68	15,1	0,6	8,5	0,1	74,9	0,3	<	0,14	0,01	0,07	0,03	<	0,05	<	<	<	0,1	<
70	12,4	0,4	9,7	0,1	75,5	0,2	<	0,52	0,13	0,05	0,01	<	<	<	<	<	0,1	<
71	14,2	0,9	10,0	0,1	71,7	1,0	<	0,34	0,23	0,13	0,07	0,03	<	<	<	<	0,1	<
72	19,3	1,2	10,3	0,1	64,9	1,0	0,47	0,64	0,31	0,15	0,08	0,04	0,04	<	<	0,4	0,1	<
74	12,7	0,6	7,2	0,1	78,0	0,2	<	0,54	0,17	0,13	0,02	<	0,03	<	<	<	0,1	<
76	14,5	1,0	9,4	0,1	71,7	1,1	<	0,43	0,41	0,21	0,07	0,04	0,05	<	<	<	0,1	<
77	16,0	0,8	9,4	0,1	70,6	0,6	<	0,37	0,29	0,19	0,15	0,01	0,03	0,01	<	<	0,1	<
78	14,3	0,6	8,7	0,3	73,9	0,4	<	0,77	0,21	0,08	0,03	0,03	<	<	<	<	0,1	<
79	19,2	0,2	9,4	0,1	68,8	0,3	<	0,40	0,29	0,10	0,03	0,01	0,03	<	<	<	<	<
80	18,9	0,2	9,8	0,1	68,8	0,3	<	0,38	0,30	0,11	0,06	0,01	0,05	<	<	0,5	0,1	<
81	17,1	0,2	9,9	0,1	69,4	0,5	<	0,84	0,29	0,17	0,07	0,02	<	0,01	<	0,4	<	<
83	17,0	0,2	7,4	0,1	72,9	0,9	<	0,23	0,28	0,15	0,05	0,02	<	0,01	<	<	<	<
86	12,8	0,5	8,2	0,1	77,4	0,1	<	0,78	0,09	0,05	<	0,02	0,03	<	<	<	0,1	<
88	16,3	0,3	8,0	0,2	72,4	1,3	<	0,19	0,36	0,25	0,07	0,03	<	<	<	<	<	<
89	12,8	0,5	8,1	0,1	76,7	0,1	<	0,66	0,01	0,06	0,01	<	0,03	<	<	<	0,1	<
90	14,6	0,8	9,8	0,1	72,4	0,7	<	0,45	0,19	0,14	0,04	0,01	<	<	<	<	0,1	<
91	17,8	0,2	8,2	0,1	71,1	0,5	<	0,76	0,12	0,08	0,03	0,01	0,06	<	<	0,4	0,1	<
100	17,5	0,2	9,6	0,1	68,6	0,7	<	0,94	0,32	0,21	0,08	0,03	0,03	0,01	<	0,4	<	<
101	16,7	0,1	9,8	0,1	70,5	0,4	0,37	0,27	0,17	0,06	0,03	0,01	<	<	<	<	<	<
103	17,6	0,2	8,6	0,1	70,6	0,4	<	0,37	0,16	0,11	0,03	0,01	<	<	<	0,4	0,1	<
105	16,9	0,1	10,5	0,1	66,2	0,7	0,04	2,47	0,19	0,23	0,21	0,01	0,04	0,01	<	0,4	0,1	<

Tabela 6. cd.

Numer próbki	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	PbO	As ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	BaO	SrO	ZrO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	B ₂ O ₃
	[% wag.]																	
106	12,2	0,4	9,2	0,1	76,3	0,1	<	0,36	0,08	0,05	0,01	0,02	<	<	<	<	0,1	<
107	18,1	0,2	11,0	0,2	66,7	0,5	<	0,81	0,34	0,18	0,07	0,02	<	<	<	0,4	<	<
108	17,5	0,3	11,3	0,1	66,6	0,5	<	0,82	0,27	0,20	0,06	0,02	0,03	<	<	0,4	0,1	<
113	16,6	0,2	10,8	0,1	67,3	0,7	<	2,17	0,26	0,20	0,15	0,02	0,04	0,01	<	0,4	<	<
115	16,4	0,5	12,0	0,3	67,3	0,4	<	1,32	0,10	0,10	0,01	0,01	<	<	<	<	0,2	<
116	16,3	0,2	10,1	0,1	70,6	0,3	0,31	0,25	0,18	0,06	0,03	<	<	0,01	<	<	0,1	<
119	15,4	0,6	9,7	0,1	70,0	0,3	<	1,76	0,13	0,08	0,12	0,02	0,04	0,02	<	<	0,2	<
120	17,6	0,3	11,4	0,1	66,9	0,5	<	0,85	0,27	0,18	0,05	0,01	0,04	<	<	<	0,1	<
121	16,3	0,2	9,5	0,1	70,3	0,5	<	1,26	0,05	0,07	0,03	0,02	0,04	<	<	0,4	0,1	<
122	15,6	0,4	9,9	<	69,4	0,3	0,88	1,48	0,04	0,03	0,05	0,01	0,03	<	<	0,4	0,1	<
124	14,3	0,7	8,7	0,2	73,2	0,4	<	0,48	0,11	0,13	0,04	0,02	<	<	<	<	0,1	<
125	14,1	0,5	9,2	0,1	71,4	0,3	1,0	1,28	0,12	0,07	0,04	0,01	0,07	<	<	<	0,1	<
127	15,5	0,5	11,2	0,1	69,4	0,3	<	0,95	0,07	0,11	0,01	<	<	<	<	<	0,1	<
129	15,9	0,6	9,6	<	70,8	0,5	<	0,99	0,06	0,12	0,05	0,01	0,04	<	<	<	0,1	<
130	17,0	0,3	8,7	0,3	69,6	0,4	0,54	0,62	0,05	0,06	0,05	<	0,04	<	<	<	0,1	<
131	18,5	0,8	9,1	0,2	67,5	1,5	<	0,64	0,19	0,14	0,08	0,04	0,04	0,03	<	<	0,1	<
132	14,0	0,2	8,5	0,2	75,4	0,2	<	0,56	0,03	0,05	0,03	<	<	<	<	<	0,1	<
133	16,0	0,5	12,7	0,3	67,3	0,2	<	1,40	0,04	0,08	0,01	<	0,04	<	<	<	0,1	<
134	16,9	0,3	9,8	0,1	69,9	0,1	<	1,51	0,03	0,04	0,04	<	<	<	<	0,4	<	<
135	12,8	0,2	8,9	0,1	75,8	0,2	<	0,44	0,13	0,08	0,01	0,01	0,03	<	<	<	<	<
137	16,0	0,4	12,8	0,4	65,3	0,2	<	1,34	0,08	0,07	0,01	<	<	<	<	<	0,1	<
141	14,9	0,6	7,6	<	73,8	0,2	<	1,27	0,14	0,04	0,08	0,01	0,05	<	<	<	0,1	<
148	14,8	0,5	8,2	0,2	73,4	0,4	<	0,76	0,17	0,12	0,05	0,01	<	<	<	<	0,1	<
149	17,7	0,5	9,4	0,1	69,9	0,3	<	0,78	0,07	0,05	0,04	0,02	0,04	<	<	<	0,1	<
154	13,6	0,6	7,4	0,1	76,5	0,2	<	0,24	0,04	0,05	<	<	<	<	<	<	0,1	<
158	11,9	0,8	9,5	0,2	75,9	0,2	<	0,44	0,01	0,05	<	<	<	<	<	<	0,1	<

Tabela 6. cd.

Numer próbki	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	PbO	As ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	BaO	SrO	ZrO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	B ₂ O ₃
	[% wag.]																	
161	11,9	0,7	8,5	0,2	76,7	0,6	<	0,15	0,01	0,06	0,01	0,01	<	<	<	<	0,1	<
162	12,0	0,7	8,3	0,2	77,1	0,6	<	0,16	<	0,07	0,02	0,01	<	<	<	<	0,1	<
168	12,0	0,8	9,0	0,2	76,0	0,7	<	0,15	0,01	0,09	0,01	<	0,03	<	<	<	0,1	<
172	15,6	0,5	12,4	0,3	68,4	0,4	<	1,26	0,11	0,07	0,01	0,02	<	<	<	<	0,2	<
178	15,1	0,2	9,4	<	73,9	0,1	<	0,84	0,02	0,04	0,01	<	0,03	<	<	<	0,1	<
179	12,4	0,5	7,3	0,5	78,4	0,2	<	0,71	0,24	0,11	0,01	0,02	<	<	<	<	0,1	<
180	16,0	0,3	12,7	0,2	68,4	0,2	<	1,44	0,10	0,07	<	0,01	0,03	<	0,5	<	0,2	<
183	12,4	0,7	9,6	0,5	75,5	0,2	<	0,19	<	0,07	0,01	<	0,03	<	<	<	0,2	<
184	12,9	0,5	8,3	0,1	76,0	0,2	<	0,84	0,19	0,07	0,03	0,01	0,05	<	<	<	0,1	<
185	15,6	0,5	8,6	0,7	72,5	0,2	<	0,75	0,05	0,06	<	<	<	<	<	<	0,1	<
206	14,2	0,4	9,2	0,3	74,7	0,2	<	0,11	0,07	0,05	0,01	<	<	<	<	<	0,2	<
207	13,8	0,2	9,9	0,1	73,0	1,0	<	0,22	0,27	0,15	0,05	0,01	<	<	<	<	<	<
210	13,2	0,6	8,0	0,1	76,5	0,3	<	0,26	0,01	0,05	0,03	<	<	<	<	<	0,1	<
211	14,6	0,6	8,5	0,1	74,2	0,3	<	0,13	0,01	0,06	0,03	<	<	<	<	<	0,1	<
212	14,7	0,7	12,2	0,1	68,8	0,2	<	1,39	0,09	0,07	0,02	<	0,03	<	<	<	0,3	<
214	12,5	0,5	9,0	0,2	75,8	0,3	<	0,29	0,16	0,12	0,02	0,01	0,03	<	<	<	0,2	<
20	13,1	0,4	14,8	<	67,7	<	1,5	1,14	0,09	0,03	0,05	<	0,04	<	<	<	<	<

< – Poniżej granicy wykrywalności.

Tabela 7. Skład chemiczny szkieł kryształowych oraz szkieł posiadających pewne cechy szkła kryształowego (druga połowa XVII wieku i XVIII wiek). Mikroanaliza rentgenowska (EPMA).

Numer próbki	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	PbO	As ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	BaO	SrO	ZrO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	B ₂ O ₃	CaO/K ₂ O	As ₂ O ₃ /CaO	
	[% wag.]																				
2. poł. XVII w. oraz ok. 1700 r.																					
29	17,6	2,2	0,2	<	73,8	0,1	<	1,90	<	0,10	0,01	<	<	<	<	<	0,2	4,0	0,01	7,98	
41	16,4	0,2	0,4	<	72,9	0,1	9,5	1,26	0,05	0,07	0,08	<	<	<	<	<	<	<	0,02	3,24	
61	17,8	0,7	0,3	<	75,9	0,2	1,7	0,91	0,03	0,08	0,01	0,01	0,03	<	<	<	0,1	1,4	0,02	3,03	
111	18,4	1,4	0,2	<	74,5	0,1	0,78	1,03	0,02	0,02	0,01	<	0,04	<	<	<	0,1	2,7	0,01	6,59	
112	18,8	1,2	0,2	<	74,1	0,1	1,2	1,01	0,01	<	0,01	0,01	<	<	<	<	0,1	2,8	0,01	5,82	
126	15,8	2,7	0,5	<	72,4	0,2	0,06	1,44	0,04	0,04	0,01	<	<	<	<	<	0,2	7,0	0,03	3,07	
Drezno																					
1	15,4	0,5	5,1	<	66,4	<	8,9	2,41	0,03	0,08	<	<	0,04	<	<	<	0,4	<	0,33	0,47	
Podobne do szkieł z Drezna																					
63	16,9	0,2	6,0	<	65,7	0,2	7,7	1,68	0,06	0,12	0,02	<	0,04	<	<	<	0,1	<	0,36	0,28	
114	15,5	0,5	6,0	<	66,7	0,2	7,3	1,79	0,06	0,12	0,01	<	0,03	<	<	<	0,4	<	0,39	0,30	
118	14,4	0,5	5,5	<	67,8	0,3	7,4	1,59	0,04	0,08	0,04	<	<	<	<	<	0,4	<	0,38	0,29	
Zechlin																					
4	15,1	0,5	2,2	<	76,8	<	2,3	1,67	0,05	0,03	0,07	<	0,03	<	<	<	<	<	0,15	0,75	
26	14,7	0,4	2,1	<	76,8	<	2,7	2,27	0,06	<	0,09	<	0,04	0,03	<	<	<	0,8	0,14	1,08	
34	16,1	0,4	3,1	<	75,2	0,2	2,6	1,99	0,05	0,04	0,12	<	0,04	0,03	<	<	<	<	0,19	0,65	
144	15,6	0,6	2,0	<	76,4	0,1	1,8	1,23	0,06	0,11	0,10	0,01	0,04	0,02	<	<	<	1,1	0,13	0,61	
Podobne do szkieł z huty w Zechlinie																					
146	15,4	0,4	2,5	<	75,1	0,3	3,1	1,56	0,07	0,04	0,10	<	0,05	0,02	<	<	0,1	0,7	0,17	0,61	
Naliboki																					
2	19,7	<	4,8	<	70,0	0,9	2,1	1,84	0,12	0,19	0,08	0,02	<	0,01	<	<	<	<	0,24	0,39	
27	20,5	<	5,3	<	68,9	0,7	2,0	1,81	0,12	0,13	0,07	<	0,03	0,02	<	<	<	<	0,26	0,34	
39	20,8	<	5,2	<	69,3	0,7	1,9	1,67	0,14	0,12	0,07	0,02	0,03	<	<	<	<	<	0,25	0,32	
52	19,8	0,1	5,0	0,1	68,5	1,0	2,5	1,56	0,13	0,13	0,07	0,03	0,03	<	<	<	0,1	<	0,25	0,32	

Tabela 7. cd.

Numer próbki	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	PbO	As ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	BaO	SrO	ZrO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	B ₂ O ₃	CaO/K ₂ O	As ₂ O ₃ /CaO
	[% wag.]																			
99	18,9	0,1	4,8	0,1	69,7	0,9	2,3	1,45	0,12	0,13	0,08	0,02	<	<	<	<	<	<	0,25	0,30
102	19,4	0,1	5,3	0,1	70,0	1,1	1,4	1,08	0,13	0,19	0,09	0,02	0,04	0,01	<	<	<	<	0,27	0,20
109	20,0	0,1	4,3	<	68,1	0,9	2,7	1,39	0,12	0,14	0,06	0,04	<	<	<	<	<	<	0,21	0,32
110	20,5	0,2	4,2	<	68,2	0,8	2,8	1,46	0,11	0,11	0,04	0,02	0,04	<	<	0,4	<	<	0,21	0,34
Pozostałe – różne																				
38	20,2	<	3,4	<	69,5	0,1	5,7	2,57	0,07	0,04	0,04	<	0,03	<	<	<	<	<	0,17	0,75
59	19,3	0,3	3,7	0,3	70,2	0,3	<	5,93	0,04	0,19	0,02	<	<	<	<	<	0,1	<	0,19	1,59
82	16,5	0,1	1,3	0,1	68,0	0,3	11,7	0,02	0,16	0,12	0,01	<	0,03	<	<	<	<	<	0,08	0,01
159	12,2	0,9	6,4	0,1	79,0	0,2	<	0,20	<	0,07	0,01	0,01	0,03	<	<	<	0,1	<	0,52	0,03
160	14,8	2,2	4,5	0,5	74,0	1,2	1,1	0,24	0,12	0,21	0,02	0,01	<	<	<	<	0,1	<	0,30	0,05
176	18,5	4,7	3,1	1,1	69,0	0,8	<	<	0,87	0,28	0,05	0,06	<	<	0,7	<	0,3	<	0,17	n.d.

< – Poniżej granicy wykrywalności.

n.d. – Nie dotyczy.

Tabela 8. Skład chemiczny szkła wybranych naczyń, wyszczególnionych w katalogu szkieł z Huty Kryształowej pod Lubaczowem [33] oraz uśredniony skład chemiczny tych szkieł i szkieł białych wymienionych w tabeli 6. Mikroanaliza rentgenowska (EPMA).

Numer próbki	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	PbO	As ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	BaO	SrO	ZrO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	B ₂ O ₃	CaO/K ₂ O	As ₂ O ₃ /CaO	Uwagi
	[% wag.]																				
7	18,9	<	7,7	0,2	71,1	0,5	<	0,81	0,14	0,10	0,04	0,02	0,04	<	<	0,4	<	<	0,4	0,11	A2
30	18,8	<	8,3	0,2	70,2	0,5	<	0,80	0,20	0,09	0,04	<	0,06	<	<	0,4	<	<	0,4	0,10	A2
75	20,0	0,1	10,0	0,1	67,3	0,4	<	0,60	0,14	0,06	0,04	<	0,06	<	<	0,4	<	<	0,5	0,06	A3
94	19,3	0,2	10,4	0,1	67,5	0,5	<	0,60	0,17	0,09	0,03	0,02	0,07	<	<	<	<	<	0,5	0,06	A3
96	19,9	0,1	10,5	0,1	67,3	0,4	<	0,59	0,14	0,07	0,03	0,01	0,06	<	<	0,4	<	<	0,5	0,06	A3
97	19,5	0,1	10,4	0,1	67,3	0,4	<	0,56	0,17	0,05	0,03	0,02	0,03	<	<	<	0,1	<	0,5	0,05	A3
98	19,2	0,1	10,0	0,1	67,8	0,4	<	0,63	0,12	0,08	0,03	0,01	0,06	<	<	<	0,1	<	0,5	0,06	A3
58	20,7	0,1	10,7	0,1	66,1	0,4	<	0,56	0,12	0,07	0,03	0,01	0,05	<	<	0,5	0,1	<	0,5	0,05	[L]
95	20,1	0,1	10,2	0,1	66,9	0,5	<	0,63	0,17	0,07	0,04	0,01	0,03	<	<	0,4	<	<	0,5	0,06	[L]
19	16,6	0,1	8,9	<	72,2	0,4	<	0,72	0,06	0,11	0,03	<	0,05	<	<	<	<	<	0,5	0,08	B1
25	18,8	0,2	9,7	<	67,5	0,4	<	1,43	0,14	0,14	0,03	0,03	0,04	<	<	0,5	<	<	0,5	0,15	B1
93	16,6	0,2	10,3	0,1	68,4	0,7	<	1,15	0,36	0,16	0,05	0,03	0,04	<	<	<	<	<	0,6	0,11	C
32	17,4	0,2	7,7	0,4	69,1	1,8	<	1,80	0,18	0,23	0,05	0,04	<	<	<	0,4	<	<	0,4	0,23	C
53	16,5	0,2	9,3	0,1	71,5	0,4	<	0,56	0,08	0,07	0,04	0,01	<	<	<	<	0,1	<	0,6	0,06	[L]
54	16,7	0,1	10,8	0,2	68,4	0,6	<	0,91	0,38	0,19	0,05	0,01	0,06	<	<	0,4	<	<	0,6	0,08	[L]
65	17,3	0,1	8,5	<	69,6	0,3	<	1,83	0,08	0,06	0,03	<	0,04	<	<	0,4	<	<	0,5	0,22	[L]
87	12,1	0,5	7,5	0,2	79,1	0,2	<	0,29	0,04	0,07	0,01	<	0,04	<	<	<	0,1	<	0,6	0,04	[Lx]
Średni uproszczony skład chemiczny szkieł z Huty Kryształowej pod Lubaczowem (bez odstającego szkła nr 87)																					
	18,5	0,2	9,6	0,2	68,6	0,56	<	0,89	0,16	0,10			0,05		<			<	0,5	0,10	
	n=16	n=14	n=16	n=13	n=16	n=16	n=16	n=16	n=16	n=16			n=14		n=16			n=16	n=16	n=16	
Min.	16,5	0,1	7,7	0,1	66,1	0,3		0,56	0,06	0,05			0,03						0,4	0,05	
Max.	20,7	0,2	10,8	0,4	72,2	1,8		1,83	0,38	0,23			0,07						0,6	0,23	

Tabela 8. cd.

Numer próbki	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	PbO	As ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	BaO	SrO	ZrO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	B ₂ O ₃	CaO/K ₂ O	As ₂ O ₃ /CaO	Uwagi
	[% wag.]																				
Średni uproszczony skład chemiczny środkowoeuropejskich szkieł białych innych niż lubaczowskie (bez odstającego szkła nr 20). Źródło danych – tabela 6																					
	15,1	0,5	9,4	0,2	72,1	0,4	x	0,73	0,16	0,10			0,03 [#]		<			<	0,6	0,08	
	n=93	n=93	n=93	n=80	n=93	n=93	n=12	n=93	n=89	n=93			n=43		n=93			n=93	n=93	n=93	
Min.	11,8	0,1	7,2	<	64,9	0,1	<	0,09	<	0,03			<						0,4	0,01	
Max.	19,3	1,9	12,9	0,8	78,4	1,6	1	2,47	0,50	0,29			0,05						0,9	0,24	

< – Poniżej granicy wykrywalności.

A2, A3, B1, C – Podgrupy szkieł lubaczowskich.

[L] – Obiekty przypisane Hucie Kryształowej wyłącznie na podstawie badań stylistycznych, niebadane przy użyciu EDXRF.

[Lx] – Lubaczowska atrybucja tego szkła została podważona na podstawie wyników badań EDXRF.

x – Średnia dla PbO nieobliczona (tylko w przypadku 12 szkieł zawartość PbO przekraczała granice jego wykrywalności).

– Do obliczenia średniej i wartości maksymalnej nie uwzględniono 2 odstających szkieł – nr 67 (SrO = 0,07%) i nr 48 (SrO = 0,06%).

Skład chemiczny potasowych szkieł popiołowych jest dość jednolity w całej Europie Środkowej omawianego okresu. Jednym z podstawowych, choć nie jedynym, ich wyróżnikiem jest znacząca zawartość P_2O_5 (nawet kilkuprocentowa) – składnika, którego obecność w szkłe niebarwionym intencjonalnie związana jest z użyciem popiołów roślin śródlądowych jako surowca szklarskiego. Popiół ten jest też jedynym źródłem tego tlenu w szkłe niebarwionym i niemąconym. Skład chemiczny potasowego szkła popiołowego od momentu jego wprowadzenia ulegał jednak powolnej ewolucji⁷. Między innymi zmniejszył się w nim udział K_2O i zwiększył CaO , a tym samym wzrosła wartość stosunku CaO/K_2O i od mniej więcej przełomu XIV i XV wieku wynosi ona, przynajmniej dla szkieł niemieckich, około 3,4 [57]. Karl H. Wedepohl nazywa ten rodzaj szkła wood ash lime glass, choć w literaturze przedmiotu częściej można spotkać opisujący ten typ szkła skrót HLLA pochodzący od angielskiej nazwy high lime low alkali. Zawartość K_2O wynosi w nim już tylko kilka procent, natomiast stężenie CaO z reguły przekracza 20%. Rosnąca wartość CaO/K_2O związana jest, zdaniem opisujących to zjawisko badaczy niemieckich, ze zmianami asortymentu drewna używanego do spopielenia, przede wszystkim z większym udziałem kory.

W porównaniu do szkieł niemieckich, pewne odmienności wykazują szkła czeskie. Charakteryzują się większą zawartością SiO_2 (przeciętnie o około 10%) i K_2O oraz mniejszym stężeniem CaO , P_2O_5 , MgO i Al_2O_3 [58]. Wartość stosunku CaO/K_2O jest więc w nich odpowiednio niższa i w drugiej połowie XVI wieku w niewielkim stopniu przekracza 1 (osiągając czasami wartość 1,5)⁸.

Badacze nie są zgodni co do powodów tego wzrostu zawartości wapnia w szkłe. Niektórzy dopuszczają możliwość stosowania osobnego surowca wapiennego w zestawie szklarskim, chociaż nie ma wiarygodnych, potwierdzających to przekazów piśmiennych z tego okresu. Gerald Hartmann [59] wskazuje na stosowanie już na przełomie XV i XVI wieku do wyrobu szkła w hutach Turynii zestawu trójskładnikowego (z ewentualnym dodatkiem braunsztynu) zawierającego około 20% surowca wapiennego. Antonin Smrček [60] przychyła się do hipotezy stosowania osobnego surowca wapiennego także w szklarstwie czeskim. Karl H. Wedepohl dopuszcza stosowanie takiego surowca jedynie w końcowym okresie występowania szkieł popiołowych, w tym przede wszystkim do produkcji szkieł o mieszanych alkaliach [19, 57]. Około 1500 roku pojawia się bowiem nowy rodzaj szkła charakteryzujący się także wysoką zawartością CaO , ale równocześnie niską i porównywalną zawartością K_2O i Na_2O – jest to tak zwane szkło o mieszanych alkaliach (mixed alkali glass) [57].

Zuzana Cílová i Jiří Woitsch [58] swoimi badaniami i eksperymentalnymi wytopami podważyli hipotezę Smrčeka, wskazując na stosowanie w szklarstwie czeskim, być może już w XV wieku, zestawu, który nie zawierał surowca wapiennego, ale w którego skład wchodził zarówno popiół, jak i potaż. Do tak wczesnego (XV lub XVI wiek) stosowania potażu, także w niektórych innych regionach Europy Środkowej, przychylają się niektórzy inni badacze (np. [61, 62]). Wymienione na wstępie źródła pisane niewiele wyjaśniają w tej materii; do połowy XVII wieku, czyli do okresu, z którego czerpiemy pierwsze informacje o wykorzystywaniu kredy do produkcji szkła bezbarwnego [63], nie ma wiarygodnych dowodów na stosowanie osobnego surowca wapiennego.

Inną zauważalną zmianą w składzie chemicznym omawianych szkieł popiołowych jest bardzo powolny wzrost zawartości chloru. W popiele drzewnym pierwiastek ten jest nieistotnym składnikiem, dlatego jego obecność w szkłe omawianego typu nasuwa pytanie o źródło. Dla niemieckich szkieł z okresu 1400-1600 średnia zawartość chloru (Cl) wynosi już około 0,3%. Temu zjawisku towarzyszy wzrost stężenia Na_2O i ma to, jak się okazuje, bezpośredni związek z dodatkiem $NaCl$ do zestawu szklarskiego [64]. O stosowaniu $NaCl$ wspomina już Agricola w połowie XVI wieku, a wyniki analiz chemicznych szkieł wskazują, że była to

⁷ Za najstarsze szkła tego typu uważa się znaleziska z Paderborn pochodzące sprzed 778 roku [56]. Zagadnienie to jest szerzej dyskutowane, z podaniem innych ewentualności, przez J.J. Kunickiego-Goldfingera [44].

⁸ Niestety w literaturze przedmiotu brak wiarygodnych danych dotyczących szkieł potasowych popiołowych wytwarzanych w innych regionach środkowej Europy.

praktyka wcześniejsza, znana być może już w XV stuleciu⁹. Szczególnie wysoka zawartość chloru, sięgająca prawie 1%, charakteryzuje też wspomniane wyżej szkła o mieszanych alkaliach [57].

Dyskutując wartość stosunku CaO/K₂O, trzeba pamiętać, że źródłem K₂O mógł być też kamień winny, surowiec wymieniony już w połowie XVI wieku przez Mathesiusa, znany w szklarstwie włoskim od XV wieku [65].

Zawartość K₂O i wielu innych składników w szkłe w dużym stopniu zależała od tego, czy stosowano jako źródło alkaliów tylko popiół (i jaki popiół) oraz czy dodawano do zestawu potaż (i jaki potaż). Zarówno analiza źródeł pisanych, jak i składu chemicznego szkła prowadzi do wniosku, że stosowano popioły różnego typu (z różnych roślin, z różnych części roślin), często mieszane, co odnosi się także do potaży, których jakość bywała bardzo różna [66].

W tabeli 4 zamieszczono wyniki analiz 22 próbek potasowego szkła popiołowego; 17 próbek reprezentuje obiekty archeologiczne, a 5 pochodzi z przedmiotów należących do kolekcji historycznych (nry 60, 128, 139, 136 i 140).

Zawartość P₂O₅ w tych szklach mieści się w zakresie od 0,5 do 2,7%, MgO – od 1,1 do 3,4%, a SiO₂ – od 54,1 do 69%. W tabeli 4 szkła zestawiono od zawierających najwięcej K₂O (21,8%) do zawierających najmniej tego składnika (4,9%)¹⁰. Spadek zawartości K₂O w szkłe wiąże się, z kilkoma tylko wyjątkami, ze wzrostem stężenia CaO, a w konsekwencji ze wzrostem wartości stosunku CaO/K₂O (od około 0,5 do prawie 5). Zawartość SiO₂, poza dwoma szklami odstającymi pod tym względem (nr 195 i nr 176), mieści się w przedziale 59,2-66,9%. Udział piasku w zestawach szklarskich użytych do produkcji tych szkieł różni się więc jedynie w niewielkim stopniu. Podstawowa różnica między nimi dotyczy rodzaju (a więc i składu chemicznego) zastosowanego surowca alkalicznego. Szkło nr 195 wyraźnie odstaje od pozostałych, zawierając dużo mniej SiO₂ (54,1%) i więcej Al₂O₃ (3,9%), MgO (3,4%) i MnO (2,04%), co wskazuje na użycie do jego wytopu zestawu szklarskiego o innych proporcjach piasku i popiołu lub na użycie gorszej jakości piasku i popiołu otrzymanego z innego gatunku rośliny.

Niektórzy badacze próbują na podstawie zawartości P₂O₅ rozdzielić szkła popiołowe od potażowych (np. [61, 62]). Z reguły ta granica wytyczana jest na poziomie około 1%, co wiąże się zarówno z wyliczeniami teoretycznymi, jak i z analizą wyników badań szkła. Jej ustalenie zakłada jednak stosowanie tego samego rodzaju popiołu oraz uzyskanego z niego potażu. Jak zauważają na podstawie swoich badań Willem B. Stern i Yvonne Gerber [62], jeśli szkło było wytapiane z zestawu zawierającego potaż jako jedyny surowiec alkaliczny, to zawartość P₂O₅ nie przekracza 0,3%; jeśli jednak użyto dodatkowo jakiejś części pozostałości po ekstrakcji popiołów, to zawartość tego składnika może dochodzić do 1%. Podobnie wysokiej wartości stężenia P₂O₅ (do niemal 1%) można się spodziewać, jeśli do produkcji szkła potażowego wykorzystano stłuczkę szkła popiołowego. Te graniczne wartości będą jednak zmienne, zważywszy na stosowanie różnych popiołów, a w szczególności popiołów uzyskanych z paproci, których skład chemiczny jest nieco odmienny od składu popiołu drzewnego. Przyjmując jednak zawartość około 1% P₂O₅ jako graniczną, oczywistym wnioskiem będzie stwierdzenie, że większość szkieł scharakteryzowanych w tabeli 4 są to szkła popiołowe. W kilku przypadkach zawartość P₂O₅ wynosi jednak około 1%, a w trzech (nry 60, 142 i 176) – jest znacząco niższa. Aby definitywnie wskazać, do produkcji którego szkła (w tabeli 4) użyto dodatków potażu lub jedynie potażu (zakładając, że P₂O₅ mogło trafić do szkła ze stłuczką szkła popiołowego), konieczne jest w każdym przypadku poddanie badaniom większej reprezentatywnej grupy szkieł z danego okresu, regionu, a nawet z konkretnej huty. Obecnie nie jest to jednak możliwe.

Charakteryzując zastosowaną technologię i grupując szkła na podstawie składu chemicznego, trzeba wziąć pod uwagę, jaką metodą były analizowane i jakie były granice wykrywalności poszczególnych składników. W omawianych tu analizach wykonanych za pomocą EPMA granica wykrywalności dla P₂O₅ wynosiła około 0,4%. W tabeli 5 zamieszczono wyniki badań

⁹ Dodatek NaCl do szkła (zestawu), podobnie jak dodatek potażu, podnosił jego alkaliczność.

¹⁰ Na dole tabeli 4 podano wynik analizy próbki nr 176, której dokładniejsza charakterystyka zostanie przedstawiona w trakcie omawiania technologii wytwarzania szkieł zamieszczonych w tabeli 7.

12 szkieł, w których zawartość P_2O_5 była poniżej granicy wykrywalności. Znalazły się więc tam szkła, w których P_2O_5 nie znaleziono, oraz szkła, w których jest go na tyle mało, że nie został oznaczony ilościowo. Szkła te najprawdopodobniej wytworzono przy użyciu potażu jako jedyne surowca alkalicznego. Można się oczywiście spierać, czy różnica pomiędzy zawartością P_2O_5 na poziomie 0,5% (próbka nr 60 w tabeli 4) i na poziomie niewiele niższym niż 0,4% w istocie stanowi tak ważną technologicznie różnicę. Pomocna w takim przypadku jest ocena zawartości MgO. Składnik ten teoretycznie także nie wchodzi w skład finalnego produktu ekstrakcji popiołów – potażu. Źródła MgO w szkle mogą być jednak różne, nie stanowi on więc podobnie ważnego jak P_2O_5 znacznika rozróżniającego szkła popiołowe i potażowe, niemniej jednak jest ważnym markerem uzupełniającym. Zawartość MgO we wszystkich próbkach zamieszczonych w tabeli 5 nie przekracza 0,1%, podczas gdy udział tego tlenku w szklach popiołowych (tabela 4) wynosił powyżej 1,1%. O ile nie da się definitywnie określić, czy do produkcji niektórych szkieł popiołowych zamieszczonych w tabeli 4 oprócz popiołu używano też potażu jako dodatkowego surowca alkalicznego, to w przypadku szkieł wymienionych w tabeli 5 można z całą pewnością stwierdzić, że nie stosowano do ich produkcji popiołu. Ponadto w przypadku tych szkieł – w odróżnieniu od szkieł popiołowych – zestaw szklarski zastosowany do ich produkcji musiał zawierać osobny surowiec wapienny oraz, jeśli szkło miało być skutecznie odbarwione, braunsztyn.

Te potażowe szkła nazywane są prostymi, ordynaryjnymi czy zwykłymi, w odróżnieniu od grupy tak zwanych szkieł białych, do produkcji których używano zestawu zawierającego także As_2O_3 . Niewielkie stężenia tego tlenku mogą występować też w szklach prostych, jednak jego źródłem w tym przypadku jest stłuczka szklana zawierająca szkło białe. Tym samym występowanie niewielkich ilości As_2O_3 (na poziomie setnych części procenta – zob. tabela 5) jest czynnikiem datującym je na okres nie wcześniejszy niż druga połowa XVII wieku. Omawiane tu szkła proste charakteryzują się stosunkiem CaO/K_2O na poziomie 0,4-0,7 przy średnim stężeniu CaO około 9,7%.

W technologii szkła europejskiego zastąpienie popiołów potażem wpłynęło na znaczące polepszenie jakości masy szklanej. Wiek XVII, a przede wszystkim jego druga połowa, przyniósł wielkie zmiany w technologii wytwarzania bezbarwnego szkła. Powstały nowe konstrukcje pieców umożliwiające lepszą kontrolę warunków wytopu i osiąganie wyższych temperatur. Wprowadzano nowy rodzaj opału – węgiel (pierwotnie na Wyspach Brytyjskich), nowe surowce, nowe metody ich przygotowywania, nowe zestawy szklarskie. Szklarstwo włoskie straciło na znaczeniu na rzecz nowych, innowacyjnych, jak na ówczesne czasy, ośrodków szklarskich: przede wszystkim w Niderlandach, na pograniczu niderlandzko-francuskim, w Anglii, Czechach i Niemczech. Główne informacje przepływały wtedy w Europie bardziej równoleżnikowo.

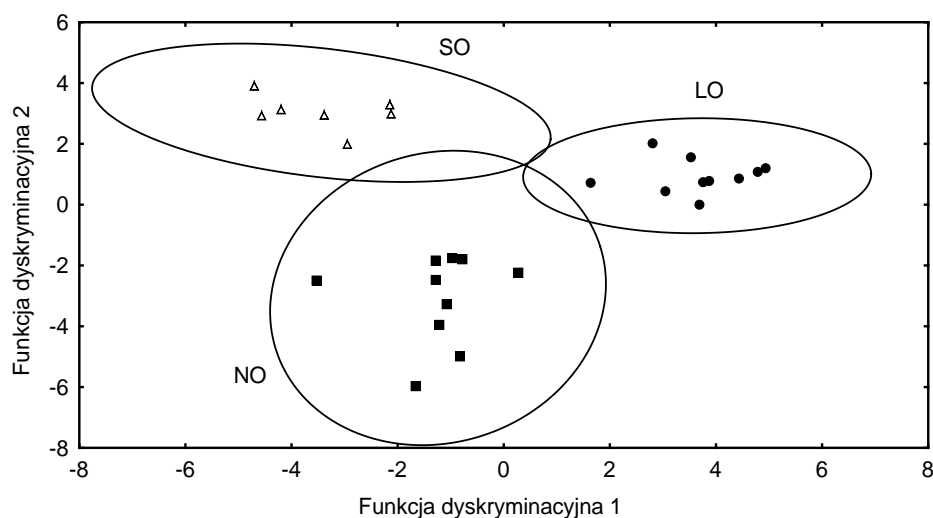
Współpraca trzech szklarzy: Johna Baptisty da Costy, Jeana Guillaumea Reiniera i Johna Odacia Formici w 1665 roku w Nijmegen w Holandii uchodzi za jeden z najwcześniejszych przejawów owych zmian i niewątpliwie przyczyniła się do dalszego rozprzestrzeniania się nowych technologii w różnych regionach Europy [67]. Liczne kontakty szklarzy z pogranicza francusko-niderlandzkiego miały zapewne decydujący wpływ na przepływ nowej technologii do Europy Środkowej. Jednym z głównych innowatorów w Czechach był Louis de Vasseur d'Ossiment. W 1673 roku przybył do specjalnie dla niego utworzonej huty w Gratzen (Nové Hrady). Była to prawdopodobnie pierwsza czeska huta wytwarzająca bezbarwne szkło według nowej technologii. Związane z nią archiwalne przekazy wskazują na różne możliwe kierunki wpływów, ale związek z technologią pogranicza flamandzko-francuskiego jest najbardziej prawdopodobny. Wytwarzano tam przynajmniej dwa nowe rodzaje szkła bezbarwnego: białe¹¹ i kryształowe. W spisach surowców używanych w hucie znajdują się krzemień/piasek, saletra, boraks, arsenik, kamień winny, kreda, potaż, minia, braunsztyn [63, 68]. Potaż stosowany był tylko do wytwarzania szkła białego, a przy produkcji szkła kryształowego zastępowano go saletrą. Boraksu i kamienia winnego także używano tylko w zestawie do produkcji szkła kryształowego. Szkło kryształowe o podobnym zestawie surowców, a zapewne też i białe, wytwarzano

¹¹ Szkło białe bywa też nazywane kredowym.

także w założonej w 1675 roku hucie w Eiland, na granicy z Saksonią [31]. Ta nowa masa szkła pojawia się też na terenach niemieckich, o czym świadczą informacje zawarte w drugim wydaniu *Ars Vitraria Experimentalis* [53].

Szkło białe wytwarzane będzie przez kolejne dziesięciolecia, w tym też przez dużą część XVIII wieku, w różnych ośrodkach szklarskich z wykorzystaniem mniej więcej tego samego podstawowego zestawu surowców. Skład chemiczny 94 szkieł należących do tej grupy zamieszczono w tabeli 6. Szkła te zawierają średnio, biorąc pod uwagę tylko główne składniki większościowe, około 15% K_2O , 0,5% Na_2O , 9,4% CaO , 72,1% SiO_2 i 0,73% As_2O_3 . Niektóre szkła białe mają w składzie także PbO i na podstawie dotychczasowych analiz można stwierdzić, że jego stężenie nie przekracza około 2% [8, 10]. Średnia wartość stosunku CaO/K_2O wynosi dla nich 0,6, czyli nie różni się od wartości tego stosunku dla szkieł prostych. Szkła proste i białe różnią się przede wszystkim zawartością As_2O_3 oraz ilością zanieczyszczeń wprowadzanych z piaskiem – szkło białe było droższe, a surowce do jego produkcji staranniej selekcyjonowane pod względem jakości.

Szkła białe okresu baroku stanowią dość jednorodną grupę pod względem zawartości głównych składników¹². Oczywiście pewne niewielkie różnice regionalne i chronologiczne są zauważalne, niemniej jednak nie stanowią wystarczającego dyskryminującego czynnika, na podstawie którego można by definitywnie przypisać dane szkło do określonej huty, czy też dokładniej je datować. Rozróżnienia pochodzenia szkieł białych dokonywać więc należy na podstawie analizy składników, które są wprowadzane do nich w postaci składników akcesorycznych określonych surowców (przede wszystkim piasku, potażu i surowca wapiennego). W tym celu w omawianych badaniach wykorzystano wyniki analizy EDXRF. Na rys. 2 zamieszczono wykres wartości funkcji dyskryminacyjnych 27 osiemnastowiecznych szkieł białych z hut w Nalibokach, Dreźnie i Lubaczowie, na którym są rozróżnione obiekty z poszczególnych hut. Do obliczeń uwzględniono zmienne S_{ij} dla Sr, Fe, Rb i Zr.



Rys. 2. Wykres wartości funkcji dyskryminacyjnych 27 osiemnastowiecznych szkieł białych z hut w Nalibokach (NO), Dreźnie (SO) i Lubaczowie (LO). Zmienne w modelu: S_{ij} dla Sr, Fe, Rb i Zr (wg [1]).

Drugi typ, który pojawił się w Nowych Hradach – szkło kryształowe – różni się od białego w ewidentny sposób. Opublikowane wyniki analizy szkieł przypisywanych tej hucie [69], a także hucie w Eiland [31] oraz w Drewitz lub Poczdamie (przypisywanych Johannowi Kunckelowi i datowanych na lata około 1678-1685 [70]) stanowią dobry punkt odniesienia do dalszych prac porównawczych. Szkła te charakteryzują się przede wszystkim dużo niższą zawartością CaO , a w konsekwencji bardzo niską wartością stosunku CaO/K_2O i bardzo wysoką

¹² W ostatnim rzędzie tabeli 6 zamieszczono szkło nr 20, które wyróżnia się wśród pozostałych wymienionych szkieł białych. Pochodzi ono najprawdopodobniej z dziewiętnastowiecznego wyrobu (zob. tabela 1).

wartością stosunku As_2O_3/CaO . Ponadto zawierają B_2O_3 . W tabeli 7 zamieszczono wyniki analizy chemicznej 6 szkieł kryształowych z drugiej połowy XVII wieku i okresu około 1700 roku, a w dalszej części tabeli także osiemnastowiecznych szkieł kryształowych. Obiekt nr 1 przypisywany jest hucie w Dreźnie i zestawiono z nim kolejne 3 wyroby z badanej grupy o bardzo zbliżonym składzie chemicznym. Następnie zamieszczono wyniki analiz 5 szkieł, z których 4 pochodzą z huty w Zechlinie, dalej 8 szkieł kryształowych z huty w Nalibokach, a następnie 5 obiektów o różnej, niepewnej proveniencji. Na dole znajduje się wynik analizy próbki nr 176, który już przedstawiono w tabeli 4 wśród szkieł popiołowych. Chociaż dokładna analiza tego szkła stanowi przedmiot osobnej pracy i jej wyniki nie są tu referowane, zostało ono tu dla porównania zestawione, między innymi, ze względu na bardzo niską zawartość CaO.

Szkła z drugiej połowy XVII wieku i okresu około 1700 roku charakteryzują się wyjątkowo niską zawartością CaO, czasem poniżej 0,1% [31], co jest konsekwencją stosowania saletry zamiast potażu przy równoczesnym wyrugowaniu z zestawu jakiegokolwiek surowca wapiennego. Wyjątkiem w tej grupie jest obiekt przypisywany Kunckelowi [70], w którym CaO jest na poziomie około 2%. Dla wszystkich tych szkieł wartość stosunku As_2O_3/CaO jest więc bardzo wysoka (w jednym przypadku sięga prawie 8).

Wydaje się, że ten typ „wczesnobarokowego” szkła kryształowego zanika około 1700 roku. W międzyczasie jakość szkła białego (przede wszystkim czeskiego) wzrosła i stało się ono konkurencyjne dla dużo droższego szkła kryształowego [63, 68]. Idea wytwarzania tego ostatniego przetrwała jednak w innych ośrodkach poza Czechami, na co wskazują zarówno archiwalia, jak i wyniki analiz chemicznych szkła (np. [3, 5, 6, 8, 10, 21, 22]).

Dotychczas potwierdzono fakt wytwarzania szkła kryształowego w następujących ośrodkach osiemnastowiecznej Europy Środkowej: Dreźnie (Saksonia), Poczdamie i Zechlinie (Brandenburgia) oraz Nalibokach, przy czym pochodzenie wielu innych zidentyfikowanych szkieł kryształowych jest wciąż nieustalone¹³. Szkła kryształowe saskie, brandenburskie i nalibockie dość łatwo obecnie rozróżnia się na podstawie analizy składu chemicznego. Szkło z Drezna i Nalibok wykazuje wiele analogii, jednak saskie zawiera między innymi dużo więcej PbO (około 8%), średnio o około 3% mniej K_2O , kilka procent mniej krzemionki i chlor na poziomie około 0,4%. Stężenie PbO w szklach kryształowych z Nalibok rzadko przekracza 2%. Szkło z huty w Zechlinie wyróżnia się natomiast zawartością B_2O_3 . Równocześnie koncentracja SiO_2 jest prawie o 10% większa w porównaniu do szkieł saskich, a CaO dwukrotnie niższa. Możemy je też rozróżniać na podstawie wartości stosunków CaO/ K_2O i/lub As_2O_3/CaO . Trzeba podkreślić, że pomimo iż osiemnastowieczne szkła kryształowe różnią się w zależności od pochodzenia wartościami stosunku As_2O_3/CaO , to zawsze wartość ta jest kilkakrotnie wyższa od wartości tego stosunku dla szkieł białych (średnia – 0,08).

Jeszcze pewniejsze wydaje się rozróżnianie szkieł kryształowych z tych trzech ośrodków na podstawie zawartości składników akcesorycznych, podobnie jak w przypadku rozróżniania szkieł białych. Głównymi czynnikami dyskryminującymi te grupy są stężenia Zr, Fe, Rb i Y [3, 5, 9].

4. BEZBARWNE SZKŁO NACZYNIOWE Z HUTY KRYSZTAŁOWEJ POD LUBACZOWEM W XVIII WIEKU¹⁴

4.1. Wprowadzenie

W przypadku huty lubaczowskiej zakłada się z dużą dozą pewności, że wytwarzane w niej naczynia były kształtowane z użyciem własnej masy szklanej, a następnie dekorowane na miejscu. Nie ma podstaw do twierdzenia przeciwnego, choć nie można wykluczyć wyjątków

¹³ Fakt wytwarzania w hucie nalibockiej szkieł prostych, białych i kryształowych na bazie innych surowców i z przeznaczeniem do innego asortymentu wyrobów potwierdzają też wyniki badań archiwalnych ([32, m.in. s. 23, 108, 132, 144]).

¹⁴ Informacje historyczne i archiwalne zaczerpnięto z prac [71] oraz [33]; tam też dalsza literatura przedmiotu.

od tej zasady. Z przekazów archiwalnych wiadomo na przykład, że do huty sprowadzano nitki szkła rubinowego służące do dekoracji naczyń [71].

Zbiór szkieł lubaczowskich znajdujący się w polskich muzeach był dość „luźno” wiązany z Hutą Kryształową aż do 2005 roku, kiedy Muzeum Narodowe w Warszawie zorganizowało ich wystawę poprzedzoną zarówno badaniami archiwalnymi, historycznymi, jak i fizykochemicznymi. Celem tych ostatnich było scharakteryzowanie szkła lubaczowskiego oraz zbadanie, czy tworzy ono, i pod jakim względem, grupę wyróżniającą się wśród innych wytwarzanych wówczas w wielu ośrodkach szklarskich. Celem badań była ponadto ocena jednorodności szkła wytapianego w Lubaczowie. Dzięki uzyskanej charakterystyce szkła w przypadku wielu obiektów możliwe było ich orientacyjne datowanie oraz zweryfikowanie pochodzenia.

Przedstawione poniżej wyniki dotyczące szkła lubaczowskiego oparte są wyłącznie na analizie danych zgromadzonych przez autorów raportu. Rozważany zespół szkieł wiązanych z Hutą Kryształową pod Lubaczowem wyselekcjonowano na podstawie informacji z kart inwentarzowych muzeów udostępniających obiekty do badań. Został on rozszerzony o inne obiekty, które kurator wystawy uznała za lubaczowskie. Punktem wyjściowym dalszych badań porównawczych było wytypowanie niewielkiego zespołu naczyń, których lubaczowska atrybucja budziła najmniej wątpliwości. Zbiór ten nazwano „uczącym”. Włączone do niego naczynia nie reprezentowały jednak całej wytwórczości szklarskiej huty pod Lubaczowem, a ponadto ich pochodzenie zostało częściowo zakwestionowane, co opisano w dalszej części raportu. Prezentowane wyniki należy więc traktować jako wstępne. Wymagają uzupełnienia i skorygowania w miarę poznawania nowych danych archiwalnych, a także poszerzenia wiedzy o całym szklarstwie środkowoeuropejskim. Trzeba podkreślić, że uzyskane rezultaty odnoszą się jedynie do określonych zespołów szkieł powiązanych technologicznie i/lub chronologicznie, czasem łączonych z konkretnym rzemieślnikiem działającym w danym okresie w hucie, do zespołów, których reprezentatywne obiekty zostały wcześniej wskazane przez historyków. Niewątpliwie wiele lubaczowskich wyrobów wciąż pozostaje nierozpoznanych.

Dostępne informacje archiwalne dotyczące Huty Kryształowej są niekompletne i odnoszą się prawie wyłącznie do początkowego okresu jej działalności. Nie zachowały się receptury, opisy pieców ani inne bezpośrednio związane z technologią wytwarzania szkła wskazówki. Podstawą analizy technologicznej tego szkła muszą więc tymczasem pozostać wyniki analizy chemicznej oraz informacje występujące w niektórych archiwaliach, na przykład odnoszące się do rodzaju sprowadzanych na teren starostwa materiałów. Wśród wymienianych znajduje się wiele surowców wówczas stosowanych w szklarskich technologiach środkowoeuropejskich. Z zapisów tych nie wynika jednak, czy służyły do wyrobu szkła. Zestaw surowcowy, jaki zrekonstruowano na podstawie interpretacji odkrytych archiwaliów [71, s. 39], wymaga krótkiego komentarza.

Niektóre surowce szklarskie bez wątplenia były sprowadzane spoza terenu starostwa, inne można jednak wiązać ze złożami lokalnymi.

Obszar starostwa lubaczowskiego znajdował się na skraju wielkiej synkliny kredowo-jurajskiej ciągnącej się od wysp duńskich w stronę Lwowa. Granica zalewu mioceneskiego ciągnącego się od Karpat wspiera się tam na Wyżynie Lubelskiej. Miocen Roztocza to kompleks wapienno-piaszczystych osadów przybrzeżnych północno-wschodniej peryferii obszaru morskiego przedgórze Karpat [72]. Jest to obszar bogaty w trzeciorzędowe skały węglanowe i piaszki szklarskie. Ich główne złoża leżą mniej więcej wzdłuż linii Kraśnik–Lwów, począwszy od złóż znajdujących się na północ od Biłgoraja i dalej w kierunku południowo-wschodnim [73-77]. Nie bez znaczenia dla działania huty były złoża glin stanowiące materiał, między innymi, do budowy i remontów pieców. Obie lokalizacje Huty Kryształowej, jak również lokalizacje sąsiednich hut, w tym płazowskiej, związane były z występowaniem złóż surowców mineralnych wykorzystywanych zarówno do produkcji szkła, jak i do budowy oraz remontów huty.

Podstawowym surowcem szklarskim był piasek. Na podstawie analizy rachunków oraz zakładając, że właściciel huty nie musiał się rozliczać z materiałów pozyskiwanych na terenie starostwa lubaczowskiego, przyjmuje się, że piasek wydobywano wyłącznie na tym obszarze. Wątpliwe wydaje się więc twierdzenie, że w skład zestawu musiał wchodzić rozdrobniony krzemień [71, s. 39]. Na terenie starostwa lubaczowskiego kamień ten nie występuje, znajdują

się tam natomiast złoża piasków szklarskich. Nie zachowały się też zapisy świadczące o sprowadzaniu krzemienia do huty.

Przypuszcza się, że miejsce eksploatacji piasków w latach 1717-1756 znajdowało się w okolicach Potelycz (Potylicz). Możliwe jednak, że taka interpretacja zachowanych (wyrwykowych) archiwaliów nie jest trafna – niewykluczone więc, że eksploatowano go do różnych celów w różnych miejscach (piasek do budowy i remontów huty nie musiał spełniać tak wysokich wymogów jakościowych). Trzeba oczywiście założyć dodatkowo, że w okolicach Potelycza znajdował się jeszcze lepszej jakości piasek, czego obecnie nie możemy zweryfikować¹⁵. Także druga lokalizacja Huty Kryształowej (po 1756 roku) znajdowała się na skraju obszaru występowania piasków kwarcowych. Na tym obszarze zawierają one jednak więcej innych składników poza kwarcem (głównie glaukonit, okruchy wapienne i piaskowcowe [78]).

Całe środkowe i południowe Roztocze jest obszarem występowania trzeciorzędowych piasków szklarskich pochodzenia morskiego [75, s. 366-376; 79]. Rozmieszczenie i charakterystykę najważniejszych złóż piasków kwarcowych na interesującym nas obszarze starostwa można znaleźć w literaturze przedmiotu¹⁶. Generalnie są to piaski kwarcowe o małej zawartości tlenków barwiących, odpowiadające dzisiejszym wymaganiom stawianym zależnie od złoża, drugiej i gorszym klasom piasków szklarskich (biorąc pod uwagę klasyfikację już po oczyszczeniu piasku). Na terenie Roztocza nie rozpoznano złóż piasków szklarskich klasy specjalnej (najlepszej) i pierwszej, jakimi dysponowały na przykład niektóre huty śląskie i czeskie. Miało to niewątpliwie wpływ na jakość otrzymywanego szkła. Wśród minerałów ciężkich stanowiących, obok tlenków żelaza, składniki akcesoryczne roztoczańskich piasków kwarcowych najliczniej występują (przeciętnie w ilościach 0,02-0,11%): dysten, turmalin, cyrkon, staurolit, epidot, rutyl, granat, andaluzyt, łyszczyki, hornblenda, apatyt i glaukonit [78].

Wcześniej założona „huta prosta płazowska”, a także inne huty ulokowane na terenie południowego Roztocza poza granicami starostwa lubaczowskiego (np. huta Rzerzyckich) znajdowały się też w pobliżu podobnej jakości złóż piasku. Niewątpliwie utrudnia to dziś odróżnianie szkła z Huty Kryształowej od wytapianych w sąsiednich hutach na podstawie analizy zanieczyszczeń wprowadzanych z piaskiem.

Kamień wapienny – drugi ważny surowiec szklarski występujący na terenie starostwa lubaczowskiego pozyskiwano ze złóż wapiennych. Jego wydobywanie na tym terenie poświadczają źródła archiwalne. W pierwszym okresie działania huty kamień wapienny był wybierany w pobliżu „huty prostej płazowskiej”, która zapewne także korzystała z tego złoża. W okresie drugiej lokalizacji Huty Kryształowej surowiec wapienny pozyskiwano po obecnej ukraińskiej stronie granicy. W archiwaliach zachowały się także przekazy mówiące o kredzie kupowanej do produkcji szkła (nazywanej też kamieniem kredy). Może to być wskazówka, że surowiec wapienny – przynajmniej w pewnych okresach lub do niektórych partii szkła lub typów zestawów – sprowadzano spoza starostwa, na którego obszarze kreda nie występuje. Jej duże pokłady znajdują się natomiast powyżej Roztocza, na Wyżynie Lubelskiej [81, 82]. Kreda chełmska, występująca na rozległym obszarze ponad 400 ha, charakteryzuje się wyjątkowo jednorodnym składem chemicznym.

Stwierdzenie, że do szkła wytapianego w Hucie Kryształowej stosowano kredę jest nieścisłe [71, s. 39]. Prawdopodobnie jedynie specjalne partie szkła (lub jedynie w pewnych okresach) były przygotowywane z użyciem kredy. Mogłoby to świadczyć o celowym różnicowaniu

¹⁵ Autorzy raportu nie dysponują informacjami o charakterystyce złóż piasków w strefie przygranicznej po stronie ukraińskiej.

¹⁶ Ze względu na usytuowanie pierwszej huty najważniejszym, a zarazem jednym z najlepszych roztoczańskich złóż jest Koziejówka znajdująca się 7 km na południe od Narolu. Dla drugiej huty, po polskiej stronie granicy, trzeba brać pod uwagę złożo w Sopocie. Inne ważne złoża południowego Roztocza to m.in. Podsięła, przy polnej drodze z Huty Różanieckiej do Płazowa; złożo Huta Różaniecka, około 1 km na północny wschód od miejscowości Huta Różaniecka, przy polnej drodze do Banach; złożo Dziewięcierz-Przystanek, około 1 km na południowy zachód od przystanku w Dziewięcierzu; złożo Dziewięcierz, na północny zachód od stacji kolejowej w Dziewięcierzu; złożo Słotwina, około 1 km na południowy zachód od stacji w Dziewięcierzu; Radruż; Hałanie; Góra Brusno i inne ([78; 80, karty 57-62Tr]).

jakości wytapianego szkła bezbarwnego, być może też o stosowaniu kilku różnych receptur. Interpretacja wyników analiz zaprezentowana w dalszej części raportu w pełni tę wstępną hipotezę potwierdziła.

W miejscach archiwalnie poświadczonych pozyskiwania kamienia wapiennego znajdowały się wapienniki – piece do wypalania kamienia wapiennego. Sformułowania „wapnie na potrzeby huty” czy „wapnie do huty kryształowej” mogą wskazywać na wydobywanie w tych miejscach wapieni także (lub wyłącznie) w celu zaspokojenia zapotrzebowania kompleksu hutniczego na wapno palone, używane jako podstawowy materiał wiążący w budownictwie ówczesnego okresu. Z pewnością takim źródłem była „Wapienna Góra” (mogła zaspokajać zapotrzebowanie na kamień budowlany, wapno palone do zapraw murarskich i wypraw, ewentualnie surowiec wapienny do wytopu szkła). Kamień wapienny do opłacalnej produkcji wapna palonego musi zawierać odpowiednią ilość CaCO_3 . Występujące w nim zanieczyszczenia nie obniżają w istotny sposób późniejszych wartości wiążących zaprawy wapiennej, choć są niepożądane przy produkcji dobrej jakości szkła bezbarwnego. Czystość surowca wyjściowego była, tak samo jak w przypadku piasku, bardzo ważna. Dlatego nie jest oczywiste, czy informacje o „Wapiennej Górze” należy łączyć z miejscem pozyskiwania surowca wapiennego do produkcji szkła. Niewykluczone, że można ją utożsamiać z Górą Brusno, stanowiącą do dziś lokalne źródło kamienia wapiennego stosowanego jako budulec oraz jako surowiec do produkcji wapna palonego [83].

Na Roztoczu znajdują się złoża wapieni trzeciorzędowych: czystych wapieni litotaminy o zawartości $\text{CaO} > 52\%$ (eksploatowane obecnie na przykład w Józefowie i Tarnowoli), wapieni zapiaszczonych o zawartości CaO około 49-52% (eksploatowane ze złoża Babia Dolina–Pardysówka Mała) oraz wapieni piaszczystych ($\text{SiO}_2 > 10\%$) używanych jako kamień budowlany i drogowy. Ponadto występują wapienie margliste i margle. Na terenie samego starostwa lubaczowskiego znajdują się także dość duże złoża wapieni, na przykład w Hucie Różanieckiej, Bruśnie, Płazowie. Mogły być one źródłem zarówno kamienia budowlanego, surowca do produkcji wapna palonego, jak i surowca szklarskiego. W tym ostatnim przypadku jego jakość nie byłaby jednak, jak już wspomniano, najlepsza i to może tłumaczyć okresowe zakupy kredy. Do przebadanych, najbliższych położonych złóż kamienia wapiennego w rejonie „Wapiennej Góry” (Góry Brusno) należą też złoża Płazów oraz Nowiny Horynieckie–Dziwięcierz¹⁷. Uśredniony skład chemiczny wapieni z Płazowa jest następujący: CaO – 49,54% (30,19-54,14), MgO – 0,97% (0,69-1,36), SiO_2 – 6,76% (1,19-41,48), Fe_2O_3 – 0,69% (0,18-2,13), Al_2O_3 – 1,77% (0,45-7,70). Charakterystyczny jest duży rozrzut zawartości tlenku glinowego. Skąły wapienne Wyżyny Lubelskiej często zawierają znaczące ilości glinu.

Określenie źródeł pozyskiwania kredy w świetle zachowanych archiwaliów utrudnia fakt, że wszystkie zapisy odnoszą się do zakupów od pośrednika. Bliskość wspomnianych złóż na Wyżynie Lubelskiej i rachunek ekonomiczny sprawiają, że należy szukać ich właśnie na obszarach położonych na północ od Roztocza. Ewentualność sprowadzania kredy z tamtych okolic może być brana pod uwagę także w świetle przedstawionych poniżej wyników analiz chemicznych szkieł. Obszar ten jest bowiem wyjątkowy pod względem wysokiej koncentracji strontu (Sr)¹⁸ w glebach powierzchniowych oraz w wodach powierzchniowych i podskórnych [86, m.in. s. 26, tablica 20, tabela I]. Głównymi jego nośnikami są minerały wapnia, dlatego rozmieszczenie strontu w glebach wykazuje dużą zbieżność z obrazem występowania wapnia (kalcyt, aragonit, anhydryt, gips, apatyt). W przeważającej części kraju stront występuje w glebach, osadach wodnych i w wodach powierzchniowych w niskich koncentracjach, np. w glebach poniżej 10 mg/kg. Wyższe koncentracje – powyżej 40 mg/kg – tworzące anomalie regionalne, obserwuje się w glebach rozwiniętych na wapieniach (największe koncentracje – Wyżyna Lubelska; mniejsze – Górny Śląsk, okolice Opola, część Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej,

¹⁷ Złoża Płazów, 25 km od Płazowa, gm. Narol (katalog 5Tr); złoża Nowiny Horynieckie–Dziwięcierz, 1 km od Nowin Horynieckich (katalog 2Tr) [84].

¹⁸ Stront należy do pierwiastków rozproszonych. Jego obecność w skorupie ziemskiej ocenia się na około 370 mg/kg. W skałach osadowych największe zawartości tego pierwiastka występują w skałach węglanowych i siarczanowych (np. [85, s. 162-164]).

Niecka Nidziańska)¹⁹. Na północny wschód od Lubaczowa, w okolicach Tomaszowa Lubelskiego, Zamościa i Chełma występuje bardzo wysoka zawartość strontu w glebach, nawet powyżej 320 mg/kg. Obszary o zwiększonej koncentracji strontu w osadach wodnych i wodach powierzchniowych pokrywają się z obszarami o zwiększonej jego koncentracji w glebach. Na przykład w rzece Wieprz (na północy Roztocza) występuje duże stężenie tego pierwiastka, podczas gdy w rzece Tanew przepływającej przez teren starostwa – bardzo małe. W tym świetle nasuwa się wniosek, że jeśli sprowadzano do huty kredę z omawianego rejonu, to w szklach wytopionych z jej użyciem powinna występować zwiększona zawartość strontu, a jeśli w określonych szklach lubaczowskich występuje podwyższona jego zawartość, to uzasadniona może być hipoteza, że do ich produkcji zastosowano tę właśnie kredę. Wyniki badań szkieł zreferowane w dalszej części raportu w pełni potwierdziły tę tezę.

Potaż otrzymywano poprzez czyszczenie popiołów roślinnych kupowanych dla huty z terenów spoza starostwa. Ługowanie popiołów wykonywała przy hucie specjalnie w tym celu zatrudniona osoba. Popiół roślinny, wykorzystywany wówczas nie tylko w szklarstwie, był łatwo dostępnym surowcem i wytwarzano go w dużych ilościach na olbrzymich obszarach Rzeczypospolitej. Polska była znaczącym eksporterem popiołu i potażu. Poszczególne porcje popiołu kupowane do huty w Lubaczowie z pewnością różniły się pod względem jakości. Otrzymywany z nich potaż, pomimo procesów rafinacji, stanowił źródło różnych mniejszościowych składników szkła. Także ten fakt komplikuje interpretację wyników analiz chemicznych szkła lubaczowskiego.

Braunsztyn, surowiec pomocniczy służący do odbarwiania masy szklanej, był w omawianym czasie dość powszechnie stosowany w całej Europie do produkcji szkła bezbarwnego. Używano go też do produkcji szkła prostego (ordynaryjnego), aby pozbyć się przebarwienia wywoływanego obecnością żelaza. Jego zastosowanie identyfikujemy, analizując zawartość manganu (Mn) w szkłe. Ilość wprowadzanego do szkła braunsztynu zależała przede wszystkim od jakości stosowanego piasku. Był to surowiec sprowadzany do huty.

Saletrę wykorzystywano do wyrobu szkieł gatunkowo lepszych. Sprowadzano ją do huty spoza starostwa i na miejscu rafinowano. Rafinacją popiołów i saletry przy hucie lubaczowskiej zajmował się ten sam robotnik, jak wynika z zapisów archiwalnych. Układ surowcowy $KNO_3 + As_2O_3$ jest charakterystyczny m.in. dla kryształowego i białego szkła środkowoeuropejskiego. Pełni on funkcję jakby „dwustopniowego” utleniacza w procesie topienia zestawu szklarskiego. Ponieważ zakresy temperaturowe ich rozkładu są różne, tlen uwalniany jest prawie w całym zakresie temperaturowym w procesie topienia zestawu. Zastosowanie tego układu pozwalało na uzyskiwanie dobrej jakości, klarownej masy szklanej. W zależności od technologii stosowano saletrę jako jedyny surowiec alkaliczny (w miejsce potażu) lub część potażu zastępowano saletrą.

As_2O_3 był także sprowadzany do huty.

Kolejnym surowcem wymienianym w źródłach jest kamień winny, także dość powszechnie stosowany w technologii wytwarzania szkła gatunkowo lepszego. Pełnił on funkcję reduktora w trakcie procesu wytopu. Stanowił także źródło K_2O dla szkła. Jego skład chemiczny mógł być zróżnicowany i, jak wskazują niektóre publikowane wyniki analiz, mógł wprowadzać do szkła także CaO oraz niewielkie ilości BaO (np. [87]).

W źródłach archiwalnych wymieniany jest też ołów: *Za ołow kupiony narozne potrzebę do Lustrow, Za Ołow kupiony na lustry y inne potrzeby, Za Ołow kupiony napotrzebe rczną wHucie*. Nie wydaje się, aby zapisy te miały związek z wytopem szkła. Przede wszystkim nie stosowano do zestawów ołowiu w postaci metalicznej, a zwyczajowe nazwy związków ołowiu stosowanych jako surowce szklarskie były wówczas znane i używane w transakcjach handlowych. Ołów mógł być więc wykorzystywany w postaci metalicznej do innych procesów związanych z działalnością Huty Kryształowej. Wyniki analiz szkieł przypisywanych tej hucie także nie wykazały obecności w nich PbO .

¹⁹ Wtórnie stront występuje też lokalnie w okolicach kopalń siarki (np. Tarnobrzeg) i węgla (np. Zagłębie Lubelskie).

Również wzmianka o soli nie wydaje się dotyczyć surowca szklarskiego do wytopu szkła naczyniowego [*ZaSoli Beczek Osm kupioney do Taflí*], niemniej jednak obecny stan badań nie pozwala zweryfikować tej tezy.

Ostatnim surowcem, który należy rozważyć, jest stłuczka szklana. Była ona powszechnie stosowana i zazwyczaj była to stłuczka własna. Jej obecność w zestawie nie wpływała w takim przypadku na zmianę składu chemicznego wytapianego szkła. W przypadku gdy w stłuczce znalazły się fragmenty szkieł obcych lub wytopionych według innej receptury, wpływała na zmianę składu chemicznego, szczególnie jeśli chodzi o składniki mniejszościowe i śladowe. Do niektórych hut europejskich stłuczka była specjalnie sprowadzana. W zachowanych archiwaliach dotyczących Lubaczowa nie ma jednak wzmianek o takiej praktyce.

Nie ma także zapisu o sprowadzaniu do huty boraksu. Był on surowcem najprawdopodobniej stosowanym wyłącznie w technologiach wytwarzania szkła kryształowego i tylko przez niektóre wysoko zaawansowane huty.

Uwagi powyższe pozwalają na zrekonstruowanie prawdopodobnego zestawu surowcowego stosowanego w Hucie Kryształowej pod Lubaczowem; jego składniki to: piasek kwarcowy, surowiec wapienny (prawdopodobnie przynajmniej dwa jego rodzaje: kamień wapienny i/lub kreda), potaż, braunsztyn, saletra potasowa, arsenik i kamień winny. Jedynie dwa pierwsze (nie dotyczy to kredy) mogły być i zapewne były pozyskiwane na miejscu, w obrębie starostwa lubaczowskiego.

Przy omówieniu wyników analiz szkieł lubaczowskich bardzo istotna jest pewna periodyzacja historii huty [33]. Można założyć, że niektóre zmiany składu chemicznego szkła będą odzwierciedlać przebieg najważniejszych wydarzeń w hucie. Te najistotniejsze okresy wiążą się z latami działalności Konstantego F. Fremela (1717-1721), zmianą właścicieli huty i odejściem zespołu szklarzy wraz z zatrudnionym jeszcze przez Fremela „materialistą” (1729 r.) oraz ze zmianą lokalizacji huty (1756 r.).

Publikowane materiały archiwalne dotyczą jedynie lat 1717-1726. Interpretacja wyników analiz szkieł wytworzonych po tym czasie musi z konieczności opierać się na domysłach i analizie porównawczej.

4.2. Omówienie wyników badań szkła z Huty Kryształowej pod Lubaczowem

Szkła naczyniowe z Huty Kryształowej pod Lubaczowem nie były przedmiotem badań technologicznych aż do 1998 roku, kiedy przy okazji fizykochemicznych analiz naczyń z hut w Nalibokach i Urzeczcu zweryfikowano pochodzenie 14 obiektów, określając je jako wytwory Huty Kryształowej [3]. Część z nich wiązano z tym ośrodkiem przed badaniami, niektóre przypisano tej hucie na podstawie uzyskanych wówczas wyników.

W następnych latach wykonano analizę porównawczą ponad 1000 obiektów szklanych o różnym pochodzeniu, wykorzystując w tym celu wspomnianą już bazę danych obejmującą, między innymi, wyniki analiz przeprowadzonych przy użyciu EDXRF. Naczyń, których pochodzenie wiązano przed badaniami z Lubaczowem było w tej bazie 99.

Jedynie w przypadku kilku obiektów przypisanych wówczas tej hucie możliwe było pobranie próbek szkła do dalszych analiz fizykochemicznych. Już po zorganizowaniu wystawy i publikacji katalogu szkieł lubaczowskich przeprowadzono analizy próbek szkła pobranych z kolejnych obiektów. Siedemnaście z nich uwzględniono w katalogu wystawy [33]. W przedostatniej kolumnie tabeli 1 zaznaczono, które szkła znalazły się w tym katalogu. Wyniki ich analizy chemicznej zamieszczono w tabeli 8. Szkła są tu pogrupowane na podstawie różnic w składzie chemicznym. W ten sposób wyróżniono 4 grupy (w ostatniej kolumnie znajdują się akronimy poszczególnych grup lub podgrup omówionych w dalszej części raportu). Dwa pierwsze wymienione w tabeli szkła, reprezentują podgrupę A2, 7 następnych – podgrupę A3, a 7 kolejnych stanowi luźny zbiór reprezentujący różne inne podgrupy, jakkolwiek wciąż charakterystyczne dla szkła lubaczowskiego. Skład chemiczny ostatniego prezentowanego w tabeli szkła (nr 87) znacznie różni się od składu szkieł lubaczowskich: zawiera m.in. o około 10% więcej SiO₂ i dużo mniej K₂O, zatem wytopione je stosując zestaw szklarski, w którym

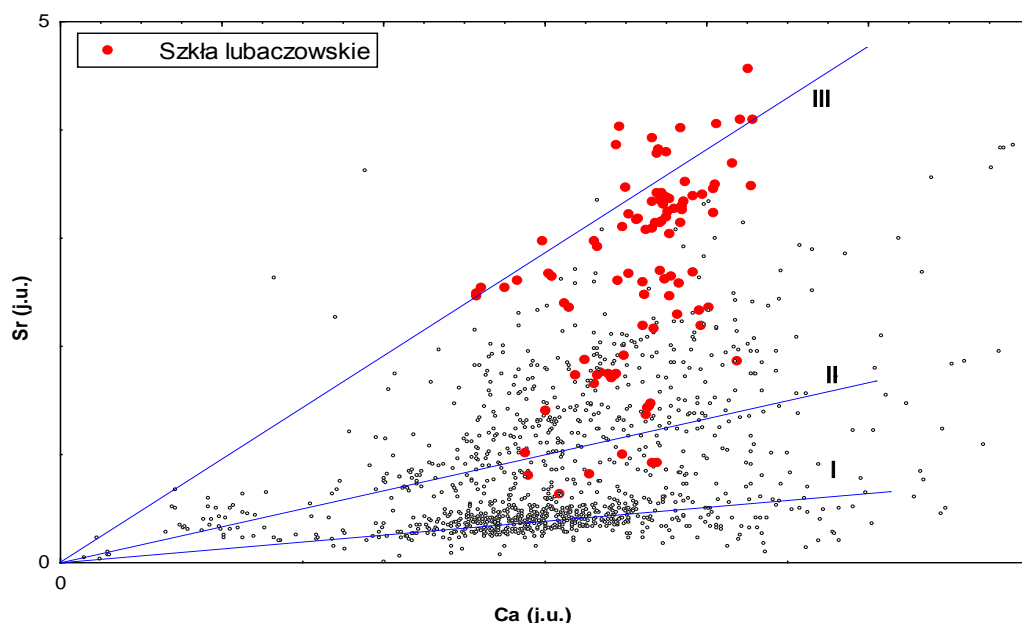
poszczególne surowce pozostawały w innych proporcjach względem siebie. Lubaczowskie pochodzenie tego szkła zostało też podważone w trakcie wcześniej przeprowadzonych badań metodą EDXRF. Pomimo że uwzględniono je w katalogu jako szkło z tej huty, w dalszej części raportu zostało pominięte. W tabeli 8 zamieszczono także średni uproszczony skład chemiczny szkieł z Huty Kryształowej pod Lubaczowem (nie uwzględniono wyniku nr 87) oraz średni uproszczony skład chemiczny środkowoeuropejskich szkieł białych, innych niż lubaczowskie, obliczony na podstawie wyników z tabeli 6. Porównanie tych składów prowadzi do niewątpliwego wniosku: szkła lubaczowskie są szklami białymi. Zestawienie ich ze szklami kryształowymi (tabela 7) jeszcze bardziej wzmacnia tę tezę. Jak jednak już wspomniano, co dodatkowo potwierdza porównanie uśrednionych składów chemicznych szkieł białych z Lubaczowa oraz z innych hut, wyróżnienie szkieł lubaczowskich na podstawie zawartości składników prezentowanych w tabelach 6 i 8 jest praktycznie niemożliwe. Aby to zrobić, wykorzystano badania EDXRF, które pozwoliły na analizę wybranych składników, także tych, których stężenie w omawianych szklach pozostaje dużo poniżej granic ich wykrywalności przy użyciu EPMA. To pozwoliło na wyodrębnienie i dokładniejsze scharakteryzowanie szkieł lubaczowskich.

Badania za pomocą EDXRF oparto w pierwszej fazie na charakterystyce ograniczonego zbioru 43 wyrobów wstępnie wytypowanych w tym celu przez komisarza wystawy, które z największym prawdopodobieństwem łączono z hutą lubaczowską. Zespół tych naczyń nazwano „zbiorem uczącym”. Szkła podzielono na cztery grupy. Dwie reprezentowały dwa zestawy serwisowe, dwie pozostałe grupy utworzono na podstawie zbliżonego okresu ich powstania. Niebawem ta metoda okazała się jednak zawodna. W wyniku dokładnych dalszych analiz atrybucja lubaczowska jednego z serwisów została podważona. Tym samym „zbiór uczący” zakwestionowano. W tej sytuacji do dalszych analiz wyników posłużył już cały zespół liczący około 1000 szkieł.

Uzyskane wyniki badań potwierdziły z dużym prawdopodobieństwem atrybucję lubaczowską w przypadku 71 z 99 rozpatrywanych obiektów. Ponadto pozwoliły na rozważenie tej atrybucji w odniesieniu do kolejnych 23 szkieł. Ogółem 94 naczynia powiązano z omawianą hutą. Na rys. 3-5 obiekty te wyróżniono w celu pokazania charakterystyki szkła lubaczowskiego na tle innych wytwarzanych w różnych osiemnastowiecznych ośrodkach środkowoeuropejskich.

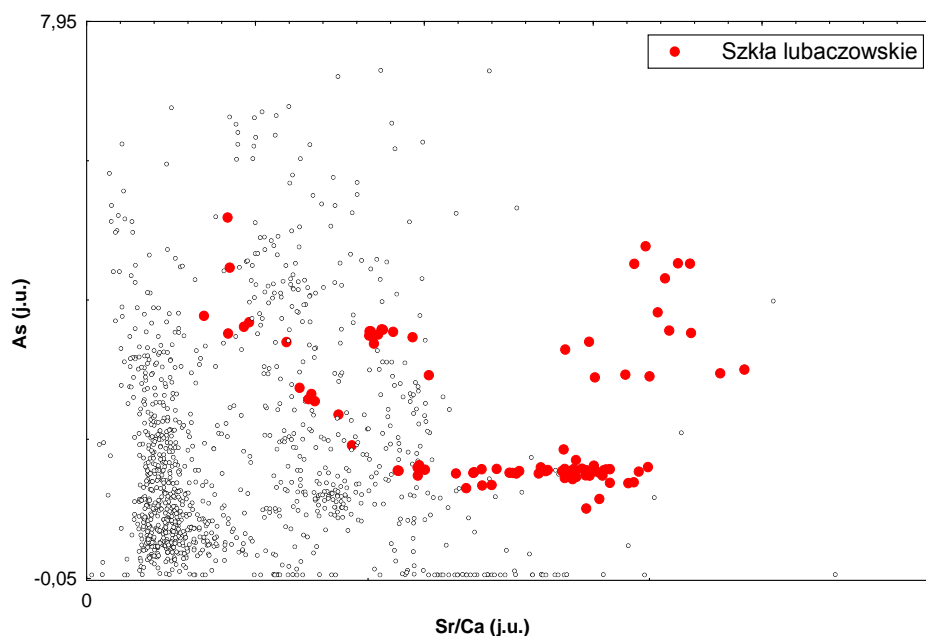
Jedną z bardzo charakterystycznych cech dużej części szkieł lubaczowskich okazała się wyższa, w porównaniu ze szklami z innych hut, zawartość strontu. Potwierdzają to zarówno wyniki badań EDXRF, jak i EPMA. Średnia koncentracja SrO w 14 próbkach, w których oznaczono ten składnik, wynosi 0,05%. Wśród pozostałych szkieł białych składnik ten oznaczono jedynie w 43 próbkach, w pozostałych jego zawartość była poniżej granicy wykrywalności (0,03%). Jednak nawet dla tych 43 szkieł średnia zawartość SrO wynosiła 0,03%, a najwyższa – 0,05%. Szkła lubaczowskie są więc względnie bogate w stront i stanowi to jedną z ich głównych cech wyróżniających. Jak już wspomniano, znaczne koncentracje strontu mogą występować w skałach osadowych, przede wszystkim tych zawierających minerały wapnia. Jego koncentracja w szkło, a także wartość stosunku Sr/Ca może być odzwierciedleniem charakterystyki złoża, z którego pozyskiwano surowiec wapienny. Na wykresie rozrzutu dla strontu i wapnia (rys. 3) widać wyraźnie wyższą koncentrację strontu w przypadku dużej części naczyń lubaczowskich w porównaniu z pozostałymi obiektami. Naniesione linie, oznaczone rzymskimi cyframi I, II i III, odzwierciedlają zróżnicowanie surowców wapiennych pod względem koncentracji strontu. Wzdłuż linii I, charakteryzującej surowiec wapienny prawie niezawierający strontu, lokuje się większość szkieł środkowoeuropejskich, co jest odzwierciedleniem geochemicznych map tej części kontynentu. Wzdłuż linii II rozłożone są środkowoeuropejskie (głównie niemieckie i nalibockie) szkła kryształowe, co może świadczyć, że do ich produkcji stosowano określony typ surowca wapiennego, najprawdopodobniej kredę, pochodzącą jednak z obszarów o niższej koncentracji strontu niż na przykład na Wyżynie Lubelskiej. Linia III charakteryzuje szkła wysoko-strontowe, do produkcji których zastosowano surowiec wapienny o bardzo dużej koncentracji tego pierwiastka. Jest ona charakterystyczna między innymi dla kredy Wyżyny Lubelskiej. Wśród tych szkieł lubaczowskich znajdują się pojedyncze obiekty z innych hut, głównie śląskich i czeskich, co można wyjaśnić lokalnymi wysokimi stężeniami

strontu występującymi na tamtych obszarach. Niemniej jednak wysoka koncentracja tego pierwiastka charakterystyczna dla pewnej grupy szkieł lubaczowskich jest wyjątkowa dla środkowej Europy.



Rys. 3. Wykres rozrzutu dla strontu i wapnia.

Biorąc pod uwagę stosunek Sr/Ca oraz koncentracje arsenu (As), większość szkieł lubaczowskich można łatwo wyodrębnić (rys. 4). Spośród szkieł białych jedynie kilka przebadanych obiektów o innej proveniencji znajduje się wśród wysoko-strontowych naczyń lubaczowskich²⁰.



Rys. 4. Wykres rozrzutu dla arsenu i Sr/Ca.

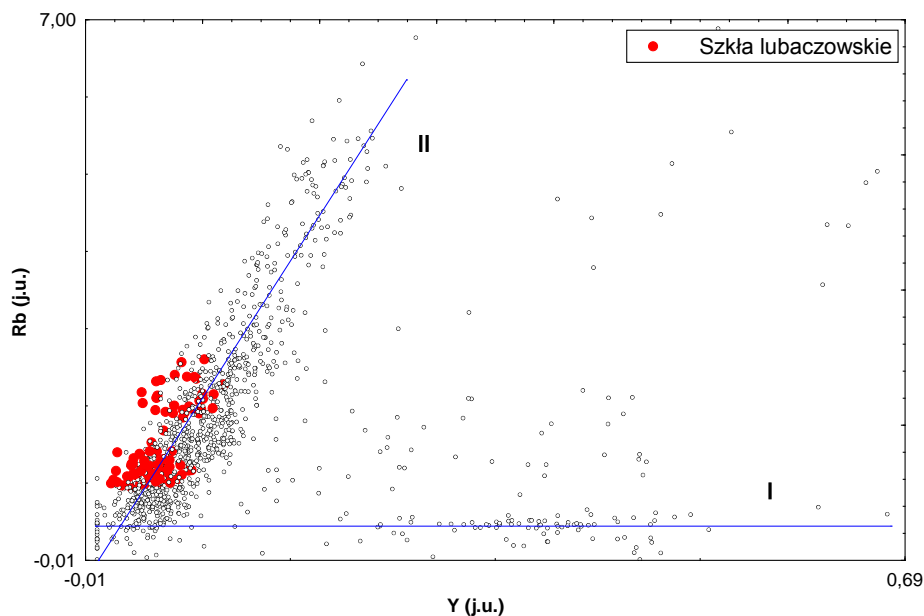
²⁰ Godny uwagi jest też zespół szkieł prostych (niezawierających arsenu), charakteryzujących się wysoką wartością stosunku Sr/Ca. Być może w jego obrębie należy szukać przykładów szkła prostego wytwarzanego w hutach Wyżyny Lubelskiej, zlokalizowanych na północ od Rostocza.

Do innych pierwiastków, których określone zawartości dobrze wyróżniają szkło lubaczowskie spośród szkieł środkowoeuropejskich, należą między innymi cyrkon (Zr), itr (Y) i rubid (Rb). Obecność dwóch pierwszych wiąże się z surowcami krzemianowymi, zaś rubid pochodzi przede wszystkim z potażu i ewentualnie częściowo z surowców krzemianowych. Roztoczańskie piaski kwarcowe zostały już omówione. Zwrócono uwagę między innymi na występowanie w nich minerału cyrkonu [85, s. 175-178], co znalazło odzwierciedlenie w wynikach analiz szkieł. W przypadku dużej części szkieł środkowoeuropejskich cyrkon praktycznie nie występuje w ich składzie chemicznym lub jego stężenie jest bardzo małe. Jednak można określić sporą grupę szkieł wysoko-cyrkonowych charakterystycznych jedynie dla określonych hut. Szkła lubaczowskie plasują się pod tym względem pośrodku.

Rubid jest pierwiastkiem rozproszonym [85, s. 147-149] występującym przede wszystkim w kwaśnych skałach magmowych. Najwyższe koncentracje osiąga na przykład w granitach, w których jest składnikiem głównie skaleni i łyszczyków. Piaski kwarcowe często zawierają okruchy różnych skał i minerałów. Niektóre złoża w Europie Środkowej charakteryzują się podwyższoną koncentracją rubidu. Na pewnych obszarach wiąże się to z występowaniem na przykład karnolitu. Dzięki temu, podobnie jak w przypadku rozważań nad strontem i cyrkonem, możliwe było określenie pochodzenia szkieł z niektórych innych niż lubaczowska hut.

Itr występuje w przyrodzie wspólnie z lantanowcami. Należy do itrowej podgrupy ziem rzadkich [85, s. 169-171]. Występują one na przykład w piaskach monacytowych, iłach i skałach piaszczystych; mogą też gromadzić się w piaskach rzecznych. Skały wapienste są uboższe w te składniki.

Zawartość rubidu dobrze wyróżnia pewne zespoły szkieł. Jednak oprócz jego koncentracji ważny jest też stosunek zawartości Rb do zawartości Y. Bardzo duża grupa szkieł środkowoeuropejskich charakteryzuje się zbliżoną proporcją Rb/Y (zob. linia II na rys. 5). Należą do niej wszystkie zidentyfikowane obiekty lubaczowskie, występujące w dwóch podgrupach. Na omawianym wykresie niektóre inne szkła rozmieszczone są wzdłuż linii I. Charakteryzują się prawie całkowitym brakiem rubidu, natomiast w większości przypadków zwiększoną zawartością itru.

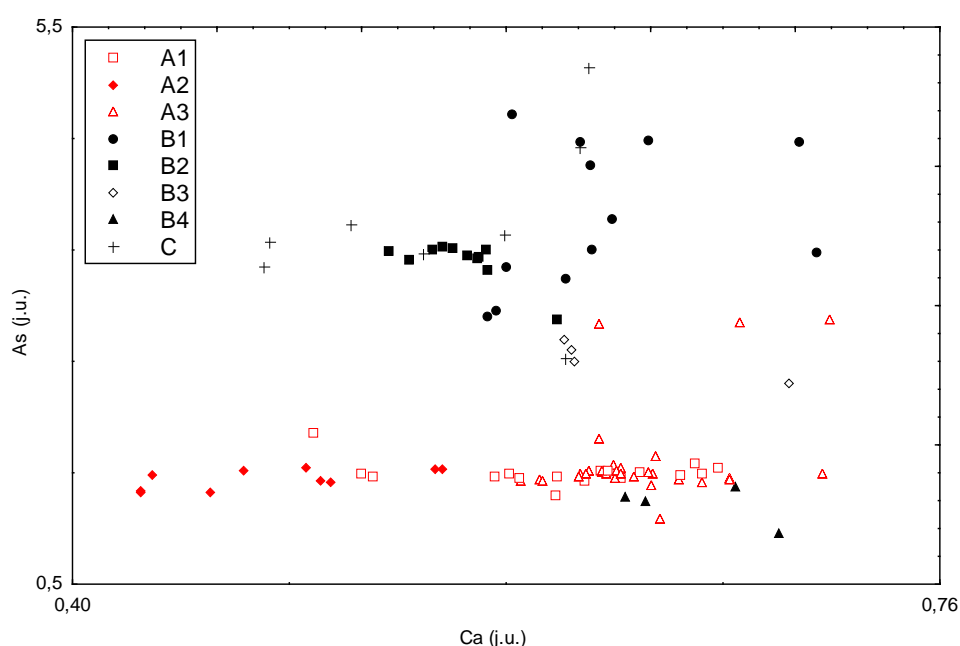


Rys. 5. Wykres rozrzutu dla rubidu i itru.

Na podstawie wyżej przedstawionych analiz, jak i wielu innych nieomówionych w tym raporcie, w przypadku 94 wyróżnionych na wykresach obiektów została zaproponowana atrybucja lubaczowska. Oczywiście i w tej grupie znajdują się szkła, których pochodzenie nie jest całkowicie pewne. Atrybucja ta jest najmniej wątpliwa w przypadku szkieł charakteryzujących się wysoką zawartością strontu.

Dokładna analiza zgromadzonych danych pozwoliła na rozróżnienie trzech podstawowych grup szkieł lubaczowskich. W każdej z grup wyróżniono następnie podgrupy. Najprecyzyjniej określonymi grupami/podgrupami, wyraźnie odróżniającymi się od pozostałych i najbardziej jednorodnymi są A oraz B1 i C.

Grupa A jest najliczniejsza. Obejmuje 55 szkieł, przede wszystkim datowanych na wczesny okres działania huty, przy czym wyróżniona w jej obrębie podgrupa A2 składa się prawie wyłącznie z najwcześniejszych obiektów datowanych na lata 1718-1726. Szkła grupy A charakteryzują się generalnie dużym zróżnicowaniem zawartości wapnia. Pod tym względem najbardziej wyróżnia się podgrupa A2, którą cechuje najmniejsza zawartość wapnia spośród wszystkich szkieł lubaczowskich (około 8%). Najbardziej charakterystyczną cechą omawianej grupy jest niski i względnie wyrównany poziom arsenu (rys. 6). Wyjątek stanowią tylko trzy szkła. Wszystkie szkła z grupy A zawierają też mniejsze ilości rubidu niż późniejsze szkła z grupy B. Innym składnikiem szczególnie wyróżniającym grupę A jest stront. Jedynie późniejsze szkła z podgrupy B1 zawierają go więcej, przy czym grupę A3 charakteryzuje niewiele mniejsza zawartość tego pierwiastka.



Rys. 6. Wykres rozrzutu dla arsenu i wapnia. Na wykresie wyróżniono 8 podgrup szkieł lubaczowskich.

Podgrupa A1 liczy 17 obiektów o następujących numerach pomiarowych EDXRF²¹: 348, 352, 357, 368, 427, 432, 808, 809, 1006, 1007, 1100, 1117, 1155, 1249, 1420, 1435 i 1464. Z żadnego z nich nie pobrano próbki do analizy chemicznej.

Podgrupę A2 stanowi 7 szkieł: 430, 810, 811, 884, 885, 901, 1005, 1008, 1009 i 1253. Skład chemiczny 2 z nich podano w tabeli 8.

W skład podgrupy A3 wchodzi 31 wyrobów: 59, 75, 335, 336, 356, 423, 424, 426, 431, 433, 471, 733, 736, 899, 996, 1118, 1163, 1250, 1406, 1417, 1419, 1424, 1429, 1440, 1446, 1447, 1451, 1457, 1459, 1462 i 1462. Skład chemiczny 7 z nich zamieszczono w tabeli 8.

Grupa B jest bardziej zróżnicowana zarówno pod względem składu chemicznego szkieł, jak i datowania (wstępnego) obiektów. Składa się z 31 obiektów, głównie wykonanych w latach trzydziestych XVIII wieku i w późniejszym okresie. Należy do niej także podgrupa szkieł z lat sześćdziesiątych (B2), a więc wytopionych już w okresie drugiej lokalizacji huty. Brak jest pełnych analiz chemicznych szkieł omawianej grupy. Te zamieszczone w tabeli 8 dotyczą

²¹ Numery pomiarowe EDXRF zamieszczone są przy każdym przebadanym obiekcie w katalogu szkieł lubaczowskich [33].

szkieł tymczasowo zaliczonych do podgrupy B1, ale wykazujących poważne anomalie w stosunku do innych obiektów tej podgrupy.

Szkła grupy B przede wszystkim mają wyższą i bardziej zróżnicowaną zawartość arsenu względem grupy A, w czym są podobne do szkieł grupy C. Charakteryzują się też wyższą koncentracją rubidu w stosunku do szkieł z grupy A i C. Podgrupa B1 jest jedną z najlepiej wyróżniających się z całego zespołu szkła lubaczowskiego. Charakteryzuje się najwyższą średnią zawartością strontu i najwyższym stosunkiem zawartości Sr/Ca. Niewątpliwie, podobnie jak w przypadku szkieł grupy A, wytapiano je z użyciem surowca wapiennego (kredy?) pochodzącego z Wyżyny Lubelskiej. Grupa B1 charakteryzuje się zbliżonym rozrzutem zawartości wapnia do grup A1 i A3. W przypadku grupy B1 brak już wyraźnego reżimu technologicznego (zawartości As są bardzo zróżnicowane).

Podgrupa B2 obejmuje zasadniczo jeden serwis. Należało więc założyć, że szkła będą do siebie zbliżone. Różnią się one znacznie od szkieł grupy A i B1. Szkło nr 1144 jest jedynie luźno związane z tą podgrupą i do czasu identyfikacji liczniejszych przykładów naczyń z okresu drugiej lokalizacji huty brak jest podstaw do charakterystyki tego zbioru.

Podgrupy B3 i B4 są zbiorami utworzonymi dla pojedynczych egzemplarzy, najbardziej zbliżonych do grupy B, niemniej jednak wykazujących bardzo istotne odstępstwa od cech tej grupy, a równocześnie niemieszczących się w ogólnej charakterystyce grup A i C. Szkła z grupy B4 mają niewiele niższą, prawie taką samą zawartość arsenu jak szkła z grupy A i pod tym względem wykazują pewne do niej podobieństwa. Także zawartość strontu i stosunek zawartości Sr/Ca przybliża je do tej grupy. Ich interpretacja stwarza tymczasem duże problemy. Podgrupy B3 i B4 odróżnia od grupy A przede wszystkim wysoki poziom rubidu. Ze względu na ich małe liczebności trudno jest uogólniać charakterystyki.

Podgrupa B1 liczy 12 szkieł: 91, 166, 314, 364, 393, 740, 745, 904, 990, 1235, 1413 i 1438. Skład chemiczny 2 z nich zamieszczono w tabeli 8, jednak w obrębie podgrupy wykazują one pewne anomalie.

Do podgrupy B2 włączono 11 szkieł: 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417, 418 i 1144.

Podgrupę B3 stanowią 4 szkła: 311, 365, 383 i 615.

Do podgrupy B4 zaliczono 4 szkła: 345, 346, 374 i 392.

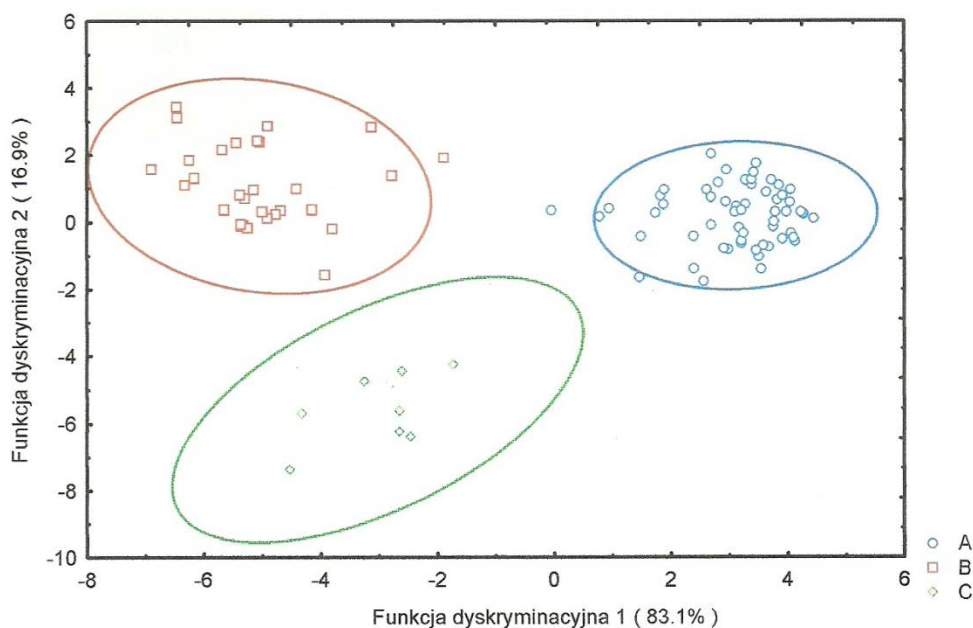
W przypadku podgrup B2, B3 i B4 z żadnego obiektu nie pobrano próbki do analizy chemicznej.

Grupa C składa się z 8 szkieł: 367, 425, 749, 997, 1105, 1197, 1251 i 1441. Najprawdopodobniej pochodzą one z lat trzydziestych lub przełomu lat trzydziestych i czterdziestych XVIII wieku. Grupa ta jest dość spójna i jednorodna. Szkła tej grupy różnią się zarówno od szkieł grupy A, jak i grupy B. Do ich produkcji prawdopodobnie korzystano z jeszcze innego źródła piasku, o nie najlepszej jakości. Świadczyć może o tym wyższa zawartość baru (Ba) i glinu (Al) oraz dużo wyższa zawartość żelaza (Fe). Zapewne z większym zażelazieniem piasku wiązało się stosowanie większej ilości braunsztynu – w szklach tych rzeczywiście jest wyższa zawartość manganu (tabela 8), chociaż jego stężenia są bardzo zróżnicowane. Szkła grupy C charakteryzują się też niską zawartością strontu, najniższą spośród wszystkich szkieł lubaczowskich. Może to wskazywać na stosowanie innego surowca wapiennego niż kreda z Wyżyny Lubelskiej.

Skład chemiczny 2 szkieł z grupy C zamieszczono w tabeli 8.

Uzyskane rezultaty zostały dodatkowo poparte wynikami wielowymiarowej analizy statystycznej, między innymi analizy dyskryminacyjnej. Na rys. 7 przedstawiono przykładowy wykres funkcji dyskryminacyjnych 1 i 2 szkieł przypisywanych hucie lubaczowskiej, na którym wyodrębniono szkła grupy A, B i C. Do modelu użyto zmiennych S_{ij} dla Mn, Fe, As, Rb i Sr. Te funkcje dyskryminacyjne 1 i 2 wyjaśniają odpowiednio 83,10% i 16,9% wariancji pomiędzy grupami. W podobny sposób wyodrębniono też kolejne podgrupy w ramach grup A i B.

Podsumowując można stwierdzić, że wśród przebadanych szkieł lubaczowskich widać pewne zróżnicowania technologiczne związane ze zmianami proporcji składników zestawu, być może też z różnymi zestawami surowcowymi – wszakże w świetle obecnych badań nie da się tego potwierdzić. Obserwowane odmienności zawsze mieszczą się jednak w obrębie technologii wytwarzania szkła białego. Wszystkie szkła lubaczowskie są szklami krzemianowo-pota-



Rys. 7. Wykres wartości funkcji dyskryminacyjnych szkieł przypisywanych hucie lubaczowskiej. Wyodróżniono główne grupy tych szkieł, oznaczone literami A, B i C. Zmienne w modelu: S_{ij} dla Mn, Fe, As, Rb i Sr.

sowo-wapniowymi ($\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-CaO}$). W ich składzie chemicznym nie występuje ołów, bor ani antymon, a więc składniki wprowadzane intencjonalnie w niektórych innych technologiach wytwarzania szkła w tym okresie.

4.3. Uwagi końcowe dotyczące szkła lubaczowskiego

Pod względem technologicznym szkła lubaczowskie okazały się szklami białymi, o czym świadczy, między innymi, wartość stosunku As/Ca. Szkła kryształowe charakteryzują się wyższą wartością stosunku As/Ca niż szkła białe [9]. Wśród omówionych obiektów lubaczowskich nie znaleziono żadnego szkła prostego. Wszystkie zawierały arsen. Nie natrafiono też wśród analizowanych szkieł pochodzących z tej huty na takie, do produkcji których stosowany byłby surowiec ołowiowy. Pod względem zawartości i stosunków badanych składników recepturalnych, takich jak Ca, As, K, Mn czy Pb, szkło lubaczowskie niczym szczególnym nie wyróżnia się wśród pozostałych szkieł białych. Różnic pomiędzy szklami lubaczowskimi a innymi szklami białymi szukano więc przede wszystkim w zawartości i stosunkach składników akcesorycznych charakteryzujących stosowane surowce.

W trakcie analiz wyników odnoszących się do szkieł lubaczowskich i innych szkieł środkowoeuropejskich atrybucja niektórych obiektów wcześniej przypisywanych hucie lubaczowskiej została podważona. Podstawą do takich wykluczeń było albo przypisanie danego obiektu do innej huty, jak w przypadku jednego z serwisów włączonych do tzw. „zbioru uczącego”, albo stwierdzenie występowania pewnych składników akcesorycznych na poziomie całkowicie różnym od charakterystycznego dla pozostałych szkieł lubaczowskich. W tym ostatnim przypadku dalsze analizy szkieł lubaczowskich pomogą zweryfikować te wykluczenia. W 23 przypadkach zaproponowano rozważenie atrybucji lubaczowskiej w odniesieniu do obiektów do tej pory z tym ośrodkiem niełączonych (tabela 9). Natomiast w 28 przypadkach podważono atrybucję lubaczowską (tabela 10).

Zwrócono uwagę na zmiany w technologii szklarskiej, jakie zachodziły w omawianej hucie oraz na zróżnicowane źródła pozyskiwania surowców szklarskich. W kilku przypadkach wskazano prawdopodobny obszar ich eksploatacji. Te zmiany udało się powiązać z pewnymi informacjami archiwalnymi dotyczącymi historii huty. To z kolei stało się podstawą uściślenia datowania wielu obiektów lub w kilku przypadkach istotnej zmiany tego datowania.

Tabela 9. Obiekty niewiązane z hutą w Lubaczowie przed badaniami, a powiązane z nią na podstawie wyników badań technologicznych.

Numer pomiaru EDXRF	Kolekcja ¹⁾	Numer inwentarzowy
59	Łańcut	S10014ML
91	MOP	II.901, MT-A-S/103
166	MOP	II.932
335	MNW	157448/1
336	MNW	157448/2
740	ZKW	FC-ZKW 256
745	ZKW	ZKW 3541/1a
749	ZKW	ZKW 2288
815	MP Wil	Wil 40a
904	MP Wil	Wil 24
1100	MNK	MNK-IV-Sz 1615/b
1105	MNK	MNK-IV-Sz 1633
1155	MNK	MNK-IV-Sz 1225
1197	MNP	MNP Rz 1748
1235	ZKW	351/2a
1413	MOP	II.943
1424	MOP	II.920
1441	MOP	II.196
1447	MOP	II.993
1451	MOP	II.975
1459	MOP	II.733
1464	MOP	II.912
1465	MOP	II.926

¹⁾ Rozwinięcie skrótów nazw kolekcji podano w tabeli 1.

Tabela 10. Obiekty wiązane z hutą w Lubaczowie, których proveniencja lubaczowska została podważona na podstawie badań technologicznych.

Nr pomiaru EDXRF	Kolekcja ¹⁾	Nr inwentarzowy
347	MNW	SZS 21
366	MNW	158569
369	MNW	72893
370	MNW	34055
397	MNW	232188
473	MNW	232052
692	ZKW	FC-ZKW 1397
794	MP Wil	Wil 101
795	MP Wil	Wil 100
889	MP Wil	Wil 103
890	MP Wil	Wil 102
896	MP Wil	Wil 15/a
897	MP Wil	Wil 15/b
900	MP Wil	Wil 3779
986	MP Wil	Wil 104
987	MP Wil	Wil 105
1114	MNK	MNK-IV-Sz 1347/a
1122	MNK	MNK-IV-Sz 1333
1199	MNP	MNP Rz 1276
1204	MNP	MNP Rz 2509/a
1205	MNP	MNP Rz 2509/b
1211	MNP	MNP 2635
1229 ²⁾	MNK	MNK-IV-Sz 1334
1236	ZKW	ZKW 351/26
1252	ZKW	ZKW 313
1408	MOP	II.777
1439	MOP	II.776
1467	MNW	SZS mag 486

¹⁾ Rozwinięcie skrótów nazw kolekcji podano w tabeli 1.

²⁾ Skład chemiczny tego szkła zamieszczono w tabeli 8 pod nr. 87.

Podział na szkła wczesne (A), wstępnie datowane na lata dwudzieste i trzydzieste XVIII wieku, oraz szkła późniejsze (B, C), z lat trzydziestych XVIII wieku i dalszego okresu, znajduje uzasadnienie w chemicznej charakterystyce masy szklanej. Zmiany w technologii wytwarzania szkła i zmiany miejsc pozyskiwania surowców, których występowanie można wywnioskować na podstawie analiz składu chemicznego szkieł, znajdują odzwierciedlenie w historii huty. W tym świetle prawdopodobnie rok 1729, w którym nastąpiła zmiana właściciela huty i przypuszczalnie całego zespołu szklarzy wraz z „materialistą” zatrudnionym jeszcze przez K. Fremela, jest datą oddzielającą wczesne szkła, wytapiane według ściśle określonej technologii oraz przy zachowaniu reżimu technologicznego i konsekwentnym wykorzystywaniu surowców z określonych złóż, od szkieł późniejszych. Szkła z grupy A można więc datować na podstawie analizy chemicznej na lata 1717-1729. Być może podgrupa szkieł najwcześniejszych (A2) odnosi się do okresu, w którym pracował w hucie Fremel, a więc lat 1717-1721.

Po 1729 roku jakość produkowanego szkła wyraźnie się różnicuje: stosowane są różne zestawy, surowce, a reżim technologiczny w hucie nie jest już ściśle przestrzegany. Prawdopodobnie jeszcze przez jakiś czas starano się kontynuować produkcję szkła według wcześniejszej technologii. Świadczyć o tym mogą obiekty z podgrupy B1, do produkcji których stosowano podobny surowiec wapienny (kreda z Wyżyny Lubelskiej?). Wyroby te są datowane przez historyków na lata trzydzieste i czterdzieste. Na podobny okres, głównie na lata trzydzieste, datowane są naczynia z grupy C. Wytapiano je z użyciem surowców lokalnych, roztoczańskich, niezawierających takich dużych ilości strontu.

W świetle uzyskanych wyników można stwierdzić, że zmiana lokalizacji huty w 1756 roku nie wpłynęła w zauważalny sposób na zmiany składu chemicznego szkieł. Być może była ona podyktowana właśnie koniecznością usytuowania huty bliżej eksploatowanych lokalnych złóż surowców mineralnych. Szkła serwisowe podgrupy B2 z lat 1760-1764 są jedynym znanym przykładem z tego okresu. Tak więc przy obecnym stanie wiedzy nie można wyciągać na tej podstawie kolejnych wniosków. Dopiero dalsza kwerenda archiwalna oraz nowe, ilościowe analizy chemiczne szkła lubaczowskiego pozwolą na pełniejszą charakterystykę osiemnastowiecznego szkła lubaczowskiego, szczególnie w mało rozpoznanym okresie po 1729 roku.

Problem związany z nazwą huty pozostaje nierozwiązany. Trudno dziś definitywnie stwierdzić, dlaczego pewne naczynia nazywano kryształowymi. Być może związane to było z ambicjami właściciela huty, być może z wysoką jakością dekoracji tych przedmiotów, a być może z występującym już wówczas poszerzaniem zakresu pojęciowego terminu „szkło/naczynie kryształowe”. Niewątpliwie zachodzi tu pewien dysonans na granicy znaczenia pojęć natury estetycznej i technologicznej.

Spośród szkieł, których proveniencja lubaczowska została podważona na podstawie badań wykonanych metodą EDXRF, jeden obiekt (nr pomiaru EDXRF 1229 w tabeli 10) został jednak włączony do katalogu [33, s. 180, poz. 116. Muzeum Narodowe w Krakowie, nr inwentarzowy MNK-IV-Sz 1334]. Niemniej jednak wyniki późniejszej analizy chemicznej próbki tego szkła ponownie podważają jego lubaczowską atrybucję (tabela 8, nr próbki 87)

Kończąc omawianie szkieł lubaczowskich trzeba odnieść się też do merytorycznej zawartości katalogu *Szkła z Huty Kryształowej* [33], opracowanego już po uzyskaniu wyników prowadzonych w IChTJ badań fizykochemicznych szkieł. W nocie wprowadzającej do katalogu, pióra Ferdynanda B. Ruszczyca, dyrektora Muzeum Narodowego w Warszawie, znajduje się krótki passus o następującej treści: „... pionierskie badania fizykochemiczne szkieł, zorganizowane i prowadzone w naszym muzeum w ścisłej współpracy z Instytutem Chemii i Fizyki Jądrowej PAN, z wykorzystaniem grantów badawczych Komitetu Badań Naukowych PAN, były dobrą i rzetelną podstawą ostatecznej formuły ekspozycji i katalogu-korpusu szkieł lubaczowskich w zbiorach polskich i wybranych kolekcjach Ukrainy”. Niestety wyniki tych analiz nie są znane autorom niniejszego raportu, więc nie mogły zostać w nim uwzględnione. Ostateczny zestaw obiektów, które znalazły się w katalogu szkieł lubaczowskich, pokrywający się z wnioskami wpływającymi z naszych badań, jak i zgodność numerów pomiarowych zawartych w katalogu z numerami pomiarów EDXRF wymagają choćby krótkiego komentarza. Wydaje się, że obiekty występujące w tym katalogu pod pozycjami 37, 86, 100, 101, 123 i 143 zostały włączone do grupy łączonych z wytwórczością Huty Kryształowej prawdopodobnie na podstawie wyników badań

technologicznych – wcześniej nie były one bezpośrednio z nią związane. Niektóre z nich znajdują się także w katalogu szkieł nalibocko-urzeckich [32, 36]. W przypadku obiektów w katalogu szkieł lubaczowskich występujących między innymi pod pozycjami 26, 52, 53, 59, 61, 62, 71, 82, 97, 115 i 116 atrybucja lubaczowska była określana jako niepewna (czasem łączono je z produkcją innych hut) przed badaniami lub też inaczej je datowano. W przypadku niektórych innych obiektów (np. poz. 102) autorka katalogu przyznaje, że przypisywała je wcześniej hucie w Nalibokach [32, poz. 36 i 37] i że „zmiana atrybucji nastąpiła po badaniach szkła w latach 1998-1999”, jednak nie podaje odnośnej literatury. W katalogu lubaczowskim, w nocie 143, autorka ustala proveniencje fletu jako obiektu z Huty Kryształowej w Lubaczowie z lat trzydziestych-czterdziestych XVIII wieku, zaznaczając dalej, że „Uzyskana z formy ośmioboczna czasza wraz z matowo rytowaną dekoracją roślinną nie znajduje do tej pory analogii w szklach łączonych z wytwórczością Huty Kryształowej”. Nasuwa się więc pytanie, czy podstawą takiego atrybuowania obiektu były wyniki badań technologicznych. Podobnie w nocie 101 dotyczącej szklanki, autorka uznaje ją za obiekt z Huty Kryształowej w Lubaczowie z lat dwudziestych XVIII wieku, pisząc dalej „Szlanka ta w grupie lubaczowskich szkieł stołowych stanowi obiekt odosobniony”.

5. PODSUMOWANIE METODYKI BADAŃ

Generalnie szkła nowożytne wytwarzane zgodnie z podobną technologią w różnych ośrodkach wykazują często mniejsze zróżnicowanie w składzie chemicznym niż szkła wytwarzane według różnych technologii w tym samym ośrodku. Podstawowym zagadnieniem w badaniach nad ich proveniencją jest ustalenie typu technologicznego. Wówczas w przypadku szkieł kryształowych można rozróżnić szkła wytopione w poszczególnych hutach. W przypadku szkieł białych to rozróżnienie jest wykonalne tylko w odniesieniu do niektórych hut. Natomiast rozróżnienie pochodzenia szkieł ordynaryjnych wydaje się bardzo trudne. Badania nad proveniencją (miejscem i czasem powstania) szkieł białych w większym stopniu opierają się na zróżnicowaniu źródeł pozyskiwanych surowców szklarskich. Różne złoża tych surowców charakteryzują się często specyficznymi zanieczyszczeniami lub określonym zakresem zawartości tych zanieczyszczeń. Bardzo ważną rolę w tych badaniach odgrywa zatem znajomość materiałów archiwalnych poświadczających wykorzystywanie konkretnych surowców z określonych złóż czy źródeł. Kluczowy dla uzyskania miarodajnych rezultatów jest też dobór metod badawczych, który w omówionym przypadku okazał się odpowiedni.

Podziękowania

Autorzy składają podziękowania za umożliwienie badań wybranych obiektów dyrekcjom, kuratorom, kustoszom i konserwatorom następujących muzeów i instytucji: Muzeum Narodowego w Gdańsku; Muzeum Narodowego w Krakowie; Muzeum Narodowego w Poznaniu; Muzeum Narodowego w Warszawie; Muzeum Narodowego we Wrocławiu, Muzeum Okręgowego w Tarnowie; Muzeum Okręgowego w Rzeszowie; Muzeum Okręgowego w Jeleniej Górze; Zamku Królewskiego w Warszawie; Muzeum Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie; Państwowych Zbiorów Sztuki na Wawelu w Krakowie; Fundacji Ksiąg Czartoryskich w Krakowie; Muzeum Archeologiczno-Historycznego w Elblągu; Muzeum Historii Miasta Poznania, Oddziału Muzeum Narodowego w Poznaniu; Muzeum Historycznego m.st. Warszawy; Muzeum-Palacu w Wilanowie; Muzeum w Nieborowie i Arkadii; Muzeum-Zamku w Łańcucie; Centralnego Muzeum Morskiego w Gdańsku; Instytutu Archeologii Uniwersytetu Wrocławskiego, jak również właścicielom kolekcji prywatnych, którzy użyczyli w tym celu swoich obiektów.

Szczególne podziękowania autorzy składają doc. dr. inż. Lechowi Walisiowi, ówczesnemu dyrektorowi Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie, oraz Ferdynandowi B. Ruszczycowi,

ówczesnemu dyrektorowi Muzeum Narodowego w Warszawie, za pomoc udzieloną w organizacji i realizacji badań.

Przeprowadzenie badań było możliwe między innymi dzięki dwóm grantom badawczym Komitetu Badań Naukowych: nr H01E 028 18 i nr 2 H01E 008 25.

6. LITERATURA

- [1]. Kierzek, J., & Kunicki-Goldfinger, J.J. (2002). Wielowymiarowa analiza statystyczna i rentgenowska analiza fluorescencyjna w badaniach nowożytnych szkieł. W *Technika jądrowa w przemyśle, medycynie, rolnictwie i ochronie środowiska. T. 2* (s. 395-404). Warszawa: Instytut Chemii i Techniki Jądrowej. Raporty IChTJ. Seria A nr 2/2002.
- [2]. Kunicki-Goldfinger, J.J., & Kierzek, J. (2002). Ultraviolet blue fluorescence of 18th century central European glass: an auxiliary indicator for curators and conservators. *Glass Technol.*, 43C, 111-113.
- [3]. Kunicki-Goldfinger, J.J., Kierzek, J., Kasprzak, A.J., & Małozewska-Bućko, B. (1999). XVIII-wieczne naczynia szklane z hut w Nalibokach i Urzeczcu. *Badania fizykochemiczne*. Warszawa: Instytut Chemii i Techniki Jądrowej. Raporty IChTJ. Seria B nr 2/99.
- [4]. Kunicki-Goldfinger, J.J., Kierzek, J., Kasprzak, A.J., & Małozewska-Bućko, B. (1999). Non-destructive examination of 18th century glass vessels from central Europe. W *Proceedings of the 6th International Conference on "Non-Destructive Testing and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage"*, Rome, May 17th-20th 1999 (vol. 2, s. 1541-1552). Rome: AIPnD and ICR.
- [5]. Kunicki-Goldfinger, J.J., Kierzek, J., Kasprzak, A.J., & Małozewska-Bućko, B. (2000). A study of eighteenth century glass vessels from central Europe by X-ray fluorescence. *X-Ray Spectrom.*, 29, 310-316.
- [6]. Kunicki-Goldfinger, J.J., Kierzek, J., & Kasprzak, A.J. (2000). Some features of the 18th century glass technology used in central Europe (Saxony, Brandenburg, Poland). W *Archäometrie und Denkmalpflege – Kurzberichte 2000* (s. 107-109). Berlin: Mensch & Buch Verlag.
- [7]. Kunicki-Goldfinger, J.J., Kierzek, J., Małozewska-Bućko, B., & Kasprzak, A.J. (2002). Some observations on crizzled glass (preliminary results of a survey of 18th century central European tableware). *Glass Technol.*, 43C, 364-368.
- [8]. Kunicki-Goldfinger, J.J., Kierzek, J., Kasprzak, A.J., Dzierżanowski, P., & Małozewska-Bućko, B. (2003). Lead in central European 18th century colourless vessel glass. W *Archäometrie und Denkmalpflege – Kurzberichte 2003. Jahrestagung im Ethnologischen Museum Berlin-Dahlem, 12.-14. März 2003* (s. 56-58). Berlin.
- [9]. Kunicki-Goldfinger, J.J., Kierzek, J., Kasprzak, A.J., & Małozewska-Bućko, B. (2003). Analyses of 18th century central European colorless glass vessels. W *Annales du 15e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre (New York 2001)* (s. 224-229). Nottingham: Association Internationale pour l'Histoire du Verre.
- [10]. Kunicki-Goldfinger, J.J., Kierzek, J., Dzierżanowski, P., & Kasprzak, A.J. (2005). Central European crystal glass of the first half of the eighteenth century. W *Annales du 16e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre (London 2003)* (s. 258-262). Nottingham: Association Internationale pour l'Histoire du Verre.
- [11]. Janssens, K.H.A. (red.). (2013). *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass*. Chichester: Wiley.
- [12]. Bezborodov, M.A. (1969). *Himiâ i tehnologiâ drevnih i srednevekovyh stekol*. Mińsk: Izdatel'stvo „Nauka i Technika”.
- [13]. Brill, R.H. (1999). *Chemical Analyses of Early Glasses* (Vol. I, II). Corning, N.Y.: The Corning Museum of Glass.
- [14]. Brill, R.H., & Stapleton, C.P. (2012). *Chemical Analyses of Early Glasses. Volume 3 – The Years 2000-2011, Reports, and Essays*. Corning, N.Y.: The Corning Museum of Glass.

- [15]. Caley, E.R. (1962). *Analyses of Ancient Glasses 1790-1957*. Corning, N.Y.: The Corning Museum of Glass.
- [16]. Geilmann, W. (1955). Beiträge zur Kenntnis alter Gläser III. Die chemische Zusammensetzung einiger alter Gläser, insbesondere deutscher Gläser des 10. bis 18. Jahrhunderts. *Glastech. Ber.*, 28(4), 146-156.
- [17]. Sedláčková, H., Rohanová, D., Federmayer, F., Lesák, B., Šimončíčová-Koošová, P., Tarcsay, K., & Zapletalová, D. (2016). *Renaissance and Baroque Glass from the Central Danube Region*. Brno: Archaia Brno o.p.s.
- [18]. Turner, W.E.S. (1956). Studies in Ancient Glasses and Glassmaking Processes. Part IV. The Chemical Composition of Ancient Glasses. *JSGT (Journal of the Society of Glass Technology)*, 40, 162T-186T.
- [19]. Wedepohl, K.H. (2003). *Glas in Antike und Mittelalter. Geschichte eines Werkstoffs*. Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller).
- [20]. Brill, R.H., & Hanson, V. (1976). Chemical analyses of Amelung Glasses. *J. Glass Stud.*, 18, 215-276.
- [21]. Haase, G., Arnold, D., & Pohl, H.J. (1987). Glas in Englisher Art aus der Dresdener Hütte zur chemisch analytischen Untersuchungen von Dresdener Gläsern. W *Annales du 10e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre (Madrid/Segovia 1985)* (s. 481-496). Amsterdam: Association Internationale pour l'Histoire du Verre.
- [22]. Strauss, J. (1963). Lauenstein Glasses – Notes for the Connoisseur. W F.R. Matson, G.E. Rindone (red.), *Advances in Glass Technology, Part 2* (s. 216-252). New York: Plenum Press.
- [23]. Ciepela-Kubalska, S., & Stawiarska, T. (2005). Nowożytny wyroby szklane z badań archeologicznych na Rynku Starego Miasta w Warszawie (komentarz technologiczny). *Acta Universitatis Nicolai Copernici. Archeologia XXIX. Archeologia Szklą 9*, 233-241.
- [24]. Coutinho, I., Medici, T., Alves, L.C., Gratuze, B., & Vilarigues, M. (2017). Provenance studies of 18th century potassium-rich archaeological glass from Portugal. *Jornal of Archaeological Science: Reports*, 13, 185-198.
- [25]. Hellemans, K., Vincke, A., Cagno, S., Herremans, D., De Clercq, W., & Janssens, K. (2014). Composition and state of alteration of 18th-century glass finds found at the Cistercian nunnery of Clairefontaine, Belgium. *J. Archaeol. Sci.*, 47, 121-133.
- [26]. Van Grieken, R.E., & Markowicz, A.A. (red.). (1993). *Handbook of X-ray spectrometry. Methods and Techniques*. New York, N.Y.: Marcel Dekker, Inc.
- [27]. Dziunikowski, B. (1989). *Energy dispersive X-ray fluorescence analysis*. Warszawa: PWN – Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo: Elsevier.
- [28]. Kierzek, J., Kunicki-Goldfinger, J.J., & Małozewska-Bućko, B. (2000). Rentgenowska analiza fluorescencyjna w badaniu dzieł sztuki. Wybrane zagadnienia. *Ochrona Zabytków*, 2, 166-181.
- [29]. Swerts, J., Aerts, A., De Biscop, N., Adams, F., & Van Espen, P. (1994). Age determination of Chinese porcelain by X-ray fluorescence and multivariate analysis. *Chemometr. Intell. Lab. Syst.*, 22, 97-105.
- [30]. Ułitzka, S. (1992). Schädigung von museal aufbewahrten Gläsern durch die „Glaskrankheit“ und Abhilfemaßnahmen. W *Kurzfassung des Abschlußberichts zum Forschungsvorhaben S188*, gefördert durch die Stiftung Industrieforschung, Institut für Werkstoffwissenschaften III, Universität Erlangen-Nürnberg [raport niepublikowany].
- [31]. Mádl, M., & Kunicki-Goldfinger, J.J. (2006). Eiland: Georg Gundelach and the Glassworks on the Děčín Estate of Count Maximilian Thun-Hohenstein. *J. Glass Stud.*, 48, 255-277.
- [32]. Kasprzak, A.J. (1998). *Szkła z hut radziwiłłowskich. Naliboki [1722-1862] Urzecze [1737-1846]. Tom 1 – szkła ze zbiorów Muzeum Narodowego w Warszawie*. Warszawa: Muzeum Narodowe w Warszawie.
- [33]. Kasprzak, A.J. (red.). (2005). *Szkła z Huty Kryształowej w starostwie lubaczowskim, 1717/1718 – koniec XVIII wieku*. Warszawa: Muzeum Narodowe w Warszawie.
- [34]. Dolczewski, Z. (2002). *Vitrea Splendida. Katalog zbiorów Muzeum Narodowego w Poznaniu*. Poznań: Muzeum Narodowe w Poznaniu.
- [35]. Szkulat, A. (2008). *Szkło. Katalog zbiorów. Zamek Królewski w Warszawie i Fundacja Zbiorów im. Ciechanowieckich*. Warszawa: Zamek Królewski w Warszawie.

- [36]. Kasprzak, A.J. (opr.). (1998). *Szkła z hut radziwiłłowskich. Naliboki [1722-1862] Urzecze [1737-1846]. Tom 2 – szkła ze zbiorów muzeów polskich, zagranicznych i kolekcji prywatnych*. Warszawa: Muzeum Narodowe w Warszawie.
- [37]. Kasztovszky, Z., Kunicki-Goldfinger, J.J., Dzierżanowski, P., Nawrońska, G., & Wawrzyniak, P. (2005). PGAA and EPMA as complimentary non-destructive methods for analysis of boron content in historical glass. W *Art'05 – 8th International Conference on Non Destructive Investigations and Micronalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage, Lecce (Italy), May 15th - 19th, 2005*. [CD-ROM, paper no. B-023, s. 1-13].
- [38]. Kasztovszky, Z., Kunicki-Goldfinger, J.J., Dzierżanowski, P., Nawrońska, G., & Wawrzyniak, P. (2005). Töénelmi üvegek roncsolásmentes vizsgálata prompt gamma aktivációs analízissel és elektron-mikroszondával. *Archeometriai Műhely*, 1, 48-56.
- [39]. Kasztovszky, Z., & Kunicki-Goldfinger, J.J. (2008). Újabb eredmények az üvegek archeometriai vizsgálatában prompt gamma aktivációs analízis segítségével. *Archeometriai Műhely*, 3, 51-57.
- [40]. Kasztovszky, Z., & Kunicki-Goldfinger, J.J. (2011). Applicability of prompt gamma activation analysis to glass archaeometry. W I. Turbanti-Memmi (red.), *Proceedings of the 37th International Symposium on Archaeometry* (s. 83-90). Berlin: Springer-Verlag.
- [41]. Kunicki-Goldfinger, J.J., Pańczyk, E., Dzierżanowski, P., & Waliś, L. (2008). Trace element characterization of medieval and post-medieval glass objects by means of INAA and EPMA. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 278(2), 307-311.
- [42]. Baxter, M.J. (1994). *Exploratory Multivariate Analysis in Archaeology*. Edinburgh: Edinburgh University Press.
- [43]. Verità, M. (2013). Venetian innovations in glassmaking and their influence on the European glass history. W S. Lagabrielle, C. Maitte (red.), *Les Innovations verrières et leur devenir. Les Cahiers de Verre & Histoire no. 2. Actes du 2e colloque international de l'Association Verre & Histoire, Nancy, 26-28 mars 2009* (s. 61-67). Paris: Verre & Histoire.
- [44]. Kunicki-Goldfinger, J.J. (złożone do druku). *Szkło w Europie Środkowej od późnego średniowiecza do XVIII wieku. Skład chemiczny – uwarunkowania i interpretacja*. Warszawa: Instytut Chemii i Techniki Jądrowej.
- [45]. Teofil Prezbiter (1998). *Diversarum Artium Schemata. Średniowieczny zbiór przepisów o sztukach rozmaitych*. Kraków: TYNIEC – Wydawnictwo Benedyktynów.
- [46]. Smith, C.S., & Gnudi, M.T. (1943). *The Pirotechnia of Vannoccio Biringuccio*. New York.
- [47]. Agricola, G. (2000). *De re Metalica Libri XII [O górnictwie i hutnictwie dwanaście ksiąg]*. Jelenia Góra: Muzeum Karkonoskie w Jeleniej Górze.
- [48]. Mathesius, J. (1562). *Sarepta oder Bergpostill, sampt der Joachimsthalischen kurzen Chroniken*. Nürnberg.
- [49]. Barovier Mentasti, R. (red.). (1980). *L'arte Vetraria del Neri*. Milano: Edizioni Il Polifilo.
- [50]. Cable, M. (red.). (2001). *The World's Most Famous Book on Glassmaking: The Art of Glass by Antonio Neri translated into English by Christopher Merrett*. Sheffield: Society of Glass Technology.
- [51]. Kunckel, J. (1679). *Johannis Kunckelii Ars vitraria experimentalis, oder Volkommene Glasmacher-Kunst /.../*. Frankfurt und Leipzig: Gedruckt bey Christoph Günthern.
- [52]. Kunckel, J. (1679). *Johannis Kunckelii Ars vitraria experimentalis, oder Volkommene Glasmacher-Kunst /.../*. Amsterdam und Danzig: Gedruckt bey Vhristoph Günthern.
- [53]. Kunckel, J. (1992). *Ars vitraria experimentalis oder Volkommene Glasmacher-Kunst [Frankfurt und Leipzig, 1689]*. Hildesheim–Zürich–New York: Georg Olms Verlag.
- [54]. Haur, J.K. (1679). *Ziemiańska generalna oekonomika* (wyd. II). Kraków.
- [55]. Torzewski, J. (2002). *Rozmowa o sztukach robienia szkła /.../*. Jelenia Góra: Muzeum Karkonoskie w Jeleniej Górze.
- [56]. Wedepohl, K.H., Winkelmann, W., & Hartmann, G. (1997). Glasfunde aus der karolingischen Pfalz in Paderborn und die frühe Holzäsche-Glasherstellung. *AWFL (Ausgrabungen und Funde in Westfalen-Lippe (Münster))*, 9/A, 41-53.
- [57]. Wedepohl, K.H., & Simon, K. (2010). The chemical composition of medieval wood ash glass from Central Europe. *Chemie der Erde – Geochemistry*, 70(1), 89-97.
- [58]. Cílová, Z., & Woitsch, J. (2012). Potash – a key raw material of glass batch for Bohemian glasses from 14th-17th centuries? *J. Archaeol. Sci.*, 39(2), 371-380.

- [59]. Hartmann, G. (1994). Late-medieval glass manufacture in the Eichsfeld region (Thuringia, Germany). *Chemie der Erde*, 54(2), 103-128.
- [60]. Smrček, A. (2005). Sklářské suroviny. W O. Drahotová (red.), *Historie sklářské výroby v českých zemích. I. díl. Od počátků do konce 19. Století* (s. 379-411). Praha: Academia.
- [61]. Maus, H.v., & Jenisch, B. (1999). Schwarzwälder Waldglas. Glashütten, Rohmaterial und Produkte der Glasmacherei vom 12.-19. Jahrhundert. W *Alemannisches Jahrbuch 1997/98* (s. 325-524). Bühl/Baden: Konkordia Verlag GmbH.
- [62]. Stern, W.B., & Gerber, Y. (2009). Ancient potassium-calcium glass and its raw materials (wood-ash, fern-ash, potash) in Central Europe. *Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaften beider Basel*, 11, 107-122.
- [63]. Drahotová, O. (2011). Alchymisté a české barokní sklářství 2. poloviny 17. Století. W E. Černá (red.), *Historické Sklo (Sborník pro dějiny skla) 5. Ústav archeologické památkové péče severozápadních Čech v Mostě, v.v.i.* (s. 213-233). Most: Městské muzeum v Čelákovících.
- [64]. Gerth, K., Wedepohl, K.H., & Heide, K. (1998). Experimental melts to explore the technique of medieval woodash glass production and the chlorine content of medieval glass types. *Chemie der Erde – Geochemistry*, 58, 219-232.
- [65]. Verità, M. (2013). Venetian soda glass. W K. Janssens (red.), *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass* (s. 515-533). Chichester: John Wiley and Sons, Ltd.
- [66]. Smrček, A. (1996). Sklářské suroviny a kmeny v minulosti. I. Základní suroviny. *Sklář a keramik*, 46(4), 79-88.
- [67]. Francis, P. (2000). The development of lead glass. The European connections. *Apollo*, 151, 456, 47-53.
- [68]. Drahotová, O. (2008). Late 17th-century changes in Bohemian glassmaking. W D. von Kerssenbrock-Krosigk (red.), *Glass of the Alchemists. Lead Crystal-Gold Ruby, 1650-1750* (s. 75-95). Corning, N.Y.: The Corning Museum of Glass.
- [69]. Müller, K. (2006). *Farbloses Glas im Wandel der Zeit. Materialanalytische Untersuchungen an farblosen Gläsern des 13. bis 17. Jahrhunderts mit Hilfe der Laser Induced Breakdown Spectroscopy und der Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse*. Berlin: Mensch & Buch Verlag.
- [70]. Richter, R., & Neelmeijer, C. (2012). The Waldenburg Beakers and Johann Kunckel: analytical and technological study of four corner-cut coloured glasses. *Studies in Conservation*, 57, S234-243, IIC Contributions to the Vienna Congress, The Decorative: Conservation and the Applied Art.
- [71]. Szelegejd, B. (2002). Materiały z okresu 1717-1729 do dziejów hut szklanych Sieniawskich pod Lubaczowem (część 1 oraz Aneks). *Studia Wilanowskie*, XIII, 27-93.
- [72]. Areń, B. (1970). Miocen Roztocza i jego przedpole (wycieczka D). W *Pamiętnik XLII Zjazdu Polskiego Towarzystwa Geologicznego (Trzeciorzęd, kreda, podłoże paleozoiczne, surowce skalne i mineralne województwa lubelskiego, Lublin 3-5 września 1970)* (s. 184-197). Warszawa: Wydawnictwa Geologiczne.
- [73]. Osika, R. (red. nauk.). (1987). *Budowa Geologiczna Polski. T. VI. Złoża surowców mineralnych*. Warszawa: Wydawnictwa Geologiczne.
- [74]. Ciesliński, S., & Wyrwicka, K. (1970). Kreda obszaru lubelskiego. W *Pamiętnik XLII Zjazdu Polskiego Towarzystwa Geologicznego (Trzeciorzęd, kreda, podłoże paleozoiczne, surowce skalne i mineralne województwa lubelskiego, Lublin 3-5 września 1970)* (s. 56-74). Warszawa: Wydawnictwa Geologiczne.
- [75]. Kozłowski, S. (1986). *Surowce skalne Polski*. Warszawa: Wydawnictwa Geologiczne.
- [76]. Kozłowski, S., & Wyrwicka K. (1970). Surowce skalne obszaru lubelskiego. W *Pamiętnik XLII Zjazdu Polskiego Towarzystwa Geologicznego (Trzeciorzęd, kreda, podłoże paleozoiczne, surowce skalne i mineralne województwa lubelskiego, Lublin 3-5 września 1970)* (s. 75-97). Warszawa: Wydawnictwa Geologiczne.
- [77]. Osika, R. (red. nauk.). (1984). *Mapa złóż surowców mineralnych Polski (1:500 000)*. Warszawa: Wydawnictwa Geologiczne.
- [78]. Musiał, T. (1972). Piaski szklarskie południowego Roztocza. *Przegląd Geologiczny*, 8-9, 393-399.
- [79]. Kawecka, A., & Tyska, M. (red.). (1973). *Atlas litologiczno-surowcowy Polski*. Warszawa: Wydawnictwa Geologiczne.
- [80]. Kozłowski, S. (red.). (1976). *Katalog złóż piasków szklarskich i formierskich w Polsce*. Warszawa: Wydawnictwa Geologiczne.

- [81]. Ciechanowski, S., & Kownacki, W. (1970). Stan i perspektywy rozwoju przemysłu cementowego w województwie Lubelskim. Złóża kredy Chełm. W *Pamiętnik XLII Zjazdu Polskiego Towarzystwa Geologicznego (Trzeciorzęd, kreda, podłoże paleozoiczne, surowce skalne i mineralne województwa lubelskiego, Lublin 3-5 września 1970)* (s. 110). Warszawa: Wydawnictwa Geologiczne.
- [82]. Wyrwicka, K. (1977). Obecny stan rozpoznania i perspektywy rozwoju przemysłu kredowych surowców węglanowych na Wyżynie Lubelskiej. *Przegląd Geologiczny*, 12, 643-651.
- [83]. Gajewski, Z. (1960). Surowce skalne Roztocza między Werchratą a Hutą Różaniecką. *Przegląd Geologiczny*, 8(4), 191-194.
- [84]. Kozłowski, S. (red.). (1981). *Katalog węglanowych złóż surowców wiążących w Polsce*. Warszawa: Wydawnictwa Geologiczne.
- [85]. Polański, A. (1974). *Geochemia i surowce mineralne*. Warszawa: Wydawnictwa Geologiczne.
- [86]. Lis, J., & Pasieczna, A. (1995). *Atlas Geochemiczny Polski (1:2500000)*. Warszawa: Państwowy Instytut Geologiczny.
- [87]. Moretti, C., & Toninato, T. (1987). „Cristallo” e „Vetro di piombo” da ricettari del ‘500, ‘600 e ‘700. *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro*, 1, 31-40.